

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ЛЕСОТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ имени С.М. Кирова»

Кафедра химии

А.С. Заливацкая, кандидат химических наук, старший преподаватель

Д.Н. Закусило, кандидат химических наук, доцент

Д.С. Рябухин, кандидат химических наук, доцент

А.В. Васильев, доктор химических наук, профессор

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебное пособие
для подготовки бакалавров по направлениям
18.03.01 «Химическая технология»
18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы
в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии»
20.03.02 «Техносферная безопасность»
35.03.02.03 «Технология лесозаготовительных
и деревоперерабатывающих производств»
всех форм обучения

Санкт-Петербург
2023

Рассмотрено и рекомендовано к изданию
учебно-методической комиссией Ученого совета
Санкт-Петербургского государственного лесотехнического университета имени С.М. Кирова

Р е ц е н з е н т ы :

**кафедра «Органическая и аналитическая химия» Ярославского государственного
технического университета (ЯГТУ)**

(заведующий кафедрой кандидат химических наук, доцент **К.Л. Овчинников**),

доктор химических наук, профессор **Н.А. Бокач**
(Санкт-Петербургский государственный университет)

УДК 547

Заливацкая, А.С.; Закусило, Д.Н.; Рябухин, Д.С.; Васильев А.В.

Органическая химия. Учебное пособие для подготовки бакалавров по направлениям 18.03.01 «Химическая технология», 18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии», 20.03.02 «Техносферная безопасность», 35.03.02.03 «Технология лесозаготовительных и деревоперерабатывающих производств» всех форм обучения / А.С. Заливацкая, Д.Н. Закусило, Д.С. Рябухин, А.В. Васильев. – СПб.: СПбГЛТУ, 2023. – 144 с.

ISBN 978-5-9239-1442-9

Представлено кафедрой химии.

В пособии представлены теоретические сведения по строению, способам получения и химическим свойствам основных классов органических соединений по учебной дисциплине «Органическая химия», изучаемой студентами химико-технологических и технических вузов.

Целью настоящего учебного пособия является оказание помощи студентам при освоении теоретического материала по органической химии, для работы на практических занятиях, выполнения контрольных заданий, а также при подготовке к зачету или экзамену.

Табл. 26. Библиогр. 8 назв.

Темплан 2023 г. Изд. № 150.

ISBN 978-5-9239-1442-9

© СПбГЛТУ, 2023

Оглавление

Предисловие.....	6
I. Введение	
1. Основные сведения об органических соединениях.....	7
1.1. Предмет и задачи органической химии.....	7
1.2. Теория строения органических соединений, гибридизация атома углерода.....	7
1.3. Классификация и номенклатура органических соединений.....	12
1.4. Изомерия органических соединений.....	15
1.5. Классификация химических реакций органических соединений, типы интермедиатов реакций, электронные эффекты заместителей в молекулах органических соединений.....	17
1.6. Кислотность и основность органических соединений.....	19
II. Углеводороды	
2. Алканы.....	21
2.1. Номенклатура, изомерия и физические свойства алканов.....	21
2.2. Способы получения алканов.....	21
2.3. Химические свойства алканов.....	23
3. Алкены.....	28
3.1. Номенклатура, изомерия и физические свойства алкенов.....	28
3.2. Способы получения алкенов.....	28
3.3. Химические свойства алкенов.....	30
4. Алкины.....	42
4.1. Номенклатура, изомерия и физические свойства алкинов.....	42
4.2. Способы получения алкинов.....	42
4.3. Химические свойства алкинов.....	44
5. Алкадиены.....	52
5.1. Номенклатура, изомерия и физические свойства алкадиенов.....	52
5.2. Способы получения алкадиенов.....	53
5.3. Химические свойства алкадиенов.....	54
6. Циклоалканы.....	58
6.1. Номенклатура, изомерия, физические свойства и конформационное строение циклоалканов.....	58
6.2. Способы получения циклоалканов.....	59
6.3. Химические свойства циклоалканов.....	61
7. Арены – производные бензола.....	63
7.1. Номенклатура, изомерия и физические свойства аренов. Электронное строение бензола.....	63
7.2. Химические свойства аренов.....	65
7.3. Конденсированные ароматические соединения.....	74

8. Гетероароматические соединения: фуран, тиофен, пиррол, пиридин.....	77
8.1. Номенклатура, изомерия и физические свойства гетероаренов.....	77
8.2. Химические свойства фурана, тиофена, пиррола, пиридина.....	78
III. Функциональные органические соединения	
9. Галогеналканы.....	79
9.1. Номенклатура, изомерия и физические свойства галогеналканов.....	79
9.2. Способы получения галогеналканов.....	79
9.3. Химические свойства галогеналканов.....	80
10. Спирты и простые эфиры.....	86
10.1. Номенклатура изомерия и физические свойства спиртов.....	86
10.2. Способы получения спиртов.....	86
10.3. Химические свойства спиртов.....	87
10.4. Многоатомные спирты: этиленгликоль и глицерин.....	91
10.5. Простые эфиры.....	92
11. Фенолы.....	94
11.1. Номенклатура, изомерия и физические свойства фенолов.....	94
11.2. Способы получения фенола.....	94
11.3. Химические свойства фенолов.....	95
12. Альдегиды и кетоны.....	99
12.1. Номенклатура, изомерия и физические свойства альдегидов и кетонов.....	99
12.2. Способы получения альдегидов и кетонов.....	100
12.3. Химические свойства альдегидов и кетонов.....	101
13. Карбоновые кислоты и их производные.....	107
13.1. Номенклатура, изомерия и физические свойства карбоновых кислот.....	107
13.2. Способы получения карбоновых кислот.....	107
13.3. Химические свойства карбоновых кислот.....	108
13.4. Производные карбоновых кислот: галогенангидриды, ангидриды, амиды, нитрилы, сложные эфиры.....	110
14. Азотсодержащие соединения: амины, нитропроизводные.....	115
14.1. Номенклатура, изомерия и физические свойства аминов.....	115
14.2. Способы получения аминов.....	116
14.3. Химические свойства аминов.....	117
14.4. Номенклатура, изомерия и физические свойства нитросоединений.....	119
14.5. Способы получения нитросоединений.....	119
14.6. Химические свойства нитросоединений.....	120

15. Серасодержащие соединения: тиолы, сульфиды, сульфоксиды, сульфоны, сульфо кислоты.....	122
15.1. Номенклатура, изомерия и физические свойства серасодержащих соединений.....	122
15.2. Способы получения и химические свойства серасодержащих соединений.....	122
IV. Природные органические соединения.....	
16. Терпены и терпеноиды.....	124
17. Углеводы.....	130
18. Триглицериды.....	138
19. Аминокислоты, пептиды и белки.....	139
20. Нуклеиновые кислоты и основания.....	140
Библиографический список.....	142

Предисловие

В данном учебном пособии представлены теоретические сведения по строению органических соединений, их классификации и номенклатуре. Основной материал пособия посвящен способам получения и химическим свойствам главных классов органических веществ – углеводородов (алканов, алкенов, алкинов, алкадиенов, аренов, циклоалканов), их функциональных производных (галогеналканов, спиртов и фенолов, альдегидов и кетонов, карбоновых кислот и их производных, азот- и серосодержащих веществ). Приведены общие сведения по природным соединениям: терпенам, углеводам, триглицеридам, аминокислотам и белкам, нуклеиновым кислотам и основаниям.

Особое внимание в учебном пособии уделяется механизмам реакций органических соединений. Подробно рассмотрены механизмы таких реакций как замещение, присоединение, элиминирование и др., включая строение и электронные свойства интермедиатов этих превращений.

Пособие предназначено для помощи студентам при освоении лекционного материала по дисциплине «Органическая химия». Работа с пособием поможет студентам получить детальное представление о каждом классе органических веществ, а также сформировать общую картину взаимосвязи между соединениями разных классов.

Используя пособие, студенты смогут подготовиться к решению задач на практических (семинарских) занятиях, выполнению контрольных заданий, а также подготовиться к зачету или экзамену.

Учебное пособие предназначено для подготовки бакалавров по направлениям 18.03.01 «Химическая технология», 18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии», 20.03.02 «Техносферная безопасность», 35.03.02.03 «Технология лесозаготовительных и деревоперерабатывающих производств» всех форм обучения.

I. Введение

1. Основные сведения об органических соединениях

1.1. Предмет и задачи органической химии

Органическая химия – раздел химии, изучающий структуру, свойства и методы синтеза соединений углерода с другими химическими элементами, относящихся к органическим соединениям.

Предметом изучения органической химии являются органические соединения, структурную основу которых образуют атомы углерода.

Основными атомами органогенами являются углерод С, водород Н, азот N, кислород О, сера S, фосфор Р.

Главные задачи органической химии:

1. Получение природных и синтез новых органических соединений с ценными свойствами (биологически активных веществ, лекарственных препаратов, красителей, полимерных, композиционных и наноразмерных материалов и пр.).

2. Установление строения синтезированных и имеющих в природе органических веществ.

3. Изучение закономерностей протекания и механизмов реакций органических соединений. Установление строения промежуточных частиц – интермедиатов реакций.

4. Внедрение достижений органической химии в практику человеческой деятельности.

1.2. Теория строения органических соединений, гибридизация атома углерода

В основе современных представлений о строении и свойствах органических веществ лежит теория, которую сформулировал русский химик А.М. Бутлеров в 1861 г.:

- атомы объединены в молекулы в строго определенной последовательности;

- атомы образуют четко определенное количество связей с соседними атомами, т.е. атомы характеризуются определенной валентностью (количеством образуемых связей), в структурах органических молекул валентность углерода – 4, кислорода – 2, азота – 3, водорода – 1;

- органические вещества могут давать структурные изомеры – соединения, имеющие одинаковый состав атомов в молекулах, но различное строение;

- связанная определенным образом группа атомов составляет функциональную группу органического соединения и придает этому соединению характерные химические свойства.

Химические связи в структурах органических веществ.

Структуры органических соединений построены путем образования локализованных химических связей – ковалентных связей, в которых электроны поделены между двумя атомными ядрами. Существует несколько представлений о химической связи в молекулах.

Метод валентных связей – теория локализованных электронных пар. В основе метода лежит предположение, что химическая связь между двумя атомами осуществляется с помощью одной или нескольких электронных пар, которые локализованы преимущественно между ядрами этих двух атомов. Поэтому, например, простая (одинарная) химическая связь представляется двухэлектронной и двухцентровой. В структурных формулах соединений такая связь обозначается черточкой (–), валентным штрихом, например, Н–Сl (хлористый водород), Н–Н (молекула водорода), Н–О–Н (вода).

В методе *молекулярных орбиталей* исходят из допущения, что связь возникает при перекрывании атомных орбиталей разных атомов. При этом из атомных орбиталей (АО)

появляется ровно такое же число молекулярных орбиталей (МО). В отличие от АО, в МО электроны принадлежат не одному атому, а двум или даже нескольким атомам. В локализованной связи число перекрывающихся атомных орбиталей равно двум, поэтому возникают две молекулярные орбитали. Одна из них, называемая связывающей орбиталью, имеет более низкую энергию, чем исходные атомные орбитали (иначе связь не образовалась бы), другая, называемая разрыхляющей (антисвязывающей) орбиталью, имеет более высокую энергию. Первыми заполняются орбитали с более низкой энергией. Поскольку каждая из двух исходных АО имела один электрон, оба электрона теперь могут заполнить одну новую связывающую МО, так как любая орбиталь может содержать два электрона. В основном состоянии разрыхляющая орбиталь остается незаполненной.

Гибридизация атома углерода.

В основном электронном состоянии атом углерода имеет на внешнем электронном уровне четыре электрона, которые заполняют $2s$ (два электрона) и $2p$ (по одному электрону на двух из трех p -орбиталей), таким образом атом углерода имеет электронную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^2$ (рис. 1.1). В возбужденном электронном состоянии один из $2s$ электронов переходит на вакантную $2p$ орбиталь и атом углерода приобретает конфигурацию $1s^2 2s^1 2p^3$. В этом состоянии у атома углерода четыре неспаренных электрона, и он может образовывать четыре связи с другими атомами, т.е. его валентность равна четырем (рис. 1.1)

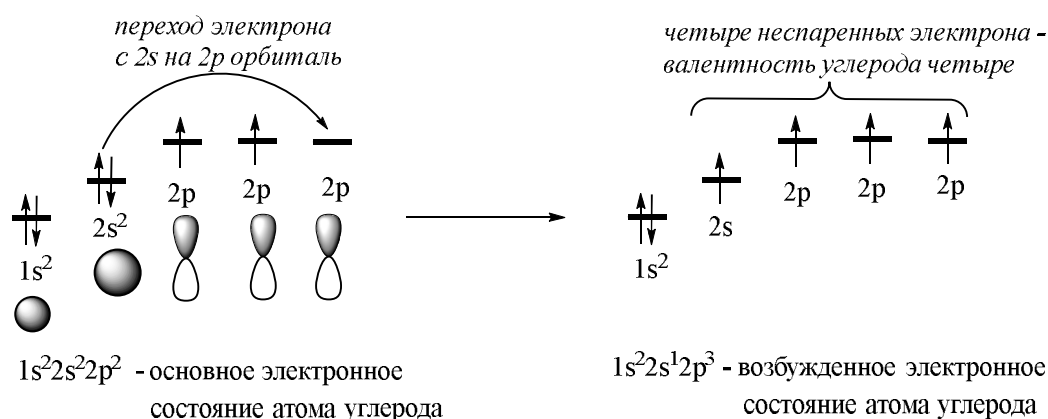


Рисунок 1.1. Электронное строение атома углерода.

Углерод образует простые связи за счет перекрывания этих орбиталей с орбиталями четырех других атомов. При этом, ядра трех из них должны образовывать с ядром углерода угол 90° , так как в образовании связи участвуют p -орбитали углерода, расположенные взаимно перпендикулярно. Четвертая связь, образованная s -орбиталью углерода, должна отличаться от трех связей, образованных p -орбиталями углерода. Однако в действительности наблюдаемые величины валентных углов отличаются от этой идеальной геометрии. Так, в молекуле метана CH_4 все связи оказываются равнозначными, а углы H-C-H составляют $109^\circ 28'$. Это происходит в следствие того, что в ходе образования химических связей одна $2s$ - и три $2p$ -орбитали объединяются (смешиваются) и дают четыре новые, эквивалентные орбитали. Поскольку эти новые орбитали представляют собой смесь четырех исходных орбиталей, их называют гибридными, а процесс изменения геометрии орбиталей – гибридизацией. Образование гибридных орбиталей достигается слиянием (смешением) одной $2s$ - и трех $2p$ -орбиталей, что приводит к набору четырех новых sp^3 -орбиталей (рис. 1.2). Такой sp^3 -гибридный атом углерода имеет геометрию тетраэдра, его называют

тетраэдрическим и угол между связями этого атома $109^{\circ}28'$ также имеет название – тетраэдрический угол.

Каждая sp^3 -орбиталь состоит из двух долей: большой и маленькой. Все sp^3 -орбитали являются атомными орбиталями, хотя они возникают только в процессе образования связи и не отражают возможную структуру свободного атома. Возникающие молекулярные орбитали будут называться σ -орбиталями, так как они образуются при перекрывании атомной sp^3 -орбитали атома углерода и атомной s -орбитали атома водорода, и область перекрывания лежит на прямой, соединяющей центры этих двух атомов (рис. 1.2). sp^3 -Гибридная орбиталь образует более прочную ковалентную связь по сравнению как с s -, так и p -орбиталью, поскольку она более вытянута в направлении s -орбитали водорода и тем самым обеспечивает большее перекрывание. Таким образом, процесс гибридизации является энергетически выгодным.

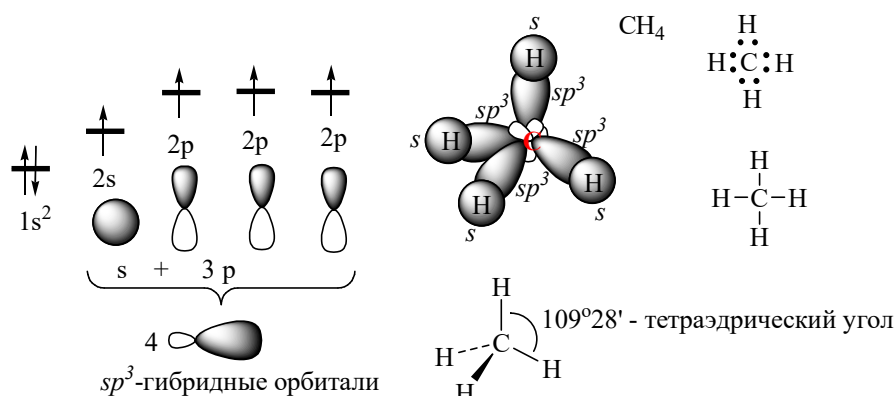


Рисунок 1.2. Образование sp^3 -гибридных орбиталей атома углерода, строение метана.

В молекуле этилена реализуется sp^2 -гибридизация атома углерода за счет смешения одной $2s$ - и двух $2p$ -орбиталей (рис. 1.3). В результате атом углерода использует sp^2 -орбитали для образования σ -связей с тремя соседними атомами. Каждый атом углерода этилена имеет еще один электрон на p -орбитали, которая перпендикулярна плоскости sp^2 -орбиталей. Две параллельные атомные p -орбитали двух атомов углерода перекрываются, образуя π -связь. Таким образом, атомы углерода в молекуле этилена соединены двумя связями – одной σ - и одной π -связью (рис. 1.3). В таких случаях говорят, что связь между атомами является двойной. Все шесть атомов этилена лежат в одной плоскости, и углы между ними составляют примерно 120° . Двойные связи между углеродом и кислородом ($C=O$) или азотом ($C=N$) выглядят аналогичным образом: они состоят из одной σ - одной π -связи.

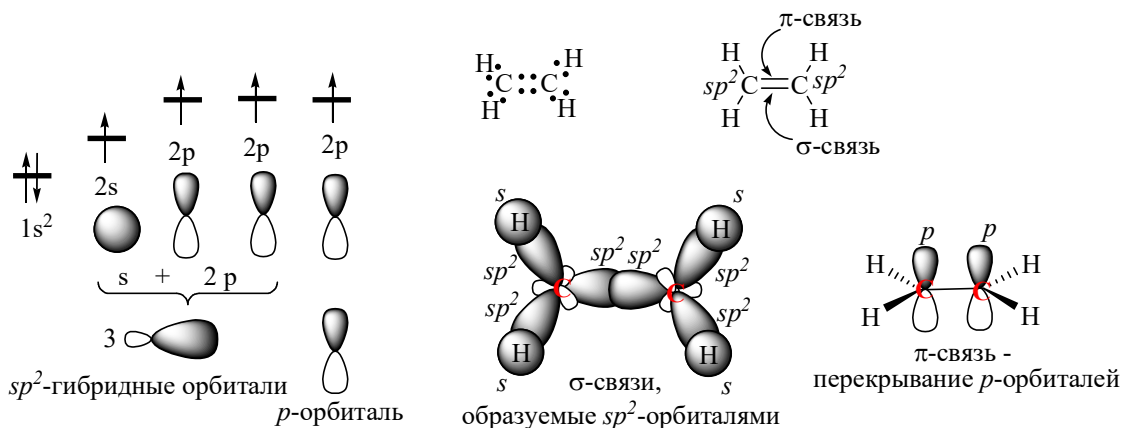


Рисунок 1.3. Образование sp^2 -гибридных орбиталей атома углерода, строение этилена.

В соединениях с тройной связью углерод-углерод реализуется sp -гибридизация путем смешения одной $2s$ - и одной $2p$ -орбитали (рис. 1.4). sp -Орбитали углерода образуют σ -связи между собой и с соседними атомами. У каждого атома углерода остаются еще по две p -орбитали с одним электроном на каждой. Эти орбитали перпендикулярны (ортогональны) друг другу и σ -связи C–C; они перекрываются, образуя две ортогональные π -связи. Таким образом, тройная связь состоит из одной σ - и двух π -связей. В молекуле ацетилена все четыре атома лежат на одной оси (рис. 1.4). Аналогичным образом построены и тройные связи между углеродом и азотом.

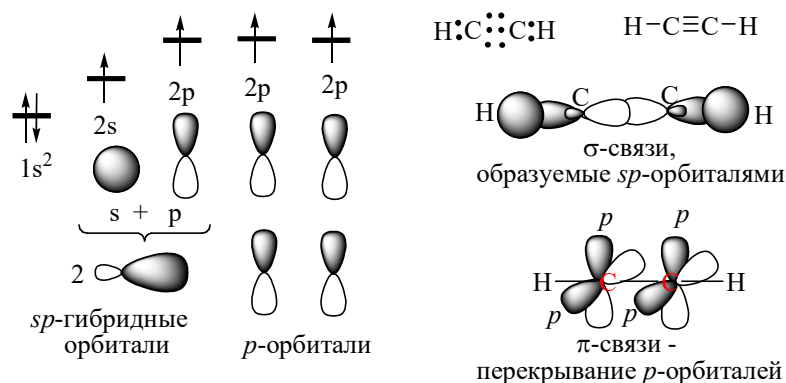


Рисунок 1.4. Образование sp -гибридных орбиталей атома углерода, строение ацетилена.

Важными характеристиками химической связи являются её длина (табл. 1.1) и энергия (табл. 1.2). С увеличением s -характера связи атома углерода её длина уменьшается. Так при переходе от sp^3 - к sp^2 - и sp -гибридному углеродному атому длины соответствующих связей углерод-углерод, углерод-гетероатом и углерод-водород уменьшаются (табл. 1.1). Чем короче связь, тем она прочнее. Кратные (двойные и тройные) связи углерод-углерод обладают большей энергией, чем простая (одинарная) связь (табл. 1.2).

Таблица 1.1. Длины связей в молекулах органических соединений.

Связь	Длина, нм	Связь	Длина, нм
$C_{sp^3}-C_{sp^3}$	0.154	$C_{sp^3}-H$	0.111
$C_{sp^2}=C_{sp^2}$	0.134	$C_{sp^2}-H$	0.110
$C_{sp}\equiv C_{sp}$	0.120	$C_{sp}-H$	0.108
$C_{sp^3}-O$	0.143	$O-H$	0.096
$C_{sp^2}=O$	0.122	$N-H$	0.101
$C_{sp^3}-N$	0.147	$S-H$	0.134
$C_{sp^2}=N$	0.130	$C_{sp}\equiv N$	0.116

Таблица 1.2. Энергии углерод-углеродных связей в молекулах органических соединений.

Связь	$C_{sp^3}-C_{sp^3}$	$C_{sp^2}=C_{sp^2}$	$C_{sp}\equiv C_{sp}$
Энергия, кДж/моль (ккал/моль)	347-356 (83-85)	611-632 (146-151)	837 (200)

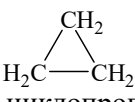

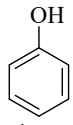
алканы	алкены	алкины	алкадиены	циклоалканы	арены
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$ этан	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$ пропен	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ ацетилен этин	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{HC}=\text{CH}_2$ бутадиен-1,3 (дивинил)	 циклопропан	 бензол

Рисунок 1.5. Классификация углеводородов.

галогенопроизводные	спирты и простые эфиры	фенолы	карбонильные соединения
$\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-\text{CH}_3$ 2-хлорпропан	$\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}_2}$ этанол $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ диэтиловый эфир	 фенол	альдегиды $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$ пропаналь кетоны $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$ пропанон

углеводы	карбоновые кислоты и их производные
$\begin{array}{c} \text{H}-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ D-ксилоза	карбоновые кислоты $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$ уксусная кислота
$\begin{array}{c} \text{H}-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ D-глюкоза	ангидриды и галогенангидриды $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Cl}$ хлорангидрид уксусной кислоты
	сложные эфиры $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ этилацетат
	нитрилы $\text{H}_3\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$ нитрил пропановой кислоты

азотсодержащие соединения

амины	нитропроизводные	аминокислоты
$\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{H}}{\text{N}}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ метилэтиламин	$\text{H}_3\text{C}-\text{NO}_2$ нитрометан	$\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{NH}_2}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$ аланин

серосодержащие соединения

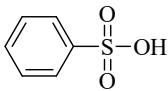
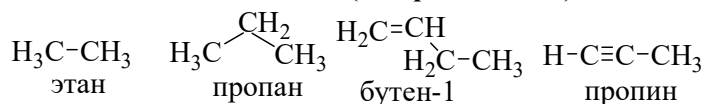
тиолы	сульфиды и дисульфиды	сульфоксиды	сульфоны	сульфокислоты
$\text{H}_3\text{C}-\text{SH}$ метантиол	$\text{H}_3\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ диэтилсульфид $\text{H}_3\text{C}-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_3$ диметилдисульфид (метилдисульфан)	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{CH}_3$ диметилсульфоксид (метилсульфинилметан)	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}(\text{O})-\text{CH}_3$ диметилсульфон (метилсульфонилметан)	 бензолсульфокислота

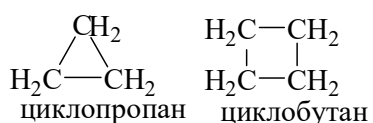
Рисунок 1.6. Классификация функциональных производных углеводородов.

1. Ациклические (алифатические)

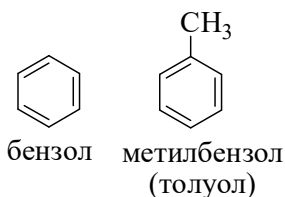


2. Циклические

2.1 Алициклические



2.2 Ароматические



2.3 Гетероциклические

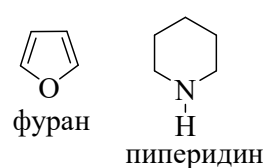


Рисунок 1.7. Классификация органических соединений на ациклические и циклические.

1.3. Классификация и номенклатура органических соединений

Классификация органических соединений.

Органические соединения можно формально классифицировать на углеводороды, содержащие только атомы углерода и водорода – алканы, алкены, алкины, алкадиены, циклоалканы, арены (рис. 1.5), и функциональные производные углеводородов, имеющие в своей структуре дополнительно атомы галогенов, кислорода, азота, серы и др. (рис. 1.6). Функциональной группой называют химически связанные атомы, которые определяют свойства того или иного класса органических соединений. Примеры функциональных групп: двойная связь углерод-углерод (алкены), гидроксильная (спирты), карбонильная (альдегиды и кетоны), карбоксильная (карбоновые кислоты) и пр. Соединения, имеющие только одинарные σ -связи, называются предельными (насыщенными), а имеющие кратные (двойные или тройные) связи углерод-углерод или углерод-гетероатом – непредельными (ненасыщенными). Кроме этого, органические соединения разделяют на вещества с открытой углеродной цепью – ациклические (алифатические), и с замкнутыми (циклическими) структурами – циклические (рис. 1.7). Циклические соединения подразделяют на карбоциклические (в составе цикла только атомы углерода) и гетероциклические (наряду с атомами углерода в циклах содержатся атомы азота, кислорода, серы, фосфора и др.). Карбоциклические подразделяют на алициклические (алифатические циклические) и ароматические (арены – производные бензола) (рис. 1.7).

Таблица 1.3. Названия первых десяти представителей гомологического ряда алканов.

Число углеродных атомов в алкане	Структура алкана	Название алкана
1	CH_4	метан
2	$\text{CH}_3\text{--CH}_3$	этан
3	$\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH}_3$	пропан
4	$\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_3$	бутан
5	$\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_3$	пентан
6	$\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_3$	гексан
7	$\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_3$	гептан
8	$\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_3$	октан
9	$\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_3$	нонан
10	$\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_3$	декан

Номенклатура органических соединений – правила составления названий.

Название соединения выражается при помощи сложного слова, составные части которого отражают определенные элементы строения молекулы вещества. Правила составления названий веществ устанавливаются Международным союзом чистой и прикладной химии IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry). В основе правил номенклатуры IUPAC лежат принципы заместительной номенклатуры, согласно которой молекулы соединений рассматриваются как производные углеводородов, в которых атомы водорода замещены на другие атомы или группы атомов. При построении названия в молекуле выделяют следующие структурные элементы. *Родоначальная структура* – главная

углеродная цепь (табл. 1.3) или циклическая структура в карбо- и гетероциклах. *Углеводородный радикал (или другой заместитель)* – остаток углеводорода (или другой гетероатомной группировки) со свободной валентностью (табл. 1.4). *Характеристическая группа* – функциональная группа, связанная с родоначальной структурой или входящая в ее состав (табл. 1.5).

Основные правила составления названий органических соединений.

1. В качестве основы названия выбирают углеродную цепь, содержащую самую старшую функциональную группу, при этом цепь должна быть самой ненасыщенной и, по возможности, самой длинной. Выбранную углеродную цепь называют согласно имени соответствующего алкана и нумеруют так, чтобы старшая функциональная группа получила наименьший номер.

2. В названии алкана, отвечающего главной цепи, в суффиксе указывают самую старшую функциональную группу, с обозначением после нее номера (локанта) углеродного атома на котором эта функциональная группа находится.

3. Оставшиеся младшие функциональные группы и все радикальные заместители указывают в префиксе в алфавитном порядке со своими локантами.

4. Если имеется несколько однотипных заместителей или функциональных групп, то они называются с использованием приставок ди-, три-, тетра- и т.д.

Таблица 1.4. Названия алканов и алкильных радикалов, принятых систематической номенклатурой IUPAC.

Алкан	Название	Алкильный радикал	Название
CH_4	метан	$\text{H}_3\text{C}-$	метил-
CH_3-CH_3	этан	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-$	этил-
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	пропан	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	пропил-
		$\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{ }}{\text{CH}}-\text{CH}_3$	изопропил-
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	н-бутан	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	<i>n</i> -бутил-
		$\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{ }}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	<i>втор.</i> -бутил- (вторичный радикал)
$\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{ }}{\text{CH}}-\text{CH}_3$ H_3C	изобутан	$\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{ }}{\text{CH}}-\text{CH}_2-$ H_3C	изобутил-
		$\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{ }}{\text{C}}-\text{CH}_3$ CH_3	<i>трет.</i> -бутил- (третичный радикал)
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	н-пентан	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	<i>n</i> -пентил-
$\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{ }}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ H_3C	изопентан	$\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{ }}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ H_3C	изопентил
		$\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{ }}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ H_3C	<i>трет.</i> -пентил-
$\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{ }}{\text{C}}-\text{CH}_3$ H_3C	неопентан	$\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{ }}{\text{C}}-\text{CH}_2-$ H_3C	неопентил-

Таблица 1.5. Принятые IUPAC обозначения функциональных групп важнейших классов органических соединений (старшинство групп растет сверху вниз).^a

Класс соединения	Функциональная группа	Название в префиксе (в начале слова)	Название в суффиксе (в конце слова)
Галогеналканы	-Br -I -F -Cl	бром- иод- фтор- хлор-	в суффиксе не указываются
Нитросоединения	-NO ₂	нитро-	в суффиксе не указываются
Алкины	-C≡C-	в префиксе не указываются	-ин
Алкены	>C=C<	в префиксе не указываются	-ен
Амины	-NH ₂	амино-	-амин
Спирты	-OH	гидрокси-	-ол
Кетоны	>C=O	оксо-	-он
Альдегиды	H-C=O	оксо- (или формил- для группы -CHO целиком как заместителя)	-аль
Нитрилы	-C≡N	циано-	-нитрил
Карбоновые кислоты	-COOH	карбокси-	-овая кислота

Примечание. ^aНазвания алкенов и алкинов образуют путем замены суффикса **-ан** в имени алкана на суффикс **-ен** и **-ин** соответственно. Названия других классов соединений получают прибавлением соответствующего суффикса к имени алкана без замены суффикса **-ан**.

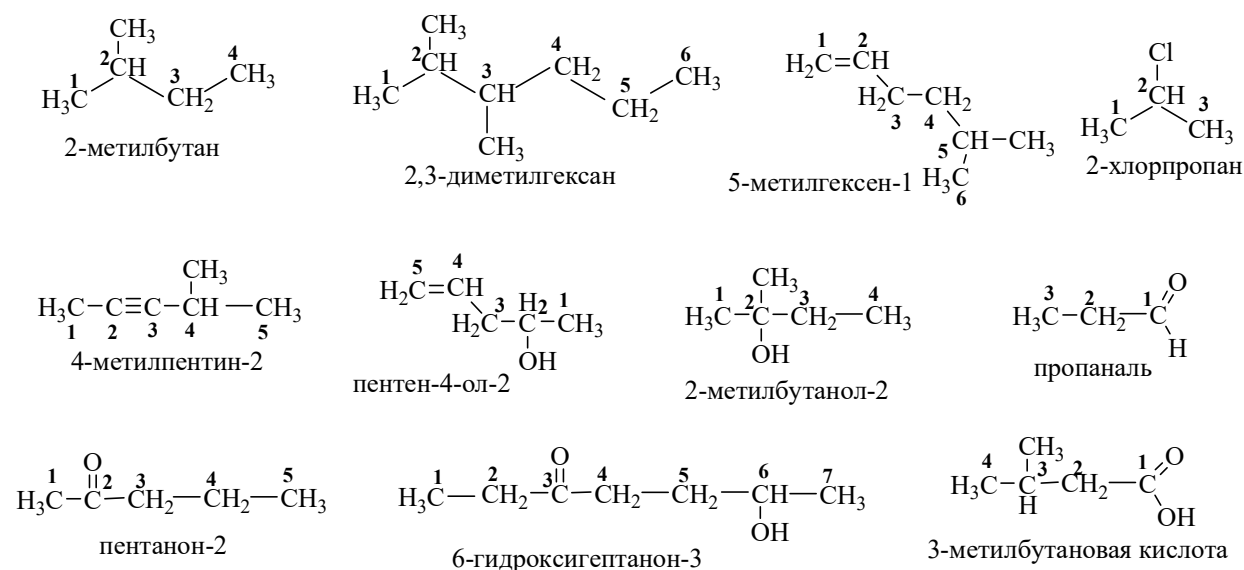


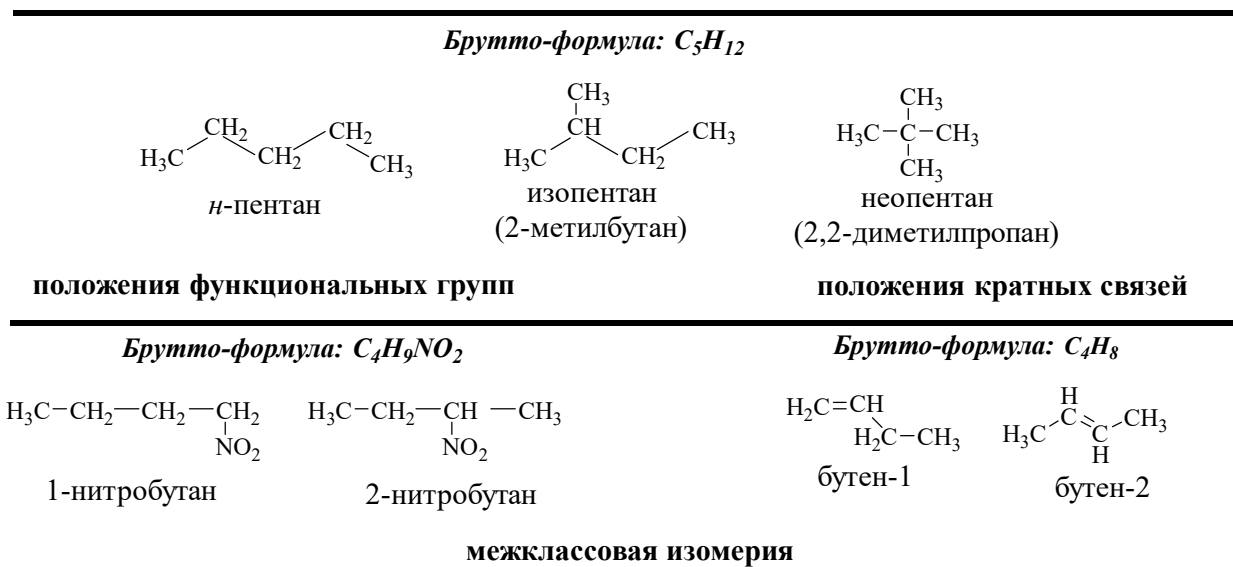
Рисунок 1.8. Примеры структур и названий органических соединений.

1.4. Изомерия органических соединений

Для органических соединений характерно явление изомерии. *Изомеры* – соединения, имеющие одинаковый состав атомов в молекуле, но разное строение. Изомеры обладают разными физико-химическими свойствами. Различают следующие типы изомерии: структурную и пространственную (стереоизомерию).

Структурная изомерия – это явление существования изомеров с различным порядком соединения атомов в молекуле. К этому типу относят изомерию углеродного скелета, положения кратных связей и функциональных групп, изомерию между различными классами органических соединений (рис. 1.9).

изомерия углеродного скелета



межклассовая изомерия

Рисунок 1.9. Примеры структурной изомерии.

Пространственная изомерия (стереоизомерия) – это явление существования изомеров с различным расположением атомов в пространстве. В стереоизомерах порядок соединения атомов в молекулах совпадает, а их пространственное расположение отличается.

Геометрические изомеры – стереоизомеры, различающиеся расположением заместителей относительно двойной связи углерод-углерод $C=C$.

Цис-/транс- конфигурация двойной связи. Если при двойной связи имеется по меньшей мере два одинаковых заместителя, то в *цис*-изомере одинаковые заместители располагаются по одну сторону связи $C=C$, а в *транс*- – по разные (рис. 1.10).

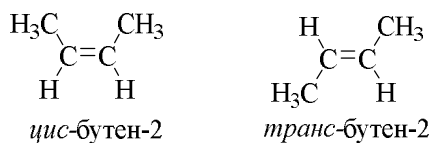


Рисунок 1.10. Цис- и транс-изомеры бутена-2.

В IUPAC принята более универсальная *E*-/*Z*-система для названия геометрических изомеров, согласно которой на каждом углеродном атоме связи C=C определяется старший заместитель. Старшинство заместителей определяют по порядковому номеру атома в Периодической таблице Д.И. Менделеева. Если две наиболее старшие группы расположены по одну сторону двойной связи, то это *Z*-изомер (от немецкого «zusammen» – вместе), а если по разные стороны, то это *E*-изомер (от немецкого «entgegen» – напротив) (рис. 1.11).

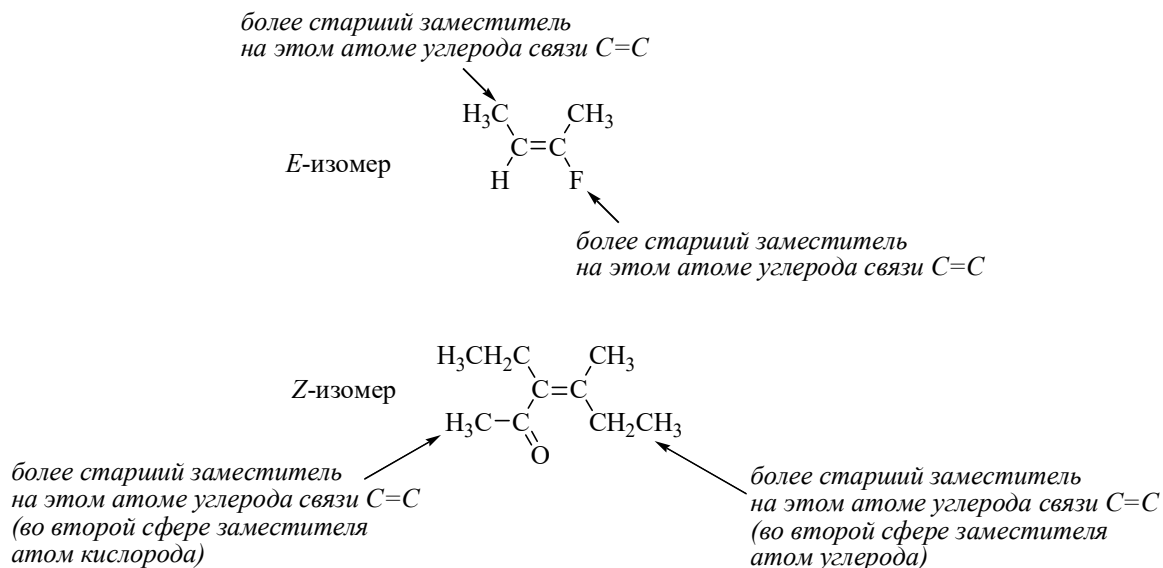


Рисунок 1.11. Примеры *E*- и *Z*-изомеров.

Конфигурационная изомерия. Энантиомерия, хиральность, диастереомерия.

Наличие в молекулах органических веществ тетраэдрических sp^3 -гибридизованных атомов углерода, имеющих четыре разных заместителя, приводит к стереоизомерам, которые являются энантиомерами или диастереомерами.

Асимметрический атом углерода – атом углерода, у которого четыре разных заместителя. Наличие такого атома в структуре органического соединения приводит к явлению зеркальной изомерии (энантиомерии или хиральности).

Энантиомеры – предмет и его зеркальное отображение, являющиеся изомерными несовместимыми в пространстве объектами.

Хиральность (от греческого «хейр» – рука) – свойство объекта быть несовместимым со своим зеркальным отображением. Асимметрический углеродный атом является *хиральным центром* в молекуле.

Диастереомеры – стереоизомеры, не являющиеся зеркальными отображениями друг друга. Они возникают, когда в молекуле есть несколько стереоцентров (асимметрических атомов углерода).

Согласно правилам IUPAC такие изомеры имеют обозначения *R*- или *S*-. Для определения *R*- и *S*- конфигурации сначала устанавливают старшинство заместителей согласно положению атомов в Периодической таблице. Затем самый младший заместитель направляют от наблюдателя и определяют относительное расположение трех оставшихся заместителей. *R*- (от латинского «rectus» – правый) – снижение старшинства трех старших заместителей по часовой стрелке, *S*- (от латинского «sinister» – левый) – против часовой стрелки (рис. 1.12).

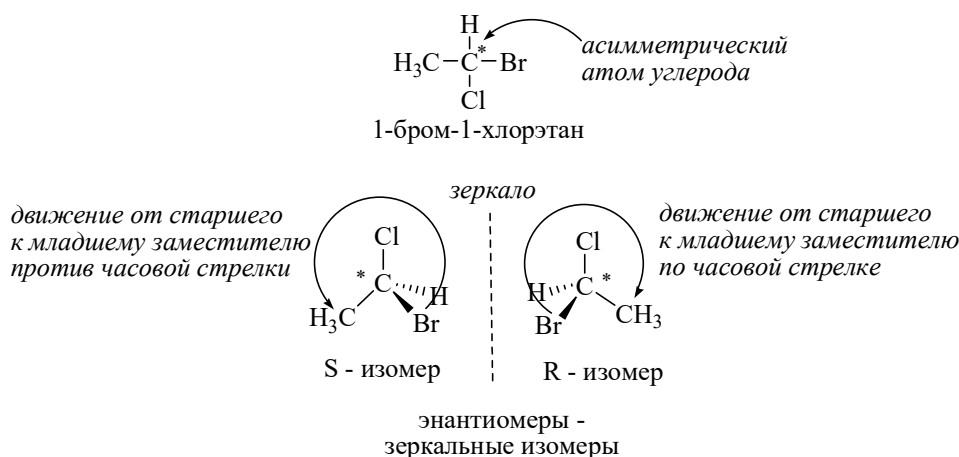


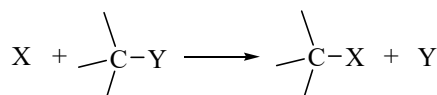
Рисунок 1.12. Примеры R- и S- изомеров.

1.5. Классификация химических реакций органических соединений, типы интермедиатов реакций. Электронные эффекты заместителей в молекулах органических соединений

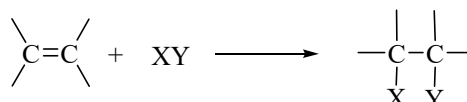
Механизм химической реакции – это описание процесса превращения исходных веществ в продукты реакции, включающее в себя данные о последовательных стадиях этого процесса (разрыв и образование связей, перенос электрона), сведения (энергия, строение) о переходных состояниях и промежуточных частицах (интермедиатах), через которые протекает реакция, а также информацию о скоростях каждой стадии.

Большинство превращений органических соединений можно классифицировать по следующим типам реакций:

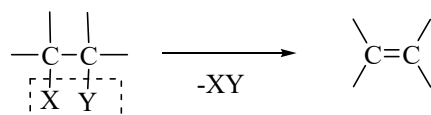
1. замещение:



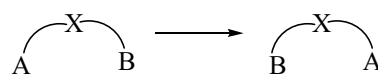
2. присоединение:



3. отщепление
(элиминирование):

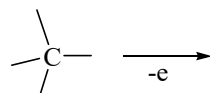


4. перегруппировка –
изомерная

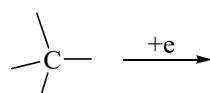


перестройка структуры:

5. окисление – отрыв
электронов от молекулы:



6. восстановление –
присоединение



электронов к молекуле:

Интермедиат химической реакции – это короткоживущая промежуточная частица (атом или группа атомов), образующаяся в ходе реакции на пути превращения исходных веществ в конечные продукты реакции. Превращения органических веществ протекают через генерирование следующих основных интермедиатов: свободные радикалы – имеющие атом углерода с тремя заместителями несущий неспаренный электрон; карбокатионы – имеющие атом углерода с тремя заместителями несущий положительный заряд (вакантную орбиталь);

карбанионы – имеющие атом углерода с тремя заместителями несущий отрицательный заряд (орбиталь, заполненную двумя электронами); карбены – имеющие атом углерода с двумя заместителями, несущий пару электронов; катион-радикалы – имеющие атом углерода с четырьмя заместителями, несущий положительный заряд и неспаренный электрон (образуются при окислении веществ); анион-радикалы – имеющие атом углерода с четырьмя заместителями, несущий отрицательный заряд и неспаренный электрон (образуются при восстановлении веществ) (рис. 1.13).

В последующих разделах при рассмотрении химических свойств соединений разных классов механизмы и интермедиаты отдельных реакций будут рассмотрены более подробно.



Рисунок 1.13. Типы промежуточных частиц (интермедиатов) химических реакций.

Электрофильные и нуклеофильные реагенты.

Электрофил – частица (атом или группа атомов), имеющая вакантную орбиталь, которая может принять электронную пару для образования новой химической связи. Многие электрофилы являются положительно заряженными частицами. Они испытывают сродство к имеющим повышенную электронную плотность (обогащённым электронами) частям органических молекул: кратным связям (C=C, C≡C), ароматическим кольцам, гетероатомам с неподеленными электронными парами (O, N, S и др.). Примеры электрофилов: H⁺, Br⁺, NO₂⁺, H₃C⁺ и пр.

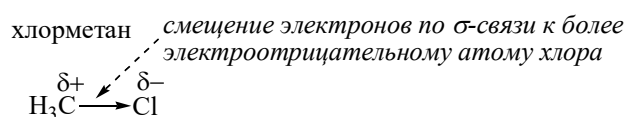
Нуклеофил – частица (атом или группа атомов), имеющая заполненную орбиталь (неподеленную электронную пару), предоставляемую для образования новой химической связи. Многие нуклеофилы являются отрицательно заряженными частицами. Примеры нуклеофилов: HO⁻, Br⁻, RO⁻, H₂O:, :NH₃ и пр.

Электронные эффекты заместителей в молекулах органических соединений.

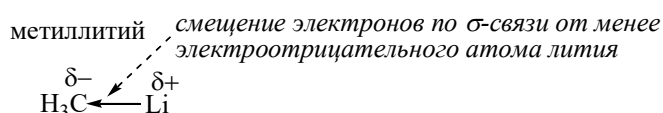
Заместители в молекулах органических соединений могут обладать различными электронными эффектами. Заместители могут выступать в качестве доноров или акцепторов электронов по отношению к остальной части молекулы. Различают индуктивный и мезомерный (резонансный) эффекты.

Индуктивный эффект – смещение электронной плотности вдоль σ-связи за счет разницы электроотрицательности атомов, образующих эту связь.

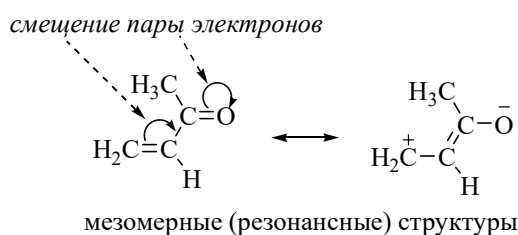
Электроноакцепторные заместители притягивают к себе электроны, это атомы и группы атомов более электроотрицательные, чем атом углерода. Такие заместители проявляют отрицательный индуктивный *-I эффект*: F, Cl, Br, OH, OR, NH₂, CO₂H, CO₂R, CHO, COR, NO₂, CN, SO₃H:



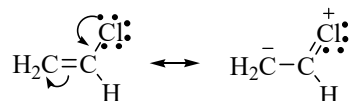
Электронодонорные заместители отдают электроны, это атомы и группы атомов менее электроотрицательные, чем атом углерода. Такие заместители проявляют положительный индуктивный *+I эффект*: CH₃, Li, Mg:



Мезомерный (резонансный) эффект – смещение электронной плотности по системе сопряженных кратных (двойных и тройных) связей. Отрицательным мезомерным $-M$ эффектом обладают электроноакцепторные заместители способные принять на себя электронную пару: CO_2H , CO_2R , CHO , COR , NO_2 , CN , SO_3H . В мезомерных структурах перемещение пары электронов обозначают изогнутой стрелкой, а равновесие между такими структурами – обоюдоострой стрелкой:



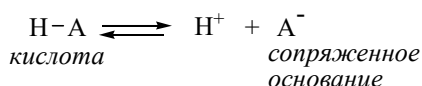
Положительным мезомерным $+M$ эффектом обладают электронодонорные заместители способные отдать электронную пару: F , Cl , Br , OH , OR , NH_2 :



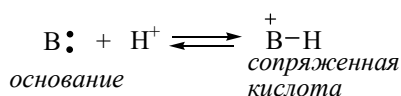
1.6. Кислотность и основность органических соединений

В органической химии используют две теории кислот и оснований: теорию Бренстеда и теорию Льюиса.

Кислоты Бренстеда – соединения доноры протонов, способные диссоциировать с отщеплением протонов:



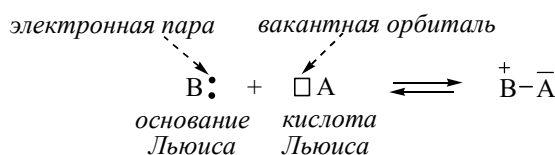
Основания Бренстеда – соединения акцепторы протонов, способные присоединять протоны:



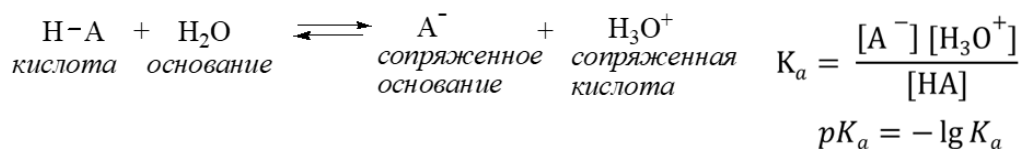
Кислоты Льюиса – соединения акцепторы электронов, способные принимать электроны на вакантную орбиталь: AlCl_3 , BF_3 , FeBr_3 , ZnCl_2 , H^+ , NO_2^+ , CH_3^+ и др.

Основания Льюиса – соединения доноры электронов, способные отдавать электроны: ROH , R_3N , $\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2$, арены и др.

При взаимодействии оснований и кислот Льюиса, первые предоставляют электронную пару, а вторые – вакантную орбиталь для образования новой химической связи:



Количественной оценкой силы кислоты Бренстеда является величина константы ее диссоциации в воде K_a или соответствующее значение pK_a :

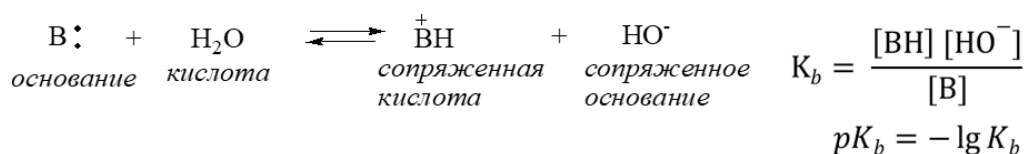


Чем меньше величина pK_a , тем сильнее кислота (табл. 1.6).

Таблица 1.6. Величины pK_a в воде для некоторых органических соединений, имеющих кислотные свойства.

Соединение	pK_a	Соединение	pK_a
муравьиная кислота HCO_2H	3.77	фенол $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	9.98
уксусная кислота $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	4.76	метанол CH_3OH	15.49
трифторуксусная кислота $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$	0.23	этанол $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	15.90
бензойная кислота $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$	4.18	ацетилен $\text{HC}\equiv\text{CH}$	25

Количественной оценкой силы основания Бренстеда является величина константы равновесия в воде K_b или соответствующее значение pK_b :



Чем меньше величина pK_b , тем сильнее основание (табл. 1.7).

Таблица 1.7. Величины pK_b в воде для аммиака и аминов (органических оснований).

Соединение	pK_b	Соединение	pK_b
аммиак NH_3	4.79	анилин $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	9.42
метиламин CH_3NH_2	3.38	<i>para</i> -нитроанилин $4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	12.98
диэтиламин $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}$	3.02	<i>para</i> -метиланилин $4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	8.88
триэтиламин $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}$	3.35	<i>para</i> -хлоранилин $4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	10.02

Для пар кислота-сопряженное основание (или основание-сопряженная кислота) произведение констант кислотности и основности равно константе автопротолиза растворителя, в котором идет это кислотно-основное равновесие. Поэтому для воды:

$$pK_a + pK_b = 14$$

Для пары основание-сопряженная кислота оценку силы основания можно проводить по соответствующим величинам кислотности их сопряженных кислот pK_{BH^+} , чем выше эта величина, тем сильнее основание (табл. 1.8).

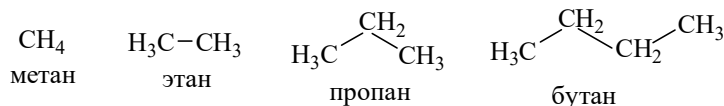
Таблица 1.8. Величины pK_{BH^+} (по отношению к воде) для некоторых сопряженных кислот органических соединений.

Основание	Сопряженная кислота (протонированная форма основания)	pK_{BH^+}
этанол $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^+\text{H}_2$	-5.1
диэтиловый эфир $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-(O}^+\text{H)-CH}_2\text{CH}_3$	-5.1
ацетон $\text{CH}_3\text{C(=O)CH}_3$	$\text{CH}_3\text{C(=O}^+\text{H)CH}_3$	-7.2
уксусная кислота $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	$\text{CH}_3\text{C(=O}^+\text{H)OH}$	-6.2
этил ацетат $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{C(=O}^+\text{H)CH}_2\text{CH}_3$	-6.5
ацетонитрил $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{N}$	$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{N}^+\text{H}$	-10
бензойная кислота $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C(=O}^+\text{H)OH}$	-7
фенол $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^+\text{H}_2$	-6.4

И. Углеводороды

2. Алканы

Алканы – углеводороды с общей формулой C_nH_{2n+2} , содержащие только простые σ -связи углерод-углерод C–C и углерод-водород C–H. Основными источниками алканов на Земле являются нефть и природный газ. Метан также найден на планетах Солнечной системы.



2.1. Номенклатура, изомерия и физические свойства алканов

Гомологический ряд алканов, строение алкильных радикалов и правила составления названий алканов см. в разделе 1.3. Для алканов возможна изомерия углеродного скелета. По физическим свойствам при комнатной температуре алканы: C_1 - C_4 – газы; C_5 - C_{17} – жидкие; $>C_{18}$ – твёрдые вещества (см. табл. 2.1).

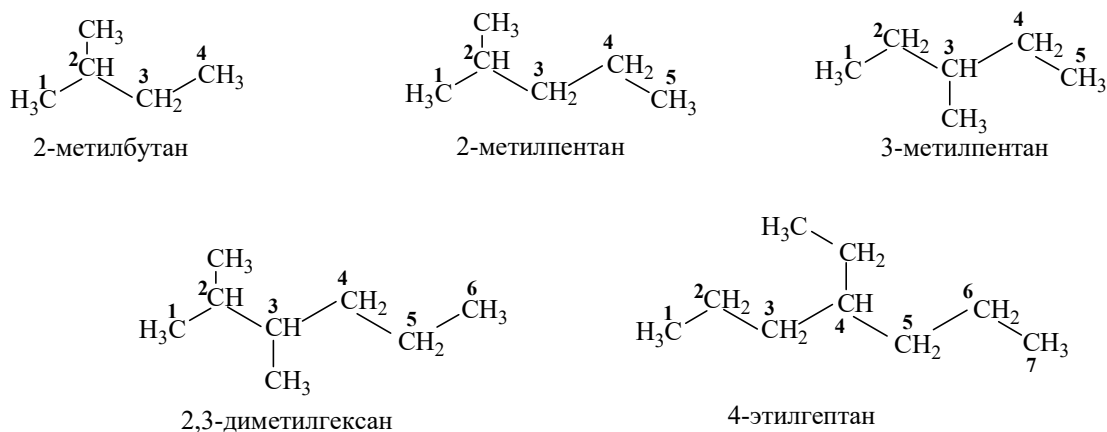


Рисунок 2.1. Примеры структур и названий алканов.

Таблица 2.1. Физические свойства некоторых алканов.

Алкан		Т.пл., °C	Т.кип., °C
Метан	CH_4	-182.5	-161.7
Этан	C_2H_6	-183.3	-88.6
Бутан	C_4H_{10}	-138.3	-0.5
Пентан	C_5H_{12}	-129.8	36.1
Октадекан	$C_{18}H_{38}$	28	308
Эйкозан	$C_{20}H_{42}$	36.8	343

2.2. Способы получения алканов

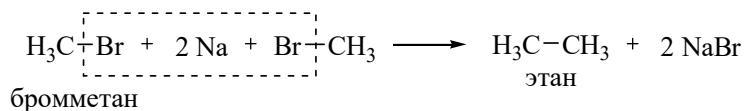
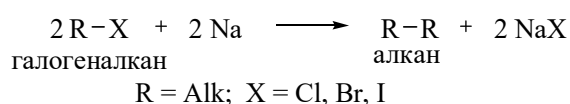
В промышленном масштабе алканы получают при нефтехимической переработке нефти и газа, включая процессы термического и каталитического крекинга.

Существуют следующие основные лабораторные методы синтеза алканов.

1. Реакция Вюрца.

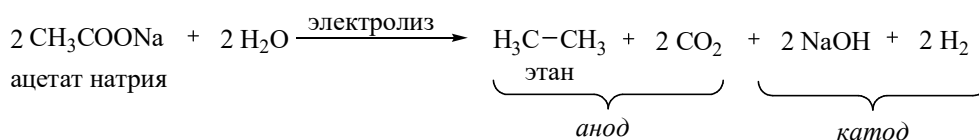
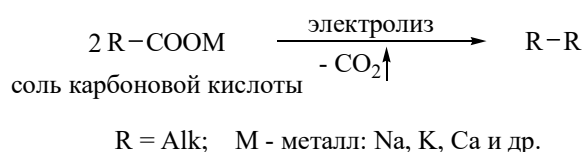
Сочетание галогеналканов под действием металлического натрия, открытое французским химиком Вюрцем в 1855 г. В этой реакции происходит сдвигивание алкильных

радикалов из структур галогеналканов, в результате образуется алкан с удвоенным количеством углеродных атомов.



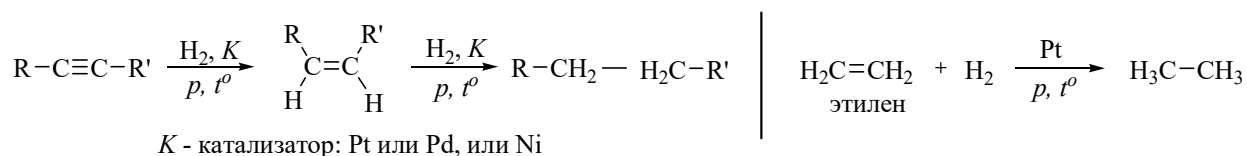
2. Реакция Колбе.

Реакция образования алканов путем электролиза солей карбоновых кислот, открыта немецким химиком Колбе в 1849 г. В этом процессе карбоксилат-анион из структуры исходной соли элиминируется в виде диоксида углерода CO₂. Продуктом реакции является алкан, образованный сдвайванием алкильных радикалов.



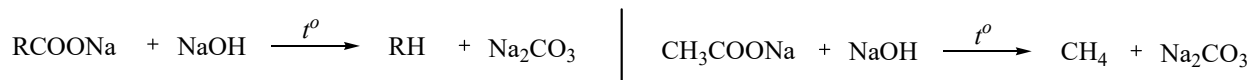
3. Каталитическое гидрирование алкенов и алкинов.

Тройные и двойные углерод-углеродные связи алкинов и алкенов присоединяют две или одну молекулу водорода, соответственно, при катализе металлами Pt, Pd или Ni с конечным получением алканов.



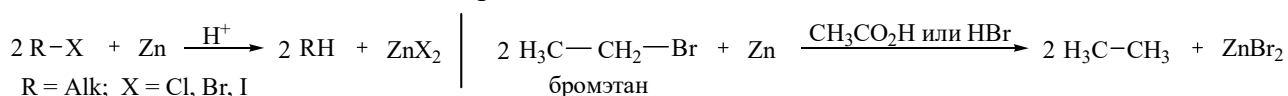
4. Пиролитическое декарбоксилирование солей карбоновых кислот.

Соли карбоновых кислот при нагревании в присутствии щелочей подвергаются декарбоксилированию с образованием алканов, в которых на один углеродный атом меньше, чем в исходной соли кислоты:



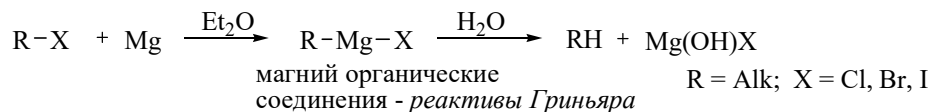
5. Восстановление галогеналканов.

