

СТАРШЕКЛАССНИКУ  
АБИТУРИЕНТУ  
СТУДЕНТУ

**Бабков Александр Васильевич** — профессор, доктор химических наук; длительное время преподавал химию студентам Сеченовского Университета; автор более 30 учебников и учебных пособий по химии.

**Бабков Петр Александрович** — провизор, окончил фармацевтический факультет Сеченовского Университета.

Книга, которую вы держите в руках, — незаменимый помощник для тех, кто выбрал химию своей будущей профессиональной деятельностью и хочет блестяще сдать ЕГЭ, поступить в вуз и успешно осваивать образовательную программу младших курсов.

Главная задача этого пособия состоит в том, чтобы помочь выпускникам школ в приобретении углубленных и одновременно активных знаний органической химии, помогающих решать весь комплекс вопросов и задач, предлагаемых в заданиях ЕГЭ по химии. Авторы стремились также объяснить, как усложнение молекул органических веществ ведет к образованию соединений, являющихся материальной основой живых организмов, при этом органическая химия поднимается на уровень одной из наук о жизни — биохимии.

Книга будет интересна и полезна учащимся старших классов общеобразовательных школ, абитуриентам, студентам младших курсов, учителям химии и всем, у кого сохраняется интерес к химии.

ISBN 978-5-93208-443-4



9 785932 084434

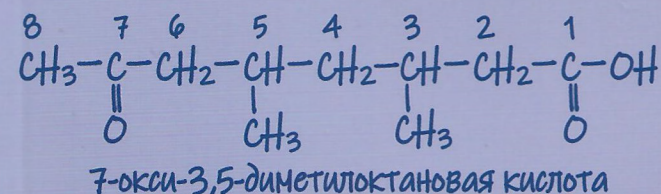
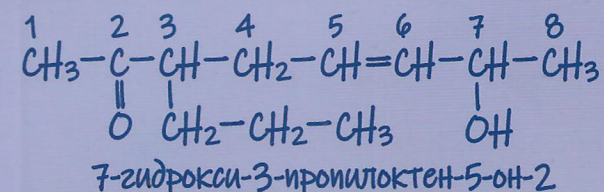
А. В. Бабков  
П. А. Бабков

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
Вещества и их реакции

А. В. Бабков, П. А. Бабков

# ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

## Вещества и их реакции



Теория

Структурные формулы  
и изомерия

Примеры задач с решениями

Задания для самостоятельной  
работы

Справочные материалы

ЕГЭ • ОЛИМПИАДЫ • ПОСТУПЛЕНИЕ В ВУЗ



Лаборатория  
ЗНАНИЙ

**Периодическая система химических элементов (таблица Менделеева), блокный вариант**

	1	2	f-блок	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
	IA	IIA		IIIB	IVB	VB	VIB	VIIIB	VIII B			IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA	
	s-блок			d-блок									p-блок							
1	<sup>1</sup> <b>H</b> ВОДОРОД 1,00794	(He)																	<sup>2</sup> <b>He</b> ГЕЛИЙ 4,002602	
2	<sup>3</sup> <b>Li</b> ЛИТИЙ 6,941	<sup>4</sup> <b>Be</b> БЕРИЛЛИЙ 9,012182												<sup>5</sup> <b>B</b> БОР 10,821	<sup>6</sup> <b>C</b> УГЛЕРОД 12,011	<sup>7</sup> <b>N</b> АЗОТ 14,00674	<sup>8</sup> <b>O</b> КИСЛОРОД 15,9994	<sup>9</sup> <b>F</b> ФТОР 18,9984032	<sup>10</sup> <b>Ne</b> НЕОН 20,1797	
3	<sup>11</sup> <b>Na</b> НАТРИЙ 22,989778	<sup>12</sup> <b>Mg</b> МАГНИЙ 24,3050												<sup>13</sup> <b>Al</b> АЛЮМИНИЙ 26,981539	<sup>14</sup> <b>Si</b> КРЕМНИЙ 28,0855	<sup>15</sup> <b>P</b> ФОСФОР 30,973762	<sup>16</sup> <b>S</b> СЕРА 32,066	<sup>17</sup> <b>Cl</b> ХЛОР 35,457	<sup>18</sup> <b>Ar</b> АРГОН 39,948	
4	<sup>19</sup> <b>K</b> КАЛИЙ 39,0983766	<sup>20</sup> <b>Ca</b> КАЛЬЦИЙ 40,078	<sup>21</sup> <b>Sc</b> СКАНДИЙ 44,955910	<sup>22</sup> <b>Ti</b> ТИТАН 47,867	<sup>23</sup> <b>V</b> ВАНАДИЙ 50,9415	<sup>24</sup> <b>Cr</b> ХРОМ 51,9961	<sup>25</sup> <b>Mn</b> МАРГАНЕЦ 54,93805	<sup>26</sup> <b>Fe</b> ЖЕЛЕЗО 55,845	<sup>27</sup> <b>Co</b> КОБАЛЬТ 58,93320	<sup>28</sup> <b>Ni</b> НИКЕЛЬ 58,6934	<sup>29</sup> <b>Cu</b> МЕДЬ 63,546	<sup>30</sup> <b>Zn</b> ЦИНК 65,38	<sup>31</sup> <b>Ga</b> ГАЛЛИЙ 69,723	<sup>32</sup> <b>Ge</b> ГЕРМАНИЙ 72,630	<sup>33</sup> <b>As</b> МЫШЬЯК 74,92159	<sup>34</sup> <b>Se</b> СЕЛЕН 78,971	<sup>35</sup> <b>Br</b> БРОМ 79,904	<sup>36</sup> <b>Kr</b> КРИПТОН 83,798		
5	<sup>37</sup> <b>Rb</b> РУБИДИЙ 85,4678	<sup>38</sup> <b>Sr</b> СТРОНЦИЙ 87,62	<sup>39</sup> <b>Y</b> ИТРИЙ 88,90584	<sup>40</sup> <b>Zr</b> ЦИРКОНИЙ 91,224	<sup>41</sup> <b>Nb</b> НИОБИЙ 92,90637	<sup>42</sup> <b>Mo</b> МОЛИБДЕН 95,95	<sup>43</sup> <b>Tc</b> ТЕХНЕЦИЙ 98	<sup>44</sup> <b>Ru</b> РУТЕНИЙ 101,07	<sup>45</sup> <b>Rh</b> РОДИЙ 102,90550	<sup>46</sup> <b>Pd</b> ПАЛЛАДИЙ 106,42	<sup>47</sup> <b>Ag</b> СЕРЕБРО 107,8682	<sup>48</sup> <b>Cd</b> КАДМИЙ 112,414	<sup>49</sup> <b>In</b> ИНДИЙ 114,818	<sup>50</sup> <b>Sn</b> ОЛОВО 118,710	<sup>51</sup> <b>Sb</b> СУРЬМА 121,760	<sup>52</sup> <b>Te</b> ТЕЛЛУР 127,60	<sup>53</sup> <b>I</b> ИОД 126,90447	<sup>54</sup> <b>Xe</b> КСЕНОН 131,293		
6	<sup>55</sup> <b>Cs</b> ЦЕЗИЙ 132,9055	<sup>56</sup> <b>Ba</b> БАРИЙ 137,327	* Ln <sup>71</sup> <b>Lu</b> ЛЮТЕЦИЙ 174,967	<sup>72</sup> <b>Hf</b> ГАФНИЙ 178,49	<sup>73</sup> <b>Ta</b> ТАНТАЛ 180,9479	<sup>74</sup> <b>W</b> ВОЛЬФРАМ 183,84	<sup>75</sup> <b>Re</b> РЕНИЙ 186,207	<sup>76</sup> <b>Os</b> ОСМИЙ 190,23	<sup>77</sup> <b>Ir</b> ИРИДИЙ 192,217	<sup>78</sup> <b>Pt</b> ПЛАТИНА 195,084	<sup>79</sup> <b>Au</b> ЗОЛОТО 196,96657	<sup>80</sup> <b>Hg</b> РТУТЬ 200,592	<sup>81</sup> <b>Tl</b> ТАЛЛИЙ 204,3833	<sup>82</sup> <b>Pb</b> СВИНЕЦ 207,2	<sup>83</sup> <b>Bi</b> ВИСМУТ 208,98040	<sup>84</sup> <b>Po</b> ПОЛОНИЙ [209]	<sup>85</sup> <b>At</b> АСТАТ [210]	<sup>86</sup> <b>Rn</b> РАДОН [222]		
7	<sup>87</sup> <b>Fr</b> ФРАНЦИЙ [223]	<sup>88</sup> <b>Ra</b> РАДИЙ [226]	** An <sup>103</sup> <b>Lr</b> ЛОУРЕНСИЙ [262]	<sup>104</sup> <b>Rf</b> РЕЗЕРФОРДИЙ [267]	<sup>105</sup> <b>Db</b> ДУБНИЙ [268]	<sup>106</sup> <b>Sg</b> СИБОРГИЙ [269]	<sup>107</sup> <b>Bh</b> БОРИЙ [270]	<sup>108</sup> <b>Hs</b> ХАССИЙ [270]	<sup>109</sup> <b>Mt</b> МЕЙТНЕРИЙ [278]	<sup>110</sup> <b>Ds</b> ДАРМШТАДИЙ [281]	<sup>111</sup> <b>Rg</b> РЕНТГЕНИЙ [282]	<sup>112</sup> <b>Cn</b> КОПЕРНИЦИЙ [285]	<sup>113</sup> <b>Nh</b> НИХОНИЙ [286]	<sup>114</sup> <b>Fl</b> ФЛЕРОВИЙ [289]	<sup>115</sup> <b>Mc</b> МОСКОВИЙ [289]	<sup>116</sup> <b>Lv</b> ЛИВЕРМОРИЙ [293]	<sup>117</sup> <b>Ts</b> ТЕННЕССИЙ [294]	<sup>118</sup> <b>Og</b> ОГАНЕСОН [294]		

* Ln	<sup>57</sup> <b>La</b> ЛАНТАН 138,9055	<sup>58</sup> <b>Ce</b> ЦЕРИЙ 140,116	<sup>59</sup> <b>Pr</b> ПРАЗЕОДИМ 140,90766	<sup>60</sup> <b>Nd</b> НЕОДИМ 144,242	<sup>61</sup> <b>Pm</b> ПРОМЕТИЙ [145]	<sup>62</sup> <b>Sm</b> САМАРИЙ 150,36	<sup>63</sup> <b>Eu</b> ЕВРОПИЙ 151,964	<sup>64</sup> <b>Gd</b> ГАДОЛИНИЙ 157,25	<sup>65</sup> <b>Tb</b> ТЕРБИЙ 158,92534	<sup>66</sup> <b>Dy</b> ДИСПРОЗИЙ 162,50	<sup>67</sup> <b>Ho</b> ГОЛЬМИЙ 164,930	<sup>68</sup> <b>Er</b> ЭРБИЙ 167,259	<sup>69</sup> <b>Tm</b> ТУЛЛИЙ 168,93421	<sup>70</sup> <b>Yb</b> ИТТЕРБИЙ 173,045
** An	<sup>89</sup> <b>Ac</b> АКТИНИЙ [227]	<sup>90</sup> <b>Th</b> ТОРИЙ 232,0377	<sup>91</sup> <b>Pa</b> ПРОТАКТИНИЙ 231,03588	<sup>92</sup> <b>U</b> УРАН 238,0289	<sup>93</sup> <b>Np</b> НЕПУНИЙ [237]	<sup>94</sup> <b>Pu</b> ПЛУТОНИЙ [244]	<sup>95</sup> <b>Am</b> АМЕРИЦИЙ [243]	<sup>96</sup> <b>Cm</b> КЮРИЙ [247]	<sup>97</sup> <b>Bk</b> БЕРКЛИЙ [247]	<sup>98</sup> <b>Cf</b> КАЛИФОРНИЙ [251]	<sup>99</sup> <b>Es</b> ЭЙНШТЕЙНИЙ [252]	<sup>100</sup> <b>Fm</b> ФЕРМИЙ [257]	<sup>101</sup> <b>Md</b> МЕНДЕЛЕВИЙ [258]	<sup>102</sup> <b>No</b> НОБЕЛИЙ [259]

А. В. Бабков, П. А. Бабков

# ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Вещества и их реакции

ЕГЭ • ОЛИМПИАДЫ • ПОСТУПЛЕНИЕ В ВУЗ



Москва  
Лаборатория знаний

УДК 547(075.3)  
ББК 24.2я729  
Б12

**Бабков А. В.**

Б12 Органическая химия. Вещества и их реакции: ЕГЭ, олимпиады, поступление в вуз : учебное пособие / А. В. Бабков, П. А. Бабков. — М. : Лаборатория знаний, 2025. — 319 с. : ил.

ISBN 978-5-93208-443-4

Главная цель пособия — быстро и качественно подготовиться к ЕГЭ по химии и поступлению в вуз.

Основы органической химии изложены на базе современного уровня теоретической химии и с привлечением необходимого материала неорганической химии. Для реализации принципа активного усвоения материала в книге приведены примеры решения теоретических заданий и расчетных задач, в конце глав даются задания для самостоятельного решения. Включен дополнительный материал, связанный с биоорганической химией и биохимией, а также глава, посвященная металлоорганическим соединениям, которые пока не изучаются в школе. Эти знания очень важны для участия в предметных олимпиадах и сдачи дополнительных экзаменов по химии в вуз.

Пособие будет полезно старшеклассникам, абитуриентам, студентам-младшекурсникам соответствующих специальностей.

**УДК 547(075.3)**  
**ББК 24.2я729**

---

*Учебное издание*

**Бабков** Александр Васильевич  
**Бабков** Петр Александрович

**ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ.  
ВЕЩЕСТВА И ИХ РЕАКЦИЙ:  
ЕГЭ, ОЛИМПИАДЫ, ПОСТУПЛЕНИЕ В ВУЗ**  
**Учебное пособие**

Ведущий редактор канд. хим. наук *Д. К. Новикова*

Редактор канд. хим. наук *Д. Э. Якушева*

Художник *М. А. Владимирская*. Разработка макета: *Т. Ю. Федорова*

Технический редактор *Т. Ю. Федорова*. Корректор *И. Н. Панкова*

Компьютерная верстка: *И. Г. Андреева*

Подписано в печать 21.11.24. Формат 70×100/16.

Усл. печ. л. 26,00. Заказ Х-2639.

Издательство «Лаборатория знаний»

125167, Москва, проезд Аэропорта, д. 3

Телефон: (499) 157-5272

e-mail: [info@pilotLZ.ru](mailto:info@pilotLZ.ru), <http://www.pilotLZ.ru>

При участии ООО «Столица-Принт».

e-mail: [st.print@bk.ru](mailto:st.print@bk.ru)

Отпечатано в типографии ООО «ТД КПК».  
420044, Россия, г. Казань, пр. Ямашева, д. 36Б

# ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие .....	5
<b>Часть I. ОСНОВЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ .....</b>	<b>7</b>
<b>Глава 1. Введение в органическую химию .....</b>	<b>7</b>
1.1. Органические вещества .....	7
1.2. Углерод как ключевой элемент органических соединений .....	14
1.3. Классификация органических соединений .....	26
1.4. Номенклатура органических соединений .....	29
<b>Глава 2. Строение и свойства органических веществ .....</b>	<b>35</b>
2.1. Общая характеристика органических веществ и гомологические ряды .....	35
2.2. Изомерия органических веществ .....	37
2.3. Реакции органических веществ .....	54
2.4. Взаимное влияние атомов в органических веществах .....	63
2.5. Реакции получения органических веществ из неорганических .....	69
<b>Глава 3. Углеводороды .....</b>	<b>73</b>
3.1. Гомологические ряды углеводородов и алканы .....	73
3.2. Циклоалканы .....	83
3.3. Алкены .....	88
3.4. Алкины .....	100
3.5. Арены, или ароматические углеводороды .....	107
<b>Глава 4. Кислородсодержащие органические вещества .....</b>	<b>120</b>
4.1. Общая характеристика кислородсодержащих органических веществ .....	120
4.2. Спирты и простые эфиры .....	125
4.3. Фенолы .....	139
4.4. Органические оксосоединения — альдегиды и кетоны .....	147
4.5. Органические кислоты и их производные .....	158
4.6. Гидроксикислоты и кетокислоты .....	172
4.7. Декарбоксилирование карбоновых кислот .....	178
<b>Глава 5. Углеводы и жиры .....</b>	<b>182</b>
5.1. Химия живых организмов .....	182
5.2. Образование и строение молекул углеводов .....	183
5.3. Химические свойства глюкозы и фруктозы .....	196

5.4. Дисахариды и полисахариды .....	200
5.5. Триацилглицерины, или жиры .....	206
5.6. Химические свойства жиров .....	213
<b>Глава 6. Азотсодержащие органические вещества .....</b>	<b>217</b>
6.1. Свойства азота в органических веществах и их классификация .....	217
6.2. Амины .....	224
6.3. Гетероциклические соединения, содержащие азот .....	232
6.4. Аминокислоты .....	240
<b>Часть II. ВВЕДЕНИЕ В ХИМИЮ ПРИРОДНЫХ И ЭЛЕМЕНТОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ .....</b>	<b>253</b>
<b>Глава 7. Белки и полинуклеотиды .....</b>	<b>253</b>
7.1. Белки .....	253
7.2. Химические свойства белков .....	263
7.3. Нуклеозиды, нуклеотиды и полинуклеотиды .....	266
<b>Глава 8. Металлоорганические и элементарорганические соединения ...</b>	<b>278</b>
8.1. Становление химии элементарорганических соединений .....	278
8.2. Органические соединения химических элементов <i>s</i> - и <i>p</i> -блоков таблицы Менделеева .....	280
8.3. Органические соединения металлов <i>d</i> -блока таблицы Менделеева .....	295
<b>Приложения .....</b>	<b>299</b>
Приложение 1. Основные понятия химии .....	299
Приложение 2. Хронология важных открытий и идей в органической химии .....	306
Приложение 3. Справочные таблицы .....	318
<b>Список рекомендуемой литературы .....</b>	<b>319</b>

## ПРЕДИСЛОВИЕ

В рамках современного образования изучение основ органической химии необходимо всем школьникам. Существенно возрастает необходимость углубленного знания органической химии для тех учащихся, которые хотят продолжить свое образование в колледжах и университетах, готовящих специалистов в различных областях химии, химической технологии, фармации, медицины, сельского хозяйства, пищевой промышленности, охраны окружающей среды. Написано много учебников и пособий, в разной степени приближенных к задаче успешного прохождения экзамена по химии. Успех на экзамене всегда и безотказно сопутствует тем, чьи знания по широте и глубине несколько превосходят стандартный уровень подготовки. Тогда абитуриент реже сталкивается с неожиданно сформулированными задачами и вопросами и, соответственно, мучительными сомнениями в выборе правильных ответов.

Предлагаемое пособие по замыслу должно помочь учащимся не только воспринять самые необходимые знания по органической химии, но и в некоторой степени расширить их, что обеспечивает большую гибкость химического мышления и дает реальные преимущества при сдаче экзамена.

Органическая химия — наука обширная и комплексная. Ее осью являются знания о химическом элементе углероде, образующем необозримое множество сложных веществ со всеми остальными элементами. Особенно важны соединения углерода с водородом, азотом, кислородом, фосфором, серой и галогенами, которые (за исключением галогенсодержащих) составляют большую долю массы всех веществ живых организмов. Эти соединения являются основным предметом изучения для относительно новой науки — биоорганической химии. Более знакома такая наука как биохимия, тоже основанная на органической химии, но изучающая настолько сложные вещества и процессы в живых организмах, которые пока не могут воспроизводиться чисто химическим путем.

В соответствии со сложной структурой самой органической химии в предлагаемой книге основной, необходимый для подготовки к экзамену материал содержится в части I и дается обычным шрифтом, некоторые дополнительные сведения даны другим шрифтом. Материал, связанный с биоорганической химией и биохимией выделен в отдельную часть II. Для расширения общего представления об органической химии в часть II включена также глава о металло-

органических соединениях, которые пока не входят в программу школы, но практически и теоретически очень важны.

Материал по органическим соединениям изложен в книге по общепринятой системе, в основе которой — классификация веществ по химическим элементам, составляющим функциональные группы, и по самим функциональным группам. По тексту во всех главах книги предлагаются задания, ответы на которые следует давать непосредственно в ходе чтения материала, так как они настраивают на внимательное чтение не только глазами, но и умом. К имеющимся в книге таблицам физических свойств веществ также рекомендуется относиться внимательно, выявляя закономерности в гомологических рядах веществ и относя вещества к газам, жидкостям либо твердым веществам при обычных условиях или же в условиях технологических процессов.

В конце книги приводится словарь употребляемых в органической химии терминов, который поможет быстро уяснить значение терминов, встречавшихся в разных разделах химии. Для интересующихся читателей приведена хронология некоторых наиболее заметных и важных достижений в органической химии.

Авторы желают всем читателям успешного изучения основ органической химии, получения отличных баллов на предстоящих экзаменах и возникновения или укрепления желания избрать органическую химию своей профессией.

# Часть I

# ОСНОВЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ

# ХИМИИ

## Глава 1

### ВВЕДЕНИЕ В ОРГАНИЧЕСКУЮ ХИМИЮ

#### 1.1. Органические вещества

Химия представляет собой систему наук, объектом изучения которых являются вещества. Рассматривая периодическую таблицу химических элементов Д. И. Менделеева, следует понимать, что в ней представлены не подверженные химическим превращениям элементы, которые в своих многочисленных и разнообразных комбинациях составляют все вещества природы. Если мысленно удалить из таблицы элемент под порядковым номером 6 углерод, то все остальные элементы окажутся основой веществ неживой природы, т. е. минералов, воздуха и воды. И, наоборот, если взять лишь один элемент углерод, то он в сочетании с некоторыми из прочих элементов таблицы образует вещества живых организмов — и животных, и растений, и микроорганизмов. Эти вещества с XVIII в. стали называть органическими, от слова «организм», означающее живое тело, живое существо. За веществами неживой природы закрепилось название с отрицательной приставкой — неорганические.

Содержание понятий органические и неорганические вещества расширялось по мере развития науки. К органическим веществам стали относить почти все соединения углерода, независимо от того, входят они в состав живых организмов или не входят. Все остальные вещества, не содержащие углерод, без различия, находят ли их в природе или получают в лабораториях и на заводах, относятся к неорганическим.

С делением веществ на органические и неорганические, стало целесообразным разделить и химию на органическую и неорганиче-

скую. Эти две ветви объединяет теоретическая химия, рассматривающая фундаментальные вопросы, касающиеся всех видов веществ.

Рассмотрим более детально, какие вещества в современной химии считаются органическими. Существование неких пограничных веществ, которые близки как к органическим, так и неорганическим, приводит к необходимости некоторой детализации определений. Сначала возьмем классические определения.

Органические соединения — это соединения углерода с другими элементами (Ф. А. Кекуле, 1829–1896).

Органические соединения — это углеводороды и их производные (К. Шорлеммер, 1834–1892).

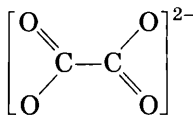
По первому определению все соединения углерода считаются органическими, и поэтому в нем не подразумевается наличие ряда особых свойств органических соединений. Во втором определении неясно, что такое производные углеводородов. Например, углеводород метан при сгорании превращается в оксид  $\text{CO}_2$ , а следовательно, это производное, полученное замещением в метане водорода на кислород. Однако это вещество совершенно твердо относится к неорганическим соединениям.

Наименее противоречиво следующее определение:



**Органические соединения** — это соединения углерода, в которых имеются химические связи между атомами углерода. Кроме того, к органическим соединениям относятся вещества с одним атомом углерода в молекуле, являющиеся первыми членами *гомологических* рядов.

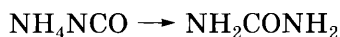
По этому определению все вещества, в молекулах которых имеются два и более связанных между собой атомов углерода, являются органическими соединениями. Возьмем, например, натриевую соль щавелевой кислоты  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . По виду формулы это обычная соль; подобные формулы имеют многочисленные соли неорганических кислот. Но в анионе данной соли  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  имеется связь между атомами углерода:



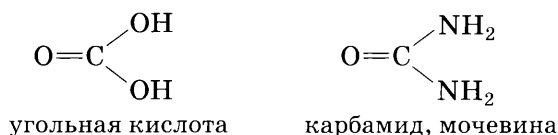
Поэтому щавелевая кислота и ее соли являются органическими веществами.

Все органические вещества, полученные химиками до начала XIX в., имели органическое происхождение, т. е. выделялись из

растений, из некоторых тканей животных и из органических остатков — угля и нефти. Й. Я. Берцелиус поэтому предположил, что органические вещества могут образовываться только в живых организмах при участии гипотетической *жизненной силы* (от лат. *vita vitalis*). Однако в XIX в. эта его гипотеза была опровергнута — как обнаружил другой химик Ф. Велер в 1828 г. цианат аммония может самопроизвольно превращаться в мочевины:



По представлениям того времени, образовалось органическое вещество, возникновение которого означало, что органические вещества могут получаться в обычных условиях химического эксперимента, без участия жизненной силы. Интересно, что по современным научным представлениям мочевины является неорганическим веществом — амидом угольной кислоты (карбамидом):



В неживой природе карбамид не образуется, и это сближало его с органическими веществами. В общем, это интересный пример научного заблуждения, которое помогло прийти к правильному пониманию органических веществ.

В результате постоянного увеличения числа синтезированных и выделенных в чистом виде природных органических соединений химию потребовалось поделить на две науки о веществах, т. е. на органическую и неорганическую химию. Название *органическая химия* было предложено великим шведским химиком Й. Я. Берцелиусом (1779–1848). Он же стал автором первого учебника по органической химии. В России первый учебник «Органическая химия» написал Д. И. Менделеев уже на более высоком уровне развития науки (1861). В том же десятилетии был издан фундаментальный труд А. М. Бутлерова «Введение к полному изучению органической химии».

Органические соединения, в основной своей массе, отличаются от неорганических даже по внешним признакам. При обычных условиях многие органические вещества находятся в жидком и газообразном состоянии. Многие органические газы и жидкости в индивидуальном виде и в смесях применяются в качестве топлива, растворителей, ароматизаторов, а также пищевых добавок. Твердые органические вещества характеризуются, как правило, невысокой твердостью. Они плавятся при сравнительно низких температурах и проявляют заметную летучесть, которая обнаруживается по

запаху (нафталин, фенол, йодоформ и многие другие). Эти характерные свойства органических веществ свидетельствуют об их *молекулярной структуре*. В этом заключается одно из важнейших отличий органических соединений от неорганических, целые классы которых (оксиды и гидроксиды металлов, соли) имеют каркасные и ионные структуры.

Поспешно, однако, было бы сделать вывод, что ионная структура вообще не характерна для органических соединений. Оказывается, что у молекул органических веществ, содержащих кислород и азот, проявляется способность к присоединению или отдаче протона, в результате чего молекула приобретает электрический заряд. В этом случае в состав вещества должен войти ион, компенсирующий заряд (катион металла, анион кислоты), вещество при этом приобретает ионную структуру. Газообразный этиламин  $C_2H_5NH_2$  присоединяет протон (ион  $H^+$ ), а затем ион хлора и превращается в кристаллическое вещество с ионной структурой  $C_2H_5NH_3^+Cl^-$ . Это вещество представляет собой соль. В таком состоянии вещество более устойчиво, а хранят его уже не в стальном баллоне, а в стеклянной банке. Ионными веществами является значительное число лекарственных средств в виде таблеток.

Плотность органических соединений, как правило, не сильно отличается от плотности воды. Только у соединений, содержащих бром и йод, а также несколько атомов кислорода, например сахарозы, плотность оказывается больше  $1,5 \text{ г/см}^3$ .

### **Задание 1.1.**

Приведите по своим наблюдениям примеры органических соединений, имеющих плотность больше и меньше, чем  $1 \text{ г/см}^3$ . Расположите эти соединения в ряд по увеличению плотности, включив в последовательность воду.

Свойства органических соединений зависят от размера молекул, т. е. от числа составляющих их атомов, в первую очередь следует обратить внимание на число атомов углерода ( $C_n$ ). Известно, что есть газообразные углеводороды (метан, пропан), жидкие (бензин и керосин являются смесями углеводородов  $C_5-C_{15}$ ) и твердые (с молекулами  $C_{17}$  и более). На примере углеводородов очевидно, что увеличение числа атомов углерода ведет к повышению температур кипения и плавления. С увеличением молекул возрастает и вязкость органических жидкостей. Например, вязкость масел связана с тем, что они имеют разветвленные молекулы с молекулярной массой  $M$  до 900 Да. В некоторых классах органических соединений вещества с небольшими молекулами хорошо растворимы в воде (спирты, кислоты, амины и др.), но при удлинении цепоч-

чек из углеродных атомов растворимость их уменьшается и падает практически до нуля. При этом проявляется другое их свойство — поверхностная активность.

Увеличение размеров органических молекул практически не имеет предела. В связи с этим в органической химии особое значение приобретает деление веществ на *низкомолекулярные* и *высокомолекулярные*.

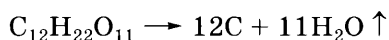


**Соединения, состоящие из больших молекул, называют высокомолекулярными. К ним относят вещества, имеющие молекулярные массы  $M > 10\,000$  Да. Эти вещества называют также полимерами.**

Напомним, что молекулярную массу выражают в дальтонах, сокращенно Да. Один дальтон — это масса  $1/12$  части атома изотопа углерода  $^{12}\text{C}$ , или масса атома водорода. В системе СИ 1 Да составляет  $1,6605388 \cdot 10^{-24}$  г.

Хорошо известны такие полимеры, как каучук, крахмал, целлюлоза, полимерную природу имеют также натуральные и синтетические волокна. Смесьми, содержащими полимеры, являются разнообразные пластики. К наиболее удивительным высокомолекулярным веществам относятся белки. Именно у белков могут быть огромные молекулы с идеально воспроизводимыми структурами. Тысячи атомов в таких молекулах, например миоглобине, занимают строго определенное положение, что редко бывает даже в кристаллах из-за неизбежно возникающих дефектов в кристаллической структуре.

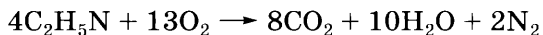
Органические вещества характеризуются сравнительно невысокой термической устойчивостью, отличаясь этим от многих неорганических веществ. Например сахар и поваренная соль в виде мелких белых кристаллов — похожие друг на друга вещества, но по отношению к нагреванию они проявляют совершенно разные свойства. Органическое вещество сахар (сахароза) плавится при температуре  $186^\circ\text{C}$  и при этом начинает разлагаться, чернеет:



Неорганическое вещество поваренную соль  $\text{NaCl}$  можно подвергать сильному нагреванию, переводя в жидкое ( $t_{\text{пл}} = 802^\circ\text{C}$ ), а затем и газообразное ( $t_{\text{кип}} = 1465^\circ\text{C}$ ) состояние без разложения.

Большинство органических соединений при нагревании на воздухе или в чистом кислороде сгорают с образованием углекислого

газа, воды и других продуктов в зависимости от первоначального состава:



Сжигание органических соединений и смесей служит одним из важнейших источников энергии, необходимой для транспорта, освещения, отопления, производства разнообразных промышленных продуктов. Сжигание применяется также для анализа с целью установления состава соединений.

### Пример 1.1.

При сжигании 0,0671 г вещества образовалось 0,0968 г оксида углерода(IV), 0,0693 г воды и 12,32 мл азота (при нормальных условиях). Определите простейшую формулу вещества.

*Решение.* Результаты анализа показывают, что в составе вещества были углерод, водород и азот, мог также содержаться кислород. Рассчитаем количество вещества каждого элемента и соотношение между ними (следует представить себе, что последняя колонка таблицы сначала не заполнена):

Величина, размерность	CO <sub>2</sub>	C	H <sub>2</sub> O	H	N <sub>2</sub>	N	O?
M, г/моль	44	12	18	1		14	16
V, мл					12,32 ↓		
m, г	0,0968 ↓	0,0264	0,0693 ↓	0,0077		0,0154	← 0,0176 ↓
n = m/M, n = V/V <sub>m</sub> , моль	0,0022 →	↑ 0,0022 ↓	0,00385	↑ 0,0077 ↓	0,00055	↑ 0,0011 ↓	0,0011 ↓
n/n <sub>min</sub>		2		7		1	1

Найдем массу первых трех элементов в данной навеске вещества:

$$\sum_3 = m(\text{C}) + m(\text{H}) + m(\text{N}) = 0,0264 + 0,0077 + 0,0154 = 0,0495 \text{ г.}$$

Недостающая масса приходится на кислород:

$$m(\text{O}) = 0,0671 - 0,0495 = 0,0176 \text{ г.}$$

В таблице приведены результаты вычисления количества вещества каждого элемента. Теперь найдем простейшую формулу вещества. Деля эти значения на минимальные для кислорода (0,0176 г : 16 г/моль = 0,0011 моль) и азота (0,0154 г : 14 г/моль = 0,0011 моль), определим число атомов элементов, т. е. подстрочные индексы в брутто-формуле вещества:

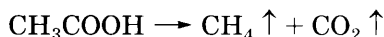
$$\text{C} - 0,0022 : 0,0011 = 2,$$

$$\text{H} - 0,0077 : 0,0011 = 7.$$

Эти числа внесены в последнюю строчку таблицы.

Получаем простейшую формулу  $\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$ .

Для органических соединений характерна, в общем, небольшая скорость химических реакций при обычных условиях. С проявлениями этого мы постоянно сталкиваемся в жизни. Сахар может окисляться кислородом, но при хранении его не требуется никакой защиты, так как реакция имеет практически нулевую скорость. Бумага и древесина горят, но без поджигания реакция возникнуть не может. Стерилизованные пищевые продукты могут долго сохраняться в герметичной упаковке. Благодаря относительной инертности органических соединений существуют такие вещества, которые даже без участия других реагентов могли бы превратиться в более устойчивые (с точки зрения запаса энергии) продукты. Например, уксусная кислота менее устойчива, чем смесь метана и углекислого газа. Поэтому могла бы идти реакция



Тем не менее реакция отсутствует по той же причине нулевой скорости.

Поведение уксусной кислоты можно противопоставить поведению неустойчивого неорганического вещества озона. Он непрерывно и довольно быстро превращается в обычный кислород  $\text{O}_2$ , молекулы которого устойчивы.

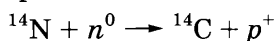
Так выясняется, что будь органические вещества более активны в химических превращениях, число веществ, способных длительно существовать, сильно уменьшилось бы. Благодаря малой, и часто даже нулевой, скорости химических реакций возможна жизнь — замечательное и способное удивлять нас явление, базирующееся на органических соединениях.

При более высокой химической активности вещества, содержащиеся в живых организмах, были бы превращены окружающим

кислородом воздуха и внутренней водной средой в продукты окисления и гидролиза. Очень важно, что в процессах жизнедеятельности, связанных с превращениями сотен и тысяч органических соединений, участвуют биологические катализаторы — ферменты, обеспечивающие протекание биохимических реакций с необходимой скоростью. В промышленном производстве органических соединений также применяется очень много разнообразных катализаторов, и это является одной из важнейших особенностей органической химии.

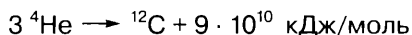
## 1.2. Углерод как ключевой элемент органических соединений

Углерод занимает в таблице Менделеева место под № 6. Природный углерод состоит из двух устойчивых нуклидов (изотопов) —  $^{12}\text{C}$  (98,93%) и  $^{13}\text{C}$  (1,07%). Масса главного по распространенности нуклида  $^{12}\text{C}$  принята равной 12 Да ровно. Вследствие примеси более тяжелого нуклида  $^{13}\text{C}$  атомная масса углерода в природе равна 12,0107 Да. В очень малом количестве в природе имеется радионуклид  $^{14}\text{C}$  ( $\sim 2 \cdot 10^{-10}\%$ ) с периодом полураспада 5715 лет; он постоянно образуется в верхней атмосфере по реакции космических нейтронов с азотом:



Образовавшиеся атомы радионуклида перемешиваются с остальной массой углерода в биосфере и входят в том числе в состав организмов. В ископаемых остатках организмов и древних артефактах содержание  $^{14}\text{C}$  убывает в результате распада, и по остаточному содержанию этого радионуклида определяется возраст изучаемого материала. В этом сущность так называемого радиоуглеродного метода датировки в археологии.

Атомы углерода образуются в центральных областях звезд при температуре в миллионы градусов и очень высоком давлении. Когда большая часть первичного водорода звезды «выгорает», превращаясь в гелий, ядро звезды сжимается с одновременным повышением температуры. В изменившихся условиях начинается «горение» гелия. Почти одновременное столкновение трех ядер гелия приводит к образованию ядра интересующего нас элемента углерода с огромным выделением энергии:



Образовавшиеся атомы углерода, сталкиваясь с еще одним ядром гелия, образуют атом кислорода:



Таким образом, имеющийся в природе углерод — это остаток первично образовавшегося углерода, не вступивший в реакцию с гелием и не превратившийся в кислород.

Все атомы, образовавшиеся в процессе ядерного синтеза (нуклеосинтеза) в звездах, рассеиваются в межзвездном пространстве при взрывах звезд, после чего могут войти в состав планет и различных других космических тел.

По количественному содержанию на Земле углерод занимает 15-е место, а его атомная доля составляет 0,08%. Распространенность углерода в 750 раз меньше, чем распространенность кислорода. Этим подтверждается сказанное выше: современный углерод — это не вступивший в ядерную реакцию остаток первичного углерода. Вместе с тем, распространенность углерода в окружающей среде не кажется недостаточной. Ощущаемый и видимый углерод — это вся живая природа, а ископаемый углерод — все виды топлива. Углерод в виде алмаза составляет ничтожную долю природного углерода.

Надо упомянуть и об углероде в атмосфере в виде оксида  $\text{CO}_2$ . На первый взгляд его содержание здесь пренебрежимо мало — 0,035% по объему. Однако именно углерод из атмосферного углекислого газа ассимилируется растениями для синтеза глюкозы и далее из нее — всех биологически необходимых органических веществ. В настоящее время вследствие нарушения баланса между углекислым газом, поглощаемым растениями, и углекислым газом, выделяющимся при гниении и при сжигании топлива, содержание  $\text{CO}_2$  в атмосфере неуклонно увеличивается. Во второй половине прошлого века приводилось значение 0,03%, но оно становилось все более заниженным. К концу века содержание  $\text{CO}_2$  повысилось до 0,034%, а в настоящее время близко к приведенному выше значению 0,035%. Парниковый эффект, создаваемый углекислым газом, усиливается. С ним связано глобальное потепление климата земного шара и много нежелательных и опасных следствий этого. Назревает необходимость в недалекой перспективе резко снижать потребление углеродного топлива.

Природа органических соединений и существование их форм определяются особенностями электронной структуры атома углерода.

Валентные орбитали и валентные электроны атома углерода относятся к энергетическому уровню  $L$  ( $n = 2$ ), состоящему из подуровней  $2s$  и  $2p$ . Это изображается электронной формулой основного состояния —  $1s^2 2s^2 2p^2$  и отражено на энергетической диаграмме I (рис. 1.1). Для перехода атома углерода в возбужденное состояние с четырьмя неспаренными электронами (диаграмма II) требуется лишь небольшая затрата энергии, которая компенсируется энергией образования химических связей. Поэтому во всех устойчивых веществах атом углерода четырехвалентен. Молекулы *карбенов* с двух-

валентным углеродом возникают только как промежуточные частицы в ходе некоторых реакций.

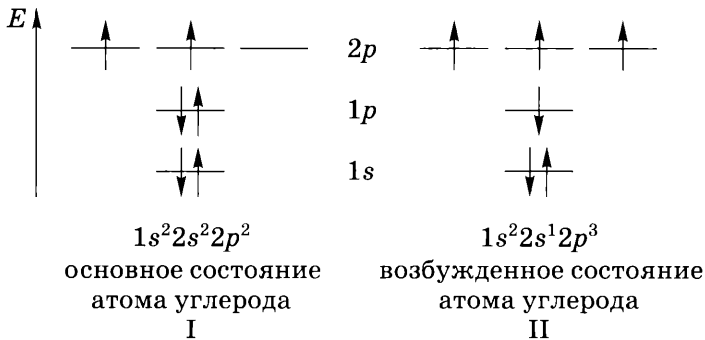




Рис. 1.1. Энергетическая диаграмма атома углерода

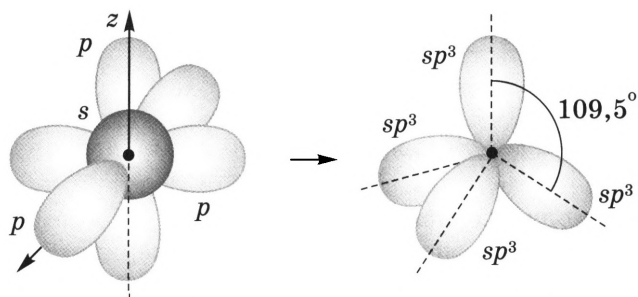
Постоянство валентности сочетается у углерода с наличием трех состояний гибридизации, характеризующихся разной направленностью и кратностью связей (табл. 1.1).