В условиях каталитического гидрирования галогеналканов, или при действии на них водорода в момент выделения, например, в реакции цинка с кислотами, происходит замещение атома галогена на водород.



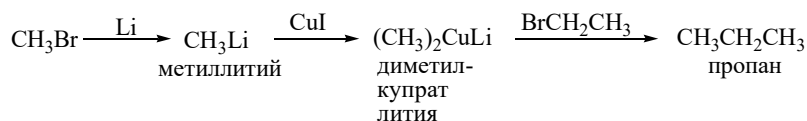
6. Гидролиз реагентов Гриньяра.

При взаимодействии галогеналканов с магнием в безводном диэтиловом эфире образуются алкилмагниевые галогениды RMgHal , открытые французским химиком Гриньяром в начале 20-го века (см. раздел 9.3). Гидролиз реактива Гриньяра дает алкан.



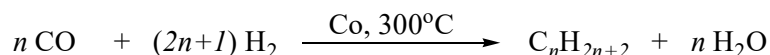
7. Сочетание диалкилкупратов лития с галогеналканами.

Галогеналканы при взаимодействии с литием переходят в алкиллитиевые производные, которые в реакции с иодидом меди(I) CuI образуют диалкилкупраты лития, последние при взаимодействии с другим галогеналканом дают алканы с увеличенной длиной углеродной цепи.



8. Каталитическое гидрирование монооксида углерода.

Этот процесс называется синтез Фишера-Тропша по именам двух немецких химиков предложивших его в 1923 г. Синтез-газ – смесь монооксида углерода и водорода – на различных катализаторах превращается в различные алканы линейного строения. Данный процесс рассматривается как альтернатива нефтехимическим способам синтеза алканов.



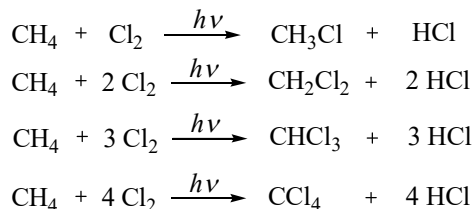
2.3. Химические свойства алканов

Свободнорадикальные реакции алканов

Одним из самых важных превращений алканов являются реакции свободнорадикального замещения, позволяющие получать из химически инертных алканов разнообразные функциональные производные: галогеналканы, нитроалканы, алкансульфокислоты.

1. Галогенирование алканов.

Реакции алканов с фтором, хлором и бромом в условиях облучения ультрафиолетовым светом или при нагревании протекают с замещением атомов водорода в алкане на атомы галогена. Ниже представлены реакции хлорирования метана:



Механизм этой реакции включает в себя следующие стадии.

1-ая стадия реакции – инициирование цепи.

Под действием ультрафиолетового облучения или нагревания молекула хлора Cl_2 распадается на два атома хлора Cl^\bullet , являющихся свободнорадикальными частицами:



соотношение продуктов реакции отличается от ожидаемого статистического и составляет $A : B : C : D = 6 : 3 : 8 : 5$. Несоответствие значений Σt и Σk указывает на то, что хлорирование отдельных положений **A**, **B**, **C**, **D** молекулы метилбутана идет селективно. Отношение значений Σk к Σt показывает селективность хлорирования разных положений метилбутана. Максимальное значение селективности 5 наблюдается по третичному положению **D**, затем по вторичному **C** и наименьшая селективность наблюдается для первичных метильных групп **A**, **B**.

Такая селективность этой реакции обусловлена различной устойчивостью и легкостью образования из метилбутана промежуточных алкильных свободных радикалов **A**[•], **B**[•], **C**[•], **D**[•] (схема 2.1.). Наиболее стабильным является третичный радикал **D**[•], затем вторичный **C**[•] и первичные **A**[•], **B**[•]. Общий ряд стабильности и легкости образования алкильных радикалов представлен на рис. 2.2. Эти данные указывают на то, что реакции свободнорадикального замещения алканов протекают в большей степени через образование более стабильных третичных и вторичных алкильных радикалов и доля продуктов замещения по этим положениям будет больше.

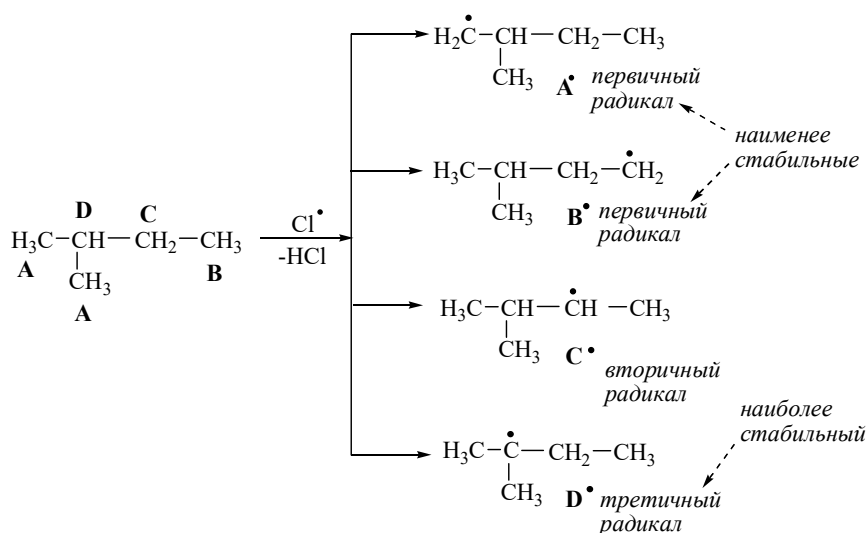


Схема 2.1. Структуры промежуточных алкильных свободных радикалов **A**[•], **B**[•], **C**[•], **D**[•] генерируемых в условиях хлорирования метилбутана.

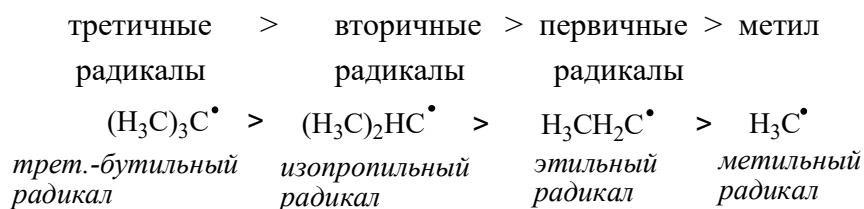
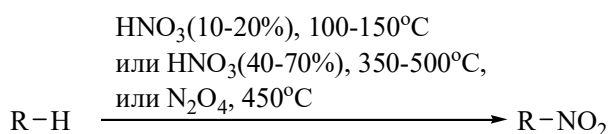


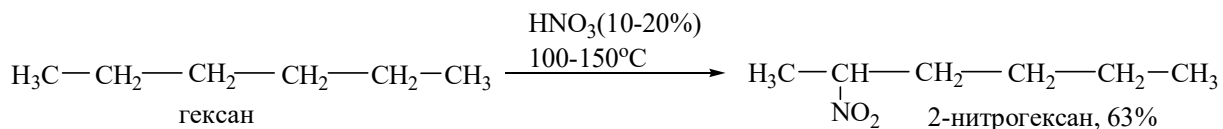
Рисунок 2.2. Ряд стабильности и лёгкости образования алкильных радикалов.

2. Нитрование алканов.

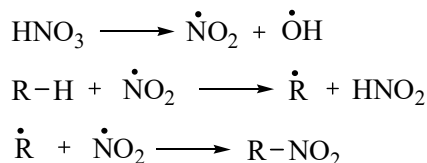
Нитрование алканов под действием азотной кислоты HNO_3 разной концентрации при повышенных температурах дает нитроалканы. Реакция открыта российским химиком Коноваловым в 1888 г. Кроме азотной кислоты можно использовать тетраоксид азота N_2O_4 :



Для линейных алканов нитрование идет преимущественно по вторичным группам CH_2 .

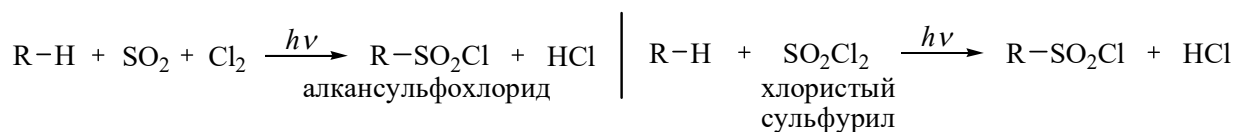


Механизм нитрования включает стадии распада азотной кислоты на радикалы HO^\bullet и $\text{O}_2\text{N}^\bullet$. Последний реагирует с алканом, отрывая от него атом водорода, что дает молекулу азотистой кислоты HNO_2 и алкильный радикал R^\bullet . Рекомбинация которого с радикалом $\text{O}_2\text{N}^\bullet$ приводит к продукту реакции. В отличие от галогенирования, нитрование алканов не является цепным процессом.

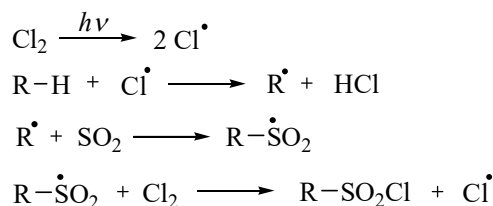


3. Сульфохлорирование алканов.

Сульфохлорирование алканов осуществляют под действием смеси хлора Cl_2 и диоксида серы SO_2 или хлористого сульфурита SO_2Cl_2 в условиях ультрафиолетового облучения. Реакция заключается во введении в третичные и вторичные положения молекулы алкана хлорсульфонильной группы SO_2Cl и образовании хлорангидридов алкансульфоновых кислот (см. раздел 15).

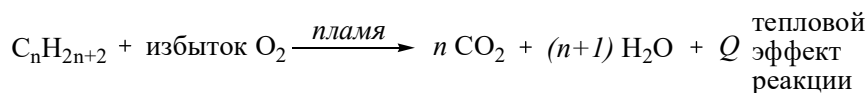


Механизм сульфохлорирования похож на механизм галогенирования алканов. На стадии инициации цепи имеет место генерирование атомов (радикалов) хлора, которые запускают рост этого цепного процесса.



4. Окисление (горение) алканов.

Алканы окисляются (горят) в кислороде воздуха с образованием углекислого газа CO_2 и воды. Реакция экзотермическая, сопровождающаяся интенсивным выделением тепла. В условиях горения алканов при недостатке кислорода может образоваться угарный газ CO или сажа C .

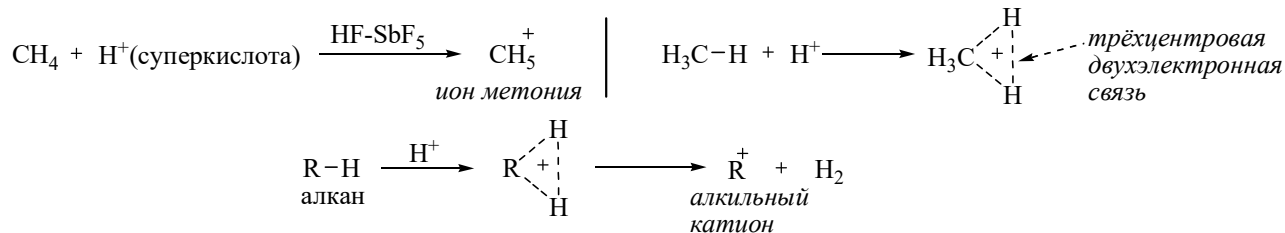


Ионные электрофильные реакции алканов

1. Протонирование алканов в суперкислотах.

Необычные превращения испытывают алканы в суперкислотах Бренстеда – кислотах более сильных, чем серная кислота: HSO_3F , $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, $\text{HF}-\text{SbF}_5$, $\text{HCl}-\text{AlCl}_3$, $\text{HSO}_3\text{F}-\text{SbF}_5$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}-\text{SbF}_5$. В таких сильноокислых системах происходит протонирование связей углерод-водород и углерод-углерод в алканах. Например, при протонировании связи $\text{C}-\text{H}$ в метане

образуется ион метония CH_5^+ , формально с пятивалентным углеродом! В этой частице реализуется трёхцентровая (углерод и два водорода) двухэлектронная связь. Элиминирование молекулы водорода от протонированных алканов даёт алкильные катионы.



2. Изомеризация и алкилирование алканов в суперкислотах.

Под действием суперкислотных реагентов алканы подвергаются изомеризации и димеризации (олигомеризации). Данные превращения широко применяются в нефтехимии для получения из линейных алканов их разветвлённых изомеров и высших гомологов, обладающих более высокими октановыми числами, что важно для характеристик моторных топлив, используемых в двигателях внутреннего сгорания.

Проиллюстрируем эти практически значимые процессы на примере трансформаций бутана в суперкислотах (схема 2.2.). Протонирование бутана по связи C–H сопровождающееся дегидрированием даёт *вторичный*-бутильный катион, который быстро перегруппировывается в более стабильный *третичный*-бутильный катион. Последний может реагировать по нескольким направлениям. Одно из них – отрыв гидрид иона H^- от другой молекулы бутана с образованием изобутана. Другое направление – замещение протона у атома углерода другой молекулы бутана с образованием димерной молекулы – изооктана.

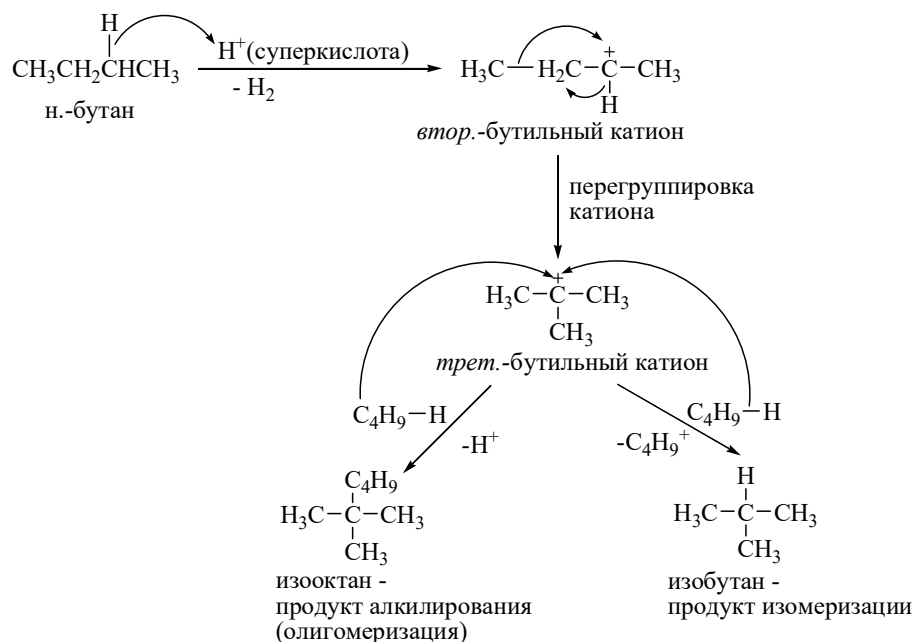


Схема. 2.2. Изомеризация и алкилирование бутана в суперкислотах.

3. Алкены

Алкены (олефины, этиленовые углеводороды) – ненасыщенные углеводороды с общей формулой C_nH_{2n} , содержащие одну двойную связь углерод-углерод (π -связь). Алкены в незначительном количестве встречаются в составе нефти. Этилен и пропилен (пропен) образуются при бактериальном разложении органических остатков в анаэробных условиях.

3.1. Номенклатура, изомерия и физические свойства алкенов

Названия алкенов образуют путем замены суффикса «ан» в соответствующих алканах на суффикс «ен» (алкан – алкен, этан – этен, пропан – пропен и т. д.) (рис. 3.1). Для алкенов возможна изомерия углеродного скелета и изменение положения двойной связи в углеродной цепи, а также цис-/транс- (E-/Z-) конфигурация заместителей при двойной связи (см. раздел 1.4). По физическим свойствам при комнатной температуре алкены: C_2 - C_4 – газы; C_5 - C_{17} – жидкие; $>C_{18}$ – твёрдые вещества (табл. 3.1).

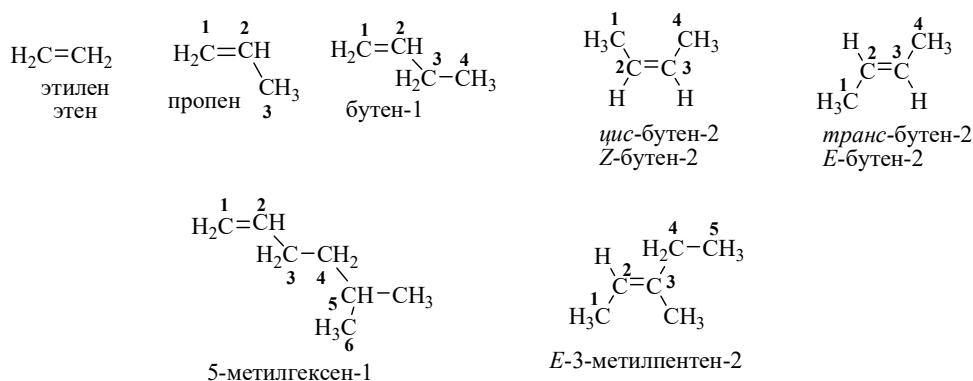


Рисунок 3.1. Примеры структур и названий алкенов.

Таблица 3.1. Физические свойства некоторых алкенов.

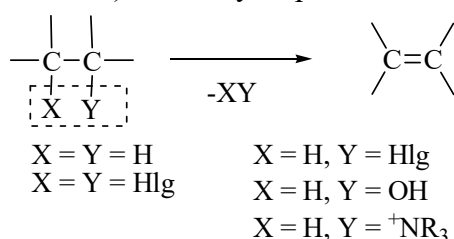
Алкен	Т.пл., °С	Т.кип., °С
Этилен	-169	-104
Пропен	-186	-47
Цис-бутен-2	-139	4
Транс-бутен-2	-105	1
Гексен-1	-140	63.5
Децен-1	-87	171

3.2. Способы получения алкенов

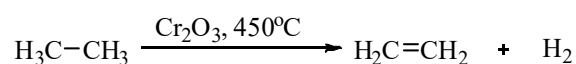
В промышленном масштабе различные алкены получают при переработке нефти, включая процессы термического и каталитического крекинга, дегидрирования алканов.

Существуют следующие основные лабораторные методы синтеза алкенов.

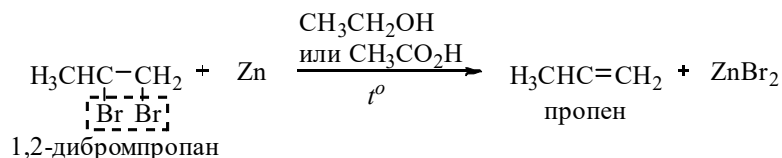
1. Реакции отщепления (элиминирования). Способ, основанный на элиминировании двух групп от вицинальных (соседних) атомов углерода насыщенного соединения.



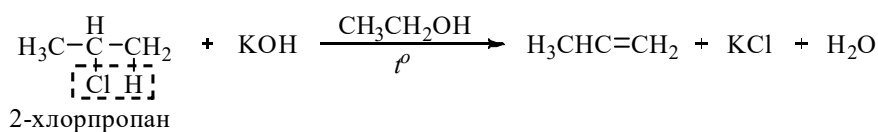
1.1. Дегидрирование алканов (промышленный способ получения алкенов). Реакция протекает при нагревании под действием катализаторов.



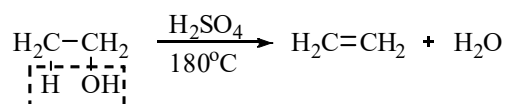
1.2. Дегалогенирование вицинальных дигалогеналканов. Процесс идет при действии активных металлов (цинк или магний).



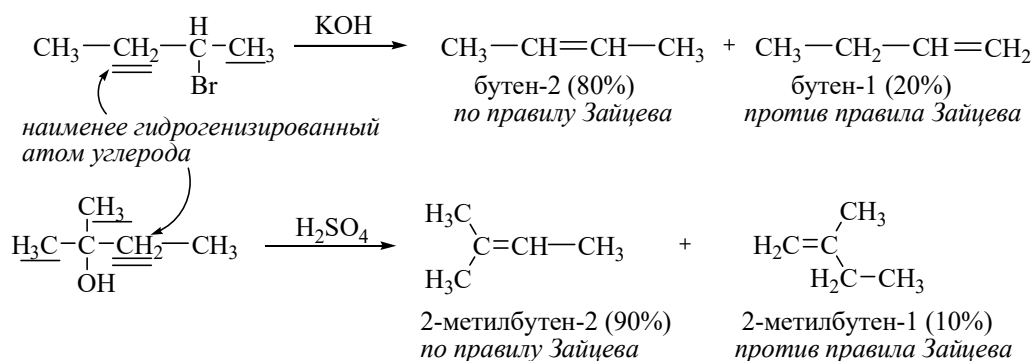
1.3. Дегидрогалогенирование галогеналканов. Проходит при нагревании под действием спиртовых растворов щелочей.



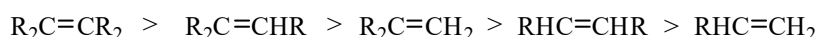
1.4. Дегидратация спиртов. Реакция протекает при нагревании 100 – 350°C в присутствии дегидратирующих (водоотнимающих) реагентов: H₂SO₄, H₃PO₄, Al₂O₃, ThO₂, цеолиты. Легкость дегидратации спиртов изменяется в ряду: третичный > вторичный > первичный.



Реакции дегидрогалогенирования и дегидратации идут по правилу Зайцева (1875 г.), которое формулируется следующим образом: при отщеплении галогеноводородов от галогеналканов или воды от спиртов водород преимущественно отрывается от наименее гидрогенизированного (имеющего меньшее число атомов водорода) атома углерода, при этом образуется алкен с наибольшим числом заместителей при двойной связи.

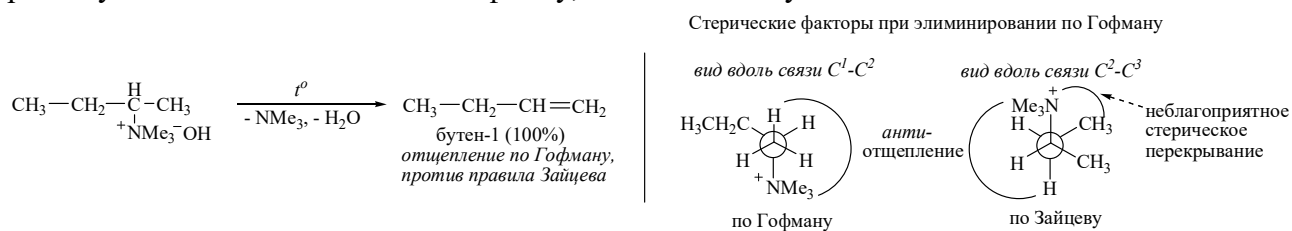


Это правило объясняется образованием термодинамически более стабильных, наиболее замещённых алкенов. Ряд термодинамической стабильности алкенов представлен ниже:



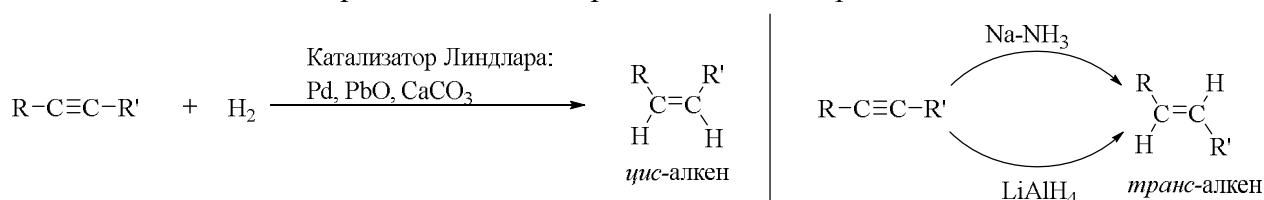
1.5. Пиролиз тетраалкиламмониевых солей по Гофману (1851 г.). Реакция идет против правила Зайцева, основным продуктом элиминирования является наименее замещенный алкен. Это объясняется влиянием стерических (пространственных) факторов на региоселективность элиминирования. Для осуществления реакции элиминирования, уходящие группы должны располагаться в антипараллельной ориентации и лежать в одной плоскости. Учитывая большой пространственный объем аммонийной группы, более

выгодное (стерически менее затрудненное) расположение отщепляющихся групп реализуется для отщепления по Гофману, а не по Зайцеву.



2. Частичное гидрирование алкинов.

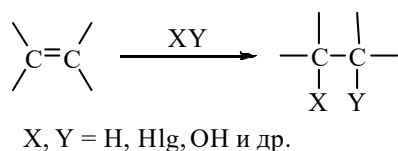
Восстановление одной π -связи в алкинах приводит к образованию алкенов. В зависимости от выбора катализатора, можно получить алкен с различной пространственной конфигурацией. Так, использование катализатора Линдлара (палладий на карбонате кальция, дезактивированный диоксидом свинца) приводит к образованию *цис*-алкенов. А использование амида натрия или алюмогидрида лития дает *транс*-алкены.



3.3. Химические свойства алкенов

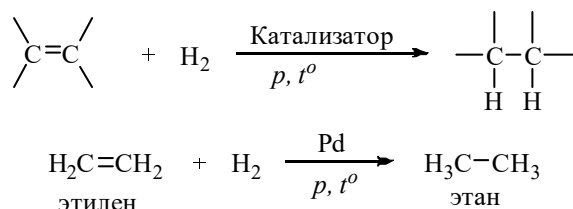
Реакции присоединения по двойной связи углерод-углерод алкенов

Для алкенов характерны разнообразные реакции присоединения по двойной связи углерод-углерод.

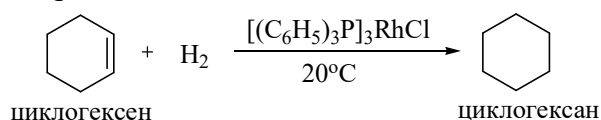


1. Гидрирование алкенов.

Алкены присоединяют водород по двойной связи с образованием соответствующих насыщенных производных. Реакция, протекающая на катализаторах Pt, Pd, Ni при нагревании и под давлением, называется гетерогенным каталитическим гидрированием.

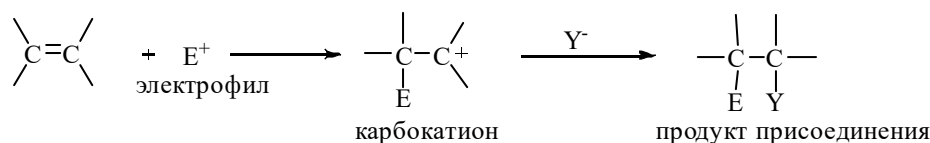


Разработаны также методы гомогенного гидрирования под действием катализаторов комплексов хлорида родия(I) и рутения(III) с трифенилфосфином: трис(трифенилфосфин)родийхлорид [(C₆H₅)₃P]₃RhCl (катализатор Уилкинсона) и гидрохлорид трис(трифенилфосфин)рутения [(C₆H₅)₃P]₃Ru(H)Cl. Эти реакции протекают при комнатной температуре и нормальном давлении.



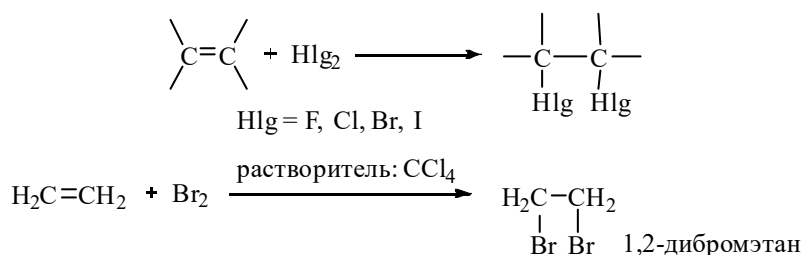
2. Электрофильное присоединение к алкенам.

Алкены участвуют в реакциях присоединения разнообразных электрофилов по двойной связи углерод-углерод.



2.1. Галогенирование – присоединение галогенов.

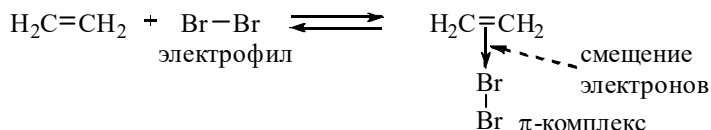
Алкены реагируют с бромом, хлором и иодом с образованием продуктов присоединения одной молекулы галогена по двойной связи. Фтор слишком активен и вызывает деструкцию алкенов.



Рассмотрим механизм данной реакции на примере бромирования этилена.

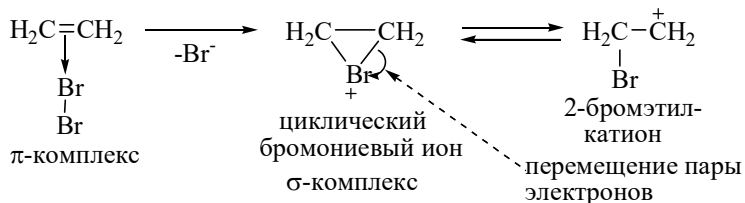
Стадия 1 – образование π -комплекса

Молекула галогена, как электрофил, образует с электронами двойной π -связи алкена интермедиат, называемый π -комплексом. Следует отметить, что в π -комплексе галоген не образует направленной связи с каким-нибудь конкретным атомом углерода; в этом комплексе реализуется донорно-акцепторное взаимодействие электронной пары π -связи как донора электронов и галогена как акцептора электронов.



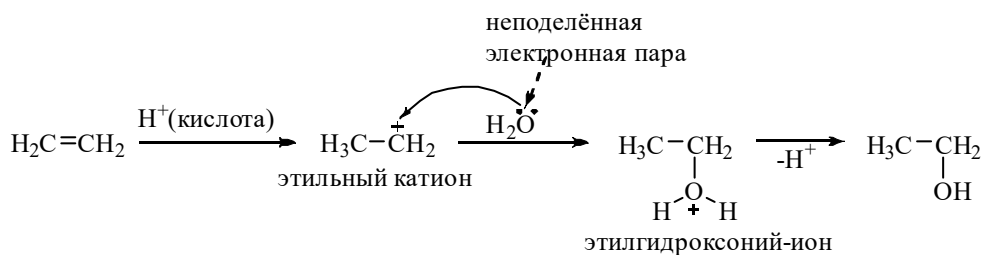
Стадия 2 – образование σ -комплекса.

Далее π -комплекс превращается в циклический бромониевый ион – σ -комплекс. В процессе образования этого циклического катиона происходит гетеролитический разрыв связи Br–Br с элиминированием бромид-иона Br^- , а катион Br^+ присоединяется к двойной связи углерод-углерод.

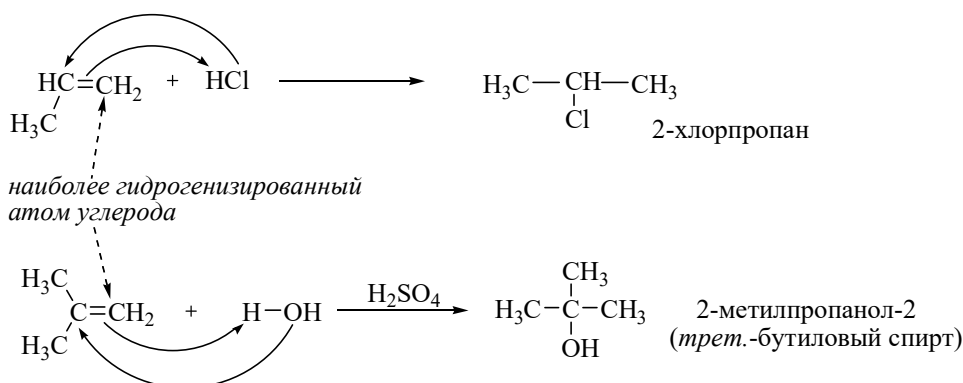


Стадия 3 – присоединение бромид-иона.

На последней, третьей стадии анион брома как нуклеофильный агент атакует один из атомов углерода бромониевого иона, что приводит к раскрытию трехчленного цикла и образованию вицинального дибромида.

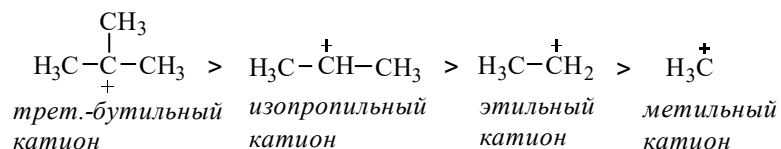


Присоединение галогеноводородов и воды к алкенам подчиняется правилу Марковникова (1869 г.), которое имеет следующую формулировку: при присоединении галогеноводородов и воды к алкенам водород присоединяется к наиболее гидрогенизированному (имеющему большее число атомов водорода) атому углерода двойной связи.

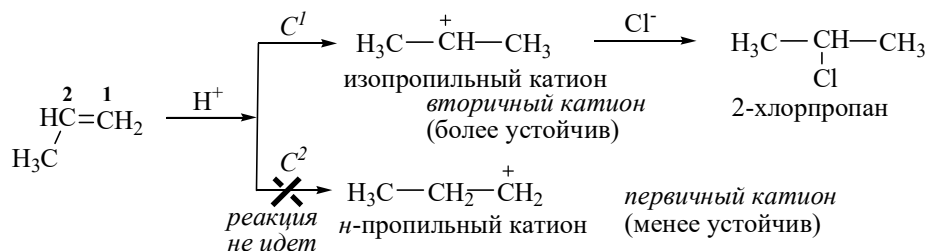


Современная трактовка правила Марковникова основана на представлении о легкости образования и стабильности промежуточно образующихся карбокатионах. Это правило формулируется так: реакции электрофильного присоединения к двойной связи алкенов протекают через образование наиболее стабильного карбокатиона. Ряд стабильности карбокатионов:

третичные > вторичные > первичные > метильный

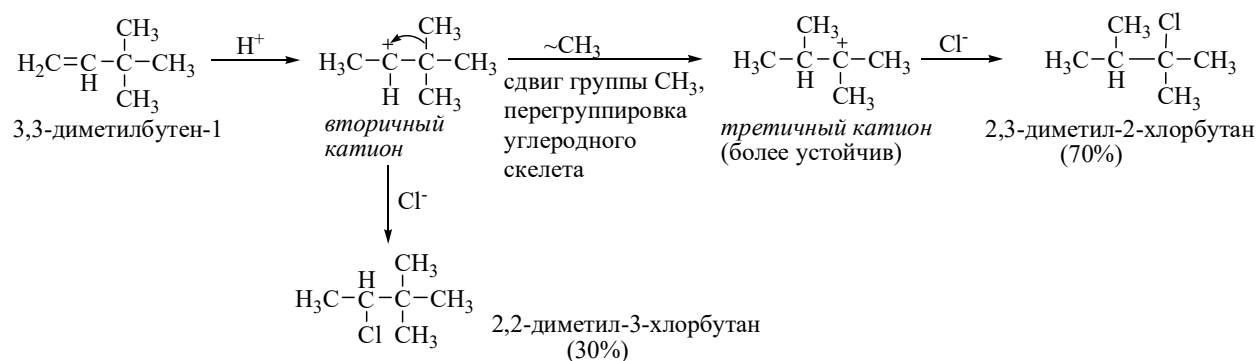
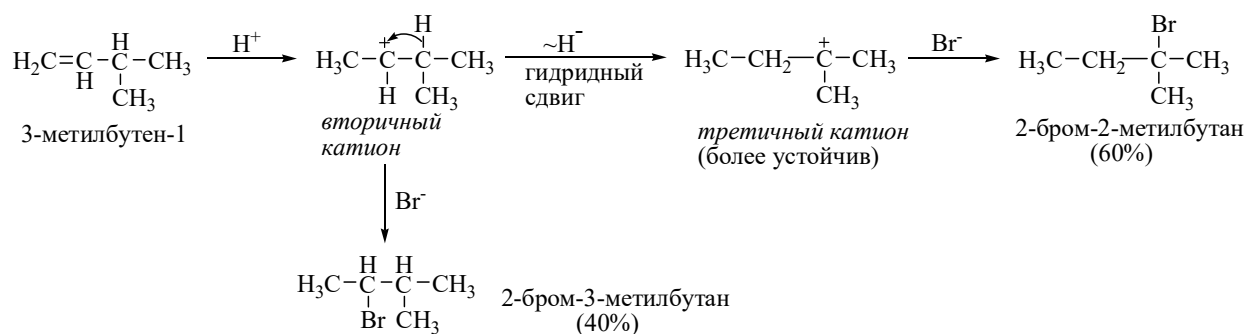


В качестве примера рассмотрим присоединение хлористого водорода к пропену. Из двух альтернативных направлений протонирования связи C=C по атомам C1 и C2, более стабильный вторичный изопропильный катион генерируется при протонировании по атому C1, который является более гидрогенизированным. Это дает 2-хлорпропан как продукт присоединения по правилу Марковникова.



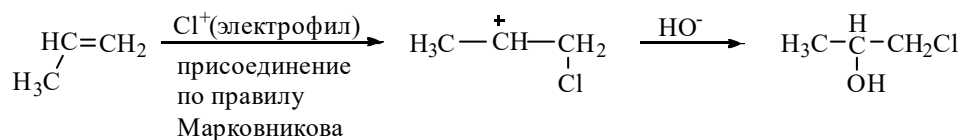
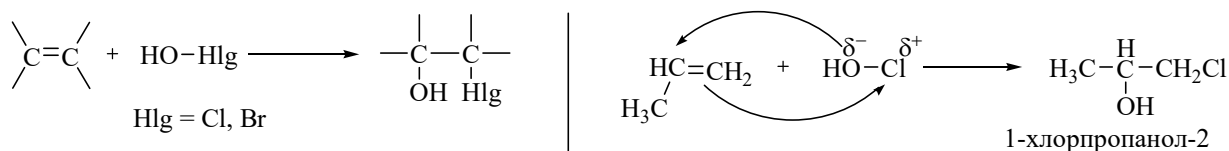
Очень часто реакции электрофильного присоединения к алкенам, протекающие через промежуточное образование карбокатионов, дают продукты, строение которых отличается от ожидаемых. Это происходит вследствие гидридных сдвигов и перегруппировок

углеродного скелета в катионах, приводящих к более стабильным третичным или вторичным катионам.



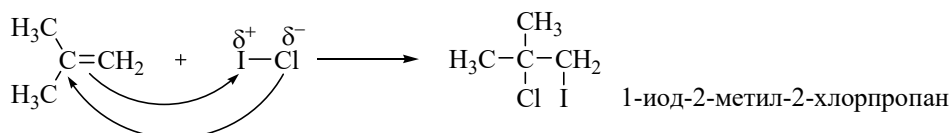
2.4. Присоединение хлорноватистой и бромноватистой кислот.

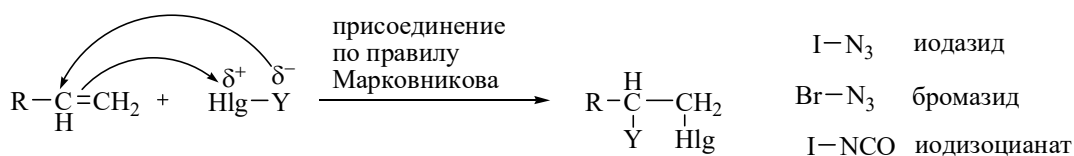
При взаимодействии алкенов с хлорноватистой HOCl и бромноватистой HOBr кислотами реакция протекает по правилу Марковникова с образованием галогензамещенных спиртов (хлоргидринов алкенов). В этой реакции электрофильной частицей является атом галогена, вследствие смещения электронов связи кислород-галоген в молекулах HOHg к более электроотрицательному атому кислорода.



2.5. Присоединение интергалогенов и других галогенсодержащих электрофильных реагентов.

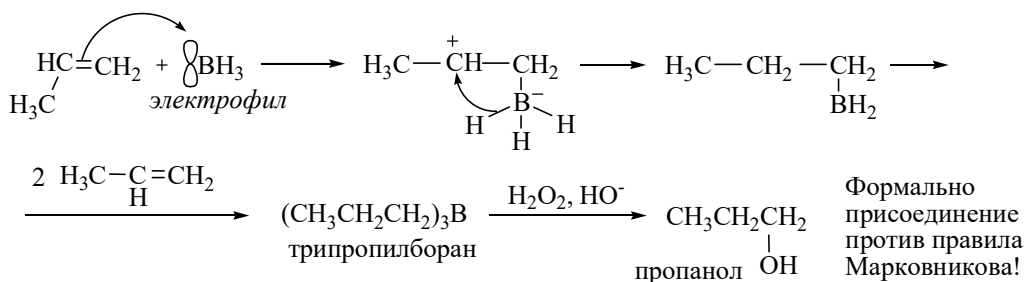
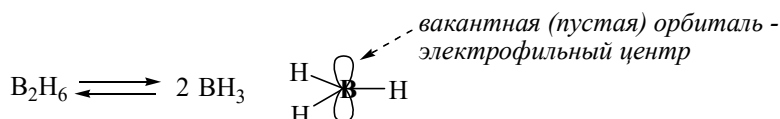
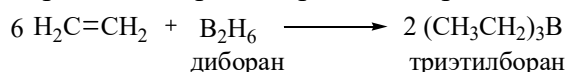
Эти реакции также протекают по пути электрофильного присоединения к связи $\text{C}=\text{C}$. При этом нужно учитывать электроотрицательность атомов, образующих структуры таких галогенсодержащих электрофилов, для определения реакционноспособного электрофильного центра в них.





2.6. Гидроборирование.

По электрофильному механизму протекает также гидроборирование алкенов. Диборан (B_2H_6) проявляет свойства электрофила (кислоты Льюиса), т.к. атом бора в структуре гидроксида бора BH_3 имеет незаполненную p -орбиталь. Поэтому именно атом бора как электрофил присоединяется к π -связи алкенов. При взаимодействии с алкенами гидрид бора последовательно присоединяет три молекулы алкена с получением триалкилборанов. Окисление алкилборанов перекисью водорода в щелочной среде даёт спирты, которые формально образованы против правила Марковникова.



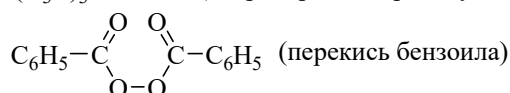
3. Свободнорадикальное присоединение к алкенам.

3.1 Гидрогалогенирование в присутствии перекисей.

В присутствии кислорода или каталитических количеств пероксидов (H_2O_2 , перекись бензоила ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}$)₂, трет-бутилгидропероксид (CH_3)₃COOH и др.) присоединение HBr к алкенам осуществляется против правила Марковникова (анти-марковниковское присоединение). Эти реакции протекают не по ионному электрофильному механизму, а по цепному свободнорадикальному механизму.

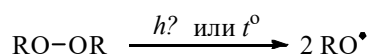


Перекисные соединения $\text{RO}_2\text{R}'$ ($\text{RO}-\text{OR}'$): O_2 (кислород) H_2O_2 (перекись водорода)
 $(\text{H}_3\text{C})_3\text{CO}-\text{OH}$ (гидроперекись трет.-бутила)

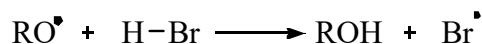


Механизм перекисного гидробромирования пропена включает следующие стадии.

1-ая стадия – разложение пероксида. Под действием ультрафиолетового излучения или при нагревании перекиси разлагаются на соответствующие радикалы.

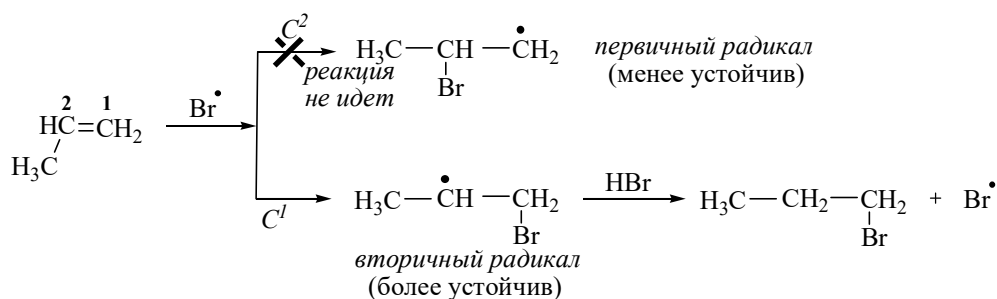


2-ая стадия – инициирование цепи. Образование радикала Br^\bullet при зарождении цепи происходит в результате взаимодействия перекисного радикала или кислорода с бромистым водородом.



3-ая стадия – рост цепи.

Атом брома присоединяется исключительно к концевому атому углерода алкена с образованием более стабильного вторичного радикала (см. раздел 2.3), который далее отрывает атом водорода от молекулы HBr дает продукт реакции и атом брома, возвращающийся в реакционный цикл. В конечном итоге это приводит к *анти*-марковниковскому продукту радикального гидробромирования связи $\text{C}=\text{C}$.

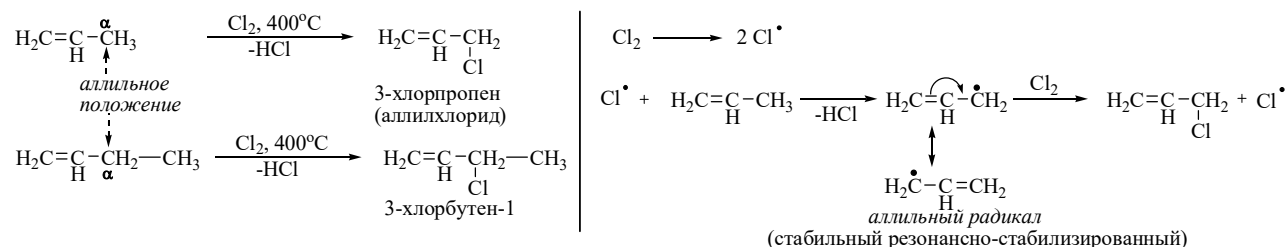


4-ая стадия – обрыв цепи.

Включает в себя любые процессы рекомбинации (димеризации) радикалов, которые выводят свободно радикальные частицы из реакционного цикла.

3.2. Радикальное аллильное галогенирование при нагревании.

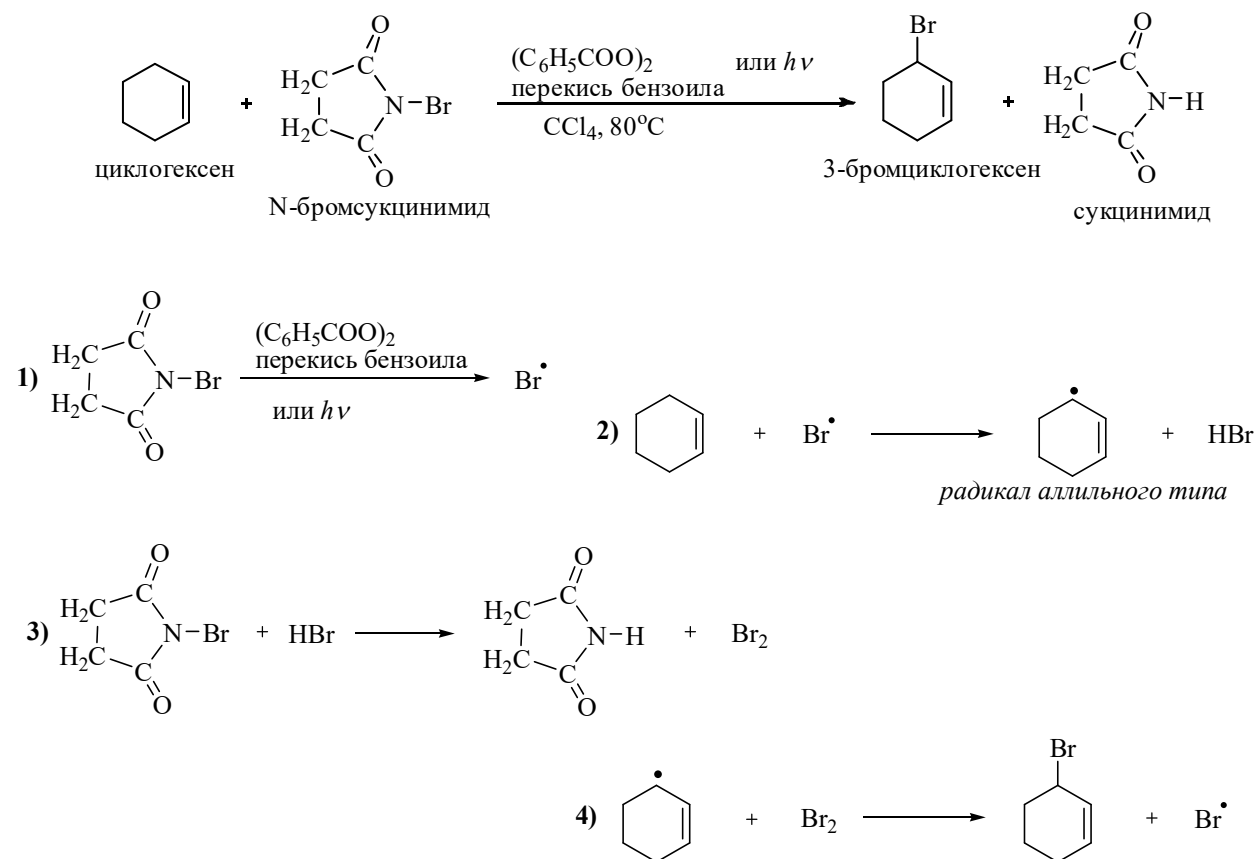
Гомологи этилена в реакциях с галогенами при высокой температуре участвуют в радикальных процессах замещения водорода в аллильном положении, с сохранением двойной связи. В этих реакциях соседствующая с кратной связью алкильная группа, подвергаясь атаке атома хлора, превращается в резонансно стабилизированный аллильный радикал. Легкость образования аллильного радикала в этих реакциях обусловлена его резонансной стабилизацией связью $\text{C}=\text{C}$.



3.2. Аллильное бромирование с помощью *N*-бромсукцинимид.

Реакция алкенов с *N*-бромсукцинимидом, инициированная перекисями, также является методом бромирования алкенов в аллильное положение и представляет собой цепной радикальный процесс с участием атома брома. Рассмотрим на примере бромирования циклогексена. Атом брома образуется при фотолизе или термической гомолитической диссоциации молекулярного брома, образующегося в очень низкой концентрации из *N*-бромсукцинимидом и следов HBr . Далее атом брома отрывает атом водорода из аллильного положения циклогексена, что дает стабильный аллильный радикал, который далее в реакции

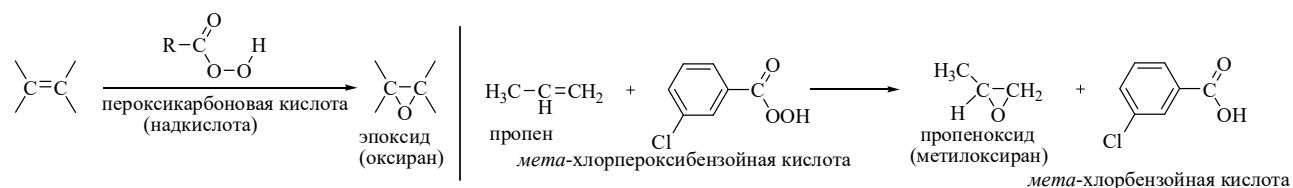
с молекулой брома образует продукт аллильного бромирования и атом брома, возвращающийся в реакционный цикл.



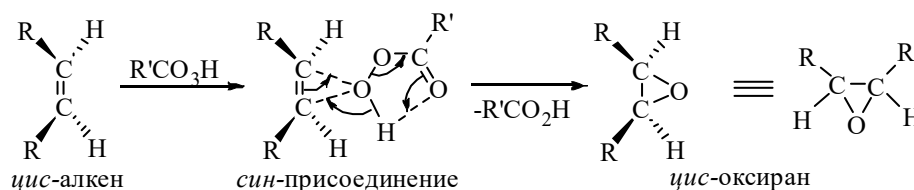
Окисление алкенов

1. Эпоксидирование. Реакция Прилежаева.

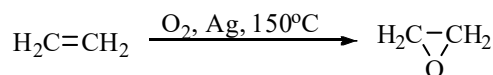
Открытое в 1909 г. Прилежаевым окисление алкенов надкислотами (пероксимуравьиной, пероксиуксусной, пероксибензойной, *мета*-хлорпероксибензойной кислотами) приводит к получению оксирановых структур (этилен оксидов, эпоксилов) – трехчленных циклов с атомом кислорода.



Надкислоты переносят на кратную связь молекулы алкена один атом кислорода и превращаются при этом в карбоновые кислоты. При этом образуется циклическое переходное состояние. Реакция является стереоселективной, приводящей к образованию оксиранов, в которых сохраняется пространственная конфигурация заместителей при бывшей связи С=С: *цис*-алкены дают *цис*-оксираны, *транс*-алкены – *транс*-оксираны

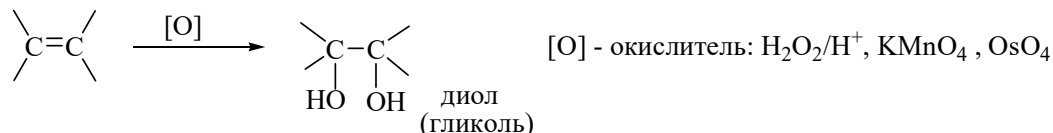


Реакция эпоксидирования используется для промышленного получения оксирана (этиленоксида, окиси этилена). Окислителем выступает кислород воздуха; процесс идёт на серебряном катализаторе при 150-250 °С под давлением.

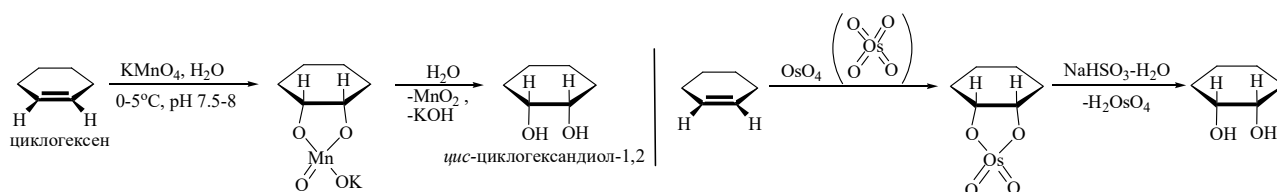


2. Гидроксилирование.

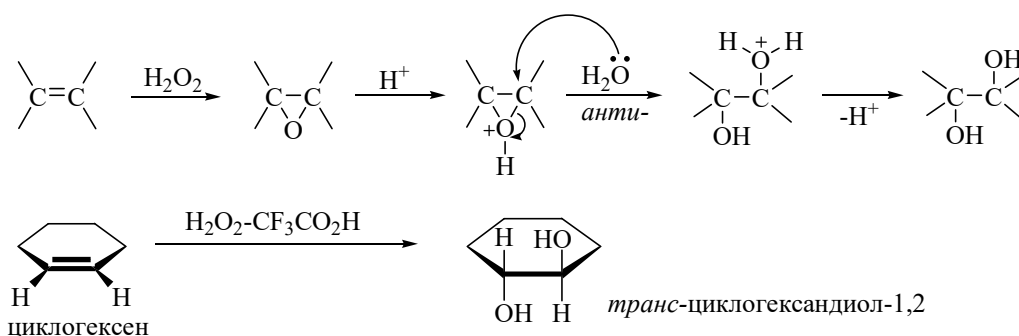
Перманганат калия в водном растворе на холоду переводит алкены в алкандиолы-1,2 (гликоли) (реакция Вагнера, 1888 г.). Аналогично протекает окисление алкенов под действием перекиси водорода в кислой среде и тетраоксида осмия OsO₄.



Механизм этого превращения заключается в присоединении перманганат-аниона к двойной связи алкена с образованием циклического эфира, последующий гидролиз которого дает диол. Похожим образом протекает и окисление с помощью OsO₄. Данные процессы являются стереоспецифическим *син*-присоединением гидроксильных групп к связи C=C.

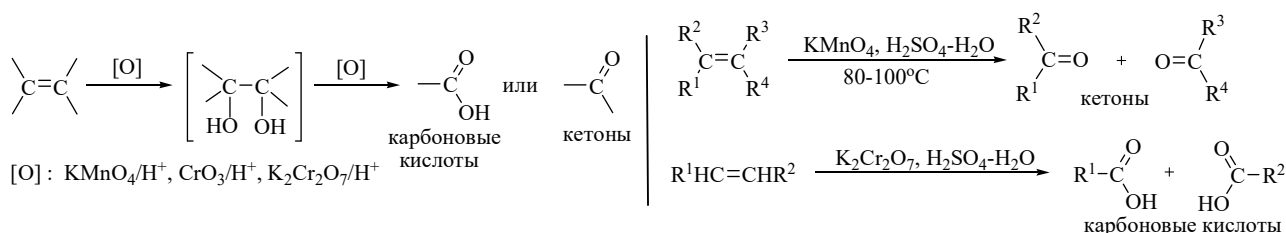


Для проведения *анти*-гидроксилирования используют окисление перекисью водорода в кислой среде. Промежуточно образующиеся эпоксиды претерпевают кислотный гидролиз по пути *анти*-замещения.



3. Окислительное расщепление связи C=C.

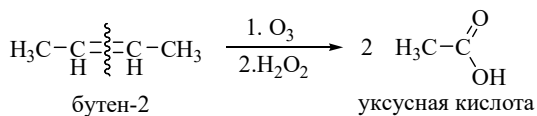
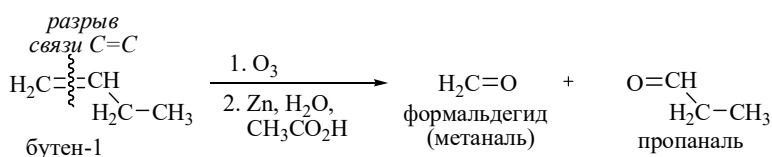
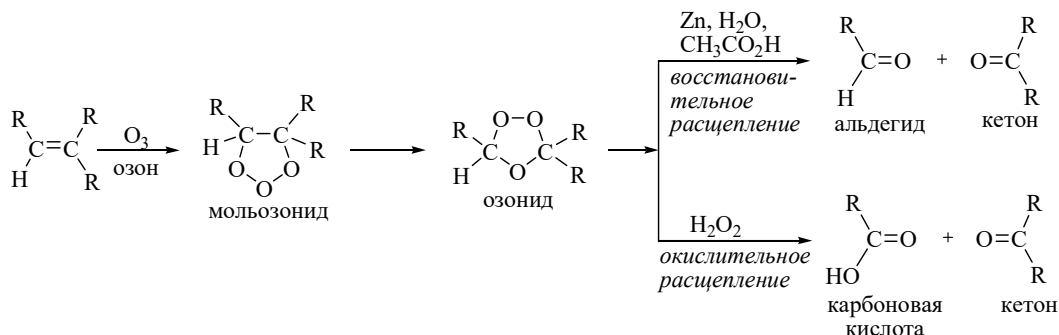
При окислении алкенов под действием сильных окислителей (перманганат калия, бихромат калия в кислой среде, оксид хрома(VI), азотная кислота) при нагревании, происходит разрыв двойной связи. Терминальные атомы углерода кратной связи (H₂C=) окисляются до CO₂, содержащие один заместитель (RCH=) до карбоновых кислот, и с двумя заместителями (RR'C=) до кетонов.



4. Озонолиз.

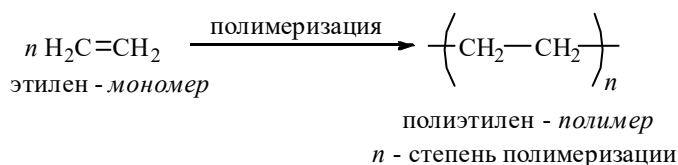
Озон O₃ используют для окисления двойной связи алкенов. Присоединяясь по связи C=C, озон образует нестойкие мольозониды, перегруппировывающиеся в озониды.

Последние можно подвергнуть восстановительному (Zn-кислота-вода) или окислительному (H₂O₂) расщеплению до кетонов и альдегидов или кетонов и карбоновых кислот соответственно.



Полимеризация алкенов

Полимеризация – процесс образования высокомолекулярного вещества (полимера) путём многократного присоединения молекул низкомолекулярного вещества (мономера). Реакции полимеризации алкенов идут за счет последовательного присоединения молекул по связям C=C.

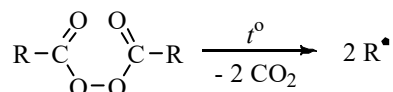


Полимеризацию алкенов классифицируют по механизмам этих процессов.

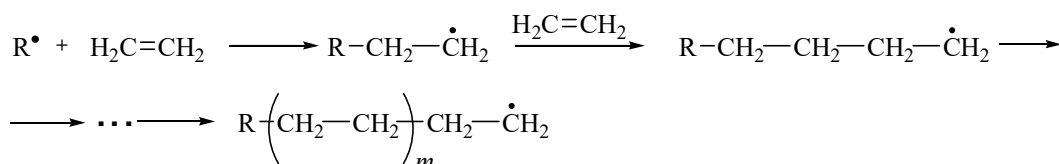
1. Свободнорадикальная полимеризация.

Процесс включает в себя три стадии.

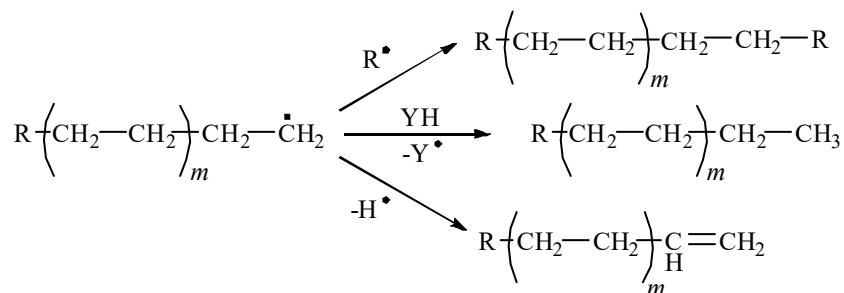
1-я стадия – инициирование цепи. На стадии инициирования происходит генерирование радикальной частицы. Для зарождения цепи используются как физические (фотолиз, радиолит, термолиз) так и химические (разложение радикальных инициаторов – пероксидов, гидропероксидов, азосоединений) методы.