Таблица 1.1

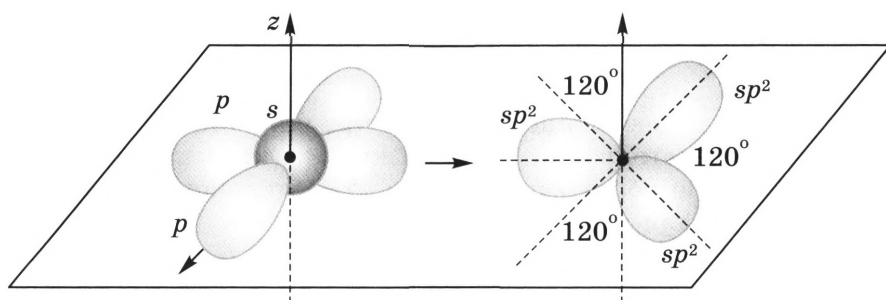
### Характеристика валентных орбиталей углерода

$sp^3$ -Гибридизация	$sp^2$ -Гибридизация	$sp$ -Гибридизация
Четыре орбитали $sp^3$	Три орбитали $sp^2$ и одна орбиталь $p$	Две орбитали $sp$ и две орбитали $p$
Четыре $\sigma$ -связи	Три $\sigma$ -связи и одна $\pi$ -связь	Две $\sigma$ -связи и две $\pi$ -связи
Направленность $\sigma$ -связей тетраэдрическая с углом $109,5^\circ$	Направленность $\sigma$ -связей в плоскости под углами $120^\circ$	Направленность $\sigma$ -связей линейная
		$-\text{C}\equiv$ или $=\text{C}=\text{}$
Примеры		
$\text{CH}_4, \text{C}_3\text{H}_8, \text{CCl}_4$	$\text{COH}_2, \text{C}_2\text{H}_4$	$\text{C}_2\text{H}_2, \text{HCN}, \text{C}_3\text{H}_4, \text{CO}_2$

Из табл. 1.1 следует, что в зависимости от типа гибридизации углерод образует одинарные, двойные и тройные связи. Соединения, в которых имеются атомы углерода в состоянии гибридизации  $sp^2$  и  $sp$ , и которые, соответственно, образуют кратные связи, называются *ненасыщенными*. Эти соединения проявляют повышенную реакционную способность, поскольку электронная пара  $\pi$ -связи находится в движении не между ядрами атомов, а с двух сторон



**Рис. 1.2.** Орбитали  $sp^3$ -гибридизованного атома углерода



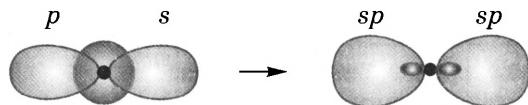
**Рис. 1.3.** Орбитали  $sp^2$ -гибридизованного атома углерода

от линии, которую можно мысленно провести между центрами атомов. Такая электронная пара довольно легко смещается от одного из двух связанных атомов углерода к другому под влиянием имеющихся заместителей в молекуле или же окружающих молекул.

Большое значение имеет направленность гибридных орбиталей углерода, так как ею определяется пространственное окружение атомов углерода в молекулах органических соединений. При  $sp^3$ -гибридизации (рис. 1.2) атом углерода окружен четырьмя заместителями по вершинам воображаемого тетраэдра. При  $sp^2$ -гибридизации (рис. 1.3) три заместителя окружают атом углерода по углам треугольника, образуя плоскую молекулу или плоский фрагмент более сложной молекулы. Один из заместителей связан с углеродом двойной связью. Если заместители одинаковые, то треугольник оказывается правильным. Если имеются два или три разных заместителя, то возникают искажения этого треугольника.

При  $sp$ -гибридизации (рис. 1.4) имеются два заместителя, находящиеся на одной прямой линии с атомом углерода по разные стороны от него. Один из заместителей связан с углеродом тройной связью, или оба заместителя связаны двойными связями.

Кроме характерных четырех химических связей, никаких дополнительных связей углерод не образует, так как свободные орбитали третьего энергетического уровня имеют слишком высокую энергию.



**Рис. 1.4.** Орбитали  $sp$ -гибридизованного атома углерода

Здесь углерод можно сравнить с кремнием. У кремния, ближайшего аналога углерода, различие энергии верхнего заполненного и нижнего свободного энергетического уровня значительно меньше, за счет чего его соединения очень реакционноспособны. Кремний не способен образовывать прочные и стабильные связи Si—Si, это касается и связей с другими элементами. Например, в соединении с водородом  $\text{SiH}_4$ , благодаря свободному  $d$ -уровню у атома кремния, силан проявляет высокую реакционную способность в отношении воды с образованием кремниевой кислоты, в то время как метан относительно химически инертен. Для кремния, иногда рассматриваемого как гипотетический элемент жизни где-то на космических телах, невозможно образование такого удивительного разнообразия соединений, как для углерода.

В классах органических соединений, которые рассматриваются далее, кроме углерода и водорода встречаются неметаллы кислород, азот, галогены, сера. Из этих элементов водород имеет меньшую электроотрицательность, чем углерод, а остальные — большую (табл. 1.2). Напомним главное, что электроотрицательность характеризует способность атомов того или иного элемента приобретать частичный отрицательный заряд в сложном веществе. Ковалентные связи углерода с другими атомами в той или иной мере полярны, и на атомах имеются частичные электрические заряды  $\delta^+$  или  $\delta^-$ . Если атом углерода связан с неметаллами водородом, бором и фосфором, то на углероде имеется частичный отрицательный заряд. Остальные неметаллы более электроотрицательны, чем углерод, и в соединениях с ними на углероде возникает частичный положительный заряд. Заряды на атомах влияют на реакционную способность соединений.

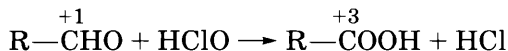
Таблица 1.2

**Относительная электроотрицательность  $\chi$  некоторых химических элементов, входящих в состав органических веществ**

Элемент	Символ	$\chi$	Элемент	Символ	$\chi$
Водород	H	2,2	Хлор	Cl	3,1
Бор	B	2,0	Титан	Ti	1,5
Углерод	C	2,5	Цинк	Zn	1,7
Азот	N	3,0	Германий	Ge	2,0



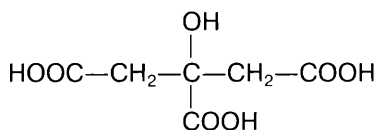
функциональных группах. Например, альдегидная группа окисляется до карбоксильной:



В реакциях сгорания органических веществ при избытке кислорода все атомы углерода переходят в с.о. +4 в составе оксида углерода(IV).

### Задание 1.3.

Расставьте степени окисления над атомами углерода в следующих веществах: а) 1,1,2-трихлорэтан; б) винилацетилен  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$ ; в) лимонная кислота



Для органической химии особо важное значение имеет способность атомов углерода соединяться между собой. При этом связи  $\text{C}-\text{C}$  значительно превосходят по прочности связи между другими одинаковыми атомами. Этим и объясняется образование устойчивых и не ограниченных по длине цепей  $-(\text{C}_n)-$  из атомов углерода.

Говоря о прочности связей между атомами одного и того же элемента, необходимо напомнить, какие простые вещества образует углерод. Трём гибридным состояниям атома углерода соответствует столько же простых веществ — графит, алмаз и менее известный карбин. Состояние атома углерода  $sp^3$  реализуется в алмазе, самом твердом и, может быть, самом красивом простом веществе. Твердость алмаза обусловлена самой прочной связью между атомами углерода, что видно из табл. 1.3. Кристалл алмаза вполне можно назвать одной гигантской молекулой. Выделить в таком кристалле какую-то ограниченную группу атомов можно только условно. Такой группой атомов является элементарная ячейка алмаза (рис. 1.5). Удивительно то, что состояние алмаза метастабильно. При обычных условиях термодинамически более устойчив графит, а потому, в принципе, возможно самопроизвольное превращение:

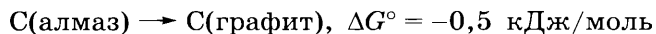


Таблица 1.3

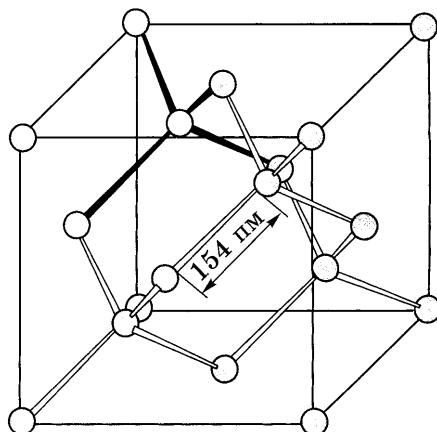
#### Энергия химических связей между одинаковыми атомами

Связь	C—C	N—N	O—O	Si—Si	P—P	S—S
$E_{\text{св}}$ , кДж/моль	347	163	146	176	213	226

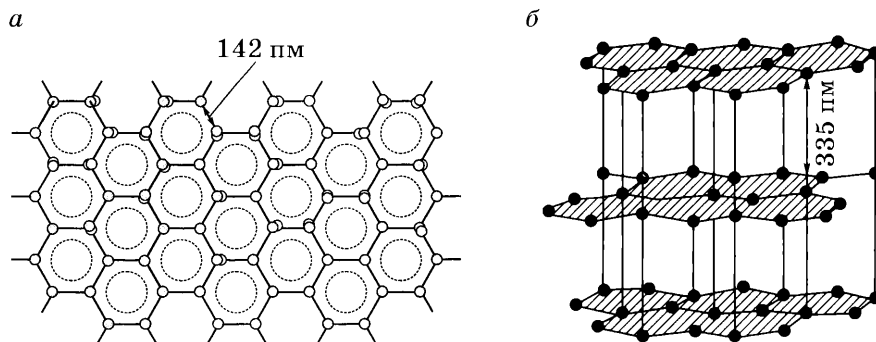
При обычных условиях это превращение не происходит из-за высокой энергии активации, но при нагревании алмаза до  $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$  без доступа кислорода алмаз превращается в графит.

Атомы углерода в графите находятся в состоянии  $sp^2$ -гибридизации. Графит является темно-серым слоистым веществом, он химически стоек, но при поджигании горит без пламени, раскаляясь с поверхности. Каждый атом углерода в графите окружен тремя другими атомами углерода, лежащими в одной плоскости. Это приводит к образованию плоского молекулярного слоя, в котором атомы расположены в вершинах шестиугольников (рис. 1.6, а). Те электроны, которые находятся на негибридной орбитали, имеющейся у каждого атома, образуют делокализованные  $\pi$ -связи, которыми обусловлена электрическая проводимость графита. Молекулярные слои графита связаны между собой межмолекулярными силами притяжения (рис. 1.6, б). Эти силы значительно слабее, чем силы химических связей. Поэтому графит легко расслаивается, и силами адгезии эти слои удерживаются на различных поверхностях, например, след, оставленный карандашом на бумаге. Это свойство сыграло величайшую роль в развитии письменности, и с ним связано само название графита (от греч.  $\gamma\rho\acute{\alpha}\phi\omega$  — пишу).

Отдельно полученный и нанесенный на подложку или даже подвешенный слой графита — *графен* — рассматривается как особое

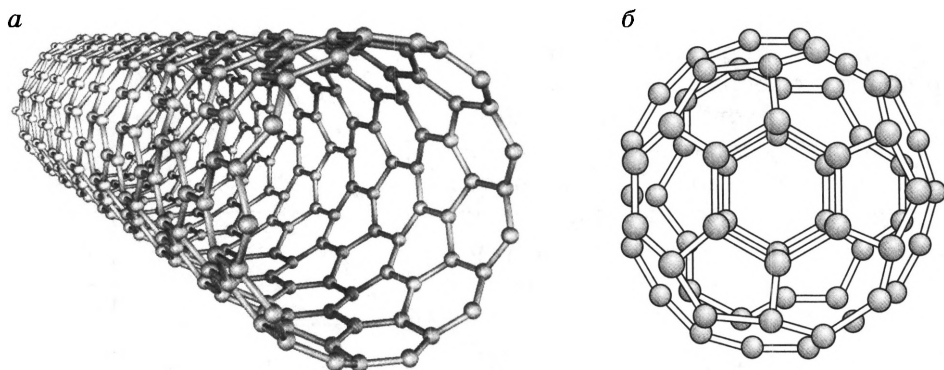


**Рис. 1.5.** Элементарная ячейка алмаза. (Жирными линиями выделены химические связи одного из атомов углерода)



**Рис. 1.6.** Структура графита: а — атомы углерода в плоском слое; б — взаимное расположение слоев

простое вещество углерода. Предложены возможные практические применения графена, в частности, для создания конденсаторов большой емкости. О важности ожидаемых результатов изучения и использования графена можно догадываться по тому, что организованы научные институты и инженерные центры графена. Слой графена может образоваться в виде цилиндрической трубки, называемой нанотрубкой (рис. 1.7, *a*), которая также является аллотропной модификацией углерода.



**Рис. 1.7.** Аллотропные модификации углерода: *a* — углеродная нанотрубка; *b* — фуллерен  $C_{60}$

Вообще название углерода более всего ассоциируется с углем, как древесным, так и каменным. Уголь имеет сильно разупорядоченную структуру графита. Фрагменты плоских слоев графита связаны между собой под разными углами и разными химическими связями. С атомами углерода в угле могут быть связаны атомы кислорода, серы и других элементов, присутствовавших в растительности, из которой образовались разновидности угля. Строго говоря, уголь не является простым веществом.

Третьей теоретически ожидаемой, но открытой в сравнительно недавнее время аллотропной формой углерода является карбин. Атомы углерода в нем находятся в состоянии *sp*-гибридизации с орбиталями, направленными в противоположные стороны. Эта гибридизация приводит к прямолинейным цепям из атомов углерода. Карбин был получен в начале 1960-х гг. в СССР группой ученых под руководством академика В. В. Коршака. Известны полииновая разновидность —  $\alpha$ -карбин с чередующимися тройными и одинарными связями  $(-C\equiv C-)_n$  и  $\beta$ -карбин с кумулированными, т. е. образующими непрерывный ряд, двойными связями  $(=C=C=)_n$ .

Удивительным событием в химии явилось открытие в 1985 г. молекулярного аллотропа углерода  $C_{60}$ , состоящего из молекул в виде ажурной сферы, на которой атомы углерода расположены по

углам пяти- и шестиугольников, геометрически подобных элементам футбольного мяча (рис. 1.7, б). Авторами этого открытия, удостоенного Нобелевской премии по химии в 1996 г., была исследовательская группа из США под руководством профессора Р. Керла. Первоначально вещество было названо фулболленом. Позднее были получены другие вещества с подобной структурой —  $C_{70}$ ,  $C_{74}$ ,  $C_{76}$ ,  $C_{78}$ ,  $C_{80}$ ,  $C_{540}$  и др., и вся группа получила название «фуллерены». По характеру химических связей фуллерены напоминают непредельные органические соединения, но являются не соединениями, а простыми веществами, аллотропами углерода.

Образуются фуллерены в результате *абляции* (от лат. *ablatio* — отнятие), или уноса, углерода с поверхности графита под действием лазерного излучения. Следовые количества фуллеренов обнаружены в саже. Фуллерен  $C_{60}$  пока удается получать в граммовых количествах, и он очень дорог. По внешнему виду это желтые кристаллы в виде иголок и пластинок. К сетке фуллерена может присоединяться водород без утраты сферической углеродной структуры. Получены водородные соединения фуллерена-60 от  $C_{60}H_2$  до  $C_{60}H_{50}$ , а также соединения, в которых водород замещен различными функциональными группами. Это совершенно новая, мало изученная разновидность водородных соединений углерода. Фуллерены активно изучают и ищут для них практическое применение. Например, есть идеи их использования в медицине и солнечных батареях.

Многообразие аллотропов углерода пока завершается стеклоуглеродом, т. е. аморфным углеродом. Этот материал получается при термическом разложении высших углеводородов. Исходному материалу до термообработки придается нужная форма, а после термообработки получается изделие. Таким способом получают стеклоуглеродные тигли, пригодные для нагревания веществ и их смесей до температуры свыше  $2000\text{ }^\circ\text{C}$ .

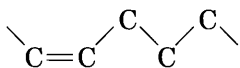
Из обзора простых веществ углерода следует, что он превосходит все остальные элементы не только по количеству химических соединений, но и по количеству простых веществ.

Атомы углерода в молекулах органических веществ составляют основу молекулы, так как они связаны между собой, и к ним присоединены другие атомы, функциональные группы и радикалы. Если мысленно удалить из молекулы все другие атомы, то остается углеродная цепь или цикл.

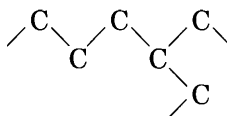


**Связанные между собой атомы углерода называют углеродным скелетом молекулы.**

Прочные связи С—С обеспечивают устойчивость разнообразных структур с любым числом атомов углерода. Возьмем некоторые примеры:



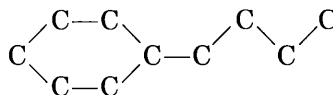
I. Обычная цепь  
с двойной связью



II. Разветвленная цепь  
без кратных связей



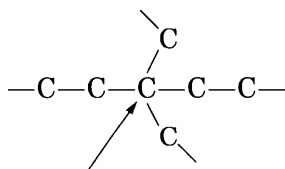
III. Четырехчленный цикл



IV. Шестичленный цикл  
с присоединенным радикалом

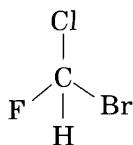
Геометрические характеристики цепей и циклов определяются гибридизацией атомов углерода. Зигзагообразные цепочки на приведенных схемах состоят из атомов углерода в состоянии  $sp^3$ -гибридизации.

Атом углерода, находящийся на конце цепочки, называют *первичным*. Он связан лишь с одним атомом углерода цепи. За ним следуют *вторичные* атомы, связанные с двумя другими атомами углерода. При разветвлении цепи появляется *третичный* атом, связанный с тремя атомами углерода. Такие атомы мы видим на структурах II и IV. Кроме того, на атоме углерода могут как бы пересекаться две цепи. Тогда он связан с четырьмя другими атомами углерода и называется *четвертичным*:

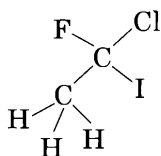


четвертичный  
атом углерода

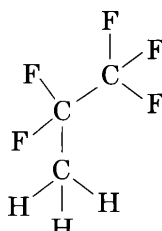
Разнообразие состава образуемых углеродом молекул существенно возрастает от того, что атом углерода может образовать связи сразу с двумя, тремя и четырьмя разными атомами. Это приводит к множеству комбинаций, редко встречающихся в неорганической химии. Сравним углерод и алюминий. Последний образует четыре галогенида ( $AlF_3$ ,  $AlCl_3$ ,  $AlBr_3$ ,  $AlI_3$ ) и гидрид  $AlH_3$ . Углерод же может дать много молекул с одновременным присутствием разных галогенов, а также водорода и других атомов углерода (структуры I–III):



I



II



III

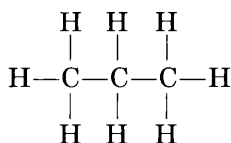
Структурные формулы органических соединений можно изображать с разной степенью конкретизации и приближения к реальной структуре. Рассмотрим несколько вариантов записи формул молекулы пропана:



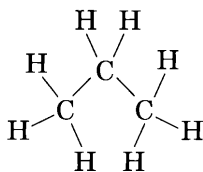
I



II



III



IV



V

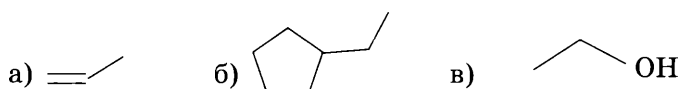
Формула I называется *брутто-формулой*, она дает только элементный состав молекулы. Формула II показывает последовательность соединения в молекуле метильных ( $\text{CH}_3$ ) групп и метиленового ( $\text{CH}_2$ ) звена пропана. Эту формулу можно считать полуструктурной; она может быть написана и без линий связей между группами:  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ . В структурной формуле III не учитывается пространственное расположение атомов. В таком виде структурные формулы записываются очень часто. В формуле IV приближенно учитывается пространственное положение атомов в молекуле с атомами углерода в состоянии  $sp^3$ -гибридизации. Работая со структурными формулами, следует научиться видеть за символами элементов реальные атомы и составленные из них молекулы в виде неплотных объектов округлой формы, близкой к сферической или овальной, и соответствующих электронным облакам атомов. Линии в структурных формулах означают наличие связи между атомами. В действительности пустого пространства между электронными облаками нет. Реальные расстояния имеются только между ядрами атомов. Формула V называется графической формулой. В такой формуле атомы углерода подразумеваются на концах и пересечениях отрезков прямых. Атомы водорода, связанные с углеродом, не изображаются.

Другие элементы в графических формулах обозначаются их обычными символами, а их связь с углеродным скелетом — отдельной чертой. Графические формулы широко используются в справочниках.

### Пример 1.2.

Запишите графические формулы: а) пропена  $C_3H_6$ ; б) этилциклопентана  $C_5H_9-C_2H_5$ ; в) этилового спирта  $C_2H_5OH$ .

Решение.



## 1.3. Классификация органических соединений

Миллионы полученных и исследованных химиками органических соединений подразделяются на классы близких по строению и составу индивидуальных соединений. Классификация основана на ряде общепринятых понятий.



**Углеродный скелет молекулы** — связанные между собой атомы углерода без всех прочих присоединенных к ним атомов.

**Заместитель** — атом или группа атомов, присоединенных в органическом соединении к атому углерода вместо атома водорода.

В качестве заместителей рассматриваются также углеводородные радикалы, не вошедшие в главную углеродную цепь.

**Радикал (R)** — группа атомов в молекуле, которая может содержаться в молекулах многих других веществ.

Примеры углеводородных радикалов:

$-CH_3$ — метил	$CH_3CHCH_2CH_3$ — <i>втор-бутил</i>
$-CH_2CH_3$ — этил	$-CH_2CH(CH_3)_2$ — <i>изо-бутил</i>

$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ — пропил	$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ — <i>трет</i> -бутил
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_3 \\   \\ \phantom{\text{CH}_3\text{CHCH}_3} \end{array}$ — <i>изо</i> -пропил	$-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ — пентил
$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ — бутил	$-\text{CH}=\text{CH}_2$ — винил
	$-\text{C}_6\text{H}_5$ — фенил

В химии известны также свободные радикалы — атомы или группы атомов, имеющие ненасыщенную валентность (неспаренный электрон) и проявляющие, как правило, высокую химическую активность.

Приведем несколько определений, необходимых для начала знакомства с номенклатурой и классификацией органических соединений.



**Функциональная группа** — атом или группа атомов, определяющие химические свойства соединения, а также принадлежность его к определенному классу соединений.

**Полифункциональные соединения** — органические соединения, в молекулах которых имеются две или более одинаковые функциональные группы.



**Гетерофункциональные соединения** — органические соединения, в молекулах которых имеются две или более разные функциональные группы.

**Гомологи** — ряды веществ, различающихся между собой только числом метиленовых групп  $\text{CH}_2$  в углеродном скелете.




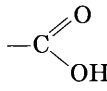
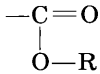


**Цикл** — несколько атомов углерода, соединенных химическими связями в замкнутую структуру.

**Гетероцикл** — цикл, включающий один или несколько неуглеродных атомов (гетероатомов).

Главный признак, по которому классифицируют органические соединения, — это наличие и природа функциональных групп. Кроме того, в каждом классе различают соединения линейного строения (алифатические) и циклические. В особые классы выделяют гетероциклические соединения. Некоторые классы органических соединений приведены в табл. 1.4. В классической органической химии рассматриваются соединения, в составе которых кроме угле-

Таблица 1.4

## Некоторые классы органических соединений

Класс органических соединений	Признаки	Суффикс или приставка в названии
Алканы	Только связи C—C и C—H	-ан
Алкены	Связь C=C, а также связи C—C и C—H	-ен
Алкины	Связь C≡C, а также связи C—C и C—H	-ин
Диены	—C=C—C=C	-диен
Арены (ароматические соединения)	Цикл C <sub>6</sub> 	бензол-
Галогенпроизводные соединения	—F, —Cl, —Br, —I	фтор-, хлор-, бром-, йод-
Спирты	Группа OH, связанная с sp <sup>3</sup> -гибридизованным углеродом	-ол, гидрокси-
Фенолы	Группа OH является заместителем в бензольном кольце	фенол-, гидрокси-
Альдегиды		-аль, оксо-
Кетоны		-он, оксо-
Простые эфиры	—O—R	метокси-, этокси- и т.д.
Кислоты		-овая кислота, карбокси-
Сложные эфиры		Называются как соли тех же кислот
Амины	—NH <sub>2</sub> ,  , 	-амин, амино-
Нитросоединения	—NO <sub>2</sub>	нитро-

рода входят водород, кислород, азот, сера, галогены, фосфор в виде фосфатных групп. Кроме соединений с этими элементами, известно много органических соединений, в которых содержатся также все прочие химические элементы — как неметаллы, так и металлы.

В табл. 1.4 охарактеризованы функциональные группы и другие структурные признаки, по которым классифицируют органические соединения.

## 1.4. Номенклатура органических соединений

Начнем с утверждения, с которым трудно спорить. Не стоит запоминать названия тысячи веществ. Лучше знать несколько правил, как надлежит составить *систематическое название* вещества.

Сначала, по мере открытия, органическим соединениям присваивали более или менее случайные названия, связанные со способом получения, внешним видом, вкусом, запахом и т. д. Такие названия в настоящее время считают *тривиальными* (традиционными, разговорными). Но для удобства понимания и присвоения названий новым веществам разработаны *международные номенклатурные правила*. Они позволяют составить систематическое название любого вещества исходя из его структурной формулы. Ясно, что такое название позволяет решить и обратную задачу — имея название, написать химическую формулу вещества.

В практической деятельности химиков встречаются разные отступления от номенклатурных правил. Чаще всего это применение привычных названий для давно и часто используемых веществ. Некоторые разговорные названия вошли в официальную номенклатуру (ацетат, бензол). В химическом справочнике название «уксусная кислота» дается как основное, а номенклатурное название «этановая кислота» как синоним.

Систематическое название состоит из частей. Рассмотрим их определения.



**Родоначальный корень** — название алкана (предельного углеводорода), имеющего в цепи столько же атомов углерода, сколько содержит данное вещество.

Родоначальный корень ставится в конце названия. В случае циклического строения родоначального корня в названии добавля-

ется «цикло». Приводим формулы и названия двенадцати первых алканов:

- $\text{CH}_4$  — метан;
- $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_3$  — этан;
- $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$  — пропан;
- $\text{C}_4\text{H}_8$  — циклобутан;
- $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$  — бутан;
- $\text{C}_5\text{H}_{12}$ ,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$  — пентан;
- $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$  — гексан;
- $\text{C}_6\text{H}_{12}$  — циклогексан;
- $\text{C}_7\text{H}_{16}$ ,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$  — гептан;
- $\text{C}_8\text{H}_{18}$ ,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$  — октан;
- $\text{C}_9\text{H}_{20}$ ,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$  — нонан;
- $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ ,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$  — декан;
- $\text{C}_{11}\text{H}_{24}$ ,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$  — ундекан;
- $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ ,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$  — додекан.



**Старшая характеристическая (функциональная) группа** — заместитель в данном веществе, который стоит левее (выше) других имеющихся заместителей в условном ряду старшинства.

В названии вещества старшая группа обозначается суффиксом, а остальные — приставками.

Ряд условного старшинства групп:

карбоксильная ( $-\text{COOH}$ ) > альдегидная ( $-\text{CHO}$ ) > кетонная ( $>\text{C}=\text{O}$ ) > спиртовая ( $-\text{OH}$ ) > амино- ( $-\text{NH}_2$ ) > нитро- ( $-\text{NO}_2$ ) > алкокси- ( $-\text{OR}$ ) > галоген ( $-\text{F}$ ,  $-\text{Cl}$ ,  $-\text{Br}$ ,  $-\text{I}$ ).



**Локант** — цифра, указывающая на положение заместителя или кратной связи в цепи или цикле родоначального алкана.

В названии вещества локанты отделяются дефисами. Атомы углерода в родоначальной цепи нумеруют от того конца цепи, к которому ближе расположены заместитель или кратная связь. Кратная связь должна войти в родоначальную цепь даже в том случае, когда цепь оказывается не самой длинной. Положение кратных связей тоже обозначается локантами. Функциональная группа должна содержаться в родоначальной цепи. В соединениях с несколькими разными функциональными группами в родоначальную цепь должна войти старшая функциональная группа. В цикле

нумерация идет от старшего заместителя к ближайшему следующему.

### Пример 1.3.

Дайте название вещества со структурной формулой  
 $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ .

*Решение.* 3-гидроксипропановая кислота.

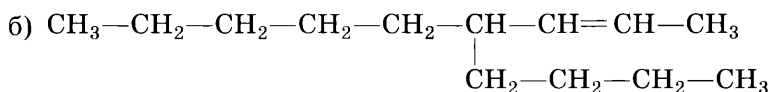
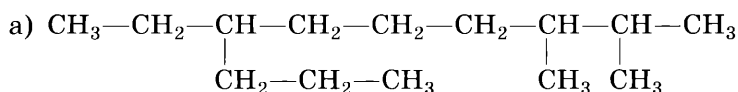
Числовые приставки — *ди-, три-, тетра-, пента-, гекса-* и т. д. — являются латинскими числительными, которые показывают число заместителей одного вида.

Итак, название органического соединения составляется из рассмотренных выше элементов, начиная с выявления родоначального корня, а затем определения суффикса при нем. Далее добавляются перечисленные элементы согласно формуле заданного вещества. Суффикс при необходимости отделяется от корня локантом.

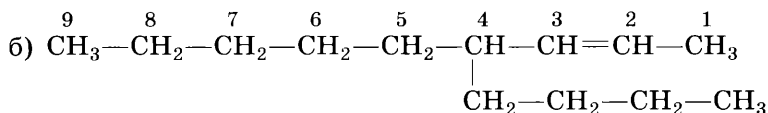
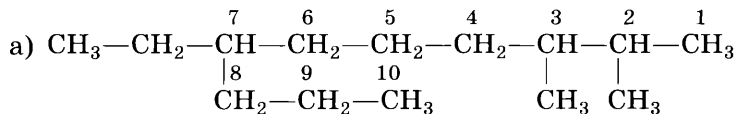
Отметим, что номенклатурные правила изложены в сокращенном виде, отобраны лишь те положения из них, которые понадобятся при изучении последующего материала.

### Пример 1.4.

Составьте названия углеводородов:



*Решение.* Пронумеруем атомы углерода, учитывая правила выбора родоначальной цепи:



Первый углеводород производится от декана и имеет радикалы метил и этил. Второй углеводород с двойной связью производится

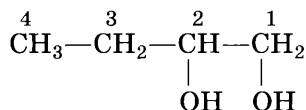
от нонена, радикал является бутилом. Получаем названия углеводородов:

- а) 2,3-диметил-7-этилдекан;  
б) 4-бутилнонен-2.

### Пример 1.5.

Назовите вещество  $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH—CH}_2$   
 $\begin{array}{cccc} & & | & | \\ & & \text{OH} & \text{OH} \end{array}$

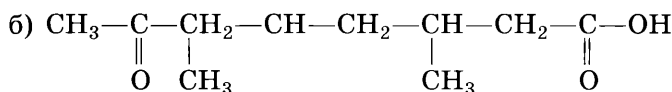
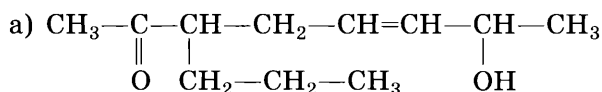
*Решение.* Нумеруем атомы цепи, выбираем родоначальный корень (*бутан*) и суффикс (*-ол*):



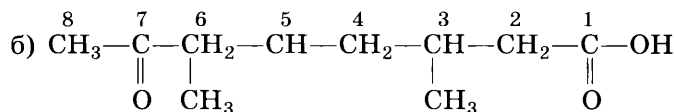
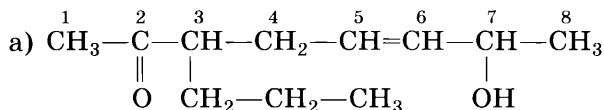
Приходим к названию — бутандиол-1,2.

### Пример 1.6.

Назовите следующие соединения:



*Решение.* Выбираем родоначальные корни, нумеруем атомы углерода, выбираем суффиксы для старших заместителей и приставки для остальных заместителей:



Получаем следующие названия веществ:

- а) 7-гидрокси-3-пропилуктен-5-он-2;  
б) 7-окси-3,6-диметилоктановая кислота.

**Задание 1.4.**

Напишите структурные формулы соединений: а) 5-окси-2-изопропилпентановая кислота; б) 6-гидрокси-4,4-диэтилгексанон-2; в) 2-метокси-3-амино-3-метилбутанол-1.

**Задание 1.5.**

Сгруппируйте следующие вещества в три класса: а) бутиловый спирт; б) декан; в) пропаналь; г) бензальдегид, д) 3-метилоктан, е) 6-хлоргексанол-2; ж) этилен; з) пропанол-2. Напишите их формулы.

**Задачи и вопросы**

1. Нарисуйте пространственные модели молекул метана, этилена и хлорметана.
2. В молекуле  $C_3H_7X$  общее число электронов 60. Определите элемент X и напишите формулы возможных изомеров.
3. При сжигании 0,105 г органического вещества образовалось 0,154 г углекислого газа, 0,126 г воды и 43,29 л азота (при 21 °С и 742 мм рт. ст.). Предложите одну из возможных структурных формул вещества. Решайте задачу, придерживаясь формы записи, данной в примере 1.1.
4. На сжигание 2 л смеси метана и пропана потребовалось 6 л кислорода при тех же условиях. Найдите объемную долю пропана в смеси.
5. Двухэлементное вещество, молекула которого состоит из 8 атомов, два из которых — атомы углерода, содержит 10,15% углерода по массе. Установите формулу вещества.
6. Все атомы в молекуле вещества лежат в одной плоскости. Молекула содержит два атома углерода и 93,0% второго элемента. Установите формулу вещества.
7. В молекуле вещества имеются два атома углерода, не связанные друг с другом. Массовое содержание водорода в веществе — 13,13%, а содержание углерода в четыре раза больше. Предложите структурную формулу вещества.
8. Вычислите относительную плотность по воздуху алкена, в составе которого 8 атомов водорода.
9. Для полного сгорания  $4,5 \cdot 10^{22}$  молекул предельного алифатического углеводорода потребовалось  $3,6 \cdot 10^{23}$  молекул кислорода. Установите формулу углеводорода и напишите структурные формулы всех его изомеров.
10. Смесь этилена и ацетиленов массой 20,5 г весит на 2 г меньше, чем этан с таким же числом атомов углерода. Вычислите массовые доли этилена и ацетилена в смеси.



## Глава 2

# СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

### 2.1. Общая характеристика органических веществ и гомологические ряды

Выше отмечались некоторые причины необычайной многочисленности и разнообразия свойств органических веществ. В этом разделе будут рассмотрены еще некоторые особенности органических веществ, редко проявляющиеся в неорганических веществах.

Между атомами углерода возникают химические связи, приводящие к образованию сложных структур в виде цепей с любым числом звеньев, разветвленных цепей и циклов. Все эти углеродные структуры не могут существовать без атомов водорода, насыщающих валентные связи углеродных атомов, остающиеся у них помимо связей в углеродной структуре. Можно сказать, что атомы водорода создают нечто вроде оболочки вокруг углеродной структуры (углеродного скелета молекулы). Без водорода эти структуры превратились бы в аморфный углерод.

#### **Задание 2.1.**

Нарисуйте структурные формулы углеводородов  $C_6H_{12}$  и  $C_6H_{10}$  с открытой цепью, с шестичленным циклом и пятичленным циклом. Напишите их названия.

Многообразные по составу и структуре органические вещества могут быть сгруппированы по тем или иным признакам в ряды веществ. Если сгруппировать вещества по признаку наличия одних и тех же функциональных групп при разном числе углеродных атомов, то это приведет к гомологическим рядам соединений, различающихся только по числу метиленовых звеньев  $CH_2$  в цепи. Во всякую углеводородную цепь можно «вставить» дополнительное звено  $CH_2$ . Например, вставляя это звено в простейшую углеводородную цепочку  $CH_3CH_3$ , получим молекулу  $CH_3CH_2CH_3$ . Повторяя эту мысленную операцию  $n$  раз, получим углеводородную цепь

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ . Получается ряд реально существующих молекул, который называется гомологическим рядом предельных углеводов.

Аналогично можно произвести гомологический ряд от уксусной кислоты:  $\text{CH}_3\text{—COOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—COOH} \rightarrow \text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$  и т. д. Получается гомологический ряд предельных одноосновных органических кислот.



**Гомологический ряд** — это совокупность соединений с одними и теми же структурными признаками, отличающихся между собой только числом метиленовых звеньев  $\text{CH}_2$  в углеводородной цепи.

Гомологические ряды характеризуются формулой первого члена ряда и общей формулой. В рассмотренном выше ряду предельных углеводов общая формула —  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ . Первым членом ряда считается метан  $\text{CH}_4$ , в нем еще нет углеводородной цепи. В ряду кислот общая формула —  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ , а первый член ряда — муравьиная кислота  $\text{HCOOH}$ , в которой, как и в метане, только один атом углерода. В табл. 2.1. приведены гомологические ряды, содержащие применяемые в хозяйстве и медицине вещества.

Таблица 2.1

Некоторые гомологические ряды органических веществ

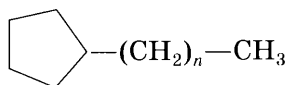
Гомологический ряд	Первый член ряда	Общие формулы
Предельные углеводороды, алканы	Метан $\text{CH}_4$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ , $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$
Непредельные углеводороды с двойной связью, алкены	Этилен $\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ , $\text{C}_n\text{H}_{2n}$
Сопряженные диены, диены	Бутадиен $\text{CH}_2=\text{CH}=\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{CH}_2=\text{CH}=\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ , $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$
Спирты, алканолаы	Метанол $\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ , $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$
Карбоновые кислоты одноосновные	Муравьиная кислота $\text{HCOOH}$	$\text{H}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ , $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$
Карбоновые кислоты двухосновные	Щавелевая кислота $\text{HOOCOOH}$	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ , $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_4$
Первичные амины	Метиламин $\text{CH}_3\text{NH}_2$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$ , $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{N}$
Нитрилы	Циановодород $\text{HCN}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CN}$ , $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{N}$

Можно задавать разнообразные условия для построения гомологических рядов.

### Пример 2.1.

Напишите общую формулу и формулу первого члена гомологического ряда циклопентана.

*Решение.* Формула циклопентана —  $C_5H_{10}$ . Его гомологами являются углеводороды, состоящие из цикла с присоединенным к нему радикалом. Первым гомологом является метилциклопентан  $C_5H_9CH_3$ ; общая формула гомологического ряда —  $C_5H_9(CH_2)_nCH_3$  или



В гомологических рядах от низших гомологов к высшим прослеживается постепенное изменение физико-химических свойств. Об изменении растворимости, температур плавления и кипения уже было упомянуто в разд. 1.1.

### Задание 2.2.

Напишите общую формулу и формулу первого члена гомологического ряда производных алканов с одним атомом хлора.

### Задание 2.3.

Напишите общую формулу и формулу первого члена гомологического ряда производных углеводородов с концевыми группами  $OH$  и  $NH_2$ , учитывая, что такое соединение с одним атомом углерода не существует.

## 2.2. Изомерия органических веществ

Достаточно сложные органические вещества, могут существовать в виде двух или нескольких разновидностей с разными структурными формулами, называемыми *изомерами*. В молекулах изомеров атомы химических элементов соединены в разной последовательности, при этом их брутто-формула одинакова.

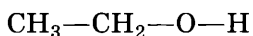
### Пример 2.2.

Напишите структурные формулы веществ, которым соответствует брутто-формула  $C_2H_6O$ .

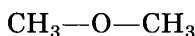
*Решение.* Поскольку атом кислорода может быть связан и с двумя радикалами, и с водородом и одним радикалом, эта брутто-формула соответствует этанолу  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  и метоксиметану  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$  (диметиловому эфиру).

Первое из рассмотренных в примере веществ — жидкость, кипящая при  $78,3^\circ\text{C}$  и замерзающая при  $-114,8^\circ\text{C}$ ; второе — газ, сжижающийся при  $-24,8^\circ\text{C}$ , а образовавшаяся жидкость замерзает при  $-141,5^\circ\text{C}$ .