2-ая стадия – рост цепи. Радикалы инициатора присоединяются к молекуле мономера, образуя первичный мономерный радикал. Далее происходит последовательное присоединение молекул мономера к растущему макрорадикалу.

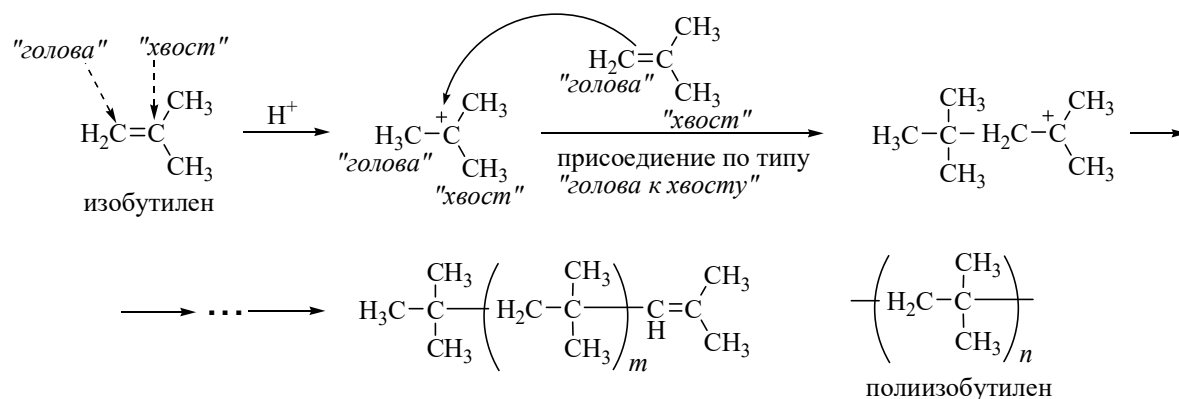


3-я стадия – обрыв цепи. Взаимодействие радикальных частиц между собой или другими молекулами с образованием макромолекул, не содержащих свободнорадикальный центр.



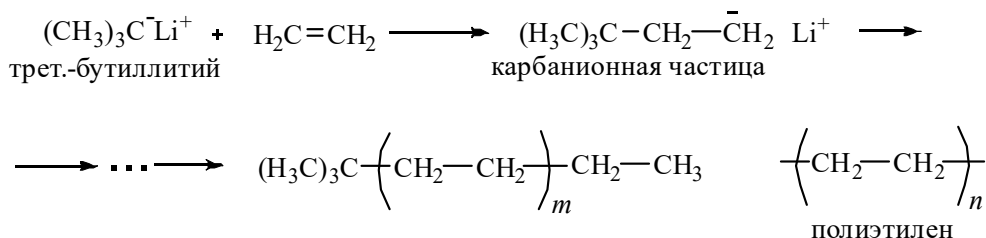
2. Катионная полимеризация.

Этот тип полимеризации инициируется катионными частицами: H^+ , R^+ и др., катализаторами являются различные кислоты Бренстеда H_2SO_4 , H_3PO_4 , HF и Льюиса BF_3 , AlCl_3 , AlBr_3 и пр. Так, на примере изобутилена (метилпропена), активация мономера происходит путем его протонирования с генерированием *трет.*-бутильного катиона, который далее региоселективно реагирует со следующими молекулами изобутилена по типу «голова к хвосту» так, что карбокатионный центр оказывается на третичном углеродном атоме. Обрыв цепи обычно происходит путем депротонирования.



3. Анионная полимеризация.

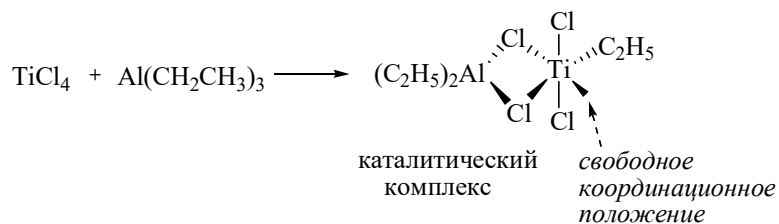
Этот тип полимеризации инициируется анионными частицами: H_2N^- , RO^- , R^- и др., катализаторами являются NaNH_2 , CH_3ONa , $(\text{CH}_3)_3\text{CLi}$ и пр. Взаимодействие, например, *трет.*-бутил аниона с этиленом дает карбанионную частицу, которая далее присоединяется к молекулам этилена. На финальной стадии анионный центр протонируется.



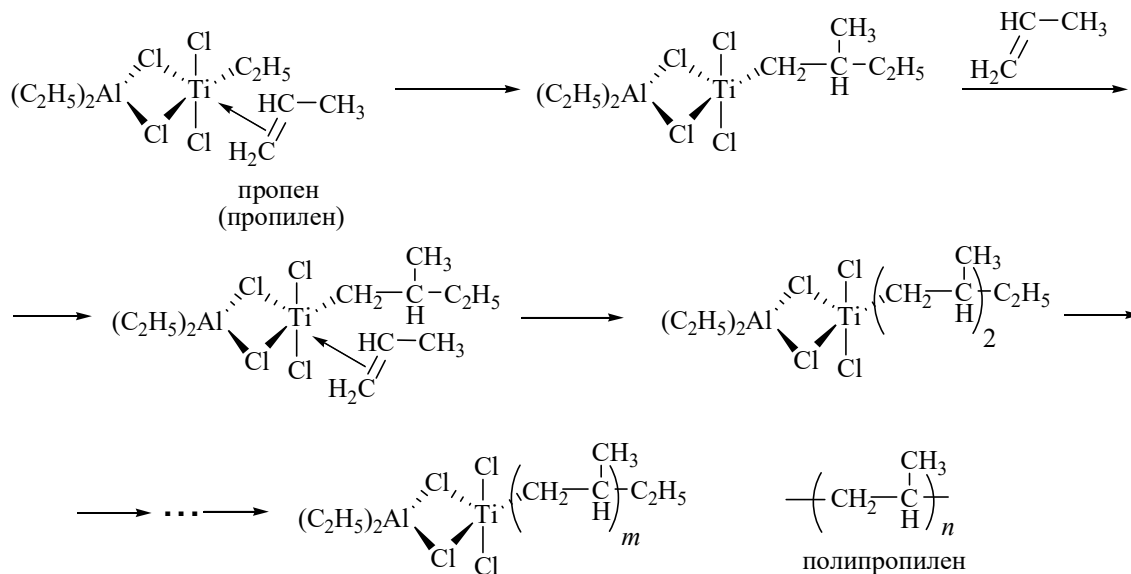
4. Координационная полимеризация.

Координационная полимеризация алкенов катализируется металлоорганическими соединениями. Ученые Циглер и Натта первыми предложили использовать двухкомпонентные каталитические системы, состоящие из тетрахлорида титана TiCl_4 и триэтилалюминия $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, образующие при взаимодействии координационные

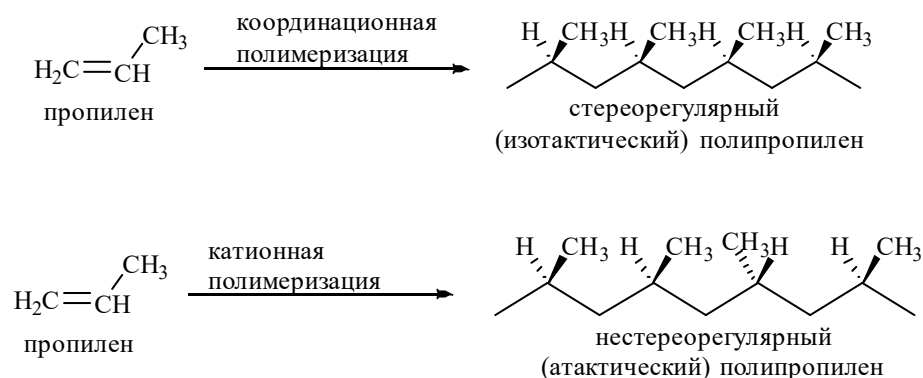
комплексы, в которых атом титана имеет свободное координационное положение.



Первая стадия полимеризации заключается в образовании координационного комплекса между атомом титана и молекулой мономера, последняя далее внедряется по связи титан-углерод фрагмента Ti-CH₂CH₃. При этом координационное положение Ti вновь освобождается и по нему присоединяется следующая молекула алкена, что обеспечивает рост цепи.



Преимущество координационной полимеризации состоит в особом пространственном расположении молекул катализатора и алкена, это приводит к получению стереорегулярных (изотактических) полимеров, что не наблюдается в случае катионной полимеризации.



4. Алкины

Алкины (ацетиленовые производные) – ненасыщенные углеводороды с общей формулой C_nH_{2n-2} , содержащие одну тройную связь углерод-углерод. Различают терминальные алкины, в которых тройная связь расположена на конце углеродной цепи, и внутренние алкины с тройной связью внутри углеродной цепи.



4.1. Номенклатура, изомерия и физические свойства алкинов

Названия алкинов образуют путем замены суффикса «ан» в соответствующих алканах на суффикс «ин» (алкан – алкин, этан – этин, пропан – пропин и т. д.) (рис. 4.1). Для алкинов возможна изомерия углеродного скелета и изменение положения тройной связи в углеродной цепи, также характерна межклассовая изомерия с алкадиенами. Физические свойства некоторых алкинов представлены в табл. 4.1.

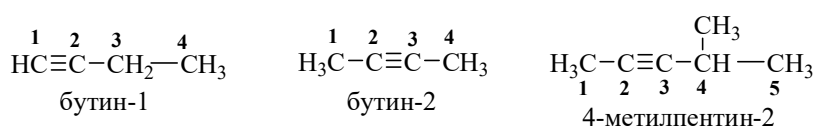


Рисунок 4.1. Примеры структур и названий алкинов.

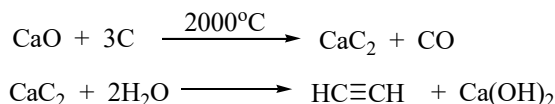
Таблица 4.1. Физические свойства некоторых алкинов.

Алкин	Т.пл., °С	Т.кип., °С
Ацетилен (этин)	-	-84
Пропин	-101.5	-23.2
Бутин-1	-125.9	8.1
Бутин-2	-32	27
Пентин-1	-90	39.3
Гексин-3	-103	81

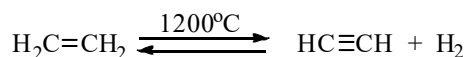
4.2. Способы получения алкинов

1. Способы получения ацетилена.

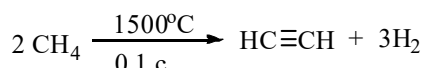
1.1. Карбидный метод представляет собой разложение водой карбида кальция, который, в свою очередь, получают прокаливанием смеси угля и оксида кальция CaO.



1.2. Пиролиз этилена при 1200°С дает ацетилен и водород.



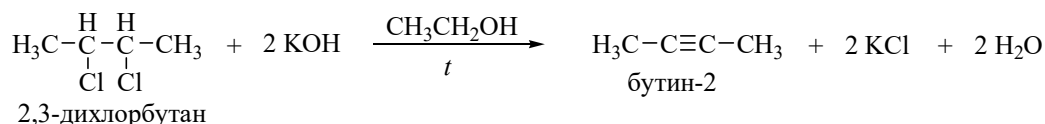
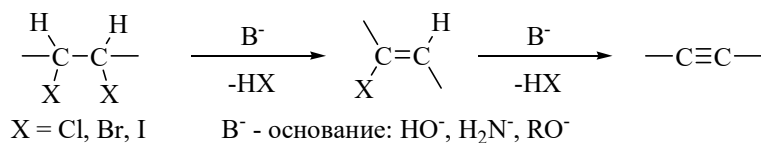
1.3. Пиролиз метана при 1500°С дает ацетилен и водород. Т.к. образующийся ацетилен в зоне реакции легко может разложиться до сажи (углерода) и водорода, время контакта ограничено (~ 0.1 с), содержание ацетилена в газах пиролиза от 5 до 20 %. В настоящее время это основной промышленный способ синтеза ацетилена.



2. Методы синтеза алкинов.

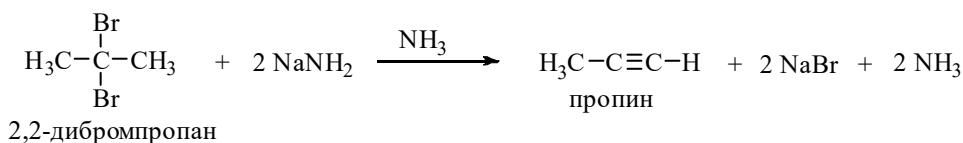
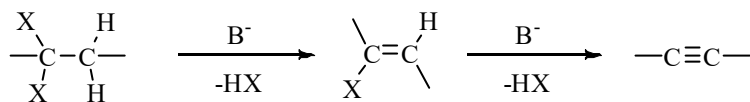
2.1. Элиминирование галогеноводородов от вицинальных дигалогеналканов.

Под действием оснований вицинальные дигалогеналканы (т.е. содержащие атомы галогена на соседних углеродных атомах) последовательно подвергаются дегидрогалогенированию с образованием сначала галогеналкена, а затем алкина.

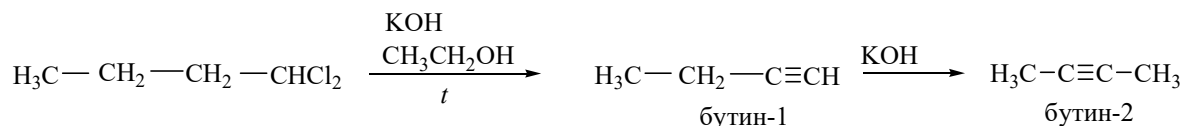


2.2. Элиминирование галогеноводородов от геминальных дигалогеналканов.

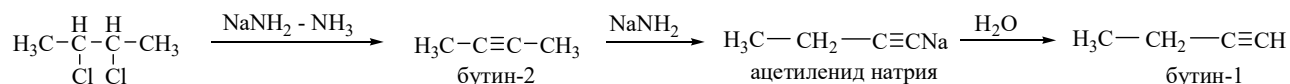
Аналогично протекает дегидрогалогенирование геминальных дигалогеналканов (т.е. содержащих атомы галогена на одном углеродном атоме).



В щелочной среде алкины склонны к миграции тройной связи в углеродной цепи. Для получения внутренних алкинов используют спиртовой раствор щелочи при высоких температурах (170°C). Это вызывает смещение терминальной тройной связи внутрь молекулы и образование термодинамически более стабильного диалкилацетилена.

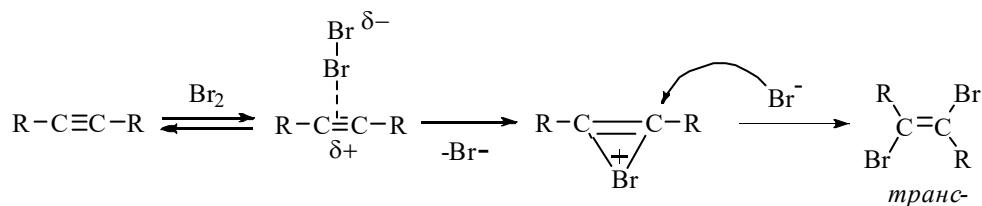


А для получения алкинов с концевой тройной связью используют более сильные основания – амид натрия или диизопропиламид лития при низкой температуре (-40°C). В этом случае образование ацетиленида (соли терминального алкина) способствует миграции тройной связи к концу углеводородной цепи, гидролиз ацетиленида дает терминальный ацетилен.



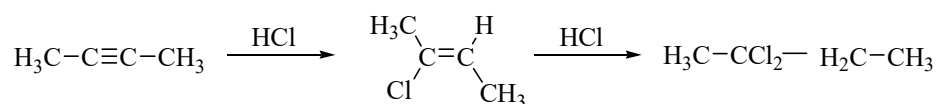
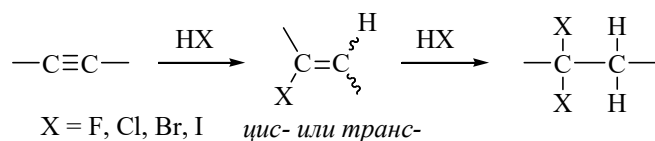
Процессы миграции тройной связи идут через стадию элиминирования протона из соседнего к тройной связи (пропаргильного) положения и промежуточное генерирование алленов. Эти превращения обратимы и в зависимости от используемого основания B⁻ (OH⁻ или NH₂⁻) равновесие смещается в ту или иную сторону.

Механизм галогенирования алкинов похож на такой же процесс для алкенов (см. раздел 3.3). При бромировании алкинов молекула брома как электрофил координируется по связи $C\equiv C$, иницируя следующие стадии галогенирования.

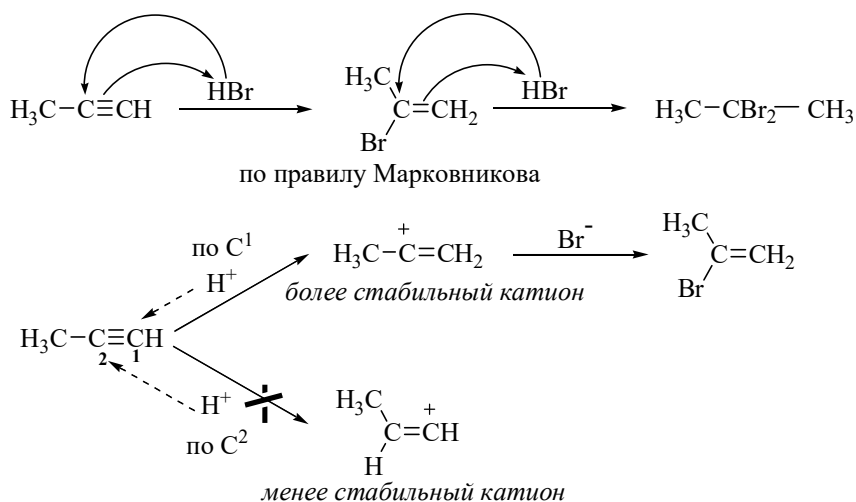


1.3. Гидрогалогенирование.

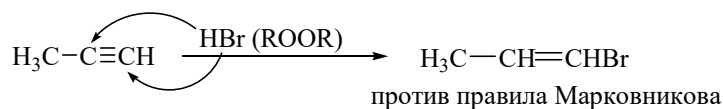
Электрофильное гидрогалогенирование алкинов – двухстадийная реакция. На первой стадии образуются *цис-/транс*-галогеналкены, на второй — дигалогеналканы.



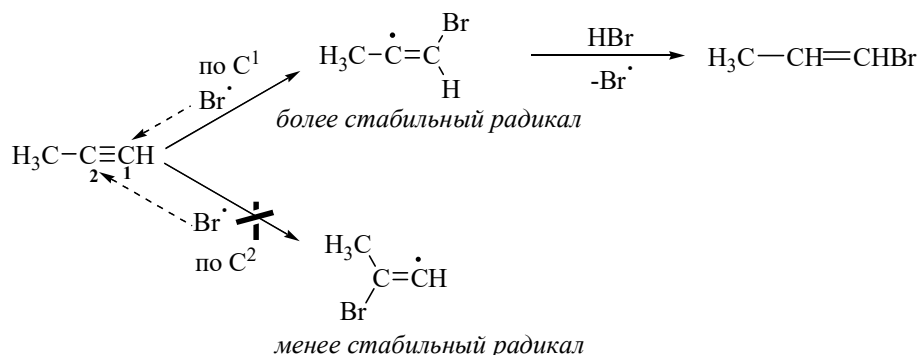
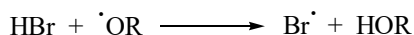
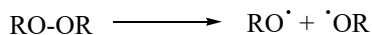
Как и в химии алкенов, гидрогалогенирование алкинов подчиняется правилу Марковникова. Реакция протекает через образование наиболее стабильного карбокатиона.



Аналогично алкенам, в присутствии перекисей имеет место анти-Марковниковское присоединение галогеноводородов к тройной связи алкинов.



Механизм реакции включает в себя стадию генерирования наиболее стабильной свободнорадикальной частицы.

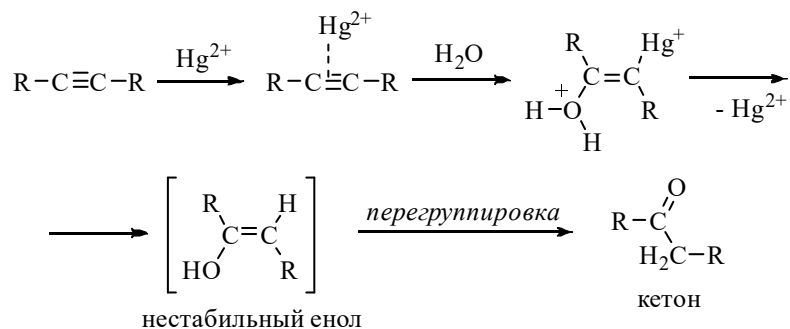


1.4. Гидратация. Реакция Кучерова.

Катализируемая солями ртути(II) гидратация алкинов впервые открыта Кучеровым в 1881 г. В результате реакции из самого ацетилена получается этаналь (уксусный альдегид), а из других алкинов – кетоны.

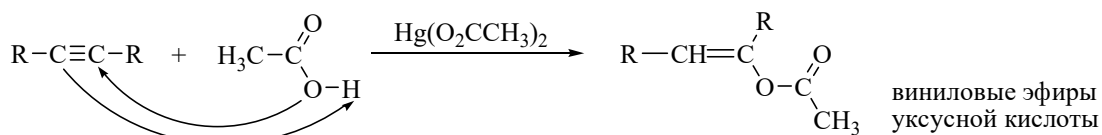


На первой стадии реакции ион Hg^{2+} образует π -комплекс с тройной связью алкина, что облегчает присоединение к ней молекулы воды. Образуется неопределенный спирт – енол, перегруппировывающийся в карбонильное соединение.



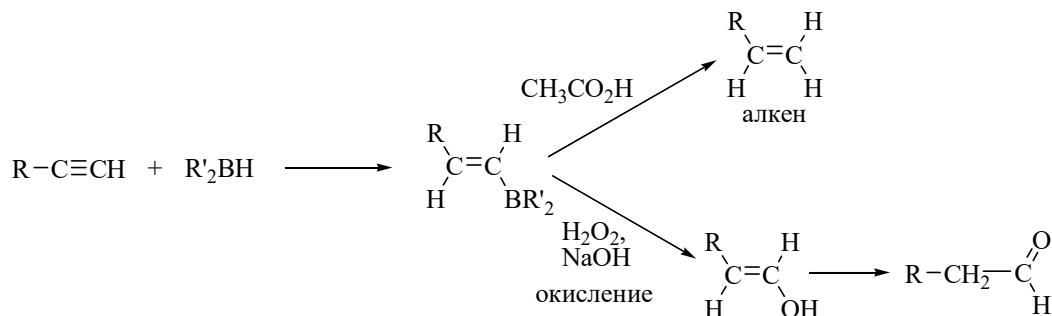
1.5. Присоединение кислот.

Карбоновые кислоты присоединяются к алкинам, образуя сложные эфиры виниловых спиртов. Данная реакция, как и гидратация алкинов, облегчается в присутствии катионов ртути.

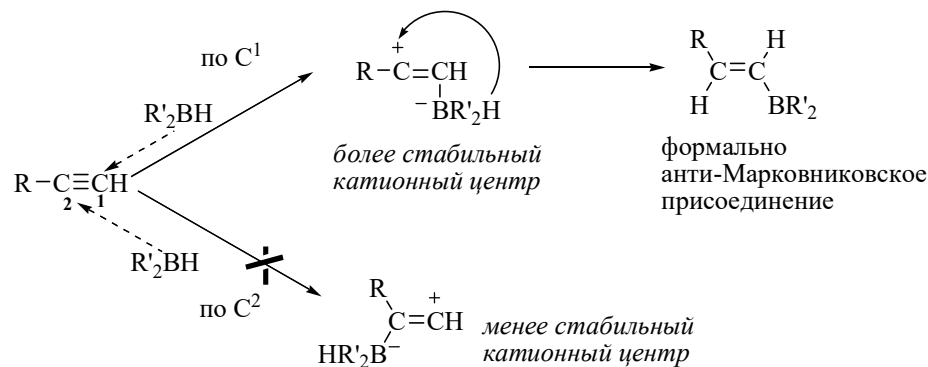


1.6. Гидроборирование.

Взаимодействие алкинов с боранами дает алкенилбораны, которые можно перевести в алкен под действием уксусной кислоты. Окисление алкенилборанов щелочным раствором пероксида водорода приводит к альдегидам или кетонам.

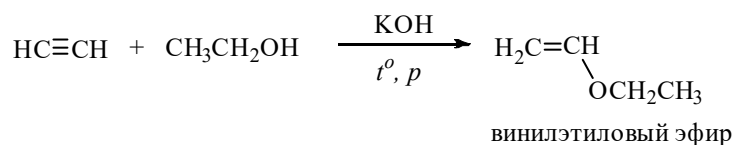


Реакция идет через образование промежуточных частиц, имеющих более стабильные катионные центры в своей структуре. Аналогично алкенам, формально получаются продукты присоединения против правила Марковникова.

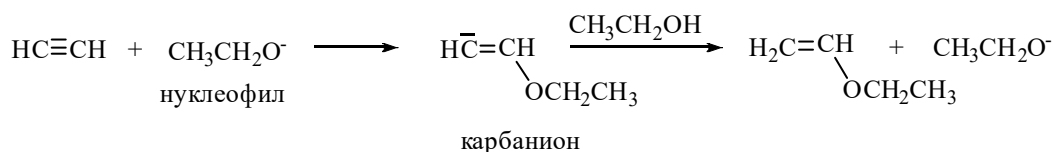
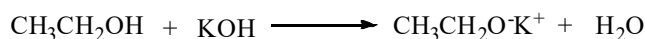


1.7. Нуклеофильное присоединение к ацетиленовой связи.

В отличие от алкенов, алкины могут присоединять нуклеофильные реагенты по ацетиленовой связи $\text{C}\equiv\text{C}$. Так, этанол присоединяется к ацетилену в присутствии щелочи KOH при 200°C и под давлением, образуя винилэтиловый эфир.



На первой стадии этой реакции, при взаимодействии этанола с гидроксидом калия происходит образование этилата калия (или KOH способствует большей диссоциации связи O–H этанола). Далее, этилат ион взаимодействует с ацетиленом с образованием карбаниона, который протонируется и дает винилэтиловый эфир.



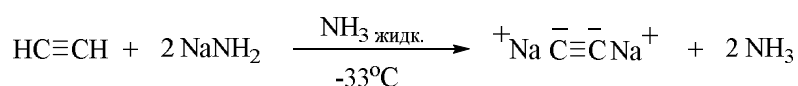
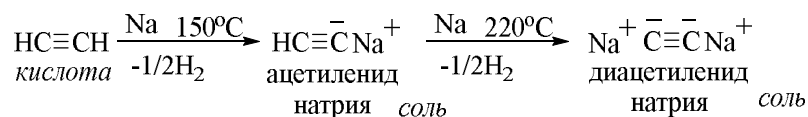
2. Кислотность терминальных ацетиленов. Ацетилениды.

Особенностью терминальных алкинов является их способность отщеплять протон под действием сильных оснований, т.е. проявлять C–H кислотные свойства. Возможность отщепления протона обусловлена сильной поляризацией σ -связи $\equiv\text{C}\leftarrow\text{H}$. Причиной

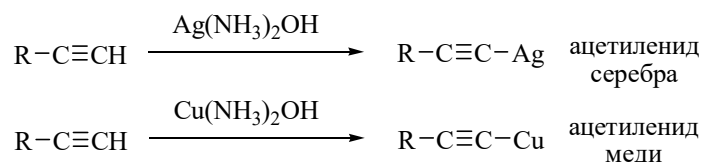
поляризации является высокая электроотрицательность атома углерода в *sp*-гибридном состоянии. Поэтому алкины, в отличие от алкенов и алканов, способны образовывать соли, называемые ацетиленидами.

2.1. Образование ацетиленидов металлов.

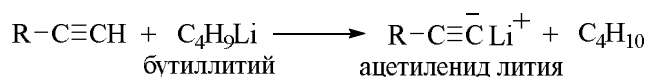
В результате взаимодействия ацетилена (этина) и др. терминальных алкинов с металлическим натрием при нагревании или амидами натрия или калия в жидком аммиаке при низкой температуре получают соответствующие ацетилениды щелочных металлов.



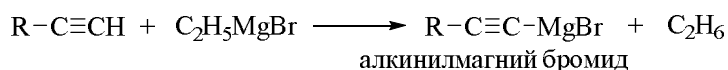
Ацетилениды серебра и меди(I) легко образуются в реакциях алкинов с аммиачными растворами оксидов серебра или меди(I).



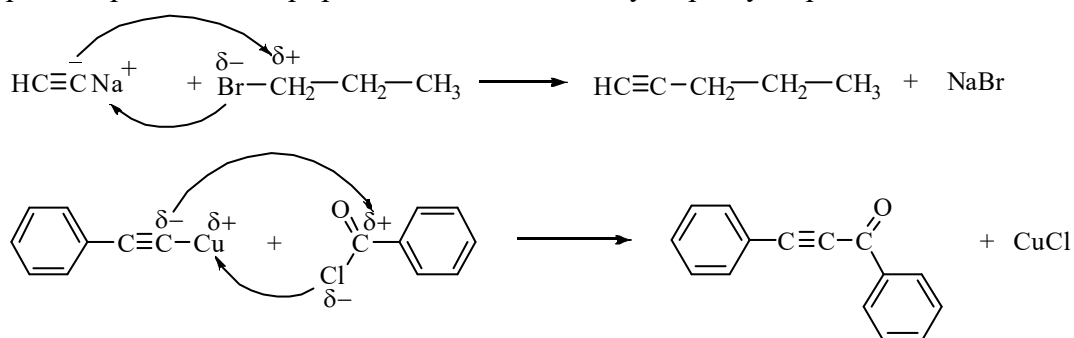
Ацетилениды лития также можно получить в результате взаимодействия терминальных ацетиленов с бутиллитием.



Терминальные алкины могут образовывать также смешанные ацетилениды-галогениды магния (реактивы Йоичича) по реакции обмена с алкилмагниегалогенидами (реактивами Гриньяра).

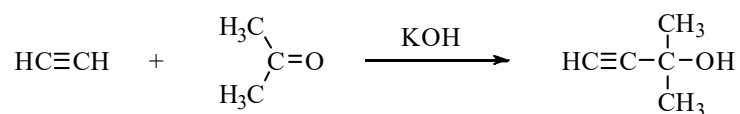


Ацетилениды находят широкое применение в органическом синтезе, они проявляют свойства углерод-центрированных нуклеофилов. При их участии можно осуществлять разнообразные реакции генерирования новых связей углерод-углерод.

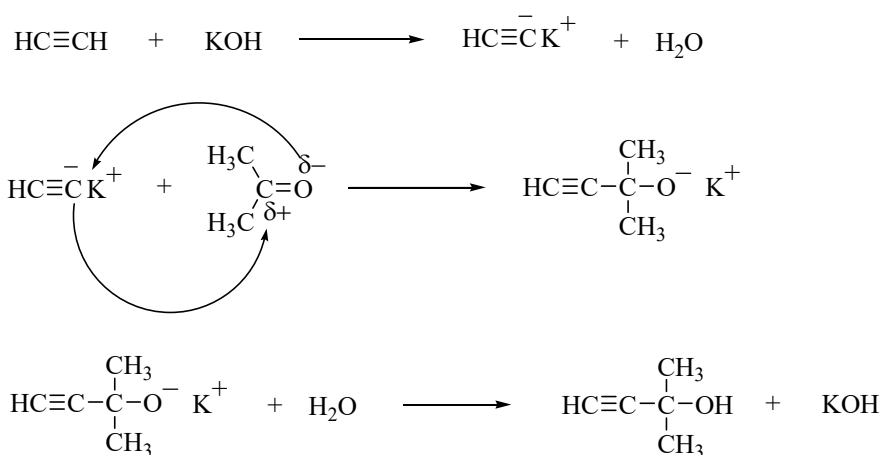


2.2. Реакция Фаворского.

Открытая в 1900 г. Фаворским реакция ацетилена или др. терминальных алкинов с альдегидами и кетонами приводит к получению ацетиленовых (пропаргиловых) спиртов, также называемых спиртами Фаворского.



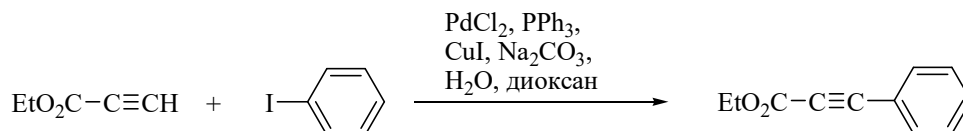
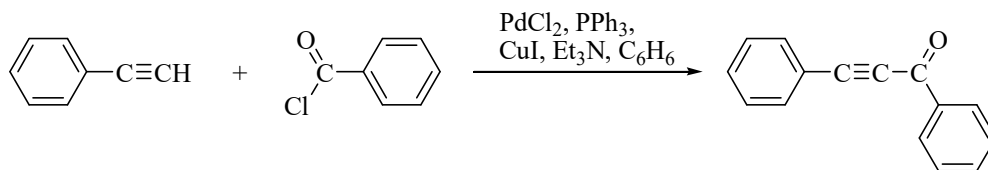
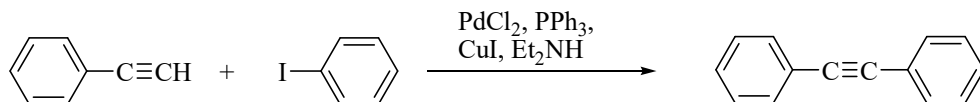
При взаимодействии ацетилена с ацетоном в присутствии гидроксида калия, на первой стадии образуется ацетиленид калия, который реагирует с ацетоном, приводя к соответствующему алкоколяту калия. Протонирование последнего дает соответствующий пропаргиловый спирт по одной связи С–Н ацетилена. Данную реакцию можно продолжить и по второй связи С–Н ацетилена с получением *бис*-пропаргилового спирта.



3. Алкины в реакциях *кросс*-сочетания, катализируемых комплексами палладия.

Реакция Соногаширы.

Катализируемые комплексами палладия и соединениями меди(I) в присутствии оснований реакции терминальных ацетиленов с иодаренами или галогенангидридами аренкарбоновых кислот дают соответствующие продукты *кросс*-сочетания, образующиеся путем формирования новых связей углерод-углерод. Данные реакции открыты японским химиком Соногаширой в 1975 г.



Механизм реакции Соногаширы, включающий в себя палладиевый и медный реакционные циклы, представлен на рис. 4.2. Ключевыми интермедиатами этого превращения являются комплексы палладия, в координационную сферу которых внедряются исходные соединения (алкин и иодарен). В результате *кросс*-сочетание протекает в палладиевом комплексе. После элиминирования продукта реакции из комплекса, катализатор Pd(0) возвращается в реакционный цикл.

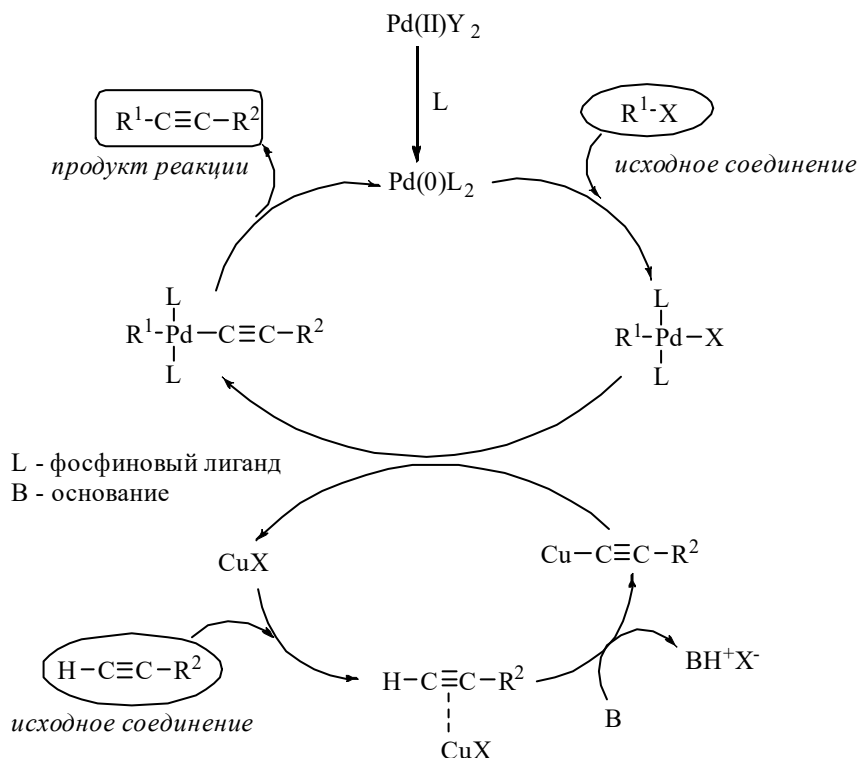
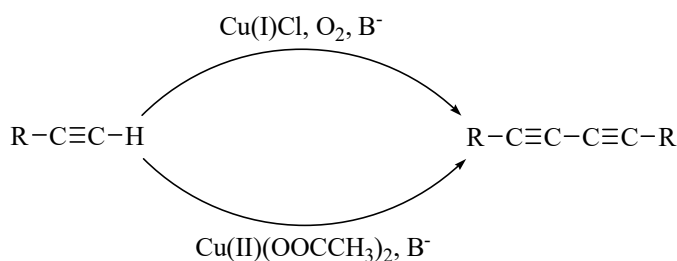


Рисунок 4.2. Механизм реакции Соногаширы.

4. Окисление алкинов.

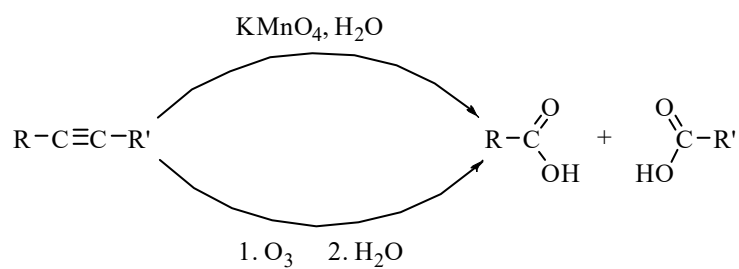
4.1. Окислительное сочетание терминальных алкинов.

Терминальные алкины в основных средах под действием хлорида меди(I) и кислорода или под действием ацетата меди(II) претерпевают окислительную димеризацию с образованием сопряженных диеновых структур. В данной реакции образующиеся ацетилениды окисляются ионами Cu(II) до соответствующих свободных радикалов терминальных алкинов, которые димеризуются.



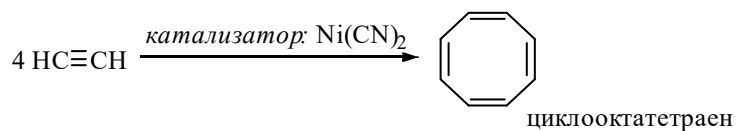
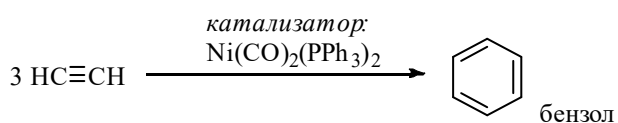
4.2. Окислительная деструкция ацетиленовой связи.

Под действием перманганата калия или озона тройная связь в алкинах подвергается окислительной деструкции до карбоновых кислот.

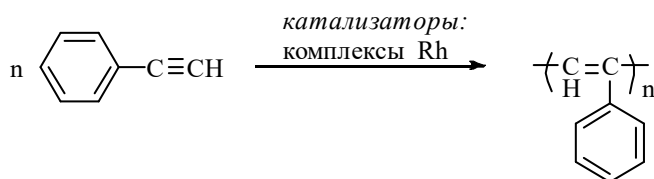


5. Олигомеризация и полимеризация алкинов.

Тримеризация и тетрамеризация ацетилена при катализе различными комплексами никеля с образованием бензола и циклооктатетраена соответственно была открыта немецким химиком Реппе в 1948 г.

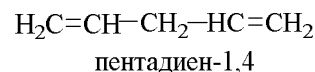
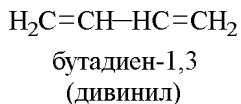
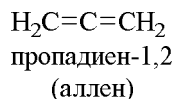


Полимеризация алкинов идет сложнее, чем в случае алкенов. Продукты полимеризации ацетиленов представляют собой сопряженные полиеновые системы, обладающие полупроводниковыми свойствами.



5. Алкадиены

Алкадиены – ненасыщенные углеводороды с общей формулой C_nH_{2n-2} , содержащие две двойные связи углерод-углерод. Различают кумулированные алкадиены (аллены) – двойные связи находятся на одном углеродном атоме (одна за другой), сопряженные алкадиены – двойные связи разделены одной простой связью и изолированные алкадиены – двойные связи разделены двумя и более простыми связями.



5.1. Номенклатура, изомерия и физические свойства алкадиенов

Названия алкадиенов образуют путем замены суффикса «ан» в соответствующих алканах на суффикс «диен» (алкан – алкадиен, пропан – пропадиен, бутан – бутадиен и т. д.), добавляя локанты для положений двойных связей. Для алкадиенов возможна изомерия углеродного скелета и изменение положения двойных связей в углеродной цепи, а также стереоизомерия – E-, Z-изомеры для сопряженных и изолированных диенов, R-, S-изомеры для алленов. Кроме того, им свойственна межклассовая изомерия с алкинами. Физические свойства некоторых алкадиенов представлены в табл. 5.1.

Таблица 5.1. Физические свойства некоторых алкадиенов.

Алкен	Т.пл., °С	Т.кип., °С
Бутадиен-1,3 (дивинил)	-109	-4
2-Метилбутадиен-1,3 (изопрен)	-146	34
Гексадиен-2,4	-45	82
Пропадиен-1,2 (аллен)	-136	-34
Пентадиен-1,4	-148	26

По своим химическим свойствам аллены и изолированные диены подобны алкенам, а сопряженные диены обладают рядом уникальных свойств вследствие электронного строения сопряженной бутадиеновой системы. В связи с этим, в данном разделе рассматриваются строение, способы получения и свойства только сопряженных алкадиенов.

Строение бутадиена-1,3.

Молекула бутадиена-1,3 имеет плоскую геометрию, все четыре атома углерода находятся в sp^2 -гибридизации. Она может существовать в двух конформациях, обозначаемых *s-цис* и *s-транс* (*s* от английского "single" – одинарный, т.е. относительно одинарной простой σ -связи) (рис. 5.1). *s-транс*-Конформация является более стабильной, чем *s-цис*. В молекуле бутадиена все четыре *p*-орбитали, образующие две двойные связи, перекрываются между собой. Т.е. четыре атома углерода бутадиена объединены единым π -электронным облаком. Это явление называется сопряжением π -связей. Делокализацию π -электронов в сопряженной бутадиеновой системе можно изобразить с помощью набора резонансных структур (рис. 5.1.). Такое сопряжение двойных связей приводит к тому, что в молекуле бутадиена-1,3 двойные связи несколько длиннее, чем в этилене, а одинарная связь C^2-C^3 короче, чем в этане.

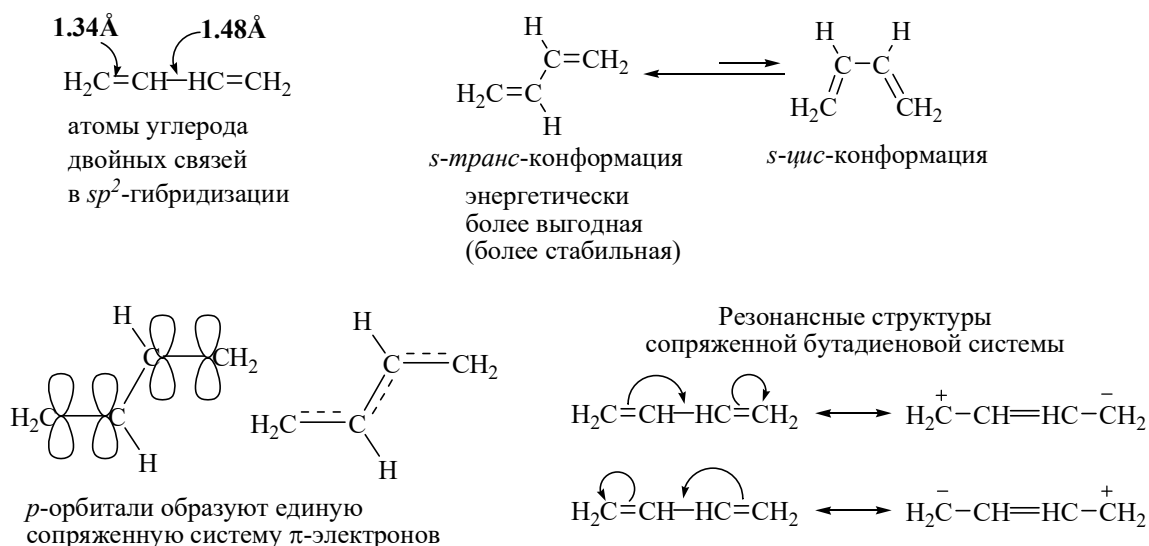
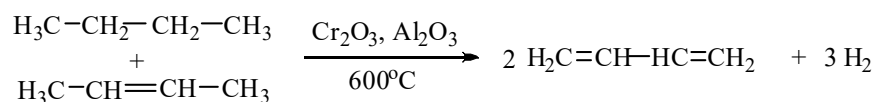


Рисунок 5.1. Строение бутадиена-1,3.

5.2. Способы получения алкадиенов

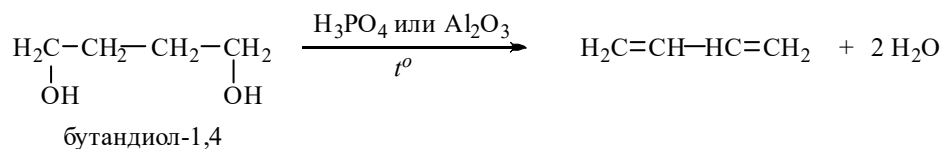
1. Дегидрирование алканов и алкенов.

Промышленный синтез бутадиена-1,3 основан на дегидрировании получаемой при крекинге нефти бутан-бутеновой фракции на алюмохромовых катализаторах.



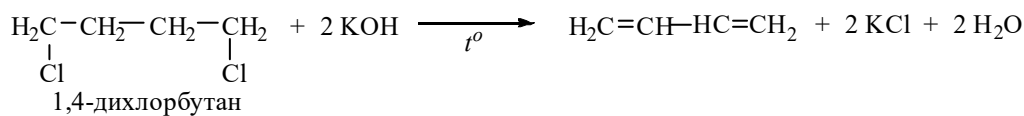
2. Дегидратация алкандиолов.

Путем дидегидратации 1,4-диолов или 1,3-диолов под действием кислотных катализаторов можно получить бутадиен-1,3 и его гомологи.



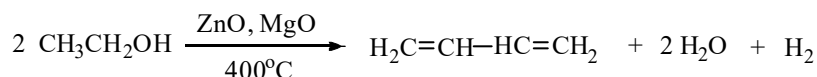
3. Дегидрогалогенирование дигалогеналканов.

Путем дидегидрогалогенирования 1,4-дигалогеналканов в щелочной среде также можно получить бутадиен-1,3 и др. диены.

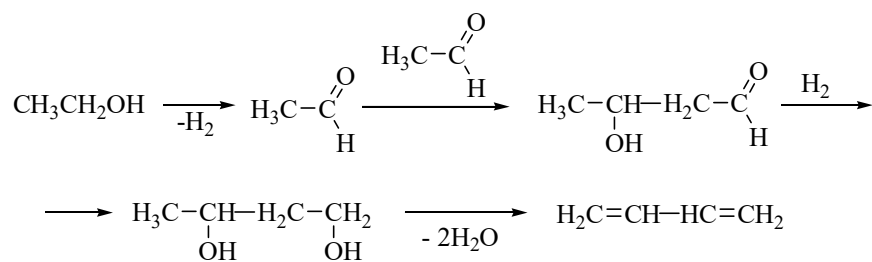


4. Получение бутадиена-1,3 из этанола. Метод Лебедева.

Бутадиен-1,3 синтезируют из этилового спирта на катализаторе на основе оксидов цинка и алюминия при 400–450°C (реакция Лебедева, 1927 г.).



Механизм этой реакции включает в себя стадии дегидрирования этанола, альдольной конденсации этаноля (см. раздел 12.3), гидрирования альдегидной группы и дегидратации.

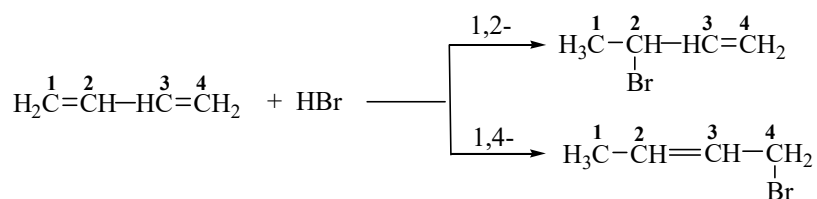


5.3. Химические свойства алкадиенов

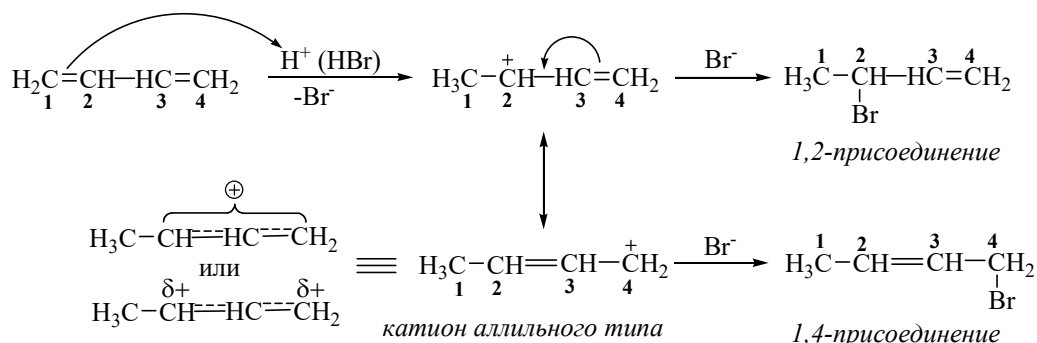
Сопряженным алкадиенам свойственны реакции присоединения разнообразных реагентов по двойным связям углерод-углерод. При этом присоединение может идти по положениям 1,2- и/или 1,4- бутадиеновой системы.

1. Гидрогалогенирование.

Электрофильное присоединение галогеноводородов к 1,3-диенам дает продукты 1,2- и 1,4-присоединения.

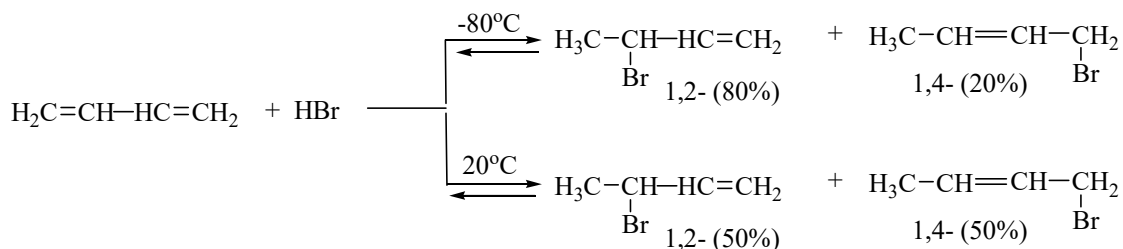


Механизм гидробромирования бутадиена-1,3 включает в себя протонирование терминального атома углерода С1, что дает резонансно-стабилизированный катион аллильного типа, к которому бромид ион может присоединиться по атомам С2 или С4, что приводит к продуктам 1,2- и 1,4-присоединения соответственно.



Зависимость 1,2- и 1,4-присоединения от температуры реакции.

Соотношение продуктов 1,2- и 1,4-присоединения существенно зависит от температуры реакции. Например при гидробромировании бутадиена-1,3 при 20°C продукты 1,2- и 1,4-присоединения образуются в равном соотношении. При снижении температуры до -80°C основным становится продукт 1,2-присоединения.



Это связано с несовпадением для этой реакции термодинамического и кинетического контроля. На рис. 5.2. показана энергетическая диаграмма реакции. Ключевым интермедиатом является аллильный катион, который может присоединить бромид ион по атомам С2 или С4. Энергия (барьер) активации присоединения бромид иона по атому С2

меньше, чем по атому С4. Поэтому продукт 1,2-присоединения является продуктом кинетического контроля, т.е. он образуется быстрее. При низкой температуре -80°C он является главным продуктом реакции. Однако, продукт 1,4-присоединения имеет меньшую энергию, он термодинамически более устойчив и является продуктом термодинамического контроля. При более высокой температуре его доля возрастает, т.к. более высокий барьер активации для 1,4-присоединения уже легче преодолевается. С учетом обратимости всех стадий этого электрофильного присоединения к бутадиену-1,3 при увеличении, как температуры, так и времени реакции в большей степени будет образовываться продукт 1,4-присоединения, как термодинамически более стабильный.

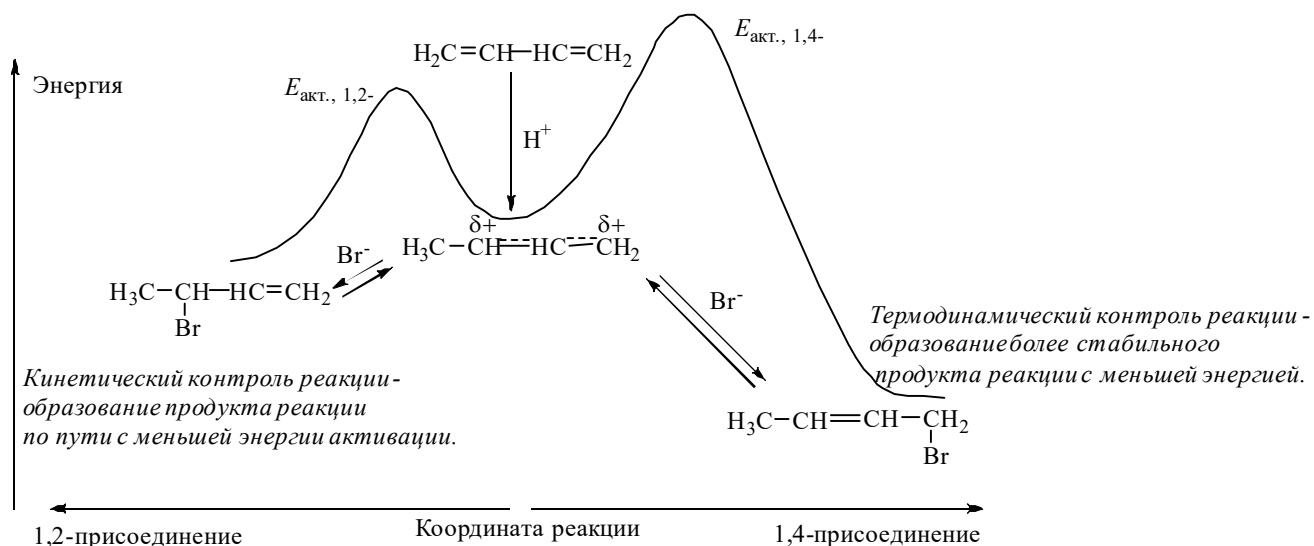
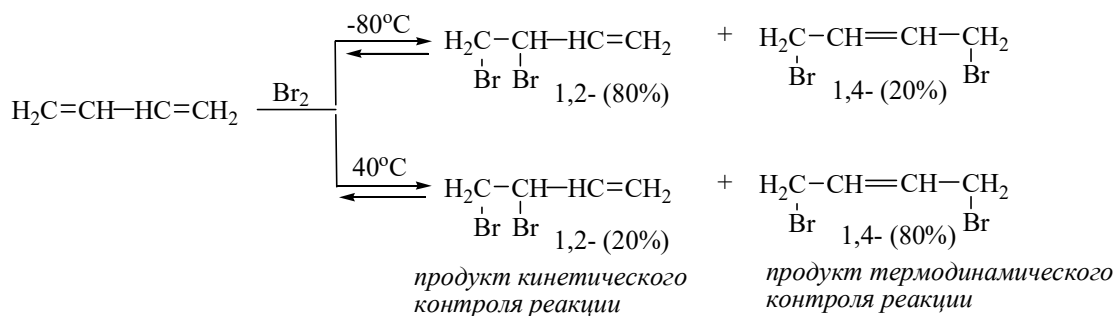


Рисунок 5.2. Термодинамический и кинетический контроль в реакции гидробромирования бутадиена-1,3.

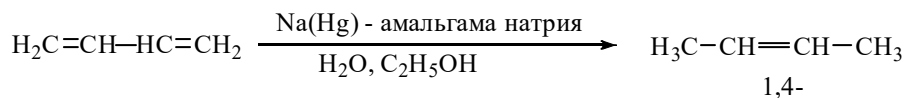
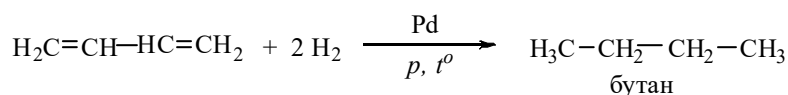
2. Галогенирование.

Бромирование бутадиена-1,3 также дает продукты 1,2- и 1,4-присоединения, имеющие не совпадающий кинетический и термодинамический контроль.



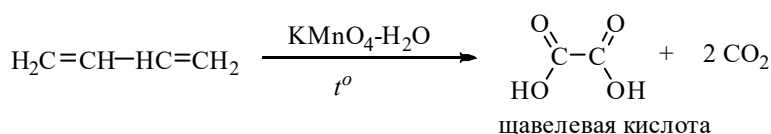
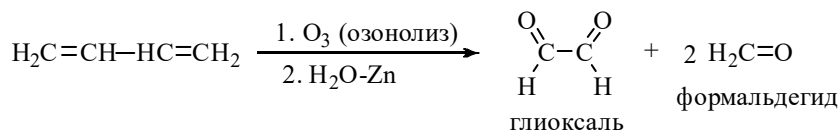
3. Гидрирование.

При каталитическом гидрировании сопряженных диенов в качестве промежуточных продуктов образуются алкены – продукты 1,2- и 1,4-присоединения, которые далее дают алканы в качестве продуктов исчерпывающего восстановления. Восстановление бутадиена-1,4 амальгамой натрия (раствор натрия в ртути) в присутствии водного раствора этанола селективно дает бутен-2.



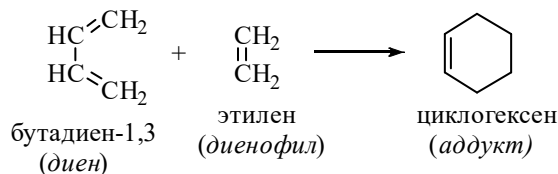
4. Окисление.

Окисление сопряженных диенов протекает также как и для алкенов. Например, озонлиз бутадиена дает глиоксаль (этандиаль) и формальдегид. Деструктивное окисления связей C=C перманганатом калия приводит к щавелевой (этандиовой) кислоте и CO₂.

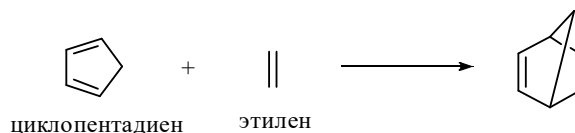
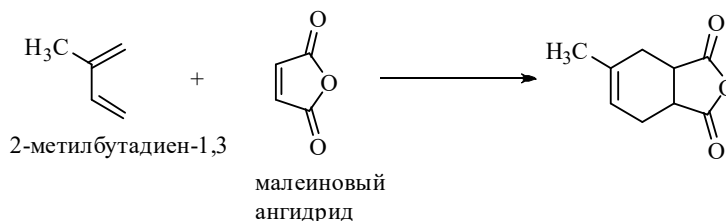
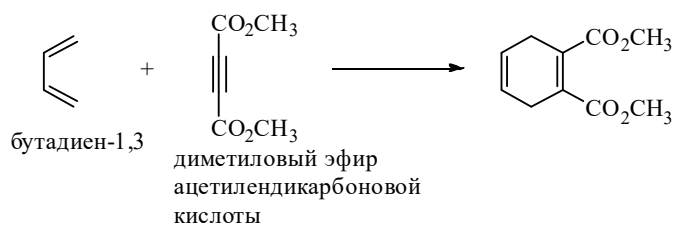


5. Циклоприсоединение. Реакция Дильса-Альдера.

Циклоприсоединение – взаимодействие сопряженных диенов и алкенов, приводящее к формированию циклогексенов, было открыто Дильсом и Альдером в 1928 г. Алкеновая компонента этой реакции называется диенофилом. Это взаимодействие протекает как согласованный процесс, через циклическое промежуточное состояние, в котором идет одновременное образование новых связей и разрыв старых.

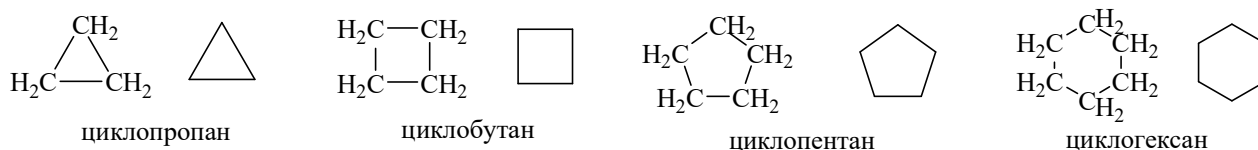


Реакция Дильса-Альдера находит широкое применение для получения сложных циклических соединений, имеющих важное практическое применение, в том числе фармацевтических препаратов.



6. Циклоалканы

Циклоалканы – углеводороды с общей формулой C_nH_{2n} , где $n \geq 3$, в которых атомы углерода образуют замкнутую цепь, называемую циклом, и содержащие простые σ -связи углерод-углерод и углерод-водород. Такие циклоалканы как метилциклопентан и метилциклогексан встречаются в нефти.



6.1. Номенклатура, изомерия, физические свойства и конформационное строение циклоалканов

Названия циклоалканов образуются из названия соответствующего алкана с прибавлением приставки цикло-, например, циклопропан, циклобутан, циклооктан и т.п. Замещенные циклоалканы называют, указывая положение заместителей в цикле, их число и название (см. рис. 6.1). Для циклоалканов характерна изомерия углеродного скелета, межклассовая изомерия с алкенами и пространственная изомерия, связанная с различным расположением заместителей при разных атомах углерода цикла. Физические свойства некоторых циклоалканов представлены в табл. 6.1.

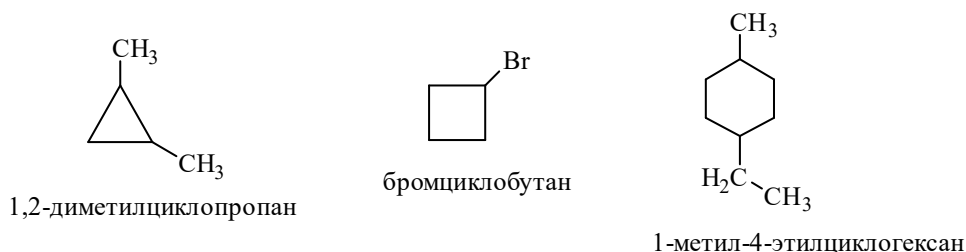


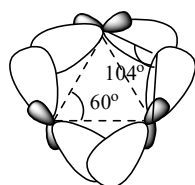
Рисунок 6.1. Примеры структур и названий циклоалканов.

Таблица 6.1. Физические свойства некоторых циклоалканов.

Циклоалкан	Т.пл., °С	Т.кип., °С
Циклопропан	-127	-33
Циклобутан	-80	13
Циклопентан	-94	49
Циклогексан	6.5	81

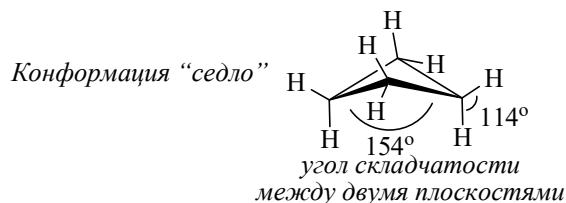
Циклоалканы существуют в виде различных конформеров – структурных форм молекулы, переходящих друг в друга в результате вращения вокруг простых σ -связей.

Циклопропан представляет собой плоскую молекулу. Вследствие сильного отталкивания электронов связей С–С, электронная плотность этих связей расположена не на прямой линии, соединяющей атомы углерода, а под углом к ней. Такие σ -связи в циклопропане называют «банановыми», т. е. изогнутыми, и относят к очень напряженным связям с внутренним углом между орбиталями образующими связь 104° . Атомы углерода циклопропана имеют не чистую sp^3 -гибридизацию, а частичную sp^2 -гибридизацию, как для π -связей алкенов.

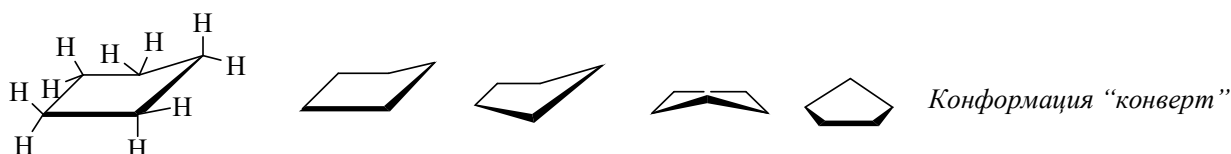


"банановые" (τ) - связи,
не чистая sp^3 -гибридизация,
связь частично π -типа

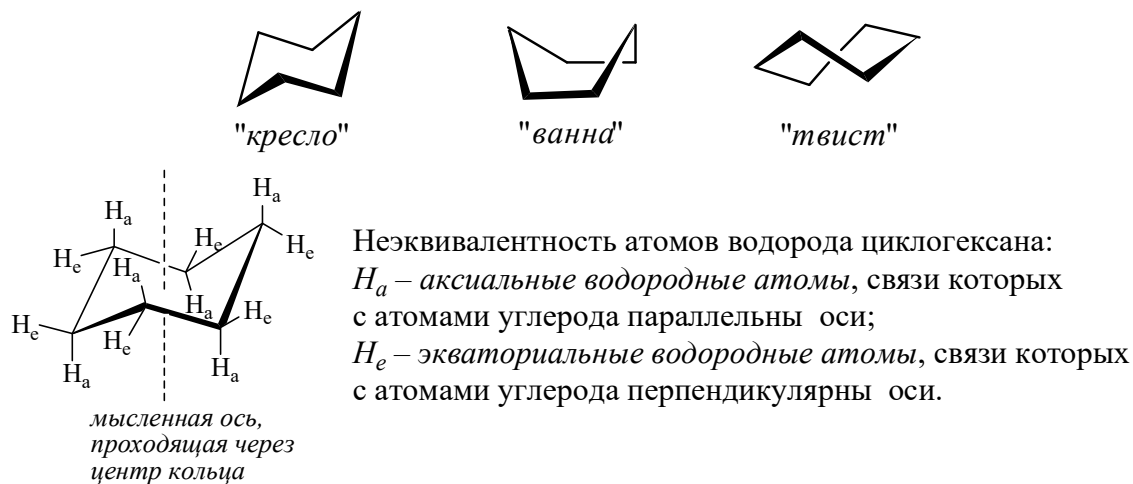
Циклобутан – не плоская молекула, существующая в конформации «седло» с углом складчатости между плоскостями 154° .



Циклопентан также имеет неплоское строение. Один из пяти атомов углерода цикла отклоняется от плоскости, образуя конформацию «конверт».



Для замещенных циклогексанов возможны конформации «кресла», «ванны» и «твист». Для самого циклогексана конформация «кресла» является самой стабильной. Другие циклогексаны, в зависимости от имеющихся в них заместителей, могут существовать и в конформациях «ванна» или «твист». В конформации «кресла» атомы водорода являются структурно неэквивалентными, их разделяют на аксиальные и экваториальные.



6.2. Способы получения циклоалканов

1. Синтез из дигалогеналканов.

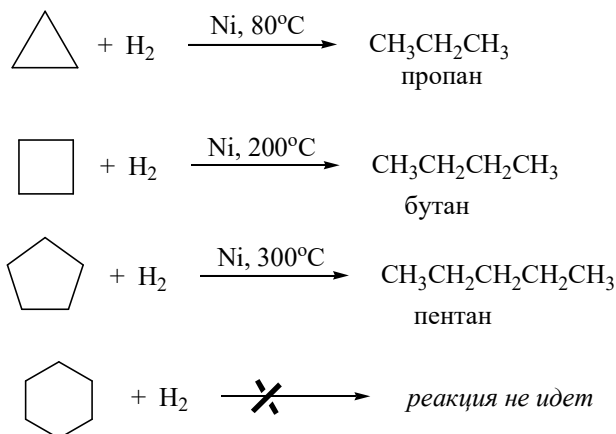
Исторически одним из первых способов синтеза циклоалканов была реакция отщепления двух атомов галогена от терминальных дигалогеналканов в присутствии металлов, как внутримолекулярный вариант реакции Вюрца (см. раздел 2.3). Одним из наиболее удачных вариантов этого метода является использование цинковой пыли в растворе этанола. Кроме того, можно использовать магний или амальгаму лития.

6.3. Химические свойства циклоалканов

Вследствие напряжения в циклах малого размера, для циклопропана и циклобутана характерны реакции раскрытия циклической системы. Такие циклопропаны обладают высокой реакционной способностью.

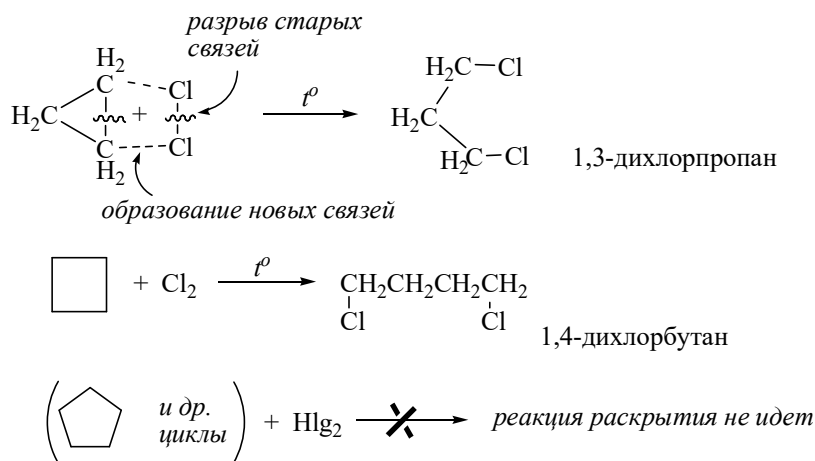
1. Гидрирование.

В условиях каталитического гидрирования циклопропан, циклобутан и циклопентан раскрываются с образованием соответствующих линейных алканов. Для осуществления этой реакции при переходе от циклопропана к циклопентану требуются все более жесткие условия (более высокая температура), что отражает повышение в этом ряду устойчивости данных циклов.



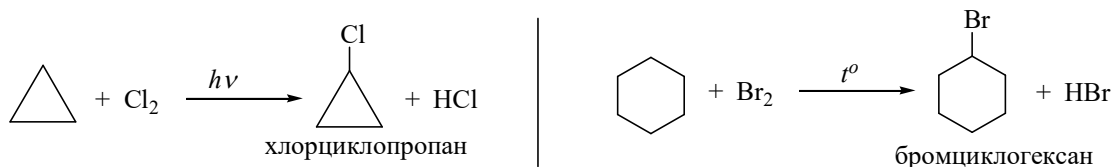
2. Галогенирование с раскрытием цикла.

Электрофильное присоединение галогенов к циклопропану и циклобутану протекает с раскрытием цикла с образованием соответствующих терминальных дигалогеналканов.



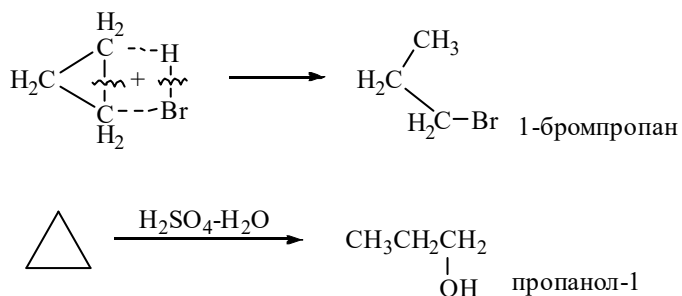
3. Свободнорадикальное галогенирование (замещение), как в алканах.

Для циклоалканов характерны реакции замещения, которые протекают в тех же условиях, что и реакции для алканов по свободнорадикальному механизму (см. раздел 2.3).

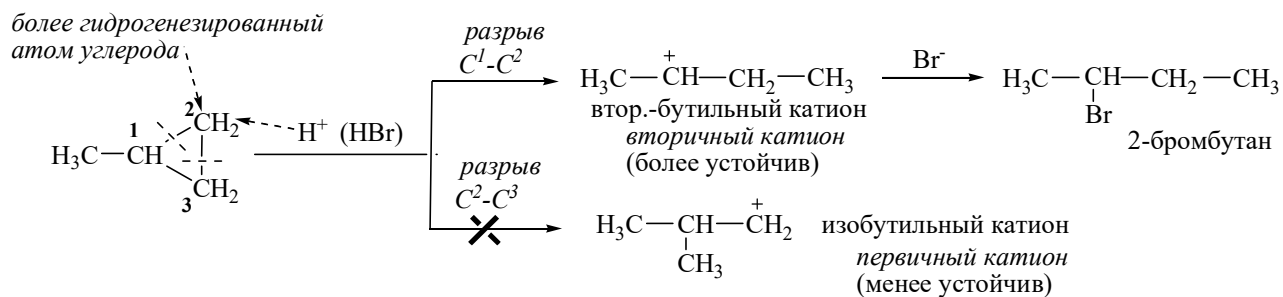


4. Реакции циклопропана с кислотами.

При взаимодействии с различными кислотами, например, с HBr или H₂SO₄, циклопропан претерпевает раскрытие цикла, приводя к 1-бромпропану и пропанолу-1 соответственно.

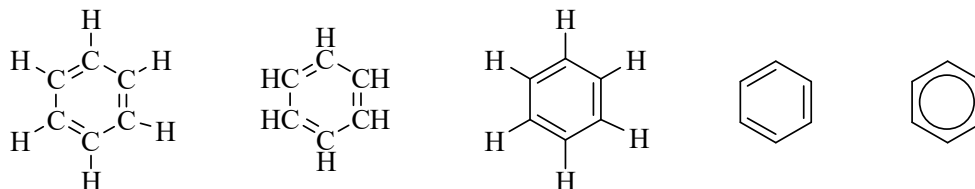


Данное электрофильное присоединение кислот к замещенным циклопропанам происходит по правилу Марковникова через промежуточное генерирование наиболее стабильного карбокатиона.



7. Арены – производные бензола

Ароматические углеводороды (арены) – циклические соединения, в молекулах которых содержится шестичленное кольцо с тремя сопряженными двойными связями углерод-углерод (бензольное кольцо). Общая формула гомологического ряда аренов C_nH_{2n-6} . Родоначальник ряда – бензол C_6H_6 , правильная структура которого предложена химиком Кекуле в 1865 г. Строение бензола можно представить различными структурными формулами, как показано ниже:



Ароматические соединения выделяются из многих растительных источников (масел, камедей, бальзамов, ладанов). В промышленном масштабе бензол и его производные получают в процессах нефтехимического синтеза.

7.1. Номенклатура, изомерия и физические свойства аренов. Электронное строение молекулы бензола

Арены можно рассматривать как продукты замещения атомов водорода в молекуле бензола различными атомами и группами. Названия аренов образуют, указывая заместители, их количество и положение и добавляя к слову бензол (рис. 7.1). Для ди- и более замещенных аренов возможна изомерия положения заместителей в бензольном ядре. Положение двух заместителей в бензольном кольце можно обозначать, как *орто*-, *мета*- и *пара*-замещение (рис. 7.1). Физические свойства некоторых аренов представлены в табл. 7.1.

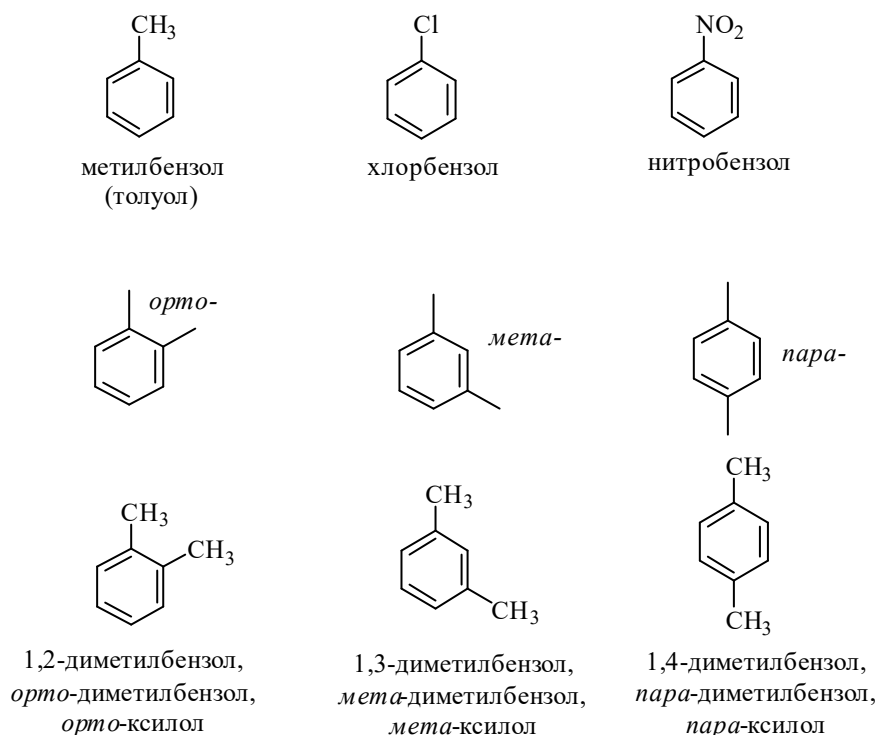


Рисунок 7.1. Примеры структур и названий аренов.

Таблица 7.1. Физические свойства некоторых аренов.

Арен	Т.пл., °С	Т.кип., °С
Бензол	5.5	80
Толуол (метилбензол)	-95	111
<i>Орто</i> -ксилол (1,2-диметилбензол)	-25	144
<i>Мета</i> -ксилол (1,3-диметилбензол)	-48	139
<i>Пара</i> -ксилол (1,4-диметилбензол)	13	138

Электронное строение молекулы бензола.

Атомы углерода в бензоле имеют sp^2 -гибридизацию. σ -Связи С–С и С–Н в структуре бензола образованы sp^2 -гибридными орбиталями атомов углерода (рис. 7.2). Вследствие чередования простых и двойных связей в бензоле, p -орбитали всех шести sp^2 -гибридных атомов углерода перекрываются между собой и создают единую π -электронную систему бензола, имеющую шесть π -электронов. Углеродный остов молекулы бензола представляет собой правильный шестиугольник, в котором все связи С–С равнозначны, они имеют одинаковую длину.

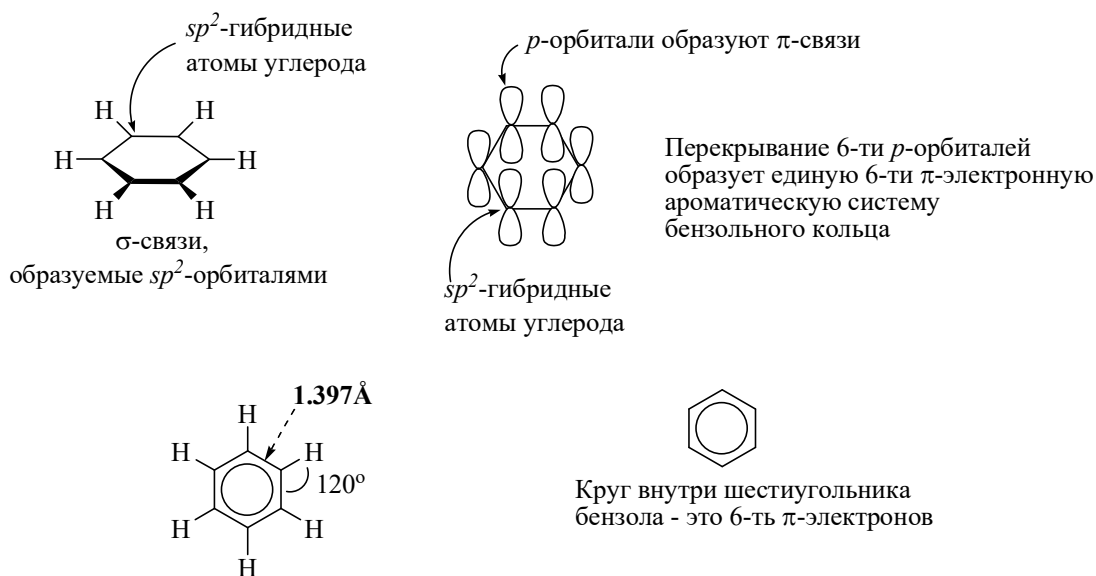


Рисунок 7.2. Электронное строение молекулы бензола.

Экспериментальные термодимические данные показывают высокую стабильность бензола. Так, при гидрировании циклогексена выделяется 120.5 кДж/моль (28.8 ккал/моль) (рис. 7.3). Тогда можно ожидать, что при гидрировании гипотетического сопряженного циклогексатриена-1,3,5 выделится в три раза больше энергии 86.4 ккал/моль . Однако, экспериментальная теплота гидрирования бензола 49.8 ккал/моль , что на 36.6 ккал/моль меньше, чем для гипотетического циклогексатриена. Это означает, что молекула бензола содержит на 36.6 ккал/моль энергии меньше, т.е. бензол стабильнее на эту величину. И эта величина 36.6 ккал/моль является энергией сопряжения двойных связей в бензольном кольце (энергия сопряжения бензола), т.е. образование шести π -электронной системы бензола энергетически очень выгодно.

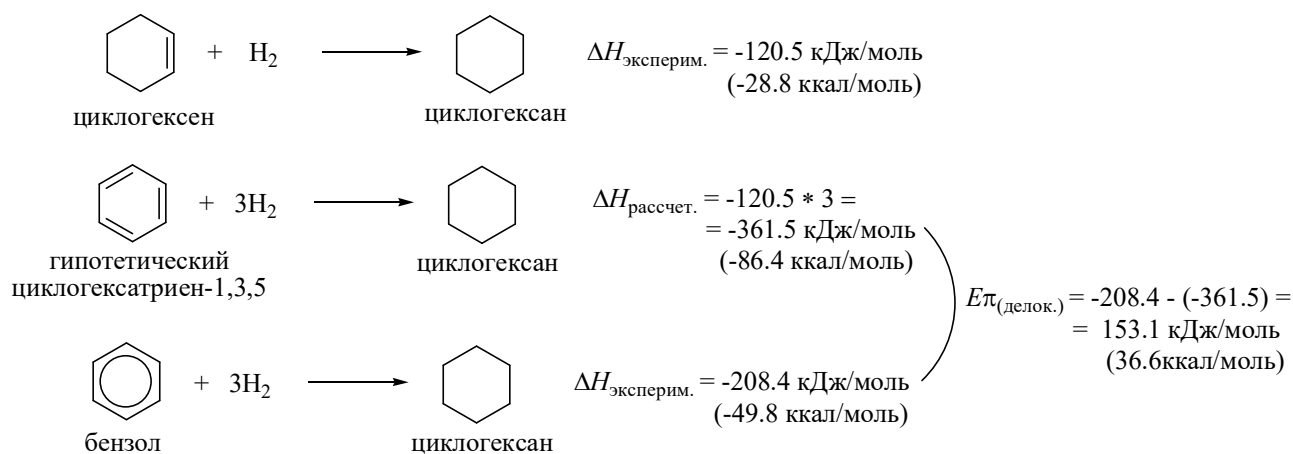
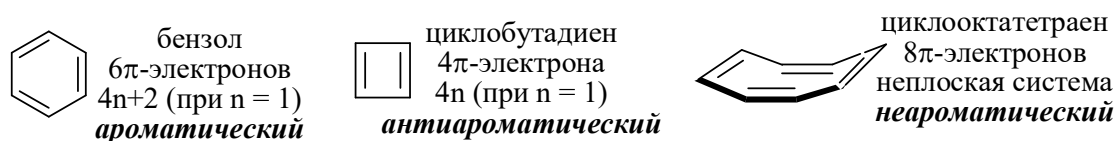


Рисунок 7.3. Теплоты гидрирования циклогексена и бензола. Энергия сопряжения бензола.

Ароматические (бензольные) системы являются очень стабильными и обладают особыми химическими и физическими свойствами. В 1930 г. Хюккель сформулировал **правило ароматичности** на основании квантовой механики и определил в качестве критерия ароматичности количество π -электронов в плоской циклической сопряженной системе. Согласно правилу Хюккеля, **ароматическими** являются циклические, плоские, сопряженные, полиеновые системы, в которых число π -электронов соответствует формуле $(4n+2)$; ($n = 0, 1, 2, 3$ и т.д.), т.е. 2, 6, 10, 14 и т.д. электронов. Например, для бензола 6 π -электронов при $n = 1$.

Если сопряженная циклическая система содержит количество π -электронов, подчиняющееся формуле $4n$ ($n = 0, 1, 2, 3$ и т.д.), т.е. 4, 8, 12 и т.д. электронов, то ее называют **антиароматической**. Отличительной особенностью антиароматических соединений является их относительная неустойчивость. Циклобутadiен (4 π -электрона, при $n = 1$) крайне неустойчив, он зафиксирован лишь при температурах близких к абсолютному нулю.

Системы, не удовлетворяющие данным критериям, являются **неароматическими**. Например, циклооктатетраен (8 π -электронов) имеет неплоское строение.

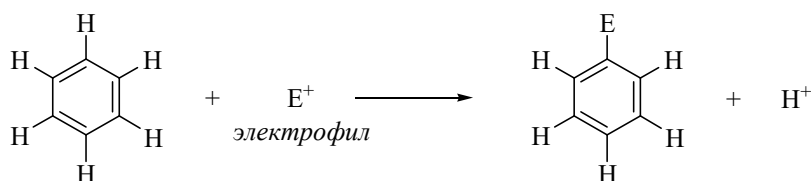


7.2. Химические свойства аренов

Вследствие стабильности шести π -электронной системы бензола, арены вступают в реакции, в которых эта система сохраняется. Основной реакцией ароматических соединений является электрофильное ароматическое замещение.

Реакции электрофильного ароматического замещения (S_EAr) бензола.

При взаимодействии бензола с электрофильным реагентом происходит замещение протона в бензольном кольце на этот электрофильный заместитель.



Механизм этой реакции состоит из следующих стадий. Сначала электрофил E^+ приближается к π -электронной системе бензола и образуется π -комплекс **1**, в котором

электрофил просто присоединился к π -системе, но не образовал химическую связь с конкретным атомом углерода (схема 7.1). Далее электрофил принимает на свою вакантную орбиталь электроны и образует σ -связь С–Е, что приводит к генерированию σ -комплекса, строение которого можно представить несколькими резонансными структурами. Атом углерода бензольного кольца, к которому присоединилась частица E^+ , регибридируется из sp^2 - в sp^3 -состояние. На этой стадии разрушается стабильная шести π -электронная бензольная система. Затем протекает элиминирование протона от σ -комплекса, также через соответствующий π -комплекс **2**. На этой стадии шести π -электронная ароматическая система образуется вновь и формируется продукт замещения.

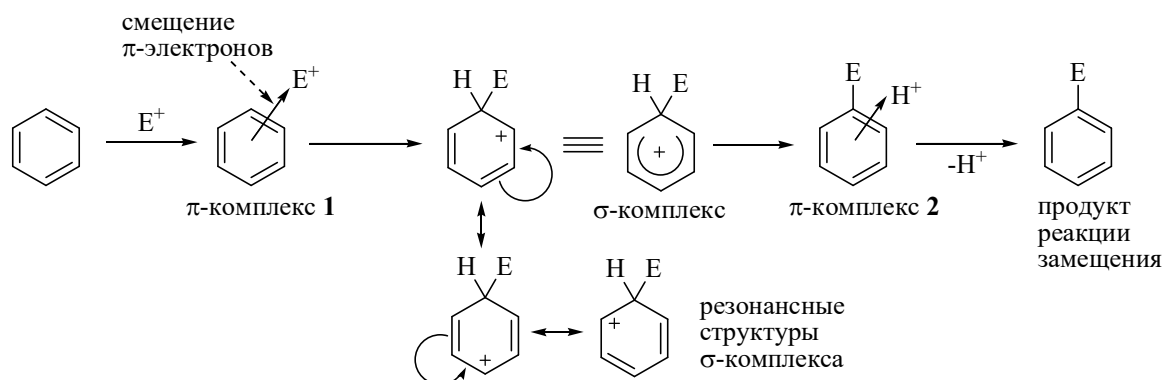


Схема 7.1. Механизм электрофильного ароматического замещения бензола.

На рисунке 7.3 представлена энергетическая диаграмма электрофильного ароматического замещения бензола. Интермедиаты этой реакции – π - и σ -комплексы – располагаются в локальных минимумах на энергетическом профиле реакции, они разделены барьерами активации и переходными состояниями.

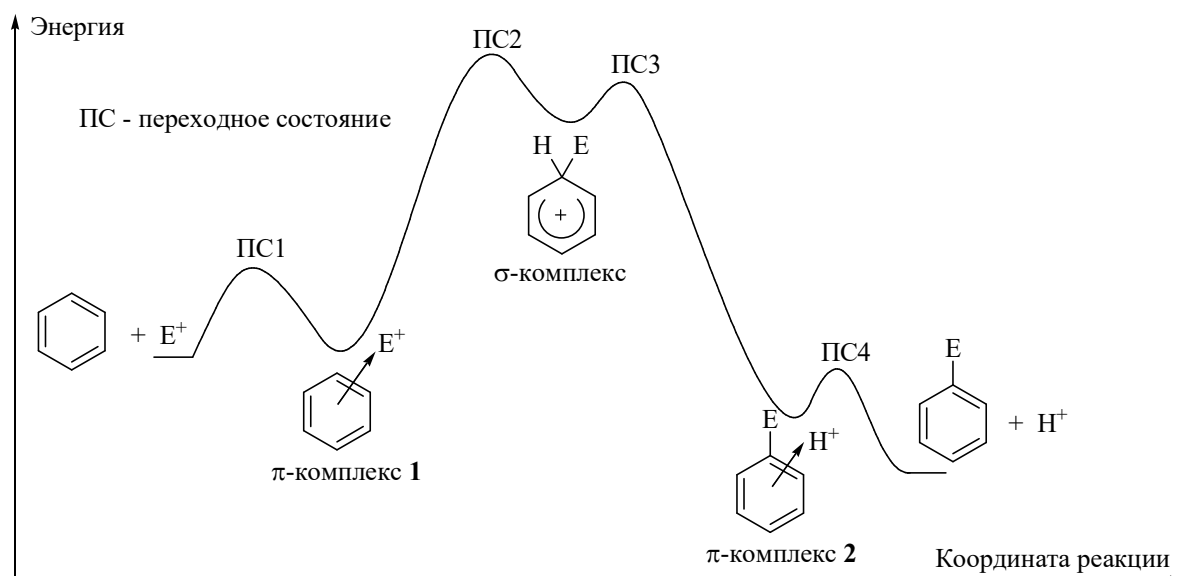
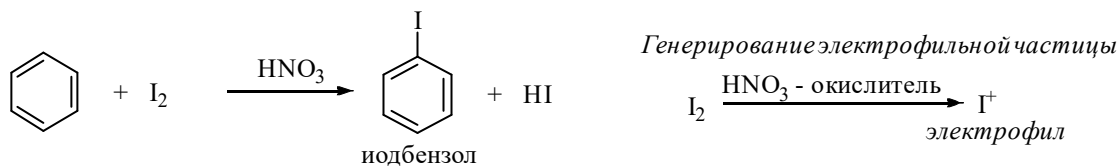
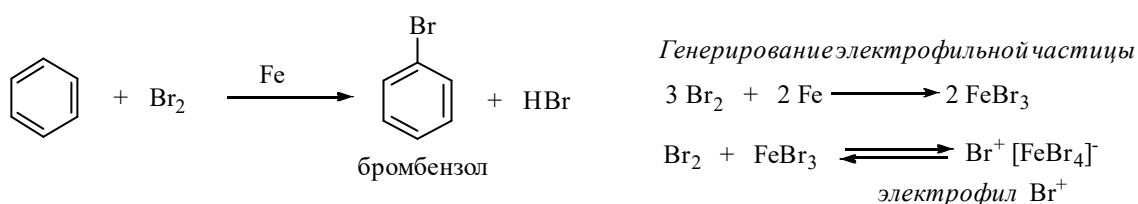
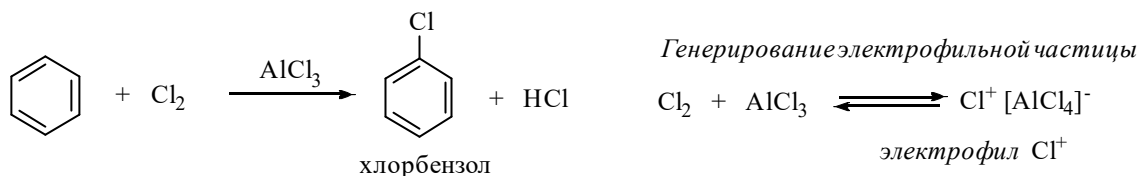


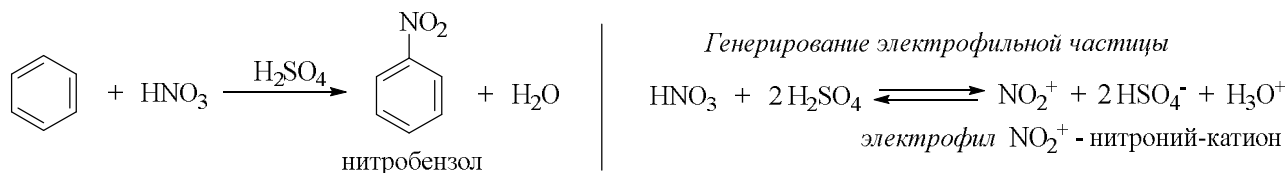
Рисунок 7.3. Энергетическая диаграмма электрофильного ароматического замещения бензола.

Бензол вступает в различные процессы электрофильного замещения.

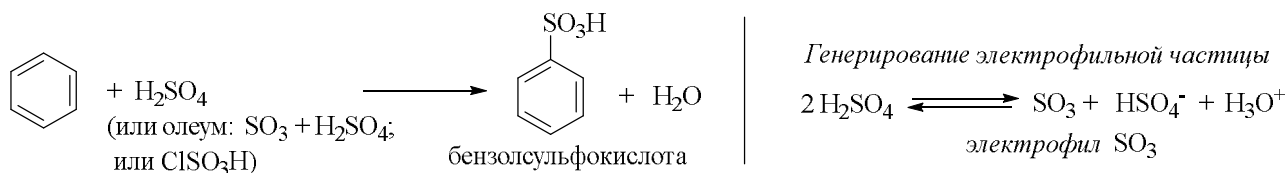
Галогенирование бензола происходит при его взаимодействии с галогенами в условиях катализа кислотами Льюиса $AlCl_3$ для хлорирования, $AlBr_3$ или $FeBr_3$ для бромирования. Галогениды алюминия AlX_3 ($X = Cl, Br$) или другие подобные кислоты Льюиса в реакциях с галогенами X_2 (Cl_2 или Br_2) образуют комплексы $X^+[AlX_4]^-$, которые служат источниками электрофильных частиц X^+ . В случае иодирования для генерирования электрофила I^+ используют окисление молекулярного иода I_2 азотной кислотой или др. реагентами.



Нитрование бензола проводят смесью концентрированных азотной и серной кислот в мольном соотношении 1 : 2, называемой нитрующей смесью, в которой имеет место генерирование электрофильной частицы NO_2^+ – нитроний-катиона.



Сульфирование бензола можно осуществить концентрированной серной кислотой, олеумом или хлорсульфоновой кислотой $ClSO_3H$.



Электрофильной частицей в этой реакции является оксид серы(VI) SO_3 , который взаимодействует с бензолом.

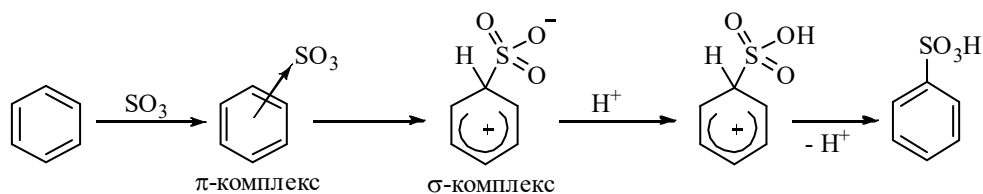
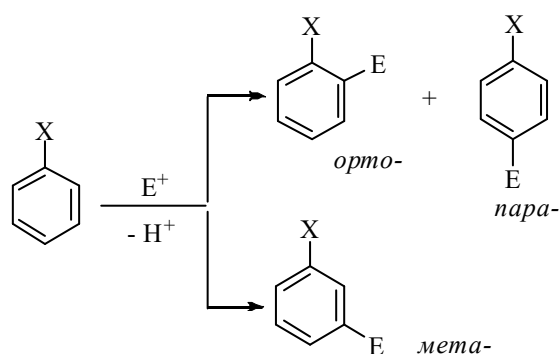


Таблица 7.2. Ориентирующее влияние заместителей в бензольном кольце в реакциях электрофильного ароматического замещения.



Группы X орто-, пара-ориентанты		Группы X мета-ориентанты
Активирующие ароматическое кольцо (реагируют легче и быстрее, чем бензол)	Дезактивирующие ароматическое кольцо (реагируют труднее и дольше, чем бензол)	Дезактивирующие ароматическое кольцо
Электронодоноры	Слабые электроноакцепторы	Сильные электроноакцепторы
-Alk (CH ₃ , CH ₂ CH ₃) -OH, -OAlk -NH ₂ , NHR, NR ₂ -NH-C(=O)-R -Ph (C ₆ H ₅)	-Hlg (F, Cl, Br, I) -CH ₂ Hlg -CH ₂ COOH -CH=CH-NO ₂	-NO ₂ -NR ₃ ⁺ -CN -C(=O)-R, -CHO -C(=O)OH, -C(=O)OR, -C(=O)X, -SO ₃ H, -SO ₂ R, -CF ₃

Рассмотрим подробно на отдельных примерах реакций причины такого ориентирующего влияния заместителей.

Бромирование толуола дает смесь *орто*-, *мета*- и *пара*-бромтолуолов (схема 7.2). В наибольшем количестве получаются *орто*- и *пара*-изомеры с незначительным количеством *мета*-изомера. Анализ резонансных структур σ -комплексов, генерируемых при атаке электрофила Br⁺ в *орто*-, *мета*- и *пара*-положения толуола, показывает, что наиболее стабильными являются σ -комплексы, в которых положительный заряд в бензольном кольце локализован на атоме углерода, несущем метильную группу (выделены в рамку на схеме 7.4). Т.к. метильный заместитель обладает индуктивными электронодонорными свойствами (см. раздел 1.5), он поставяет электронную плотность в кольцо, то это будет способствовать стабилизации положительного заряда за счет частичной делокализации положительного заряда на метильную группу. Такие стабильные σ -комплексы образуются в случае только *орто*- и *пара*-замещения, что и приводит к основным продуктам этой реакции.

Аналогичным образом нитрование анизола (метоксибензола) приводит к продуктам *орто*- и *пара*-замещения, вследствие протекания реакции через образование наиболее стабильных σ -комплексов (выделены в рамку на схеме 7.3). Метокси-группа проявляет мезомерный электронодонорный эффект (см. раздел 1.5) и существенно способствует делокализации положительного заряда на себя.

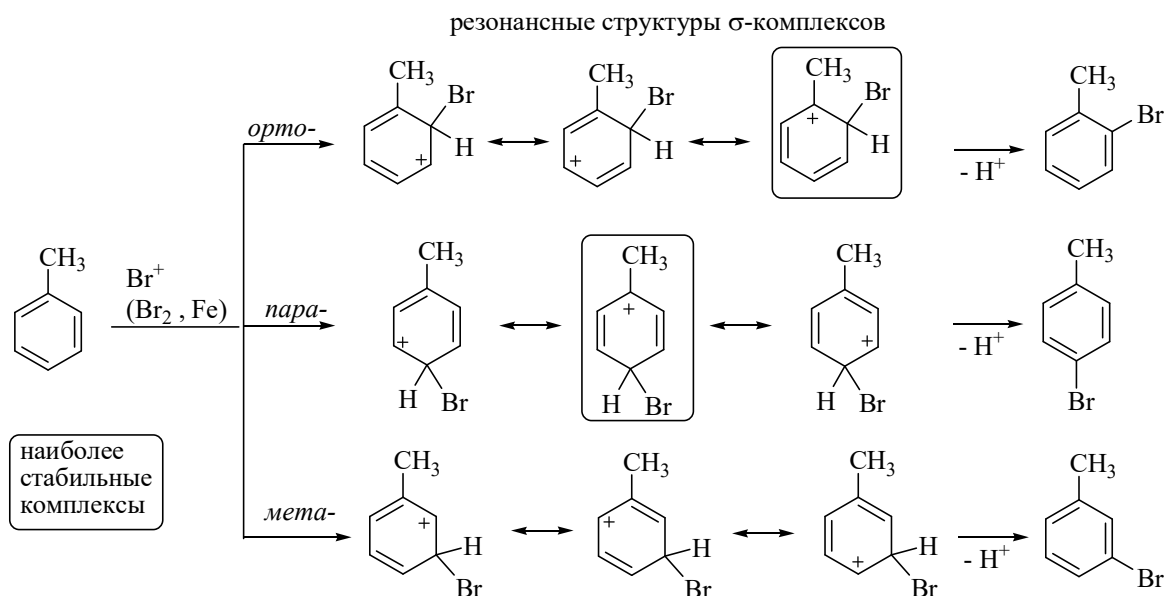
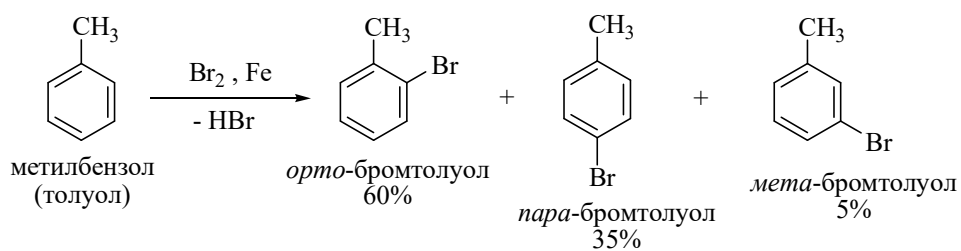


Схема 7.2. Бромирование толуола, пример орто-, пара-ориентации.

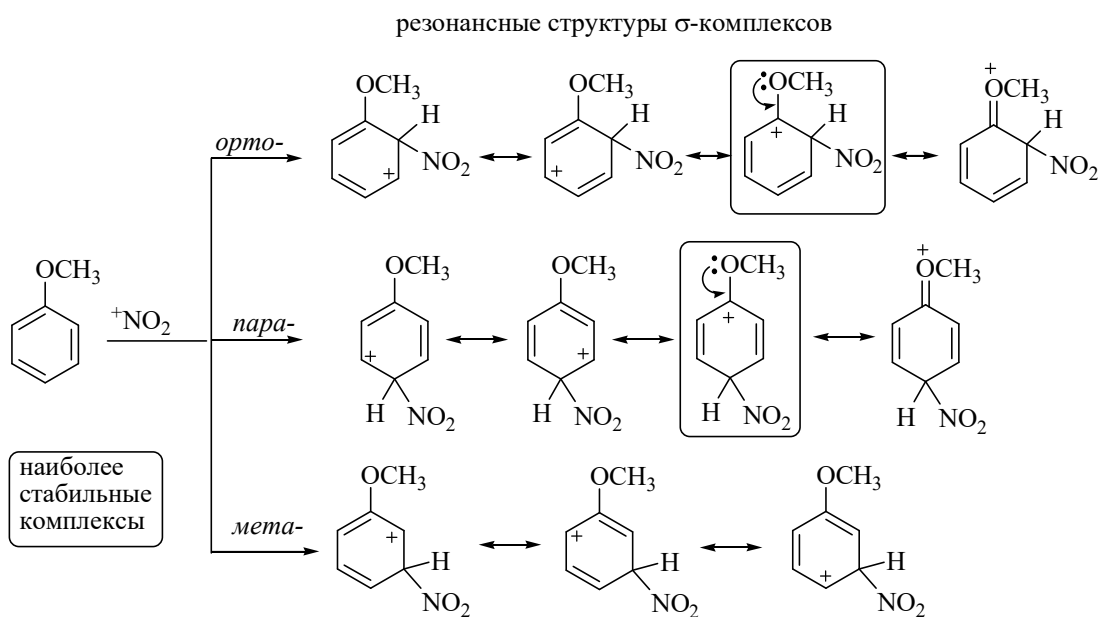


Схема 7.3. Нитрование анизол, пример орто-, пара-ориентации

В противоположность предыдущим примерам (схемы 7.2 и 7.3), нитрование нитробензола дает только *мета*-динитробензол (схема 7.4). Нитро-группа, как сильный электроноакцептор, дестабилизирует все *орто*-, *мета*- и *пара*- σ -комплексы. Но наиболее неустойчивыми являются σ -комплексы *орто*- и *пара*-замещений, т.к. в резонансных структурах этих комплексов положительный заряд локализован на атоме углерода несущем нитро-группу, что энергетически очень не выгодно. Из всех возможных σ -комплексов, *мета*-замещение является наименее невыгодным, поэтому данная реакция идет исключительно в этом направлении.

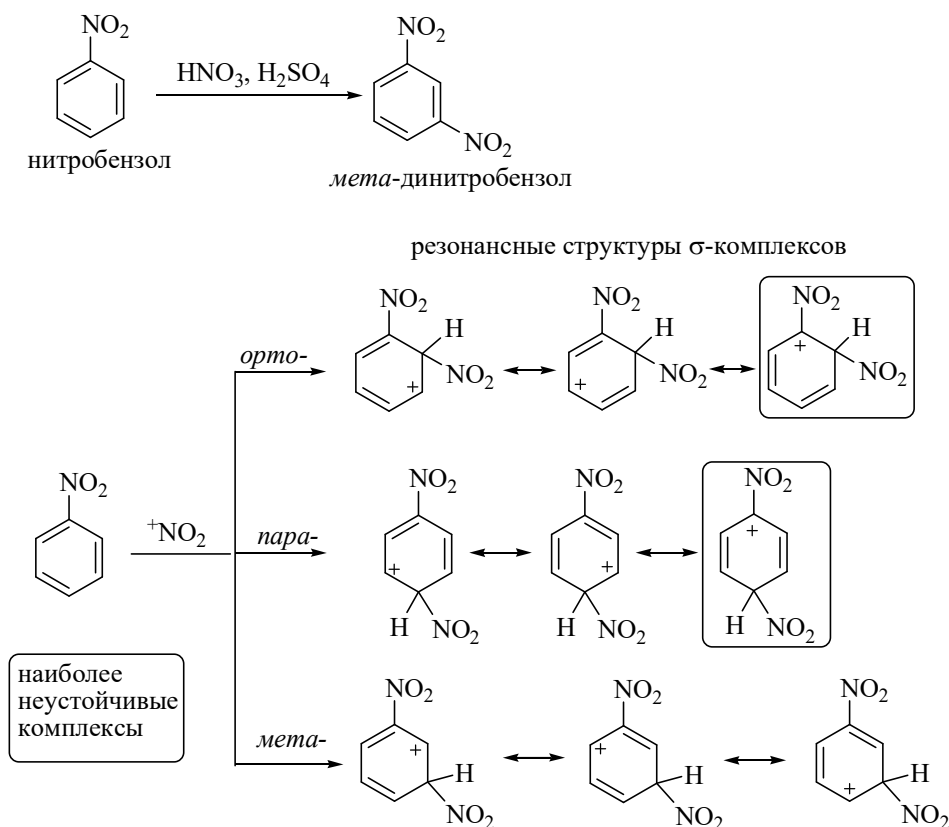
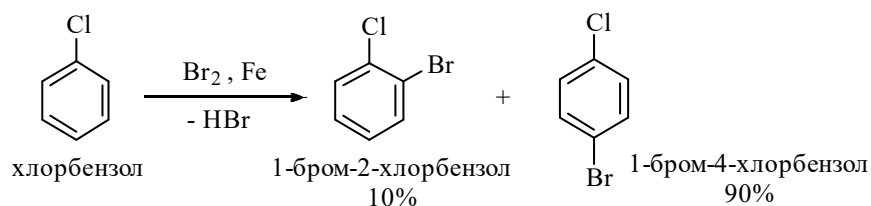


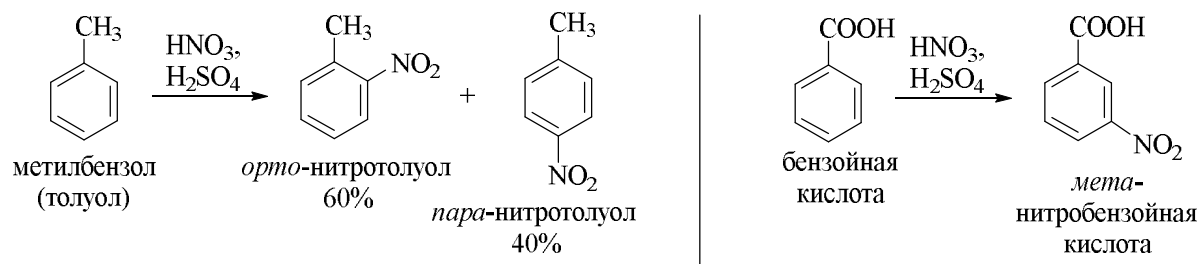
Схема 7.4. Нитрование нитробензола, пример *мета*-ориентации.

Ниже представлены примеры разнообразных реакций электрофильного ароматического замещения иллюстрирующие *орто*-, *пара*- или *мета*-ориентирующее влияние заместителей (см. табл. 7.2) на направление реакции.

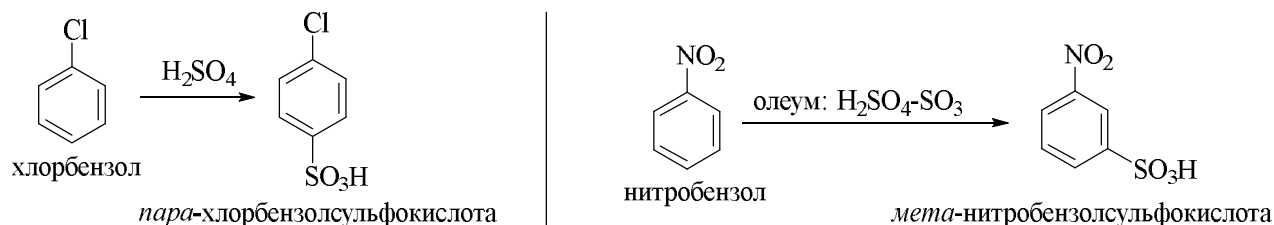
Галогенирование.



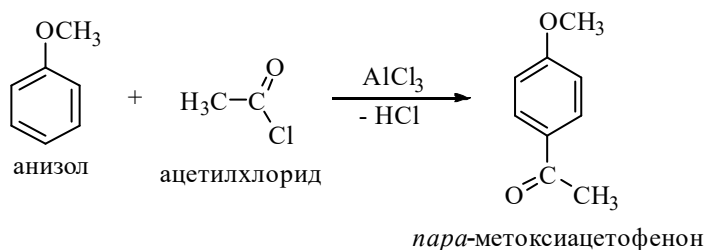
Нитрование.



Сульфирование.



Ацилирование.

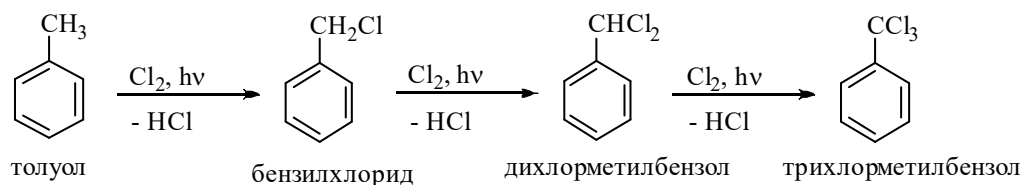


Другие отличные от S_EAr реакции аренов.

Ароматические производные вступают и в другие отличные от электрофильного замещения (S_EAr) реакции.

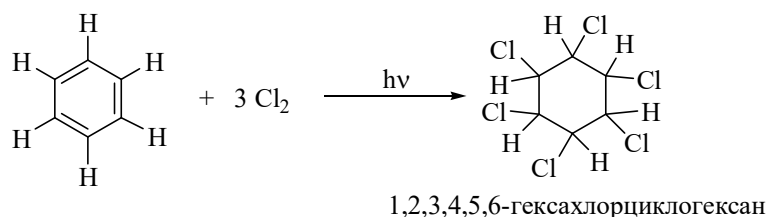
1. Свободнорадикальное галогенирование боковой цепи.

Аналогично алканам (см. раздел 2.3) можно осуществить свободнорадикальное галогенирование алкильной боковой цепи аренов. Например, хлорирование толуола последовательно дает продукты моно-, ди- и три-замещения по метильной группе.



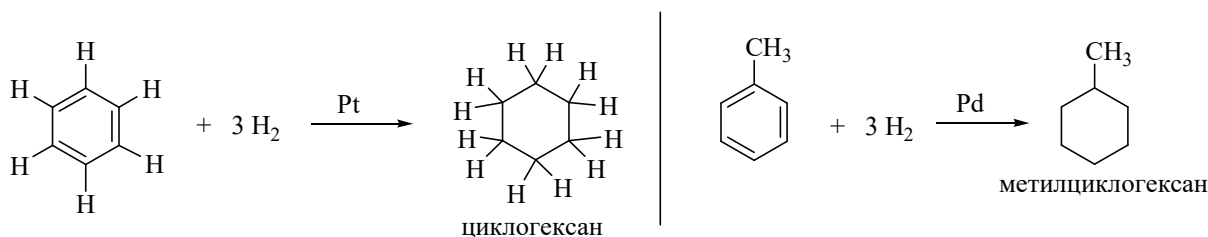
2. Свободно радикальное присоединение хлора к бензолу.

Под действием ультрафиолетового облучения бензол вступает в реакцию свободнорадикального присоединения хлором по связям $\text{C}=\text{C}$ с образованием 1,2,3,4,5,6-гексахлорциклогексана.



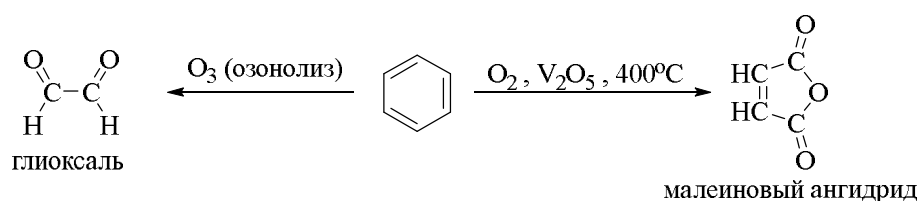
3. Гидрирование ароматического кольца.

Бензол и его гомологи подвергаются каталитическому гидрированию с получением производных циклогексана.



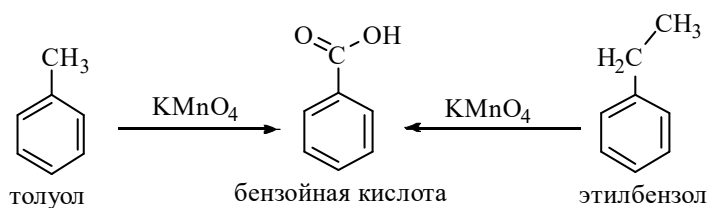
4. Окисление ароматического кольца.

Окисление молекулы бензола озонем дает три молекулы этандиоля (глиоксала) (см. озонлиз алкенов в разделе 3.3). Бензол окисляется кислородом воздуха в присутствии оксида ванадия в качестве катализатора с образованием малеинового ангидрида (ангидрида малеиновой кислоты), являющимся важным соединением для промышленного синтеза полиэфиров.



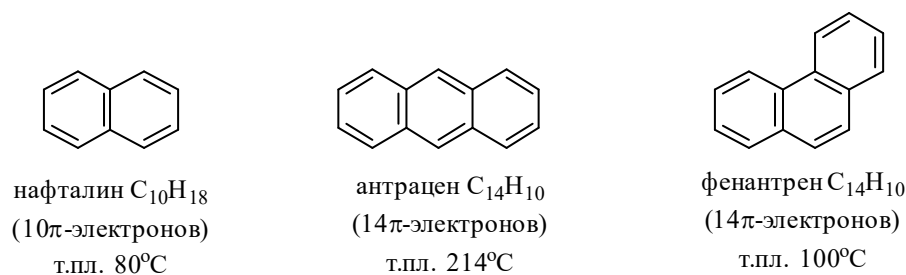
5. Окисление боковой цепи аренов.

Под действием бихромата натрия Na₂Cr₂O₇ в кислой среде, оксида хрома(VI) CrO₃ в уксусной кислоте или перманганата калия KMnO₄ можно осуществить окисление алкильной боковой цепи аренов до карбоксильной группы. Такому окислению подвергаются арены, имеющие в бензильном (ближайшем к ароматическому кольцу) положении хотя бы один атом водорода, т.е. окисляются метильные, первичные и вторичные алкильные радикалы, третичные – не окисляются.



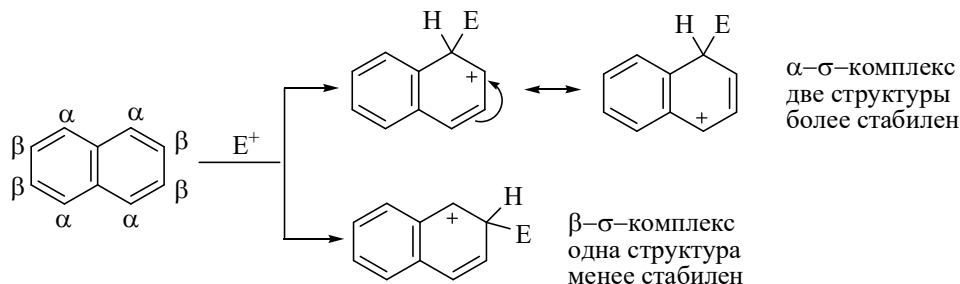
7.3. Конденсированные ароматические соединения

Конденсированные ароматические соединения представляют собой структуры с несколькими сочлененными бензольными кольцами: нафталин, антрацен, фенантрен. По правилу Хюккеля (см. раздел 7.1) они являются ароматическими системами, т.к. содержат (4n+2) π-электронов.

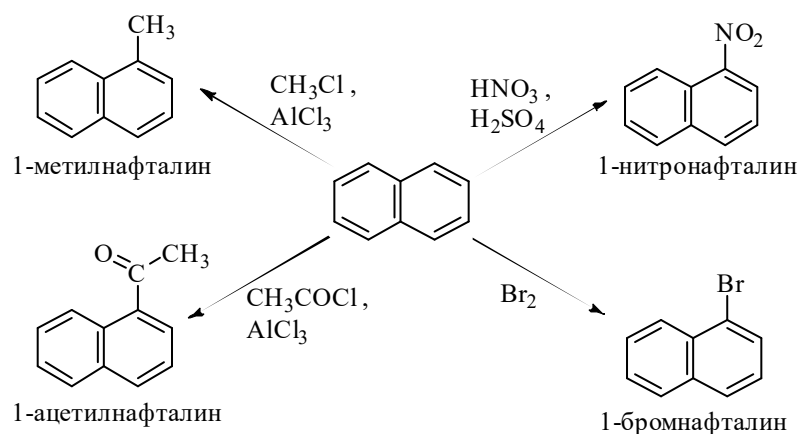


Как и замещенные бензолы, конденсированные арены вступают в реакции электрофильного замещения.

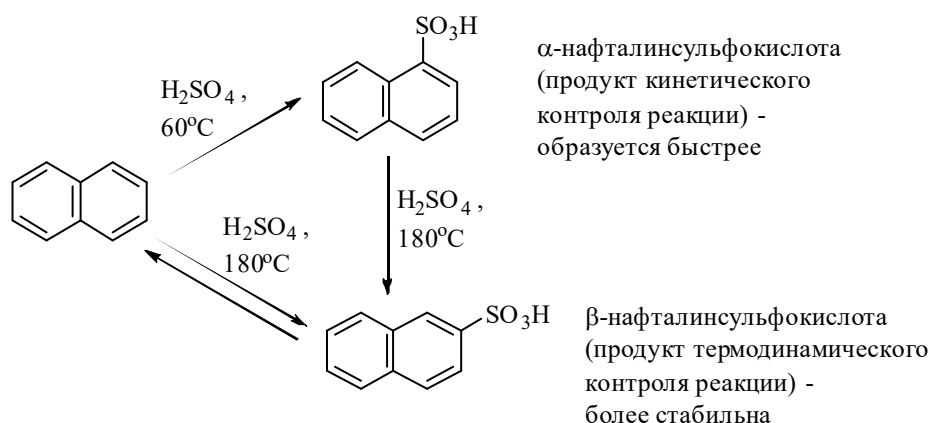
Нафталин дает продукты электрофильного замещения по α -положению, вследствие большей стабильности соответствующих σ -комплексов, по сравнению с комплексами, генерируемыми при присоединении электрофилов в β -положение.



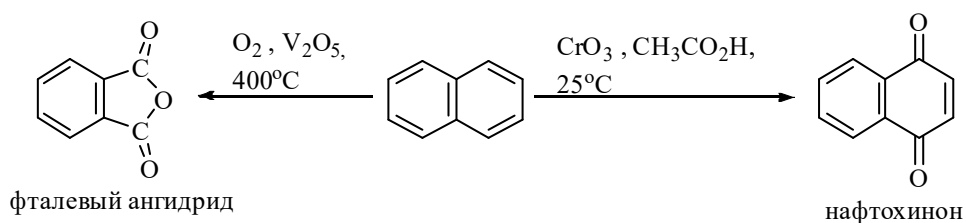
Нафталин легко образует различные продукты электрофильного замещения: нитрования, бромирования, ацилирования, алкилирования.



Сульфирование нафталина в серной кислоте при 60°C дает α -нафталинсульфо кислоту как продукт кинетического контроля. При 180°C образуется продукт термодинамически контролируемой реакции – β -нафталинсульфо кислота. α -Региоизомер можно перевести в β -региоизомер, нагревая его в серной кислоте при 180°C .