Сравнение приведенных констант показывает большое различие в свойствах этих двух веществ, имеющих один и тот же состав, но разный порядок соединения атомов:



этанол  
(этиловый спирт)



метоксиметан  
(диметиловый эфир)

Эти изомеры относятся к разным классам органических веществ.



**Изомерия** — это явление существования веществ с одинаковым качественным и количественным составом, но разным порядком соединения атомов.

В органической химии явление изомерии присуще большинству веществ. С увеличением числа атомов в молекуле численность изомеров быстро возрастает. Лишь для самых легких молекул с числом атомов углерода 3 и 4 и с заместителями, содержащими кислород и азот, получены почти все теоретически возможные изомеры. Среди углеводородов изомеров нет только у пяти веществ этого класса — метана, этана, пропана, этилена и ацетилена. В табл. 2.2. приведено теоретическое и реально полученное число изомеров алканов с числом атомов углерода от четырех до двенадцати.

Таким образом, в начале текущего столетия последним алканом, у которого получены все возможные изомеры, оказался нонан  $\text{C}_9\text{H}_{20}$ .

Следует отметить, что в неорганической химии изомерия гораздо менее распространенное явление и встречается почти исключительно у комплексных соединений.

#### **Задание 2.4.**

Напишите структурные формулы всех возможных изомеров гексана.

Рассмотрим несколько разновидностей изомерии органических веществ.

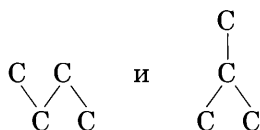
Таблица 2.2

## Число изомеров алканов

Формула	Теоретическое число изомеров	Получено изомеров	
		к 1955 г.	к 2015 г.
$C_4H_{10}$	2	2	2
$C_5H_{12}$	3	3	3
$C_6H_{14}$	5	5	5
$C_7H_{16}$	9	9	9
$C_8H_{18}$	18	16	18
$C_{10}H_{22}$	75	2	28
$C_{11}H_{24}$	160	1	5
$C_{12}H_{26}$	355	1	4

## Изомерия углеродного скелета

Это тот вид изомерии, в котором подразумевается существование органических соединений с разными последовательностями связанных между собой атомов углерода в виде цепей, разветвленных цепей и циклов. Вещества с простейшими углеродными структурами  $C_2$  и  $C_3$  не имеют скелетных изомеров, но при наличии четырех атомов углерода возможны два варианта (не считая циклических структур) их соединения между собой:



С усложнением углеродной структуры число изомеров возрастает лавинообразно. Структуры  $C_5$  и  $C_6$  имеют, соответственно, три и пять изомеров, а структура  $C_{13}$  — уже более 1000 изомеров. Одна и та же скелетная последовательность атомов углерода вполне может встречаться в веществах с разными заместителями.

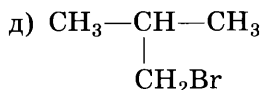
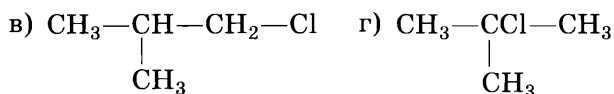
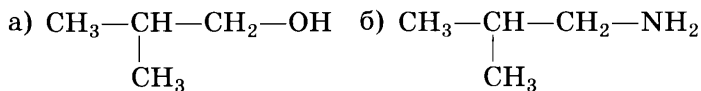
**Задание 2.5.**

Напишите структурные формулы изомеров  $C_5H_{12}$ .

**Пример 2.3.**

Приведите пять формул веществ с разветвленной структурой из четырех атомов углерода; среди них должно быть два изомера.

Решение.



Вещества в) и г) являются изомерами, так как заместитель Cl находится у первичного и третичного атомов углерода.

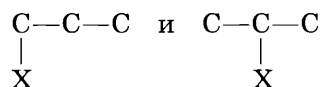
### Задание 2.6.

Напишите структурные формулы всех возможных изомеров углеводорода  $\text{C}_8\text{H}_{16}$ , содержащего шестичленный цикл.

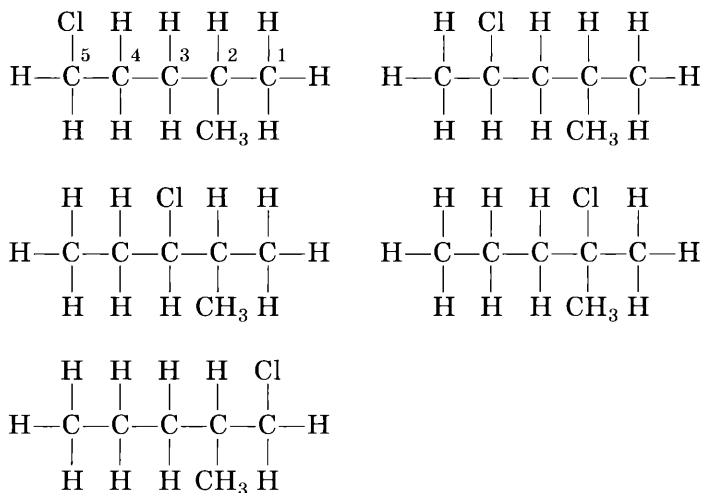
Быстрое возрастание числа изомеров в гомологическом ряду алканов демонстрируется следующим очень необычным расчетом: какой предельный углеводород будет иметь больше изомеров, чем число нуклонов ( $N(p^+) + N(n^0)$ ) во Вселенной? Последнее число оценивается в  $\sim 10^{80}$ . Расчет по специальной программе дал следующий результат —  $\text{C}_{167}\text{H}_{336}$ . Этот сравнительно «дальний» гомолог метана все же относится к низкомолекулярным соединениям ( $M = 2344$  Да при вычислении с точными значениями атомных масс углерода и водорода). Итак, из результата расчета следует, что у этого алкана столько изомеров, что всего вещества Вселенной не хватило бы на образование по одной молекуле каждого из них.

### Изомерия положения радикалов, функциональных групп и кратных связей

Функциональные группы, радикалы и кратные связи между атомами углерода могут находиться в разном положении на углеродном скелете молекулы. В простой структуре  $\text{C}_3$  какая-либо группа X может занимать крайнее или среднее положение. Получаются два изомера:

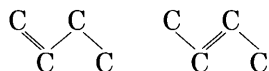


Напишем структурные формулы монохлорпроизводных 2-метилпентана. Следует обратить внимание на то, что в этом углеводороде радикал  $\text{CH}_3$  и концевая группа  $^1\text{CH}_3$  равноценны. При присоединении хлора к разным атомам углерода в цепи получаются пять изомерных молекул:



Таким образом, с усложнением состава молекулы растет и число изомеров, различающихся положением функциональных групп.

Положение кратной связи может изменяться только начиная со структуры  $\text{C}_4$ :



Рассмотренные два вида изомерии — изомерия углеродного скелета и изомерия положения заместителей — приводят к существованию изомерных веществ, относящихся к одному и тому же классу органических соединений. Такие изомеры, как правило, не очень сильно отличаются по свойствам.

#### Пример 2.4.

Оцените разницу физических свойств изомеров дихлорпропана по справочным данным:

	1,2-дихлорпропан	1,3-дихлорпропан
$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	-100,5	-99,5
$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	96,4	120,8

*Решение.* Согласно приведенным данным, при комнатной температуре оба изомера являются жидкостями с очень близкими значе-

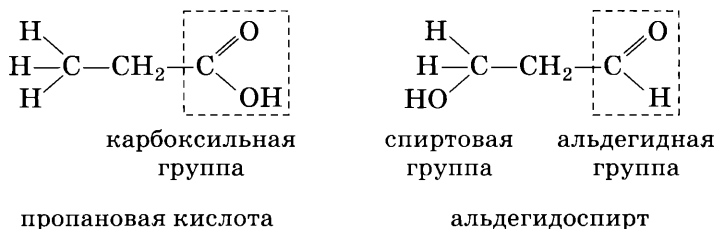
ниями температуры замерзания (плавления). Различие же температур кипения является значительно более существенным.

## Изомерия функциональных групп

Различие в свойствах изомеров оказывается особенно сильным, когда в них имеются разные функциональные группы. Такие изомеры попадают в разные классы веществ. Данный вид изомерии обычно называют межклассовым. Следует заметить, что этот термин характерен для общественных наук, а в химии он не проясняет, как возникает межклассовая изомерия. Поэтому более подходящим выглядит название в заголовке — изомерия функциональных групп.

### Пример 2.5.

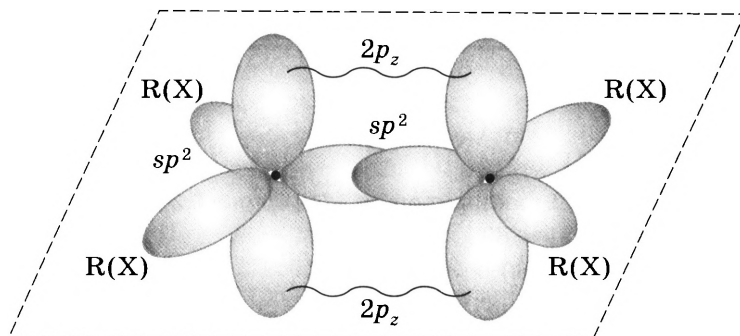
В молекуле пропановой кислоты  $C_3H_6O_2$  оба атома кислорода связаны с одним и тем же атомом углерода, образуя карбоксильную группу. Если один атом кислорода переместить к другому атому углеродной цепи, например, к третьему, то возникают альдегидная и гидроксигруппы:



Получаются изомерные вещества с разными функциональными группами. Понятно, что у этих изомеров должны быть разные химические свойства. Первый изомер определенно относится к классу кислот. Для второго изомера отдельного класса не предусмотрено, а в химических реакциях он может участвовать и как спирт, и как альдегид. Формуле  $C_3H_6O_2$  соответствуют и другие изомеры, в том числе циклические.

## Пространственная изомерия

Понятие пространственной изомерии включает два явления, связанных с взаимной пространственной ориентацией в молекулах одних и тех же радикалов и заместителей. Возникновение пространствен-

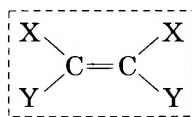


**Рис. 2.1.**  $\sigma$ - и  $\pi$ -связи между атомами углерода в  $sp^2$ -гибридизации. Гибридные орбитали участвуют в образовании химических связей с углеводородными радикалами R, заместителями X и водородом

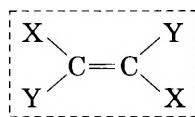
ной изомерии обусловлено симметрией молекул. В органических веществах строение молекул, включая и их симметрию, зависит в первую очередь от вида гибридизации атомов углерода.

В состоянии  $sp^2$ -гибридизации гибридные орбитали расположены в одной плоскости, углы между их осями —  $120^\circ$ . Между двумя атомами углерода в таком состоянии возникает двойная связь с участием  $\sigma$ - и  $\pi$ -орбитали от каждого атома (рис. 2.1). Остальные  $\sigma$ -орбитали по две от каждого атома образуют связи с радикалами и заместителями. Эти орбитали, а следовательно, и заместители находятся в одной плоскости. Повороту одного атома углерода относительно другого с выходом орбиталей из плоскости препятствует наличие  $\pi$ -связи, так как при повороте нарушалось бы перекрывание  $p$ -орбиталей. Это означает, что заместители при атомах углерода закреплены в одной плоскости без возможности свободного изменения их конфигурации. Это и ведет к возникновению пространственной изомерии.

Возьмем, к примеру, молекулу  $C_2X_2Y_2$ , в которой имеются две разные пары любых заместителей, по одному у каждого атома углерода. Тогда одинаковые заместители могут занять углы на одной стороне воображаемого прямоугольника (*цис*-конфигурация) или на его диагонали (*транс*-конфигурация). Эти конфигурации соответствуют двум разным пространственным изомерам, называемым *цис*- и *транс*-изомерами (от лат. *cis* — с этой стороны; *trans* — напротив):

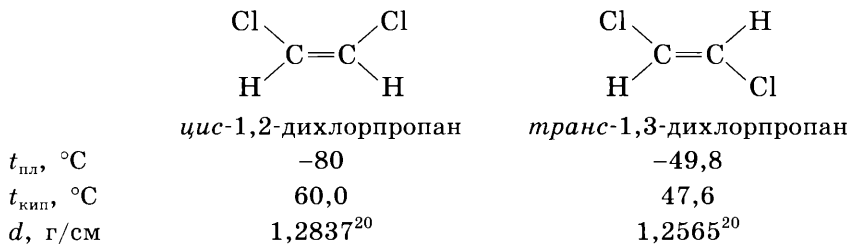


*цис*-изомер



*транс*-изомер

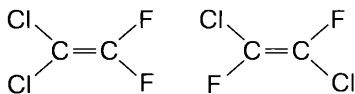
Частным случаем этого примера является пространственная изомерия 1,2-дихлорэтена:



Эти два пространственных изомера заметно различаются по физическим свойствам. Молекулы *цис*-изомера — полярные, и между ними возникает более сильное диполь-дипольное взаимодействие. Поэтому у *цис*-изомера более высокая температура кипения и плотность вещества тоже выше.

### Задание 2.7.

Определите, являются ли следующие две молекулы пространственными изомерами:

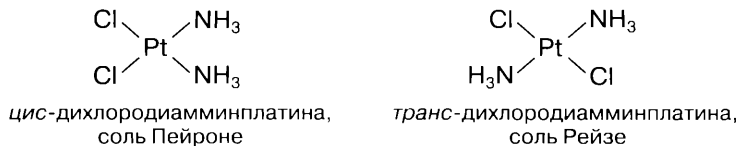


### Задание 2.8.

К какому атому углерода в молекуле  $\text{C}=\overset{\text{C}}{\text{C}}-\text{C}-\text{C}-\text{C}$  следует переместить двойную связь, чтобы углеводород имел *цис*- и *транс*-изомеры?

*Цис-транс*-изомерия возможна также в циклических молекулах, в которых разные заместители могут находиться выше и ниже плоскости самого цикла.

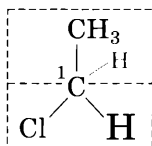
*Цис-транс*-изомерия, или пространственная изомерия, встречается и в некоторых комплексных соединениях, например в вызывающих большой интерес комплексах платины:



Соль Пейроне, как оказалось, проявляет высокую противоопухолевую активность и вошла в клиническую практику. Ее изомер, соль Рейзе, противоопухолевой активности не проявляет. Вот каким глубоким может быть различие свойств изомеров!

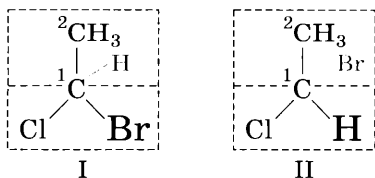
Перейдем к пространственной изомерии углерода в состоянии  $sp^3$ -гибридизации (см. рис. 1.1). В таком состоянии гибридные орбитали атома углерода имеют тетраэдрическую направленность. Подразумевается, что у атома углерода, мысленно помещенного в центр тетраэдра, электронные облака связей будут направлены к его вершинам. Тетраэдр — это симметричное геометрическое тело, имеющее шесть плоскостей симметрии, четыре оси симметрии 3-го порядка и три оси симметрии 2-го порядка. Если в вершинах воображаемого тетраэдра находятся четыре одинаковых атома, связанных с углеродом, то симметрия тетраэдра сохраняется. Такую симметрию имеют молекулы метана  $CH_4$ , тетрахлорида углерода  $CCl_4$  и ряд других.

Если в окружении атома углерода два или три разных атома или радикала, то симметрия таких молекул последовательно понижается, т. е. пропадает часть осей и плоскостей симметрии. Примером молекулы с тремя разными заместителями у атома углерода может служить хлорэтан  $C_2H_5Cl$ :



В этой молекуле остается только одна плоскость симметрии, проходящая через оба атома углерода, атом хлора и между атомами водорода. Атом водорода перед плоскостью показан полужирным шрифтом, а за плоскостью — светло-серым цветом.

При четырех разных заместителях молекула становится асимметричной, не имеющей плоскостей и других элементов симметрии. Представим себе, что в молекуле хлорэтана один из двух атомов водорода при атоме углерода  $^1C$  замещен на атом брома. Молекула становится асимметричной, так как исчезает последняя плоскость симметрии. При этом обнаруживается неожиданное следствие асимметричности: замещение дальнего или ближнего атома водорода приводит к образованию неидентичных молекул:



I  
II  
1-бром-1-хлорэтан

Различие между молекулами на рисунке не является следствием использования разных проекций. Эти молекулы сами по себе разные. Никакие повороты не позволят расположить их так, чтобы получились совершенно одинаковые структурные формулы. Если представим себе, что за молекулой слева помещено зеркало, то в от-

ражении атом водорода за плоскостью окажется впереди плоскости. При этом атом брома, находящийся перед плоскостью, в отражении будет позади. Отражение оказывается таким же, как вторая молекула на рисунке. Таким образом, любую из двух изображенных молекул можно рассматривать как зеркальное отражение другой. Вывод отсюда простой: асимметричная молекула 1-бром-1-хлорэтана может существовать в виде двух изомеров.

Перейдем к последовательному рассмотрению этого вида изомерии. Нам помогут примеры различных асимметричных объектов. Первым приходящим в голову и часто используемым примером являются руки. Две руки человека — правая и левая — во всем похожи, и все же они разные, и перчатки для них делаются разные — тоже правая и левая.

Суть различия правой и левой руки состоит в том, что они асимметричны. Правая рука выглядит в зеркале как левая, и наоборот. От асимметрии рук в науку вошел термин *хиральность* (от греч. χερῖ — рука), означающий асимметричность предмета, возможность существования пары к нему, т. е. второго предмета, являющегося как бы его зеркальным отражением.

В учебниках часто встречается фраза типа: «Хиральность — это несовместимость предмета с его зеркальным отражением». Как это следует понимать? Действительно, предмет нельзя вдвинуть в зеркало и совместить с его отражением. На самом деле под несовместимостью подразумевается приблизительно следующее: если изготовить отраженный предмет таким, как он виден в зеркале, и поместить эти два предмета рядом, то окажется, что ни при каких поворотах они не оказываются одинаковыми, просто один из них выглядит как отражение другого.

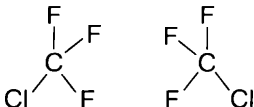
Асимметрия — обычное явление среди молекул, которая приводит к возникновению вида пространственной изомерии, называемого *энантиомерией* (от греч. — ἐναντιος, противоположный), а также зеркальной изомерией и оптической изомерией.

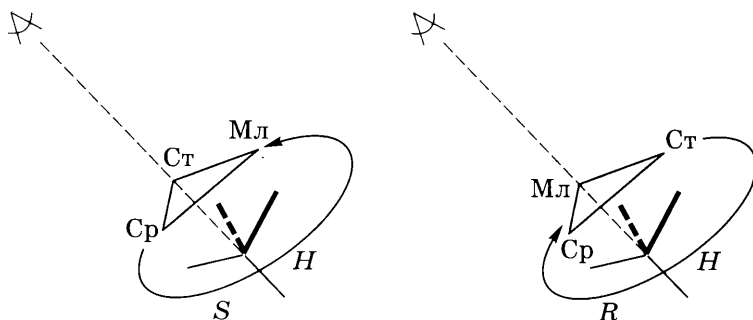


**Энантиомеры** — это пары асимметричных молекул, являющиеся зеркальными отражениями друг друга.

### Задание 2.9.

Определите, соответствуют ли следующие формулы хлортрифторметана двум энантиомерам:





**Рис. 2.2.** Энантимеры: слева — в энантимере *S* на выделенной грани, обращенной к наблюдателю, переход Ст–Ср–Мл происходит против часовой стрелки; справа — в энантимере *R* на той же грани переход Ст–Ср–Мл осуществляется по часовой стрелке

По аналогии с руками в парах энантимеров различают *правый* и *левый* энантимеры. Для отнесения энантиомера к правому (*R* или *D*) или левому (*S* или *L*) ряду разработаны системы правил. По системе К. Ингольда (*R/S*-система), предложенной в 1951 г., атомам, присоединенным к хиральному центру (асимметричному атому углерода) присваивается *старшинство* согласно порядковому номеру элемента. Далее следует представить себе молекулу так, чтобы на луче зрения расположился углерод, а за ним атом водорода (рис. 2.2). Тогда остальные заместители будут видны по углам треугольника. Если переход от старшего заместителя к самому младшему в треугольнике совершается по часовой стрелке, то это правый, *R*-энантиомер. Если переход совершается против часовой стрелки, то это левый, *S*-энантиомер. В нашем примере с 1-бром-1-хлорэтаном (с. 45) энантиомер I оказался принадлежащим к правому ряду, а энантиомер II — к левому.

Два энантиомерных вещества полностью совпадают по химическим и почти полностью по физическим свойствам. В химических реакциях оба энантиомера образуются в равных количествах. Существенно отличается лишь одно физическое свойство. Вследствие своей асимметрии энантиомеры вращают плоскость поляризации луча света, проходящего через раствор вещества, в разных направлениях — *по* или *против* часовой стрелки. Поляризованный луч создается при прохождении обычного света через призму Николя. При помещении раствора, содержащего продукт реакции в виде смеси энантиомеров, в специальный прибор *поляриметр* поворота плоскости поляризации не наблюдается (оптическая активность отсутствует). Это является следствием того, что энантиомеры образовались в равном количестве, и оптическое действие одного энантиомера нивелируется оптическим действием другого. Для наблюдения поворота плоскости поляризации энантиомеры надо разделить.



Смесь равных количеств энантиомеров одного вещества называется **рацематом**. Рацемат не обладает оптической активностью.

В рацемате может возникать межмолекулярное взаимодействие между энантиомерами. Поэтому физические константы, например температура плавления смеси энантиомеров и каждого из них по отдельности, не всегда одинаковы.

Надо добавить, что существует стереоспецифический синтез вещества, когда в результате реакции образуется лишь один энантиомер. В живой природе в изобилии присутствуют оптически активные вещества. Такими веществами являются глюкоза и вообще углеводы, аминокислоты и многие другие. Все эти вещества — продукты стереоспецифических биохимических реакций. Используя природные энантиомеры, удалось разделить энантиомеры, получаемые при обычных химических реакциях. Если требуется разделить рацемат некоторого вещества, то берется энантиомер другого вещества, который реагирует с рацематом. Два образовавшихся в смеси продукта являются уже не энантиомерами, а двумя разными веществами, которые можно разделить обычными химическими приемами.

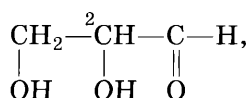
Для наглядности вернемся к аналогии с руками. Рассматриваем руки как энантиомеры. Берем две правые (одинаковые) перчатки и надеваем их на руки. Комплекс рука—перчатка на правой руке получился гладким (назовем так), а на левой руке замятым. Очевидно, что гладкий и замятый комплексы не являются энантиомерами, отражение замятого комплекса в зеркале не становится гладким. Аналогичный результат в химии открывает возможность разделения подобных комплексов, например, методом кристаллизации.

Стереоспецифичностью действия обладают ферменты. Л. Пастер в 1854 г. обнаружил, что один из плесневых грибов вовлекал в свой метаболизм из рацемата винной кислоты только правовращающую винную кислоту. При этом левовращающая винная кислота оставалась неизрасходованной. Это был первый успешный опыт по выделению энантиомера из рацемата.

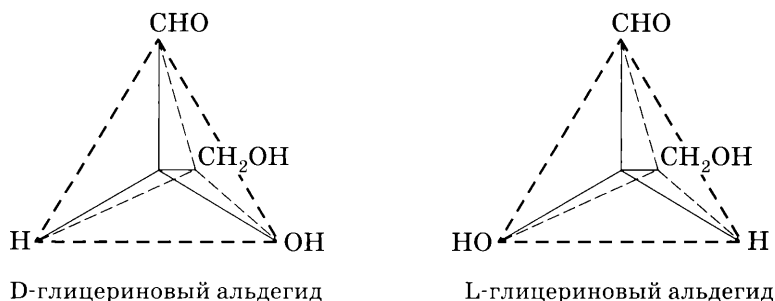
Изучение энантиомерии началось с природных углеводов. Были найдены как лево-, так и правовращающие сахара. Потребовалось установить стандарт для отнесения энантиомеров к левым и правым рядам.

В 1906 г. М. А. Розанов предложил систему отнесения оптически активных веществ к правому (D) и левому (L) рядам. В каче-

стве стереохимического стандарта он взял простейший углевод — глицериновый альдегид:



в котором хиральным центром является второй атом углерода. Напишем формулы энантиомеров так, чтобы было видно тетраэдрическое расположение заместителей при хиральном атоме углерода (в центре тетраэдра). Заместители Н и ОН поместим на нижнем ребре тетраэдра, а на его вершине расположим альдегидную группу СНО, старшую относительно спиртовой группы СН<sub>2</sub>ОН. При таком изображении структурной формулы правовращающим энантиомером оказывается тот, у которого заместитель Н находится слева, а заместитель ОН — справа. При обмене их местами получаем формулу левовращающего энантиомера (рис. 2.3).

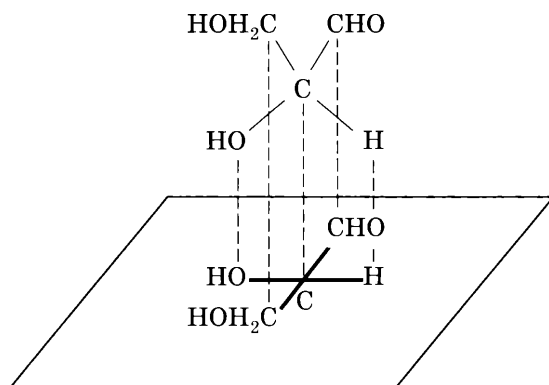


**Рис. 2.3.** Энантиомеры глицеринового альдегида

### Задание 2.10.

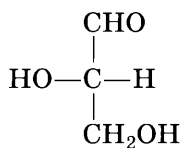
Попадает ли D-глицериновый альдегид на приведенной структурной формуле в правый ряд энантиомеров по *R/S*-системе Ингольда? Учтите, что старшинство заместителей снижается в ряду  $\text{OH} > \text{CHO} > \text{CH}_2\text{OH} > \text{H}$ .

Для изображения трехмерной молекулы энантиомера с хиральными атомами удобны проекционные формулы Фишера, построение которых пояснено на рис. 2.4. От хирального атома и заместителей в формуле вещества проводят вниз перпендикуляры на плоскость. В каждой точке пересечения с плоскостью записывают формулы тех же заместителей. Формулы, занявшие противоположное положение относительно центрального атома углерода, соединяют прямыми линиями. Получается проекционная формула. Если посмотреть на

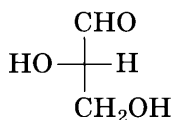


**Рис. 2.4.** Схема построения проекционной формулы Фишера на примере глициринового альдегида

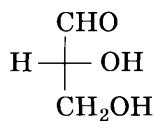
нее сверху, то полученная формула есть не что иное, как обычная проекционная формула Фишера:



На проекционной формуле в окончательном виде хиральный атом углерода не записывается (остаются сплошные крестообразные линии):



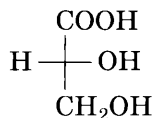
Получена формула левовращающего энантиомера глициринового альдегида, обозначаемого так: L(-)-глицириновый альдегид. Латинская буква означает левый ряд энантиомеров, а знак в скобках — направление вращения плоскости поляризации влево (против часовой стрелки). Для изображения правого энантиомера нужно поменять местами два заместителя. Это удобно сделать с заместителями на горизонтальной линии:



D(+)-глицириновый  
альдегид

Принадлежность к рядам L и D и знак вращения плоскости совпадают не у всех энантиомеров. Поэтому и потребовалось двойное

обозначение буквой и математическим знаком. Для примера возьмем формулу глицериновой кислоты:



D(-)-глицериновая кислота

Из формулы следует, что относимый к D-ряду энантиомер глицериновой кислоты является левовращающим.

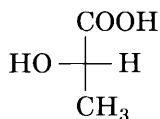
### Задание 2.11.

Какие по старшинству группы расположены на горизонтальной линии проекционных формул, приведенных выше на этой и с. 50?

### Пример 2.6.

Составьте проекционную формулу L-изомера молочной кислоты  $\text{CH}_3\text{—CHON—COOH}$ . Эта кислота левого ряда характеризуется правым вращением.

*Решение.* В молочной кислоте второй атом углерода является хиральным центром, связанным с COOH,  $\text{CH}_3$ , OH и H. На горизонтальной оси помещаем группу OH слева, а на вертикальной оси — старшую кислотную группу сверху:

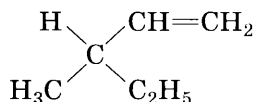


L(+)-молочная кислота

### Пример 2.7.

Напишите формулу простейшего алкена, имеющего энантиомеры. Дайте его систематическое название, для чего внимательно относитесь к выбору углеродной цепи.

*Решение.* Нарисуем асимметрический атом углерода C, присоединим к нему простейшую ненасыщенную группу — винил  $\text{CH}=\text{CH}_2$ , далее водород и алкилы в порядке усложнения:



Название этого углеводорода — 3-метилпентен-1. Наличие в нем атома с четырьмя разными заместителями означает, что он существует в виде правого и левого энантиомеров.

D/L-классификация энантиомеров успешно применяется к веществам, содержащим ограниченный набор химических элементов (C, H, O, N, S). Для веществ, содержащих более широкий набор элементов, потребовалась кратко упомянутая R/S-система. Она используется преимущественно не в учебной, а в профессиональной литературе.

Энантиомерия могла бы считаться далеким от жизни химическим явлением, если бы в живых организмах левые и правые изомеры выполняли совершенно одинаковую роль в силу своего естественного сходства. На самом деле, как уже было упомянуто, в клетках каждого класса биологически необходимых веществ синтезируются только определенные энантиомеры. Например, белки строятся только из левых энантиомеров аминокислот, а глюкоза, образующаяся в листьях растений, — из правых энантиомеров. Биологический смысл и происхождение избирательности биохимических процессов к энантиомерам до конца не ясны.

## Конформации

Молекулы большинства органических веществ находятся в состоянии непрерывного изменения собственной формы. Если мысленно увеличить молекулы жидкого вещества до размера личинки комара (мотыля), то поверхность жидкости напоминала бы шевеление личинок в открытом коробке у рыболова.

Форма (конформация) молекул изменяется вследствие вращения атомных групп внутри молекулы.



**Конформация** — любое мгновенное состояние молекулы, в которой возможны внутреннее вращение и повороты.

Вращение происходит вокруг химических  $\sigma$ -связей, имеющих осевую симметрию. В несложной молекуле этана связь C—C образована орбиталями атома углерода с  $sp^3$ -гибридизацией, симметричными относительно оси, и поэтому две метильные группы этана вращаются подобно двум дискам, свободно надетым на ось. Скорость вращения в этой молекуле оценивается числом порядка одного миллиона в секунду (при 20 °C). Форма такой простой моле-

кулы при этом не изменяется, но атомы водорода метильных групп меняют относительное положение от *заслоненного* до *заторможенного* (рис. 2.5). В заслоненном положении атомы водорода с зарядом  $\delta+$  слегка сближены и сильнее отталкиваются, чем в заторможенном положении, когда атомы одной группы  $\text{CH}_3$  проектируются на промежуточное положение между атомами второй группы  $\text{CH}_3$ . При меньшем отталкивании меньше и потенциальная энергия молекулы. Этим и обусловлена заторможенность состояния.

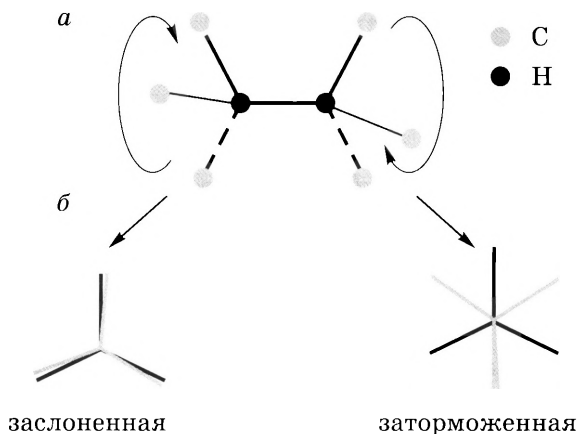


Рис. 2.5. Молекула этана: модель (а) и конформации (б)

Форма цепи при поворотах изменяется, если в цепи четыре и более атомов углерода. В конденсированном состоянии внутреннее вращение в молекулах тормозится, вследствие чего повороты могут перейти в колебания.

В особенно сложных молекулах, таких как белки, некоторые конформации могут быть настолько устойчивыми, что определяют состояние молекулы на относительно длительный промежуток времени. Это может быть молекула белка-фермента в неактивном состоянии. При определенном изменении условий, например кислотности среды, фермент должен перейти в активное состояние и ускорить реакцию, необходимую для восстановления нормальных показателей. Это может быть достигнуто изменением конформации белка.

В заключение необходимо отметить, что явление изомерии сыграло важную роль в развитии органической химии на том этапе, когда не было прямых методов установления строения молекул. На основе числа известных изомеров можно было делать выводы о структуре веществ. Это было использовано, в частности, А. М. Бутлеровым при разработке теории строения органических соединений (1861).

### 2.3. Реакции органических веществ

Реакции в органической химии необычайно разнообразны как по природе реагирующих веществ, так и по типу происходящих превращений. Возможностью практически неограниченного получения новых, ранее неизвестных веществ и стремлением получить вещества с уникальными свойствами для применения в медицине (лекарственные субстанции, реактивы для диагностики) и других областях обусловлено возникновение органического синтеза как важнейшей составляющей науки об органических веществах. В органический синтез вовлечен широкий ряд неорганических веществ всех классов — оксиды, кислоты и основания, металлы и неметаллы, соли и комплексные соединения.

В органической химии есть много именных реакций, названных в честь открывших их ученых. Некоторые именные реакции представлены в табл. 2.3.

Таблица 2.3

Некоторые именные реакции в органической химии

Год	Название реакции	Сущность реакции, пример
1842	Зинина	Получение ароматических аминов восстановлением нитросоединений: $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + 3\text{H}_2 \xrightarrow{\text{восстановление}} \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
1849	Кольбе	$2\text{R}-\text{COO}^- \xrightarrow{\text{электролиз}} \text{R}-\text{R} + 2\text{CO}_2 + 2e^-$
1853	Канниц-царо	Реакция диспропорционирования, самоокисления-самовосстановления: $2\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} \xrightarrow{\text{OH}^-} \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^- + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$
1855	Вюрца	Синтез симметричных алканов действием натрия на бром- и йодалканы: $2\text{R}-\text{X} + 2\text{Na} \rightarrow \text{R}-\text{R} + 2\text{NaX}$
1860	Кольбе-Шмидта	Синтез гидроксиароматических кислот путем присоединения углекислого газа к фенолятам: $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa} + \text{CO}_2 \xrightarrow{\text{NaOH}} o\text{-C}_6\text{H}_5\text{ONa}(\text{COONa})$
1861	Бородина-Хундликера	Реакция карбоксилатов серебра (соли карбоновых кислот) с галогенами с образованием галогензамещенных углеводов: $\text{R}-\text{COOAg} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{R}-\text{Br} + \text{AgBr} + \text{CO}_2$

Продолжение табл. 2.3

Год	Название реакции	Сущность реакции, пример
1861	Бутлерова	Образование сахаров из формальдегида в щелочной среде в присутствии гидроксидов металлов ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и др.): $n\text{CH}_2\text{O} \rightarrow (\text{CH}_2\text{O})_n$
1877	Фриделя–Крафтса	Алкилирование и ацилирование ароматических соединений в присутствии катализаторов типа $\text{AlCl}_3$ : $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{RCl} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{—R} + \text{HCl}$
1881	Кучерова	Получение карбонильных соединений из алкинов в присутствии солей ртути: $\text{CH}\equiv\text{CH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO}$
1888	Конова-лова	Нитрование алифатических и ароматических соединений разбавленной азотной кислотой: $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{—NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
1888	Вагнера	Окисление алкенов перманганатом калия до гликолей в щелочной среде: $\text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{KMnO}_4 + 2\text{KOH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2 + 2\text{K}_2\text{MnO}_4$
1890	Меншуткина	Алкилирование третичных аминов алкилгалогенидами с образованием четвертичных аммониевых солей: $\text{N}(\text{CH}_3)_3 + \text{CH}_3\text{Br} \rightarrow [\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{Br}$
1899	Байера–Виллигера	Окисление кетонов до сложных эфиров перекисными соединениями: $\text{R—CO—R} + \text{R}'\text{—CO}(\text{O—OH}) \rightarrow \text{R—CO—OR} + \text{R}'\text{—COOH}$
1899	Байера–Виллигера	Окисление кетонов: $\text{R—C}(\text{O})\text{—R} + \text{R}'\text{—C}(\text{O})\text{COOH} \rightarrow \text{R—C}(\text{O})\text{—OR} + \text{R}'\text{—COOH}$
1900	Гриньяра	Синтезы с реактивами $\text{R—MgBr}$ : $\text{CO}_2 + \text{R—MgI} \rightarrow \text{RCOOMgI} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{RCOOH} + \text{MgIOH}$
1904	Бухерера	Обратимый обмен гидроксигруппы на аминогруппу в производных нафталина: $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{—OH} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{C}_{10}\text{H}_7\text{—NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$
1912	Манниха	Введение аминотетильной группы в нитросоединения при участии формальдегида: $\text{R—}\underset{\text{NO}_2}{\text{CH}_2} + \text{CH}_2\text{O} + \text{HN}(\text{CH}_3)_2 \rightarrow \text{R—}\underset{\text{NO}_2}{\text{CH}}\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 + \text{H}_2\text{O}$

Окончание табл. 2.3

Год	Название реакции	Сущность реакции, пример
1922	Фишера–Тропша	Каталитическое преобразование CO и водорода в жидкие углеводороды: $\text{CO} + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{кат.}} \text{C}_n\text{H}_{2n+2} + \text{H}_2\text{O}$
1922	Зелинского	Тримеризация ацетилена до бензола на активированном угле: $3\text{HC}\equiv\text{CH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6$
1926	Лебедева	Превращение этилового спирта в бутadiен в присутствии амфотерных оксидов ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ): $2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{C}_4\text{H}_6 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$

С формальной стороны — в органической химии имеются те же виды реакций, как и в неорганической: реакции соединения, замещения, разложения, окисления—восстановления.

Также существуют редко встречающиеся в неорганической химии реакции полимеризации. В современной технологии эти реакции приобретают все возрастающее значение.

Полимеризация — это образование высокомолекулярного продукта (полимера) последовательным соединением большого числа мономеров в единую цепь.

Мономер — органическое вещество, молекулы которого, объединяясь, способны образовать полимер.

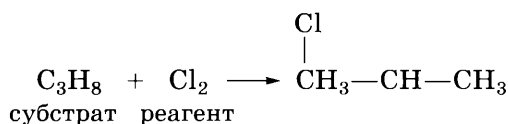
При изучении механизмов реакций органических веществ потребовалось ввести следующие понятия.



Молекула органического соединения, участвующая в реакции, называется **субстратом, S**.

Частица неорганического вещества (молекула, ион), реагирующая с субстратом, называется **реагентом, R**.

Например, в реакции замещения водорода на хлор в пропане углеводород считается субстратом, а хлор — реагентом:



Если в реакции участвуют два органических вещества, то субстратом обычно считается более сложное из них.

Химическое превращение может охватить всю молекулу органического соединения. Из таких реакций наиболее широко известно горение, приводящие к превращению вещества в смесь оксидов. Горение имеет большое значение в энергетике, а также при уничтожении отходов и токсичных веществ.

С точки зрения как химической науки, так и практики особенно интересны реакции, ведущие к превращению одних органических веществ в другие. В молекуле всегда имеется один или несколько реакционноспособных участков, в которых происходит разрыв и образуются связи.



Атом или группа атомов в молекуле, где непосредственно происходит химическое превращение, называется **реакционным центром**.

В многоэлементных веществах реакционными центрами являются функциональные группы и атомы углерода, с которыми они связаны. Углеводороды — менее реакционноспособные вещества. В непредельных углеводородах реакционный центр — атомы углерода, связанные кратной связью. В предельных углеводородах роль реакционных центров преимущественно выполняют вторичные и третичные атомы углерода.

Молекулы органических соединений часто содержат несколько реакционных центров, проявляющих разную активность. Это приводит к тому, что параллельно идут несколько реакций, дающих разные продукты. Реакция, протекающая с наибольшей скоростью, называется *главной*, остальные — *побочными*. В получаемой смеси в наибольшем количестве содержится продукт главной реакции, а продукты побочных реакций считаются примесями. После проведения реакции почти всегда требуется очистить главный продукт от примесей органических веществ. Отметим, что в неорганической химии вещества обычно приходится очищать от примесей соединений других химических элементов.

Как сказано выше, органические реакции характеризуются относительно небольшими скоростями. Поэтому приходится широко использовать различные средства ускорения реакций — нагревание, облучение, катализ. Катализаторы имеют в органической химии важнейшее значение. Их роль не ограничивается огромной экономией времени при проведении химических процессов. Выбором правильного катализатора можно целенаправленно ускорять те или иные из параллельно протекающих реакций и получать заданные продукты. За время существования промышленности органических

соединений открытие новых катализаторов коренным образом изменило технологию. Например, этанол долгое время получали сбраживанием крахмала. После нахождения хорошо действующего катализатора его производят путем присоединения воды к этилену.

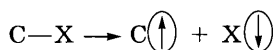
Реакции в органической химии классифицируют по характеру превращения субстрата:

- **реакции присоединения**, обозначаются латинской буквой *A* (от англ. *addition* — присоединение) — к молекуле органического вещества присоединяется небольшая молекула (вода, галоген и др.);
- **реакции замещения**, обозначаются латинской буквой *S* (от англ. *substitution* — замещение) — в молекуле органического вещества замещается атом (группа атомов) на другой атом или группу атомов;
- **реакции отщепления, или элиминирования**, обозначаются латинской буквой *E* (от англ. *elimination* — отщепление) — молекула органического вещества теряет некоторые фрагменты, образующие продукт отщепления (часто это молекулы воды, водорода, галогеноводорода);
- **крекинг** — расщепление молекулы на две или несколько частей, также представляющих собой органические соединения;
- **разложение** — превращение органического соединения в простые вещества и неорганические соединения;
- **изомеризация** — превращение молекулы в другой изомер.

Выше даны также определения реакций полимеризации и поликонденсации.

В процессах превращения органических соединений рассматривают два вида разрыва химических связей.

- **Гомолитический** разрыв связи. При таком разрыве химической связи от электронной пары связи у каждого атома остается по одному электрону. Образующиеся частицы, имеющие неспаренные электроны, называются *свободными радикалами*. По составу такая частица может представлять собой молекулу или отдельный атом. Реакция называется радикальной (символ *R*):



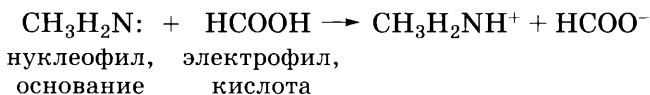
Здесь стрелками обозначены неспаренные электроны.

- **Гетеролитический** разрыв связи. В процессе химического превращения один из связанных между собой атомов сохраняет электронную пару связи, а второй, соответственно, ее теряет. При этом чаще имеются в виду не два атома в двухатомной молекуле, а два связанных между собой атома в составе молекулы любой сложности. В теоретической химии частица, имеющая свободную электронную пару, называется *основанием*. Частица, потерявшая электронную пару, сохраняет свободную орбиталь и называется *кислотой*.

В органической химии понятия «основание» и «кислота» (по теории Льюиса) применяются наряду с понятиями «нуклеофил» (от лат. *nucleus* — ядро) и «электрофил». Подразумевается, что нуклеофил имеет свободную электронную пару и стремится передать

ее атому, у которого в электронной оболочке недостает электронов, и поэтому проявляются электрофильные свойства. Одновременно нуклеофил представляет собой основание.

Аналогичное рассуждение можно провести в отношении электрофила и убедиться, что электрофил, стремящийся к свободной электронной паре, является кислотой:



В химических реакциях происходит не только передача электронных пар между атомами, но и передача атомов. Самым типичным, часто встречающимся случаем является передача протона  $p^+$ . Положительно заряженный протон ищет электронную пару. Поэтому и сам протон, и частица, отдающая его, являются кислотой, электрофилом. Частица, связывающая протон, — это основание, нуклеофил.

В органической химии оказалась полезной классификация реакций на нуклеофильные и электрофильные в зависимости от роли реагента в протекающей реакции.



**Электрофильная реакция** — это реакция, в которой реагент действует как электрофил, связывает свободную электронную пару субстрата.

**Нуклеофильная реакция** — это реакция, в которой реагент действует как нуклеофил, передает свою электронную пару субстрату.

Возможны такие варианты реакций:

- Электрофильное замещение —  $S_E$ ;
- Электрофильное присоединение —  $A_E$ ;
- Нуклеофильное замещение —  $S_N$ ;
- Нуклеофильное присоединение —  $A_N$ .

Разрыв и образование химических связей в реакциях органических соединений редко являются изолированными процессами. Обычно идет согласованный процесс разрыва имевшейся связи и образования новой связи.

Химическая реакция может состоять из нескольких стадий, в которых образуются активные промежуточные молекулы, называемые *интермедиатами*. Реакция, протекающая без образования интермедиатов, т. е. в одну стадию, называется *простой*. Если в реакции имеются две или более стадий, то это *сложная* реакция. Интермедиаты с большой скоростью вступают в дальнейшие превращения, и их образование обнаруживается по косвенным признакам.



**Механизм реакции** — это совокупность отдельных стадий реакции.

Для детального раскрытия механизма реакции важнейшее значение имеет зависимость скорости реакции от концентраций реагирующих веществ.

Скорость реакции — это изменение концентрации вещества в единицу времени:

$$v = -\Delta c / \Delta t, \text{ моль}/(\text{л} \cdot \text{с}).$$

Если скорость реакции зависит от концентрации только одного вещества, то это реакция считается реакцией первого порядка с *кинетическим уравнением*

$$v = kc.$$

Если скорость зависит от концентраций двух веществ или от квадрата концентрации одного вещества, то это реакция второго порядка:

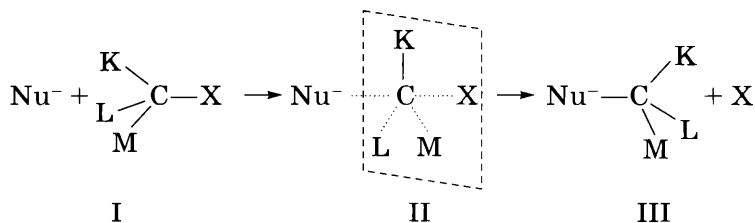
$$v = kc_1c_2,$$

$$v = kc^2.$$

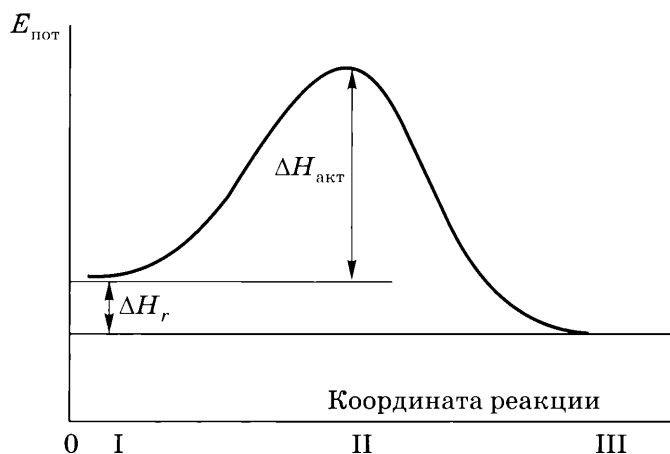
Очень редко наблюдаются реакции третьего порядка:

$$v = kc_1^2c^2.$$

Рассмотрим пример замещения группы X у атома углерода в состоянии  $sp^3$ -гибридизации на нуклеофил  $\text{Nu}^-$ . Атом углерода имеет тетраэдрическое окружение заместителями, мешающими нуклеофилу пробиться к этому атому (I). Прямая атака нуклеофила  $\text{Nu}^-$  на уходящую группу X требует слишком большой энергии активации. Более реальна атака с противоположной стороны от X, между тремя остальными заместителями (II):



Сближаясь с атомом углерода субстрата, нуклеофил отталкивает три ближайших заместителя, оттесняя их в одну плоскость с углеродом. Возникает так называемое бипирамидальное переходное состояние II с максимальной потенциальной энергией  $E_{\text{пот}}$  (рис. 2.6). В результате образуется продукт замещения III.



**Рис. 2.6.** Изменение потенциальной энергии в ходе нуклеофильной реакции: I — исходные вещества; II — переходное состояние; III — продукты взаимодействия



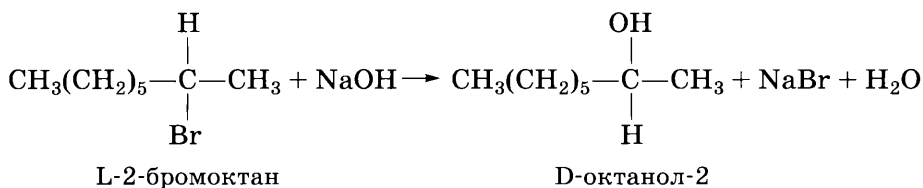
**Энергия активации** — это минимальная дополнительная потенциальная энергия, необходимая для возникновения переходного состояния реагирующих частиц.

В переходном состоянии атом углерода оказывается в центре плоского треугольника, а три заместителя в его углах. Электронная пара нуклеофила перетягивает на себя орбиталь атома углерода и отталкивает электронную пару уходящей группы X. При дальнейшем сближении нуклеофила с атомом углерода химическая связь  $\text{Nu}^- - \text{C}$  укрепляется, а связь  $\text{C} - \text{X}$  разрывается. Потенциальная энергия принимает значение, соответствующее образовавшейся молекуле. Рассмотренная реакция является реакцией второго порядка, так как в ней участвуют две частицы, субстрат S и реагент R, ей соответствует кинетическое уравнение:

$$v = kc(S)c(R).$$

Чем доказывается справедливость этого механизма превращения? Было обращено внимание на то, что в ходе замещения по приведенной схеме молекула «выворачивается», наподобие зонтика на ветру, и переходит в свой энантиомер, если она была асимметричной. Ниже на схеме представлена именно такая молекула, так как в ней четыре разных заместителя. Для обнаружения эффекта обращения в эксперименте должен быть использован не рацемат, а один из двух энантиомеров. В одном из проведенных эксперимен-

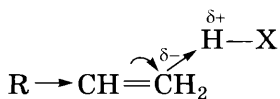
тов были взяты энантимеры 2-бромоктана и проводился их гидролиз в щелочной среде:



Опыты подтвердили, что из левого энантиомера 2-бромоктана получался правый энантиомер октанола-2, и наоборот. Таким образом, с применением явления энантиомерии был доказан механизм реакции нуклеофильного замещения.

По другому механизму идут реакции на атомах углерода в состоянии  $sp^2$ -гибридизации, т. е. на ненасыщенных атомах углерода. При наличии двойной связи между атомами углерода  $\pi$ -связь разрывается легче, чем  $\sigma$ -связь, вследствие особой формы и направленности  $\pi$ -орбиталей. В непредельных соединениях возможны как реакции замещения, так и реакции присоединения по месту расположения двойной связи.

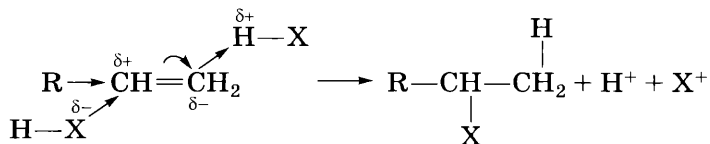
Галогеноводороды  $\text{HX}$  ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$ ) присоединяются к алкенам  $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2$  при пропускании газообразных галогеноводородов в жидкий алкен. Углеводородный радикал  $\text{R}$  более электронодонорный, чем водород, в результате чего в молекуле алкена происходит некоторое смещение электронных пар, и на концевом атоме углерода появляется частичный заряд  $\delta^-$ . Вследствие этого атака молекулы  $\text{HX}$  происходит преимущественно на этот, концевой, атом углерода:



При изучении кинетики этой реакции обнаружился неожиданный факт — оказалось, что ее скорость зависит от квадрата концентрации галогеноводорода:

$$v = kc(\text{S})c^2(\text{R}).$$

Это объясняется тем, что за атакой первой молекулы галогеноводорода на концевой атом углерода быстро следует атака второй молекулы на вицинальный атом углерода:



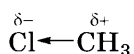
Оказывается, фактически к алкену присоединяется одна молекула галогеноводорода, но в реакции участвуют две молекулы. Таковы непрогнозируемые особенности механизмов реакций органических соединений, раскрытые на основе изучения скоростей реакций. Другие примеры нам встретятся в последующих главах, где рассматриваются органические соединения разных классов.

## 2.4. Взаимное влияние атомов в органических веществах

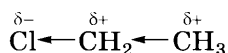
Во всякой молекуле между атомами имеется взаимодействие, которое можно рассматривать в понятиях взаимного влияния. Для примера возьмем молекулу воды. Как влияют друг на друга атомы водорода и кислорода? Кислород характеризуется большей электроотрицательностью, чем водород. Атом кислорода оттягивает на себя электронные пары связей с атомами водорода и приобретает отрицательный заряд  $2\delta^-$ . На каждом из атомов водорода появляется положительный заряд  $\delta^+$ . Атомы водорода тоже влияют на кислород, не давая ему достигнуть максимального заряда  $2e^-$ , полностью отняв электроны у водорода. Таким образом, влияние атомов в молекуле действительно является взаимным. В наибольшей мере оно проявляется в смещении электронов. Возникающие заряды на атомах, в свою очередь, влияют на расположение атомов в молекуле, так как совокупное притяжение и отталкивание атомов приводит к их пространственной конфигурации, в которой уравновешены все силы притяжения и отталкивания.

Роль взаимного влияния атомов в молекулах органических веществ усиливается тем, что эти молекулы могут представлять собой длинные цепочки атомов, в которых взаимное влияние не ограничивается непосредственно соединенными между собой атомами, а распространяется на более удаленные атомы.

Возьмем несколько гомологов, содержащих атом хлора. В простейшем первом члене этого ряда хлорметиле

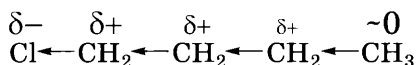
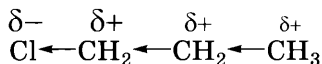


электронная пара связи смещена к более электроотрицательному атому хлора, что показано направлением стрелки. В следующем гомологе



атом Cl действует так же, как в хлорметиле, а появившийся заряд  $\delta^+$  на ближайшем атоме углерода вызывает смещение элек-

тронной пары от следующего атома углерода, связь которого тоже обозначена стрелкой. То же влияние проявится и в следующих гомологах:



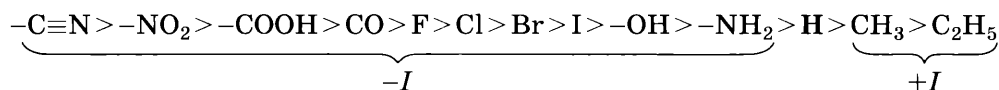
По мере удаления в цепи атомов углерода от атома хлора его влияние затухает приблизительно на четвертом атоме углерода. На схеме это подчеркнуто уменьшением шрифта обозначения заряда.

На этом примере показан один из механизмов взаимного влияния атомов в молекулах, обозначаемый как *индуктивный эффект*.



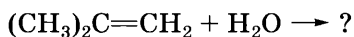
**Индуктивный эффект ( $\pm I$ )** — это смещение электронных пар в цепочке  $\sigma$ -связей под действием атома (группы атомов) с повышенной ( $-I$ ) или пониженной ( $+I$ ) электроотрицательностью относительно водорода.

По силе и знаку индуктивного эффекта заместители образуют следующий ряд:



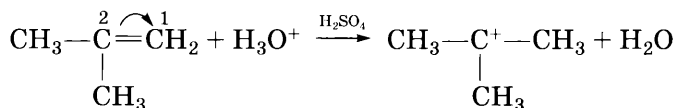
Если электроотрицательность заместителя выше, чем у водорода, то в результате отрицательного  $-I$ -эффекта в углеродной цепи появляется положительный заряд. В противоположном случае положительный  $+I$ -эффект приводит к возникновению в цепи отрицательного заряда. Сила индуктивного эффекта зависит от наличия электрического заряда на рассматриваемой группе. Например,  $-I$ -эффект карбоксильной группы  $\text{COOH}$  сильнее, чем депротонированной группы  $-\text{COO}^-$ .

Применим представления об индуктивном эффекте к прогнозированию продукта реакции присоединения воды к 2-метилпропену:

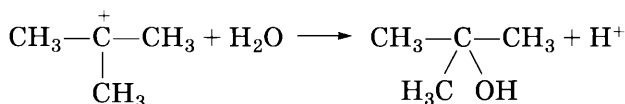


Вопрос состоит в том, к какому из атомов углерода, соединенных двойной связью, присоединится гидроксигруппа  $\text{OH}$ , а к какому — водород  $\text{H}$ ? Две метильные группы у второго атома углерода проявляют положительный индуктивный эффект и способствуют

смещению электронов двойной связи к первому атому углерода. Поэтому протон  $\text{H}^+$  в кислой среде присоединяется к атому 1:



После этого электронная пара от атома кислорода воды передается атому углерода 2. Присоединившаяся молекула воды отдает один протон в среду, и получается продукт реакции с группой  $\text{OH}$  у второго атома углерода:



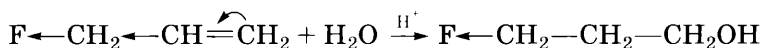
Итак, присоединение прошло таким образом, что водород присоединился к более гидрогенизированному атому углерода  $^1\text{C}$ , а гидроксигруппа — к соседнему атому  $^2\text{C}$ . Этот тип присоединения был обнаружен еще до возникновения электронных представлений и был сформулирован в 1869 г. В. В. Марковниковым в виде следующего правила.



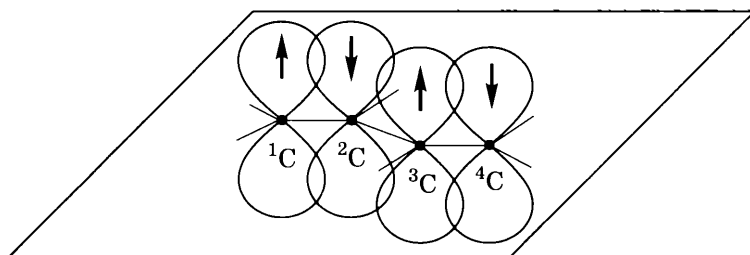
В реакциях электрофильного присоединения молекул  $\text{HX}$  по двойной связи алкенов водород преимущественно направляется к более гидрогенизированному атому углерода.

Понятно, что слово «электрофильного» добавлено в формулировку уже после работ Марковникова.

В замещенных производных алкенов реакция может пойти против правила Марковникова, но при этом всегда оказывается, что водород присоединяется к атому углерода с зарядом  $\delta^-$ . Например, во фторпроизводном алкена  $\text{FH}_2\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$  атом фтора, обладающий высокой электроотрицательностью, притягивает к себе электронную плотность и, согласно индуктивному эффекту, смещение электронов идет в обратном направлении относительно предыдущего примера. Водород присоединяется к менее гидрогенизированному атому углерода:

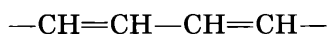


Среди углеводов есть особая разновидность непредельных соединений, которые называют полиенами. В этих углеводородах имеется не менее трех двойных связей. Если двойные связи чередуются с простыми, то такую систему связей называют сопряженной.

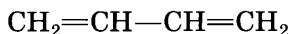


**Рис. 2.7.** Перекрывание негибризованных  $p$ -орбиталей в молекуле диена

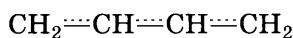
В простейшем случае в углеводородной цепи имеются лишь две двойные связи:



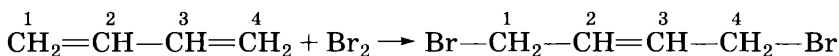
Эти углеводороды называются *диенами*. Первым соединением в гомологическом ряду диенов является бутадиен-1,3:



В бутадиене происходит перекрывание негибридных  $p$ -орбиталей между всеми атомами углерода (рис. 2.7), в результате чего все связи имеют кратность между одинарной и двойной. В формуле это можно отметить особым символом этой кратной связи (из двух линий одна пунктирная):



Особая электронная структура диена проявляется в том, что при реакции с бромом вместо обычного присоединения по двойной связи образуется преимущественно 1,4-дибромбутен-2:



Такой результат присоединения подтверждает, что в бутадиене нет двух точно локализованных двойных связей, но вследствие перекрывания  $2p$ -электронных облаков всех атомов углерода возникает некоторая доля кратности и между атомами  $^2\text{C}$  и  $^3\text{C}$ .

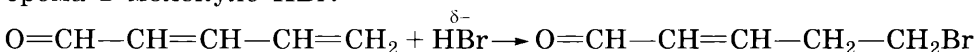
Число атомов в сопряженной системе физически не ограничено. В молекуле может быть и три, и четыре, и более сопряженных двойных связей. Электронные  $2p$ -облака в сопряженной системе могут синхронно смещаться под действием концевого заместителя, содержащего кратную связь или электронную пару на  $p$ -орбитали. Так возникает второй вид взаимного влияния атомов в органических веществах, называемый *мезомерным* эффектом. Рассмотрим два случая.

**1.  $\pi$ - $\pi$ -Сопряжение.** В концевой группе имеется атом с высокой электроотрицательностью, связанный с атомом углерода двойной связью. Пусть это будет альдегидная группа. На схеме изогнутыми

стрелками покажем смещение электронов  $\pi$ -связей в молекуле пентадиен-1,4-аля:

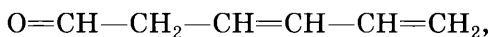


В результате смещения электронов к кислороду на противоположном конце углеродной цепи появляется частичный положительный заряд, способствующий присоединению нуклеофила, например брома в молекуле HBr:



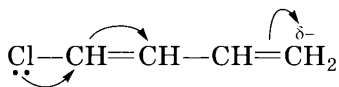
Водород присоединяется следом за бромом.

Важная особенность мезомерного эффекта состоит в том, что влияние концевого атома передается по сопряженной цепи без затухания. Электроны смещаются все вместе, как испуганное стадо овец. Если альдегидная группа удалена от сопряженных связей углеродной цепи еще одной простой связью, как в молекуле

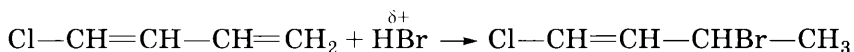


то мезомерный эффект исчезает, но остается более слабый индуктивный эффект кислорода.

2. ***p*- $\pi$ -Сопряжение.** Возьмем хлорпроизводное алкена 1-хлорбутадиен-1,2:



У атома хлора имеются заполненные электронами *p*-орбитали. Одна пара электронов передается к углероду, повышая кратность связи Cl—C. Тогда в углеродной цепи электроны  $\pi$ -связей смещаются в направлении от атома хлора, создавая на крайнем атоме углерода отрицательный заряд. Это будет способствовать электрофильной атаке:



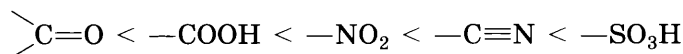
Бром присоединяется следом за водородом.

Очевидно, что в примерах 1 и 2 знаки мезомерного эффекта противоположны. В случае 1 идет нуклеофильное присоединение атома брома, а в случае 2 — электрофильное присоединение атома водорода.



**Мезомерный эффект ( $\pm M$ )** — это смещение  $\pi$ -электронов в сопряженной системе под действием концевых заместителей, способных притягивать из цепи электроны  $\pi$ -связей или отдавать в цепь электронную пару.

Мезомерный эффект может быть как положительным (+*M*), так и отрицательным (-*M*). Знак «+» соответствует смещению электронов по цепи от данного заместителя, а знак «-» — смещению электронов к заместителю. Отрицательный мезомерный эффект проявляют заместители, участвующие в π-π-сопряжении:



Положительный мезомерный эффект — у заместителей, участвующих в *p*-π-сопряжении: -NH<sub>2</sub>, -NHR, -NR<sub>2</sub> < -OH, -OR.

Электронные эффекты основных заместителей приведены в табл. 2.4.

Таблица 2.4

### Электронные эффекты заместителей

Заместитель	Электронные эффекты		Совместное действие эффектов
	индуктивный	мезомерный	
Алкильный R	+ <i>I</i>	нет	Электроно-донорный
-O <sup>-</sup>	+ <i>I</i>	+ <i>M</i>	
-NH <sub>2</sub> , -NHR, -NR <sub>2</sub>	- <i>I</i>	+ <i>M</i>	
-OH, -OR	- <i>I</i>	+ <i>M</i>	
-NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> , -NR <sub>3</sub> <sup>+</sup>	- <i>I</i>	нет	Электроно-акцепторный
-F, -Cl, -Br, -I	- <i>I</i>	+ <i>M</i>	
>C=O	- <i>I</i>	- <i>M</i>	
-COOH, -COOR	- <i>I</i>	- <i>M</i>	
-NO <sub>2</sub>	- <i>I</i>	- <i>M</i>	
-C≡N	- <i>I</i>	- <i>M</i>	
-SO <sub>3</sub> H	- <i>I</i>	- <i>M</i>	

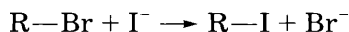
Мезомерный эффект заместителя обычно превышает его индуктивный эффект. Это, например, проявляется у галогенов, имеющих положительный мезомерный эффект и одновременно отрицательный индуктивный эффект.

Следует подчеркнуть, что индуктивный эффект проявляется неограниченно в реакциях всех органических соединений, определяя характер образующихся продуктов реакции. Мезомерный эффект проявляется только в сопряженных системах.

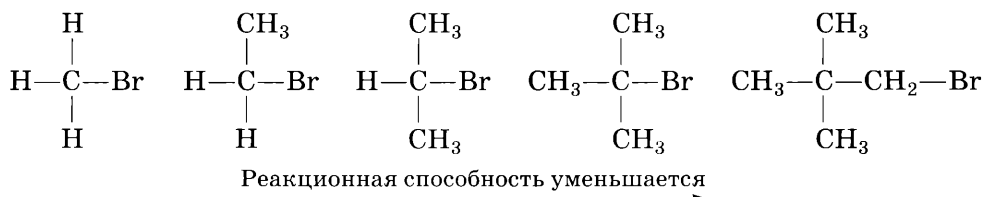
#### Задание 2.12.

Напишите структурную формулу продукта реакции присоединения хлороводорода к 1-хлорбутену-1.

Кроме электронных эффектов, в реакциях органических соединений проявляются стерические эффекты, связанные с пространственными помехами заместителей и радикалов, затрудняющими доступ реагента к реакционному центру. Например, скорость замещения брома по реакции



в следующем ряду бромпроизводных алканов уменьшается приблизительно в 30 раз при переходе от одной структуры к другой слева направо:



Учитывая, что в этом ряду веществ нет существенного влияния электронных эффектов, уменьшение скорости реакции объясняется стерическим фактором. Метильные группы, более громоздкие, чем атомы водорода, препятствуют доступу реагента  $\text{I}^-$  к реакционному центру. Для того чтобы реагенту «протесниться» к реакционному центру, нужна повышенная энергия активации. Это и обнаруживается в уменьшении скорости реакции.

## 2.5. Реакции получения органических веществ из неорганических

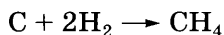
Почти 200 лет тому назад химики чествовали волнительное событие: Ф. Велер впервые получил органическое вещество из неорганического. Этим веществом была мочевина — амид угольной кислоты. Тогда еще не было принято относить это вещество к неорганическим соединениям, но в природе оно действительно образуется как конечный продукт метаболизма азотсодержащих соединений у животных.

Органические вещества и в настоящее время получают главным образом исходя из какого-то органического сырья: нефтепродуктов, природного газа и продуктов биологического происхождения. Поэтому не теряет интереса и актуальности задача получения органических соединений из неорганических.

Исходными неорганическими веществами для синтеза органических веществ должны быть простые вещества углерода и его неорганические соединения, а также любые подходящие для этой цели неорганические реагенты.

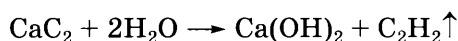
Уголь в виде порошка реагирует с водородом под давлением и при высокой температуре 450–470 °С. Образуется метан с при-

месью других углеводородов. Реакция идет только в присутствии катализатора — оксидов или сульфидов молибдена, вольфрама, никеля. Это реакция соединения простых веществ:

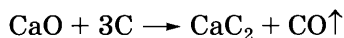


При обычном давлении выход метана всего 17%.

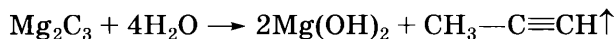
Уголь с металлами образует бинарные соединения карбиды, некоторые из них следует считать органическими веществами, так как в них есть связи между атомами углерода. Это доказывается проведением реакций гидролиза. Карбид (ацетиленид) кальция гидролизуется с выделением ацетилена:



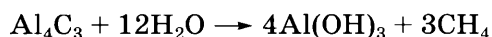
Карбиды металлов обычно получают не по реакции металла с углем, а восстановлением оксида металла углем при высокой температуре:



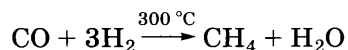
Более сложен карбид магния, имеющий брутто-формулу  $\text{Mg}_2\text{C}_3$ . Группа  $\text{C}_3$  является углеродным скелетом аллена  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$ . Следовательно, этот карбид тоже является органическим веществом. При его реакции с водой выделяющийся углеводород аллен превращается в несколько более устойчивый пропин:



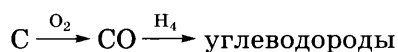
Карбиды многих других металлов не являются органическими веществами, но при их гидролизе выделяется метан:



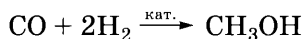
Практически самым ценным неорганическим веществом для получения органических веществ является оксид углерода(II). Для получения углеводородов проводится каталитическое гидрирование  $\text{CO}$  в смеси с водородом. В первом разработанном методе П. Сабатье и И. Сандерана применялся никелевый катализатор, а в качестве продукта реакции получался метан:



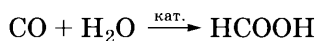
В дальнейшем метод был усовершенствован Ф. Фишером и Х. Тропшем. Эффективным катализатором процесса оказался кобальт. Оксид углерода активируется, образуя связи с металлом на поверхности катализатора. Продуктами реакции являются различные углеводороды. Это позволило подобрать условия процесса для получения моторного топлива исходя из природного угля:



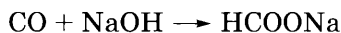
Те же исходные вещества при замене катализатора и изменении внешних условий образуют практически важное вещество метанол. Реакция идет при высоком давлении ~250 атм и температуре 400 °С в присутствии смешанного оксидного катализатора  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ :



Известны и другие реакции превращения оксида углерода(II) в органические вещества. В условиях высокого давления и температуры оксид углерода(II) реагирует с водой на платиновом катализаторе, образуя муравьиную кислоту:



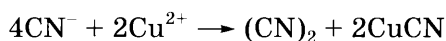
С расплавленной щелочью  $\text{NaOH}$  этот же оксид углерода образует формиат натрия:



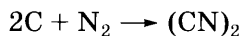
Эти две реакции похожи на реакции соединения, обычные в неорганической химии.

Приведем еще одну лабораторную реакцию образования органического вещества.

Соли цианистоводородной кислоты  $\text{HCN}$  не являются органическими соединениями, но сама кислота — органическое вещество, так как является первым членом гомологического ряда нитрилов  $\text{H}(\text{CH}_2)_n\text{CN}$ . Ион  $\text{CN}^-$  интересен тем, что при окислении он образует органическое вещество дициан  $\text{N}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$ :



Дициан образуется также при горении вольтовой дуги в атмосфере азота:



### **Задание 2.13.**

Органические цианиды  $\text{R}-\text{CN}$  рассматриваются в качестве нитрилов кислот. Нитрилом какой кислоты является дициан?

Все рассмотренные лабораторные и промышленные способы получения органических веществ несопоставимо проще, чем природный процесс фотосинтеза углеводов и последующие стереоспецифические реакции образования аминокислот и множества других биологически необходимых веществ.

**Задачи и вопросы**

1. Напишите общую формулу и формулу первого члена гомологического ряда соединений, содержащих следующую концевую группу атомов:  $-\text{CHCl}-\text{CHCl}-\text{CCl}_3$ .
2. Напишите формулу третьего члена гомологического ряда кумулированных диенов.
3. Напишите формулу ближайшего гомолога циклопентана, существующего в виде энантиомеров.
4. Напишите структурные формулы изомеров  $\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_2$ , имеющих один и два асимметрических центра.
5. Какие химические элементы, кроме углерода и водорода, входят в состав природных органических соединений?
6. Приведите формулы двух последовательных гомологов предельных одноатомных спиртов, имеющих в сумме 12 изомеров.
7. Сколько изомеров имеет разветвленная молекула  $\text{C}_9\text{H}_{20}$ , в которой нет радикалов  $\text{CH}_3$  (кроме конечных)?
8. На 19,8 г соединения  $\text{C}_2\text{H}_4\text{X}_2$  приходится 10 моль электронов. Определите элемент X и напишите формулы возможных изомеров.
9. Какое вещество следует добавить к раствору D-аланина, чтобы быстро понизить оптическую активность?
10. Газ объемом 20 л при  $22^\circ\text{C}$  и 1017 ГПа содержит  $2,5 \cdot 10^{24}$  атомов и имеет плотность 1,41 г/л. Сделайте выводы о природе этого газа.
11. Укажите радикал, имеющий два изомера:  $-\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $-\text{C}_3\text{H}_7$ ,  $-\text{CH}_3$ .
12. Напишите структурные формулы изомеров  $\text{C}_3\text{H}_4$ .
13. Сколько изомеров может быть у *n*-гептана  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ ?
14. Напишите формулы всех изомерных молекул  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ .
15. Напишите формулу 2,3,4-триметил-4-этилгептана. Приведите структурные формулы двух изомеров этого вещества, содержащих один и два четвертичных атома углерода.
16. Напишите формулу четырехэлементного органического соединения со структурой  $\text{C}_{10}$ , в котором атомы дополнительных элементов соединены с атомами углерода  $^{12}\text{C}$  и  $^{13}\text{C}$ , а название содержит корень *гепта*.
17. Напишите структурную формулу соединения  $\text{C}_2\text{H}_x\text{F}_x\text{Cl}_x$  с разными заместителями у каждого из атомов углерода.
18. Почему алкан  $\text{C}_{37}\text{H}_{76}$  имеет молекулярную массу 521, а не 520?
19. Какой по знаку заряд имеется на атоме углерода  $^{12}\text{C}$  в 1-бромбутене-2?
20. Какое тетрахлорпроизводное получится в наибольшем количестве при хлорировании 1,1,1-трихлорпентана?
21. Напишите уравнение реакции присоединения хлороводорода к 1-хлорпентену-2.
22. Определите, в какой из двух молекул быстрее пойдет реакция замещения водорода на хлор: а) пропан; б) изобутан.
23. Какая масса пропана была дегидрирована с образованием смеси пропена и пропина объемом 3,36 л (без образовавшегося водорода) при 1013 ГПа и  $0^\circ\text{C}$ ?

## Глава 3

# УГЛЕВОДОРОДЫ

### 3.1. Гомологические ряды углеводородов и алканы

Углеводороды относятся к числу важнейших веществ, определяющих уклад жизни современной цивилизации. Земные недра предоставляет нам углеводороды в виде жидких смесей, называемых нефтью, и природного газа метана с примесями. Основное направление использования углеводородов как топлива — это производство электроэнергии, а также работа транспортных средств. Неоценимо значение природного горючего газа для химической переработки и как топлива в жилищном и домашнем хозяйстве.

Приблизительно уже лет 70, как стала вызывать беспокойство проблема исчерпания запасов природных углеводородов. Впрочем, разведка новых месторождений длительное время поддерживала прогнозируемый уровень запасов на 30–40 лет. Тем временем обнаружилась другая проблема, которая вытеснила беспокойство по поводу исчерпания запасов, — это глобальное потепление планеты, главным образом ее биосферы. Потепление зависит от накопления продукта сгорания углеводородов — углекислого газа  $\text{CO}_2$ , входящего в группу так называемых *парниковых газов*. В результате развития промышленности и транспорта, а также увеличения численности населения выброс  $\text{CO}_2$  в атмосферу стал превышать потребление его растениями на фотосинтез. Вследствие этого концентрация  $\text{CO}_2$  в атмосфере стала неуклонно расти. Теперь доля  $\text{CO}_2$ , приближающаяся к 0,04%, никак не может казаться пренебрежимо малой.

Уже предпринимаются меры для замены энергии сжигания углеводородов на возобновляемые источники энергии, главным образом энергию ветра. Чистой в отношении выбросов  $\text{CO}_2$  в атмосферу является энергия от атомных электростанций, но при этом возникают другие проблемы, связанные с защитой от радиации и накоплением радиоактивных отходов.

В ближайшие десятилетия неизбежным становится сильное сокращение потребления углеводородов на топливо и использование их в основном для химических производств. Следует понимать, что основным источником сырья для промышленного органического

синтеза и производства искусственных материалов являются природные углеводороды. Поэтому и химия их изучена особенно подробно.

В виде индивидуальных веществ самыми известными углеводородами являются метан  $\text{CH}_4$  и пропан  $\text{C}_3\text{H}_8$ , использующиеся в домашнем хозяйстве. Модели молекул этих углеводородов показаны на рис. 3.1. Метан транспортируют по трубопроводам, а пропан перевозят и хранят в баллонах красного цвета в жидком виде под давлением. Еще один углеводород *изо*-бутан  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$ , газообразный при нормальных условиях, можно видеть в жидком состоянии в прозрачных зажигалках. Продукты переработки нефти — бензин, керосин, дизельное топливо — представляют собой смеси углеводородов разного состава. Смесями более тяжелых углеводородов являются полужидкий вазелин и твердый парафин. Еще два хорошо известных углеводорода — это ацетилен  $\text{C}_2\text{H}_2$ , использующийся для сварки и резки стали, и нафталин  $\text{C}_{10}\text{H}_8$ , ранее применявшийся для защиты шерсти и меха от моли.

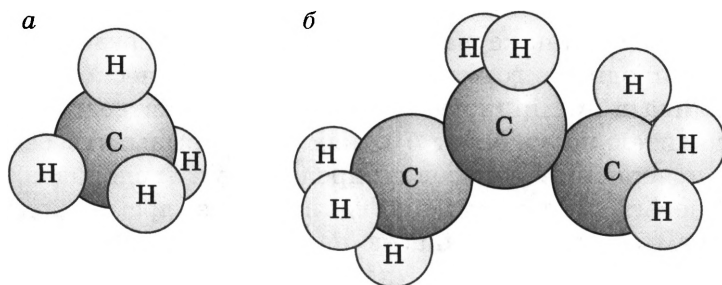


Рис. 3.1. Модели молекул метана (а) и пропана (б)

С учетом количественного состава и строения углеводороды объединяют в несколько гомологических рядов. Это предельные углеводороды, или *алканы*, циклические предельные углеводороды — *циклоалканы*, непредельные углеводороды, т. е. содержащие кратные связи, — *алкены* и *алкины*, циклические *сопряженные* ароматические углеводороды — *арены*. Некоторые гомологические ряды углеводородов охарактеризованы в табл. 3.1.

В главе 1 уже приведены данные о строении, составе, изомерии, названиях и некоторых свойствах алканов. Напомним, что в молекулах алканов атомы углерода образуют связи с атомами водорода и соседними атомами углерода, расположенные по направлениям вершин тетраэдра. В первом соединении этого ряда — метане — углерод связан только с водородом. В молекулах предельных углеводородов идет непрерывное внутреннее вращение концевых групп  $\text{CH}_3$  и отдельных участков цепи, в результате чего возникают

Таблица 3.1

## Гомологические ряды углеводов

Название ряда	Общая формула	Первый член ряда	Особенности структуры
Алканы	$C_nH_{2n+2}$	$CH_4$	Зигзагообразные цепи. Возможны разветвления цепей
Циклоалканы	$C_nH_{2n}$	$C_3H_6$	Наличие циклов из углеродных атомов
Алкены	$C_nH_{2n}$	$C_2H_4$	Наличие двойной связи $C=C$
Алкины	$C_nH_{2n-2}$	$C_2H_2$	Наличие тройной связи $C\equiv C$
Сопряженные алкадиены	$C_nH_{2n-2}$	$C_4H_6$	Наличие двух двойных связей $C=C-C=C$
Арены мооядерные (ароматические соединения)	$C_nH_{2n-6}$	$C_6H_6$	Наличие бензольного кольца с шестью атомами углерода в $sp^2$ -гибридизации с сопряженной $\pi$ -электронной системой
Арены многоядерные	$C_nH_{2n-12}$ $C_nH_{2n-18}$	$C_{10}H_8$ $C_{14}H_{10}$	Наличие двух и более бензольных колец

разные конформации. Для алканов характерна изомерия углеродного скелета. Соединения с неразветвленными молекулами называют *нормальными* или *n*-алканами, а с разветвленными — *изо*-алканами. Данные о названиях и некоторых физических свойствах *n*-алканов приведены в табл. 3.2. Интересно обратить внимание на то, что у самого тяжелого алкана в таблице — тетракоктана — молярная масса становится нечетным числом за счет суммирования дробных частей атомных масс водорода и углерода.