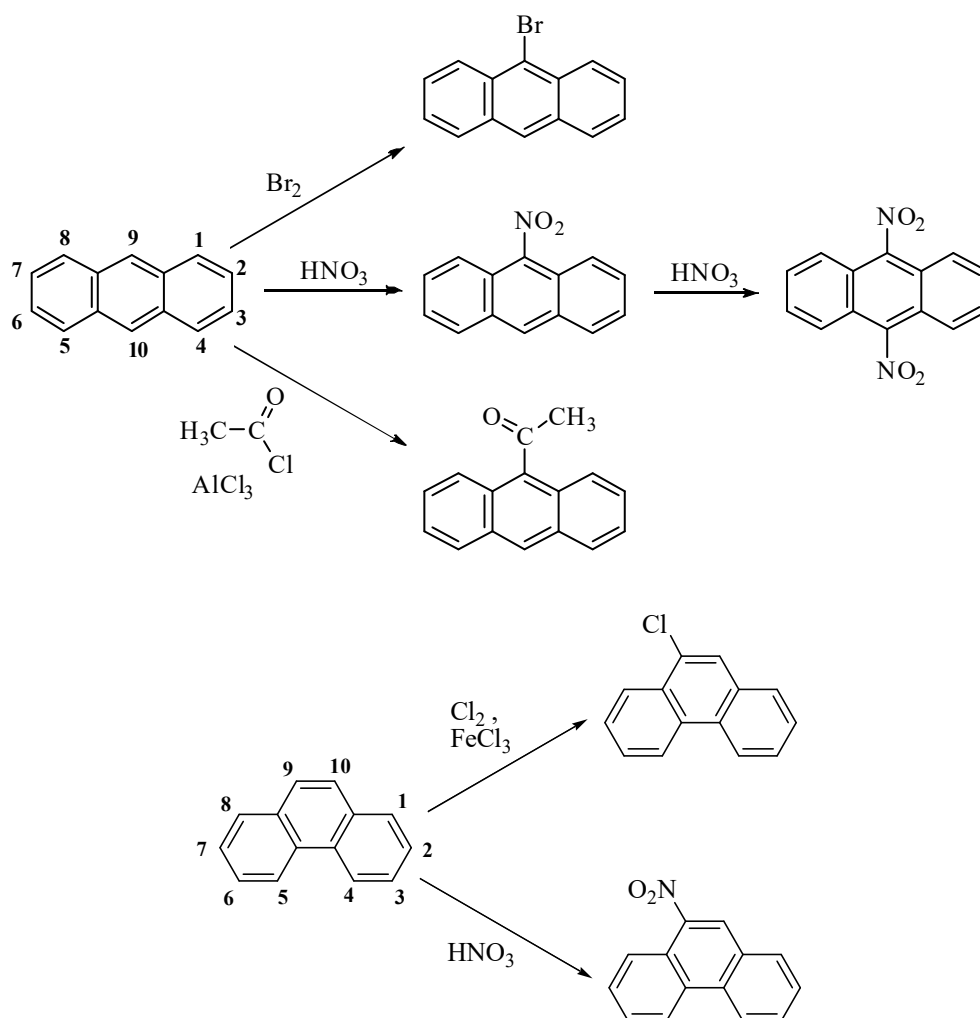
Окисление нафталина кислородом в присутствии оксида ванадия(V) V_2O_5 приводит к образованию фталевого ангидрида. Реагенты на основе хрома(VI) в кислой среде окисляют нафталин до нафтохинонов.



Каталитическое гидрирование нафталина дает сначала тетралин, а потом декалин.

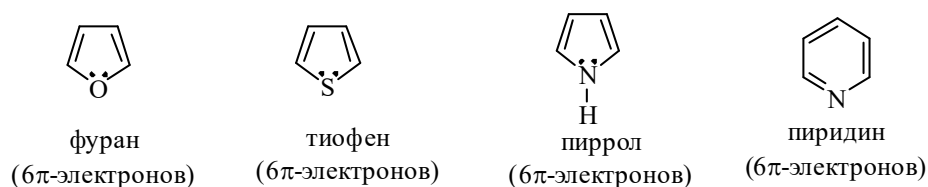


Электрофильное замещение для антрацена и фенантрена идет по положениям 9 или 10. Это объясняется образованием наиболее стабильных σ -комплексов при атаке электрофилов по этим положениям.



8. Гетероароматические соединения: фуран, тиофен, пиррол, пиридин

К классу гетероциклических соединений относят производные органических соединений, имеющих циклический скелет, в состав которого входят гетероатомы, т.е. атомы других отличных от углерода элементов – кислорода, азота, серы и др. Гетероциклические соединения, удовлетворяющие критериям ароматичности по правилу Хюккеля (см. раздел 7.1), называют гетероароматическими соединениями (гетероаренами). Фуран, тиофен, пиррол, пиридин являются гетероароматическими соединениями, они содержат по шесть π -электронов. Электронное строение шестичленного гетероарена пиридина подобно строению бензола, неподеленная пара электронов на атоме азота не сопряжена с π -системой пиридина. В пятичленных гетероциклических соединениях фуране, тиофене и пирроле шести π -электронная система образована π -электронами двух связей C=C и неподеленной парой электронов на гетероатоме.



8.1. Номенклатура, изомерия и физические свойства гетероаренов

Названия гетероароматических соединений составляют, добавляя локант и название заместителя к названию гетероарена (рис. 8.1). Для определения локантов гетероциклическую систему нумеруют, начиная с гетероатома, или по отношению к гетероатому используют обозначения α -, β - (для фурана, тиофена, пиррола) и α -, β -, γ - (для пиридина). Физические свойства фурана, тиофена, пиррола и пиридина приведены в табл. 8.2.

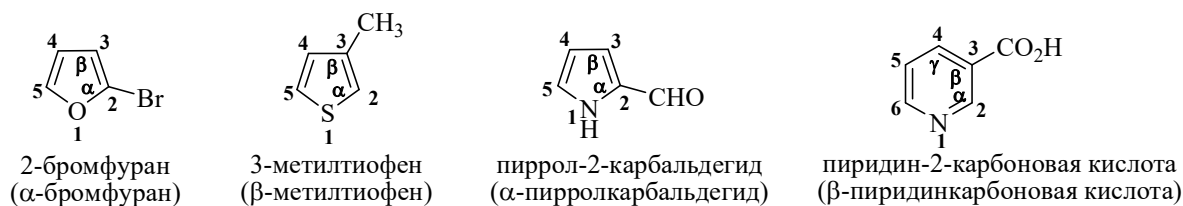


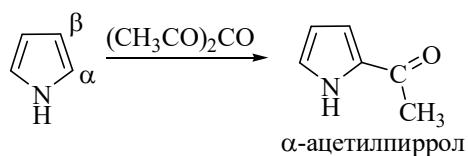
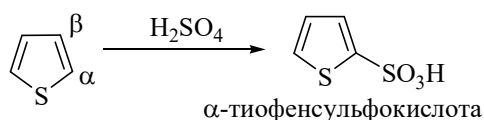
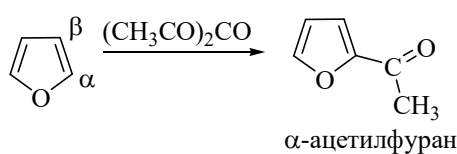
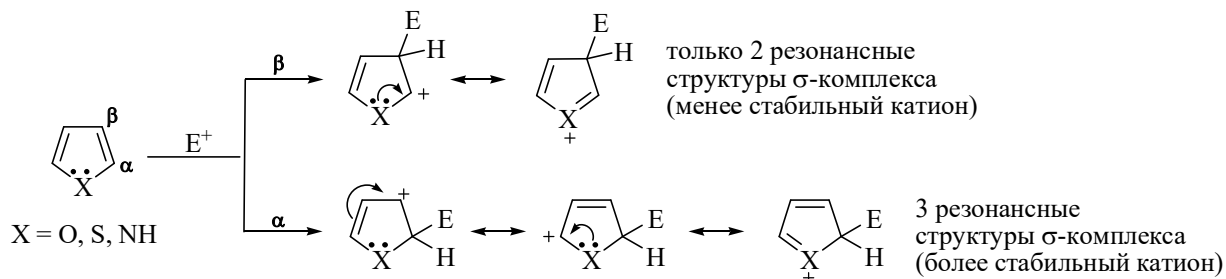
Рисунок 8.1. Примеры структур и названий гетероароматических соединений.

Таблица 8.2. Физические свойства некоторых гетероаренов.

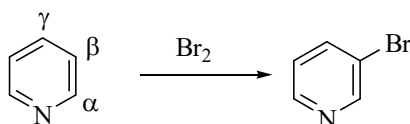
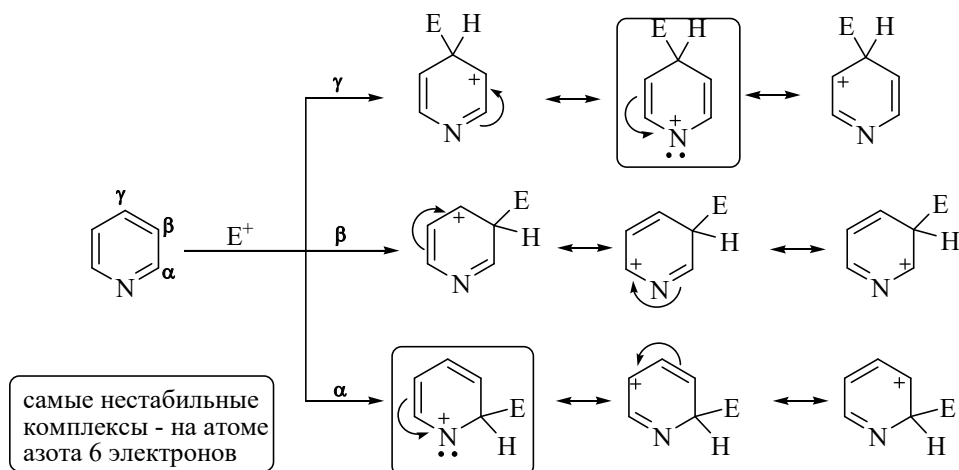
Гетероарен	Т.пл., °С	Т.кип., °С
Фуран	-85.6	31.3
Тиофен	-38.2	84
Пиррол	-23	129
Пиридин	-41,6	115

8.2. Химические свойства фурана, тиофена, пиррола, пиридина

Аналогично производным бензола, гетероароматические соединения вступают в реакции электрофильного ароматического замещения. Направление замещения определяется стабильностью промежуточных катионных σ -комплексов. Реакции пятичленных гетероаренов (фурана, тиофена и пиррола) идут по α -положению, вследствие образования более стабильного σ -комплекса, чем в случае присоединения электрофила в β -положение.



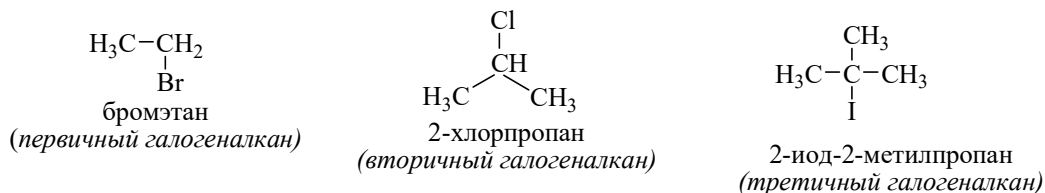
Электрофильное замещение пиридина протекает по β -положению. Сравнение σ -комплексов, генерируемых в результате атаки электрофильного реагента по α -, β - или γ -положениям пиридинового кольца, показывает наибольшую стабильность комплексов для замещения по β -положению. При присоединении электрофила в α - или γ -положения образуются крайне нестабильные катионы, в которых положительный заряд локализован на атоме азота, у которого секстет электронов.



III. Функциональные органические соединения

9. Галогеналканы

Галогеналканы имеют в своем составе различные атомы галогенов: фтор, хлор, бром, иод. В структурах галогеналканов атомы водорода родоначального алкана замещены на атомы галогена.



9.1. Номенклатура, изомерия и физические свойства галогеналканов

В названиях галогеналканов атомы галогена указываются в начале названия в алфавитном порядке. Возможные виды изомерии таких веществ – это изомерия углеродного скелета и изменение положения атома галогена в углеродной цепи (рис. 9.1). Температуры кипения хлорированных метанов приведены в табл. 9.1.

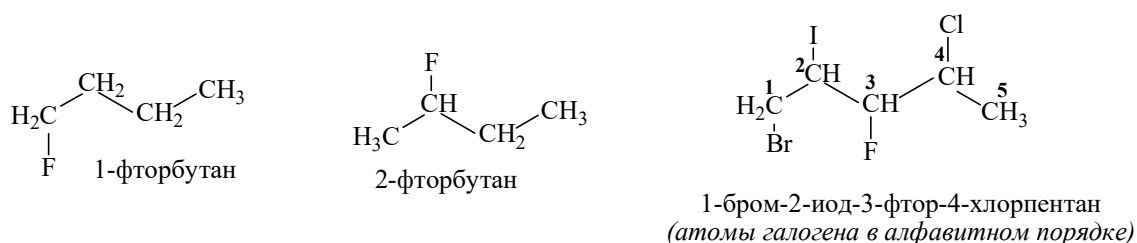


Рисунок 9.1. Примеры структур и названий галогеналканов.

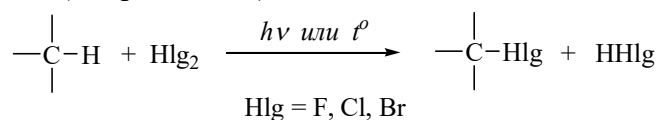
Таблица 9.1. Физические свойства хлорированных метанов.

Соединение	Т.кип., °С
Хлорметан CH ₃ Cl	-24
Дихлорметан (хлористый метилен) CH ₂ Cl ₂	40
Трихлорметан (хлороформ) CHCl ₃	61
Тетрахлорметан (четырёххлористый углерод) CCl ₄	77

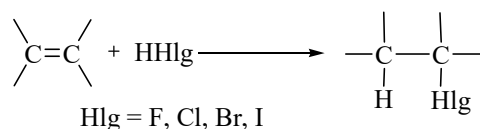
9.2. Способы получения галогеналканов

Получение галогеналканов из углеводородов основано на следующих методах:

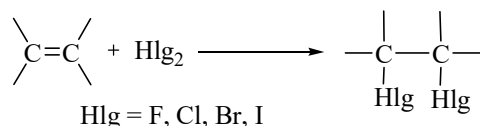
- галогенирование алканов (см. раздел 2.3):



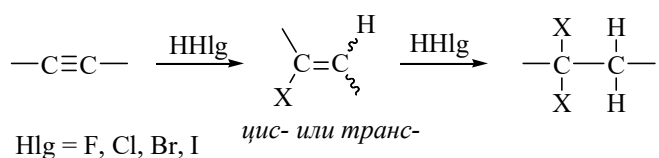
- гидрогалогенирование алкенов (см. раздел 3.3):



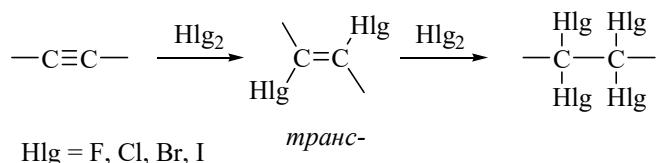
- галогенирование алкенов (см. раздел 3.3):



- гидрогалогенирование алкинов (см. раздел 4.3):



- галогенирование алкинов (см. раздел 4.3):



Спирты можно превратить в соответствующие галогеналканы под действием галогеноводородов или галогенидов фосфора PHlg_3 и PHlg_5 . В этих реакциях происходит замещение гидроксильной группы спиртов на атом галогена (схема 9.1). Примеры таких реакций представлены на схеме 9.2. Особым способом получения хлоралканов является реакция спиртов с тионилхлоридом SOCl_2 (схема 9.3).

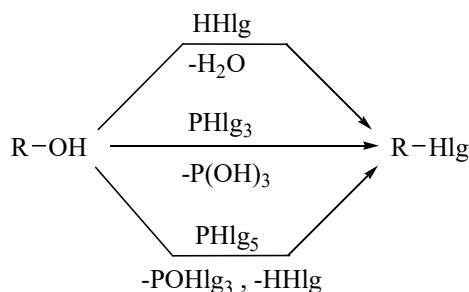


Схема 9.1. Получение галогеналканов из спиртов.

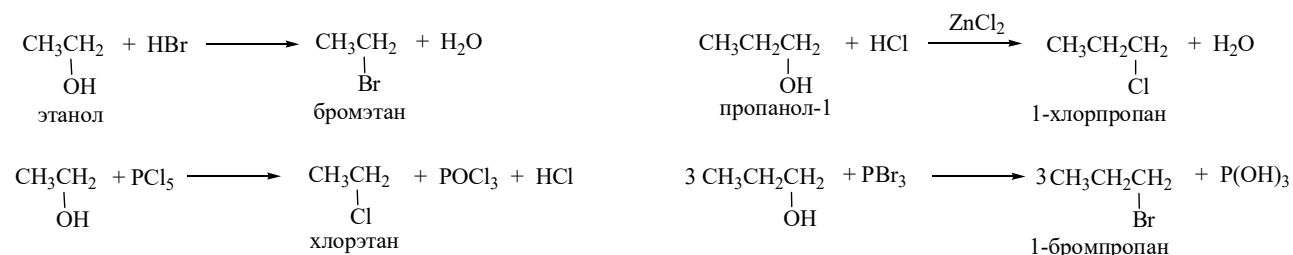


Схема 9.2. Превращения спиртов в галогеналканы.

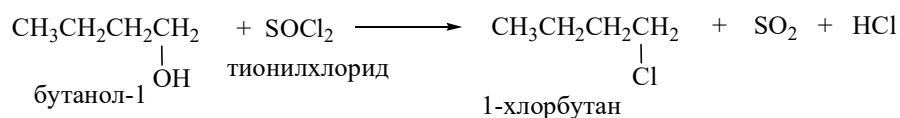
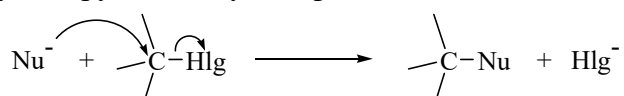


Схема 9.3. Получение 1-хлорбутана из бутанола-1 под действием тионилхлорида SOCl_2 .

9.3. Химические свойства галогеналканов

Галогеналканы вступают в реакции нуклеофильного замещения, в которых атом галогена замещается другой группой – нуклеофилом.

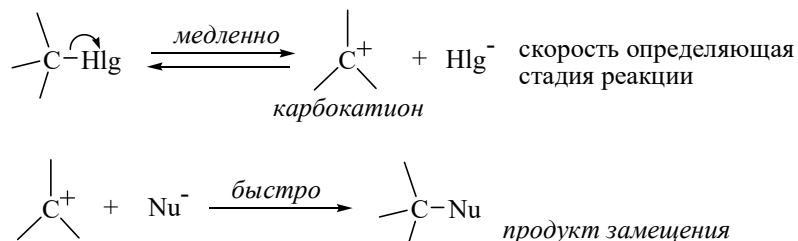


Различают мономолекулярное $\text{S}_{\text{N}}1$ и бимолекулярное $\text{S}_{\text{N}}2$ нуклеофильное замещение (S – substitution, N – nucleophilic, 1 или 2 – моно- или би-). В мономолекулярном нуклеофильном замещении $\text{S}_{\text{N}}1$ скорость реакции зависит только от концентрации галогеналкана:

$v = k \times [\text{концентрация галогеналкана}]$,

v – скорость реакции, k – константа скорости реакции.

Это означает, что галогеналкан участвует в медленной скорости определяющей стадии реакции, в которой происходит гетеролитический разрыв связи углерод-галоген с генерированием аниона галогена и карбокатиона. Далее карбокатион быстро реагирует с нуклеофилом с образованием продукта замещения.



На энергетической диаграмме реакции S_{N1} имеется локальный минимум, соответствующий образованию карбокатионного интермедиата, и два переходных состояния между исходным галогеналканом и карбокатионом и между карбокатионом и продуктом реакции соответственно (рис. 9.2).

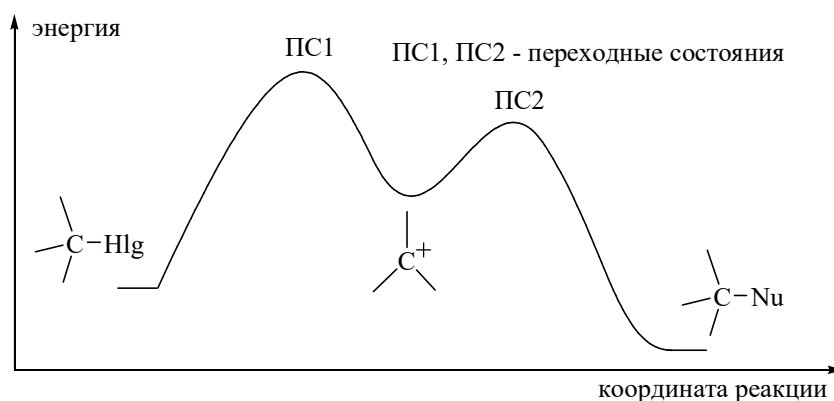
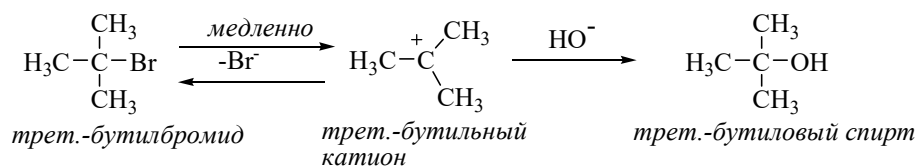


Рисунок 9.2. Энергетическая диаграмма реакции мономолекулярного нуклеофильного замещения S_{N1} .

В качестве примера мономолекулярного нуклеофильного замещения S_{N1} представлены стадии реакции щелочного гидролиза 2-бром-2-метилпропана (*трет.*-бутилбромида).



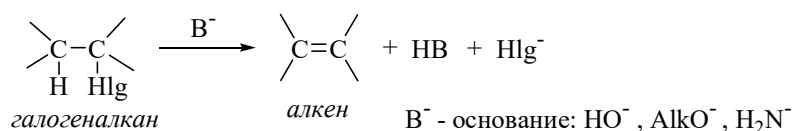
В бимолекулярном нуклеофильном замещении S_{N2} скорость реакции зависит как от концентрации галогеналкана, так и нуклеофила:

$v = k \times [\text{концентрация галогеналкана}] \times [\text{концентрация нуклеофила}]$,

v – скорость реакции, k – константа скорости реакции.

Это означает, что галогеналкан и нуклеофил принимают участие в скорости определяющей стадии реакции. Бимолекулярное нуклеофильное замещение S_{N2} протекает без образования промежуточных частиц, таких как карбокатионы в процессе S_{N1} . Реакция S_{N2} идет через переходное состояние, в котором имеет место одновременный разрыв старых связей углерод-галоген и образование новых углерод-нуклеофил (рис. 9.3). Нуклеофил подходит к атому углерода с противоположной стороны по отношению к атому галогена и

(бимолекулярное) и E_{1CB} (мономолекулярное через сопряженное основание, СВ – conjugate base).

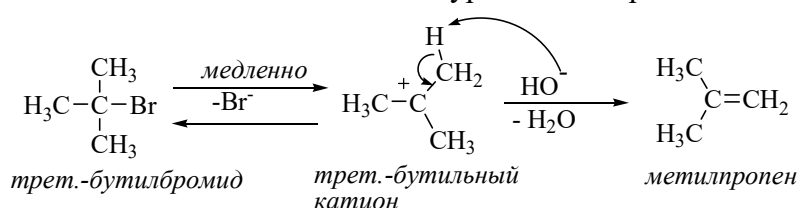


В мономолекулярном элиминировании E₁ скорость реакции зависит только от концентрации галогеналкана и не зависит от концентрации основания:

$$v = k \times [\text{концентрация галогеналкана}],$$

v – скорость реакции, k – константа скорости реакции.

Аналогично реакциям S_{N1}, для элиминирования E₁ имеет место медленное промежуточное образование карбокатиона при гетеролизе связи углерод-галоген. Далее основание отрывает протон от атома углерода соседнего к карбокатионному центру и получается алкен. Реакции E₁ и S_{N1} являются конкурентными процессами.

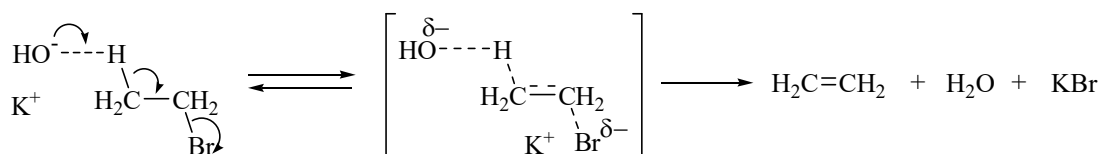


В бимолекулярном элиминировании E₂ скорость реакции определяется концентрацией галогеналкана и основания:

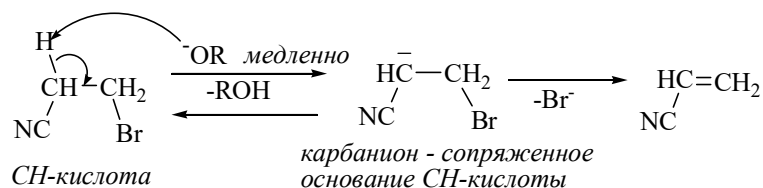
$$v = k \times [\text{концентрация галогеналкана}] \times [\text{концентрация основания}],$$

v – скорость реакции, k – константа скорости реакции.

В этом случае идет одновременный разрыв связи углерод-галоген и депротонирование от соседнего атома углерода под действием основания с образованием алкена. Реакции E₂ и S_{N2} являются конкурентными процессами.



В реакциях элиминирования, протекающих по механизму E_{1CB}, сначала под действием основания происходит депротонирование атома углерода с генерированием карбаниона, являющегося сопряженным основанием исходного соединения как СН-кислоты. Затем отщепляется галогенид анион (схема 9.14). Обычно, механизм E_{1CB} реализуется для субстратов, имеющих сильные электроноакцепторные заместители на атоме углерода соседнем к углероду, несущему галоген. В этом случае промежуточный карбанион образуется относительно легко, за счет его стабилизации акцептором, например, цианогруппой, как в дегидробромировании 3-бромпропаннитрила.



Одно из важнейших химических свойств галогеналканов – это возможность образовывать магнийорганические соединения – реактивы Гриньяра, названные по имени французского химика, разработавшего метод их получения и предложившего использовать

их в органическом синтезе в начале 20-го века. При получении таких производных магний внедряется по связи углерод-галоген, реакцию проводят в безводных инертных растворителях (диэтиловый эфир, тетрагидрофуран), т.к. реактивы Гриньяра легко гидролизуются водой. В полученном аддукте соединенный с магнием атом углерода имеет значительный отрицательный заряд, поэтому в химических реакциях алкильные радикалы магниорганических соединений являются эквивалентами карбанионных частиц (схема 9.5).

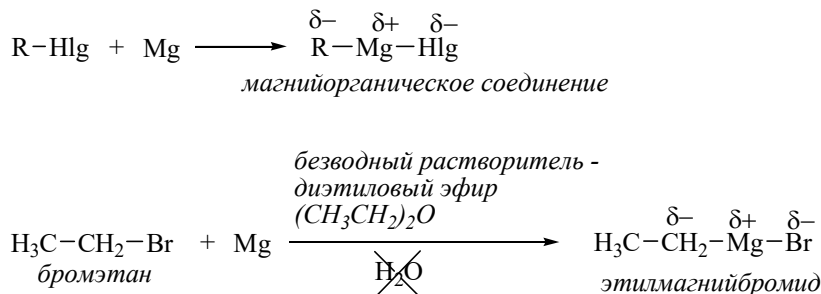


Схема 9.5. Общая схема получения магниорганических соединений. Синтез этилмагнибромид.

Взаимодействие OH, NH и CH-кислот с реактивами Гриньяра дает продукты гидролиза последних (схема 9.6). Реакции магниорганических соединений с веществами, содержащими полярные связи, можно объяснить как взаимодействие противоположно заряженных атомов реагирующих молекул, как это показано на схемах 9.6, 9.7.

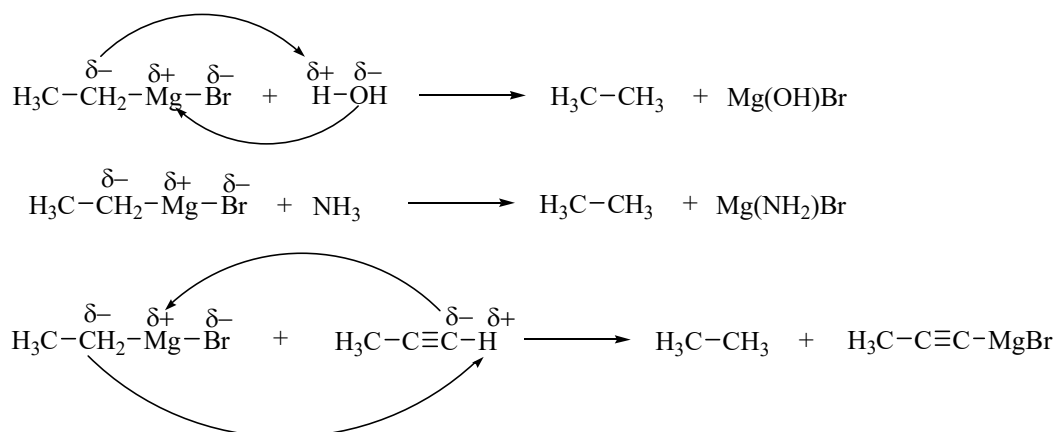


Схема 9.6. Реакции этилмагнибромид с различными СН-кислотами.

Хорошим методом синтеза спиртов является реакция магниорганических соединений с карбонильными производными, сначала образуется соответствующий аддукт, гидролиз которого приводит к спиртам (схема 9.7). В этих реакциях генерируется новая связь углерод-углерод, поэтому они имеют большое значение в органическом синтезе. Примеры таких реакций представлены на схеме 9.8. Реактивы Гриньяра также взаимодействуют с кислородом, оксианом, галогеналканами (схема 9.9).

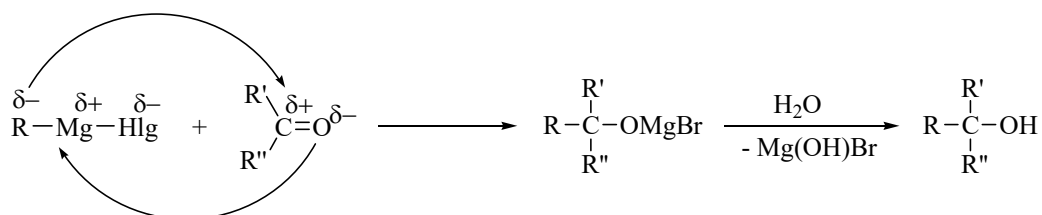


Схема 9.7. Реакция магниорганических соединений с карбонильными производными.

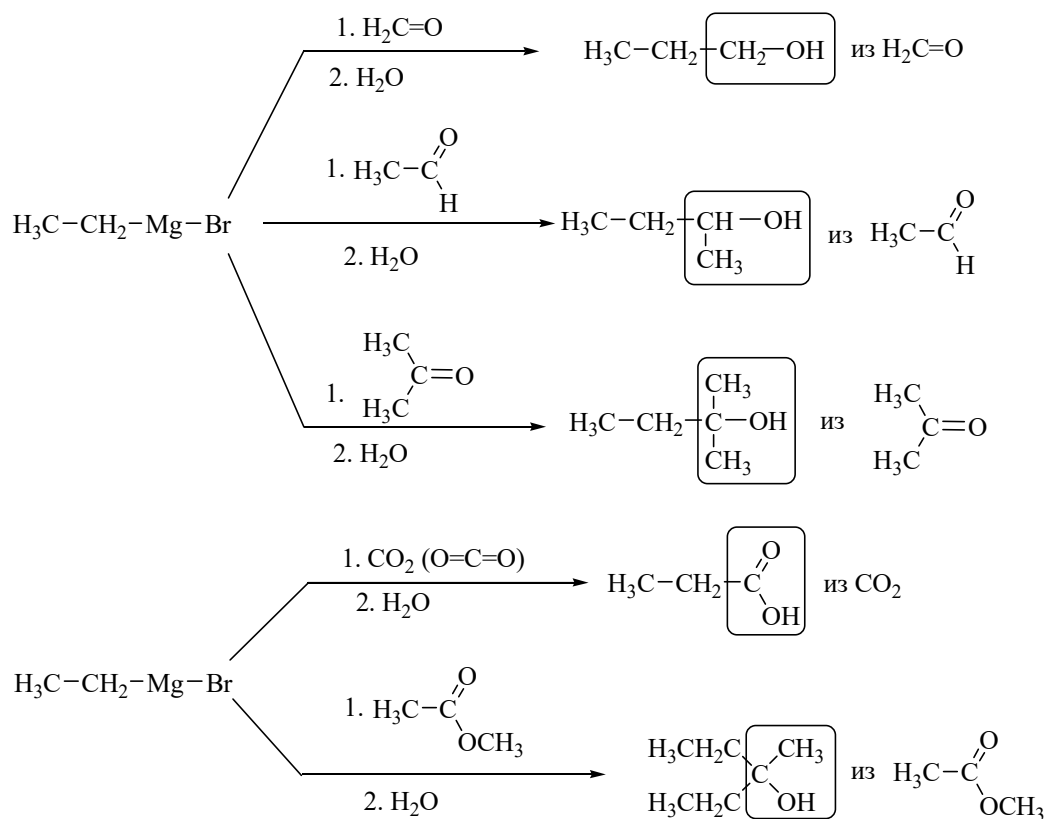


Схема 9.8. Примеры реакций этилмагнийбромида с карбонильными производными. В структурах продуктов реакций выделены фрагменты, соответствующие карбонилсодержащим реагентам.

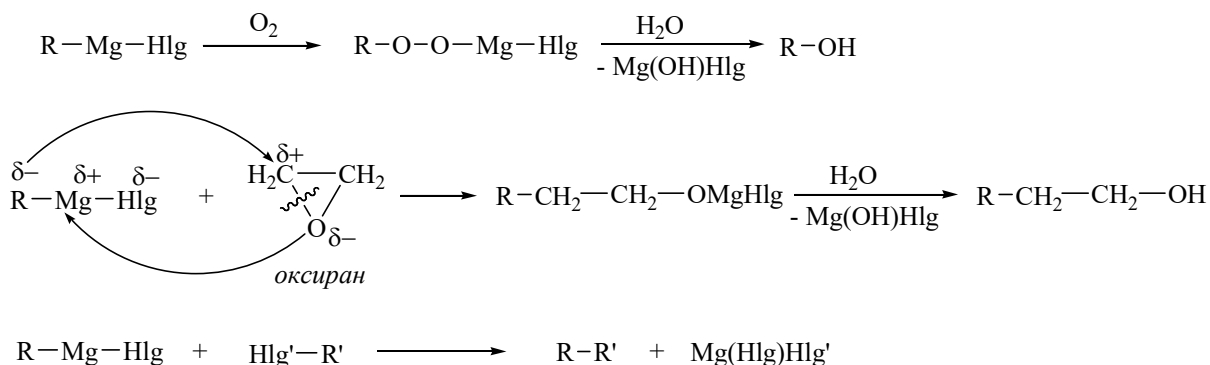
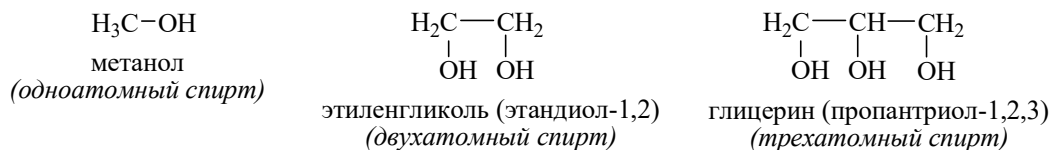


Схема 9.9. Реакции магнийорганических соединений с кислородом, оксираном и галогеналканами.

10. Спирты и простые эфиры

Спирты содержат в своей структуре гидроксильную группу О–Н. По числу гидроксильных групп спирты классифицируют на одно-, двух-, трехатомные.



10.1. Номенклатура, изомерия и физические свойства спиртов

Названия спиртов образуют путем добавления суффикса «ол» к названию родоначального алкана с указанием номера углеродного атома, на котором находится гидроксильная группа (рис. 10.1). Для спиртов возможна изомерия углеродного скелета и положения гидроксильной группы в нем. Физические свойства некоторых спиртов представлены в табл. 10.1. Спирты имеют высокие температуры кипения за счет ассоциации молекул водородными связями.

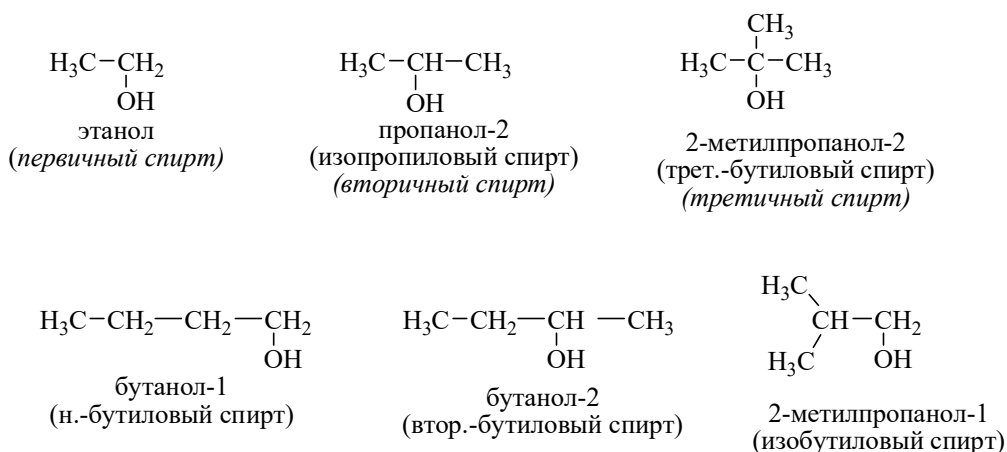


Рисунок 10.1. Примеры структур и названий спиртов.

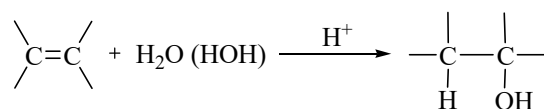
Таблица 10.1. Физические свойства некоторых спиртов.

Соединение	Т.пл., °С	Т.кип., °С
Метанол	-98	65
Этанол	-114	78
Пропанол-1	-127	97
Пропанол-2	-90	82
Бутанол-1	-80	117
Пентанол-1	-79	138
Гексанол-1	-52	157

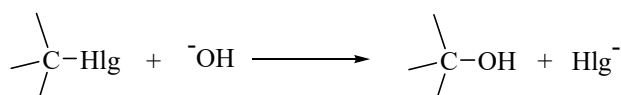
10.2. Способы получения спиртов

Существуют следующие способы получения спиртов.

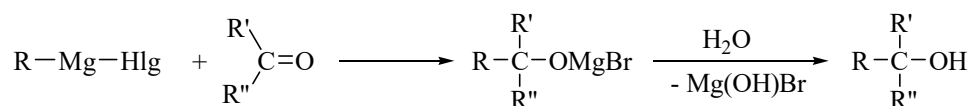
1. Гидратация алкенов (см. раздел 3.3):



2. Гидролиз галогенопроизводных (см. раздел 9.3):

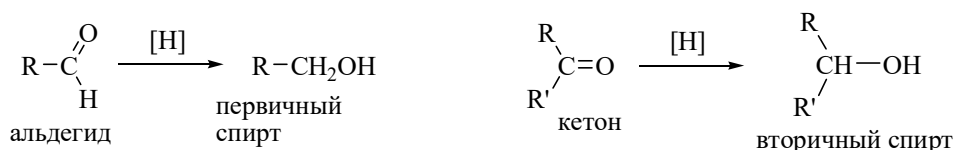


3. С помощью реактивов Гриньяра (см. раздел 9.3):



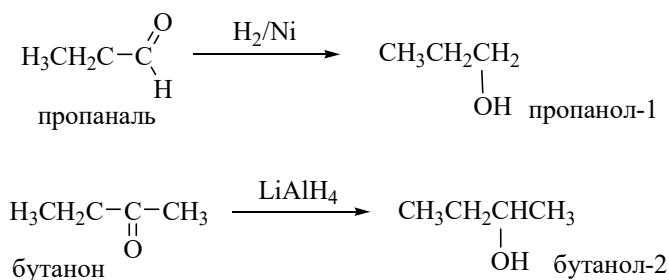
4. Восстановление альдегидов и кетонов.

Восстановление карбонильной группы альдегидов и кетонов до спиртовой можно осуществить с помощью каталитического гидрирования водородом на металлических катализаторах (Pt, Pd, Ni) или комплексными гидридами бора (NaBH₄ – боргидрид натрия) и алюминия (LiAlH₄ – алюмогидрид лития). В случае последних протекает перенос гидрид иона H⁻ от NaBH₄ или LiAlH₄ на атом углерода карбонильной группы, что в конечном итоге приводит к получению спиртов.



[H]: H₂/Pt(Pd, Ni); NaBH₄ (боргидрид натрия); LiAlH₄ (алюмогидрид лития)

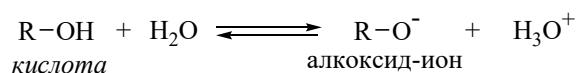
Восстановление альдегидов дает первичные спирты, а кетонов – вторичные.



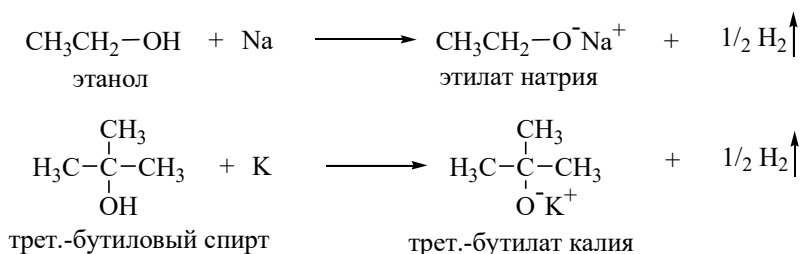
10.3. Химические свойства спиртов

1. Кислотные свойства спиртов.

Спирты являются слабыми кислотами, они могут диссоциировать по связи O–H с образованием соответствующих анионов спиртов – алкоксид ионов:

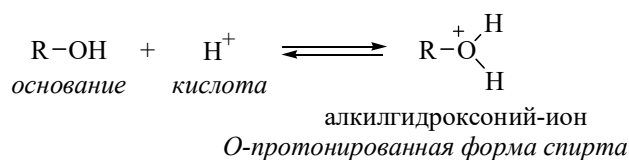


Кислотные свойства спиртов проявляются в их реакциях со щелочными металлами, приводящими к получению солей спиртов – алколюлятов:

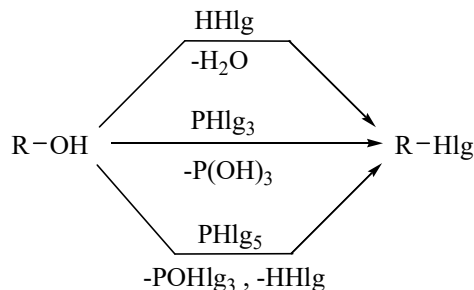


2. Основные свойства спиртов.

Спирты проявляют основные свойства вследствие возможности протонирования неподеленной электронной пары атома кислорода гидроксильной группы, что дает алкилгидроксоний ионы (катионы):



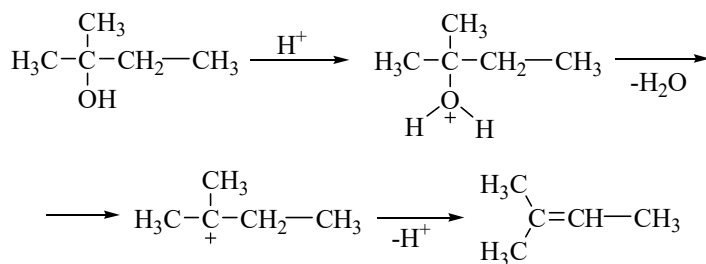
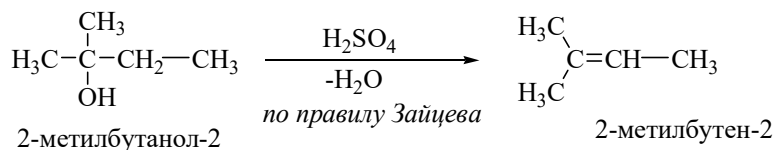
3. Получение галогеналканов из спиртов путем замещения гидроксильной группы на атом галогена (см. раздел 9.2):



4. Дегидратация спиртов.

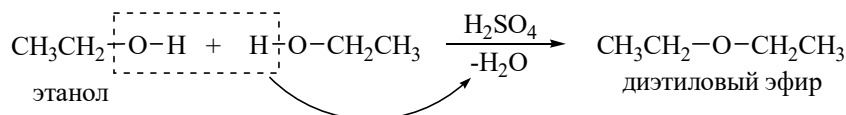
4.1. Внутримолекулярная дегидратация.

Спирты под действием кислотных реагентов претерпевают внутримолекулярную дегидратацию, протекающую по правилу Зайцева (см. раздел 3.3). Механизм дегидратации 2-метилбутанола-2 идет по пути E1 (см. раздел 9.3). Сначала имеет место протонирование атома кислорода гидроксильной группы с генерированием оксониевого катиона, дегидратация которого дает карбокатион. Депротонирование последнего завершается образованием алкена.

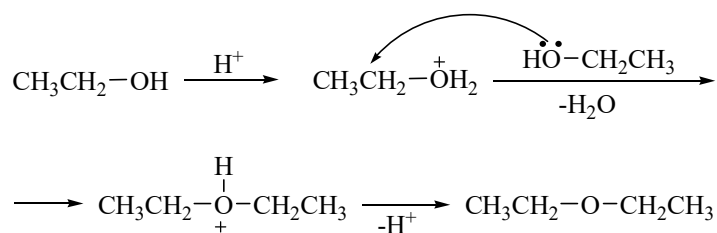


4.2. Межмолекулярная дегидратация.

Под действием кислот спирты могут давать продукты межмолекулярной дегидратации – простые эфиры.



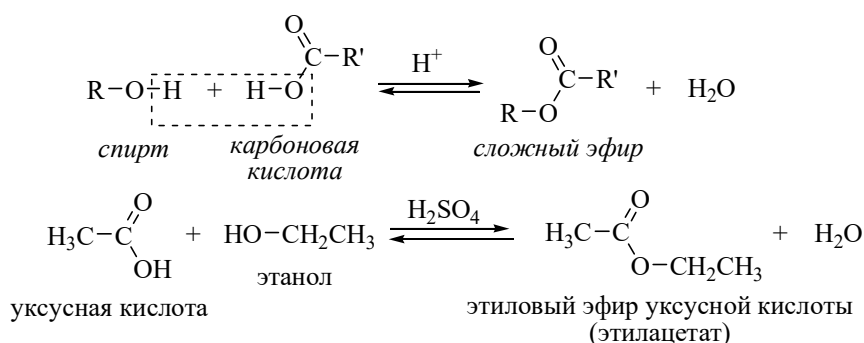
Получение диэтилового эфира из этанола идет по механизму S_N2 (см. раздел 9.3). Образующийся при протонировании этанола этилгидроксониевый катион подвергается нуклеофильной атаке со стороны молекулы этанола, что приводит к диэтилгидроксониевому катиону, депротонирование которого дает диэтиловый эфир.



Внутри- и межмолекулярная дегидратация спиртов являются конкурентными процессами. При более высокой температуре проведения реакции преобладают продукты внутримолекулярной дегидратации – алкены.

5. Этерификация – получение сложных эфиров.

Катализируемое кислотами взаимодействие спиртов и карбоновых кислот приводит к образованию сложных эфиров (реакция этерификация) и выделению воды. Отличительной особенностью этерификации является ее обратимость, поэтому для сдвига равновесия в сторону сложного эфира необходимо удалять воду из реакционной системы.



Общий механизм этерификации изображен на схеме 10.1. Протонирование кислорода карбонильной группы молекулы кислоты дает карбокатион **10.1**, который при взаимодействии со спиртом образует оксониевый катион **10.2**. Последний последовательно претерпевает депротонирование, протонирование и дегидратацию через промежуточные генерирование частиц **10.3**, **10.4** и **10.5** соответственно. На последней стадии реакции депротонирование катиона **10.5** заканчивается формированием сложного эфира.

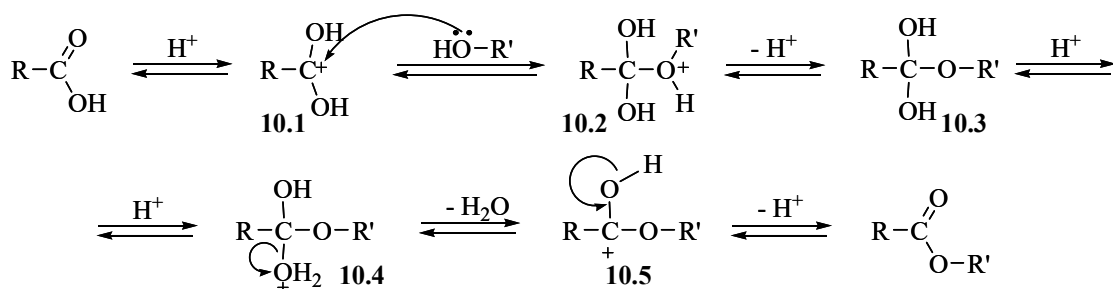
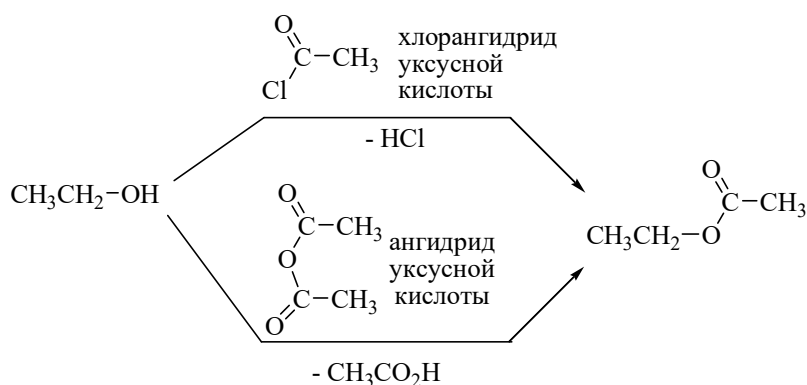


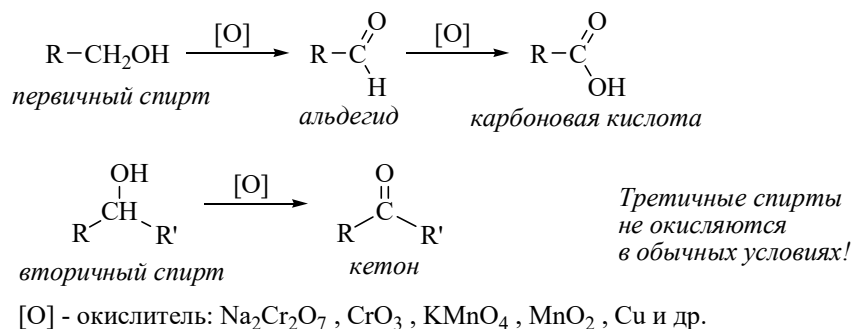
Схема 10.1. Общий механизм этерификации.

Сложные эфиры также можно получать путем ацилирования спиртов с помощью галогенангидридов и ангидридов карбоновых кислот (см. раздел 13.4).

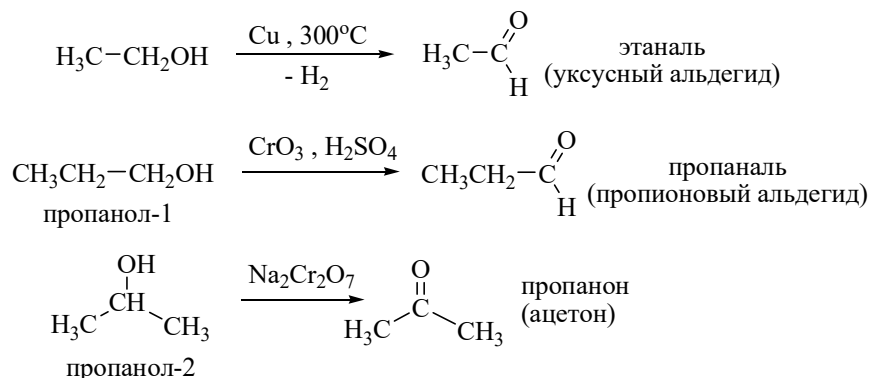


6. Окисление спиртов.

Окисление (дегидрирование) первичных спиртов дает сначала альдегиды, которые могут окисляться далее до карбоновых кислот, окисление вторичных спиртов приводит к кетонам. В качестве окислителей используют разнообразные реагенты: $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, CrO_3 , KMnO_4 , MnO_2 и др. Третичные спирты окисляются не селективно только в жестких условиях (сильные окислители, высокая температура) с разрывом углерод-углеродных связей.



Примеры окисления спиртов приведены ниже.



7. Получение полуацеталей и ацеталей, полукеталей и кеталей.

При взаимодействии спиртов с альдегидами и кетонами в присутствии кислот образуются полуацетали и ацетали, полукетали и кетали соответственно (схема 10.2). Все стадии этого процесса обратимы, для сдвига равновесия в сторону продуктов нужно удалять выделяющуюся в результате реакции воду.

Механизм образования полуацеталей (полукеталей) и ацеталей (кеталей) из спиртов и карбонильных соединений приведен на схеме 10.3. На первой стадии имеет место электрофильная активация атома углерода карбонильной группы альдегида (кетона) путем ее протонирования с образованием резонансно стабилизированного катиона **10.6**. Последний реагирует с молекулой спирта, что дает соответствующий оксониевый катион, который в результате депротонирования переходит в полуацеталь (полукеталь). Протонирование и дегидратация этих веществ дает катион **10.7**, взаимодействие которого со второй молекулой

спирта и последующие превращения промежуточных частиц окончательно приводит к ацеталам (кеталам).

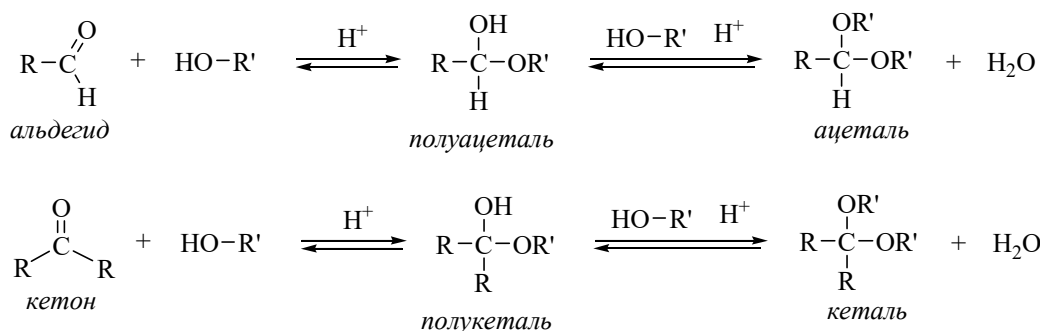


Схема 10.2. Синтез полуацеталей и ацеталей, полукеталей и кеталей при взаимодействии спиртов с альдегидами и кетонами.

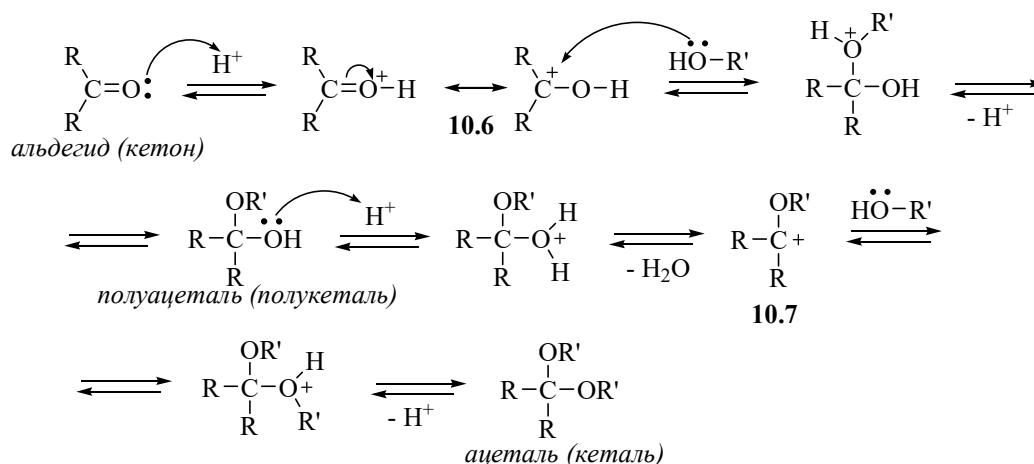


Схема 10.3. Механизм кислотно-катализируемого образования полуацеталей (полукеталей) и ацеталей (кеталей) из спиртов и карбонильных соединений.

10.4. Многоатомные спирты: этиленгликоль и глицерин

Среди многоатомных спиртов следует особо выделить этиленгликоль (этандиол-1,2) и глицерин (пропантриол-1,2,3), имеющих большое практическое значение (рис. 10.2).

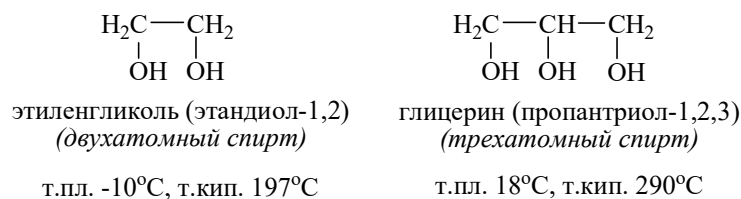


Рисунок 10.2. Структура и физические свойства этиленгликоля и глицерина.

Этиленгликоль получают из этилена окислением его сначала до окиси этилена (оксирана) при катализе Ag_2O с последующим кислотным гидролизом. Другой путь синтеза этиленгликоля – гипохлорирование этилена с образованием этиленхлоргидрина (2-хлорэтанола) с нуклеофильным замещением атома хлора на гидроксильную группу в последнем (схема 10.4).

Этиленгликоль применяют в качестве антифризов в смесях с водой, не замерзающих до -40°C; для получения полимеров; синтеза растворителей [диоксана, целлозольвов (алкиловые эфиры этиленгликоля)] и пр.

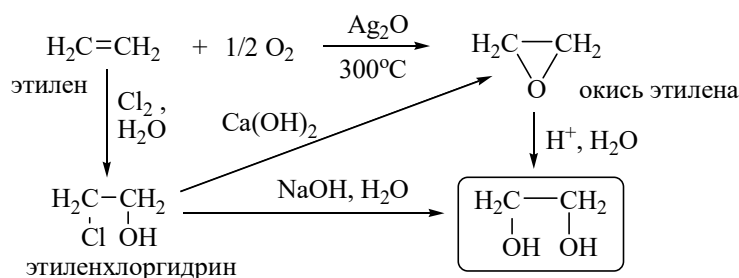


Схема 10.4. Способы синтеза этиленгликоля.

Глицерин можно получить путем гидролиза природных триглицеридов (см. раздел 18). Промышленный синтез глицерина основан на превращениях пропена с использованием стадий аллильного хлорирования, гипохлорирования и нуклеофильного замещения (схема 10.5). Глицерин широко применяется в пищевой промышленности, косметологии, фармакологии, медицине.

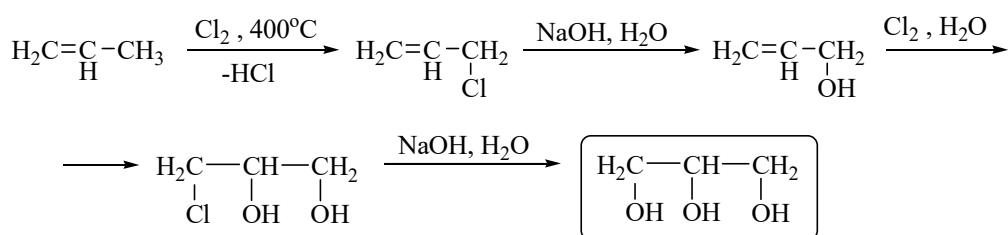


Схема 10.5. Синтез глицерина из пропена.

Среди химических свойств 1,2-диолов следует отметить пинаколиновую перегруппировку таких диолов в кетоны, протекающую с изомеризацией углеродного скелета исходного спирта, под действием кислот Бренстеда и Льюиса (схема 10.6).

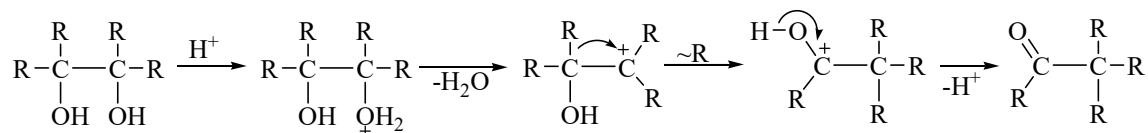


Схема 10.6. Пинаколиновая перегруппировка.

10.5. Простые эфиры

Структуры простых эфиров представляют собой две алкильные группы соединенные через атом кислорода. Простая эфирная связь – это триада C–O–C. Физические свойства некоторых простых эфиров приведены в табл. 10.2.

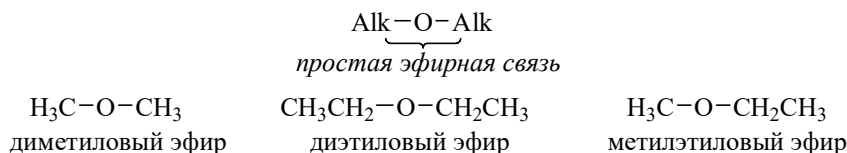


Таблица 10.2. Физические свойства некоторых простых эфиров.