Таблица 3.2

## Температуры кипения и плавления нормальных алканов

Алкан	Формула	$M$ , г/моль	$t_{пл}$ , °C	$t_{кип}$ , °C
Метан	$CH_4$	16,043	-182,456	-161,5
Этан	$C_2H_6$	30,069	-182,79	-88,6
Пропан	$C_3H_8$	44,096	-187,75	-42,11
Бутан	$C_4H_{10}$	58,122	-138,3	-0,5
Пентан	$C_5H_{12}$	72,149	-129,67	36,06
Гексан	$C_6H_{14}$	86,175	-95,27	68,72
Гептан	$C_7H_{16}$	100,202	-90,55	98,38
Октан	$C_8H_{18}$	114,229	-56,73	125,62

Окончание табл. 3.2

Алкан	Формула	<i>M</i> , г/моль	<i>t</i> <sub>пл</sub> , °С	<i>t</i> <sub>кип</sub> , °С
Нонан	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	128,255	-53,47	150,8
Декан	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	142,282	-29,61	174,1
Ундекан	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	156,309	-25,54	195,9
Додекан	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	170,334	-9,55	216,3
Тридекан	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	184,361	-5,35	235,4
Тетрадекан	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	198,388	5,87	253,5
Пентадекан	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	212,415	9,95	270,6
Гексадекан	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	226,441	18,18	286,9
Гептадекан	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	240,468	21,97	303,0
Октадекан	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	254,495	28,17	316,0
Нонадекан	C <sub>19</sub> H <sub>40</sub>	268,521	32,0	329,9
Эйкозан	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	282,547	36,48	344,1
Гексатриаконтан	C <sub>36</sub> H <sub>74</sub>	506,973	75,8	298,4 <sup>3*</sup>
Тетраконтан	C <sub>40</sub> H <sub>82</sub>	563,079	81,5	522,4

\*Верхний индекс означает давление в мм рт. ст., при котором измерена температура кипения.

В виде индивидуальных веществ в большом количестве используются первые четыре члена ряда алканов — метан, этан, пропан и бутан. Другие индивидуальные алканы применяют в научных исследованиях. Огромное практическое значение имеют смеси алканов, содержащие обычно углеводороды из других гомологических рядов. Образование смесей означает, что алканы неограниченно взаимно растворимы. К числу таких смесей относится бензин. Он характеризуется температурным интервалом выкипания 30–205 °С. Другие виды углеводородного топлива также характеризуются интервалами выкипания, так как по мере улетучивания из них легких углеводородов температура кипения повышается.

В газообразном и жидком состоянии все алканы бесцветны, а в твердом состоянии представляют собой белые вещества. Все алканы практически нерастворимы в воде. Хорошими растворителями для них являются разные углеводороды, галогенпроизводные, простые и сложные эфиры.

### Задание 3.1.

Сгруппируйте алканы по признаку агрегатного состояния при 20 °С и нормальном атмосферном давлении (по данным табл. 3.2).

**Задание 3.2.**

Пентан имеет три изомера со следующими физическими свойствами:

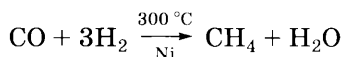
Название	<i>n</i> -Пентан	изо-Пентан	нео-Пентан
Формула			
$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	-129,67	-159,8	-16,4
$t_{кип}, ^\circ\text{C}$	36,06	27,83	9,5
$d, \text{ г/мл}$	0,6262	0,6201	0,5852

Объясните понижение температур кипения в ряду этих изомеров.

**Получение алканов**

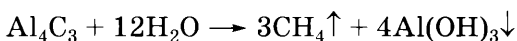
Практически неограниченным источником любых алканов служит нефть, однако выделение из нее индивидуальных веществ является довольно сложной задачей. Обычные нефтепродукты представляют собой фракции, полученные при ректификации (дробной перегонке) нефти и состоящие из большого числа углеводородов.

Смесь алканов получается гидрированием угля при температуре  $\sim 450^\circ\text{C}$  и давлении 300 атм. Этим способом можно производить бензин, но он оказывается дороже, чем бензин из нефти. Метан образуется в смеси оксида углерода(II) и водорода на никелевом катализаторе:

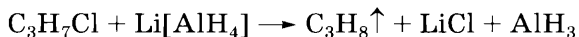


В такой же смеси на катализаторах, содержащих кобальт, получается как смесь углеводородов, так и отдельные углеводороды. Это могут быть не только алканы, но и циклоалканы.

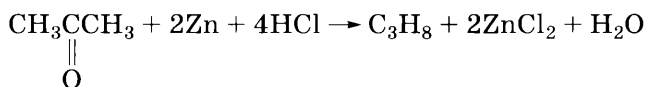
Есть лабораторные методы получения индивидуальных алканов. Карбиды некоторых металлов при гидролизе дают метан:



Алкилгалогениды  $\text{R}-\text{Hal}$  восстанавливаются до алканов с применением водорода и катализатора (Pt, Ni) или доноров иона водорода как восстановителей. Примеры таких веществ — алюмогидрид лития  $\text{Li}[\text{AlH}_4]$  и борогидрид лития  $\text{Li}[\text{BH}_4]$ :



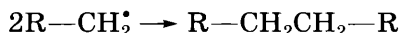
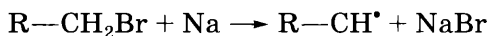
Алканы получают также при восстановлении оксогруппы  $\text{C}=\text{O}$  в кетонах:



**Задание 3.3.**

Напишите реакцию пентанона-2 с цинком в кислой среде.

Галогеналканы реагируют со щелочным металлом, образуя углеводороды с удвоенным числом атомов углерода (реакция Вюрца). Эта реакция идет через гомолитический разрыв связи между углеродом и галогеном с образованием свободных радикалов:

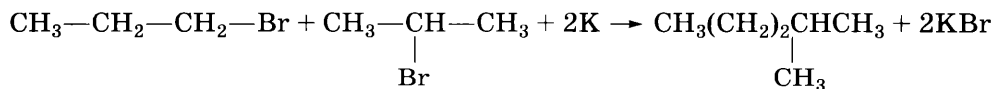
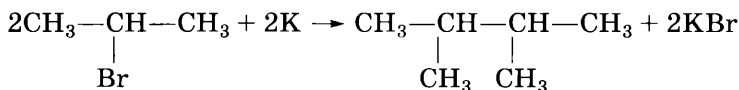
**Задание 3.4.**

Напишите суммарное уравнение данной реакции.

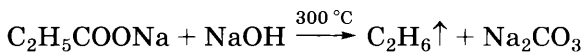
**Пример 3.1.**

В смесь 2-бромпропана и 1-бромпропана внесли калий. Напишите уравнения возможных реакций.

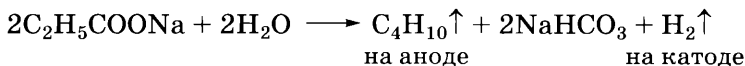
*Решение.* Радикалы, образующиеся при реакциях бромалканов с калием, могут соединяться между собой в разных комбинациях, в результате чего в смеси получаются 3 углеводорода. Суммарные уравнения реакций:



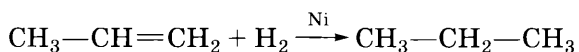
Натриевые соли органических кислот при нагревании со щелочью теряют карбоксильную группу (декарбоксилируются) с образованием соответствующего алкана:



При электролизе этих же солей происходит декарбоксилирование и соединение остающихся радикалов в одну молекулу:



Алканы образуются при гидрировании непредельных углеводородов и восстановлении соединений, содержащих функциональные группы:



Алканы с большим числом атомов водорода (высшие алканы) при крекинге расщепляются на две углеводородные цепи преимущественно с равным числом атомов углерода. Катализаторами крекинга служат алюмосиликаты. Продуктами расщепления являются алкан и алкен:



### Химические свойства алканов

Предельные углеводороды представляют собой наименее активные органические вещества. Их первоначальное название *парафины* (от лат. *parum* — мало; *affinis* — родственный) как раз и отражает низкую реакционную способность по отношению к другим веществам. Они реагируют, как правило, не с обычными молекулами, а лишь со свободными радикалами. Поэтому и реакции алканов идут в условиях образования свободных радикалов, т. е. при высокой температуре или облучении.

Алканы горят при смешивании с кислородом или воздухом и играют важнейшую роль в качестве топлива. В расчетах по энергетике реакций используют стандартные значения *энтальпии* различных видов превращения веществ. В расчетах по реакциям сгорания используются энтальпии сгорания веществ.

Стандартная энтальпия сгорания,  $\Delta H_c^\circ$ , — это количество теплоты, выделяющейся при сгорании 1 моль вещества в кислороде при стандартных условиях (25 °С, 1013 гПа). Подстрочный индекс «с» означает процесс сгорания (от англ. *combustion* — сгорание).

#### Пример 3.2.

Известны значения  $\Delta H_c^\circ$  *n*-октана  $\text{C}_8\text{H}_{18}$  и *изо*-октана:  $\Delta H_c^\circ(\textit{n}\text{-октан}) = -5470,1$  кДж/моль,  $\Delta H_c^\circ(\textit{изо}\text{-октан}) = -5465,2$  кДж/моль. Отрицательные значения  $\Delta H_c^\circ$  означают, что теплота выделяется. Рассчитайте значение  $\Delta H^\circ$  для превращения *изо*-октана в *n*-октан.

*Решение.* Согласно приведенным значениям  $\Delta H_c^\circ$ , в 1 моль *изо*-октана запас энергии меньше, чем в 1 моль *n*-октана, поэтому при сгорании *изо*-октана энергии выделяется меньше. Разность этих значений  $\Delta H_c^\circ$  равна количеству энергии, которое потребовалось бы передать *изо*-октану, чтобы превратить его в *n*-октан. Найдем не-

обходимую для превращения энергию. Для расчета значения  $\Delta H_c^\circ$  запишем без знака «минус», так как сжигание не производилось и эта энергия содержится в веществе:

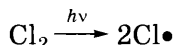
$$\Delta H^\circ = 5470,1 \text{ кДж/моль} - 5465,2 \text{ кДж/моль} = 4,9 \text{ кДж/моль}.$$

Итак, стандартная энтальпия превращения *изо*-октана в *n*-октан равна 4,9 кДж/моль.

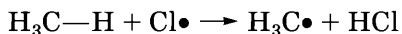
### Задание 3.5.

Сколько теплоты выделится при сгорании 1 л смеси, состоящей по массе поровну из *n*-октана и *изо*-октана ( $d = 0,6972 \text{ г/см}^3$ )?

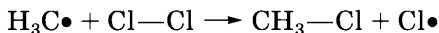
Алканы реагируют с галогенами по радикальному механизму ( $S_R$ ). Реакция начинается с распада молекулы галогена на два атома или, как часто говорят, на два *свободных радикала*:



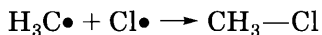
Радикал отнимает атом водорода от алкана, например от метана:



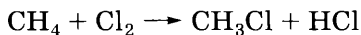
Новый молекулярный радикал метил  $\text{H}_3\text{C}\bullet$  реагирует с молекулой хлора, образуя продукт замещения и одновременно новый радикал хлора:



Далее повторяются те же самые стадии этой *цепной реакции*. Каждый радикал может породить цепь превращений из сотен тысяч звеньев. Возможны и столкновения радикалов между собой, приводящие к *обрыву цепей*:



Суммарное уравнение цепной реакции:



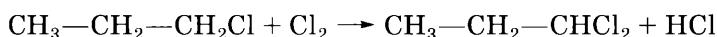
### Задание 3.6.

Обрыв цепей в радикальных реакциях происходит, в частности, вследствие поглощения свободных радикалов на стенках сосуда. Поставлены опыты по проведению реакции в колбах объемом 5 л и 0,5 л. В какой колбе длина цепей должна оказаться больше?

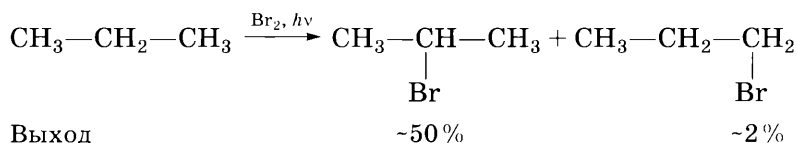
Образующийся хлорметан относится к классу галогензамещенных углеводов. Как только в газовой смеси появился хлорме-

тан, начинается реакция замещения на хлор второго атома водорода, потом третьего и т. д. На третьей стадии образуется хорошо известное как снотворное средство вещество хлороформ  $\text{CHCl}_3$ . Продукт полного замещения водорода на хлор в метане, тетрахлорид углерода  $\text{CCl}_4$ , считается органическим веществом. В промышленности тетрахлорид углерода получают не из метана, а из сероуглерода.

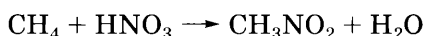
При хлорировании гомологов метана более реакционноспособными оказываются вторичные и третичные атомы углерода, однако избирательность взаимодействия проявляется слабо. Пропан превращается преимущественно в 1-хлорпропан, так как эта реакция статистически более вероятна. Замещение второго атома водорода на хлор идет преимущественно у того же атома углерода:



Преимущественное замещение у вторичного атома углерода проявляется при бромировании пропана в условиях облучения:

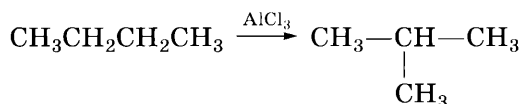


Алканы реагируют при нагревании с азотной кислотой или оксидом азота(IV), образуя нитроалканы. По методу Коновалова реакция проводится с 10–20%-й азотной кислотой при 110–120 °С:



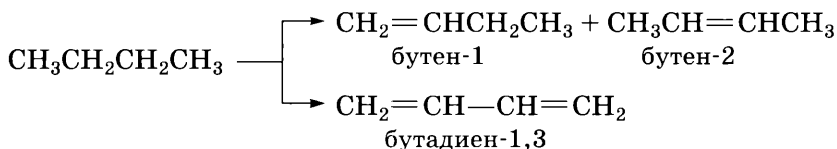
Нитрование идет по радикальному механизму. Пропан и другие алканы при нитровании подвергаются частичной деструкции, и поэтому в образующихся смесях также присутствует нитрометан.

Алканы вступают в реакции при нагревании в присутствии специальных катализаторов. При этом возможна перестройка углеродного скелета, т. е. изомеризация. Эти реакции катализируются галогенидами алюминия ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AlBr}_3$ ). Такие соединения, называемые *кислотами Льюиса*, способны принять электронную пару на незаполненную орбиталь и поэтому являются акцепторами пары электронов. Под воздействием кислот Льюиса нормальные алканы изомеризуются в *изо*-алканы:



Промышленная изомеризация алканов для улучшения качества моторного топлива известна как «*риформинг*». Катализатором служит металлическая платина, нанесенная на оксид алюминия.

Частичное разложение алканов при жестких условиях происходит как в форме крекинга, так и в форме дегидрирования. Дегидрирование может осуществляться с применением оксидных катализаторов ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ) или металлов Fe, Ni, Pd, Pt. Низшие алканы,  $\text{C}_2$  и  $\text{C}_3$ , превращаются в алкены, а бутан может образовать бутадиен:



### Пример 3.3.

При дегидрировании алкана образовалось 0,01 моль смеси алкена и алкина общей массой 0,554 г. Установите формулу исходного алкана.

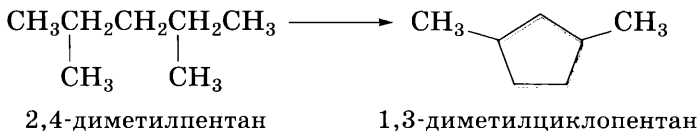
*Решение.* При дегидрировании сохраняется углеродный скелет молекул. Сохраняется и количество вещества молекул. Средняя молярная масса полученной смеси будет лишь на несколько единиц меньше молярной массы алкана за счет потери атомов водорода.

По исходным данным находим среднюю молярную массу смеси алкена и алкина:

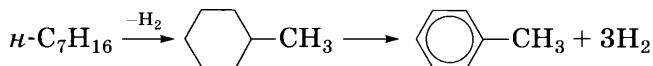
$$M_{\text{cp}} = m/n = 0,554 \text{ г}/0,01 \text{ моль} = 55,4 \text{ г/моль}.$$

Под это значение  $M_{\text{cp}}$  подходят молярные массы бутена (56 г/моль) и бутина (54 г/моль). Отсюда следует, то дегидрированию был подвергнут бутан, т. е. формула исходного алкана —  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ .

Алканы с пятью атомами в цепи, теряя водород, циклизуются. Если к цепи были присоединены радикалы, то они остаются и в циклическом продукте:

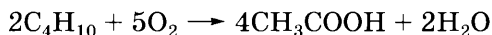


Алканы с шестью и более атомами углерода в цепи циклизуются на оксидных катализаторах ( $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ), образуя циклоалканы с шестичленным кольцом и арены:



Эти реакции называются *дегидроциклизация*.

Все большее практическое значение приобретает *функционализация* алканов, т. е. превращение их в соединения с функциональными группами, как правило, кислородсодержащими. Например, бутан окисляется кислородом при температуре 150–200 °С и давлении до 90 атм, образуя уксусную кислоту:

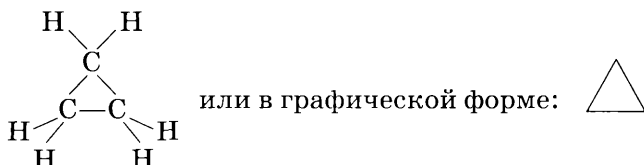


Окисление идет по сложному радикальному механизму. Из нефтяных фракций, содержащих углеводороды от  $\text{C}_{10}$  до  $\text{C}_{20}$  по аналогичным реакциям получают и другие карбоновые кислоты, широко применяемые в производстве и в быту.

## 3.2. Циклоалканы

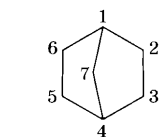
Углеводороды, в молекулярной структуре которых имеются циклические группы углеродных атомов и отсутствуют кратные связи, называются *циклоалканами*.

В простейшем циклоалкане всего три атома углерода. Две связи каждого из них замкнуты в цикле, а две другие насыщены атомами водорода. Так, циклопропану соответствует брутто-формула  $\text{C}_3\text{H}_6$ , структурная формула которого выглядит следующим образом:

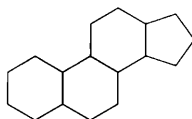


Циклы с тремя и четырьмя атомами углерода называются *малыми*; самые распространенные циклы имеют от пяти до семи атомов углерода; средние циклы — от  $\text{C}_8$  до  $\text{C}_{11}$ . Циклы с 12 и более атомами углерода — это *макроциклы*.

В сложных циклоалканах может быть два и более цикла. Сами циклы имеют чаще всего два или три общих атома, как видно из следующих формул:



бициклогептан

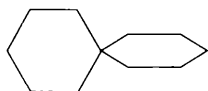


гонан

Внимательнее рассмотрим к формуле бициклогептана. Это проекция пространственной молекулы на плоскость, и поэтому не сразу понятно, что атомы углерода 1-7-4 являются общими для

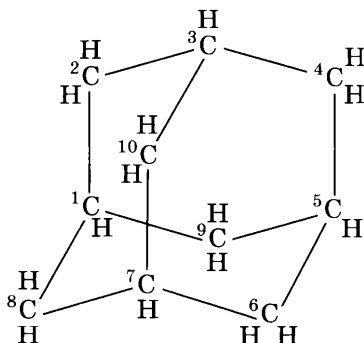
двух циклов: 1-7-4-5-6 и 1-7-4-3-2. В молекуле гонана имеются четыре цикла по два общих атома в каждой паре циклов. Углеродный скелет гонана с разными заместителями присутствует в ряде природных биологически активных веществ и в лекарственных субстанциях.

Есть также необычные циклы с одним общим атомом. Они обозначаются приставкой *спиро*-. Примером таких двойных циклоалканов является *спиро*-ундекан  $C_{11}H_{20}$ :



С учетом тетраэдрической направленности связей общего для обоих циклов атома углерода, понятно, что циклы в молекуле *спиро*-ундекана ориентированы взаимно перпендикулярно.

На один атом углерода меньше, чем в *спиро*-ундекане, имеется в трициклическом углеводороде адамантане  $C_{10}H_{16}$ :



В этом углеводороде 10 атомов углерода расположены так же, как в кристалле алмаза. Если в кристалле алмаза мысленно наметить и изъять нужную группу из 10 связанных между собой атомов углерода, добавив на месте разорванных связей С—С атомы водорода, то это будет молекула адамантана. Идея о синтезе адамантана возникла в 1924 г., а осуществить синтез удалось в 1941 г. швейцарскому химику В. Прелогу. Незначительная доля адамантана присутствует в природной нефти. Адамантан — бесцветное кристаллическое вещество с запахом камфары с необычно высокой для углеводородов температурой плавления —  $270,1^\circ\text{C}$ .

Среди циклоалканов только первые два —  $C_3H_6$  и  $C_4H_8$  — являются газами. Следующие циклоалканы — жидкости с температурами кипения более высокими, чем у ациклических алканов (табл. 3.3).

Циклоалканы по химическим свойствам близки к соответствующим нециклическим углеводородам. Исключением являются только циклопропан и циклобутан. Они способны к реакциям с размы-

Таблица 3.3

## Физические свойства циклоалканов и алканов

Циклоалкан	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	$t_{кип}, ^\circ\text{C}$	Алкан	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	$t_{кип}, ^\circ\text{C}$
$\text{C}_3\text{H}_6$	-127,6	-31,0	$\text{C}_3\text{H}_8$	-187,75	-42,1
$\text{C}_4\text{H}_8$	-90,7	12,6	$\text{C}_4\text{H}_{10}$	-138,3	-0,5
$\text{C}_5\text{H}_{10}$	-93,4	49,3	$\text{C}_5\text{H}_{12}$	-129,7	36,1
$\text{C}_6\text{H}_{12}$	6,7	80,7	$\text{C}_6\text{H}_{14}$	-95,35	68,7
$\text{C}_7\text{H}_{14}$	-8,0	118,8	$\text{C}_7\text{H}_{16}$	-90,55	98,4
$\text{C}_8\text{H}_{16}$	14,82	151,1	$\text{C}_8\text{H}_{18}$	-56,7	125,7
$\text{C}_9\text{H}_{18}$	10,7	173,0	$\text{C}_9\text{H}_{20}$	-53,5	150,8
$\text{C}_{10}\text{H}_{20}$	10,4	202,3	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	-29,6	174,1

канием цикла и присоединением заместителя на концах цепочки атомов:



При действии водорода на циклобутан образуется нормальный бутан:



Неустойчивость этих малых циклов объясняется напряженностью связей между атомами углерода, возникающей из-за сильного отклонения угла между линиями, направленными от одного атома углерода к двум соседним ( $60^\circ$  в циклопропане и  $90^\circ$  в циклобутане) от угла  $109,5^\circ$  между  $sp^3$ -гибридными орбиталями атомов углерода. Орбитали в молекуле приобретают бананообразный вид и характеризуются повышенной энергией электронов (рис. 3.2).

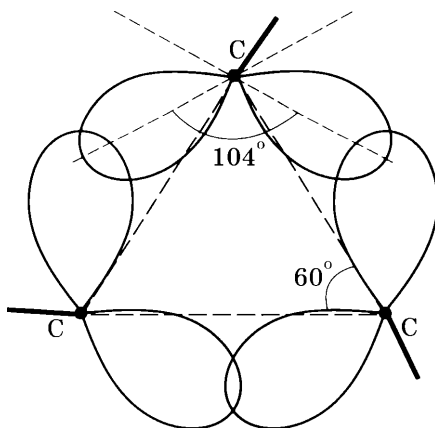


Рис. 3.2. Бананообразные орбитали в циклопропане  $\text{C}_3\text{H}_6$

С увеличением числа атомов углерода в цикле устойчивость циклоалканов увеличивается, что следует из значений теплот образования в табл. 3.4. В то время как циклопропан и циклобутан образуются из простых веществ с поглощением теплоты, следующие гомологи образуются с выделением теплоты. Сравнение значений  $\Delta H_{\text{обр}}$  на равные массы веществ показывает, что самым устойчивым является циклогексан.

Таблица 3.4

Теплоты образования ( $\Delta H_{\text{обр}}^\circ$ ) циклоалканов в виде газов

Вещество	Формула	$\Delta H_{\text{обр}}^\circ$ , кДж/моль	$\Delta H_{\text{обр}}$ , кДж/моль на $m = 42$ г
$\text{C}_3\text{H}_6$	Циклопропан	53,3	53,3
$\text{C}_4\text{H}_8$	Циклобутан	27,7	20,8
$\text{C}_5\text{H}_{10}$	Циклопентан	-76,4	-45,8
$\text{C}_6\text{H}_{12}$	Циклогексан	-123,4	-61,7
$\text{C}_7\text{H}_{14}$	Циклогептан	-118,1	-50,6
$\text{C}_8\text{H}_{16}$	Циклооктан	-124,4	-46,6

Для следующих после циклобутана гомологов этого ряда характерны реакции замещения  $S_{\text{R}}$ , в частности идут реакции галогенирования и нитрования. Сильные окислители, такие как концентрированная азотная кислота, при нагревании под давлением окисляют циклоалканы до циклических спиртов, кетонов и даже до дикарбоновых кислот с разрывом цикла. Например, циклогексан превращается в адипиновую кислоту:

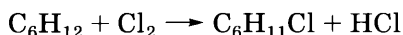
**Задание 3.7.**

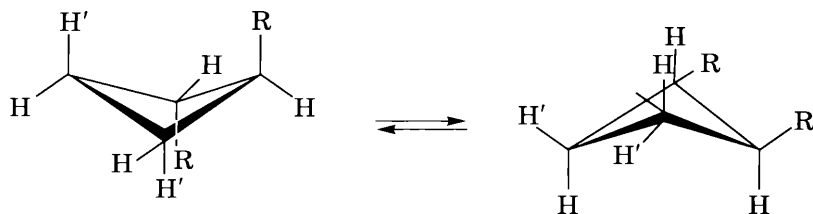
Можно ли из 1,5-дибромпентана получить циклопентан? Если да, то выберите подходящий реагент и напишите уравнение реакции.

**Пример 3.4.**

Напишите реакции циклогексана с хлором с образованием моно- и дихлорпроизводных. Назовите продукты реакции.

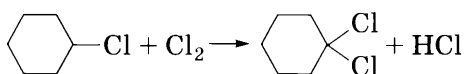
Учитывая сходство свойств алканов и циклоалканов, можно написать реакцию замещения:





**Рис. 3.3.** Конформации замещенного циклобутана. Радикал R по-разному ориентирован относительно деформации цикла

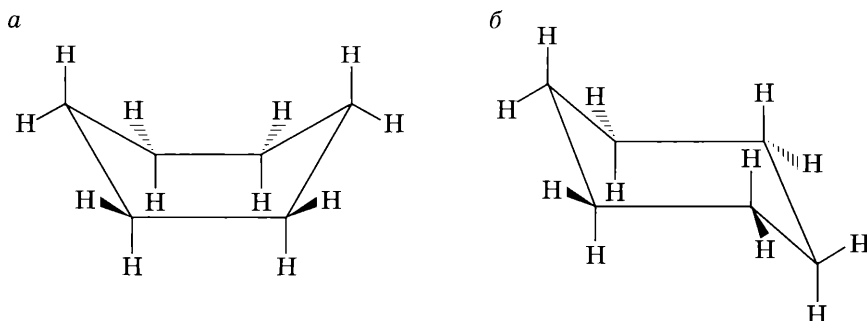
Вторая стадия замещения пойдет преимущественно на том же атоме углерода:



Продукты первой стадии реакции — хлорциклогексан и хлороводород. На второй стадии образуется 1,1-дихлорциклогексан.

Особенностью циклов рассматриваемых веществ является их отклонение от плоскостного расположения атомов углерода, позволяющего приблизить углы между связями к тетраэдрическому углу  $109,5^\circ$ . Эти отклонения от плоскости представляют собой разные конформации молекул. Конформации циклобутана проявляются в изгибе цикла по диагонали. Если у циклобутана имеются заместители R, то возникают две разные конформации, различающиеся по энергии (рис. 3.3).

У циклогексана возможны несколько конформаций, из которых наиболее устойчива так называемая конформация «кресло» (рис. 3.4, б). Противоположная ей конформация «ванна» находится на максимуме потенциальной энергии (рис. 3.4, а).



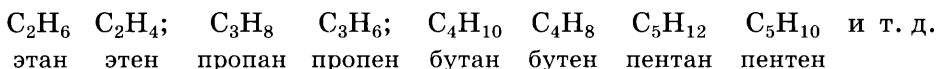
**Рис. 3.4.** Конформации циклогексана: а — «ванна», б — «кресло». Устойчива конформация кресла

### 3.3. Алкены

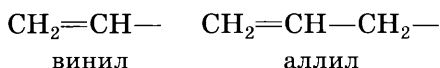
Углеводороды, содержащие при одинаковом числе атомов углерода меньше водорода, чем алканы, называют *непредельными*, а также ненасыщенными. В их молекулах имеются кратные связи, представляющие собой сочетание  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей. Следует обратить внимание на то, что в циклоалканах водорода на 2 атома меньше, чем в алканах при одинаковом числе атомов углерода, но они не считаются непредельными, так как не содержат кратных связей.

Непредельные углеводороды, в отличие от циклоалканов, довольно легко вступают в реакции присоединения водорода, галогенов и многих других молекул. Это следствие присутствия в молекулах одной или нескольких  $\pi$ -связей.

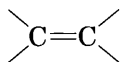
В названиях алкенов используется суффикс *-ен*, отличающий их от алканов:



Особые названия имеют некоторые радикалы с двойной связью:



При наличии в молекуле всего двух атомов углерода и двойной связи между ними



получается углеводород этилен  $C_2H_4$  — первый член гомологического ряда непредельных углеводородов алкенов с общей формулой  $C_nH_{2n}$ .

Двойная связь атомов углерода состоит из  $\sigma$ -связи, образованной в этом случае гибридными  $sp^2$ -орбиталями атомов углерода, и  $\pi$ -связи, образующейся в результате перекрывания остающихся негибридных  $p$ -орбиталей (см. рис. 2.1).  $sp^2$ -Орбитали атомов С образуют связи между атомами водорода и углерода.

Общая энергия двойной связи составляет 606 кДж/моль, причем на  $\pi$ -связь приходится около 347 кДж/моль, а на  $\sigma$ -связь — 259 кДж/моль. Повышенная прочность двойной связи проявляется в уменьшении расстояния между атомами углерода до 133 пм по сравнению с 154 пм для обычной (одинарной) связи С—С.

Названия и некоторые физические свойства первых членов гомологического ряда нормальных алкенов с двойной связью у первого атома углерода приведены в табл. 3.5.

Несмотря на формальную прочность, именно двойная связь в алкенах оказывается главным реакционным центром. Электрон-

Таблица 3.5

## Физические свойства алкенов

Название	Формула	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	$t_{кип}, ^\circ\text{C}$	$d, \text{г/см}^3$
Этен (этилен)	$\text{C}_2\text{H}_2$	-169,2	-103,8	0,5678 <sup>-104*</sup>
Пропен (пропилен)	$\text{C}_3\text{H}_6$	-185,2	-47,7	0,50525
Бутен-1 (бутилен-1)	$\text{C}_4\text{H}_8$	-185,3	-6,3	0,58825
Пентен-1 (амилен)	$\text{C}_5\text{H}_{10}$	-165,1	30,0	0,649520
Гексен-1	$\text{C}_6\text{H}_{12}$	-139,8	63,5	0,668525
Гептен-1	$\text{C}_7\text{H}_{14}$	-118,9	94,0	0,697020
Октен-1 (каприлен)	$\text{C}_8\text{H}_{16}$	-101,7	121,3	0,714920

\*Верхний индекс означает давление в мм рт. ст., при котором измерена температура кипения, если давление отличалось от нормального (760 мм рт. ст.).

ная пара  $\pi$ -связи образует достаточно рассеянное облако, относительно удаленное от атомных ядер, вследствие чего оно подвижно и чувствительно к влиянию других атомов.  $\pi$ -Облако смещается к одному из двух атомов углерода, которым оно принадлежит, под влиянием заместителей в молекуле алкена или под действием атакующей молекулы. Это приводит к высокой химической активности алкенов по сравнению с алканами. Смесь газообразных алканов не реагирует с бромной водой (желтая окраска), но при наличии примеси алкенов происходит ее обесцвечивание — молекула брома присоединяется по двойной связи. Эта проба используется для обнаружения алкенов в различных смесях газов.

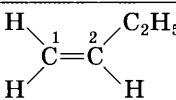
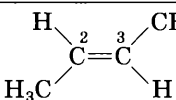
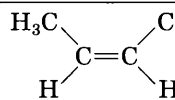
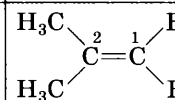
**Задание 3.8.**

Сравните по таблицам 3.2 и 3.5 физические свойства алканов и алкенов. Какие обнаруживаются тенденции?

У алкенов имеются дополнительные виды изомерии, отсутствующие у алканов: изомерия положения двойной связи и пространственная *цис-транс*-изомерия. Изомерия положения двойной связи появляется у бутена  $\text{C}_4\text{H}_8$ . Эта двойная связь может находиться между концевым и следующим за ним атомами углерода (бутен-1) или в середине молекулы между атомами  $^2\text{C}$  и  $^3\text{C}$  — тогда это бутен-2 (табл. 3.6.). У последнего изомера появляется также *цис-транс*-изомерия, что обусловлено плоскостным положением четырех заместителей вокруг атомов  $^2\text{C}=\text{C}^3$ . В свою очередь это объясняется отсутствием взаимных поворотов у фрагментов молекулы, между которыми имеется двойная связь.

Таблица 3.6

## Физические свойства изомеров бутена

Название	Бутен-1	<i>транс</i> -Бутен-2	<i>цис</i> -Бутен-2	Изобутен
Формула				
$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	-185,3	-105,5	-138,9	-140,7
$t_{кип}, ^\circ\text{C}$	-6,3	0,88	3,7	-7,06
$d, \text{г/см}^3$	0,588	0,599	0,616	0,589
$\Delta H_{обр}^\circ, \text{кДж/моль}$	-0,1	11,4	7,1	16,9

Если с атомами  $^2\text{C}$  и  $^3\text{C}$  связаны две пары разных заместителей, то при диагональном расположении заместителей каждой пары получается *транс*-изомер, а при смежном расположении — *цис*-изомер. У бутена имеется также структурный изомер с разветвленным углеродным скелетом. Физические свойства всех изомеров бутена представлены в табл. 3.6.

**Задание 3.9.**

Все алкены имеют одинаковый элементный состав — как по массе (85,63 % углерода и 14,37 % водорода), так и по отношению числа атомов  $n(\text{C}):n(\text{H}) = 1:2$ . Можно ли считать, что каждый алкен является изомером по отношению к другим алкенам?

**Задание 3.10.**

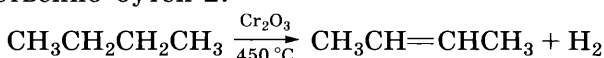
Возможны ли пространственные изомеры при наличии трех и четырех разных заместителей у двух связанных между собой  $sp^2$ -атомов углерода? Придумайте пример и напишите структурные формулы изомеров.

**Задание 3.11.**

Напишите структурные формулы изомеров пентена.

**Получение алкенов**

Выше уже было сказано, что алканы могут превращаться в непредельные соединения. Это происходит в результате отнятия водорода (дегидрирования) и крекинга. Дегидрирование бутана дает преимущественно бутен-2:





## Химические свойства алкенов

Алкены могут как разлагаться при высокой температуре вплоть до простых веществ, так и полимеризоваться, превращаясь в высокомолекулярные вещества.

Под действием веществ-инициаторов происходит разрыв  $\pi$ -связи и молекулы алкена соединяются друг с другом в длинные цепи полимера. Полимерные алкены (полиэтилен, полипропилен) можно встретить в повседневной жизни в виде прозрачных и матовых пленок или полупрозрачных изделий в массе.

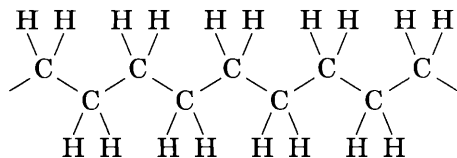
Существует два основных варианта промышленных процессов полимеризации этилена, в обоих случаях реакцию проводят при повышенном давлении и температуре, в присутствии катализатора.

Полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) производится при высоком давлении от 1000 до 3000 атм и температуре от 150 до 275 °С; инициатором полимеризации служит кислород. Молярная масса ПЭНД составляет в среднем 600 000 Да. Полиэтилен низкой плотности используется в основном в производстве пищевых, технических, сельскохозяйственных пленок и для изоляции трубопроводов.

Полиэтилен высокой плотности (ПЭВП) получают при давлении от 30 до 40 атм и температуре от 85 до 180 °С в присутствии особых катализаторов Циглера–Натта. Это смеси  $TiCl_4$  и алюминийорганических соединений  $AlR_xCl_{3-x}$ , где R — алкил. Полиэтилен, получаемый при каталитической полимеризации, обладает лучшими механическими свойствами, но быстрее стареет, т. е. разрушается под действием света и других факторов. Его молекулярная масса находится в пределах 200 000–400 000 Да. ПЭВП находит применение в производстве труб и деталей трубопроводов, а также контейнеров для пищевых продуктов, автомобильных и бытовых химикатов и т. п. Кроме того, из ПЭВП изготавливают различные товары бытового назначения — от посуды до конструкций на игровых площадках.

Производство полиэтилена началось около 1955 г. Этот материал существенно повлиял на быт, так как из него стали изготавливать упаковочные пакеты вместо бумажных.

Полиэтилен состоит из очень длинных молекул:



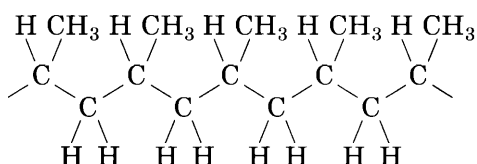
По структуре это предельный углеводород, но на концах молекул могут находиться атомы кислорода. При большой молекулярной

массе доля концевых групп очень мала и установить их природу трудно.

### Задание 3.13.

Сколько молекул этилена вошло в состав одной молекулы полиэтилена с  $M = 28\,000$  Да?

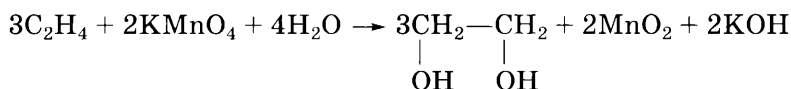
Из полимеров других алкенов наиболее важен полипропилен. Из него получается более жесткая и менее прозрачная пленка, чем из полиэтилена. Полимеризацию пропилена проводят с катализатором Циглера–Натта. Получаемый полимер имеет правильную *изотактическую* структуру



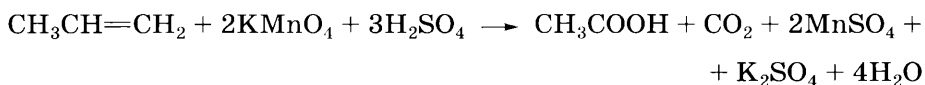
При полимеризации под высоким давлением получается *атактический* полипропилен со случайным расположением радикалов  $\text{CH}_3$ . Структура полипропилена влияет на его характеристики. Например, температура плавления изотактического полипропилена составляет  $160\text{--}170^\circ\text{C}$ , в то время как у атактического — около  $80^\circ\text{C}$ .

### Реакции окисления и восстановления

Алкены в обычных условиях окисляются по двойной связи при контакте с растворами перманганата калия и других окислителей. В слабо щелочной среде образуются *гликоли*, т. е. *двухатомные спирты*:



В кислой среде при нагревании алкены окисляются с полным разрывом молекулы по двойной связи:

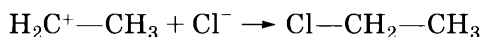
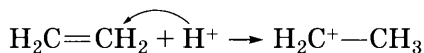


### Задание 3.14.

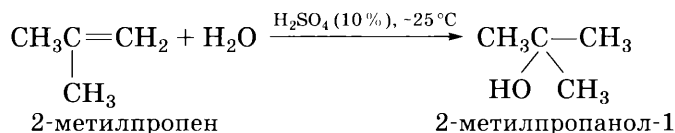
Напишите уравнения реакций окисления бутена-1 и бутена-2 перманганатом калия в кислой среде.



присоединяется ион галогена:

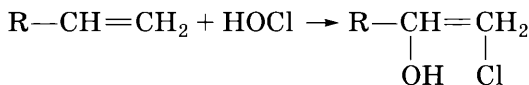
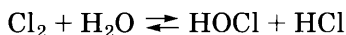


В случае присоединения воды протонов оказывается мало (вода — слабый электролит), и реакция идет в присутствии кислоты как источника протонов. В качестве примера проведем присоединение к разветвленному алкену:



Этот пример показывает, что присоединение молекул типа НХ к разветвленным гомологам этилена идет по правилу Марковникова (см. разд. 2.4).

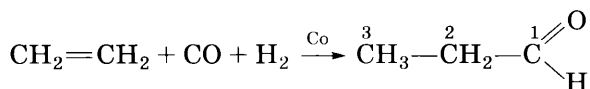
Галогены могут вступать в реакции с алкенами в водной среде. В этом случае присоединение выглядит так, что в реакцию с алкеном вступает не галоген, а продукт его взаимодействия с водой — гипохлористая (монооксохлорная) кислота НСlО:



Порядок присоединения здесь определяется тем, что хлор менее электроотрицателен, чем кислород, и ведет себя как электрофильная группа, подобно водороду. Вещества с гидроксигруппой и хлором в вицинальном положении называются хлоргидринами. Эти соединения широко используются в органическом синтезе.

### Оксосинтез

Важное промышленное значение имеют реакции алкенов с оксидом углерода(II) и водородом, называемые *оксосинтезом*. Они проводятся при повышенной температуре под давлением более 100 атм. Катализатором служит металлический кобальт, который присоединяет молекулы СО, далее реагирующие с углеводородом. В этой реакции к алкену присоединяется молекула СО с удлинением углеродной цепи, а молекула водорода гидрирует первый и третий атомы углерода. Продуктом реакции является альдегид, содержащий на один атом углерода больше, чем исходный алкен:



## Алкадиены

Перейдем к рассмотрению алкенов с двумя двойными связями. Такие углеводороды называют *алкадиенами*, а также более коротко — *диенами* — с общей формулой  $C_nH_{2n-2}$ . Существуют три основных гомологических ряда диеновых углеводородов (табл. 3.7).

Таблица 3.7

Гомологические ряды диеновых углеводородов

Гомологический ряд	Первый член ряда и гибридное состояние атомов углерода	Название первого члена ряда
Кумулированные диены, кумулены	$CH_2=C=CH_2$ $sp^2 \quad sp \quad sp^2$	Пропадиен, аллен
Сопряженные диены	$CH_2=CH-CH=CH_2$ $sp^2 \quad sp^2 \quad sp^2 \quad sp^2$	Бутадиен-1,3, дивинил
Несопряженные диены, диены с изолированными двойными связями	$CH_2=CH-CH_2-CH=CH_2$ $sp^2 \quad sp^2 \quad sp^3 \quad sp^2 \quad sp^2$	Пентадиен-1,4

### Задание 3.15.

Обратите внимание на гибридные состояния атомов углерода в диенах разных рядов, приведенных в табл. 3.7.

Первым членом ряда кумулированных диенов является аллен. Структура аллена термодинамически не очень устойчива. Под действием как кислот, так и щелочей аллен превращается в изомерный ему пропин  $HC\equiv C-CH_3$  с выделением энергии. Кумулены широко используются в органическом синтезе.

В несопряженных диенах двойные связи изолированы и не оказывают влияния друг на друга. Поэтому несопряженные диены имеют обычные свойства алкенов. Для них характерны те же реакции присоединения по двойным связям и реакции окисления.

Наибольшее практическое значение имеют сопряженные диеновые углеводороды; они обычно и подразумеваются под понятием «диены». Среди диенов особенно важны бутадиен-1,3 и изопрен (2-метилбутадиен-1,3) как мономеры, полимеризующиеся с образованием каучуков. Сопряженные диены могут быть и циклическими соединениями, чаще всего с пятичленным или шестичленным циклом:

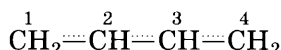


циклопентадиен-1,3



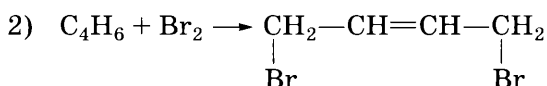
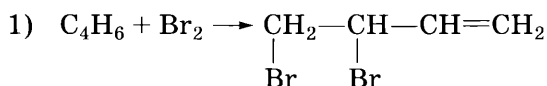
циклогексадиен-1,3

В сопряженных диенах имеются четыре расположенных подряд атома углерода в состоянии  $sp^2$ -гибридизации. Эти четыре атома находятся в одной плоскости на зигзагообразной линии, а их негибридные  $p$ -орбитали ориентированы перпендикулярно этой плоскости (см. рис. 2.7). Поэтому все соседние  $p$ -орбитали перекрываются. Таким образом, электронные облака  $\pi$ -связей находятся не только между  $^1C$ - и  $^2C$ - и  $^3C$ - и  $^4C$ -атомами углерода, но и между  $^2C$ - и  $^3C$ -атомами. Описанная *делокализация*  $\pi$ -электронов приводит к кратности связи, являющейся промежуточной между одинарной и двойной:

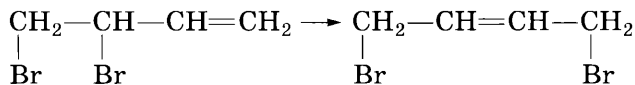


Такие связи называются *сопряженными*. Связь между вторым и третьим атомами углерода оказывается короче обычной одинарной связи, что является доказательством ее увеличенной кратности. Выше было отмечено, что бутадиен присоединяет молекулу брома таким образом, что два атома брома образуют связи с атомами углерода в положении 1 и 4, чем подтверждается отсутствие в молекуле бутадиена обычных двойных связей.

При более детальном изучении реакции бутадиена с бромом оказалось, что одновременно идут две реакции:



При температуре  $-80^\circ\text{C}$  образуется преимущественно продукт реакции (1), а при  $40^\circ\text{C}$  преобладает продукт реакции (2). Оказалось также, что продукт реакции (2) более устойчив, и постепенно идет превращение:



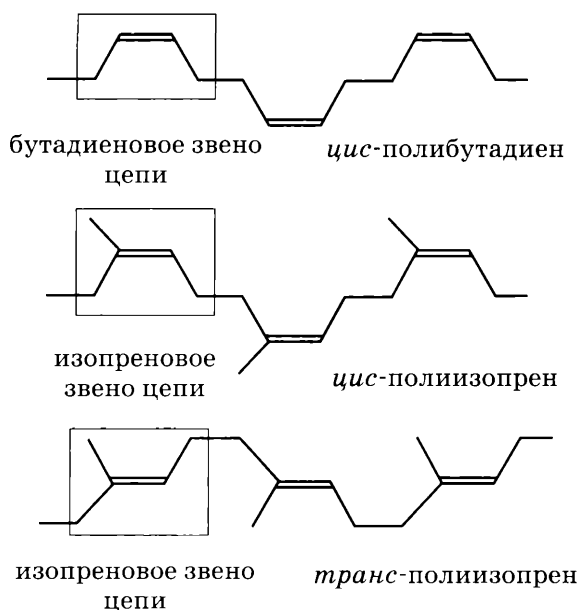
Из приведенных данных следует, что при низкой температуре бутадиен-1,3 и другие сопряженные диены ведут себя преимущественно как соединения с двумя двойными связями, а при повышенной температуре — как соединения с сопряженными связями.

### Задание 3.16.

Напишите продукты последовательного присоединения хлора и брома к изопрену при повышенной температуре.

Для сопряженных диенов характерна важная для органического синтеза реакция Дильса–Альдера, или реакция диенового синтеза,

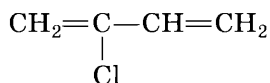




**Рис. 3.5.** Фрагменты молекул некоторых каучуков

Молекулы каучуков по своему строению относятся к несопряженным полиенам, т. е. углеводородам с большим числом двойных связей. Это гибкие молекулы, способные как растягиваться, так и сворачиваться в клубки. Наилучшими свойствами обладают *цис*-бутадиеновый и *цис*-изопреновый (природный) каучуки. Их структура показана на рис. 3.5. В природе встречается также *транс*-полиизопрен (гуттаперча). На приведенных формулах каучуков вокруг связей, изображенных пунктиром, возможно внутреннее вращение. Каучуки, в молекулах которых при двойных связях имеется как *цис*-, так и *транс*-конфигурация, называются *нерегулярными*. По свойствам они уступают регулярным каучукам.

Есть и другие разновидности каучуков. Хлорпроизводное бутадиена хлоропрен (2-хлорбутадиен-1,3)



при полимеризации образует хлорпреновый каучук.

### **Задание 3.17.**

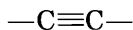
Напишите уравнение полимеризации хлоропрена с получением *цис*-хлорпренового каучука.

Из каучуков производится резина, практическое применение которой необычайно широко. Наибольшее количество ее идет на изготовление автомобильных покрышек. Для получения резины каучук смешивают с серой и нагревают. Атомы серы присоединяются по двойным связям, создавая между молекулами каучука множество мостиков — так называемые *поперечные шивки*. Образуется пространственная сетка связей, объединяющая, или сшивающая, все молекулы каучука практически в одну молекулу. В то время как каучук растворяется в углеводородах, резина способна только набухать, вбирая растворитель в пустые ячейки между участками углеводородных цепей и серными мостиками.

Изопрен как фрагмент молекул часто встречается в структурах природных соединений. Например, терпены, входящие в состав эфирных масел, состоят из связанных между собой изопреновых звеньев. Витамин А и холестерин также содержат фрагменты изопрена.

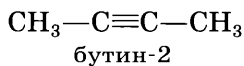
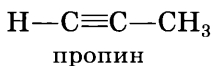
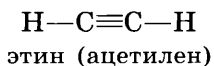
### 3.4. Алкины

Углеводороды, в которых имеется тройная связь между атомами углерода,



составляют гомологический ряд *алкинов*.

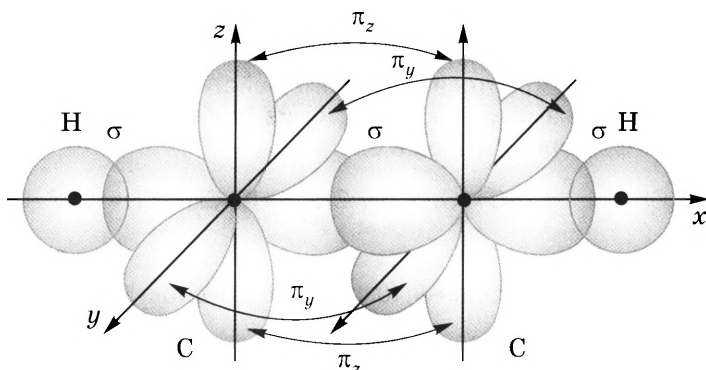
Общая формула этого ряда  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$  такая же, как для гомологического ряда диенов. Первым членом ряда является ацетилен  $\text{C}_2\text{H}_2$ , или, по систематической номенклатуре, этин. Название углеводорода этого ряда состоит из того же корня, что и у алкана с такой же длиной цепи, с добавлением суффикса *-ин*. Следующие члены ряда — пропин  $\text{C}_3\text{H}_4$ , бутин  $\text{C}_4\text{H}_6$ , пентин  $\text{C}_5\text{H}_8$  и т. д.



Подобно алкенам и диенам, это тоже ненасыщенные углеводороды, но в данном ряду атомы углерода, связанные тройной связью, находятся в состоянии *sp*-гибридизации. Их гибридные орбитали направлены в противоположные стороны под углом  $180^\circ$  (рис. 3.6) и создают линейную группировку, включающую водород или углеродные атомы радикалов.

#### Задание 3.18.

Рассмотрите схему перекрывания орбиталей в молекуле ацетилена (рис. 3.6). Какими орбиталями образованы  $\pi$ -связи между атомами углерода?



**Рис. 3.6.** Модель перекрывания атомных орбиталей в молекуле ацетилена

В табл. 3.8 приведены физические свойства первых членов гомологического ряда алкинов с тройной связью на конце углеродной цепи. У алкинов возможна изомерия углеродного скелета и положения кратной связи. Пространственная *цис-транс*-изомерия им не свойственна.

Таблица 3.8

**Физические свойства алкинов**

Название, синонимы	Формула	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	$t_{кип}, ^\circ\text{C}$	$d, \text{г/см}^3$
Этин (ацетилен)	$\text{C}_2\text{H}_2$	-81,5	-84,7	0,37725
Пропин (метилацетилен)	$\text{C}_3\text{H}_4$	-103,1	-23,2	0,60725
Бутин-1 (этилацетилен)	$\text{C}_4\text{H}_6$	-125,7	8,1	0,67830
Пентин-1	$\text{C}_5\text{H}_8$	-106,2	39,9	0,690120
Гексин-1 (бутилацетилен)	$\text{C}_6\text{H}_{10}$	-132,1	71,3	0,715525
Гептин-1	$\text{C}_7\text{H}_{12}$	-81	99,7	0,732820
Октин-1 (гексилацетилен)	$\text{C}_8\text{H}_{14}$	-79,3	126,3	0,746120
Нонин-1 (гептилацетилен)	$\text{C}_9\text{H}_{16}$	-50	150,8	0,765820

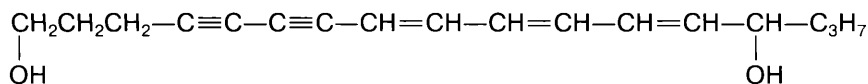
**Задание 3.19.**

Напишите структурные формулы пропина и бутина. Имеют ли они изомеры?

**Задание 3.20.**

Напишите структурные формулы всех возможных изомеров  $\text{C}_5\text{H}_8$ , имеющих тройную связь.

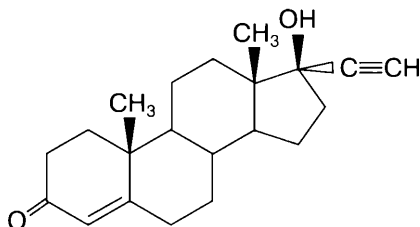
Сложные органические соединения с тройными связями  $C\equiv C$  имеются в живой природе. Из корневищ зонтичного растения *Вёх ядовитый* выделено три носителя ядовитого действия, содержащие тройные связи между атомами углерода. Одно из них — цикутотоксин — имеет следующую формулу и название:



гептадекатриен-8,10,12-диин-4,6-диол-1,14

Состав и строение этого соединения расшифрованы, но как оно образуется в корнях, через какие стадии, на каких матрицах, зачем в нем кратные связи, пока неизвестно.

Радикал этинил  $-C\equiv CH$  содержится и в некоторых лекарственных средствах. Приведем формулу *прегнина*, являющегося стероидным производным и назначаемым при некоторых заболеваниях:



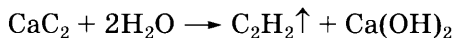
Тройная связь в алкенах характеризуется энергией  $E_{\text{св}} = 828 \text{ кДж} \times \text{моль}^{-1}$ . Это на 222 кДж/моль больше, чем энергия двойной связи в алкенах. Расстояние  $C=C$  уменьшается до 120 пм.

Прочность тройной связи между атомами углерода в ацетилене не имеет непосредственной взаимосвязи с устойчивостью вещества. Ацетилен представляет собой неустойчивый углеводород, взрывающийся при сильном повышении давления. Продуктами взрыва являются мелко раздробленный графит и метан. Поэтому в баллонах ацетилен хранят и перевозят не в виде сжатого газа, а в растворителе ацетоне под давлением всего 10 атм. Неустойчивость ацетилена как вещества объясняется избыточным числом  $\pi$ -связей. Образование  $\pi$ -связи характеризуется выигрышем энергии, приблизительно на 150 кДж/моль меньшим, чем образование  $\sigma$ -связи. В ацетилене каждый атом углерода связан со вторым атомом углерода одной  $\sigma$ - и двумя  $\pi$ -связями. В графите углерод образует по три  $\sigma$ -связи и по одной  $\pi$ -связи на каждый атом. Преобразование  $\pi$ -связей в  $\sigma$ -связи ведет к мощному выделению энергии, поэтому ацетилен чрезвычайно взрывоопасен.

С неустойчивостью ацетилена связано большое выделение энергии при его сгорании. Температура пламени достигает 3150 °С. Этого достаточно для резки и сварки стали.

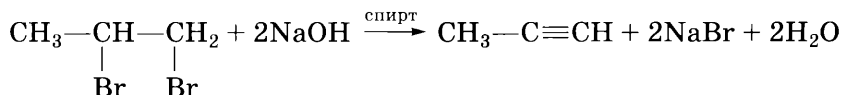
### Получение алкинов

Самая известная реакция образования ацетилена — это гидролиз карбида кальция:



Другой практически важный способ получения ацетилена основан на быстром нагревании метана до 1500–1600 °С. При этом метан разлагается и одновременно образуется до 15 % ацетилена. Смесь газов быстро охлаждают. Ацетилен отделяют растворением в воде под давлением. Объемный коэффициент растворимости ацетилена больше, чем у других углеводородов:  $K_V = 1,15$  (при 15 °С). Для сравнения, растворимость метана  $K_V = 0,05$ .

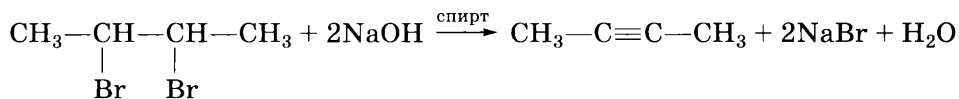
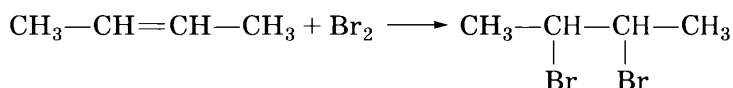
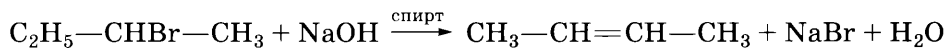
Алкины образуются при *двойном элиминировании* дигалогенпроизводных:



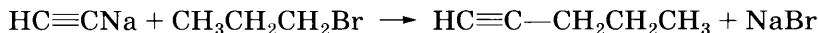
#### Пример 3.6.

Как получить бутин-2 из бутена-1 в 4-й стадии?

*Решение.*  $\text{C}_2\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{HBr} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5-\text{CHBr}-\text{CH}_3$



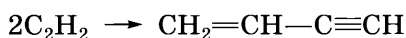
Используя ацетиленид натрия, можно получать гомологи ацетилена по реакции с первичными бром- или йодалканами:



### Химические свойства алкинов

Выше было сказано о способности ацетилена разлагаться со взрывом. Молекулы ацетилена могут также соединяться между собой.

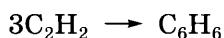
В присутствии  $\text{CuCl}$  происходит димеризация с образованием винил-ацетилена:



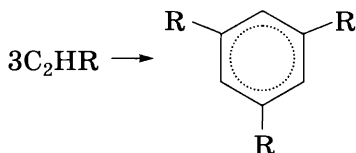
### Задание 3.21.

Назовите вирилацилелен по систематической номенклатуре.

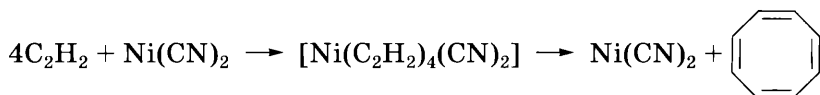
При пропускании над нагретым углем ацетилелен тримеризуется, образуя бензол:



Если для проведения реакции берется гомолог ацетилелена с одним углеводородным радикалом  $\text{R}$ , то образуется симметрично замещенный бензол:

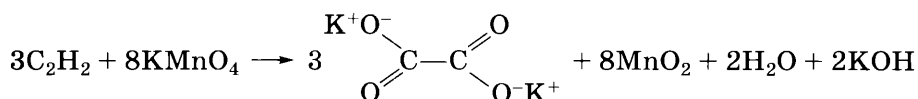


Четыре молекулы ацетилелена могут образовать комплекс с цианидом никеля. В составе комплекса эти молекулы соединяются в циклическую молекулу циклооктатетраена  $\text{C}_8\text{H}_8$ :



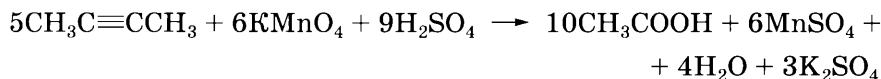
Подобно алкенам, алкины достаточно легко окисляются сильными окислителями, при этом происходит разрыв углеводородной цепи по месту тройной связи.

Особым случаем является окисление ацетилелена. В кислой среде ацетилелен окисляется до углекислого газа, через промежуточную стадию получения щавелевой кислоты. Однако в нейтральной или в слабо щелочной среде окисление останавливается на оксалате, соли щавелевой кислоты, т. е. протекает с сохранением углеводородного скелета:

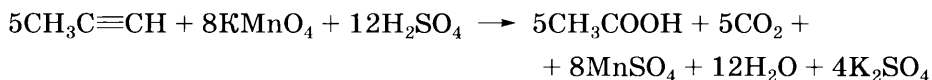


Окисление алкинов с тройной связью при вторичном атоме углерода перманганатом калия в кислой среде приводит к полному

разрыву тройной связи с образованием органических кислот. Для симметричной молекулы бутина-2 продуктом окисления является уксусная кислота:



Алкины с концевой группой  $-\text{C}\equiv\text{CH}$  взаимодействуют с окислителями с образованием углекислого газа и карбоновой кислоты с длиной молекулы на один атом углерода меньше, чем исходный алкин:

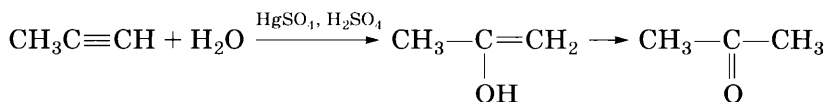


В слабощелочной среде в результате окисления образуются соли соответствующих карбоновых кислот.

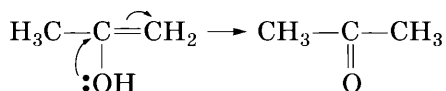
### Задание 3.22.

Составьте уравнение реакции окисления бутина-2 перманганатом калия в слабощелочной среде.

Несмотря на большую ненасыщенность молекул, реакции электрофильного присоединения у алкинов идут труднее, т. е. медленнее, чем у алкенов. Алкины последовательно присоединяют две молекулы галогена. Присоединение галогеноводородов и воды идет по правилу Марковникова. Для присоединения воды необходим катализатор — сульфат ртути в кислой среде. Эту реакцию также называют гидратацией алкинов по Кучерову:

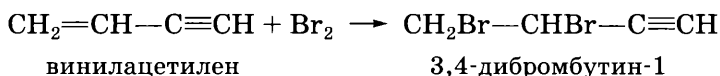


Гидроксигруппа, связанная с углеродом в состоянии  $sp^2$ -гибридизации, неустойчива. Электронная пара смещается от кислорода к ближайшему атому углерода, а протон переходит к следующему атому углерода:



Таким образом, конечным продуктом реакции пропина с водой оказывается оксосоединение — ацетон.

Используя пониженную активность тройной связи алкинов, можно провести реакцию присоединения галогена по двойной связи, не затрагивая тройную:



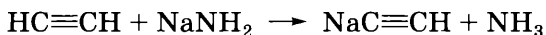
### Реакции замещения водорода

При рассмотрении свойств углеводородов алканов  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$  и алкенов  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  не было никакого упоминания о кислотных свойствах этих водородных соединений. Полярность связей  $\text{C}-\text{H}$  в них настолько мала, что отщепление и перенос протона  $p^+$  от алканов и алкенов к другим молекулам не происходит. Но алкины, содержащие атомы углерода в состоянии *sp*-гибридизации, характеризуются повышенной электроотрицательностью и начинают проявлять очень слабые кислотные свойства.

По силе кислотных свойств ацетилен занимает промежуточное положение между водой и аммиаком, т. е. слабее, чем вода, но сильнее, чем аммиак.

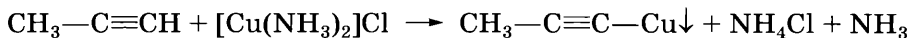
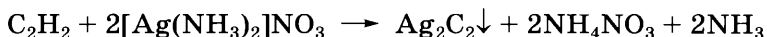
Проявление кислотных свойств возможно у ацетилена и у его гомологов, в которых тройная связь находится у концевого атома углерода, что соответствует общей формуле  $\text{R}-\text{C}\equiv\text{CH}$ . У алкинов типа  $\text{R}_1-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}_2$  атомов водорода при группе  $\text{C}\equiv\text{C}$  нет, и вопрос о кислотности отпадает.

В среде жидкого аммиака ацетилен реагирует с амидом натрия  $\text{NaNH}_2$ , образуя ацетиленид натрия:



Этой реакцией и подтверждается, что ацетилен более сильная кислота, чем аммиак.

С солями тяжелых металлов алкины реагируют даже в водных растворах, так как образующиеся соли крайне мало растворимы в воде и не гидролизуются. В случае ацетилена продукты называют ацетиленидами:

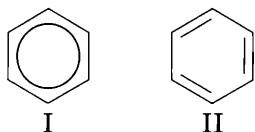


Образование красно-бурого осадка в последней реакции используется для идентификации алкинов с концевой тройной связью.

Ацетилениды щелочных и щелочноземельных металлов полностью гидролизуются. Примером такой реакции является уже рассмотренный в этой главе гидролиз карбида (ацетиленида) кальция.

### 3.5. Арены, или ароматические углеводороды

Среди разновидностей углеводородов особое место занимают арены как по своей многочисленности, так и по прочности циклической углеводородной структуры с сопряженным  $\pi$ -электронным облаком, состоящим из шести электронов. Все атомы углерода в цикле  $C_6$  аренов лежат в одной плоскости, и формально цикл содержит три сопряженные двойные связи. Предпочтительно его представление в виде графической формулы I, которая отражает сопряжение, но иногда целесообразно изобразить кратные связи, как в формуле II.



Такой цикл  $C_6$  входит в состав не только ароматических углеводородов, но и огромного количества их производных, содержащих галогены, кислород, азот, серу, хром, железо и другие элементы. Первым членом гомологического ряда аренов является бензол  $C_6H_6$ . При замещении от одного до шести атомов водорода в бензоле на предельные углеводородные радикалы получают гомологи бензола общей формулы  $C_nH_{2n-6}$ .

Арены издавна называют *ароматическими* углеводородами, так как они содержатся в некоторых растительных маслах и бальзамах, обладающих приятным запахом. В настоящее время чаще употребляется термин «ароматичность», под которым подразумевается совокупность специфических свойств не только углеводородов с сопряженным циклом  $C_6$ , но и любых других циклических соединений, содержащих в циклах в сумме  $4n + 2$   $\pi$ -электронов на негибридных  $2p$ -орбиталях атомов углерода. В приведенном выражении  $n$  — целое число от единицы и больше. В молекуле бензола на негибридных орбиталях 6  $\pi$ -электронов, откуда получаем для нее  $n = 1$ . Таким образом, эта молекула удовлетворяет условию ароматичности.

В табл. 3.9 представлены данные о практически важных гомологах бензола и некоторых ароматических соединениях.

Таблица 3.9

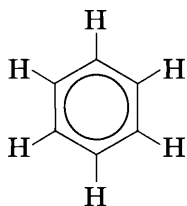
#### Физические свойства некоторых ароматических соединений

Название, синонимы	Формула	$t_{пл}, ^\circ C$	$t_{кип}, ^\circ C$	$d, г/см^3$
Бензол, [6]аннулен	$C_6H_6$	5,38	80,1	0,8765 <sup>20</sup>
Толуол, метилбензол	$C_7H_8$	-94,9	110,6	0,8623 <sup>20</sup>
<i>o</i> -Ксилол, 1,2-диметилбензол	$C_8H_{10}$	-25,2	144,5	0,8755 <sup>10</sup>
<i>m</i> -Ксилол, 1,3-диметилбензол	$C_8H_{10}$	-47,8	138,1	0,8596 <sup>25</sup>

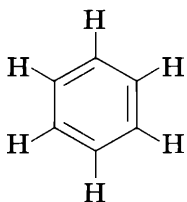
Окончание табл. 3.9

Название, синонимы	Формула	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	$t_{кип}, ^\circ\text{C}$	$d, \text{г/см}^3$
<i>n</i> -Ксилол, 1,4-диметилбензол	$\text{C}_8\text{H}_{10}$	13,3	138,1	0,8566 <sup>25</sup>
Кумол, изопропилбензол	$\text{C}_9\text{H}_{12}$	-96,01	152,4	0,8640 <sup>25</sup>
Стирол, винилбензол	$\text{C}_8\text{H}_8$	-30,6	145,3	0,9016 <sup>25</sup>
Бифенил, дифенил	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}$	68,9	255,2	1,04 <sup>20</sup>
Мезитилен, 1,3,5-триметилбензол	$\text{C}_9\text{H}_{12}$	-44,59	164,7	0,8615 <sup>25</sup>
Нафталин	$\text{C}_{10}\text{H}_8$	80,3	218,0	1,0253 <sup>20</sup>
Антрацен	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}$	216	341,3	1,26 <sup>25</sup>
Фенантрен	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}$	99,0	338,4	0,98 <sup>4</sup>
Трифенилметан	$\text{C}_{19}\text{H}_{16}$	92,0	359	1,014 <sup>99</sup>
Азулен	$\text{C}_{10}\text{H}_8$	99,0	249	—
Ферроцен	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Fe}$	17,5	249	—

В бензольном цикле атомы углерода находятся в состоянии  $sp^2$ -гибридизации. Три гибридными орбитальями каждый атом углерода связан с двумя другими атомами в цикле и одним атомом водорода. Шесть электронов на негибридных  $p$ -орбиталях формально образуют три сопряженные  $\pi$ -связи. Обычно бензол изображают структурной формулой:

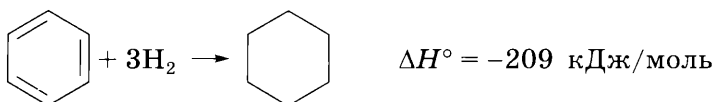
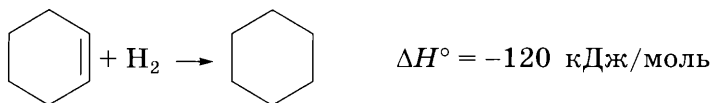


В XIX в. химики долгое время не могли представить себе структуру бензола, чтобы она согласовывалась с валентностью углерода, равной четырем. Наконец А. Кекуле в 1865 г. понял, как должна выглядеть структура бензола, и предложил формулу, которая объяснила его строение и свойства:



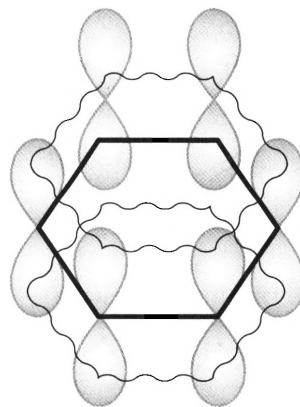
Оставался, однако, тревожащий химиков момент. Бензол со своими тремя двойными связями с непонятным трудом вступал в ре-

акции присоединения, но при этом легко шли реакции замещения водорода без нарушения двойных связей. Энергетика бензола подтверждает, но не объясняет устойчивость его  $\pi$ -связей. Рассмотрим имеющиеся данные. Известны теплоты реакций гидрирования циклогексена и бензола:

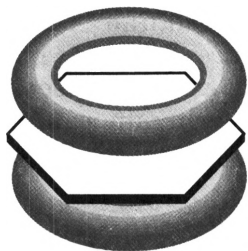


Естественно считать, что присоединение трех молекул водорода к бензолу должно было бы сопровождаться в три раза большим выделением энергии, чем в случае гидрирования циклогексена, т. е. равным примерно  $120 \cdot 3 = 360$  кДж. Фактически выделяется только 209 кДж. Следовательно, молекулы бензола обладают меньшим запасом энергии, чем должно было бы оказаться при наличии обычных  $\pi$ -связей. Эту разницу считают результатом сопряжения трех  $\pi$ -связей в циклической системе бензола. Под сопряжением, как и в случае сопряженных диенов, подразумевается возможность перекрывания и взаимодействия всех негибридных  $p$ -орбиталей атома углерода с такими же орбиталями соседних атомов. Однако в случае бензола таких электронов шесть, и сопряжение идет по всему циклу, замыкаясь в круг (рис. 3.7). Это состояние электронов изображают кружком внутри шестичленного цикла, как показано на формуле I на с. 107.

Можно добавить, что связи между всеми соседними атомами углерода равноценны. Все расстояния С—С составляют 139 пм, что меньше среднего арифметического 143,5 пм из длин одинарной (154 пм) и двойной (133 пм) связей атомов углерода. Это также указывает на дополнительную стабилизацию бензольного кольца за счет сопряжения  $\pi$ -связей. Состояние электронов в ароматических соединениях было рассчитано квантово-механическими методами, результаты которых согласуются с наблюдаемыми свойствами ароматических электронных систем. Они приводят к представлению о тороидальных облаках  $\pi$ -электронов, между которыми оказывается плоский



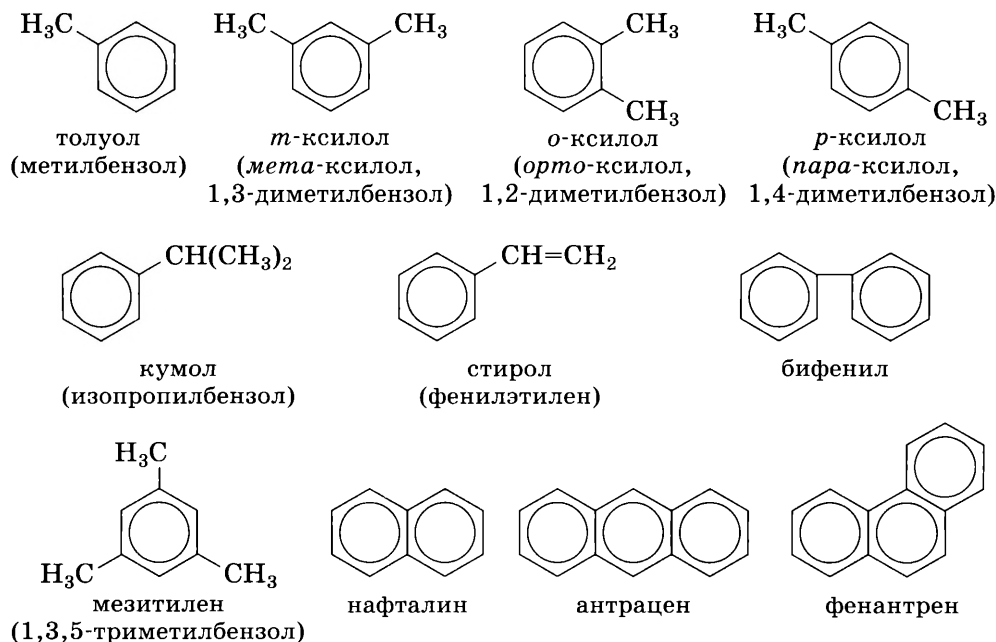
**Рис. 3.7.** Круговое перекрывание  $p$ -электронных облаков в ароматическом цикле



**Рис. 3.8.** Результат перекрытия  $p$ -электронных облаков: тороидальные  $\pi$ -облака в бензоле

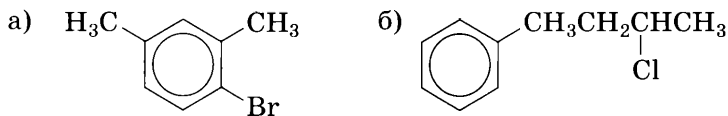
бензольный цикл (рис. 3.8). В замещенных производных бензола эти облака подвергаются определенным искажениям, влияющим на свойства тех или иных молекул.

К аренам и вообще к ароматическим системам относится бензол, его гомологи и ряд других веществ с бензольными циклами. Аренам свойственна особая разновидность изомерии положения заместителей. Бензол с одним заместителем таких изомеров иметь не может. Для сравнения укажем, что в обычной цепочке из шести атомов углерода заместитель имеет два разных положения. При двух заместителях в цикле, например, групп  $\text{CH}_3$  в ксилолах, возникают три варианта их размещения. Из формул ксилолов видно, что положение двух заместителей у соседних атомов углерода обозначается приставкой *орто*-, через один атом углерода — *мета*-, по диаметру кольца — *пара*-. При составлении систематических названий аренов и их производных бензол рассматривается в качестве родоначальной структуры. Атомы углерода в кольце нумеруются от старшего заместителя в направлении ближайшего второго заместителя. Следует обратить внимание на названия ароматических радикалов:  $\text{C}_6\text{H}_5$ —фенил,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ —бензил. Многие производные бензола имеют широко распространенные тривиальные названия.



**Пример 3.7.**

Составьте названия следующих веществ по систематической номенклатуре:

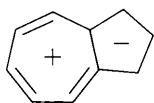


*Решение:*

а) 1-бром-2,4-диметилбензол;

б) 2-хлор-4-фенилбутан (в данном случае, когда в радикале содержится свой заместитель, бензольный радикал фенил удобнее рассматривать тоже как заместитель).

Как уже упоминалось, ароматичностью могут обладать не только вещества, имеющие в своем составе бензольные кольца, но и ряд других структур, в которых выполняется критерий ароматичности  $4n + 2$ . Возьмем два примера:



азулен



циклопентадиенид-ион

Азулен  $C_{10}H_8$  состоит из семи- и пятичленных циклов, соединенных по ребру. Это соединение необычного для углеводородов глубокого синего цвета, вдобавок кристаллическое и к тому же сильно полярное. За счет переноса электрона от большего цикла к меньшему в обоих циклах создается ароматический набор из шести электронов. При переносе электрона возникает ароматическое сопряжение, но все же перенос не может быть полным, так как одновременно действует противоположная сила электростатического притяжения зарядов, не позволяющая электрону полностью перейти в пятичленный цикл.

Циклопентадиенил-анион  $C_5H_5^-$  существует в составе более сложных соединений, из которых самым известным является ферроцен  $Fe(C_5H_5)_2$ . Это очень устойчивое вещество оранжевого цвета. Оно может образовываться самопроизвольно в железных трубопроводах при прохождении по ним углеводородных смесей. Ферроцен проявляет неперенное для ароматических соединений свойство — способность к замещению атомов водорода разными органическими и неорганическими группами. Соединения типа ферроцена называют *сэндвичевыми* структурами.

### Пример 3.7.

Является ли циклооктатетраен ароматическим соединением?

*Решение.* Это вещество,  $C_8H_8$ , имеет 8 электронов на  $\pi$ -орбиталях. Проверим, удовлетворяет ли оно формуле ароматичности:  $4n + 2$  приравняем числу электронов,  $4n + 2 = 8$ , откуда получаем дробное значение  $n = 1,5$ . Циклооктатетраен не удовлетворяет формуле ароматичности, поэтому ароматическим веществом не является.

Подводя некоторый итог, можно сказать, что ароматичность означает:

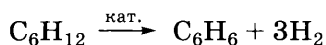
- наличие в молекуле плоского цикла из атомов углерода;
- наличие сопряженной  $\pi$ -электронной системы, значительно понижающей энергию молекулы относительно близкой по составу, но несопряженной системы;
- число электронов в сопряженной системе, равное  $4n + 2$  (где  $n$  — целое число);
- трудное протекание реакций присоединения и легкое протекание многочисленных реакций электрофильного замещения,  $S_E$ .

Бензол и многие другие арены токсичны и нередко проявляют канцерогенное действие. Особенно опасны конденсированные арены, т. е. соединения, состоящие из нескольких циклов, например антрацен. Промежуточными продуктами превращения таких аренов в организме являются эпоксиды, которые способствуют возникновению рака или являются предшественниками других канцерогенов.

## Получение аренов

Бензол, толуол и другие арены образуются при сухой перегонке (нагревании без доступа воздуха) каменного угля. В одном кубометре получаемого газа содержится приблизительно 30 г бензола и 10 г толуола.

Бензол получается из циклогексана дегидрированием на платиновом катализаторе:

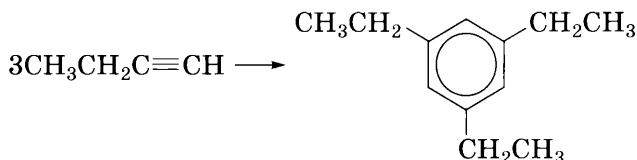


Бензол и его гомологи получают также дегидроциклизацией алканов, циклотримеризацией алкинов (см. выше) и разложением солей ароматических кислот.

**Пример 3.8.**

При нагревании бутин-1 в присутствии концентрированной серной кислоты происходит его циклотримеризация. Напишите уравнение реакции.