Соединение	Т.пл., °C	Т.кип., °C
Диметиловый эфир	-138	-24
Диэтиловый эфир	-116	35
Дипропиловый эфир	-122	90

11. Фенолы

11.1. Номенклатура, изомерия и физические свойства фенолов

Фенол и его замещенные производные являются представителями ароматических спиртов. Названия соединений этого класса образуют, используя в качестве основы слово «фенол» с добавлением перед ним заместителей, имеющих в ароматическом кольце с их локантами (2-, 3-, 4- или *орто*-, *мета*-, *пара*-) (рис. 11.1). Изомерия замещенных фенолов связана с различными положениями заместителей в ароматическом кольце. Физические свойства некоторых фенолов представлены в табл. 11.1.

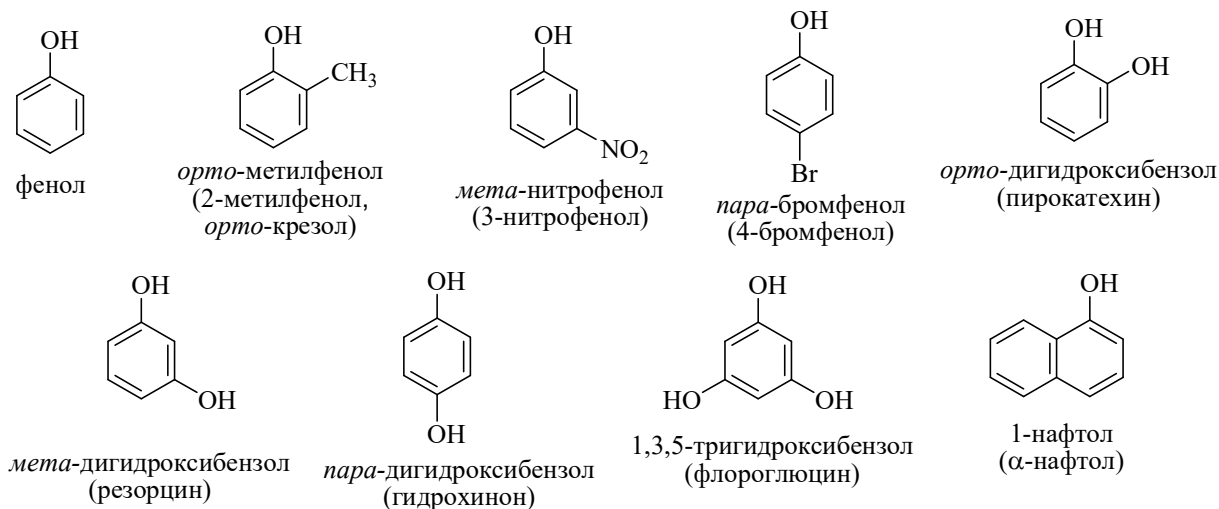


Рисунок 11.1. Примеры структур и названий фенолов.

Таблица 11.1. Физические свойства некоторых фенолов.

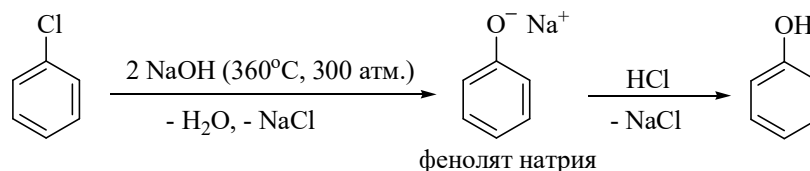
Соединение	Т.пл., °С	Т.кип., °С
Фенол	43	182
2-Метилфенол	30	191
3-Метилфенол	11	201
4-Метилфенол	36	201
4-Хлорфенол	43	220
3-Нитрофенол	96	-

11.2. Способы получения фенола

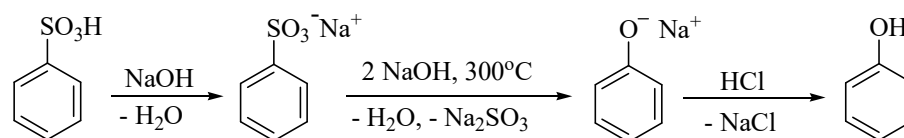
До развития нефтехимической промышленности фенол выделяли при перегонке каменноугольной смолы. В настоящее время фенол и его производные синтезируют из замещенных бензолов, получаемых в результате нефтехимического синтеза.

К настоящему времени разработаны следующие способы получения самого фенола.

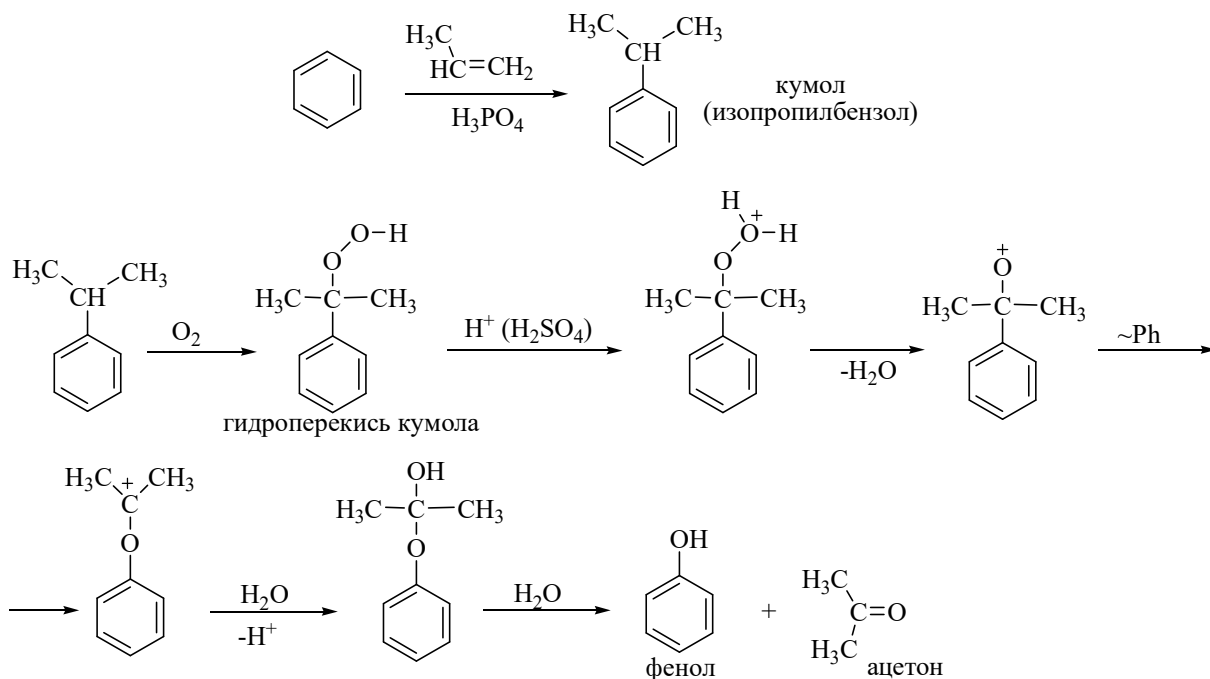
- из хлорбензола:



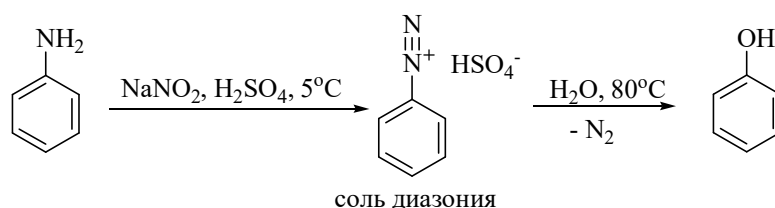
- из бензолсульфокислоты:



- из кумола (через образование гидроперекиси кумола):



- из солей диазония:



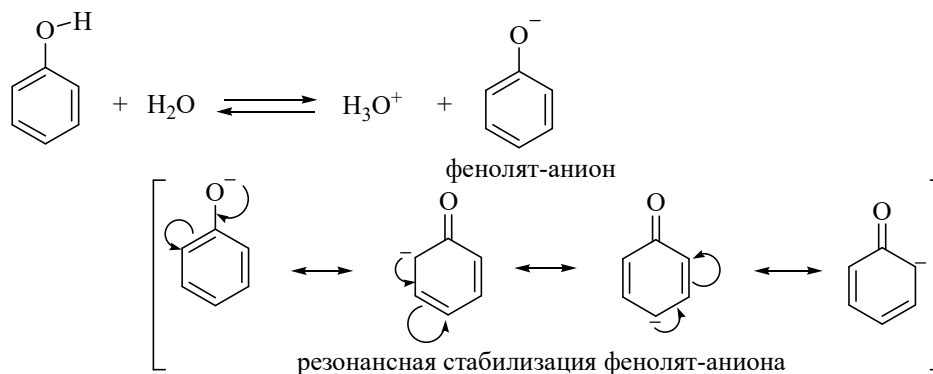
11.3. Химические свойства фенолов

Фенолы участвуют в разнообразных реакциях как по гидроксильной группе, так и по ароматическому кольцу.

Реакции фенолов по гидроксильной группе.

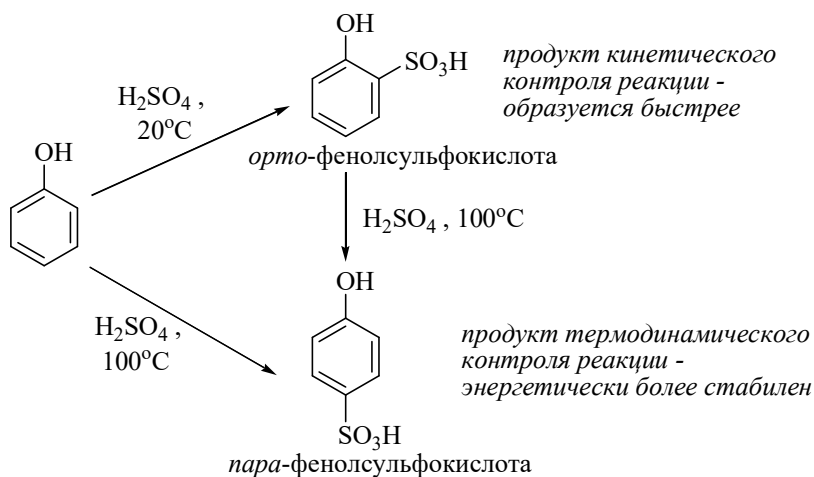
1. Кислотные свойства фенолов.

Фенолы – кислоты более сильные, чем спирты. Они диссоциируют по связи O–H в воде с образованием резонансно стабилизированных фенолят анионов, в которых отрицательный заряд с атома кислорода делокализован в ароматическое кольцо.

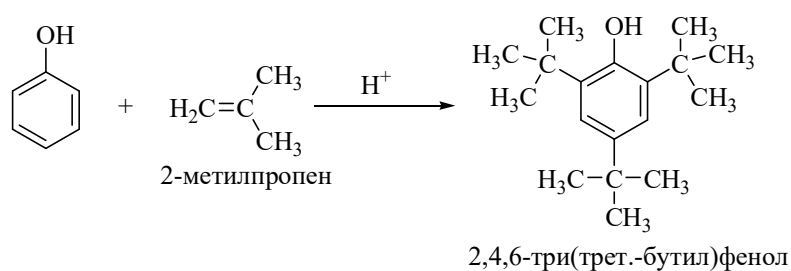


Кислотные свойства фенолов проявляются в их реакциях с металлами и щелочами, приводящими к получению фенолятов металлов.

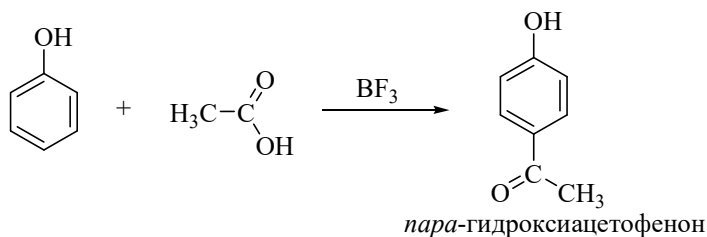
- сульфирование:



- алкилирование:



- ацилирование:



Практически значимым является получение фенолформальдегидных смол для производства разнообразных древесных композиционных материалов. Такие смолы синтезируют путем конденсации фенола с формальдегидом в кислой или щелочной среде. В структуре смолы молекулы формальдегида образуют метиленовые -CH₂- мостики между молекулами фенола, в результате образуется сшитый трехмерный полимер (схема 11.1).

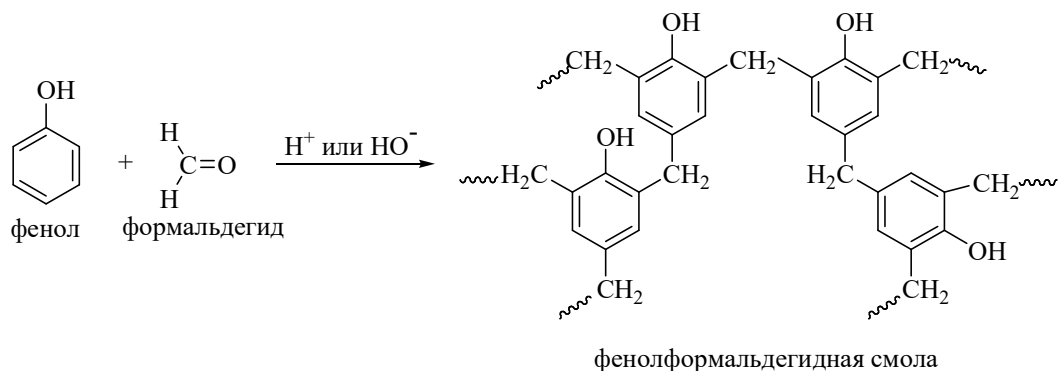


Схема 11.1. Синтез фенолформальдегидных смол.

В кислой среде имеет место активация формальдегида, протонирование по атому кислорода которого приводит к генерированию высоко реакционноспособных электрофилов, реагирующих с фенолом по пути ароматического электрофильного замещения (схема 11.2). В щелочной среде наоборот усиливаются нуклеофильные свойства фенильного кольца

фенола за счет образования фенолят аниона, который подвергается электрофильной атаке со стороны молекул формальдегида (схема 11.3).

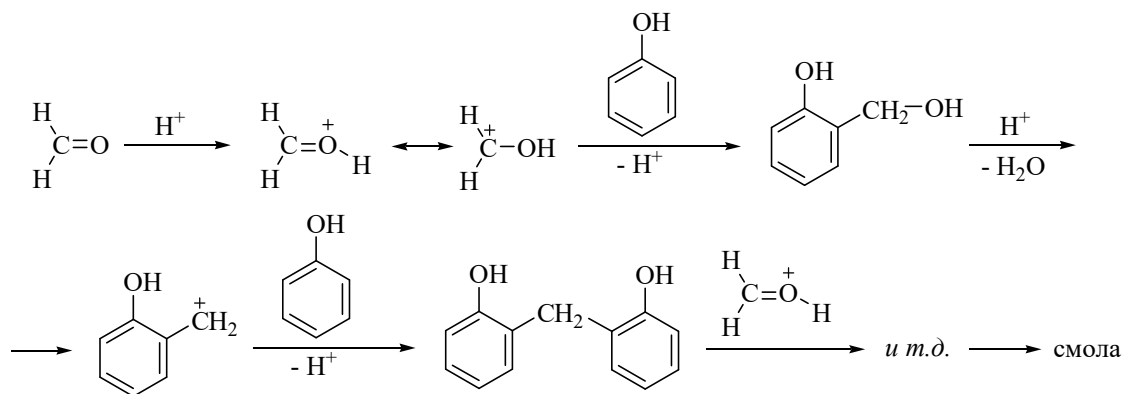


Схема 11.2. Синтез фенолформальдегидных смол в кислой среде.

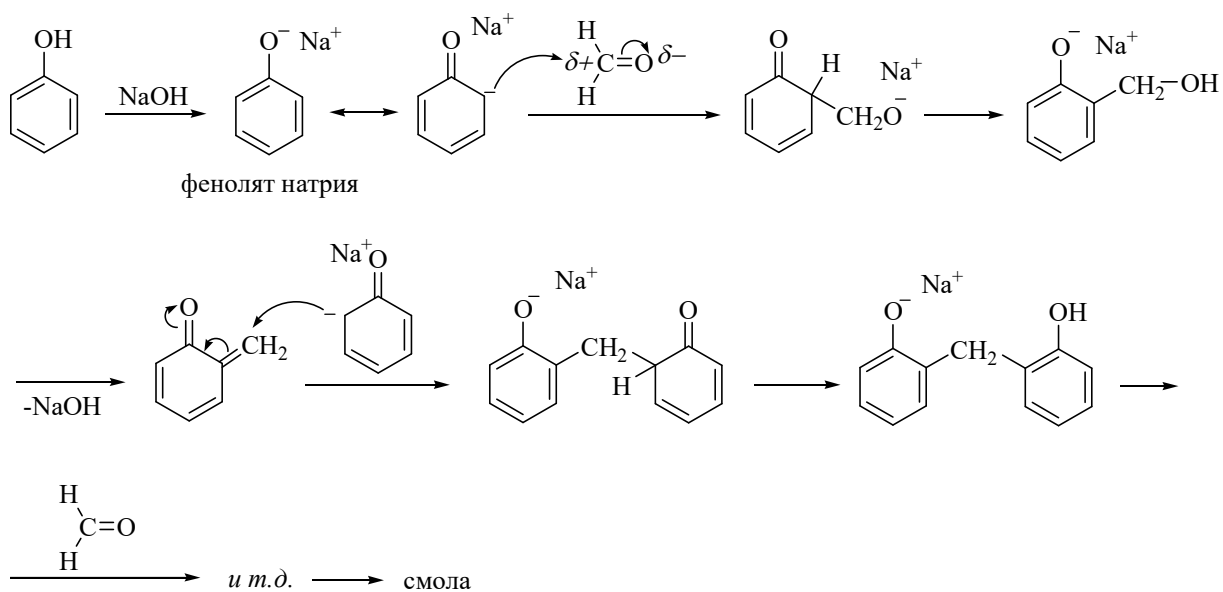
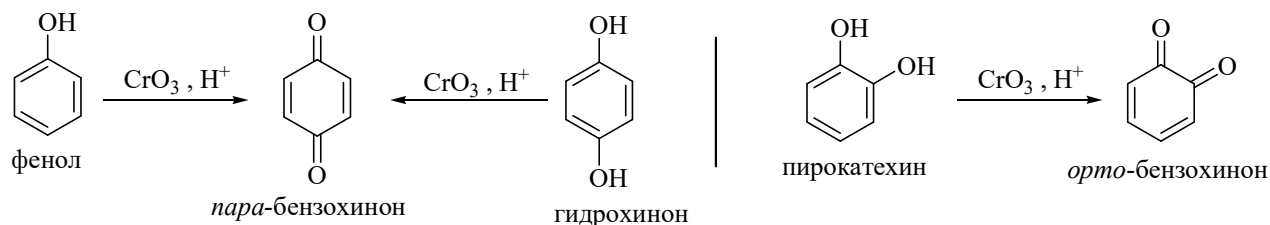


Схема 11.3. Синтез фенолформальдегидных смол в щелочной среде.

Ароматическое кольцо фенолов и др. гидроксизамещенных бензолов можно относительно легко окислить до хинонов (циклогесадиендионов).



12. Альдегиды и кетоны

12.1. Номенклатура, изомерия и физические свойства альдегидов и кетонов

Альдегиды и кетоны (карбонильные соединения) содержат в своей структуре карбонильную группу C=O, альдегиды – на конце углеродной цепи, кетоны – внутри (рис. 12.1). Названия соединений этих классов образуют, добавляя суффикс «аль» для альдегидов и «он» – для кетонов к имени родоначального углеводорода (рис 12.2.). Для карбонильных соединений возможна изомерия углеродного скелета молекулы и положения карбонильной группы. Физические свойства некоторых альдегидов и кетонов представлены в табл. 12.1.

В структуре карбонильной группы кислород как более электроотрицательный атом смещает к себе электроны связи углерод-кислород. Это приводит к поляризации связи C=O, в которой частичный отрицательный заряд локализован на кислороде, а положительный на углероде (рис. 12.1). Многие химические свойства карбонильных соединений можно объяснить таким электронным строением карбонильной группы. Электрофильные реагенты будут взаимодействовать с кислородом, а нуклеофильные с углеродом этой группы.

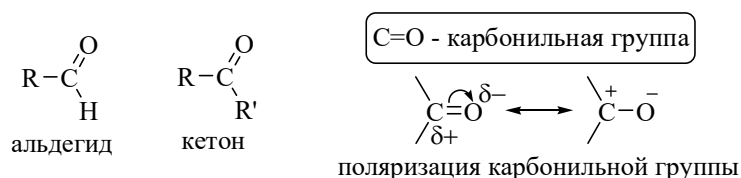


Рисунок 12.1. Общее строение альдегидов и кетонов. Поляризация и резонансные структуры карбонильной группы.

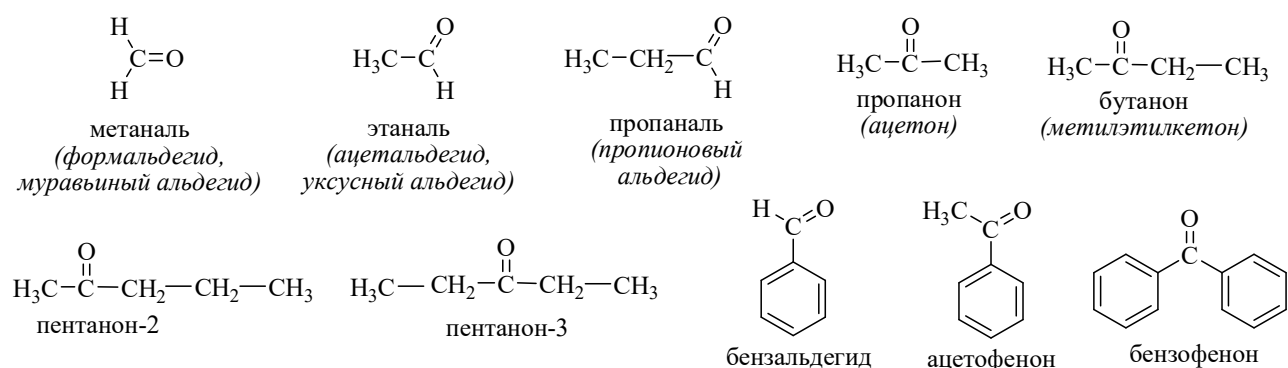


Рисунок 12.2. Примеры структур и названий альдегидов и кетонов.

Таблица 12.1. Физические свойства некоторых альдегидов и кетонов.

Соединение	Т.пл., °С	Т.кип., °С
Формальдегид	-92	-21
Ацетальдегид	-123	21
Пропаналь	-81	49
Ацетон	-95	58
Бутанон	-86	80
Пентанон-2	-78	102
Гексанон-2	-57	128

12.2. Способы получения альдегидов и кетонов

Существуют следующие основные способы получения альдегидов и кетонов.

1. Окисление спиртов (см. раздел 10.3).

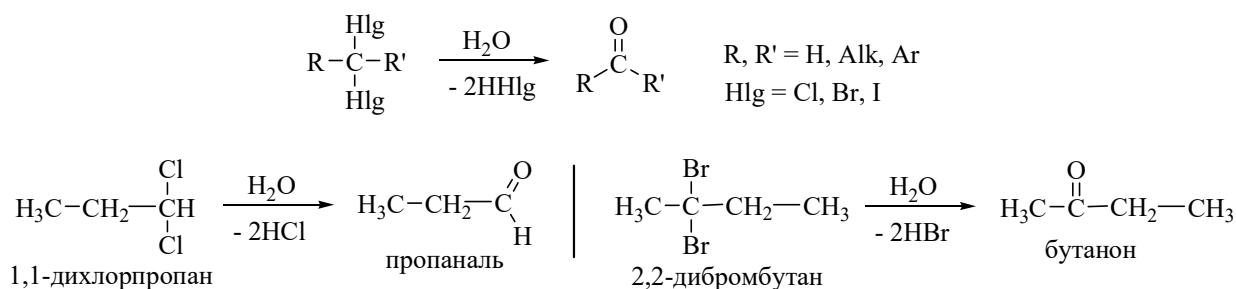
Окисление первичных спиртов дает альдегиды, а вторичных – кетоны:



[O] - окислитель: $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, CrO_3 , KMnO_4 , MnO_2 и др.

2. Гидролиз геминальных дигалогенпроизводных.

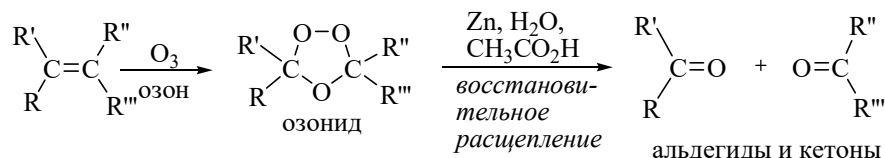
Различные геминальные дигалогеналканы при гидролизе образуют карбонильные производные:



Получение таких геминальных дигалогеналканов путем дигидрогалогенирования алкинов см. в разделе 4.3.

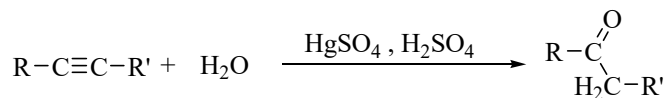
3. Озонолиз алкенов.

Озонолиз алкенов с последовательным восстановительным расщеплением озонидов заканчивается образованием альдегидов или кетонов в зависимости от заместителей (атомы водорода или алкильные группы) при двойной связи $\text{C}=\text{C}$ (см. раздел 3.3):



4. Гидратация алкинов (реакция Кучерова).

Присоединение воды к тройной связи алкинов под действием солей $\text{Hg}(\text{II})$ позволяет получать кетоны, а из ацетилена образуется этаналь (уксусный альдегид) (см. раздел 4.3):



5. Пиролиз солей карбоновых кислот.

Соли карбоновых кислот с двухвалентными металлами при пиролизе дают кетоны, при этом атом углерода одной из карбоксильных групп отщепляется в виде карбоната металла, который при высокой температуре реакции разлагается на оксид металла и CO_2 .

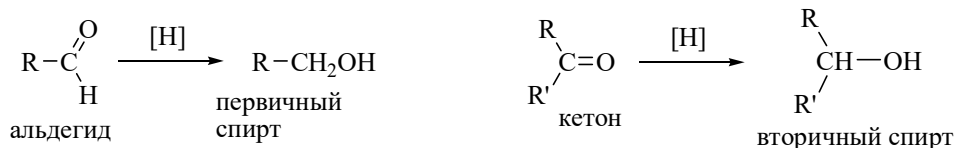


12.3. Химические свойства альдегидов и кетонов

Альдегиды и кетоны характеризуются большим разнообразием химических превращений с участием карбонильной группы.

1. Восстановление до спиртов.

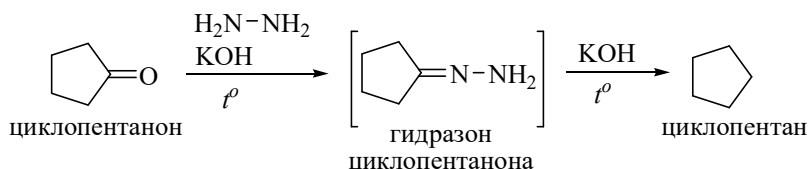
Восстановление альдегидов дает первичные спирты, а кетонов – вторичные (см. раздел 10.3):



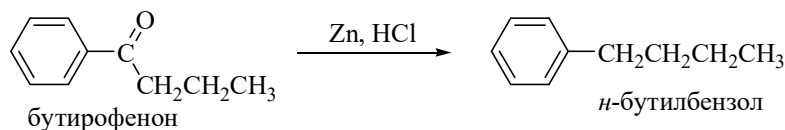
[H]: H₂/Pt(Pd, Ni); NaBH₄ (боргидрид натрия); LiAlH₄ (алюмогидрид лития)

2. Восстановление до углеводородов.

При нагревании альдегидов и кетонов с гидразином NH₂NH₂ и KOH карбонильная группа восстанавливается до метиленового фрагмента CH₂. Эта реакция называется *восстановлением по Кижнеру-Вольфу* по именам российского Кижнера и немецкого Вольфа химиков открывших ее в 1911-1912 гг.:

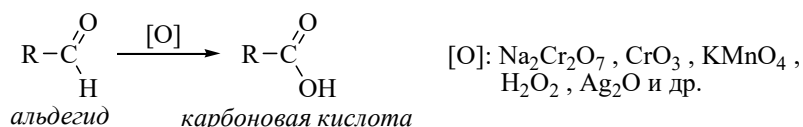


Аналогично протекает восстановление карбонильных производных под действием амальгамированного ртутью металлического цинка в соляной кислоте *по реакции Клемменсена*, названной по имени американского химика, открывшего ее в 1913 г.:



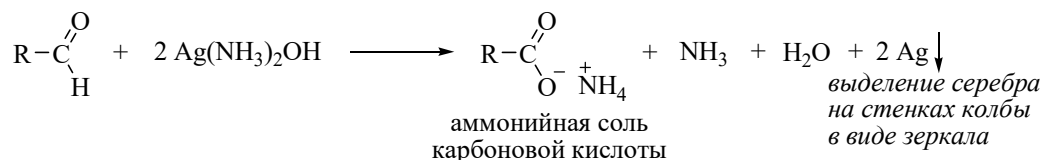
3. Окисление альдегидов.

Альдегиды окисляются до карбоновых кислот:

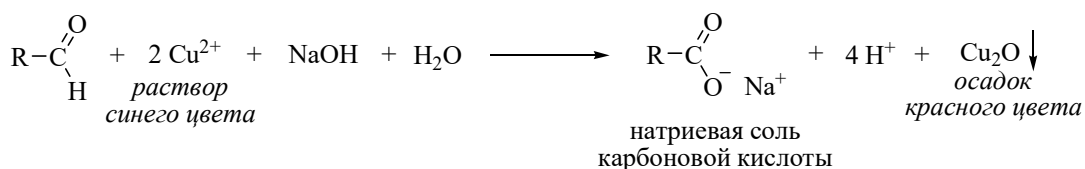


Существуют особые реакции окисления альдегидов, применяющиеся как качественные (тестовые) реакции на альдегидную группу, например, в химии углеводов.

Реакция серебряного зеркала [окисление реактивом Толленса (немецкий химик, 1881 г.): раствор AgNO₃ в водном аммиаке]. Окислителем в этом процессе является катион серебра Ag⁺:

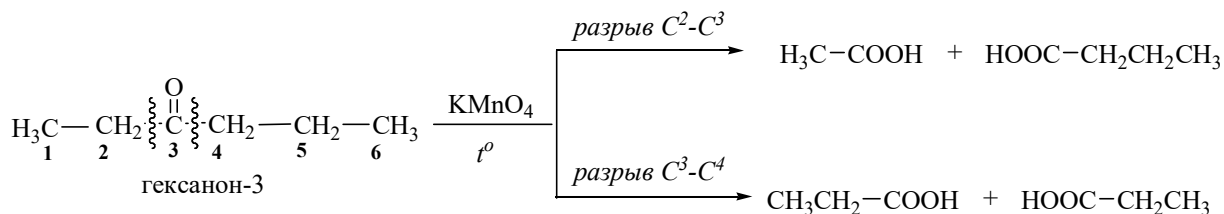


Окисление реактивом Фелинга (немецкий химик, 1850 г.) (щелочной раствор CuSO₄ и соли винной кислоты - окислитель ион Cu²⁺):



4. Окисление кетонов.

Кетоны окисляются в жестких условиях сильными окислителями, реакция протекает с разрывом углерод-углеродных связей с образованием смеси продуктов:



5. Диспропорционирование альдегидов. Реакция Канницаро (1853 г.).

Альдегиды, не имеющие атомов водорода в положении соседнем к карбонильной группе [α(альфа)-положение], под действием щелочей претерпевают диспропорционирование (одновременное окисление и восстановление) с получением соответствующих первичного спирта и соли карбоновой кислоты. На схеме 12.1 представлена реакция Канницаро для бензальдегида, приводящая к бензиловому спирту и бензоату калия. На первой стадии этой реакции гидроксид анион присоединяется к углероду карбонильной группы с образованием аддукта **12.1**. Перенос гидрид иона от последнего на атом углерода карбонильной группы другой молекулы бензальдегида является ключевой стадией этого процесса. В результате получают бензойную кислоту и алкоголь бензилового спирта. Учитывая высокую основность алкоголята, протон карбоксильной группы переносится на него, что дает продукты диспропорционирования. Образующийся бензоат можно перевести в карбоновую кислоту путем его обработки минеральной кислотой.

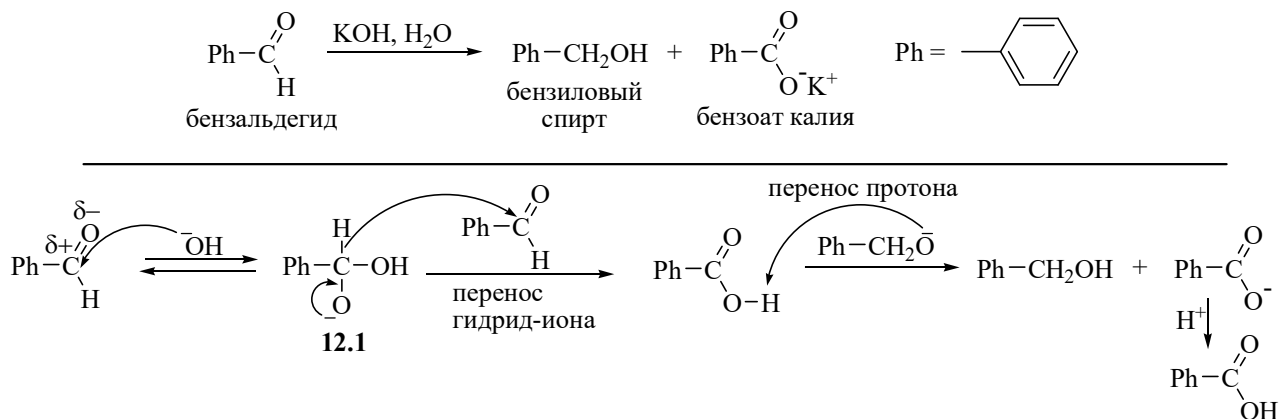
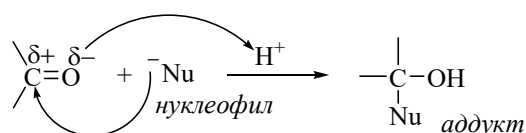


Схема 12.1. Реакция Канницаро бензальдегида, механизм реакции.

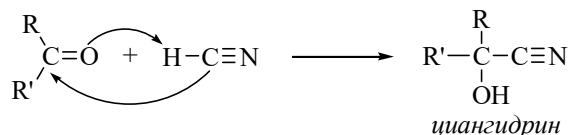
6. Реакции нуклеофильного присоединения по карбонильной группе Ad_N [Ad – addition (присоединение), N – nucleophilic (нуклеофильное)].

Альдегиды и кетоны дают широкий спектр реакций нуклеофильного присоединения по карбонильной группе, в которых нуклеофильная частица атакует положительно заряженный атом углерода группы $\text{C}=\text{O}$, а электрофильная частица (протон) присоединяется к отрицательно заряженному атому кислорода с получением соответствующих аддуктов:



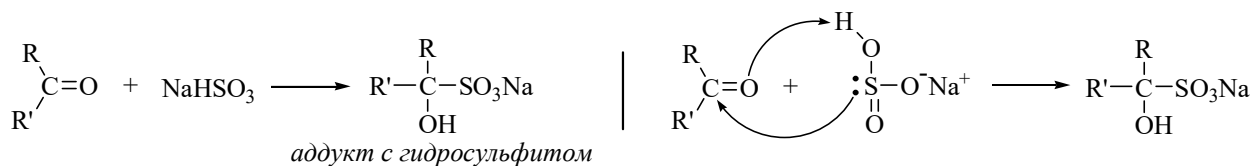
6.1. Присоединение циановодорода (синильной кислоты).

Синильная кислота HCN присоединяется к альдегидам и кетонам с получением циангидринов:



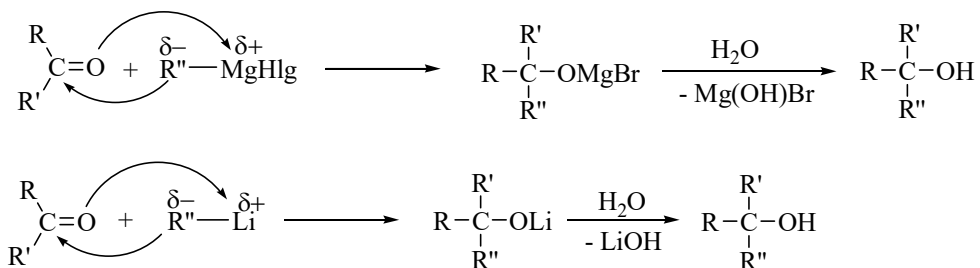
6.2. Присоединение гидросульфита натрия.

Аналогично протекает присоединение гидросульфита натрия NaHSO₃:



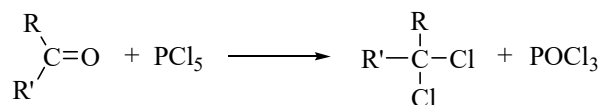
6.3. Присоединение магний и литий органических соединений.

Разнообразные металлорганические производные присоединяются по карбонильной группе, что дает спирты. Синтетическая ценность этих реакций заключается в генерировании новых связей углерод-углерод (см. раздел 9.3):



6.4. Взаимодействие с PCl₅.

Реакция карбонильных соединений с пентахлоридом фосфора PCl₅ заканчивается образованием геминальных дигалогенопроизводных (см. раздел 4.3):



6.5. Взаимодействие с производными аммиака.

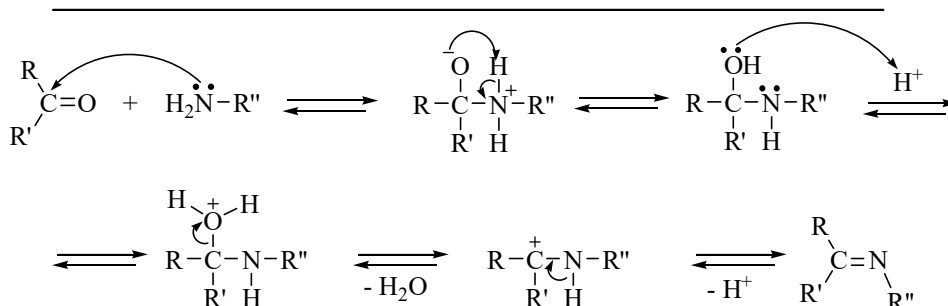
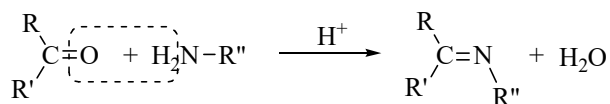


Схема 12.2. Взаимодействие карбонильных соединений с производными аммиака, механизм реакции.

Большая серия реакций представлена взаимодействиями альдегидов и кетонов с производными аммиака, приводящими к получению веществ, содержащих двойную связь углерод-азот. Первая стадия механизма этого превращения – нуклеофильная атака со стороны неподеленной электронной пары атома азота аминопроизводного по углероду карбонильной группы. Последующие стадии переноса протона и дегидратации заканчиваются образованием продукта реакции (схема 12.2). На схеме 12.3 приведены примеры реакций альдегидов и кетонов с производными аммиака и названия соответствующих продуктов реакций.

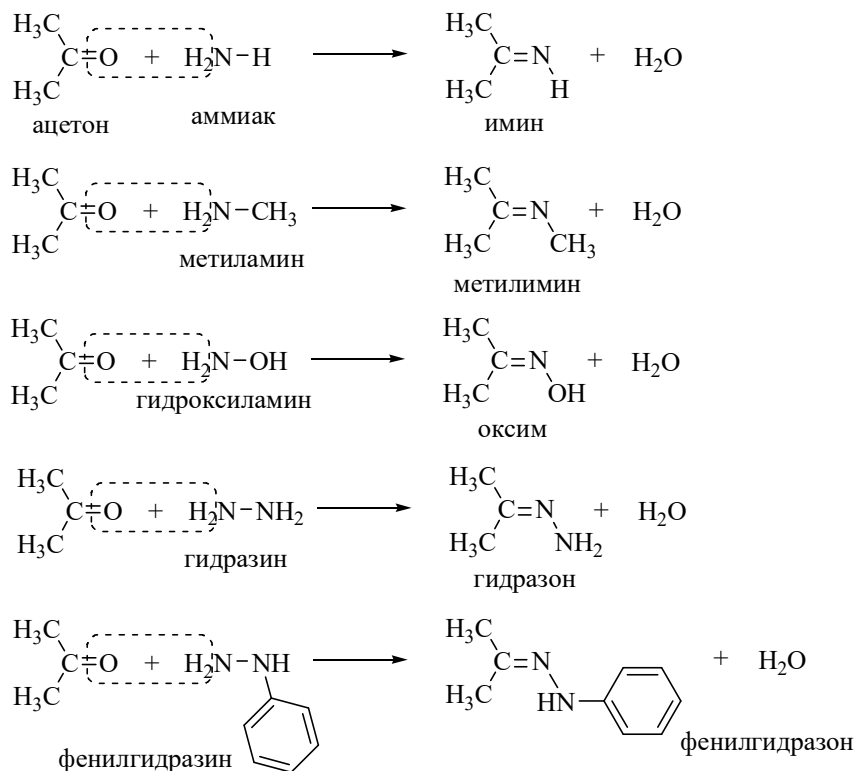
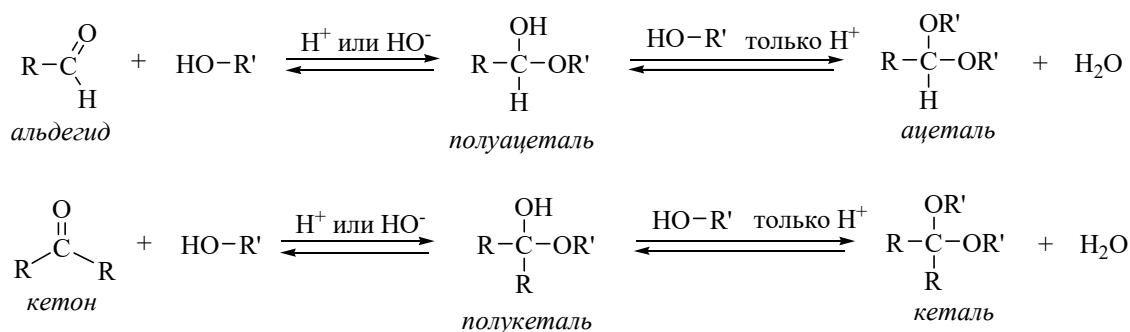


Схема 12.3. Реакций альдегидов и кетонов с производными аммиака (в структурах реагирующих веществ выделены элементы отщепляющейся воды).

6.6. Взаимодействие со спиртами.

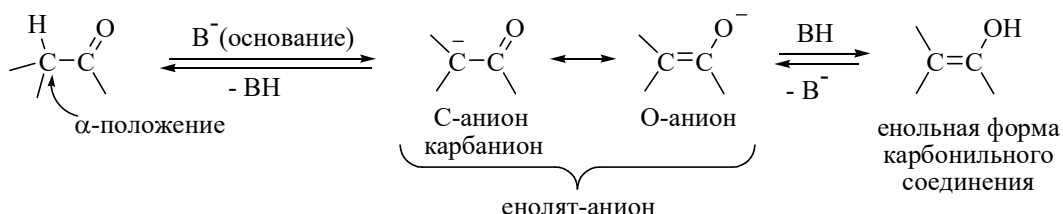
Альдегиды и кетоны в реакциях со спиртами при катализе кислотами или щелочами дают полуацетали (полукетали) и ацетали (кетали) (см. механизм этой реакции разделе 10.3):



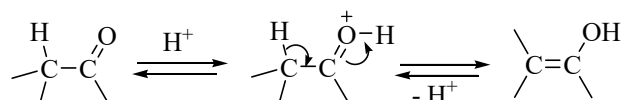
7. SN-Кислотность альдегидов и кетонов. Реакции енольных форм.

7.1. Енолизация карбонильных соединений.

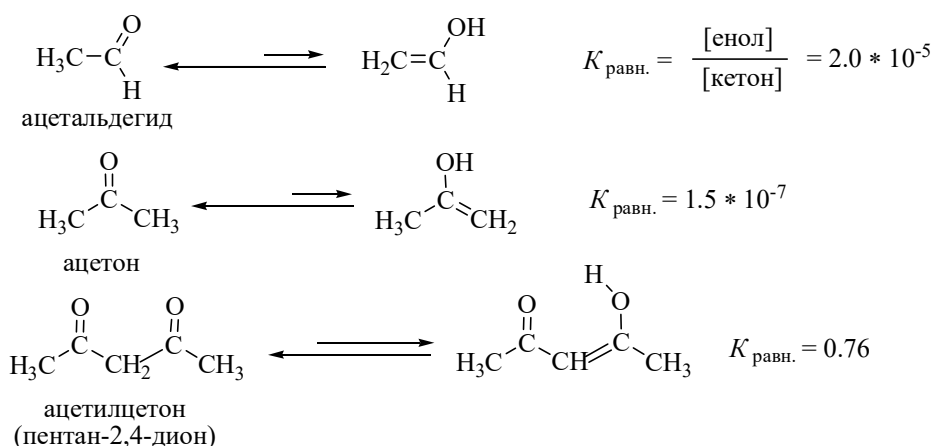
Карбонильные производные, имеющие в α -положении атомы водорода, под действием кислот или оснований переходят в енольные формы. Енолизация в присутствии оснований протекает путем отрыва основанием протона из α -положения карбонильного соединения, как СН-кислоты; образующийся енолят-анион имеет две резонансные структуры в которых отрицательный заряд локализован на атомах углерода (С-анион) или кислорода (О-анион), последующее протонирование О-аниона дает енольную форму:



Енолизация в присутствии кислот идет через образование О-протонированной по карбонильной группе частицы, депротонирование которой из α -положения дает енол:



В зависимости от строения альдегидов и кетонов, а также от растворителя соотношение енольных и карбонильных форм может быть различным:



7.2. α -Галогенирование карбонильных соединений.

Способность карбонильных соединений к енолизации позволяет проводить ряд важных химических превращений. При катализе как кислотами, так и основаниями можно осуществить селективное галогенирование в α -положение альдегидов и кетонов (схема 12.4).

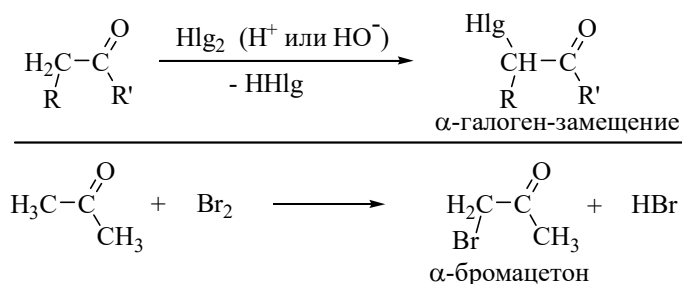
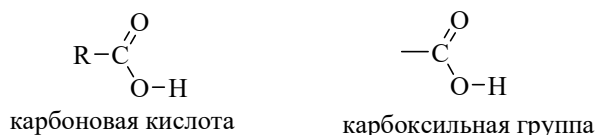


Схема 12.4. α -Галогенирование карбонильных соединений. Синтез α -бромацетона.

13. Карбоновые кислоты и их производные

Карбоновые кислоты имеют в своей структуре карбоксильную группу COOH.



13.1. Номенклатура, изомерия и физические свойства карбоновых кислот

Названия карбоновых кислот образуют, добавляя «-овая кислота» или «карбоновая кислота» к имени родоначального углеводорода (рис. 13.1). Для карбоновых кислот возможна изомерия углеродного скелета и положения карбоксильной группы в нем. Физические свойства некоторых карбоновых кислот приведены в табл. 13.1. Карбоновые кислоты имеют высокие температуры кипения вследствие ассоциации молекул сильными водородными связями.

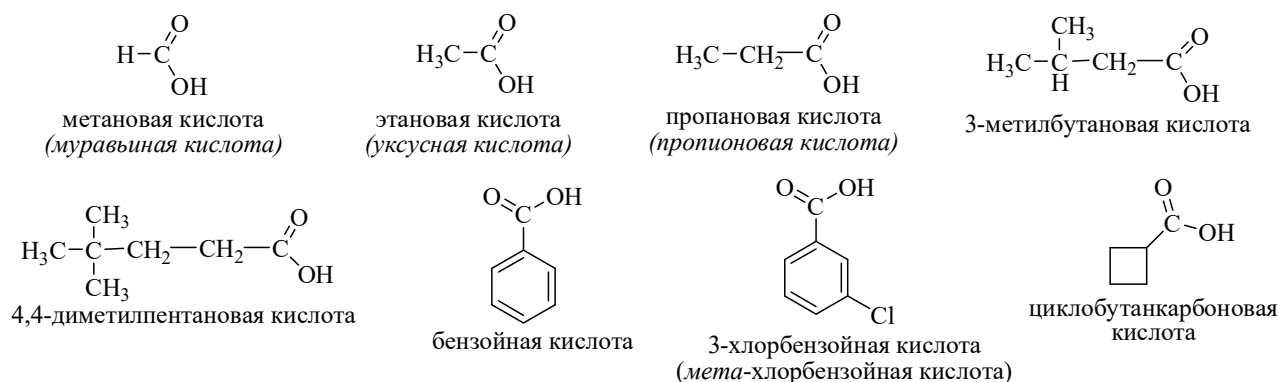


Рисунок 13.1. Примеры структур и названий карбоновых кислот.

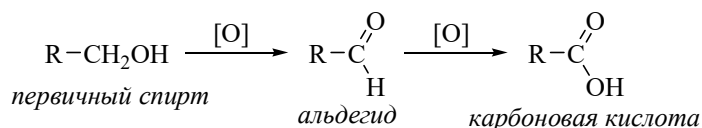
Таблица 13.1. Физические свойства некоторых карбоновых кислот.

Соединение	Т.пл., °С	Т.кип., °С
Муравьиная кислота	8	101
Уксусная кислота	16	118
Пропионовая кислота	-21	114
Бутановая (масляная) кислота	-5	164

13.2. Способы получения карбоновых кислот

Существуют следующие способы получения карбоновых кислот.

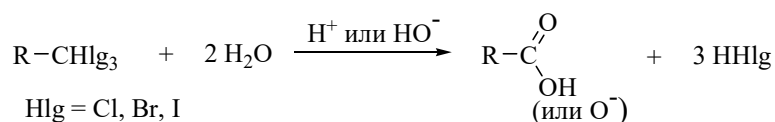
1. Окисление первичных спиртов и альдегидов (см. разделы 10.3, 12.3):

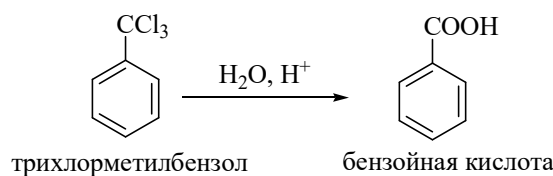


[O] - окислитель: Na₂Cr₂O₇, CrO₃, KMnO₄, Ag₂O, O₂, O₃ и др.

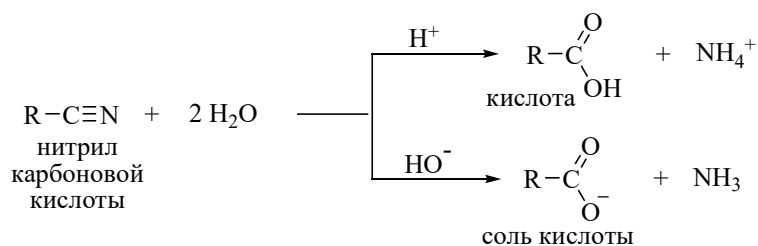
2. Гидролиз тригалогенметильных производных.

Кислотный гидролиз приводит к карбоновым кислотам, а щелочной – к их солям:

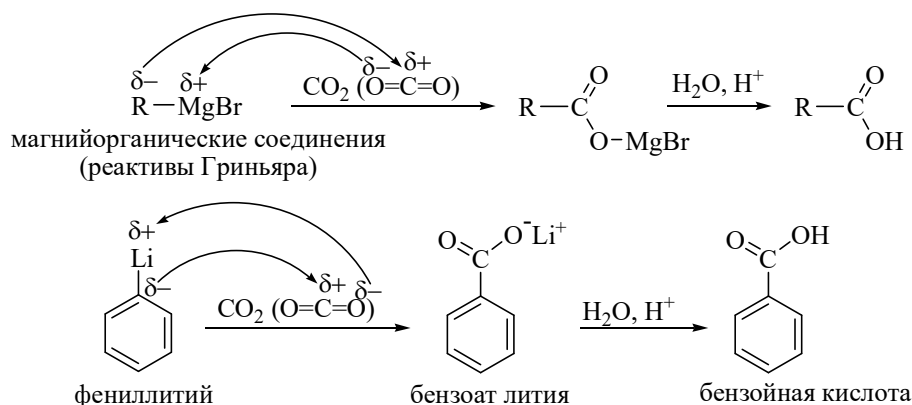




3. Гидролиз нитрилов под действием кислот или оснований.



4. Карбоксилирование металлоорганических соединений путем взаимодействия с диоксидом углерода CO_2 (см. раздел 9.3). В этих реакциях молекула CO_2 внедряется по связи углерод-металл, что дает соль кислоты, кислотный гидролиз которой приводит к самой кислоте:

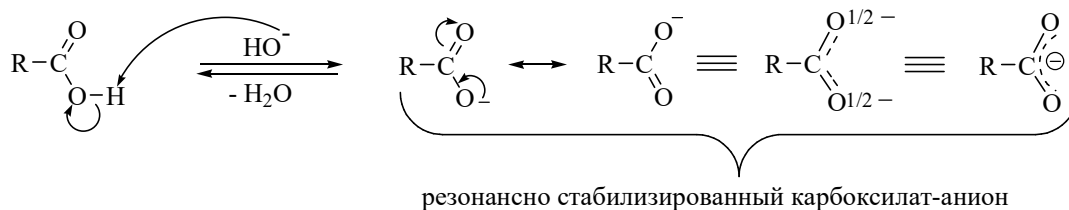


13.3. Химические свойства карбоновых кислот

Карбоновые кислоты характеризуются следующими химическими свойствами.

1. Кислотные свойства карбоновых кислот.

Сильные кислотные свойства соединений этого класса объясняются высокой стабильностью резонансно стабилизированного карбоксилат аниона, образующегося при депротонировании карбоксильной группы:



На схеме 13.1 приведены реакции карбоновых кислот с металлами и щелочами, приводящие к получению солей кислот.

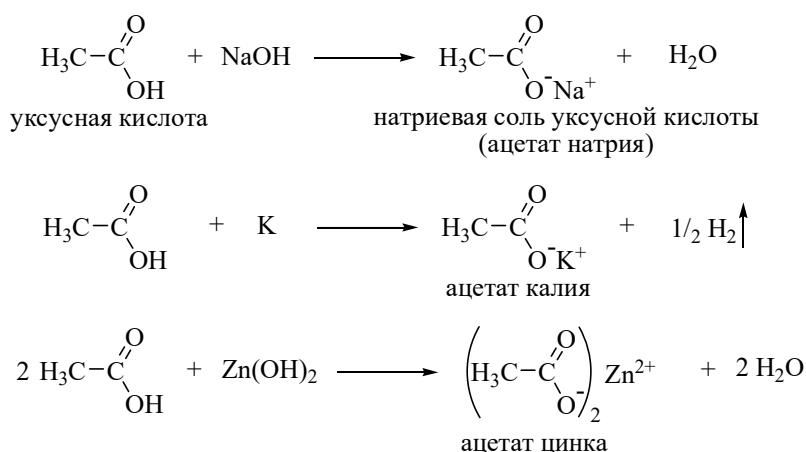
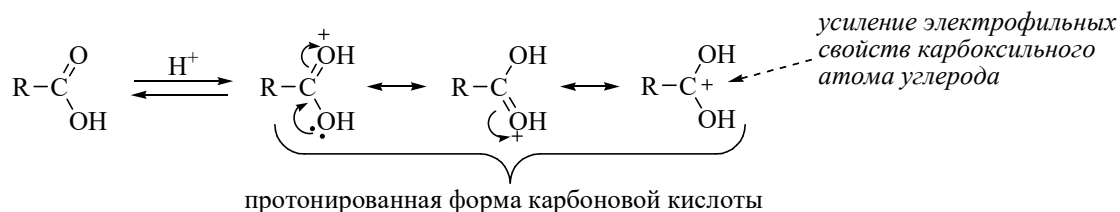


Схема 13.1. Реакции карбоновых кислот с металлами и щелочами.

2. Основные свойства карбоновых кислот.

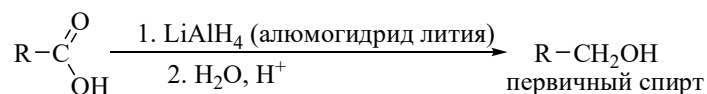
Проявлением основных свойств карбоновых кислот является протонирование карбонильного атома кислорода карбоксильной группы сильными минеральными кислотами (H_2SO_4 , HF и др.). В результате в образующейся О-протонированной форме кислоты атом углерода карбоксильной группы приобретает большой положительный заряд, что приводит к усилению электрофильных свойств этого атома и облегчает его взаимодействие с нуклеофилами:



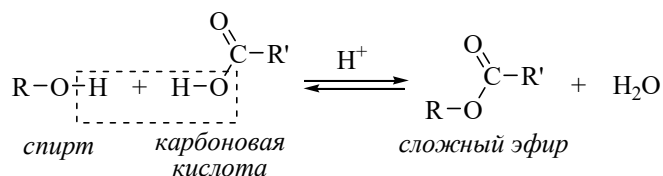
H^+ - сильные кислоты: H_2SO_4 , HF , HSO_3F и др.

3. Восстановление карбоновых кислот.

Карбоновые кислоты можно восстановить алюмогидридом лития до первичных спиртов аналогично альдегидам (см. раздел 10.2):

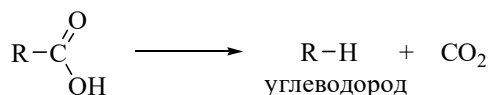


4. Этерификация – получение сложных эфиров путем взаимодействия карбоновой кислоты и спирта (см. раздел 10.3):

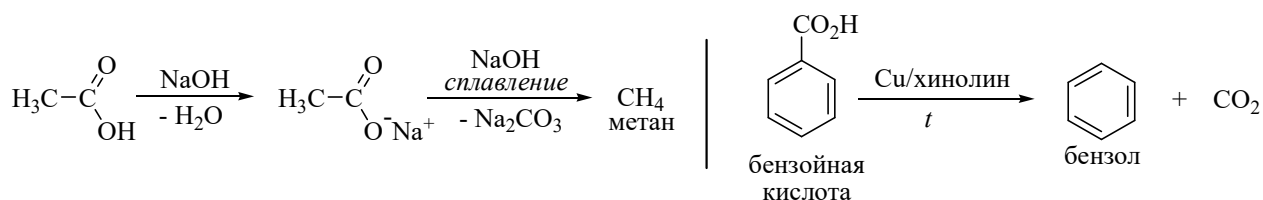


5. Декарбоксилирование карбоновых кислот.

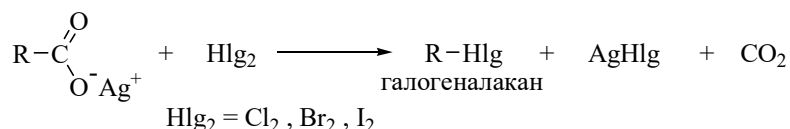
Карбоновые кислоты могут подвергаться декарбоксилированию – отщеплению диоксида углерода – с образованием углеводородов:



Эта реакция протекает легче для солей карбоновых кислот:



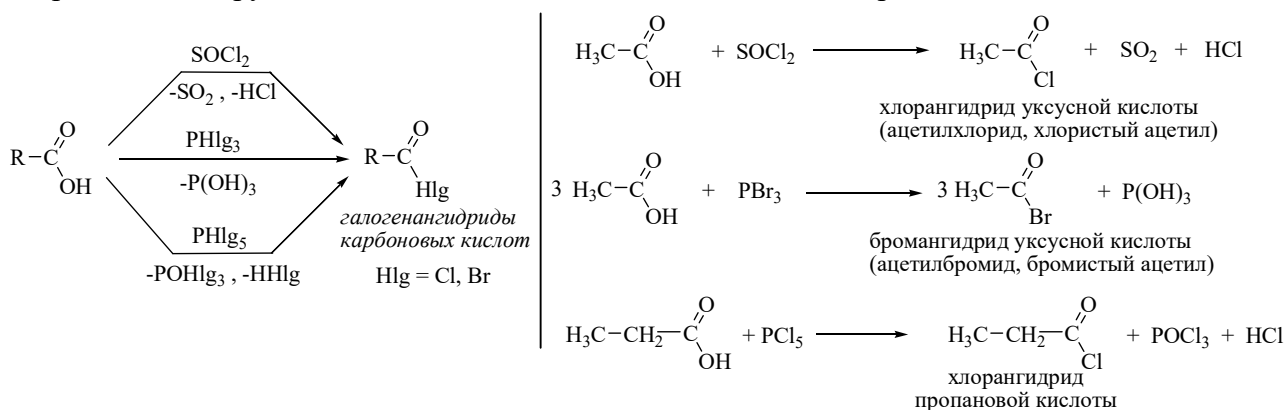
Реакция Бородина-Хундикера – декарбоксилирование серебряных солей карбоновых кислот под действием галогенов дает галогеналканы:



Эта реакция открыта российским химиком Бородиным в 1861 г., а много позже в 1942 г. немецкий химик Хундикер установил её механизм.

б. Реакции карбоновых кислот с галогенидами фосфора и серы.