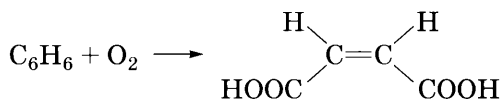
*Решение.*

**Задание 3.23.**

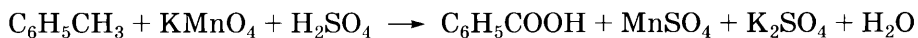
Выберите два вещества, которые можно использовать для получения бензола в одну стадию:  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$ ,  $\text{C}_7\text{H}_{16}$ . Напишите уравнение реакции.

**Химические свойства аренов**

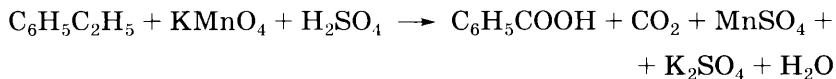
Бензол горит коптящим пламенем, так как повышенное относительное содержание углерода в молекуле способствует неполному сгоранию и образованию частиц сажи. При пропускании смеси паров бензола с кислородом над катализатором  $\text{V}_2\text{O}_5$  происходит окисление с образованием малеиновой кислоты:



В гомологах бензола происходит окисление углеводородных радикалов. Метил окисляется до карбоксильной группы по схеме:

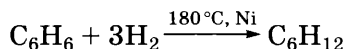


В радикалах, состоящих из нескольких атомов углерода, окисление сопровождается разрывом связи между атомами углерода и, независимо от длины углеводородного заместителя, образуется бензойная кислота:

**Задание 3.24.**

Расставьте коэффициенты в трех последних схемах окислительно-восстановительных реакций.

В смеси с избытком водорода бензол гидрируется до циклогексана:

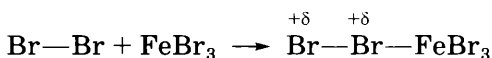


Другие реакции присоединения к бензолу идут труднее, чем присоединение по двойным связям у алкенов. Хлор реагирует с бензолом при воздействии ультрафиолетовых лучей с образованием 1,2,3,4,5,6-гексахлорциклогексана, или *гексахлорана*. Это белое кристаллическое вещество, осаждение которого из бензольного раствора хлора впервые наблюдал М. Фарадей в 1826 г. Гексахлоран — активный инсектицид, однако он имеет серьезный недостаток: разлагается очень медленно и надолго загрязняет почву. Применение его прекращено.

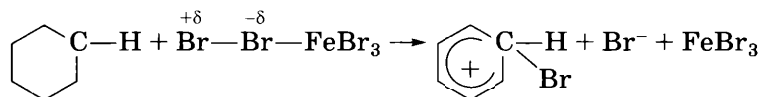
### Задание 3.25.

Напишите уравнение реакции хлорирования бензола.

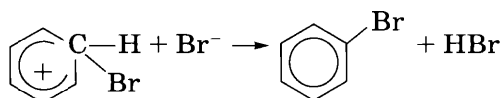
Наиболее важны реакции замещения водорода в бензоле и его производных, так как они ведут к получению множества разнообразных соединений, применяющихся в качестве красителей, лекарств, дезинфицирующих средств, химикатов для сельского хозяйства. Водород замещается на атом галогена в присутствии катализатора, обладающего свойствами кислоты Льюиса, т. е. акцептора электронной пары. При реакции бензола с бромом таким катализатором может служить  $\text{FeBr}_3$ . Вначале молекула брома поляризуется, присоединяясь к катализатору:



Затем частица  $\text{Br}^+$  переносится к бензолу. Связь создается электронной парой, входящей в сопряженную систему  $\pi$ -электронов бензола. При этом сопряженная система нарушается, и атом углерода, присоединивший бром, переходит в состояние  $sp^3$ -гибридизации (на схеме выделен один из атомов углерода в бензоле, на котором идет замещение):

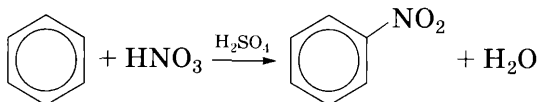
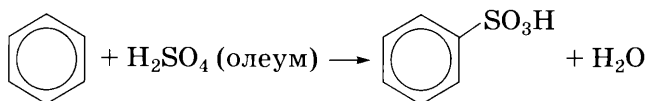


Далее протон  $\text{H}^+$  переносится к любой частице в среде (например,  $\text{Br}^-$ ), сопряженная  $\pi$ -электронная система восстанавливается, и образуется продукт замещения водорода на бром:



Очевидно, что реагент  $\text{Br}_2$  использует электронную пару ароматического кольца, поэтому реакция представляет собой электрофильное замещение  $S_E$ .

Практически важными реакциями бензола являются сульфирование и нитрование:

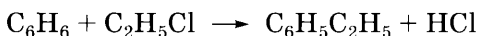


Серная кислота в последней реакции действует как катализатор, способствующий образованию электрофильных частиц  $\text{NO}_2^+$ . Продукты этих реакций — бензолсульфокислота и нитробензол.

### Задание 3.26.

Напишите реакцию бензолсульфокислоты с гидрокарбонатом натрия.

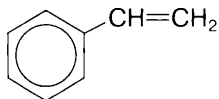
Бензол реагирует с галогеналканами в присутствии безводного  $\text{AlCl}_3$  с образованием различных гомологов (реакция Фриделя–Крафтса):



Эта реакция также идет по механизму  $S_E$ . Хлорид алюминия способствует образованию карбокатионов  $\text{C}_6\text{H}_5^+$ .

### Задание 3.27.

При дегидрировании этилбензола образуется винилбензол, или стирол:



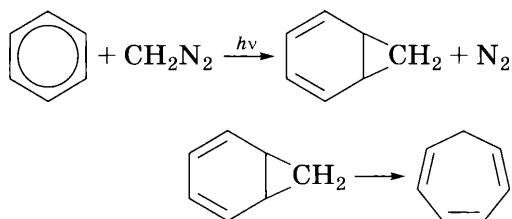
Напишите общую формулу для гомологов стирола.

### Задание 3.28.

Выберите вещества, необходимые для получения кумола (изопропилбензола):  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{CHClCH}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ . Напишите уравнения реакций.

Бензол может участвовать в реакции расширения цикла, которая особенно интересна тем, что в этом процессе доказано участие карбена  $\text{CH}_2$  — соединения двухвалентного углерода. Источником

карбена служит диазометан  $\text{CH}_2\text{N}_2$ , легко отщепляющий азот. При реакции с бензолом, идущей при облучении, карбен присоединяется с образованием трехчленного цикла, который перегруппировывается в циклогептатриен-1,3,5:



### Реакции замещения

Реакции электрофильного замещения гомологов и производных бензола протекают с образованием разных изомеров и отличаются от замещения в самом бензоле повышенной или пониженной скоростью. Влияние имеющихся заместителей на характер замещения определяется их индуктивным и мезомерным эффектами. Различаются две группы заместителей.

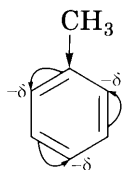
1. **Заместители первого рода, или орто- и пара-ориентанты.** Это заместители с преобладающими донорными свойствами: алкилы (+I); галогены, гидроксигруппа, аминогруппа  $\text{NH}_2$  (+M, I). Такие заместители повышают электронную плотность в бензольном кольце и все, за исключением галогенов, увеличивают скорость замещения по сравнению с бензолом. Галогены снижают скорость замещения атома водорода в реакциях электрофильного замещения.

За счет деформации в сопряженной  $\pi$ -электронной системе наибольший отрицательный заряд  $\delta^-$  создается в *о*- (*орто*-) и *р*- (*пара*-) положениях относительно заместителя, в результате чего в реакции замещения получается смесь с преобладанием *о*- и *р*-изомеров.

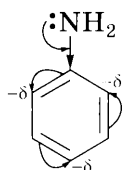
2. **Заместители второго рода, или мета-ориентанты.** Вторая группа включает заместители с преобладающими акцепторными свойствами. Они замедляют реакции замещения, так как понижают электронную плотность в кольце. Эти заместители проявляют отрицательный индуктивный и/или мезомерный эффект. К ним относятся нитрогруппа  $\text{NO}_2$ , сульфогруппа  $\text{SO}_3\text{H}$ , карбоксил  $\text{COOH}$ , альдегидная группа  $\text{CHO}$ , аммонийная группа  $\text{NH}_3^+$ , трихлорметил  $\text{CCl}_3$ , трифторметил  $\text{CF}_3$ . Перераспределение  $\pi$ -электронов в кольце приводит к относительному повышению электронной плотности (при общем ее уменьшении) в *т*- (*мета*-)положении.

При объяснении этих закономерностей в скоростях и соотношении изомеров в продуктах реакций замещения принято использовать формулу Кекуле для бензола и его производных. Смещение  $\pi$ -электронов под влиянием заместителей изображается изогнутыми стрелками.

Пример донорных заместителей:

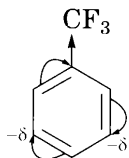


+I-эффект заместителя

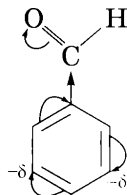


+M-эффект заместителя

Пример акцепторных заместителей:



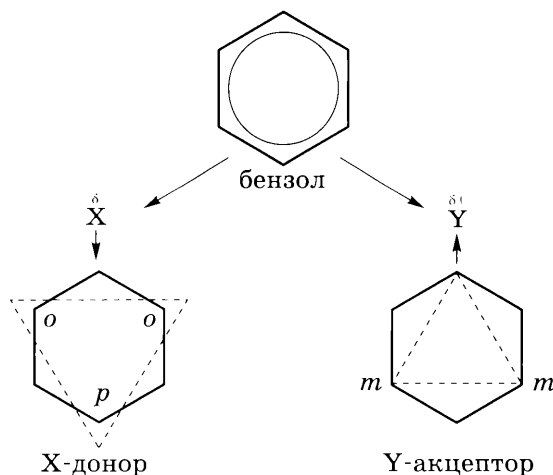
-I-эффект заместителя



-M-эффект заместителя

Изогнутая стрелка указывает на атом, на котором повышается электронная плотность, способствующая ускорению реакции замещения. Донорная группа направляет замещение в *o*- и *p*-положения, а акцепторная — в *m*-положение.

Закреплению навыка определения направляющего влияния заместителя в производных бензола может помочь также *правило треугольников*: если мысленно наложить правильный треугольник на шестиугольник ароматического цикла так, чтобы направление от основания к вершине совпало с направлением стрелок смещения электронов для донорных и акцепторных заместителей, то углы треугольника укажут преобладающие реакционные центры замещения (рис. 3.9).



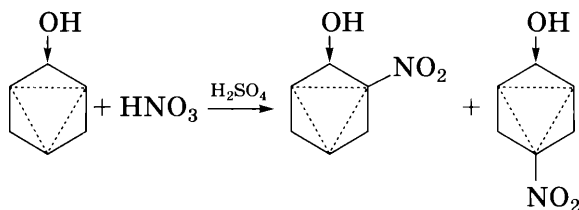
**Рис. 3.9.** Направляющее действие заместителей на электрофильное замещение в ароматических циклах

**Пример 3.8.**

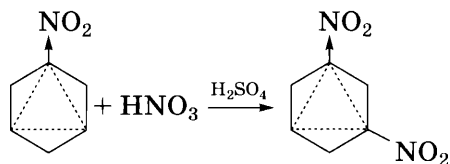
Какие изомеры образуются при нитровании: а) фенола  $C_6H_5OH$ ; б) нитробензола  $C_6H_5NO_2$ ? Какая реакция идет быстрее?

*Решение.*

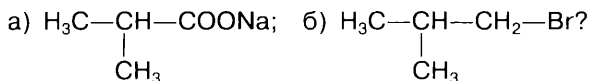
а) В феноле заместитель  $OH$  дает положительный мезомерный эффект. Замещение пойдет в *o*- и *p*-положения быстро.



б) В нитробензоле заместитель  $NO_2$  дает отрицательный мезомерный эффект. Замещение пойдет в *m*-положение замедленно.

**Задачи и вопросы**

1. Напишите общую формулу гомологического ряда углеводородов, содержащих одну двойную и одну тройную связи.
2. Напишите структурные формулы двух алканов (кроме метана), образующих только по одному производному с атомом хлора.
3. Какое вещество более реакционноспособно: *n*-пентан или 2-метилбутан?
4. Какое вещество вы взяли бы для получения 2,4-диметилпентана:



Напишите уравнение реакции.

5. Напишите формулу и название углеводорода, имеющего пять первичных атомов углерода и изомерного 2,3-диметилпентану.
6. Какой объем воздуха требуется для сжигания 200 г гептана?
7. Приведите реакции получения 2,5-диметилгексана из бутана в две стадии.

8. Напишите формулы всех изомеров  $C_5H_{10}$ , являющихся гомологами циклопропана.
9. Предложите реакции для превращения: ацетилен  $\rightarrow$  этилбензол.
10. Напишите структурную формулу углеводорода  $C_4H_6$ , реагирующего с комплексным соединением  $[Ag(NH_3)_2]OH$ .
11. Как из циклопентана в две стадии получить углеводород  $C_{10}H_{18}$ ?
12. Непредельный углеводород при реакции с  $HCl$  дает продукт симметричного строения, содержащий 42,6 % углерода и 7,1 % водорода. Определите исходное вещество.
13. Напишите последовательные реакции превращения метана в этан и далее в бутан.
14. Алкен массой 21 г может присоединить 24,3 г бромоводорода. Сколько изомеров может быть у этого алкена?
15. Бутадиен-1,3 полностью прореагировал с галогеноводородом, образовав смесь галогеналкенов с массовой долей углерода 35,3%. Какой галогеноводород участвовал в реакции?
16. Напишите формулу 3,3-диметилпентана. Приведите формулу циклического углеводорода без кратных связей с таким же числом атомов углерода. Являются ли они изомерами?
17. Для реакции с некоторой массой дибромалкана требуется 6,5 г цинка, при этом образуется 8,4 г алкена. Установите формулу исходного соединения и напишите три возможные структурные формулы.
18. Составьте уравнения реакций, соответствующие следующей цепочке реакций:  $C \rightarrow M_xC_y \rightarrow C_2H_2 \rightarrow C_6H_6$  (где  $M$  — металл).
19. При окислении перманганатом калия 32 г смеси пропина и пентина выделилось 5,6 л углекислого газа (при  $0^\circ C$ , 1013 ГПа). Вычислите массовые доли алкинов во взятой смеси. Напишите структурную формулу пентина, находившегося в смеси.
20. Бензол массой 117 г подвергли каталитическому гидрированию, причем выход конечного продукта гидрирования составил 79,4%. Вычислите массу полученного циклогексана.
21. В каком объеме воздуха при  $0^\circ C$  и 1013 ГПа содержится количество вещества кислорода, необходимое для полного сжигания 100 г октана?
22. Напишите реакцию элиминирования для 2-хлорбутана.

## Глава 4

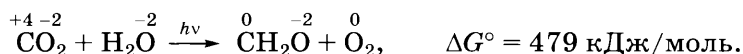
# КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА

### 4.1. Общая характеристика кислородсодержащих органических веществ

При рассмотрении химических свойств углеводов в предыдущих главах были упомянуты продукты реакций, содержащие кислород. Можно, например, вспомнить процесс окисления бутана с образованием уксусной кислоты. Известно огромное количество и других реакций, с помощью которых в состав органического соединения включается кислород.

Напомним, что природным источником углеводов служат полезные ископаемые. Источником же кислородсодержащих органических веществ является живая природа (главным образом растения). Для предоставления масштаба применения кислородсодержащих органических веществ достаточно обратить внимание всего на один такой продукт — сахар, в химии известный как *сахароза*. Ежегодно переработка сахарного тростника и сахарной свеклы обеспечивает получение до 100 миллионов тонн сахара! Сравнимы с этим и количества получаемых природных жиров (масел), идущих и в пищу, и в промышленную переработку. Очень велико также промышленное производство целлюлозных материалов. Кислородсодержащими веществами являются и белки, но в них содержится еще один элемент — азот, и это уже другая тема.

Синтез трех элементных органических веществ (С, Н и О) в природе, так называемый *фотосинтез*, начинается с фотохимической реакции между оксидом углерода(IV) (углекислым газом) и водой. Реакцию условно можно записать так:



Образующийся в ходе реакции формальдегид  $\text{CH}_2\text{O}$  сразу же расходуется на образование молекул углеводов. В структурных формулах углеводов всегда присутствуют звенья  $\text{H}-\text{C}-\text{OH}$ , совпадающие по

числу атомов с формулой формальдегида. Выделяющийся кислород образуется на фотохимической, или световой, стадии процесса, а восстановление углерода происходит в темновой стадии (т. е. без участия излучения).

Реакция, написанная выше, помогает понять, что за счет использования работы излучения осуществляется несамопроизвольная реакция превращения двух очень устойчивых веществ с низким запасом энергии Гиббса —  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  — в продукты с высоким запасом.

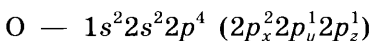
Масштаб фотосинтеза в биосфере огромен, благодаря ему поддерживается высокое содержание кислорода в атмосфере и воде океанов, а также масса органических веществ биоты. Химические процессы жизнедеятельности идут самопроизвольно во встречном направлении, при этом расходуется кислород на окисление органических веществ и выделяется углекислый газ. Образование воды в этом цикле можно и не упоминать, учитывая ее гигантское количество в водных бассейнах Земли. Этим круговоротом и обеспечивается существование жизни на Земле.

Это введение в тему показывает, что первичным веществом, из которого образуются все кислородсодержащие органические вещества биологического происхождения, является оксид углерода(IV). В лабораторной и заводской химической практике кислородсодержащая «органика» получается из углеводородов путем их частичного окисления кислородом, пероксидом водорода или в результате присоединения воды.

В повседневной жизни приходится постоянно использовать многие кислородсодержащие вещества:

- пищевые продукты — сахар, глюкоза, ксилроза, крахмал, жиры, спирт (этанол), уксусная кислота, лимонная кислота;
- лакокрасочная продукция, растворители, антифризы, консерванты — ацетон, этиленгликоль, медицинский эфир (диэтиловый эфир); формальдегид (формалин);
- бытовая химия — синтетические моющие средства, мыла, дезинфицирующие средства;
- изделия из полимеров — ткани на основе химических волокон (полиэфирных, вискозных), оргстекло (полиметилметакрилат).

Атомы кислорода имеют валентные электроны на подуровнях  $2s$  и  $2p$ :

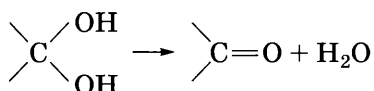


На  $2p$ -подуровне у атома кислорода недостает двух электронов, чем и определяется его характерная валентность — *два*. Кислород образует или две химические связи с двумя атомами, или двойную связь с одним атомом. Наличие валентных электронных пар позволяет кислороду образовать дополнительную связь по донорно-акцепторному механизму. Это проявление основных свойств кисло-

родсодержащих соединений. Однако электроотрицательный атом кислорода оказывается плохим донором электронной пары, и основность кислородсодержащих веществ выражена значительно слабее, чем кислотность. Очень редко кислород образует даже две дополнительные связи.

На свойства органических кислородсодержащих соединений сильно влияет высокая электроотрицательность кислорода ( $\chi = 3,5$ ). Этим объясняется существование органических кислот. Отдельный атом кислорода в составе группы  $-\text{OH}$  в органическом веществе еще не в состоянии придать молекуле заметные кислотные свойства. Однако при его взаимодействии со вторым атомом кислорода того же самого атома углерода, т. е. в группе  $-\text{COOH}$ , и возникающего при этом мезомерного эффекта обеспечивается ярко выраженная кислотность, имеющая большое значение в органической химии.

Связи между атомами углерода и кислорода отличаются большой прочностью, что видно уже на примере молекул  $\text{CO}_2$ . Одинарная связь  $\text{C}-\text{O}$  ( $E_{\text{св}} = 344$  кДж/моль) почти так же прочна, как связь  $\text{C}-\text{C}$  ( $E_{\text{св}} = 348$  кДж/моль), а двойная связь  $\text{C}=\text{O}$  ( $E_{\text{св}} = 708$  кДж/моль) существенно прочнее, чем связь  $\text{C}=\text{C}$  ( $E_{\text{св}} = 620$  кДж/моль). Поэтому в кислородсодержащих веществах обычны превращения, ведущие к образованию двойных связей  $\text{C}=\text{O}$  вместо  $\text{C}=\text{C}$ . Неустойчивы также две группы  $\text{OH}$  при одном атоме углерода. Отщепляется молекула воды, а вторая группа  $\text{OH}$  превращается в оксогруппу:



По этой же причине неустойчива угольная кислота.



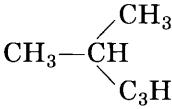
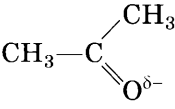
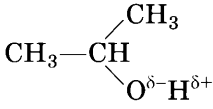
**Группа  $\text{OH}$  в органических соединениях называется гидроксигруппа.**

**Группа  $\text{C}=\text{O}$  в органических соединениях называется карбонил или оксогруппа.**

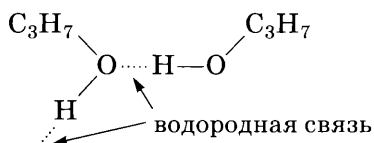
Присутствие кислорода в молекулах органических веществ придает им полярность, кислотность и основность, а также способность образовывать дополнительные водородные связи. Насколько сильно выражены эти свойства, зависит от многих особенностей строения молекул.

Полярность молекул приводит к усилению притяжения между ними. У веществ значительно повышаются температуры кипения

и плавления. Сравним вещества с приблизительно одинаковой молекулярной массой:

Формула			
<i>M</i>	58	58	60
Название	<i>изо</i> -бутан	ацетон	пропанол-2
Состояние	газ	жидкость	жидкость
$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	159,6	94,9	87,9
$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	11,7	56,08	82,2

Температуры плавления и кипения ацетона выше, чем у углеводорода, что можно объяснить полярностью молекулы. Дальнейшее повышение температур плавления и кипения в этом ряду, от ацетона к пропанолу-2, является следствием возникновения водородных связей, в которых участвуют ОН-группы:



### Пример 4.1.

Объясните, почему не образуются водородные связи между молекулами ацетона.

*Решение.* В молекулах ацетона нет атомов водорода, связанных с кислородом. Водородные связи образоваться не могут.

### Задание 4.1.

Можно ли ожидать, что кислородсодержащие органические вещества лучше будут растворяться в воде, чем углеводороды?

Классификация кислородсодержащих органических веществ основана на присутствующих в веществах функциональных группах. Функциональные группы в свою очередь можно разделить на классы по числу связей атомов углерода с кислородом.

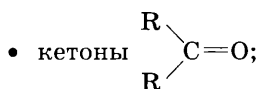
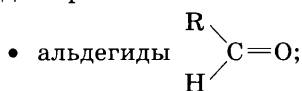
**Одинарная связь С—О** присутствует в следующих классах соединений:

- спирты R—O—H;

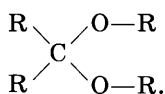
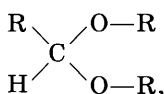
- фенолы  $\text{Ar}-\text{O}-\text{H}$  ( $\text{R}$  — алифатический радикал, или алкил,  $\text{Ar}$  — ароматический радикал, или арил);
- простые эфиры  $\text{R}-\text{O}-\text{R}$ ;
- гидропероксиды  $\text{R}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ ;
- пероксиды  $\text{R}-\text{O}-\text{O}-\text{R}$ .

Пероксиды — это неустойчивые, взрывчатые вещества, более или менее безопасные только в разбавленных растворах. Иногда пероксиды образуются в органических жидкостях при действии атмосферного кислорода. Особенно это характерно для простых эфиров. В медицинском эфире (диэтиловом эфире)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$  постепенно накапливается примесь пероксида, и поэтому длительное хранение его запрещено.

Две связи  $\text{C}-\text{O}$  объединяют разновидности веществ с двойными и одинарными связями:



- ацетали, производные альдегидов и кетонов



Вещества с тремя связями  $\text{C}-\text{O}$  включают:

- карбоновые кислоты  $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{H}$ ;

- сложные эфиры  $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}$ ;

- ортоэфиры карбоновых кислот  $\begin{array}{l} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{R}-\text{O} \end{array} \begin{array}{l} \text{O}-\text{R} \\ \diagdown \\ \text{O}-\text{R} \end{array}$ .

Наконец, **четыре** связи  $\text{C}-\text{O}$  присутствуют в производных угольной кислоты:

- эфиры угольной кислоты  $\text{O}=\text{C} \begin{array}{l} \diagdown \\ \text{O}-\text{R} \\ \diagup \\ \text{O}-\text{R} \end{array}$ ;

- ортоэфиры угольной кислоты  $\begin{array}{l} \text{R}-\text{O} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{R}-\text{O} \end{array} \begin{array}{l} \text{O}-\text{R} \\ \diagdown \\ \text{O}-\text{R} \end{array}$ .

Во всех перечисленных соединениях радикалы  $\text{R}$  могут быть как одинаковыми, так и разными.

Кислородсодержащие органические соединения различаются не только по природе функциональных групп, но и по их числу.



Соединения, содержащие только одну функциональную группу, называются **монофункциональными**. Они составляют основу каждого класса веществ.

Соединения, содержащие две или несколько одинаковых функциональных групп, называются **полифункциональными**.

Соединения, содержащие две или несколько разных функциональных групп, называются **гетерофункциональными**.

### Задание 4.2.

Отнесите следующие соединения к классам моно-, поли- или гетерофункциональных: а) пропантриол-1,2,3; б) 3-метоксипентановая кислота; в) пентанон-3; г) бутандиовая кислота; д) 2-гидроксипропановая кислота; е) 3-метилбутанол-1. Напишите их структурные формулы.

## 4.2. Спирты и простые эфиры

Название целого класса органических веществ, спиртов (от лат. *spiritus* — дух), происходит от одного вещества, которое является «действующим началом» смеси, получающейся при сбраживании плодовых соков и других смесей, содержащих сахар. Это действующее начало называется спиртом, винным спиртом, или этанолом с брутто-формулой  $C_2H_5OH$  (рис. 4.1) и собирается в виде жидкости при перегонке смеси, называемой брагой. Еще одно название этого вещества — алкоголь — появилось в Средние века на Ближнем Востоке.

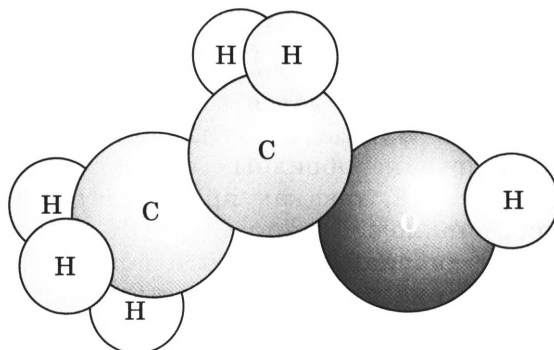
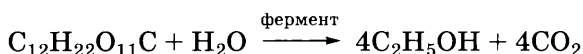


Рис. 4.1. Модель молекулы этанола

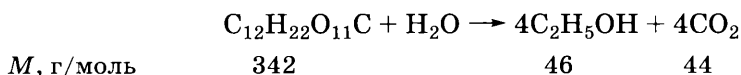
Среди природных веществ, содержащих спиртовые радикалы, есть две белковые аминокислоты — серин  $\text{NH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})\text{COOH}$  и треонин  $\text{NH}_2\text{CH}(\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3)\text{COOH}$ .

### Пример 4.2.

Как установил Гей-Люссак, сахар при брожении дает 53,8 % спирта и 51,4 % углекислого газа. Объясните этот результат на основе уравнения для реакции брожения:



*Решение.* Полученные в опытах Гей-Люссака массовые доли в процентах в сумме превышают 100 %, так как они отнесены не к массе вступивших в реакцию сахарозы и воды, а только к массе сахарозы. Проверим это расчетом.



$$\omega(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 46 \text{ г} \cdot 4 \cdot 100 \% / 342 \text{ г} = 53,8 \%,$$

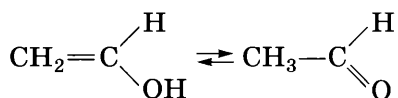
$$\omega(\text{CO}_2) = 44 \text{ г} \cdot 4 \cdot 100 \% / 342 \text{ г} = 51,4 \%.$$

Полученные доли в процентах совпадают с результатами экспериментов Гей-Люссака. Таким образом, количественно подтверждается уравнение реакции брожения.



**Спиртами** называются органические соединения, в которых имеется **гидроксигруппа OH**, связанная с углеводородным радикалом через атом углерода в состоянии  $sp^3$ -гибридизации.

Спирты можно также рассматривать как продукты замещения одного атома водорода в воде на углеводородный радикал. При атомах углерода в других гибридных состояниях гидроксигруппа оказывается неустойчивой, так как превращается в карбонильную группу. Например, виниловый спирт  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OH}$  с атомами углерода в состоянии  $sp^2$ -гибридизации почти полностью превращается в этаналь, находясь в ничтожном количестве в равновесной смеси:



Есть вещества, в которых гидроксигруппа связана с  $sp^2$ -атомом углерода ароматического кольца. Эти вещества рассматриваются в качестве особого класса соединений — **фенолов**.

Спирты образуют гомологические ряды (табл. 4.1), различающиеся по природе радикалов и числу гидроксигрупп.

Таблица 4.1

### Некоторые гомологические ряды спиртов

Название	Общая формула	Первый член ряда
Предельные спирты	$C_nH_{2n+1}OH$	$CH_3OH$
Непредельные спирты	$C_nH_{2n-1}OH$	$CH_2=CH-CH_2OH$
Ароматические спирты	$C_nH_{2n-7}OH$	$C_6H_5CH_2OH$
Дифункциональные (двух-атомные) спирты — гликоли	$C_nH_{2n}(OH)_2$	$\begin{array}{c} CH_2-CH_2 \\   \quad   \\ OH \quad OH \end{array}$
Трифункциональные спирты — глицерины	$C_nH_{2n-1}(OH)_3$	$\begin{array}{c} CH_2-CH-CH_2 \\   \quad   \quad   \\ OH \quad OH \quad OH \end{array}$



**Гликолями и глицеринами называются полифункциональные спирты с OH-группами у вицинальных атомов углерода.**

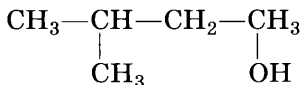
#### Задание 4.4.

Назовите первые четыре спирта гомологических рядов, приведенных в табл. 4.1, по систематической номенклатуре.

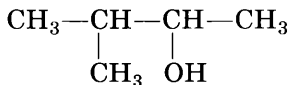
#### Задание 4.5.

Нарисуйте структурные формулы изомерных гликолей с четырьмя атомами углерода в цепи.

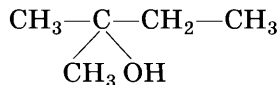
Существенно различаются по свойствам спирты, в которых гидроксигруппа находится у первичного, вторичного или третичного атома углерода. Эти разновидности спиртов можно представить на примере производных изопентана:



3-метилбутанол-1,  
первичный спирт



3-метилбутанол-2,  
вторичный спирт

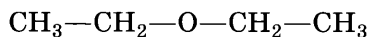


2-метилбутанол-2,  
третичный спирт

В гомологических рядах спиртов возможна изомерия углеродного скелета и положения функциональной группы. У непредельных спиртов возникает также изомерия положения кратной связи и пространственная изомерия. Изомерами спиртов являются соединения класса простых эфиров:



бутанол-1  
(бутиловый спирт)



этоксигтан  
(диэтиловый эфир)

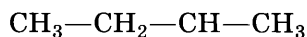
### Пример 4.2.

Напишите формулы всех изомерных бутанолов, а также изомерных им простых эфиров.

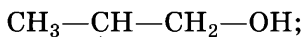
*Решение.*



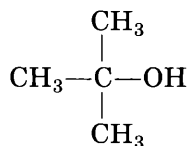
бутанол-1,  
первичный спирт



|  
OH  
бутанол-2,  
вторичный спирт

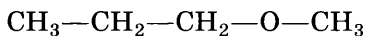


|  
CH<sub>3</sub>  
2-метилпропанол-1,  
первичный спирт

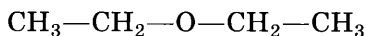


2-метилпропанол-2,  
третичный спирт

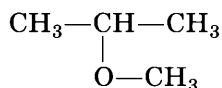
Изомерные простые эфиры:



1-метоксипропан  
(метилпропиловый эфир)



этоксигтан  
(диэтиловый эфир)



2-метоксипропан  
метилизопропиловый  
эфир

Рассмотрим подробнее несколько членов гомологического ряда предельных первичных спиртов (табл. 4.2).

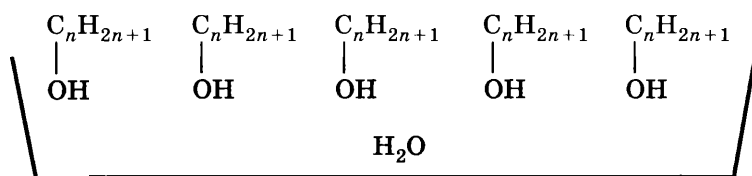
Таблица 4.2

## Физические свойства предельных первичных спиртов

Название	Формула	$t_{пл}$ , °C	$t_{кип}$ , °C	$d$ , г/см <sup>3</sup>
Метанол, метиловый спирт	CH <sub>3</sub> OH	-97,5	64,5	0,7914 <sup>20</sup>
Этанол, этиловый спирт	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	-114,14	78,24	0,7893 <sup>20</sup>
Пропанол-1, пропиловый спирт	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	-124,4	97,04	0,7997 <sup>25</sup>
Бутанол-1, бутиловый спирт	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	-88,6	117,6	0,8095 <sup>20</sup>
Пентанол-1, амиловый спирт	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> OH	-77,6	137,6	0,8144 <sup>20</sup>
Гексанол-1, гексиловый спирт	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> OH	-46,4	156,9	0,8136 <sup>20</sup>
Гептанол-1, гептиловый спирт	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> OH	-33,2	178	0,8219 <sup>20</sup>
Октанол-1, каприловый спирт	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> OH	-14,7	194,7	0,826225
Нонанол-1, нониловый спирт	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> OH	-5	213,7	0,8280 <sup>20</sup>
Деканол-1, дециловый спирт	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> OH	7	229,3	0,8297 <sup>20</sup>
Ундеканол-1, ундециловый спирт	C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> OH	16,6	246	0,8298 <sup>20</sup>
Додеканол-1, лауриловый спирт	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> OH	24,2	264,1	0,8309 <sup>24</sup>
Гексадеканол-1, цетиловый спирт	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> OH	49,3	325	0,8187 <sup>50</sup>

Первые 12 членов этого ряда представляют собой жидкости. Только лауриловый спирт в прохладной комнате может перейти в твердое состояние. Метанол, этанол и пропанол смешиваются с водой в любых соотношениях вследствие образования водородных связей с водой. Далее по гомологическому ряду растворимость спиртов уменьшается, так как большие (по числу атомов) углеводородные радикалы все сильнее вытесняются из водной среды, подобно углеводородам. Это свойство называют *гидрофобностью*. В противоположность радикалу, гидроксигруппа притягивается к воде, образует водородную связь с водой, т. е. проявляет *гидрофильность*.

У высших спиртов, содержащих пять и более атомов углерода, появляется свойство поверхностной активности — способность концентрироваться у поверхности воды за счет выталкивания гидрофобного радикала (рис. 4.2). Поверхностно-активные вещества обволакивают капли жидкостей в смесях и способствуют образованию устойчивых эмульсий. На этом основано действие мощных средств.



**Рис. 4.2.** Концентрирование поверхностно-активного вещества на поверхности жидкости

Поверхностную активность проявляют не только спирты, но и вещества других классов с достаточно длинными углеводородными радикалами.

Спирты, особенно часто этанол, используются в качестве растворителей и консервирующих жидкостей. Этанол широко используется в качестве наружного дезинфицирующего средства. Большинство растворимых в воде спиртов ядовиты. К наименее ядовитым относятся этанол и глицерин, хотя, как известно, этанол опасен распространенной способностью человека привыкать к его употреблению. Простейший из спиртов — метанол — похож на этанол по запаху, но крайне ядовит. Известно множество случаев отравления людей в результате ошибочного приема внутрь метанола вместо этанола. Отравлениям метанолом способствует и огромный объем промышленного производства и применения этого спирта. Простейший двухатомный спирт этиленгликоль  $C_2H_4(OH)_2$  в большом количестве используется для производства полимерных волокон. Его раствор (тосол) применяется в качестве антифриза для охлаждения автомобильных двигателей. Этиленгликоль тоже ядовит. Но простейший трехатомный спирт глицерин (глицерол, 1,2,3-пропантриол) не ядовит и является необходимым компонентом для образования жиров.

Свойства некоторых спиртов из других гомологических рядов приведены в табл. 4.3.

Таблица 4.3

#### Спирты из разных гомологических рядов

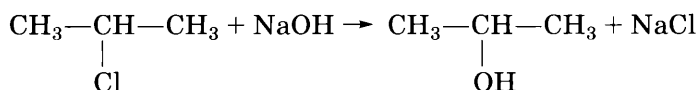
Название	Формула	$t_{пл}, ^\circ C$	$t_{кип}, ^\circ C$	$d, г/см^3$
2-Пропенол-1, аллиловый спирт	$C_3H_5OH$	-129	96,9	0,8540 <sup>20</sup>
Бензиловый спирт, бензметанол	$C_7H_7OH$	-15,5	205,5	1,0419 <sup>24</sup>
Циклопентанол	$C_5H_9OH$	-17	140,4	0,9488 <sup>20</sup>
Этандиол-1,2, этиленгликоль	$C_2H_4(OH)_2$	-13	197,3	1,1135 <sup>20</sup>
Пропантриол-1,2,3, глицерол, глицерин	$C_3H_5(OH)_3$	18,2	289	1,2613 <sup>20</sup>

Предельные одноатомные спирты являются устойчивыми веществами, не изменяющимися при хранении, не вступающими при обычных условиях в реакции с водой и кислородом воздуха. Известна способность спиртных напитков сохраняться неопределенно долгое время.

### Получение спиртов

Рассмотрим несколько общих способов.

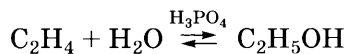
**Гидролиз галогенпроизводных углеводородов.** Реакции проводят в щелочной среде.



#### Задание 4.6.

Напишите реакции получения этиленгликоля методом гидролиза галогенпроизводных, взяв в качестве исходного вещества этилен.

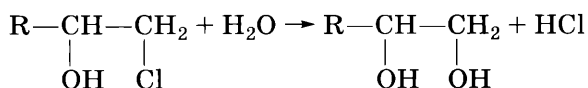
**Присоединение воды к алкенам.** Реакция достаточно быстро идет при высокой температуре, но при этом равновесие сильно смещается влево и выход спирта снижается. Поэтому необходимо создание высокого давления и применение катализатора, позволяющего достичь той же скорости процесса при более низкой температуре (подобно условиям синтеза аммиака). Так, этанол получают гидратацией этилена при  $-300^\circ\text{C}$  и давлении 60–70 атм. Катализатором служит фосфорная кислота, нанесенная на оксид алюминия.



#### Задание 4.7.

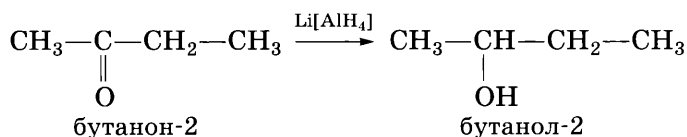
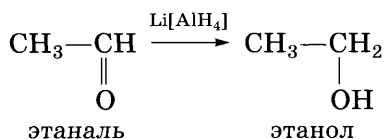
Напишите реакцию получения бутанола гидратацией бутена-1. Примените правило Марковникова.

**Присоединение галогенов.** Присоединение галогена, обычно хлора, к алкену в водной среде дает хлоргидрин — спирт, содержащий хлор в качестве заместителя у вицинального атома углерода. В результате гидролиза хлоргидрина получается гликоль:

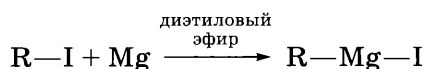


Таким путем можно получать разные гликоли.