Аналогично спиртам (см. разделы 9.2 и 10.3) взаимодействие карбоновых кислот с галогенидами фосфора P(Hg)₃, P(Hg)₅ и тионилхлоридом SOCl₂ протекает как замещение гидроксильной группы на атом галогена, что дает галогенангидриды кислот:

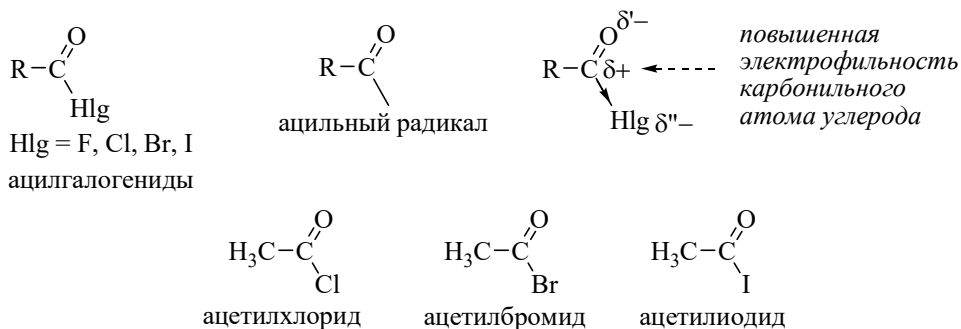


13.4. Производные карбоновых кислот:

галогенангидриды, ангидриды, амиды, нитрилы, сложные эфиры

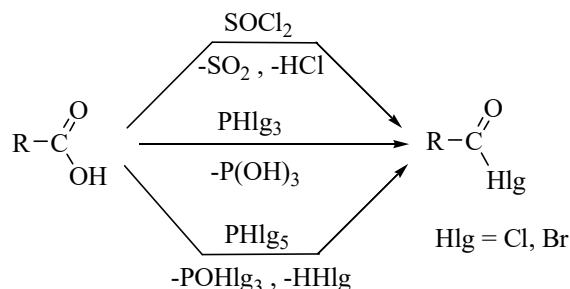
Галогенангидриды карбоновых кислот (ацилгалогениды)

В структурах галогенангидридов карбоновых кислот гидроксильная группа замещена на атом галогена. Заместитель R-C(=O)- называется ацильный радикал, поэтому другое название веществ этого класса – ацилгалогениды. Галогенангидриды уксусной кислоты называют ацетилгалогениды.

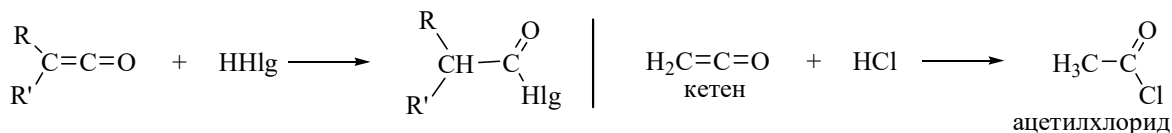


Получение галогенангидридов карбоновых кислот

Галогенангидриды можно получить по реакции карбоновых кислот с галогенидами фосфора PHlg_3 , PHlg_5 или тионилхлоридом SOCl_2 (для хлорангидридов):

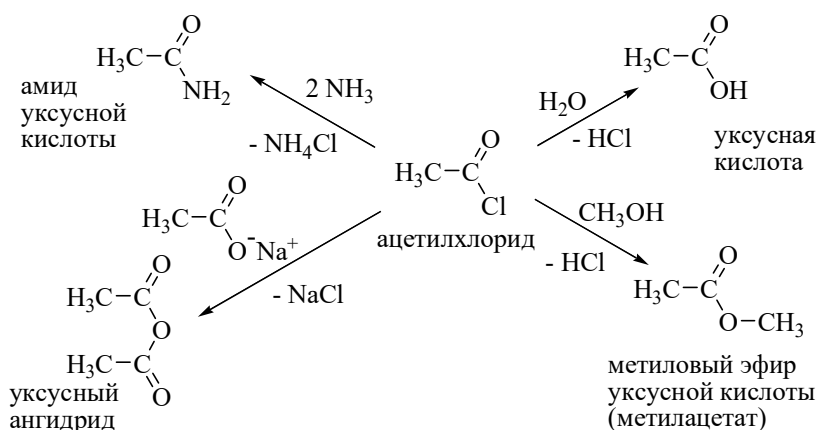


Кетены, соединения содержащие триаду $>\text{C}=\text{C}=\text{O}$, присоединяют галогеноводороды по связи $\text{C}=\text{C}$ с образованием галогенангидридов:



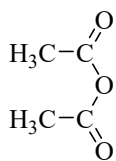
Химические свойства галогенангидридов карбоновых кислот

Галогенангидриды вступают в разнообразные реакции, в которых атом галогена в их структуре замещается различными нуклеофилами. Взаимодействия ацетилхлорида с водой, метанолом, ацетатом натрия, аммиаком приводят к получению уксусной кислоты, её метилового эфира, ангидрида и амида, соответственно:

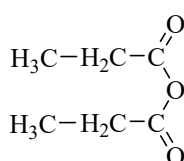


Ангидриды карбоновых кислот

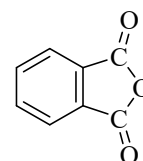
Структуры ангидридов карбоновых кислот представлены ниже:



ангидрид этановой кислоты
(уксусный ангидрид)



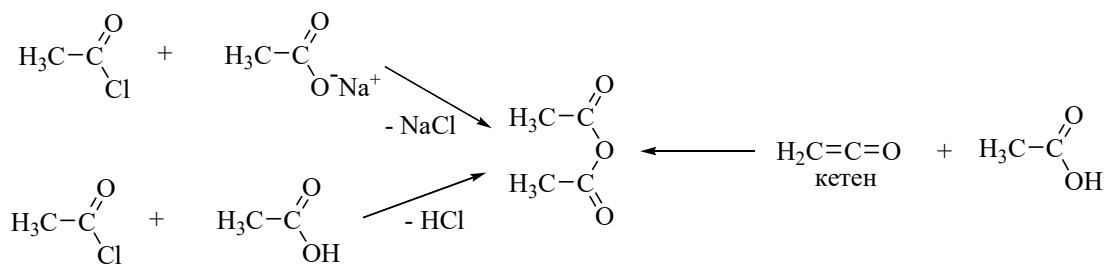
ангидрид пропановой кислоты
(пропионовый ангидрид)



фталевый ангидрид

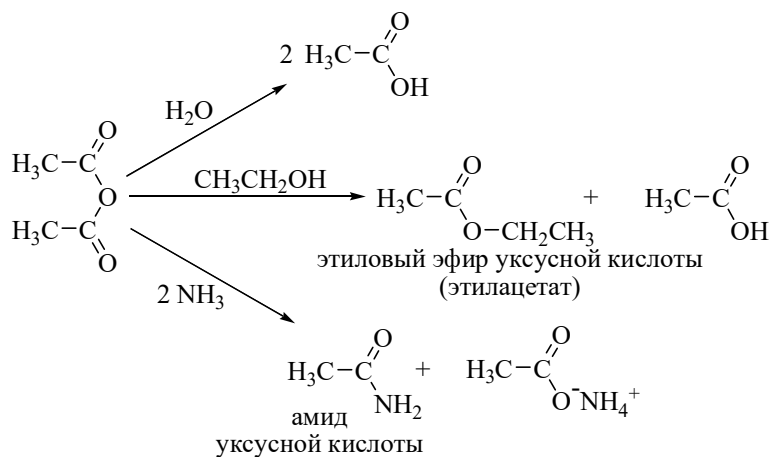
Получение ангидридов карбоновых кислот

Ангидриды получают несколькими способами: по реакциям галогенангидридов с карбоновыми кислотами или их солями, а также при взаимодействии кетенов с кислотами:



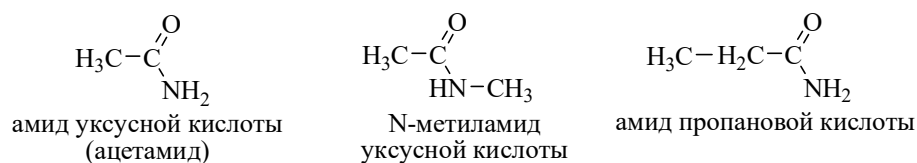
Химические свойства ангидридов карбоновых кислот

По своим химическим свойствам ангидриды похожи на галогенангидриды. Они дают аналогичные реакции с водой, спиртами, аммиаком с образованием кислот, сложных эфиров и амидов, соответственно:



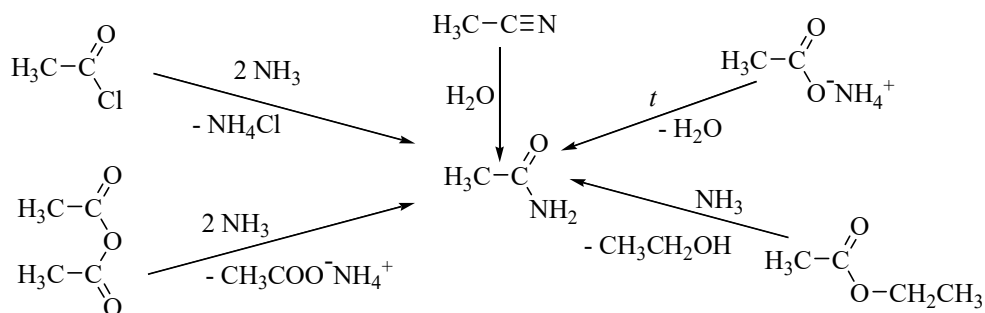
Амиды карбоновых кислот

В структурах амидов карбоновых кислот гидроксильная группа замещена на амино группу NH₂:



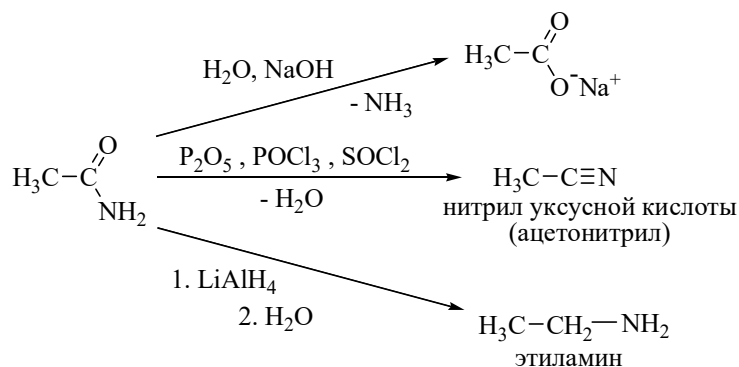
Получение амидов карбоновых кислот

Амиды получают несколькими способами: по реакциям галогенангидридов и ангидридов с аммиаком, путем частичного гидролиза нитрилов, термолизом аммониевых солей карбоновых кислот, аммонолизом сложных эфиров:



Химические свойства амидов карбоновых кислот

Амиды вступают в следующие реакции: щелочной гидролиз до солей карбоновых кислот, дегидратация до нитрилов, восстановление до первичных аминов:




Нитрилы карбоновых кислот

Нитрилы – соединения, содержащие тройную связь углерод-азот $\text{C}\equiv\text{N}$:

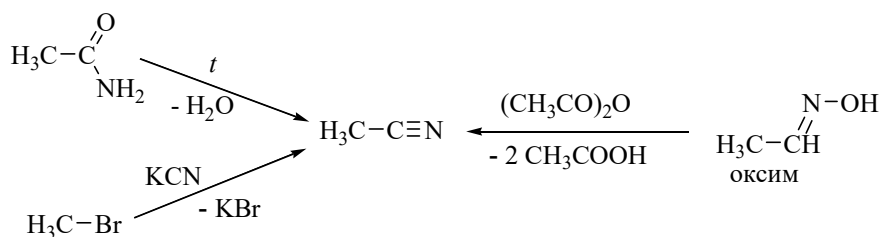
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$
нитрил уксусной кислоты,
этаннитрил, (ацетонитрил)

$\text{H}_3\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$
нитрил пропановой кислоты,
пропаннитрил (пропионитрил)

 $\text{C}\equiv\text{N}$
нитрил бензойной кислоты
(бензонитрил)

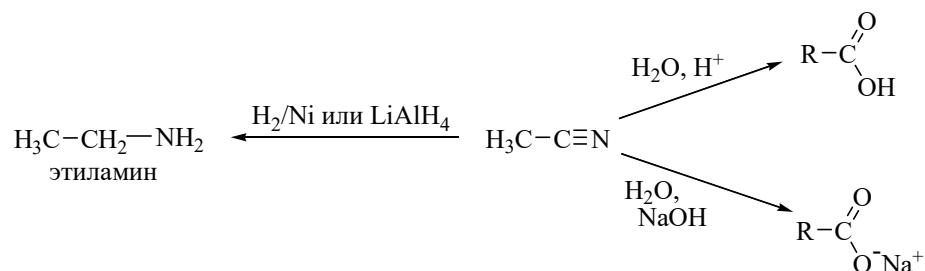
Получение нитрилов карбоновых кислот

Нитрилы получают путем дегидратации амидов или оксимов, а также по реакции нуклеофильного замещения галогеналканов с цианидами металлов (см. раздел 9.3):



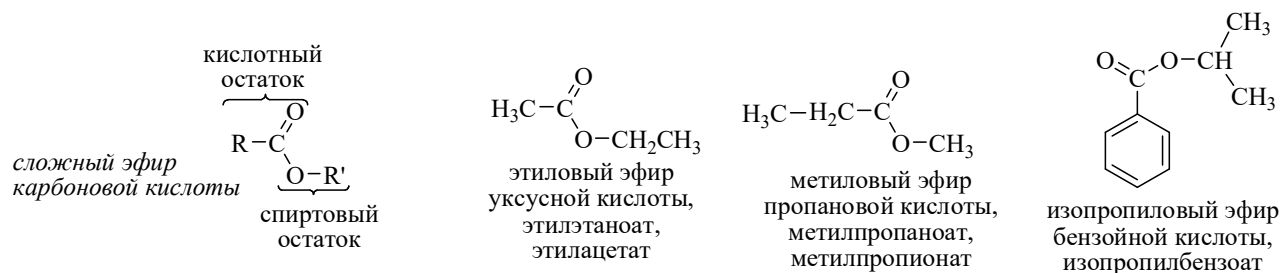
Химические свойства нитрилов карбоновых кислот

Нитрилы вступают в реакции кислотного или щелочного гидролиза с образованием карбоновых кислот или их солей, соответственно, а также нитрилы можно восстановить до первичных аминов:



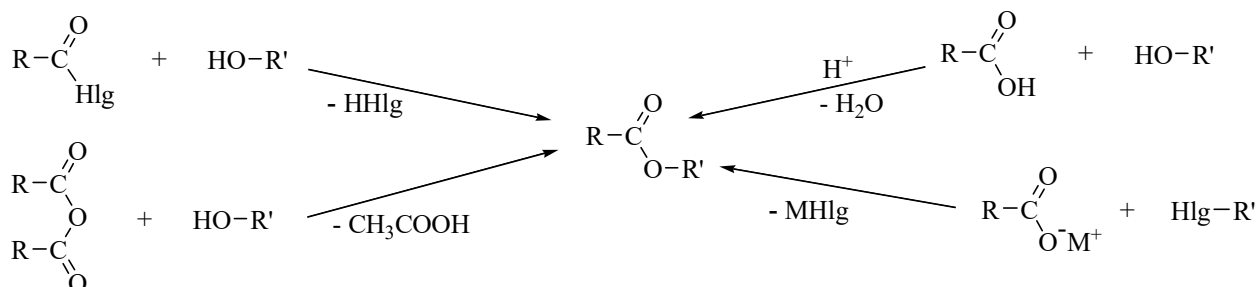
Сложные эфиры карбоновых кислот

Сложные эфиры являются продуктами реакции этерификации между карбоновыми кислотами и спиртами. В структурах сложных эфиров различают кислотный и спиртовый остатки:



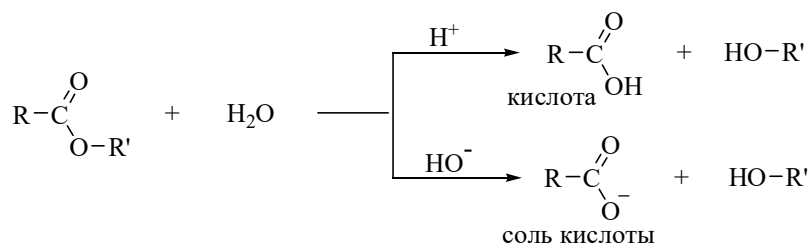
Получение сложных эфиров карбоновых кислот

Кроме этерификации, сложные эфиры получают путем ацилирования спиртов галогенангидридами и ангидридами карбоновых кислот и при взаимодействии солей кислот с галогеналканами:

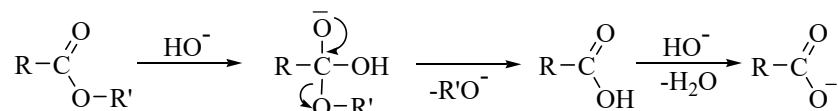


Химические свойства сложных эфиров карбоновых кислот

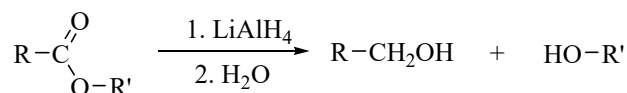
Кислотный или щелочной гидролиз сложных эфиров дает карбоновые кислоты или их соли соответственно и спирты:



Механизм кислотного гидролиза сложных эфиров представляет собой реакцию обратную этерификации (см. раздел 9.3). Механизм щелочного гидролиза включает стадию первоначальной нуклеофильной атаки гидроксид аниона на атом углерода карбонильной группы, с последующим отщеплением от полученного интермедиата алкоксид аниона и протона, заканчивающееся образованием соли карбоновой кислоты:



Восстановление кислотного остатка сложных эфиров под действием алюмогидрида лития LiAlH_4 приводит к спиртам:

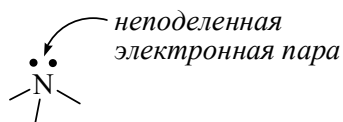


14. Азотсодержащие соединения: амины, нитропроизводные

Амины – соединения, содержащие амино группу NH_2 . Амины можно рассматривать как производные аммиака, в котором атомы водорода замещены на алкильные радикалы. В зависимости от количества алкильных заместителей при атоме азота различают первичные (один алкил), вторичные (два алкила) и третичные (три алкила) амины.



Атом азота в аминах находится в sp^3 -гибридизации и имеет тетраэдрическое строение как углерод в алканах (см. раздел 1.2). Неподеленную электронную пару на азоте можно рассматривать как четвертый заместитель. Однако для нециклических аминов инверсия конфигурации атома азота идет очень легко, что не дает оптических изомеров (энантиомеров).



атом азота в sp^3 -гибридизации

14.1. Номенклатура, изомерия и физические свойства аминов

Названия аминов образуют путем добавления названий заместителей на азоте к слову «амин» (рис. 14.1). Для аминов возможна изомерия углеродного скелета, положения амино группы в нем и разное количество заместителей на атоме азота. Физические свойства некоторых аминов представлены в табл. 14.1. По сравнению со спиртами, молекулы аминов ассоциированы водородными связями меньшей силы, поэтому амины характеризуются меньшими значениями температур кипения, чем спирты.

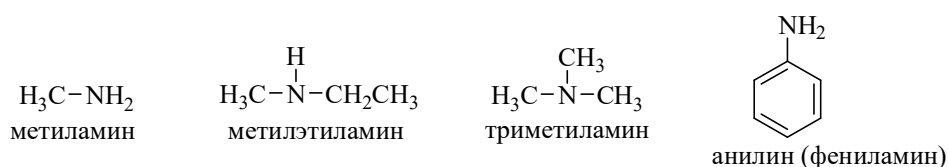


Рисунок 14.1. Примеры структур и названий аминов.

Таблица 14.1. Физические свойства некоторых аминов.

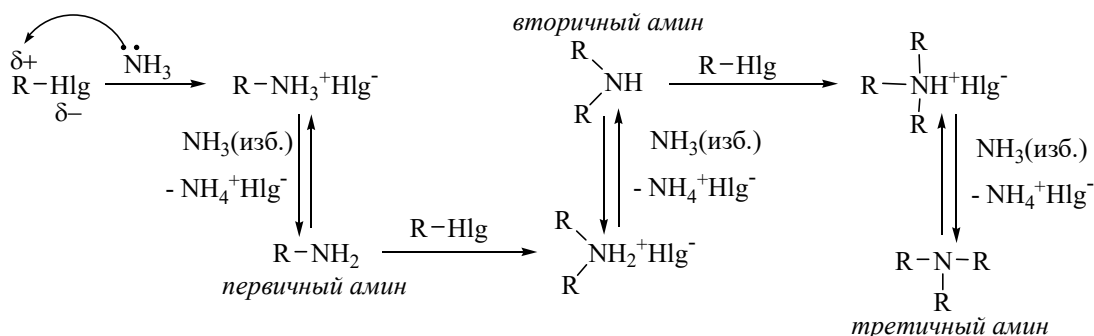
Соединение	Т.пл., °С	Т.кип., °С
Метиламин	-94	-6.5
Этиламин	-81	17
Пропиламин	-83	48
Диметиламин	-93	7.4
Диэтиламин	-48	56
Триметиламин	-117	2.9
Триэтиламин	-114	90

14.2. Способы получения аминов

Существуют следующие способы получения аминов.

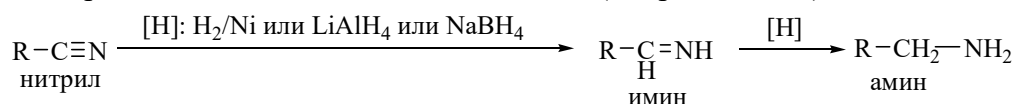
1. Аммонолиз галогенопроизводных.

Это реакция нуклеофильного замещения между галогеналканом $RHlg$ и аммиаком NH_3 . На первой стадии образуется моноалкиламмонийная соль $RNH_3^+Hlg^-$, которая при обработке избытком аммиака превращается в первичный амин RNH_2 . Далее первичный амин реагирует со второй молекулой галогеналкана и т.д., что в итоге дает вторичные и третичные амины:

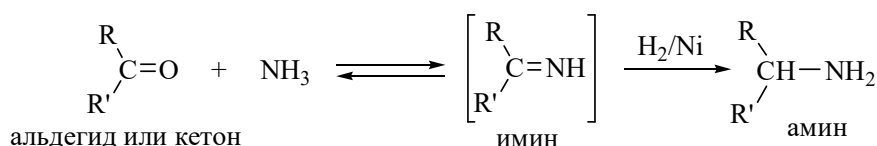


2. Восстановление нитрилов и иминов.

Первичные амины можно получить последовательным восстановлением нитрилов сначала до иминов, а потом до целевых аминов. Имины также синтезируют путем конденсации карбонильных соединений с аммиаком (см. раздел 12.2):

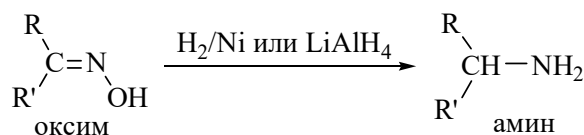


Эту реакцию можно провести в виде одnoreакторного варианта «восстановительного аминирования», когда взаимодействие карбонильного соединения с аммиаком осуществляют в присутствии водорода и катализатора для гидрирования. Образующийся имин тут же восстанавливается в амин:



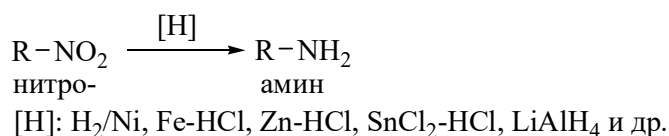
3. Восстановление оксимов.

Получаемые путем конденсации альдегидов или кетонов с гидроксиламином оксимы (см. раздел 12.2) также восстанавливают до первичных аминов:



4. Восстановление нитросоединений.

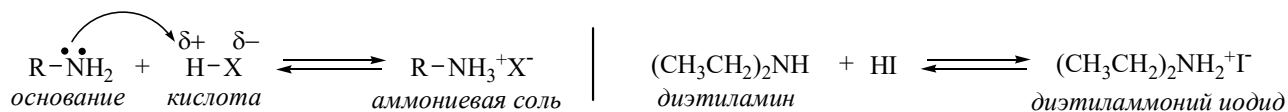
Нитро группу в составе нитросоединений можно восстановить до амино группы с использованием различных восстановительных реагентов и систем:



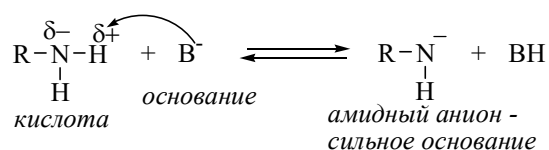
14.3. Химические свойства аминов

1. Кислотно-основные свойства аминов.

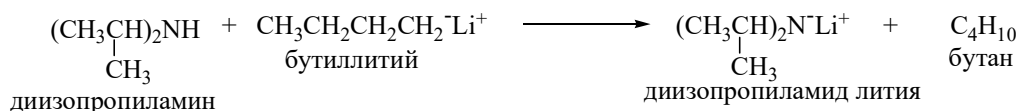
Амины проявляют основные свойства за счет наличия на атоме азота неподеленной пары электронов, которая присоединяет протон с получением аммонийных солей:



Имеющие на азоте атомы водорода, первичные и вторичные амины обладают N-H кислотными свойствами. В реакциях с сильными основаниями они диссоциируют по связи N-H с образованием N-центрированных амидных анионов, являющихся тоже сильными основаниями:

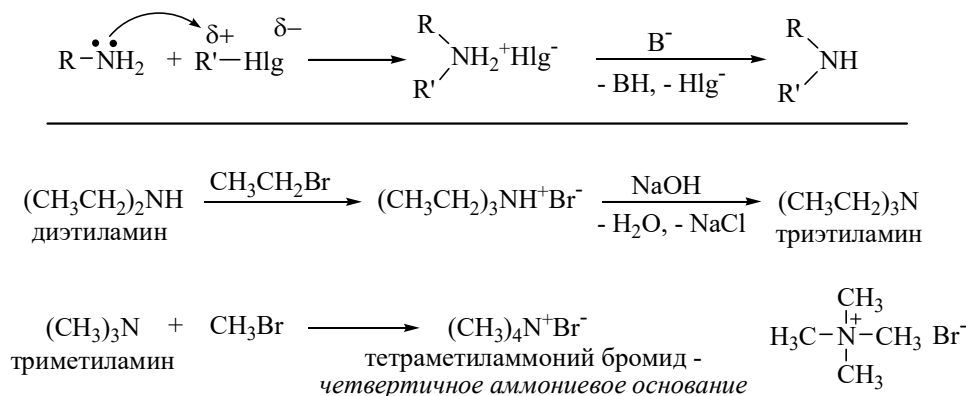


Так, при взаимодействии диизопропиламина с бутиллитием получается диизопропиламид лития:



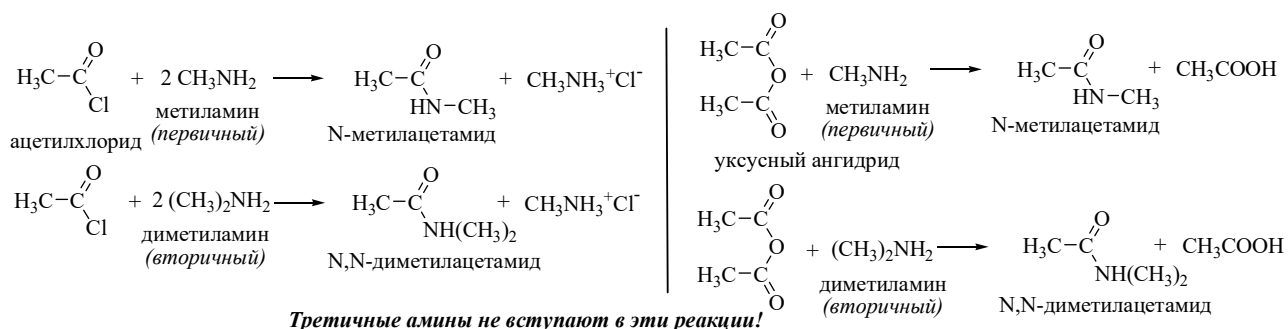
2. Алкилирование аминов.

В реакциях с галогеналканами амины алкилируются по атому азота с получением в пределе четвертичных аммонийных солей:



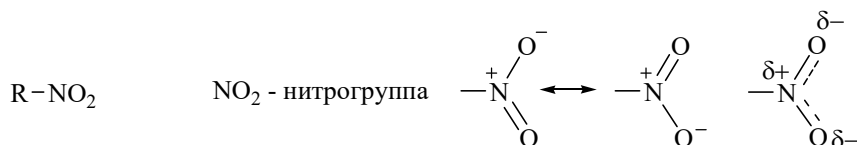
3. Ацилирование аминов.

В реакциях с галогенангидридами и ангидридами карбоновых кислот первичные и вторичные амины дают соответствующие N-замещенные амиды:



14.4. Номенклатура, изомерия и физические свойства нитросоединений

Нитросоединения имеют в своей структуре нитро группу $-\text{NO}_2$. Строение нитрогруппы можно представить в виде резонансных форм, в которых положительный заряд находится на атоме азота, а отрицательный – на атомах кислорода. Нитрогруппа обладает мощными электроно-акцепторными свойствами.



Названия нитропроизводных образуют, добавляя «нитро-» к названию родоначального углеводорода (рис. 14.2). Физические свойства некоторых нитросоединений приведены в табл. 14.2.

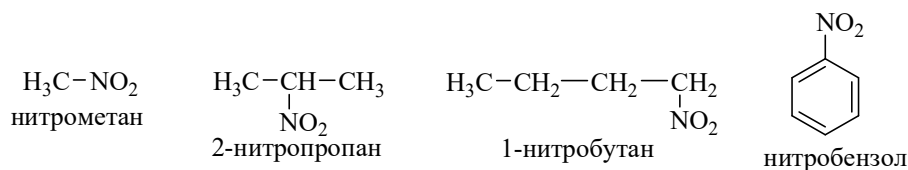


Рисунок 14.2. Примеры структур и названий нитросоединений.

Таблица 14.2. Физические свойства некоторых нитросоединений.

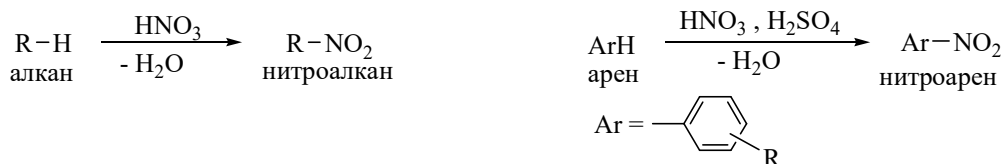
Соединение	Т.пл., °С	Т.кип., °С
Нитрометан	-28	101
Нитроэтан	-90	114
1-Нитропропан	-90	87
Нитроэтилен	-55	98
Нитробензол	6	211
1,3-Динитробензол	75	303

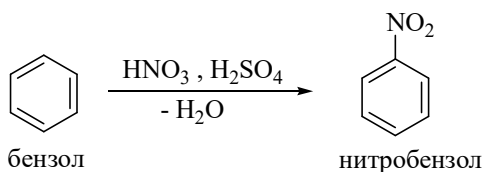
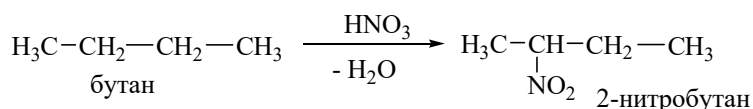
14.5. Способы получения нитросоединений

Существуют следующие способы получения нитросоединений.

1. Нитрование алканов и аренов.

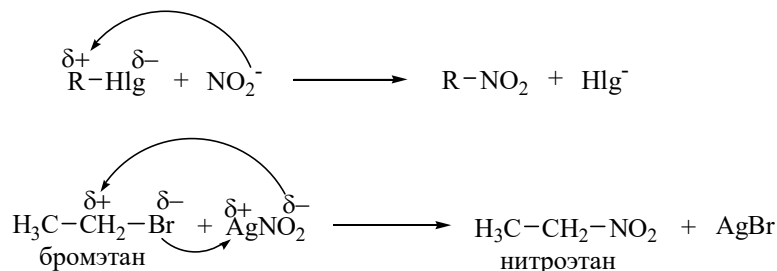
Нитро группу в алканы можно ввести путем нитрования азотной кислотой по реакции Коновалова (см. раздел 3.3), а в структуру ароматических соединений – с помощью электрофильного нитрования (см. раздел 7.3):





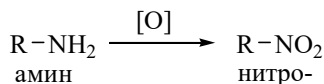
2. Получение нитроалканов из галогеналканов.

Реакции нуклеофильного замещения галогеналканов с солями азотистой кислоты (нитритами) приводят к нитроалканам (см. раздел 9.3):



3. Окисление первичных аминов.

Окисление первичных аминов дает нитросоединения:

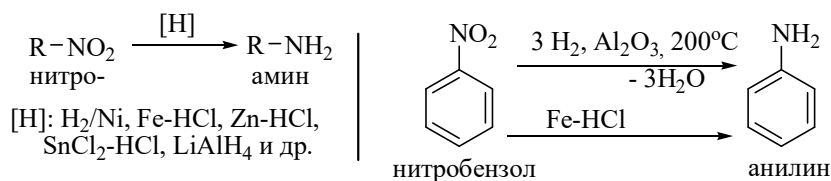


14.6. Химические свойства нитросоединений

Нитросоединения характеризуются следующими химическими свойствами.

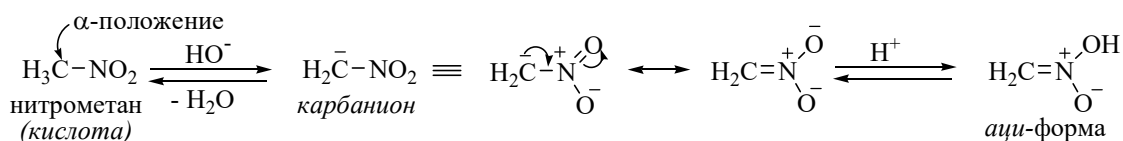
1. Восстановление нитросоединений.

Нитросоединения восстанавливаются до первичных аминов. Впервые анилин (фениламин) был получен восстановлением нитробензола полисульфидом аммония русским химиком Зининым в 1842 г.



2. α -С-Н кислотность нитросоединений.

Нитросоединения являются сильными С-Н кислотами. Под действием оснований они депротонируются из α -положения с образованием карбаниона, стабилизированного электроно-акцепторной нитрогруппой. Это также приводит к тому, что таутомерами нитросоединений являются их *аци*-формы:



Возможность генерирования карбанионных частиц из нитросоединений позволяет вовлекать их в процессы образования новых связей углерод-углерод. Так, конденсация нитропроизводных с карбонильными соединениями дает нитроалкены, аналогично реакции альдольной конденсации для альдегидов и кетонов (см. раздел 12.3). На схеме 14.2

представлена конденсация нитрометана с бензальдегидом с образованием β -нитростирола. На ключевой стадии этой реакции генерируемый под действием основания из нитрометана соответствующий карбанион атакует электрофильный атом углерода альдегидной группы бензальдегида. Протонирование с последующей дегидратацией полученного аддукта заканчивается формированием нитростирола.

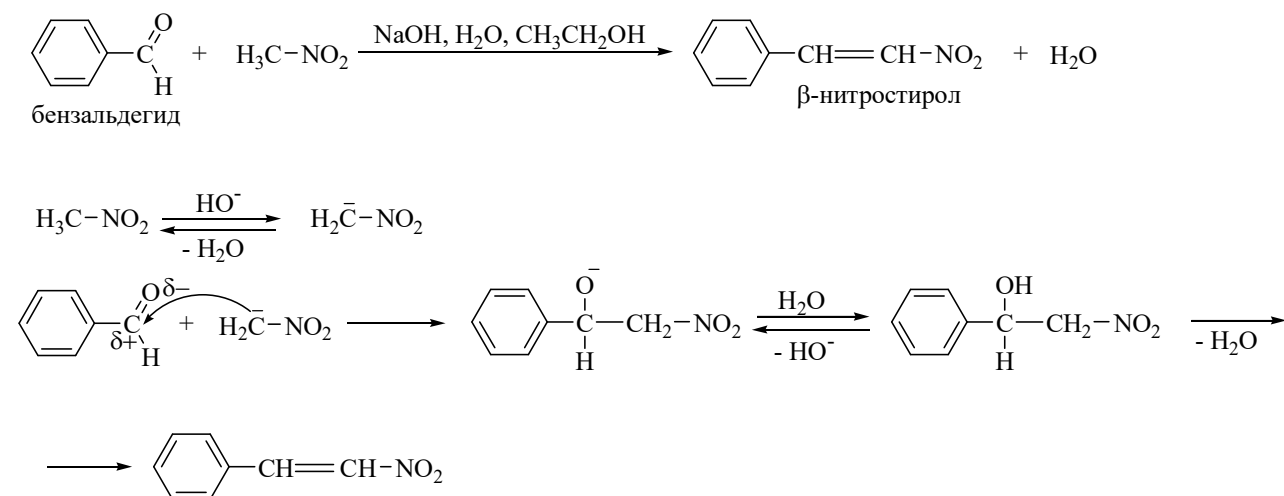
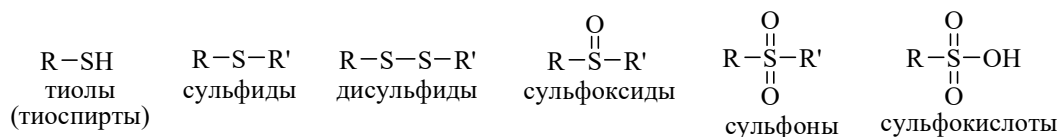


Схема 14.2. Конденсация нитрометана с бензальдегидом с образованием β -нитростирола.

15. Серасодержащие соединения: тиолы, сульфиды, сульфоксиды, сульфоны, сульфокислоты

Разнообразные серасодержащие производные широко представлены в мире органических соединений, среди них – тиолы, сульфиды, сульфоксиды, сульфоны, сульфокислоты:



Серасодержащие соединения имеют большое практическое значение. Они используются в качестве лекарств, поверхностно активных веществ, детергентов, одорантов и пр.

15.1. Номенклатура, изомерия и физические свойства серасодержащих соединений

Структуры и названия некоторых серасодержащих веществ приведены на рис. 15.1. Для них возможна изомерия углеродного скелета и положения функциональной группы в нем. Физические свойства некоторых веществ представлены в табл. 15.1. Тиолы имеют меньшие температуры кипения, чем спирты, т.к. молекулы тиолов образуют более слабые водородные связи.

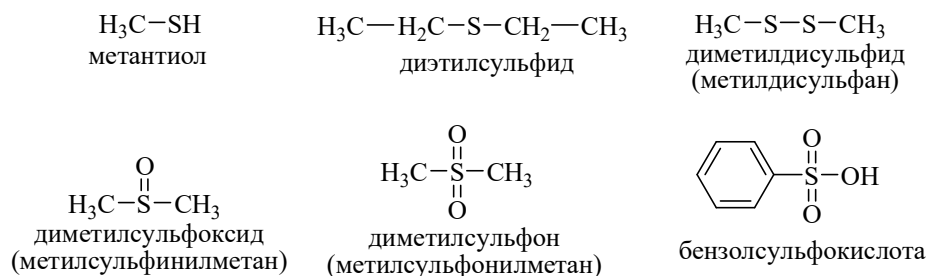


Рисунок 15.1. Примеры структур и названий серасодержащих соединений.

Таблица 15.1. Физические свойства некоторых серасодержащих соединений.

Соединение	Т.пл., °С	Т.кип., °С
Метантиол CH ₃ -SH	-123	6
Диметилсульфид CH ₃ -S-CH ₃	-98	37
Диметилдисульфид CH ₃ -S-S-CH ₃	-98	109
Диметилсульфоксид CH ₃ -SO-CH ₃	18	189
Диметилсульфон CH ₃ -SO ₂ -CH ₃	109	238
Бензолсульфокислота C ₆ H ₅ -SO ₃ H	65	190

15.2. Способы получения и химические свойства серасодержащих соединений

1. Получение тиолов из галогеналканов и их превращения в другие сераорганические вещества.

Тиолы R-SH синтезируют по реакции нуклеофильного замещения галогеналканов с гидросульфидом натрия (схема 15.1). Далее тиолы при взаимодействии со щелочью переводят в тиолят анионы R-S⁻, которые, реагируя с другой молекулой галогеналкана, дают

сульфиды R-S-R'. Сульфиды можно последовательно окислить перекисью водорода в кислой среде сначала до сульфоксидов R-S(=O)-R', а потом до сульфонов R-SO₂-R'.

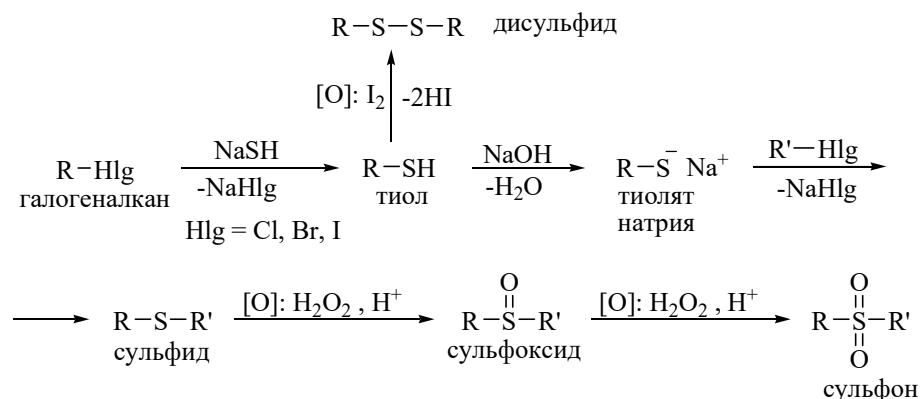
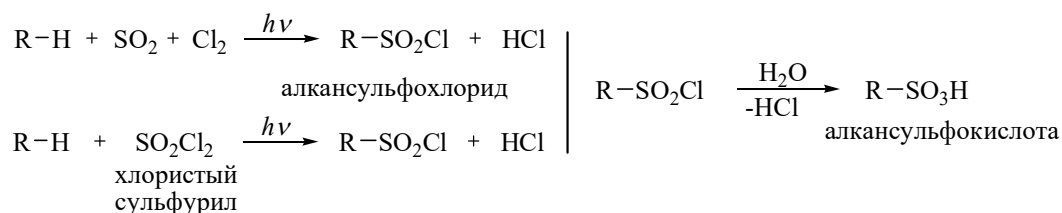


Схема 15.1. Синтез тиолов из галогеналканов, превращения тиолов в сульфиды, дисульфиды, сульфоксиды, сульфоны.

2. Получение сульфокислот.

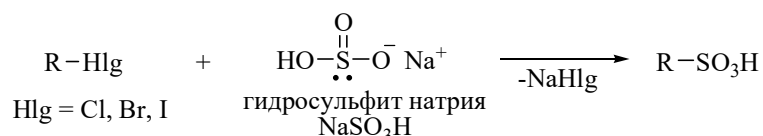
2.1. Сульфохлорирование алканов.

Алканы в реакции свободно радикального замещения с диоксидом серы и хлором или с хлористым сульфуром превращаются в алкансульфохлориды (см. раздел 2.30). Гидролиз последних заканчивается образованием алкансульфоукислот:



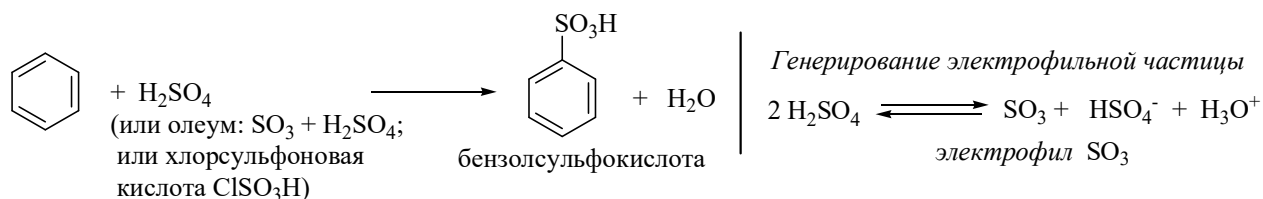
2.2. Реакция галогеналканов с гидросульфитом ионом.

Взаимодействие галогеналканов с гидросульфитом натрия по механизму нуклеофильного замещения дает алкансульфоукислоты. В этой реакции нуклеофильным центром является атом серы гидросульфит иона:



2.3. Сульфирование аренов.

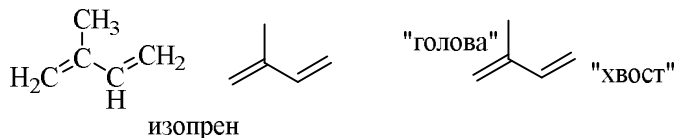
Арены в реакции с серной кислотой (или олеумом, или хлорсульфоновой кислотой) образуют продукты электрофильного замещения – аренсульфоукислоты (см. раздел 7.3):



IV. Природные органические соединения

16. Терпены и терпеноиды

Терпены – ненасыщенные углеводороды, молекулы которых построены из изопреновых звеньев C_5H_8 , т. е. имеют состав $(C_5H_8)_n$, где $n = 2, 3, 4$, и т.д.; относятся к обширному классу природных соединений – изопреноидов. Разветвленный конец молекулы называют «головой», а не разветвленный – «хвостом».



Терпеноиды – различные производные терпенов, обычно кислородсодержащие (спирты, окиси, альдегиды, кетоны, кислоты и их эфиры). Установлено, что в молекуле терпенов число атомов углерода и водорода кратно C_5H_8 , т.е. молекуле изопрена, связанных как правило, «голова к хвосту» (схема 16.1). Этот принцип стал известен как «изопреновое правило».

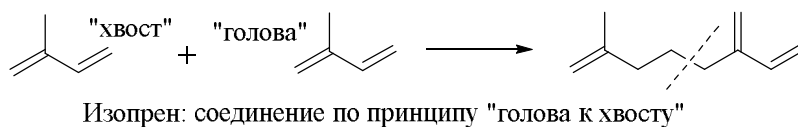


Схема 16.1. Соединение изопреновых фрагментов «голова к хвосту».

Терпены являются составной частью почти всех эфирных масел и обнаружены практически во всех тканях растений. Терпены и терпеноиды содержатся в самых различных объектах животного и растительного происхождения, например, в скипидаре и талловых продуктах, получаемых целлюлозно-бумажной промышленностью. Экстрактивные вещества, выделяемые из листьев, плодов и других частей растений экстракцией различными органическими растворителями, в значительной степени состоят из терпенов и терпеноидов. Особенно разнообразен состав терпеновых соединений, образуемых хвойными древесными породами. Для получения эфирных масел могут применяться и другие, помимо экстракции, методы выделения, такие, как перегонка с водяным паром, отжим или поглощение твердыми жирами. Некоторые терпены вырабатываются не только растительными, но и животными организмами, к таким веществам относится тритерпеновый углеводород сквален. В растительных организмах он является биогенетическим предшественником различных тритерпеновых спиртов, например бетулина, содержащегося в большом количестве в березовой коре, и стеринов. В животных организмах конечным продуктом метаболических превращений сквалена является очень важное биологически активное вещество – холестерин.

До недавнего времени терпены рассматривались как побочные или конечные продукты метаболизма растений, не имеющие специальной цели в общей схеме метаболизма. Сейчас установлено, что терпены могут являться исходными веществами для синтеза пигментов, сахаров, аминокислот. Они представляют собой промежуточные вещества при синтезе растительных стероидов, каротиноидов и хлорофилла. Ряд терпенов играет важную роль в физиологии и экологии растений, защищая их от поражения насекомыми.

В основе номенклатуры терпенов лежат их исторически сложившиеся названия. Для ряда циклических структур эти названия приняты номенклатурой ИЮПАК. Приставка «нор» обозначает отсутствие метильной группы в скелете терпена, например, норборнан. При изложении материала названия соединений, там, где это удобно, будут также приводиться и

по номенклатуре ИЮПАК. Многие из терпенов имеют асимметрический атом углерода и встречаются в природе в виде лево- и правовращающих стереоизомеров, обозначаемые как (-)- и (+)-формы, соответственно. В результате промышленной переработки получают, как правило, оптически недеятельные (+/-)-формы терпенов и терпеноидов.

При классификации в зависимости от количества остатков изопрена, образующих молекулу органического вещества, все терпены разделены на несколько классов (табл. 16.1) *Таблица 16.1.* Классификация терпенов и терпеноидов в зависимости от количества остатков изопрена, образующих молекулу.

Число звеньев изопрена в молекуле, n	Состав	Название	Группы терпенов и терпеноидов
1	C ₅ H ₈	Гемитерпены	Изопрен
2	C ₁₀ H ₁₆	Монотерпены	Эфирные масла
3	C ₁₅ H ₂₄	Сесквитерпены	Эфирные масла, горечи
4	C ₂₀ H ₃₂	Дитерпены	Смолы, ретиноиды
5	C ₂₅ H ₄₀	Сестертерпены	Смолы, сапонины, стероиды
6	C ₃₀ H ₄₈	Тритерпены	Сапонины
8	C ₄₀ H ₆₄	Тетратерпены	Каротины, ксантофиллы
> 8	(C ₅ H ₈) _n	Политерпены	Каучуки, гуттаперча

При классификации в зависимости от строения углеродного скелета выделяют следующие группы терпенов и терпеноидов (рис. 16.1):

1) **ациклические** терпены и терпеноиды имеют открытую (нециклическую) углеродную цепь и содержат ряд двойных связей;

2) **моноциклические** терпены и терпеноиды – циклоалканы, циклоалкены и циклоалкины;

3) **спирановые** терпены и терпеноиды – два цикла имеют один общий атом;

4) **конденсированные** терпены и терпеноиды – два цикла имеют два общих соседних атома;

5) **мостиковые системы** – общими для двух циклов являются несмежные атомы;

6) **ансамбли циклов** – циклы, соединенные цепью атомов углерода.

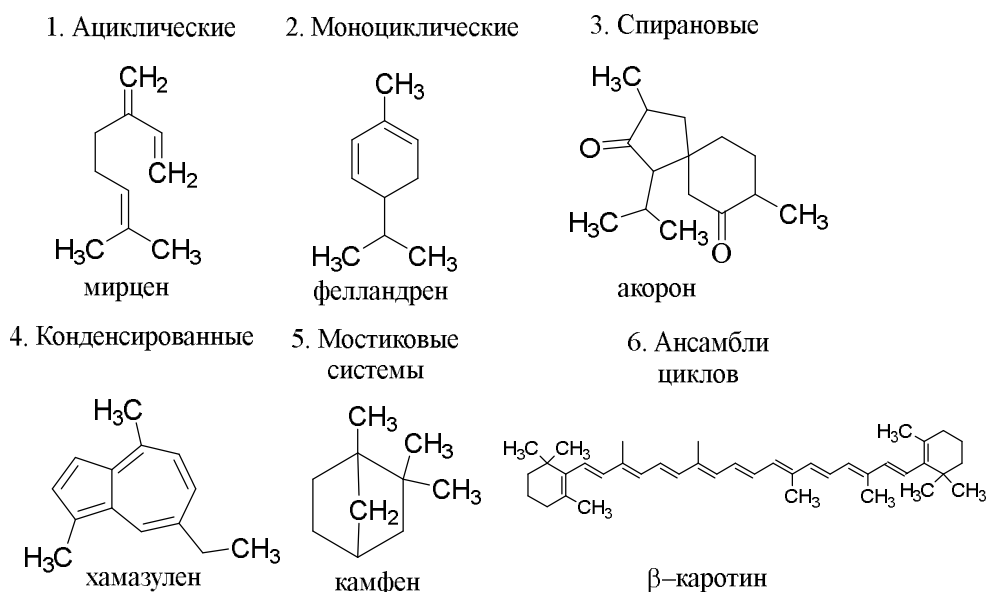


Рисунок 16.1. Классификация терпенов и терпеноидов в зависимости от строения.

Монотерпеноиды и сесквитерпены входят в состав летучих эфирных масел. Кроме этого довольно обычны «ароматические терпеноиды», содержащие арены. Классификация эфирных масел и эфиромасличного сырья основана на строении основных ценных компонентов и отображена на рис. 15.2.

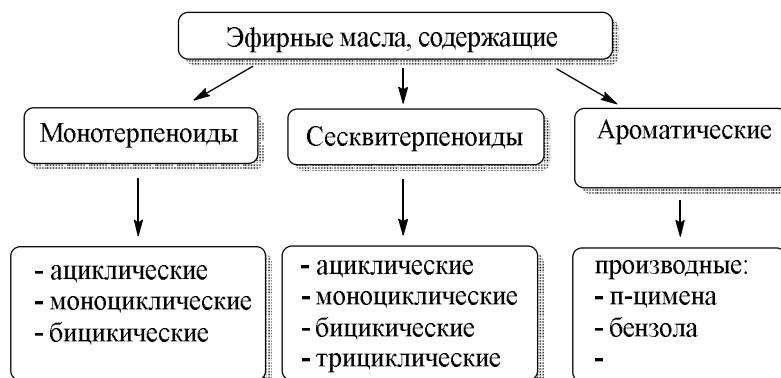


Рисунок 16.2. Классификация эфирных масел.

Монотерпены.

1. Ациклические монотерпены и монотерпеноиды – это не циклические соединения, построенные из двух молекул изопрена. Из углеводородов этой группы известен мирцен – основной компонент масла хмеля, оцимен – содержится в масле базилика (рис. 16.3). Наиболее ценными кислородными производными ациклических терпенов являются спирты – гераниол (в маслах розовом, гераниевом, эвкалиптовом), линалоол (в масле плодов кориандра, цветков ландыша), цитранеллол (в розовом масле, маслах цитрусовых). Спирты всегда представляют собой смесь изомеров α - и β -форм. Цитраль, важнейшее соединение группы ациклических терпенов, находится во многих эфирных маслах (лимонном и др.), он используют для синтеза ионона, который широко применяется в производстве духов (рис.16.3).

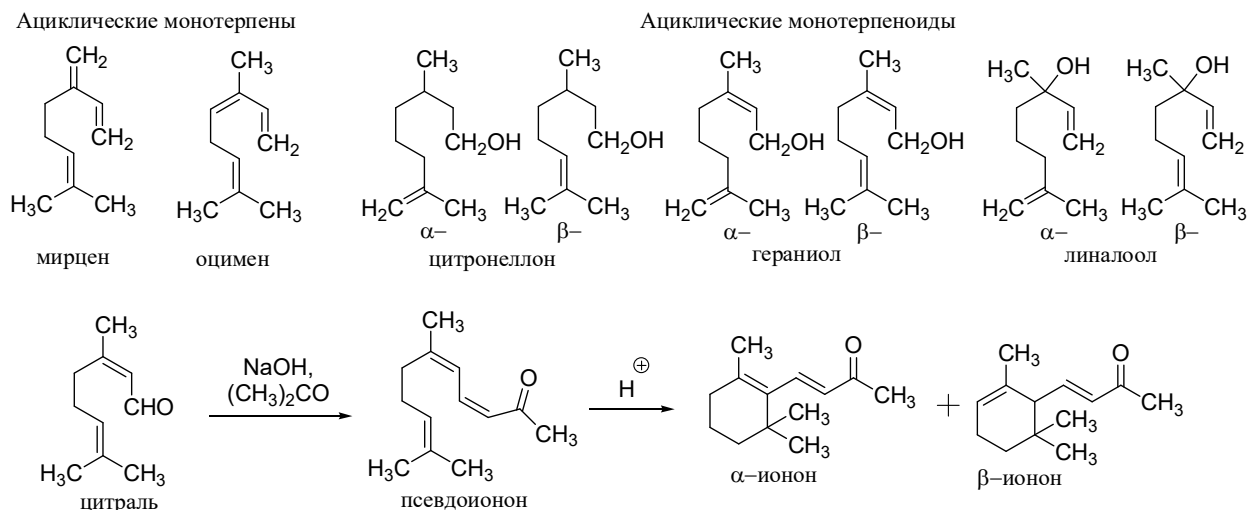


Рисунок 16.3. Строение ациклических монотерпенов и монотерпеноидов.

2. Моноциклические монотерпены – соединения этого класса содержат скелет ментана (рис. 16.4). Из моноциклических монотерпенов чаще всего в природе встречается лимонен. Из кислородосодержащих соединений наиболее распространены ментол и терпинеол, ментон и карвон, цинеол. Самыми ценными из них являются ментол, основной компонент мятного масла, и цинеол, содержащийся в масле эвкалипта и шалфея.

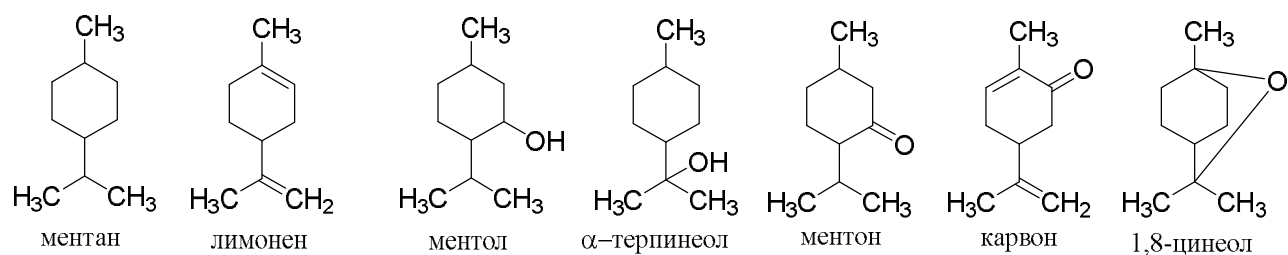


Рисунок 16.4. Структура моноциклических монотерпенов и монотерпеноидов.

3. Бициклические монотерпены представляют собой соединения с двумя конденсированными углеродными циклами. У углеводородов этой группы выделяют четыре типа соединений – карена, пинена, сабинена и камфена (рис. 16.5). Они имеют общую формулу $C_{10}H_{16}$, отличаются друг от друга по положению малого цикла. Кислородосодержащие производные бициклических терпенов отличаются большим разнообразием. Из спиртов типичны сабинол, туйол, борнеол; из кетонов – камфора, фенхон, туйон.

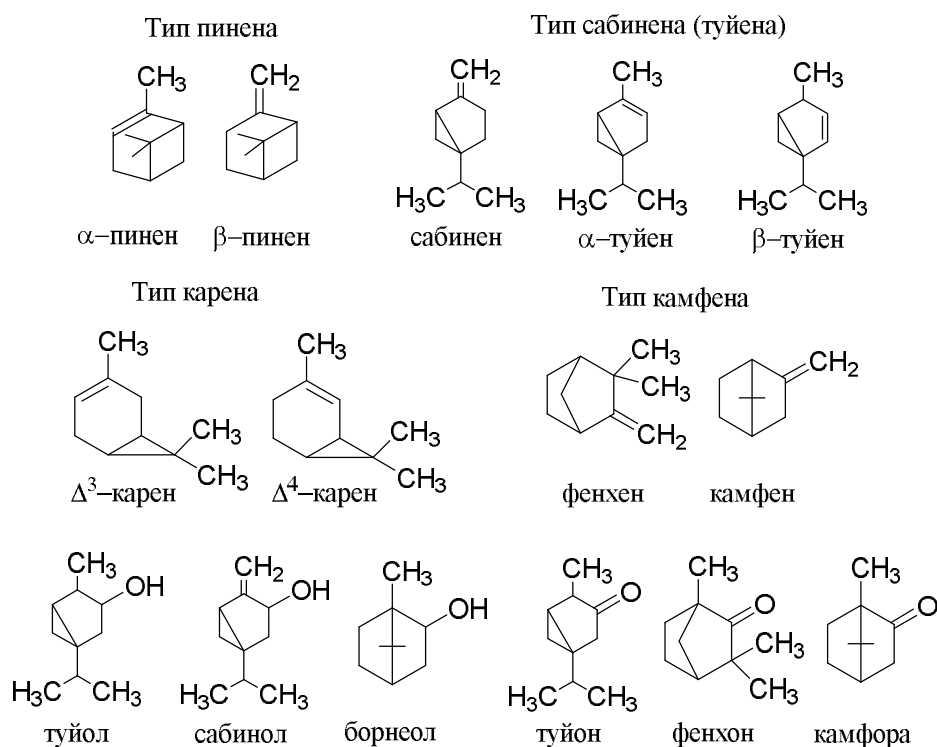
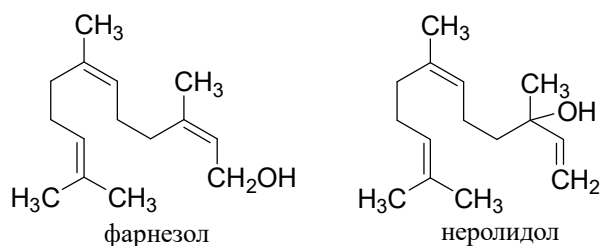


Рисунок 16.5. Структура бициклических монотерпенов и монотерпеноидов.

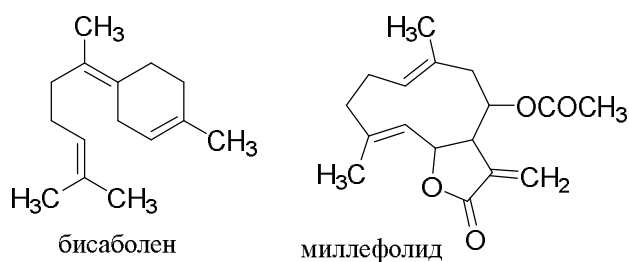
Сесквитерпены.

Сесквитерпены представляют собой углеводороды с формулой $C_{15}H_{24}$. К этой группе относятся и терпеноиды – сесквитерпеновые лактоны, спирты, кетоны и др. Сесквитерпеновые лактоны характеризуются наличием одного, двух γ- или γ- и σ- лактонных колец. По строению углеродного скелета сесквитерпены можно классифицировать как ациклические, моноциклические, бициклические и трициклические.

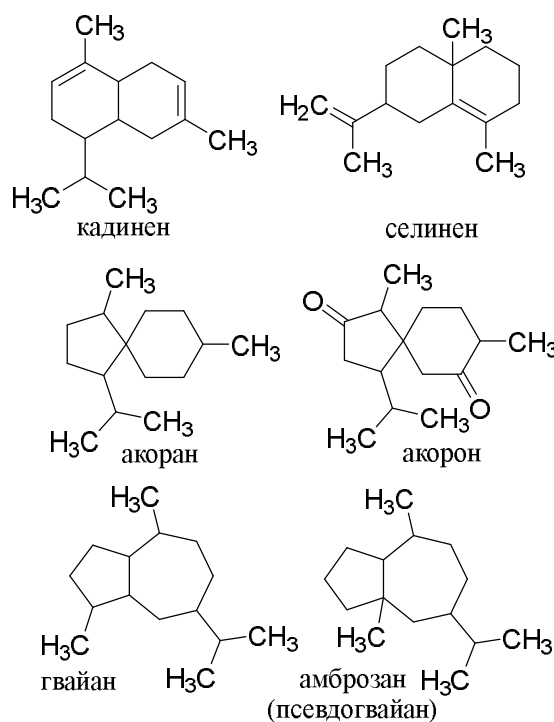
К группе ациклических сесквитерпеноидов относятся спирты фарнезол и неролидол, представляющие собой смеси изомеров. Фарнезол найден во многих растениях, главным образом в эфирных маслах цветков, как например, ландыша, липы. Неролидол содержится в перуанском бальзаме и в масле цветков апельсина. Он широко применяется в парфюмерной промышленности в качестве фиксатора, понижающего летучесть смешанных с ним ароматических веществ



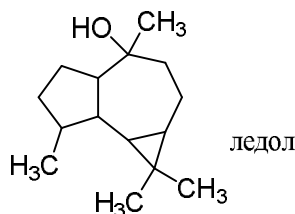
Одним из наиболее распространенных в природе моноциклическим сесквитерпеном является бисаболен. Его выделяют из бергамотового и лимонного масел. Этому соединению соответствует спирт бисаболол, содержащийся в масле ромашки аптечной. Еще одним представителем данного класса соединений является соединение миллефолид, содержащееся в тысячелистнике.



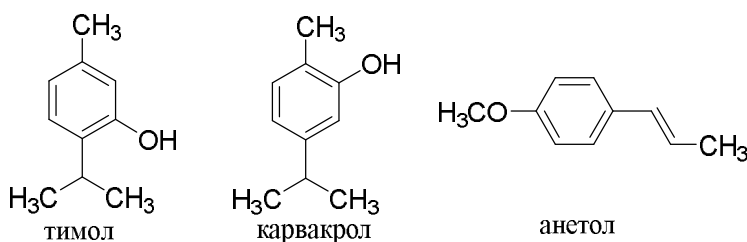
Бициклические сесквитерпены включают большую группу веществ, которые делят на несколько типов, в зависимости от того, как происходит циклизация моноциклических сесквитерпенов – с образованием только шестичленных колец (тип эвдалина, наиболее важные представители этой группы производные селинана – кадинен и силинен), с образованием пяти и шестичленных колец (тип акорана, его дикетон – акорон, содержится в эфирном масле аира болотного) и пяти и семичленных конденсированных колец (тип азулена, к нему относятся производные гвайана и амброзана). Азулены типичны для эфирных масел многих растений, особенно из семейства сложноцветных. Бициклические сесквитерпеноиды чаще всего встречаются в виде лактонов.



Трициклические сесквитерпены – это соединения с тремя сочлененными углеродными кольцами, часто с азуленовым бициклом. Представитель трициклических сесквитерпенов – ледол – выделенный из эфирного масла багульника болотного.



Среди производных бензола, выделяемых из эфирных масел, следует отметить тимол и его изомер карвакрол – основные компоненты эфирного масла тимьяна и душицы. Из фенилпропаноидных соединений медицинское значение имеет анетол, содержащийся в эфирном масле плодов аниса и фенхеля. Как правило, ароматические соединения обладают сильным бактерицидным действием, что находит применение в практической медицине.



Терпены, как соединения содержащие двойные связи углерод-углерод и фрагменты малых циклов алканов, вступают в превращения характерные для алкенов и циклоалканов. Например, реакции α -пинена с электрофилами протекают путем присоединения по связи C=C по правилу Марковникова и с раскрытием циклобутанового кольца (схема 16.1).

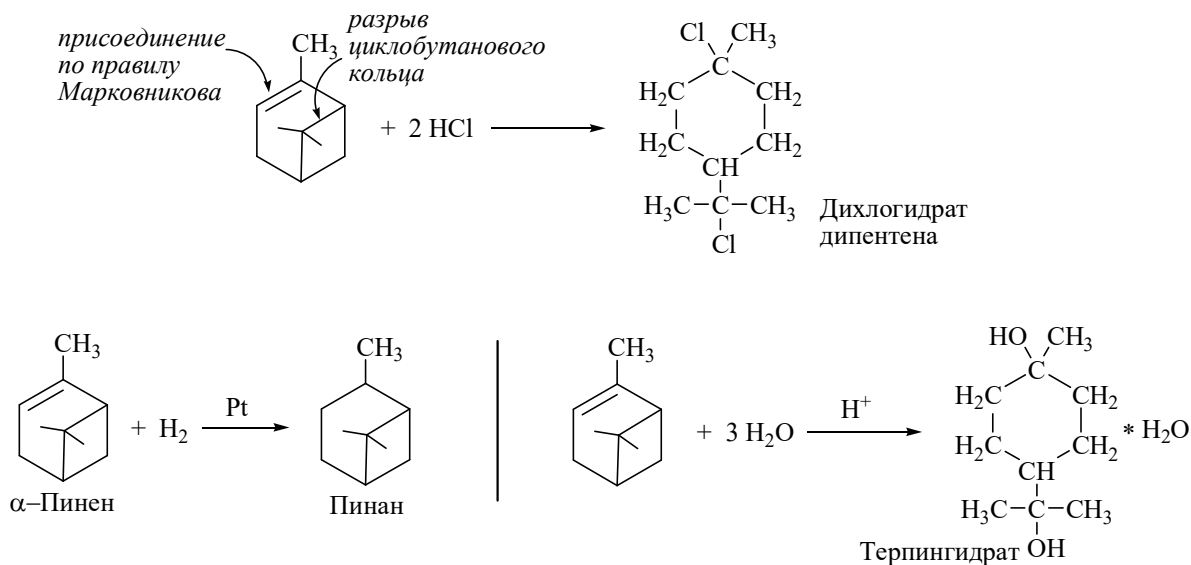
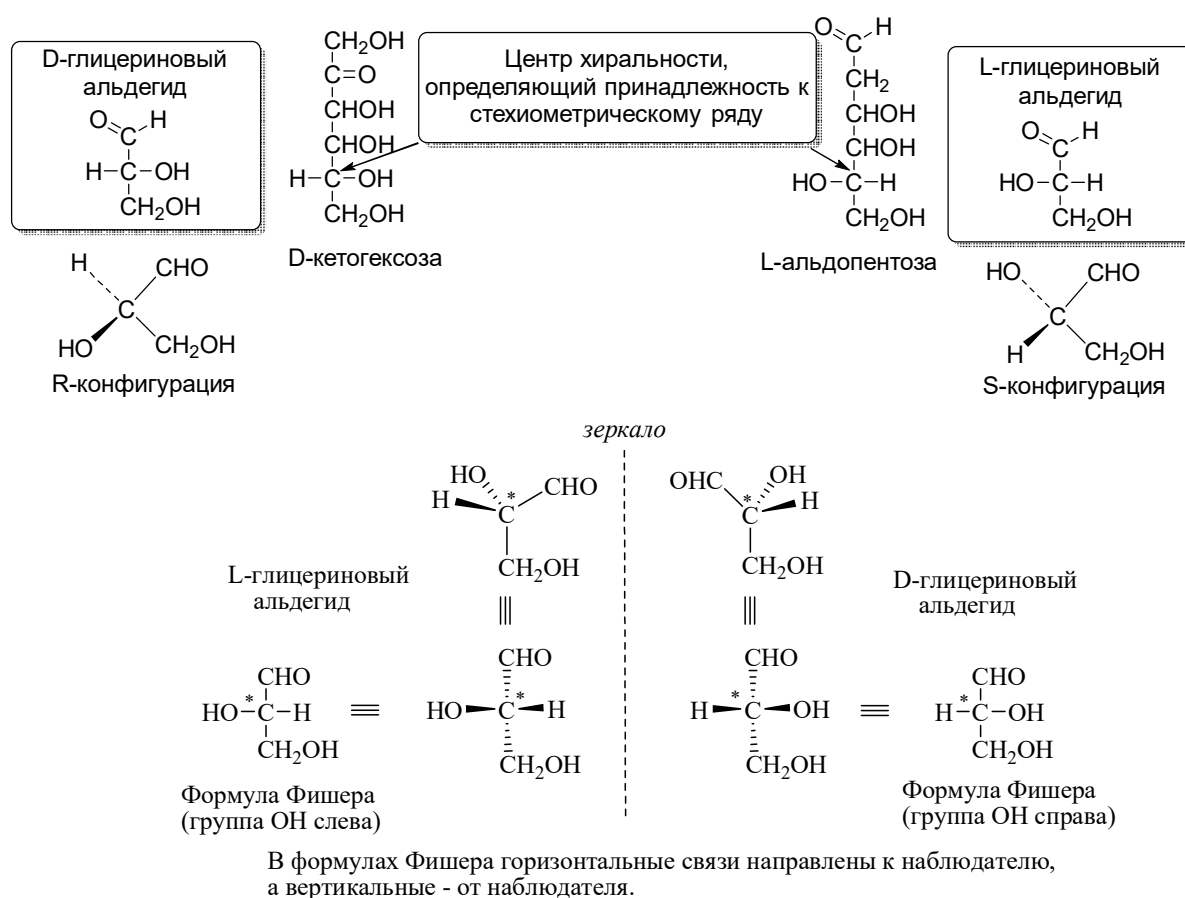


Схема 16.1. Реакции гидрохлорирования, гидрирования и гидратации α -пинена.

17. Углеводы

Углеводы (сахара) – полигидроксикарбонильные соединения, которые описываются брутто-формулой $C_x(H_2O)_y$. Углеводы представляют собой один из важнейших классов веществ, используемых живой природой. На их долю приходится 80% сухого вещества растений и 20% - животных. По способности к гидролизу на мономеры углеводы делятся на две группы: простые (мономеры) и сложные (олиго- и полисахариды). Сложные углеводы способны гидролизироваться с образованием простых углеводов, мономеров.

Самая главная из функций сахаров в природе – это роль в накоплении, хранении и транспорте энергии у всех живых организмов. Именно углеводы образуются в растениях в результате фотосинтеза непосредственно из CO_2 , накапливаются в виде крахмала в фотосинтезирующих частях растения или транспортируются в нефотосинтезирующие части в виде сахарозы. Таким образом, вся биомасса исходно появляется на Земле в виде сахаров. Углеводы также играют центральную роль в накоплении, преобразовании и транспорте энергии у животных. Если у растений транспорт сахарозы обеспечивал энергией нефотосинтезирующие части, то у животных перенос глюкозы является центральным процессом, обеспечивающим энергией организм. Конечно, многие органы могут запасать жиры и использовать их в качестве источника энергии. Также для получения энергии могут использоваться и аминокислоты. Однако, именно глюкоза является наиболее универсальным, а для многих тканей (например, мозга) и единственным источником энергии.



Моносахариды

В химии моносахаридов основное внимание уделяется полигидроксиальдегидам и полигидроксикетонам, содержащим нормальную цепь из трех (триозы), четырех (тетрозы), пяти (пентозы) или шести (гексозы) углеродных атомов – так называемые альдозы и кетозы.

D- и L-ряды.

Простейший гидроксильный альдегид – глицериновый альдегид (1,2-дигидроксипропаналь) содержит один асимметрический атом углерода и потому способен существовать в виде двух стереоизомеров – правовращающего (D, Dexter - правый) и левовращающего (L, Laevus - левый) (рис. 17.1). Специальными исследованиями установлено, что правовращающий изомер имеет R-конфигурацию, а левовращающий – S-конфигурацию. Такие альдозы и кетозы стали относить к так называемому D-ряду. В случае альдоз подходит и другое определение: к D-ряду относятся все альдозы, которые получены из D-глицеринового альдегида путем удлинения его цепи со стороны альдегидной группы. Аналогично отнесение альдоз и кетоз к L-ряду производится сопоставлением их строения со строением L-глицеринового альдегида. Таким образом, принадлежность моносахарида к D- или L-ряду определяется конфигурацией только при одном, наиболее удаленном от карбонильной группы асимметрическом атоме углерода. Конфигурация при других атомах не влияет на это отнесение. Природные моносахариды, как правило, относятся к D-ряду.

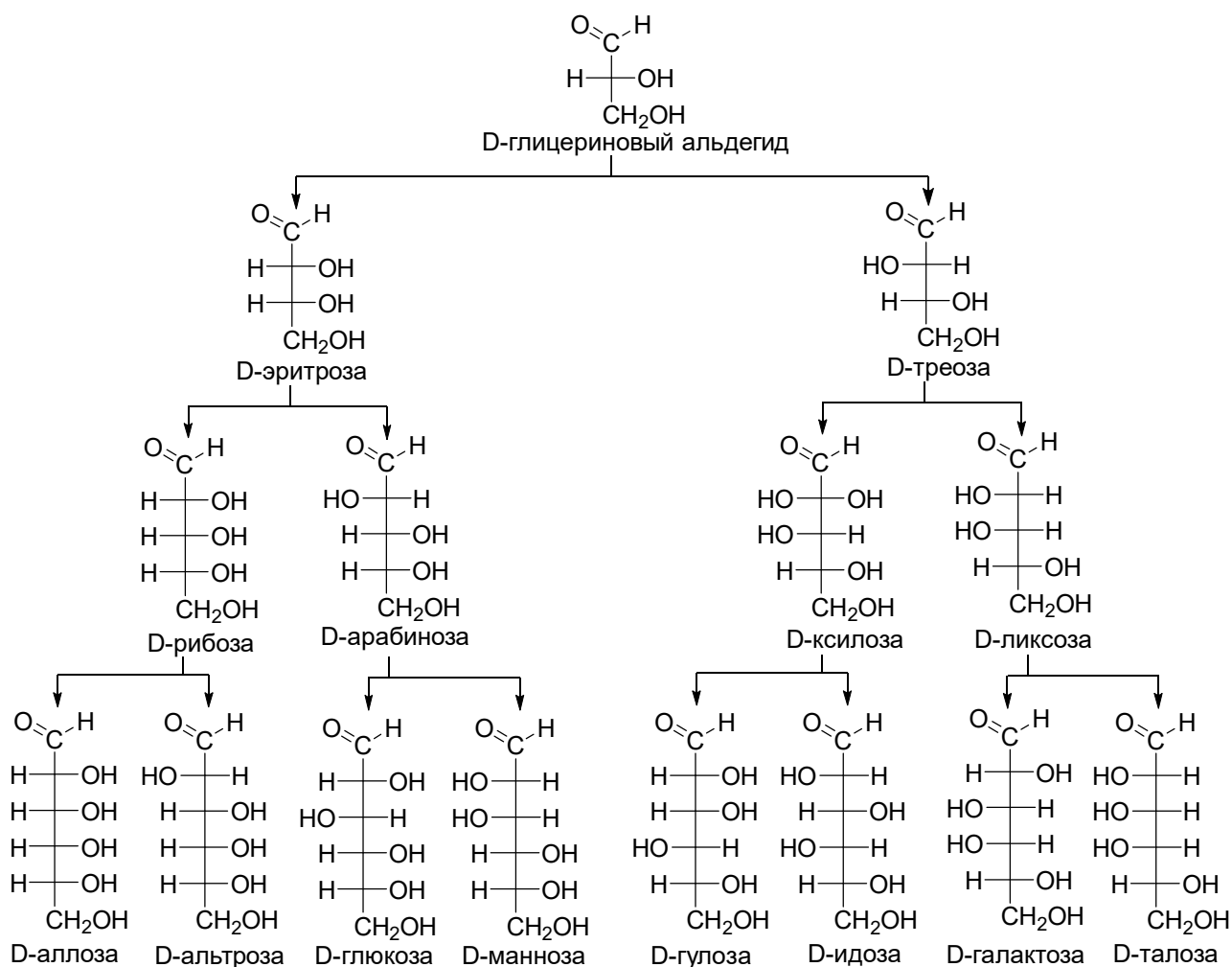


Рисунок 17.2. Семейство D-альдоз.

Наращивание цепи D-глицеринового альдегида со стороны альдегидной группы приводит к появлению нового асимметрического атома углерода и, следовательно, дает два диастереомерных альдегида – D-эритрозу и D-треозу. На рис. 17.2 схематически представлены существующие альдозы D-ряда, включая пентозы и гексозы. Каждая из альдоз D-ряда является оптическим антиподом соответствующей L-альдозы (рис. 17.3).

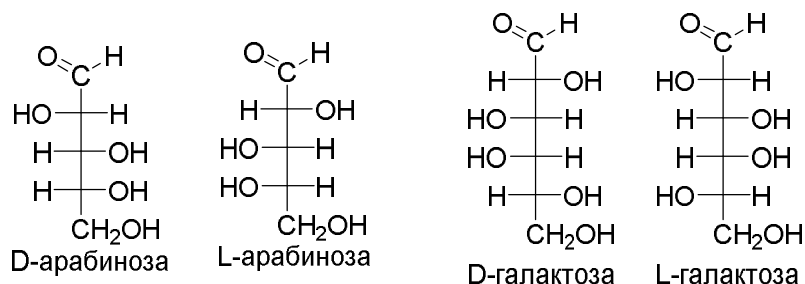


Рисунок 17.3. Оптические антиподы D и L-ряда альдоз.

Важно отметить, при переходе от альдоз к соответствующим кетозам (от тетроз - к тетраулозам, от пентоз - к пентулозам, от гексоз - к гексулозам и т.п.) уменьшается на один число асимметрических атомов и, соответственно, вдвое число стереоизомеров (рис. 17.4).

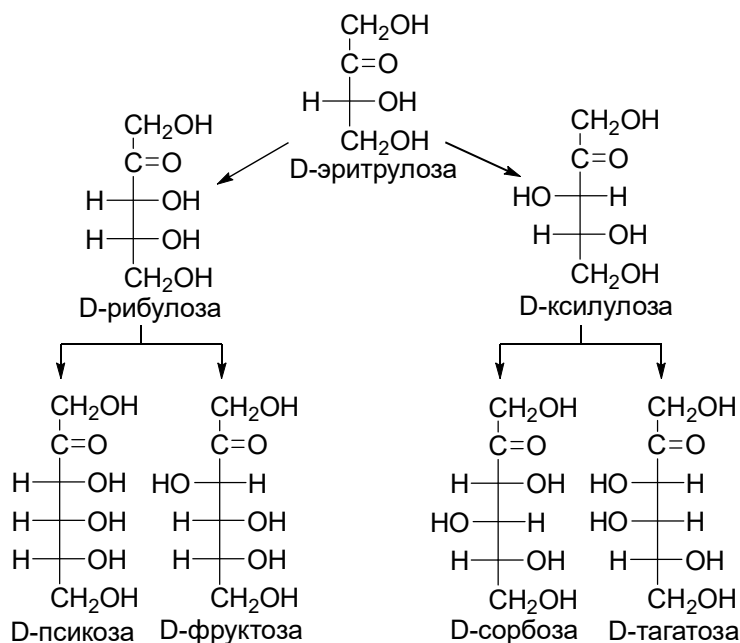


Рисунок 17.4. Семейство D-кетоз.

Моносахариды могут иметь и циклическое строение. Причиной образования циклических форм является возможность пространственного сближения двух функциональных групп молекулы моносахарида: карбонильной и гидроксильной. Действительно, карбонильный атом углерода имеет частичный положительный заряд δ^+ и является объектом нуклеофильной атаки. Атом кислорода гидроксильной группы имеет неподелённую электронную пару и проявляет свойства нуклеофила. В альдогексозе такие циклы могут образовываться только с участием гидроксильных групп у атомов углерода C4 и C5 (рис. 17.5). Остальные OH-группы устойчивых циклов с атомом C1 не образуют. Таким образом, существовать в виде циклических форм могут только моносахариды, содержащие пять и более атомов углерода в цепи. Триозы и тетразы циклических структур не образуют и в водном растворе существуют только в виде открытой формы. Пятичленные циклы называют фуранозами, шестичленные – пиранозами. Названия происходят от соответствующих гетероциклов – фурана и пирана (рис. 17.5).

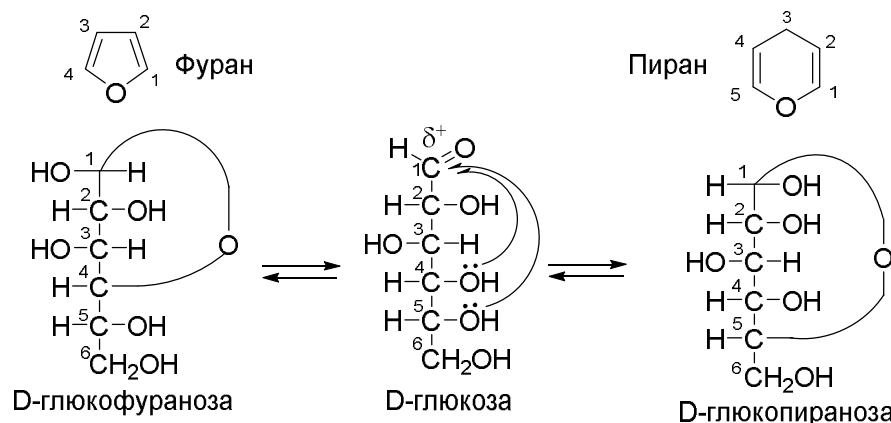


Рисунок 17.5. Циклизация D-глюкозы в фуранозные или пиранозные формы.

Образующаяся в результате циклизации OH-группу у атома C1 называют полуацетальной или гликозидной. Сам атом C1 приобретает свойства хирального центра, что приводит к появлению двух дополнительных оптических изомеров, называемых аномерами (α -, β -). На рис. 17.6 представлено образование α - и β -аномеров D-глюкопиранозы. Появление аномеров обусловлено свободным вращением заместителей вокруг связи C1–C2, позволяя осуществить нуклеофильную атаку сверху и снизу по отношению к плоскости расположения альдегидной группы. На рис. 17.7 представлено образование α - и β -аномеров D-фруктофуранозы.



Рисунок 17.6. Образование α - и β -аномеров D-глюкопиранозы.

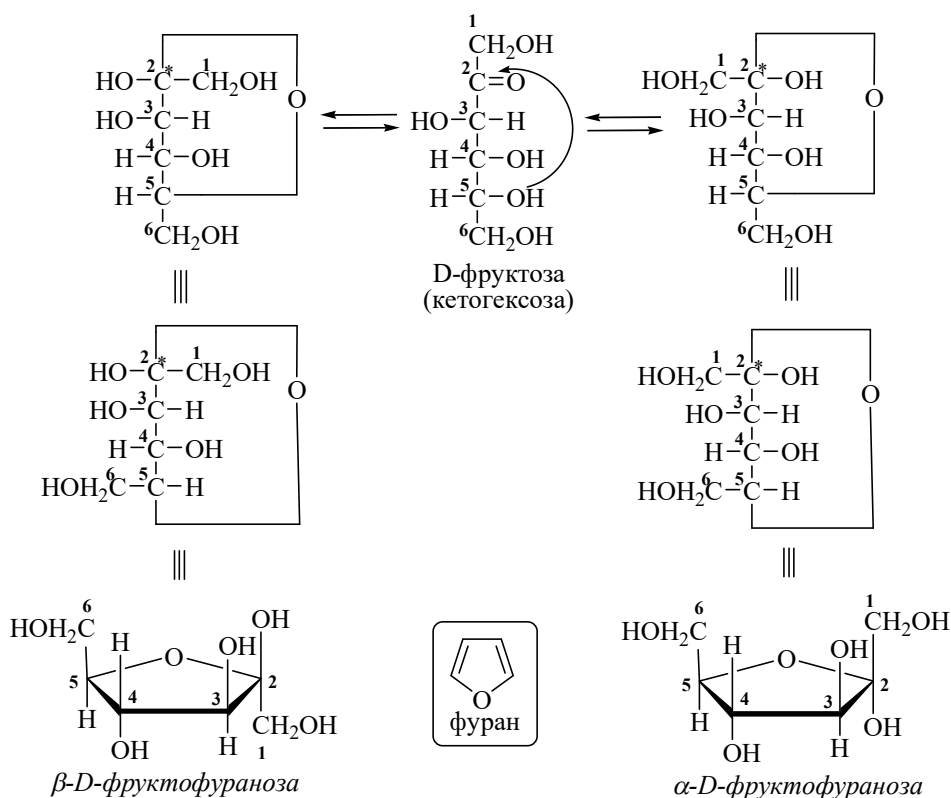


Рисунок 17.7. Образование α- и β-аномеров D-фруктофуранозы.

В растворах существует динамическое равновесие между открытой (цепной) и закрытыми (циклическими, α-/β-аномерными) формами углеводов. Такое явление называется мутаротацией – изменение угла оптического вращения чистых α- или β-циклических аномеров углеводов при растворении в результате их равновесного взаимопревращения через открытую форму (рис. 17.8).

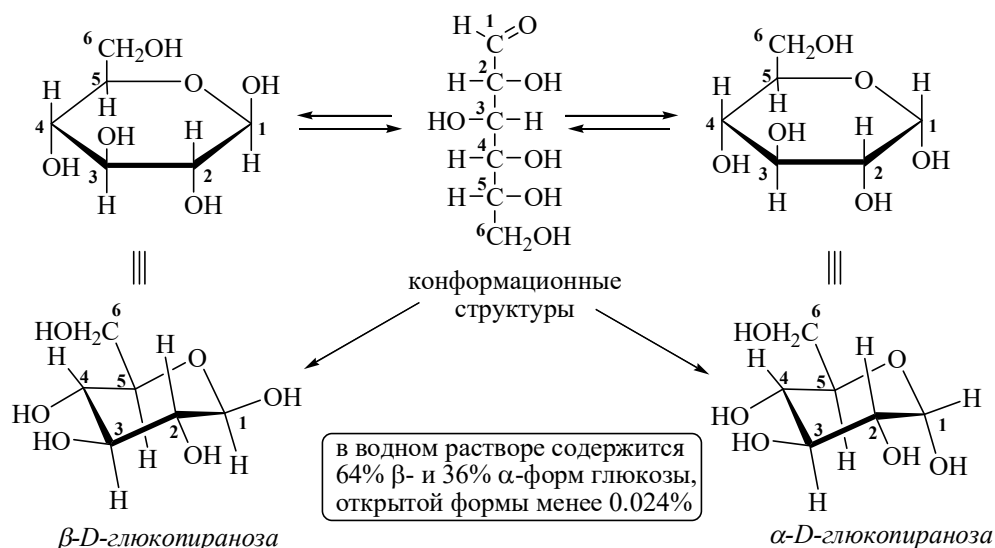
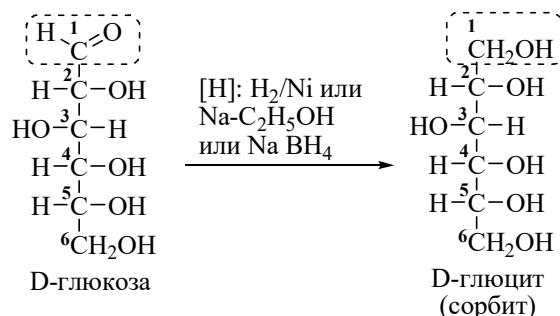


Рисунок 17.8. Мутаротация D-глюкозы.

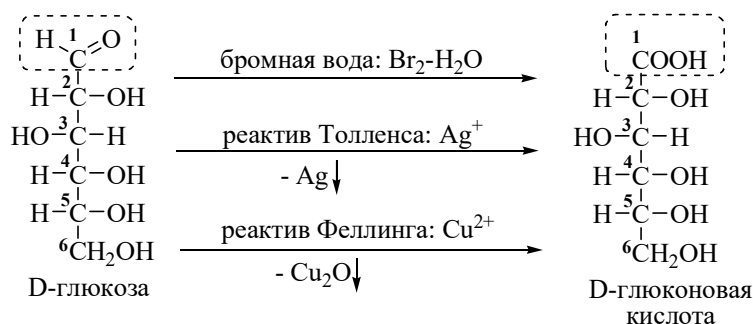
Моносахариды вступают в разнообразные реакции по гидроксильным или карбонильным группам как в открытых, так и циклических формах.

Химические свойства D-глюкозы

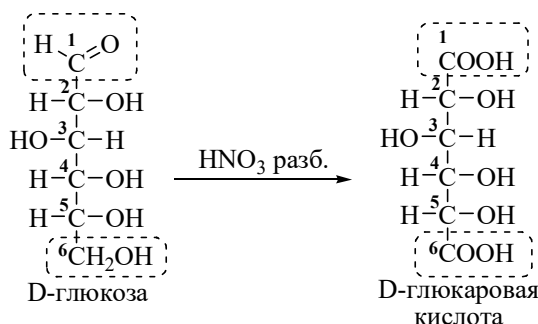
1. Восстановление альдегидной группы глюкозы.



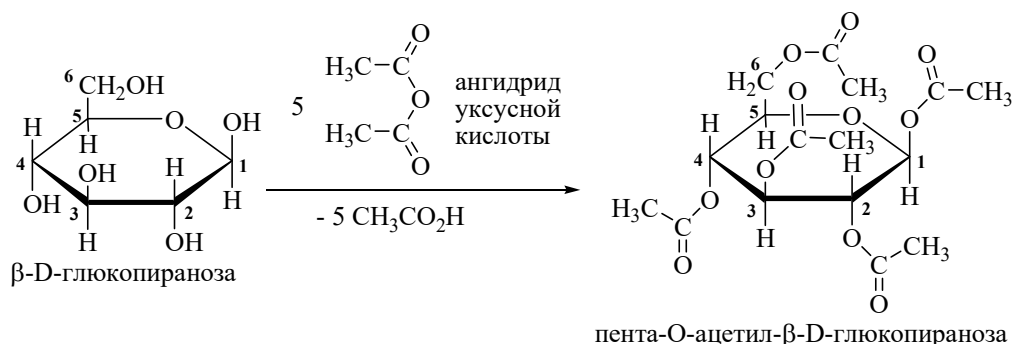
2. Окисление только альдегидной группы глюкозы.



3. Окисление альдегидной и CH_2OH групп глюкозы.

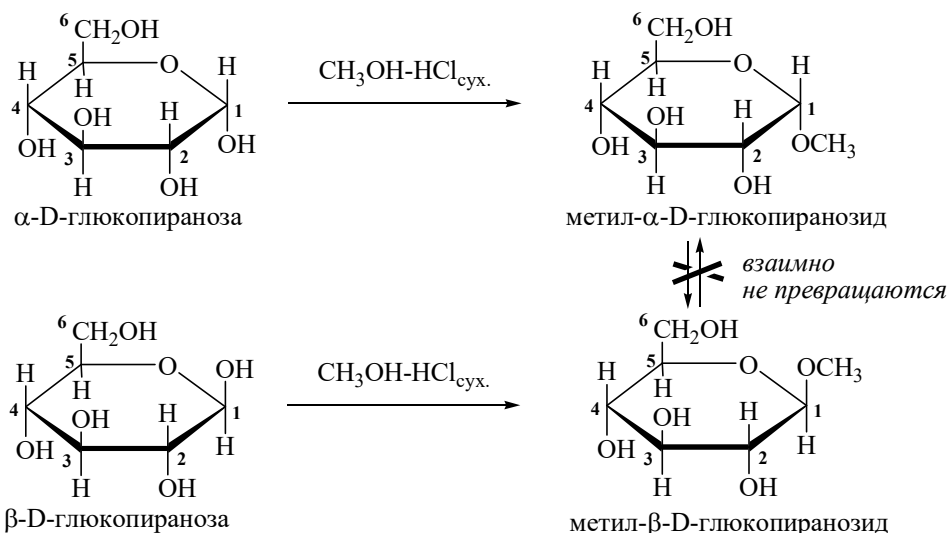


4. Ацилирование глюкозы – получение пентаацетата глюкозы (сложного эфира).

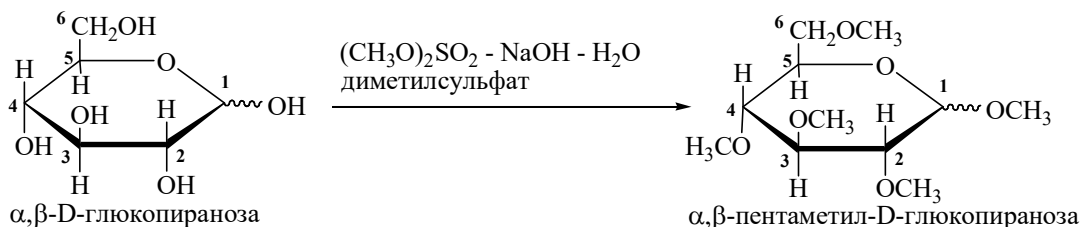


5. Получение гликозидов.

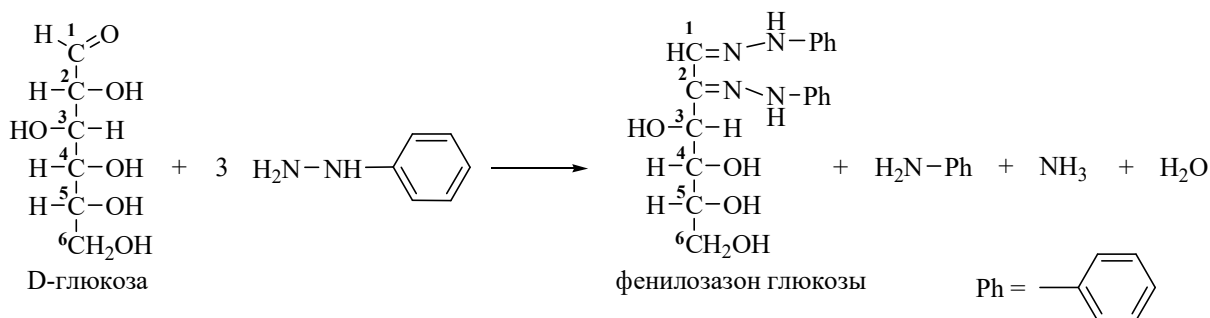
Циклические пиранозные формы глюкозы являются полуацетальми (см. раздел 12.3), а её гликозиды – ацетальми. Остаток спирта в структуре гликозида называется *агликон*. Гликозиды глюкозы называются *глюкозидами*. Гликозиды стабильны в нейтральных и щелочных растворах, в кислых гидролизуются до углевода и спирта.



6. Полное метилирование глюкозы.

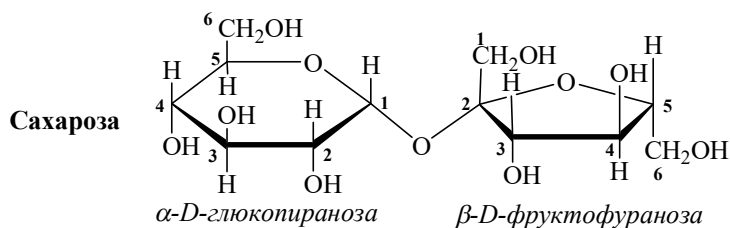


7. Реакция с фенилгидразином – получение фенилозона глюкозы.



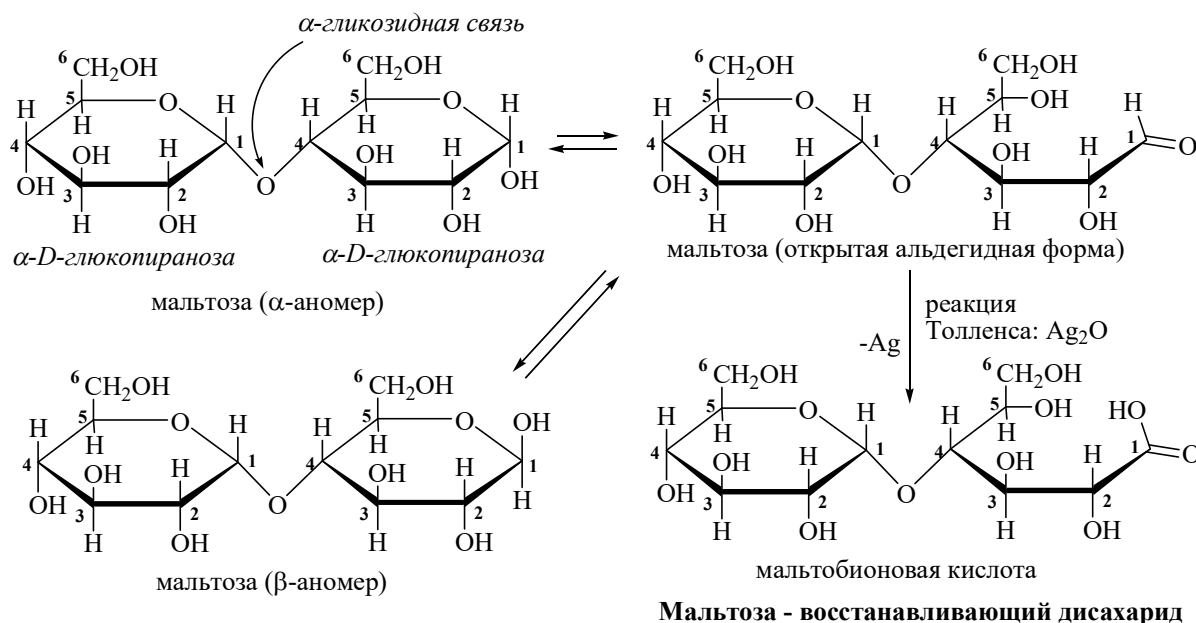
Дисахариды

Сахароза [(α -D-глюкопиранозил)- β -D-фруктофуранозид или (β -D-фруктофуранозил)- α -D-глюкопиранозид] состоит из двух остатков α -D-глюкозы и β -D-фруктозы, соединенных по полуацетальным гидроксильным группам. Сахароза не может существовать в открытой (цепной) форме, т.к. гидроксильные группы остатков глюкозы и фруктозы образуют гликозидо-гликозидную связь. Соответственно сахароза не может давать реакции Толленса и Фелинга – окисление альдегидной группы (см. раздел 12.3), поэтому сахароза – невосстанавливающий дисахарид.

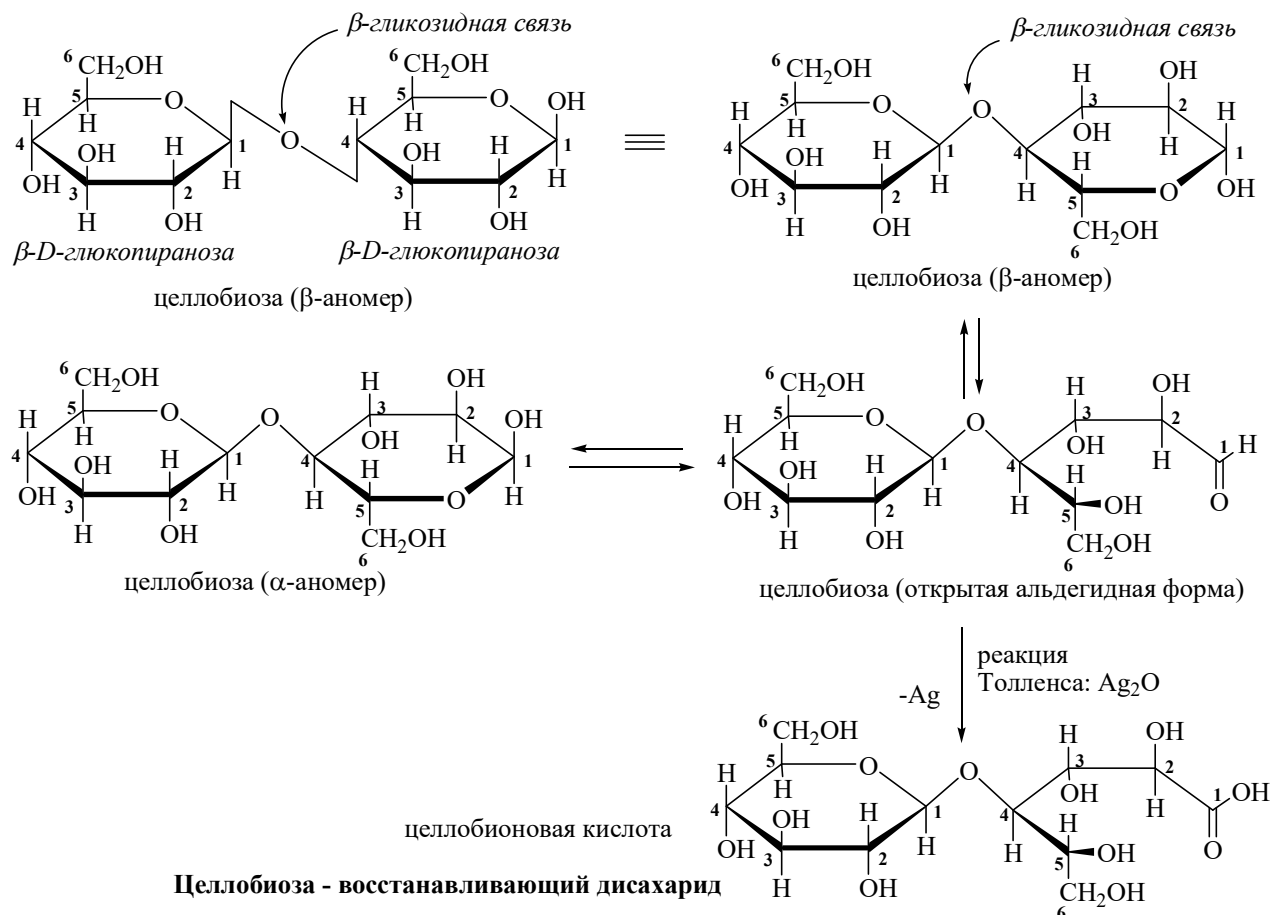


Мальтоза [4-O-(α -D-глюкопиранозил)-D-глюкопираноза] получается при частичном или ферментативном гидролизе крахмала. Состоит из двух остатков D-глюкозы,

соединенных α -гликозидной связью. Мальтоза может существовать в виде α - и β -аномеров. Она окисляется реактивом Толленса до мальтобионовой кислоты (реакция серебряного зеркала), поэтому мальтоза – восстанавливающий дисахарид.

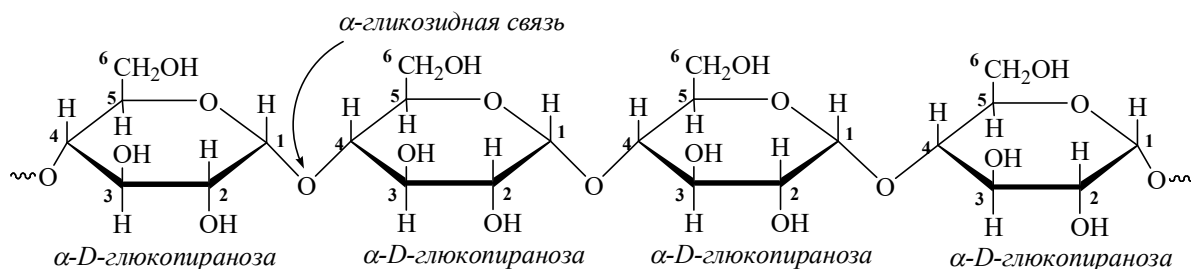


Целлобиоза [4-О-(β -D-глюкопиранозил)-D-глюкопираноза] получается при частичном или ферментативном гидролизе целлюлозы. Состоит из двух остатков D-глюкозы, соединенных β -гликозидной связью. Аналогично мальтозе, целлобиоза – восстанавливающий дисахарид.

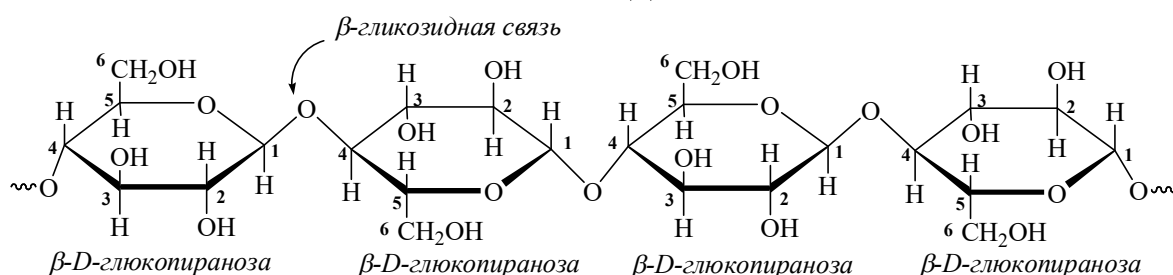


Полисахариды

Крахмал – полисахарид, состоящий из молекул D-глюкоз, соединенных 1,4- α -гликозидными связями. Массы крахмалоподобных полимеров – амилозы, амилопектина и гликогена – составляют 400 тыс., 6 млн. и 100 млн. Да, соответственно.



Целлюлоза – полисахарид, состоящий из молекул D-глюкозы, соединенных 1,4- β -гликозидными связями, с массой от 0.3 до 1 млн. Да.



18. Триглицериды

Триглицериды (жиры) представляют собой сложные эфиры трехатомного спирта глицерина и высших жирных кислот. Если жирными кислотами этерифицированы все три гидроксильные группы глицерина (ацильные радикалы R^1 , R^2 и R^3 одинаковые или разные), то такое соединение называют триглицеридом, если две – диглицеридом и, наконец, если замещена одна группа – моноглицеридом (рис. 18.1):

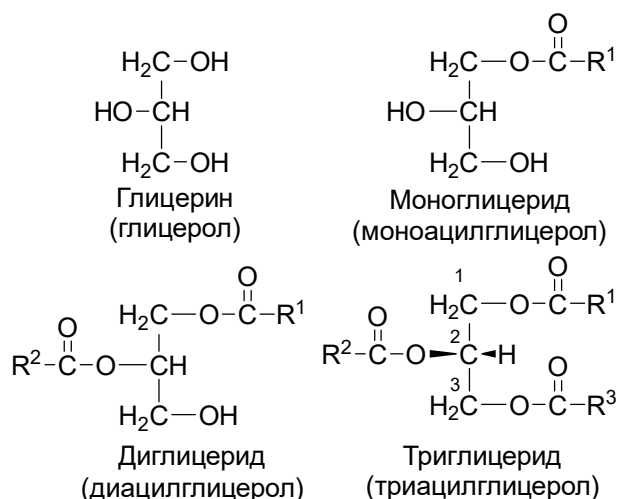


Рисунок 18.1. Строение глицеридов.

Наиболее распространенными являются триглицериды, часто называемые нейтральными жирами или просто жирами. Нейтральные жиры находятся в организме либо в форме протоплазматического жира, являющегося структурным компонентом клеток, либо в форме запасного, резервного жира.

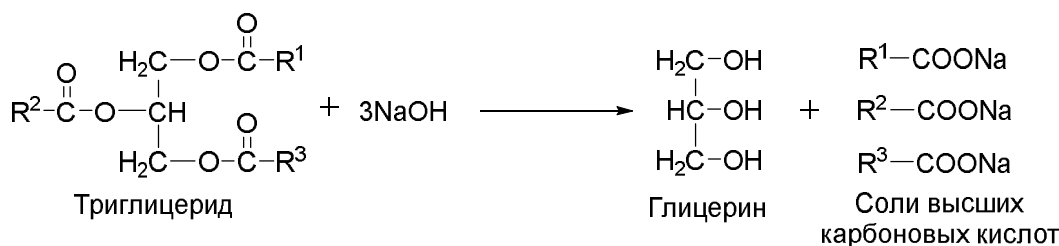
Жиры по составу делятся на простые и смешанные. В состав простых жиров входят остатки одинаковых жирных кислот (например, трипальмитат), в состав сложных жиров

входят остатки разных жирных кислот (например, пальмитоолеоарахидонат). По консистенции жиры делятся на жидкие (масла) и твердые. В твердых преобладают насыщенные жирные кислоты, в маслах – поли- и мононенасыщенные.

Триглицериды выполняют энергетическую и защитную функции, являются резервом эндогенной воды, влияют на репродукцию, пищевые жиры служат источником жирорастворимых витаминов.

Жир является смесью различных триглицеридов и свойства во многом зависят от строения карбоновых кислот, входящих в состав, а также от относительного содержания этих остатков. Чаще всего в состав входят следующие кислоты – пальмитиновая (C₁₅H₃₁COOH), стеариновая (C₁₇H₃₅COOH), олеиновая (C₁₇H₃₃COOH), линолевая (C₁₇H₃₁COOH), линоленовая (C₁₇H₂₉COOH).

В промышленности наиболее востребована реакция омыления жиров – это процесс превращения сложных эфиров жирных кислот в мыла и глицерин под действием растворов щелочей (щелочной гидролиз). Мыла представляют собой соли жирных кислот.



19. Аминокислоты, пептиды и белки

Аминокислоты – это органические соединения, в молекуле которых одновременно содержатся карбоксильные и аминогруппы. Различают α-аминокислоты, у которых амино- и карбоксильная группы соединены с одним и тем же атомом углерода, и β-, γ-, δ- и ε-аминокислоты, функциональные фрагменты которых разделены несколькими атомами углерода (рис. 19.1).

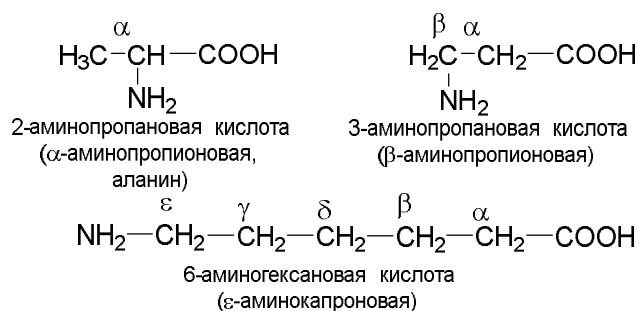


Рисунок 19.1. Строение аминокислот.

При соединении двух молекул аминокислот за счет отщепления молекулы воды и образования пептидной связи получается дипептид, трех – трипептид и т.д. (схема 19.1). Молекулы протеинов представляют собой линейные полимеры, состоящие из остатков α-аминокислот. Соединенные последовательно, 10-20 аминокислотных остатков называются олигопептидами, при большем количестве фрагментов аминокислот – полипептидами. В состав последних могут входить неаминокислотные остатки, например углеводные. Присоединение неограниченного количества аминокислотных, с определенной долей неаминокислотных остатков, приводит к образованию веществ с очень большой молекулярной массой – белкам. Принцип построения белков определяется генетическим материалом клетки.

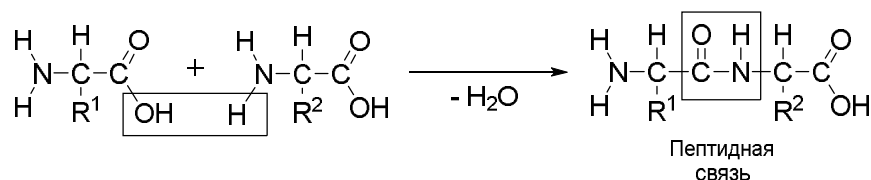


Схема 19.1. Образование пептидной связи.

При синтезе белков в живых организмах в большинстве случаев используется 20 стандартных аминокислот, множество их комбинаций создают сложные молекулы с большим разнообразием свойств (рис. 19.2). Ценность белков определяется их аминокислотным составом и содержанием так называемых незаменимых аминокислот – валина, изолейцина, лейцина, лизина, метионина, треонина, триптофана и фенилаланина; часто к незаменимым относят гистидин. Для детей дополнительно незаменимым является аргинин.

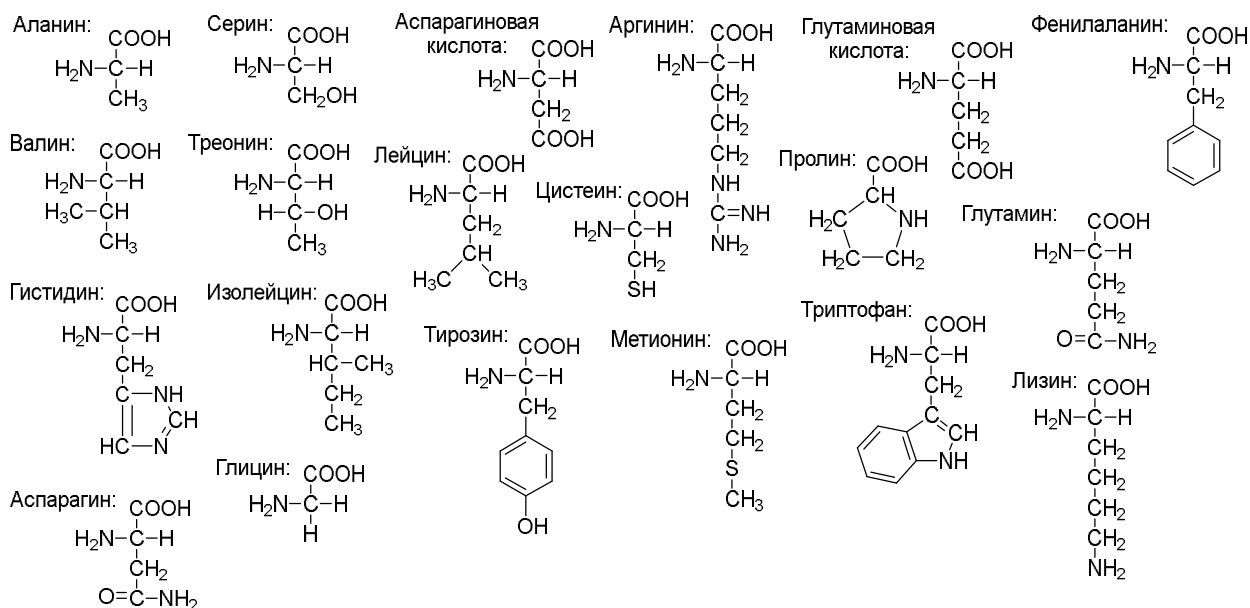


Рисунок 19.2. α-Аминокислоты, входящие в состав белков.

Белки проявляют амфотерные свойства, заключающиеся в способности проявлять как кислотные, так и основные свойства. Амфотерность белков обусловлена наличием карбоксильных (кислотные группы) и аминогрупп (основные группы) в своем составе. В кислой среде (pH < 7) в избытке ионов водорода происходит протонирование свободных аминогрупп. В щелочной среде (pH > 7) преобладают гидроксильные ионы, способствующие диссоциации карбоксильных групп.

20. Нуклеиновые кислоты и основания

Существует два класса нуклеиновых кислот – полимеров, образованных моносахаридами и фосфатами, чередующимися друг за другом, получаемых в результате реакции бифункциональных соединений. Моносахариды содержат две или три гидроксильных группы, при этом входящая в состав фосфорная кислота является трёхосновной и образует моно-, ди- и триэфиры со спиртами. Полимерная цепочка получается за счёт этерификации фосфорной кислоты двумя гидроксильными группами двух моносахаридов, где каждый моносахарид также связан с двумя фосфатами. Таким образом, нуклеиновая кислота – это полимерный диэфир фосфорной кислоты, и оставшаяся гидроксильная группа фосфата определяет кислотные свойства полимера. К каждому остатку

моносахарида присоединено нуклеиновое основание – гетероцикл пиридинового или пуринового ряда (рис. 20.1).

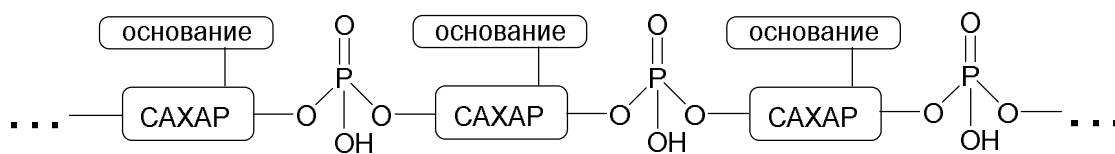


Рисунок 20.1. Цепочка нуклеиновой кислоты.

Главное отличие между двумя классами нуклеиновых кислот заключается в структуре моносахарида, образующего полимерную цепь. В полимерной цепочке присутствует либо рибоза (β -D-рибофураноза), либо 2-дезоксирибоза (2-деокси- β -D-рибофураноза). В первом случае мы имеем дело с рибонуклеиновой кислотой, или РНК, во втором – с дезоксирибонуклеиновой кислотой, или ДНК (рис. 20.2).

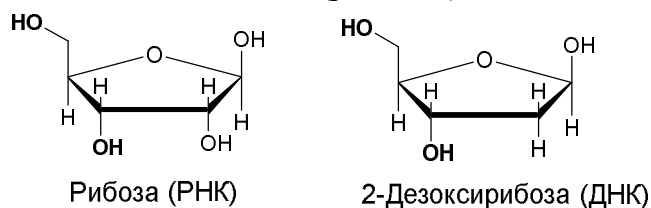


Рисунок 20.2. Сахара, входящие в состав нуклеиновых кислот.

Азотистые основания, соединенные ковалентной связью с 1-м атомом моносахарида, образуют N-гликозиды, называемые нуклеозидами. Нуклеозиды, в которых к 3-й (или к 5-й) гидроксильной группе пентозы присоединена фосфатная группа, называются нуклеотидами. Эти соединения выступают строительными блоками молекул нуклеиновых кислот – ДНК и РНК (рис. 20.3).

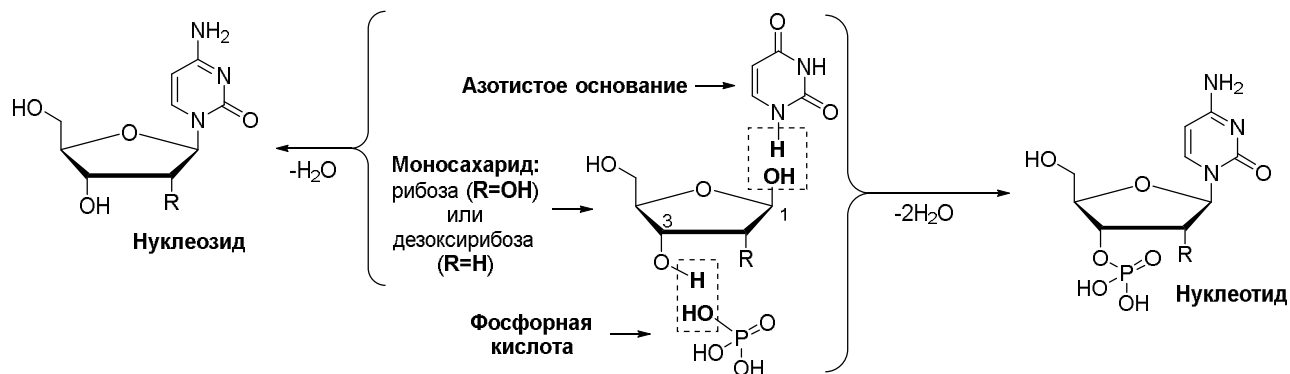


Рисунок 20.3. Строение и состав нуклеозида и нуклеотида.

Нуклеиновым кислотам присущи три важнейшие функции: хранение, передача и реализация генетической информации. Роль хранителя генетической информации у большинства организмов (эукариот, прокариот, некоторых вирусов) выполняют двухцепочечные ДНК. Только у некоторых вирусов хранителем генетической информации являются одноцепочечные ДНК или одноцепочечные и двухцепочечные РНК. Генетическая информация записана в генах. Ген по своей природе является участком нуклеиновой кислоты. В них закодирована первичная структура белков. Гены несут информацию о структуре некоторых типов РНК, например, транспортной (тРНК) и рибосомной (рРНК).

Библиографический список

1. Шабаров Ю.С. Органическая химия: Учебник. – СПб.: Лань, 2011. – 848 с.
2. Березин Д.Б., Шухто О.В., Сырбу С.А., Койфман О.И. Органическая химия. Базовый курс. Учебное пособие. – СПб.: Лань, 2014. – 240 с.
3. Петров А.А., Бальян Х.В., Троценко А.Т. Органическая химия: Учебник для вузов – СПб.: Иван Федоров, 2002. – 624 с.
4. Травень В.Ф. Органическая химия: Учебник для вузов: в 2 т. – М.: Академкнига, 2006. – Т.1 727 с., Т.2 – 582 с.
5. Реутов А.О., Курц А.Л., Бутин К.П. Органическая химия: Учебник для вузов: в 4 частях. – М.: Бином, 2010.
6. Крутов С.М., Пономарев Д.А., Ковалев В.Е., Федорова Э.И. Лабораторный практикум по органической химии: Учебное пособие – СПб: Герда, 2007. – 184 с.
7. Альбицкая В.М., Серкова В.И. Задачи и упражнения по органической химии. – М: Высш. шк., 2009. – 207 с.
8. Разин В.В., Костиков Р.Р. Задачи и упражнения по органической химии. – СПб: ХИМИЗДА., 2009. – 336 с.

Заливацкая Анна Сергеевна
Закусило Дмитрий Николаевич
Рябухин Дмитрий Сергеевич
Васильев Александр Викторович

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебное пособие
для подготовки бакалавров по направлениям
18.03.01 «Химическая технология»
18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы
в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии»
20.03.02 «Техносферная безопасность»
35.03.02.03 «Технология лесозаготовительных
и деревоперерабатывающих производств»
всех форм обучения

В авторской редакции с готового оригинал-макета

Подписано в печать с оригинал-макета 05.12.2023
Формат 60×84/8. Бумага офсетная. Печать трафаретная.
Усл.-печ.л. 18,0. Тираж 100 экз. Заказ № 119. С 150.

Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет
Издательско-полиграфический отдел СПбГЛТУ
194021, Санкт-Петербург, Институтский пер., 3