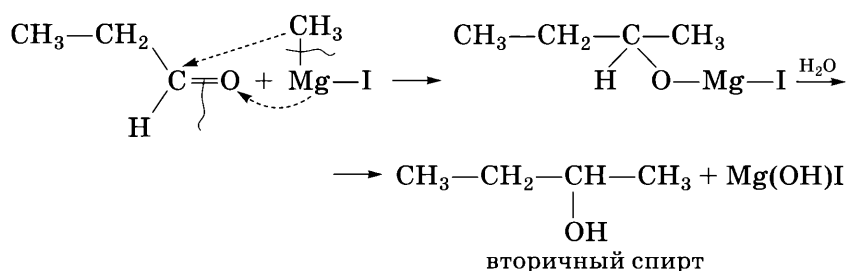
**Восстановление карбонильных соединений.** Альдегиды и кетоны присоединяют водород при нагревании в присутствии никелевого катализатора. Восстановление можно проводить и в растворах комплексными гидридами, например алюмогидридом лития:



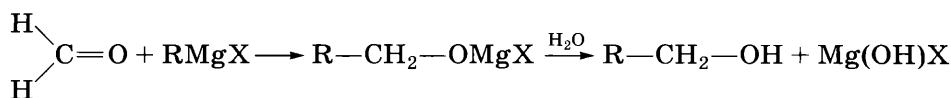
Еще один метод превращения карбонильных соединений в спирты связан с применением очень важных в органическом синтезе *реактивов Гриньяра*. Это магниорганические соединения, получающиеся по реакции магния с алкилгалогенидами, например алкилйодидами, в абсолютном эфире:



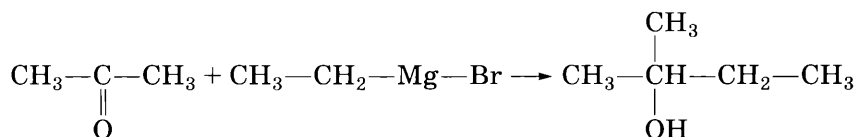
Реактив Гриньяра  $\text{RMgX}$  присоединяется к альдегиду с образованием вторичного спирта, а к кетону — с образованием третичного спирта. Побочным продуктом является гидроксогалогенид магния  $\text{Mg(OH)X}$ , образующийся при гидролизе. Подробнее рассмотрим реакцию альдегида, этаналь, с метилмагниийодидом:



Из схемы реакции следует, что алкильный радикал реактива Гриньяра присоединяется к углероду, удлиняя цепь. Остаток  $\text{MgI}$ , присоединившийся к кислороду, удаляется в результате гидролиза, при этом образуется вторичный спирт. Первичный же спирт в магниорганическом синтезе можно получить только из формальдегида:



Напишем еще схему превращения кетона в третичный спирт, опуская стадию образования промежуточного вещества:

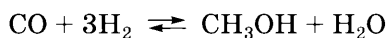


### Задание 4.8.

Напишите реакцию получения 3-метилпентанола-3 из бутанола-2 с использованием реактива Гриньяра.

**Особые способы получения этанола и метанола.** Этанол получают широко известным способом *брожения* сахара и глюкозы, а также более сложных веществ (крахмал и др.), которые расщепляются до глюкозы.

В промышленности широко используется смесь CO и H<sub>2</sub>, так называемый *синтез-газ*, получаемый паровой конверсией метана. Он применяется и в основном промышленном процессе получения метанола — восстановлении оксида углерода(II) водородом:



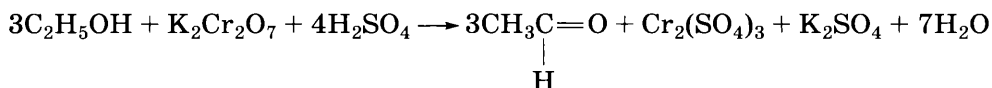
Реакцию проводят при 200–300 °С и давлении 40–150 атм с применением сложного катализатора CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Важность этого промышленного процесса понятна из масштабов получения метанола. Например, в 2022 г. его мировое производство составило 90 млн т. Метанол используется, главным образом, в органическом синтезе для *метилирования* органических веществ. Приблизительно в таком же количестве производится и этанол.

## Химические свойства спиртов

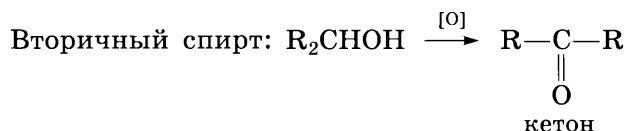
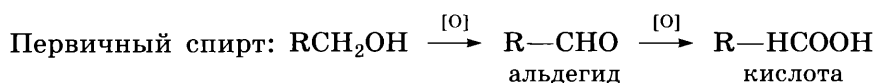
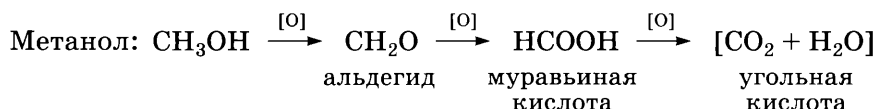
**Окисление.** Спирты, как и углеводороды, и большинство других органических веществ при поджигании горят на воздухе. Смесь этилового спирта с углеводородами иногда используется в качестве горючего для автомобилей. Спирты удобны как горючее в спиртовках, дающих спокойное пламя для нагревания небольших объемов жидкости, прокаливания твердых образцов металлов и т. д.

Спирты окисляются в растворах различными окислителями. Протеканию реакций в растворах способствует смешиваемость или высокая растворимость спиртов в воде. Окисление проходит как дегидрирование спирта. При взаимодействии первичного спир-

та с окислителем, например дихроматом калия, получается альдегид:



Образующийся альдегид при избытке окислителя сразу же окисляется до органической кислоты. Для различных спиртов получаются разные цепочки окисления:



Во всех этих уравнениях R — различные углеводородные радикалы (алкилы).

Дальнейшее окисление карбоновых кислот и кетонов происходит с частичной деструкцией углеродного скелета. Третичные спирты могут окисляться только в жестких условиях, и тоже с частичным разрушением углеродного скелета.

Из написанных цепочек окисления следует вывод, что атом углерода в органических соединениях легче окисляется и теряет водород, если он связан с кислородом.

#### **Задание 4.9.**

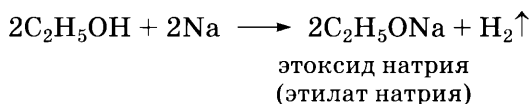
Запишите постадийные схемы окисления пропанола-1 и пропанола-2.

#### **Задание 4.10.**

Напишите уравнение реакции окисления бутанола-2 перманганатом калия в кислой среде.

**Кислотные свойства спиртов.** Спирты реагируют с активными металлами с выделением водорода и образованием производных

с общим названием **алкоксиды** (метоксиды, этоксиды и т. д.) или **алкоголяты** (метилаты, этилаты и т. д.):



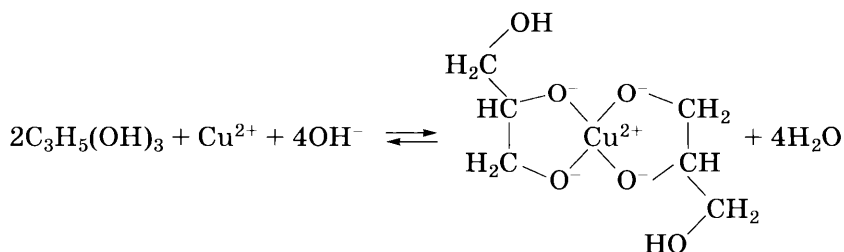
Реакция протекает более спокойно, чем аналогичная реакция с водой. Выделяющийся водород не загорается. Этим способом уничтожают остатки натрия после химических экспериментов. Реакция такого рода означает, что спирты проявляют кислотные свойства, что обуславливается полярностью связи OH. Однако спирт практически не реагирует со щелочью. Данный факт позволяет уточнить силу кислотных свойств спиртов — это более слабые кислоты, чем вода. Этилат натрия полностью гидролизуется и в водном растворе существовать не может. Несколько сильнее кислотные свойства гликолей и глицеринов — вследствие индуктивного эффекта добавочных OH-групп.

#### **Задание 4.11.**

Напишите реакцию гидролиза метилата кальция.

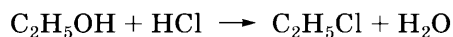
У многоатомных спиртов проявляется повышенное сродство к ионам некоторых *d*-элементов. В щелочной среде последние замещают сразу два иона водорода в молекуле спирта с образованием устойчивых комплексных соединений.

Если к водному раствору глицерина добавить растворы сульфата меди и гидроксида натрия, то получится комплексное соединение интенсивно синего цвета:

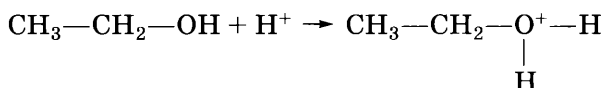


После добавления кислоты, т. е. повышения концентрации ионов  $\text{H}^+$ , равновесие смещается влево и окраска исчезает.

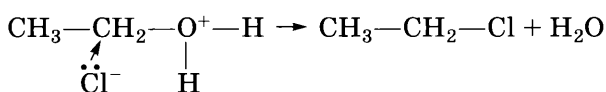
**Реакции замещения гидроксигруппы.** Спирты реагируют с хлороводородом и другими галогеноводородами:



Реакция идет по механизму  $S_N$  и катализируется ионом водорода. Сначала  $H^+$  присоединяется к кислороду в качестве акцептора его электронной пары (в этом проявляются основные свойства спирта):



Образующийся ион неустойчив и не может быть выделен из раствора в составе твердой соли, подобно иону аммония. Присоединение  $H^+$  вызывает дополнительное смещение электронной пары от углерода к кислороду, что облегчает атаку нуклеофильной частицей атома углерода:

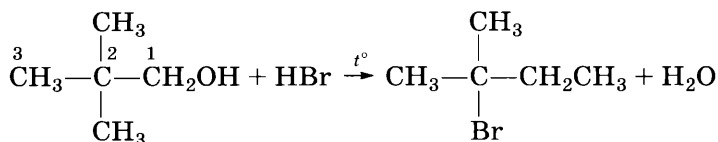


Связь углерода с хлорид-ионом усиливается по мере разрыва связи углерода с кислородом. Реакция заканчивается отщеплением молекулы воды. Однако реакция обратима, и при нейтрализации хлороводорода равновесие смещается влево. Происходит гидролиз.

Наиболее легко в реакции замещения вступают третичные спирты. Скорость реакции замещения уменьшается в ряду:

третичный спирт > вторичный спирт > первичный спирт.

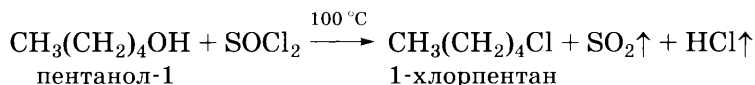
В органическом синтезе часто применяется замещение гидроксигруппы спирта с применением не хлороводорода, а бромоводорода как более активного реагента. Реакции спиртов с галогеноводородами могут протекать сложнее, чем просто обмен спиртовой группы на галоген. В спиртах с разветвленным углеродным скелетом возможна также перегруппировка атомов углерода. Неопентиловый спирт (2,2-диметилпропанол) при нагревании с  $HBr$  вместо неопентилбромиды дает продукт перегруппировки 2-бром-2-метилбутан:



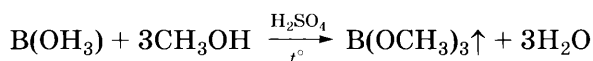
Механизм включает нуклеофильную перегруппировку с переносом метила от  ${}^2C$  к  ${}^1C$  (атомы на схеме пронумерованы), так как промежуточно образовавшийся карбокатион с зарядом на атоме  ${}^1C^+$  менее устойчив, чем карбокатион  ${}^2C^+$ . Метил в этой реакции мигрирует вместе с электронной парой и поэтому является нуклеофилом. Затем анион  $Br^-$  присоединяется к атому  ${}^2C$ . Тем не менее по окончании превращения всегда присутствует примесь продукта реакции

без перегруппировки. Перегруппировка этого типа — самая распространенная в реакциях органических соединений.

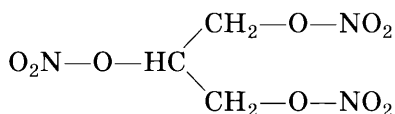
Для превращения спиртов в галогенпроизводные есть и другие реагенты, помимо галогеноводородов. Таковыми являются галогениды фосфора  $\text{PCl}_3$  и  $\text{PCl}_5$ . Одним из лучших реагентов является тионилхлорид  $\text{SOCl}_2$ . Образующиеся в реакции хлороводород и оксид серы(IV) газообразны, что облегчает выделение хлоралкана в чистом виде:



Спирты реагируют также с кислородсодержащими неорганическими кислотами, образуя *эфиры кислот*:

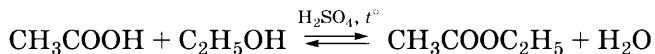


В приведенной реакции образуется летучий эфир борной кислоты. При поджигании паров над жидкостью появляется зеленое пламя, что означает присутствие бора. Веществом этого типа является и нитрат глицерина (*нитроглицерин*):



Это бесцветная маслянистая жидкость, образующаяся при действии смеси азотной и серной кислот на глицерин. Препараты нитрата глицерина широко применяются как сосудорасширяющее при заболеваниях сердца.

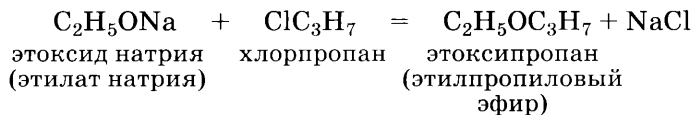
Соединения, образуемые спиртами с органическими кислотами, называются *сложными эфирами*:



Этот класс соединений будет подробнее рассмотрен в разд. 4.5.

*Простые эфиры* представляют собой соединения  $\text{R}-\text{O}-\text{R}'$ , где  $\text{R}$  и  $\text{R}'$  — одинаковые или разные углеводородные радикалы и могут быть, так же как и сложные эфиры, получены по механизму нуклеофильного замещения, который подробно рассмотрен чуть ниже.

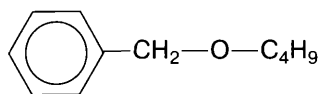
Существует также метод получения простых эфиров с разными радикалами:



Простые эфиры — более летучие вещества, чем спирты, так как между их молекулами не образуются водородные связи. Этанол кипит при 78 °С, а эфир  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$ , являющийся его изомером, — при -24,8 °С. Простые эфиры не реагируют с водой и не гидролизуются до спиртов при кипячении с растворами щелочей.

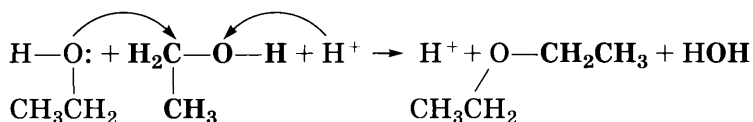
### Задание 4.12.

Выберите исходные вещества и напишите реакцию образования 2-бензоксипутана (бутилбензилового эфира):



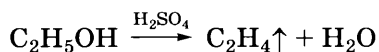
### Дегидратация спиртов

При взаимодействии спирта с серной кислотой при температуре 135–140 °С происходит дегидратация и образование простого эфира:



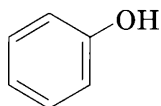
На схеме выделены некоторые атомы, чтобы легче было проследить их переход в продукты реакции. Одна молекула спирта сначала присоединяет катализатор — ион  $\text{H}^+$ , а атом кислорода другой молекулы передает электронную пару углероду. После отщепления воды и диссоциации  $\text{H}^+$  получается молекула простого эфира. Легко заметить, что одна молекула воды отщепляется от двух молекул спирта, поэтому эту реакцию называют *межмолекулярной дегидратацией*.

Кроме того, спирты могут разлагаться с отщеплением воды подобно тому, как разлагаются галогенпроизводные углеводородов с отщеплением галогеноводорода. В получении спиртов из алкена и воды присутствует и обратная реакция элиминирования воды. Разница в условиях присоединения и отщепления воды заключается в том, что присоединение идет под давлением при избытке паров воды относительно алкена, а отщепление происходит от молекулы спирта. Такая дегидратация называется *внутримолекулярной*. Она происходит также в смеси спирта с серной кислотой, но при более высокой температуре, чем межмолекулярная дегидратация — ~180–190 °С:



### 4.3. Фенолы

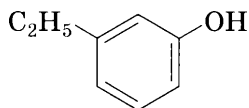
Вещества, содержащие гидроксигруппу в качестве заместителя в ароматическом кольце, называются *фенолами*. По составу (наличие группы OH) фенолы близки к спиртам, но сильно отличаются от них по свойствам и рассматриваются в качестве особого класса органических соединений. Название «фенол» относится и к классу веществ, и к родоначальному соединению  $C_6H_5OH$  со структурной формулой



Фенолы и их производные распространены в растениях (пигменты, дубильные вещества, лигнин древесины). Содержит фенольный остаток белковая аминокислота тирозин  $NH_2CH(CH_2C_6H_4OH)COOH$ .

#### Пример 4.3.

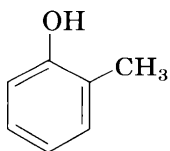
Назовите по систематической номенклатуре соединение



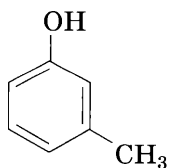
В каком отношении оно находится к фенолу?

*Решение.* 3-этилфенол. Это гомолог фенола.

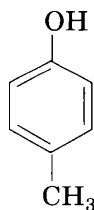
Среди продуктов коксования каменного угля образуется значительное количество изомеров метилфенола, называемых *крезолами*:



2-метилфенол  
(*o*-крезол)



3-метилфенол  
(*m*-крезол)



4-метилфенол  
(*p*-крезол)

Крезол (как смесь изомеров, так и отдельные изомеры) применяется для производства дезинфекционных средств, красителей, инсектицидов и гербицидов. Крезолы оказывают раздражающее действие на дыхательные пути и глаза.

Фенолы могут иметь две, три и более функциональных групп OH. Такие фенолы называются *многоатомными*. У многоатомных фенолов имеются изомеры положения групп OH (табл. 4.4). Фенолы и их многочисленные замещенные производные находят разнообразное практическое применение.

От многоядерных аренов производятся и многоядерные фенолы. Например, от нафталина производятся изомеры  $\alpha$ - и  $\beta$ -нафтолы:

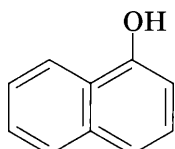
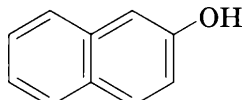
 $\alpha$ -нафтол $\beta$ -нафтол

Таблица 4.4

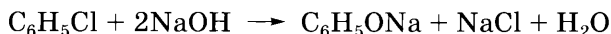
## Физические свойства фенолов

Название	Формула	$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$d, \text{г/см}^3$
Фенол, карболовая кислота	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	40,89	181,8	1,05345 <sup>45</sup>
1,2-Дигидроксibenзол, пирокатехин	$o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$	104,6	246	1,344 <sup>20</sup>
1,3-Дигидроксibenзол, резорцин	$m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$	109,8	280	1,278 <sup>20</sup>
1,4-Дигидроксibenзол, <i>p</i> -гидрохинон	$p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$	173	288	1,33 <sup>20</sup>
1,2,3-Тригидроксibenзол, пирогаллол	$\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$	125,6	307	1,453 <sup>20</sup>
<i>p</i> -Хинон, <i>p</i> -бензохинон	$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$	113	возг.	1,318 <sup>20</sup>
$\alpha$ -Нафтол, 1-нафтол	$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{OH}$	95,1	288	1,0989 <sup>99</sup>
$\beta$ -Нафтол, 2-нафтол	$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{OH}$	122	286	1,28 <sup>20</sup>

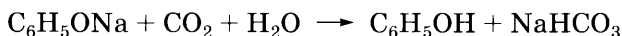
Фенол представляет собой белое кристаллическое вещество с характерным запахом *карболки* (старое название фенола — *карболовая кислота*). При 20 °C растворимость фенола составляет лишь 8,2 г на 100 г воды, но начиная с 66 °C фенол смешивается с водой в любых соотношениях. Фенолы и их гомологи являются токсичными веществами.

**Получение фенолов.** Простейшая реакция получения фенола — это гидролиз хлорбензола. Однако ароматические галогензамещенные гидролизуются очень медленно. Реакцию замещения хлора

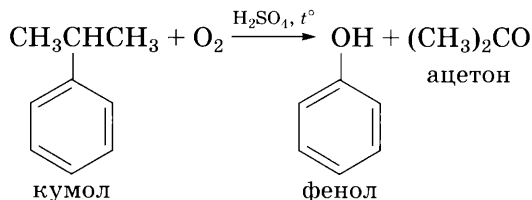
проводят действием щелочи при 300 °С под давлением. Образуется соль фенола:



Далее фенол вытесняют углекислым газом:

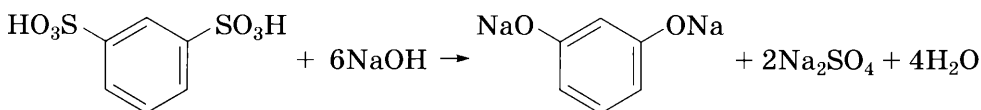


Более дешевый метод получения фенола основан на окислении кумола (изопропилбензола) кислородом:

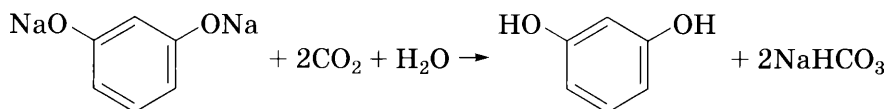


В этом процессе ароматический углеводород превращается в два практически ценных продукта.

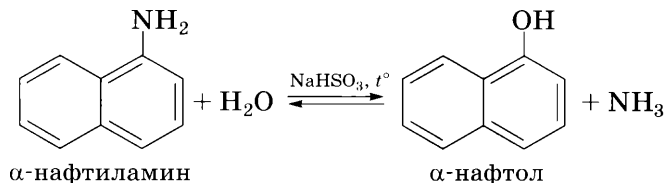
Многоатомные фенолы получают при щелочном разложении бензолсульфокислот:



Далее выделяют двухатомный фенол *резорцин* углекислым газом:

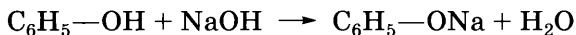


Иногда обнаруживаются необычные, легко протекающие реакции. Так,  $\alpha$ -нафтиламин при кипячении с гидросульфитом натрия обратимо превращается в  $\alpha$ -нафтол:

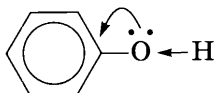


**Химические свойства фенолов.** Фенолы характеризуются большим разнообразием химических реакций и дают множество производных. Многие производные находят лекарственное применение, образуют полимерные материалы, используются как полупродукты для дальнейших химических превращений.

Фенолы, как слабые кислоты, участвуют в реакции нейтрализации:



Спирты, т. е. алифатические гидроксисоединения, в аналогичной реакции не участвуют. Следовательно, по кислотным свойствам фенолы сильнее воды, в то время как спирты слабее воды. Это объясняется участием электронной пары кислорода в феноле в сопряжении с  $\pi$ -электронной системой ароматического кольца:



При этом электронная плотность на атоме кислорода уменьшается и отрыв протона облегчается. Это и проявляется в усилении кислотных свойств. Соли фенола сильно гидролизуются в растворах.

### Задание 4.13.

Напишите обратимую реакцию гидролиза фенолята калия.

Из материала неорганической химии хорошо известно, что сила кислоты характеризуется константой равновесия диссоциации кислоты, которую в современной литературе называют константой кислотности  $K_a$ . Вместо непосредственного использования константы кислотности часто берется *силовой показатель* кислоты  $pK_a$  — логарифм константы кислотности с заменой знака, т. е. помноженный на  $-1$ :

$$pK_a = -\lg K_a.$$

Сравнивая силу разных кислот по значениям их  $pK_a$ , необходимо помнить, что сила кислот возрастает в направлении уменьшения силового показателя. Вещества, характеризующиеся силовым показателем  $pK_a > 14$ , очень слабы и кислотных свойств в водном растворе не проявляют. Кислоты, у которых  $pK_a < 2$ , считаются сильными.

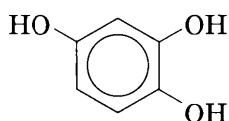
У фенола силовой показатель  $pK_a = 9,99$ . Его кислотные свойства сильнее, чем у воды ( $pK_a = 14$ ). В этом важное отличие фенолов от спиртов, значения  $pK_a$  которых больше 14.

Введение электроноакцепторных заместителей в кольцо сильно увеличивает кислотность гидроксильной группы фенола. Так, нитрогруппа, обладающая  $-M$ -эффектом, участвует в делокализации отрицательного заряда, что стабилизирует фенолят-анион. В 2,4,6-тринитрофеноле  $\pi$ -связи в группах  $\text{NO}_2$  находятся в сопря-

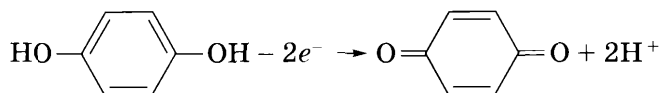
жении с  $\pi$ -электронной системой бензольного кольца. Это расширяет всю сопряженную систему, и диссоциация протона настолько облегчается, что кислота становится сильной,  $pK_a = 0,42$ .

С солями некоторых  $d$ -элементов фенолы образуют окрашенные комплексные соединения. С хлоридом железа(III) появляется фиолетовое окрашивание. Данная цветная реакция применяется для обнаружения фенола.

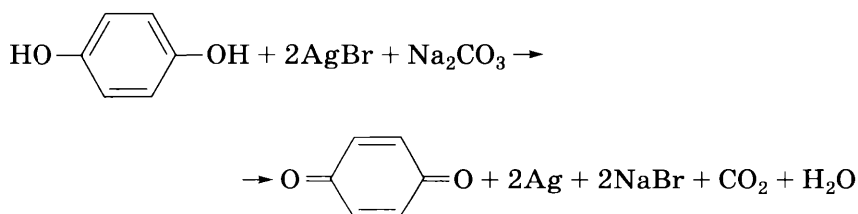
Фенол в обычных условиях постепенно окисляется кислородом, в результате чего вещество розовеет. Очень быстро окисляется трехатомный фенол *пирогаллол*:



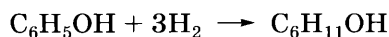
Раствор пирогаллола применяется для количественного определения кислорода в газовых смесях. Наиболее простая и при этом обратимая реакция окисления идет с двухатомным фенолом *гидрохиноном*:



Продуктом реакции является 1,4-бензохинон, или просто *хинон*. По восстановительным свойствам гидрохинон немного сильнее, чем ион  $\text{Fe}^{2+}$ . Во времена химической фотографии гидрохинон часто применялся для проявления фотоизображений. Проводилась следующая реакция:



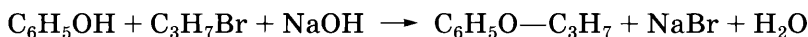
Фенолы могут быть восстановлены до предельного шестичленного цикла. Практическое значение имеет восстановление фенола водородом с никелевым катализатором:



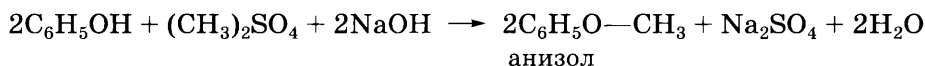
Образующийся циклогексанол используется в производстве капролактама, циклического амида  $\epsilon$ -аминокапроновой кислоты, из которого получают синтетические волокна — капрон, нейлон и полиамид.

## Реакции замещения

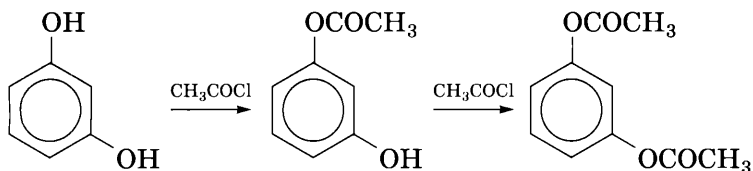
Кислород в феноле является слабым нуклеофильным центром вследствие высокой электроотрицательности кислорода. Его нуклеофильность может быть усилена переводом в ионное состояние. Для этого необходима щелочная среда. Напишем реакцию с 1-бромпропаном:



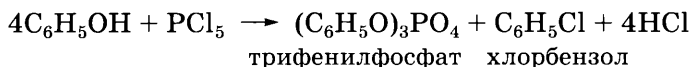
Часто используемый метиловый эфир фенола, анизол, получается по реакции фенола с диметилсульфатом:



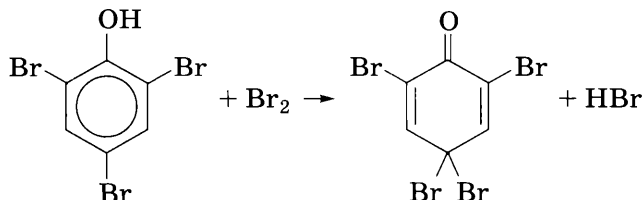
С производными кислот типа ангидридов и галогенангидридов фенолы образуют сложные эфиры. В двухатомном феноле ацилироваться может как одна, так и обе гидроксигруппы:



Гидроксигруппа фенола, в отличие от спиртовой OH-группы, замещается с трудом. Под действием пентахлорида фосфора с небольшим выходом образуется бромбензол, а большая часть взятого фенола превращается в эфир фосфорной кислоты:

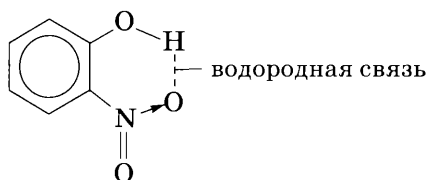


Реакции электрофильного замещения в ароматическом кольце могут идти с теми же реагентами, как и замещение в аренах, но с фенолами эти реакции идут намного быстрее. Направляющее действие гидроксигруппы, проявляющей +M-эффект, в ароматических соединениях нам известно — это *o*- и *p*-положения. Фенол моментально обесцвечивает бромную воду с образованием осадка трибромфенола. Эта реакция также используется для качественного обнаружения фенола. Фенол превращается в 2,4,6-трибромфенол, но при избытке брома еще одна молекула может окислить этот продукт:



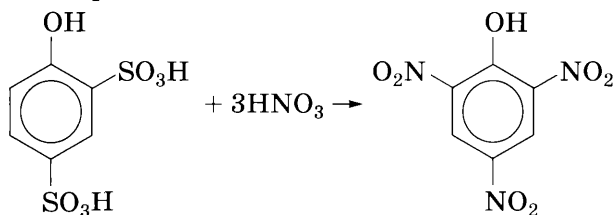
Название конечного продукта — 2,4,4,6-тетрабромциклогексадиен-2,5-он.

Легко протекают реакции нитрования фенола. Под действием азотной кислоты средней концентрации (около 20 %) образуется смесь *o*- и *p*-нитрофенолов в соотношении 3:1. *o*-Изомер более летуч, чем *p*-изомер, так как образует внутримолекулярную водородную связь и поэтому слабее связан с молекулами воды:

*o*-нитрофенол**Задание 4.15.**

Напишите структурную формулу динитрофенола.

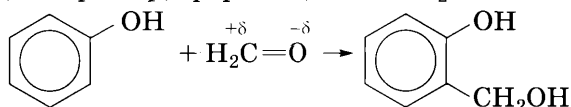
Тринитрофенол (пикриновая кислота) получается при нитровании фенола концентрированной азотной кислотой. При этом требуется защитить ароматическое кольцо от окисления. Лучшие результаты дает нитрование не самого фенола, а его замещенного производного с серной кислотой:

1-гидроксibenзол-  
2,4-дисульфоновая кислота2,4,6-тринитрофенол  
(пикриновая кислота)**Задание 4.16.**

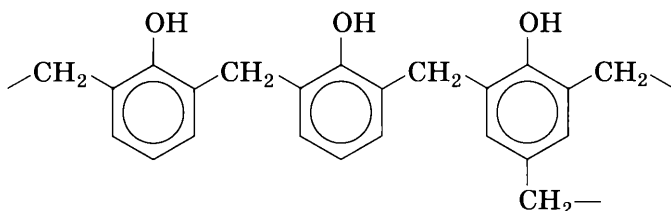
Напишите две основные реакции нитрования 2-нитрофенола до динитрофенола с образованием изомеров.

Пикриновая кислота термодинамически неустойчива. Она сама и ее соли могут взрываться. Некоторые из них применяются в пиротехнике. После открытия пикриновой кислоты в 1771 г. П. Вульфом она длительное время использовалась в качестве желтого красителя шерсти и шелка.

Фенол реагирует и со слабыми электрофильными реагентами, как, например, формальдегид  $\text{CH}_2\text{O}$ :



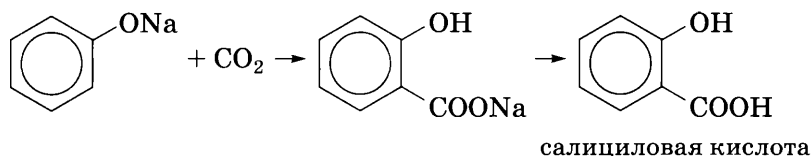
Поскольку в этой реакции участвуют два органических вещества, ее можно назвать электрофильной в отношении фенола и нуклеофильной в отношении формальдегида. Образовавшиеся *орто*- и *пара*-гидроксиметилфенолы реагируют далее с фенолом, образуя высокомолекулярные соединения — фенолформальдегидные смолы, широко использующиеся для производства пластмасс:



участок полимерной цепи с разветвлением

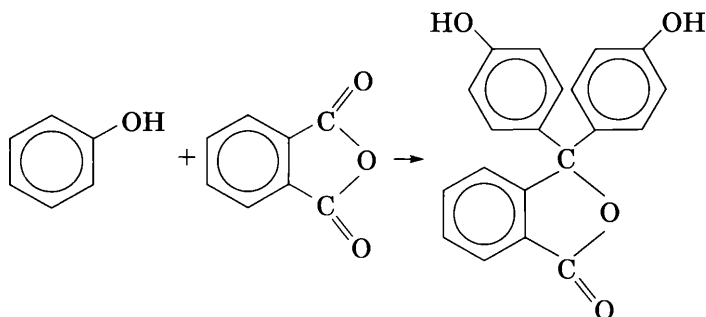
Атомы водорода в молекулах фенола могут быть замещены атомами углерода других сложных молекул, в результате чего в ряде случаев получают хорошо известные и практически важные вещества.

Фенолят натрия при нагревании под давлением реагирует с оксидом углерода(IV) с образованием салицилата натрия, из которого далее получается салициловая кислота:



Салициловая кислота по гидроксигруппе реагирует с уксусной кислотой с образованием сложного эфира ацетилсалициловой кислоты. Это соединение является распространенным жаропонижающим средством, известным нам под названием «аспирин».

В присутствии серной кислоты при нагревании фенол реагирует с ангидридом фталевой кислоты, образуя один из самых известных индикаторов — фенолфталеин:

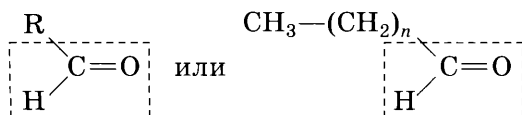


Приведенные примеры показывают применение производных фенола в разных и иногда неожиданных направлениях.

## 4.4. Органические оксоединения — альдегиды и кетоны

Оксоединениями называются органические вещества, в которых между атомами углерода и кислорода имеется двойная связь. Такая группа  $\begin{array}{l} \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \end{array}$  называется *карбонильной*, или *карбонилем*. Двумя оставшимися связями атом углерода может быть связан с углеводородными радикалами и атомами водорода. В зависимости от этого карбонильное соединение относится к классу *альдегидов* или *кетон*. Предельные альдегиды и кетоны имеют одну и ту же брутто-формулу —  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$ .

В альдегидах карбонильная группа связана с углеводородным радикалом и атомом водорода. Следовательно, альдегиды имеют общую формулу  $\text{RCHO}$ :



Функциональной группой альдегидов считается обведенная на схеме пунктиром группа  $-\text{CHO}$ . По номенклатурным правилам она обозначается суффиксом *-аль*, а при наличии двух альдегидных групп вводится суффикс *-диаль*. Присутствие атома водорода в функциональной группе означает, что группа  $\text{CHO}$  может быть только концевой группой в углеродной цепи. Можно также подчеркнуть, что в альдегидной группе находится первичный атом углерода, поэтому отсутствует возможность изомерии положения такой группы. Не может быть также циклических альдегидов, но в них могут быть циклические радикалы. В альдегидах могут быть две функциональные группы на концах цепи. В табл. 4.5 приведены физические характеристики как моноальдегидов, так и диалей. Если вещество содержит разветвленный углеродный скелет, то альдегидные группы могут находиться на концах разных радикалов, и тогда возникает изомерия положения альдегидной группы.

Первым членом гомологического ряда альдегидов является метаналь, или формальдегид  $\text{HCHO}$ , отличающийся от остальных членов ряда отсутствием углеводородного радикала, на месте которого находится атом водорода.

### Задание 4.17.

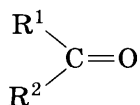
В веществе с брутто-формулой  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$  имеется углеводородный цикл и альдегидная группа. Напишите возможные структурные формулы веществ и их названия по систематической номенклатуре.

Таблица 4.5

**Физические свойства соединений с одной  
и двумя альдегидными группами**

Название	Формула	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	$t_{кип}, ^\circ\text{C}$	$d, \text{г/см}^3$
Метаналь, формальдегид	$\text{CH}_2\text{O}$	-92	-19,1	0,815 <sup>20</sup>
Этаналь, ацетальдегид	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	-123,4	20,8	0,7834 <sup>18</sup>
Глиоксаль, этандиаль	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$	15	50,4	1,14 <sup>20</sup>
Пропаналь, пропионовый альдегид	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	-80	48	0,8657 <sup>25</sup>
Пропандиаль, малоновый альдегид	$\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$	73	—	—
Бутаналь, бутиловый альдегид	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	-96,9	74,8	0,8016 <sup>20</sup>
Бутандиаль, янтарный альдегид	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$	—	170 <sup>разл</sup>	1,065 <sup>20</sup>
Пентаналь, валериановый альдегид	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$	-81,5	103	0,8095 <sup>20</sup>
Пентандиаль, глутаровый альдегид	$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$	-14	176 <sup>разл</sup>	—
Циклопентанкарбоксихальдегид, циклопентилформальдегид	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$	—	133,5	0,9371 <sup>20</sup>
Гексаналь, капроновый альдегид	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$	-58,2	129,6	0,8335 <sup>20</sup>
Гександиаль	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$	-8	93	1,003 <sup>19</sup>

Теперь рассмотрим кетоны. В этих веществах функциональная группа  $\text{C}=\text{O}$  связана с двумя углеводородными радикалами:



По номенклатурным правилам функциональная группа кетон обозначается суффиксом *-он*, а при наличии двух кетонных групп вводится суффикс *-дион*. Для кетонов часто употребляются названия по рациональной номенклатуре (табл. 4.6). Атом углерода, образующий функциональную группу  $\text{C}=\text{O}$ , может быть только вторичным. Кетонная функциональная группа может находиться в составе циклической молекулы. В ряду кетонов возможна изомерия положения функциональной группы. Первым членом гомологического ряда кетонов является ацетон:

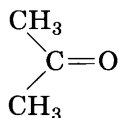


Таблица 4.6

**Физические свойства некоторых кетонов**

Название	Формула	$t_{пл}$ , °C	$t_{кип}$ , °C	$d$ , г/см <sup>3</sup>
Пропанон, диметилкетон	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	-94,9	56,1	0,7845 <sup>25</sup>
Бутанон	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	-86,67	79,6	0,7999 <sup>25</sup>
Бутандион, диацетил	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	-1,2	87,5	0,9808 <sup>18</sup>
Пентанон-2, метилпропилкетон	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	76,83	102,2	0,809 <sup>19</sup>
Пентанон-3, диэтилкетон	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	-38,98	101,9	0,8098 <sup>20</sup>
2,3-Пентандион	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	Нет данных	109,9	0,9565 <sup>20</sup>
2,4-Пентандион	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	-18,3	140,7	0,9721 <sup>25</sup>
Гексанон-2, бутилметилкетон	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	-55,45	127,6	0,8113 <sup>20</sup>
Гексанон-3, этилпропилкетон	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	-55,4	128,5	0,8118 <sup>20</sup>
Гептанон-4, дипропилкетон	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O	-32,1	144	0,8174 <sup>20</sup>

Наиболее широко известные оксосоединения — формальдегид и ацетон. К водному 37%-му раствору формальдегида применяют название «формалин». Он имеет характерный раздражающий запах и используется в качестве консерванта анатомических препаратов, а в разбавленном виде — для дезинфекции кожных покровов. Ацетон служит растворителем красок, лаков, жиров, полимерных смол. В настоящее время мировое производство ацетона составляет около 7 млн тонн в год.

**Задание 4.18.**

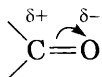
Сколько изомеров монофункционального кетона может существовать на основе углеродного скелета 2,4-диметилпентана? Нарисуйте структурные формулы.

**Задание 4.19.**

Напишите структурные формулы и названия всех изомерных альдегидов и кетонов с общей формулой C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O.

Альдегиды и кетоны более летучие соединения, чем спирты с тем же углеводородным скелетом, так как не образуют водородных связей. Метаналь при обычных условиях — газ, этаналь — вещество с температурой кипения 20 °C. Последний можно назвать

как очень летучей жидкостью, так и легко сжижающимся газом. Низшие альдегиды хорошо растворимы в воде. Физические и химические свойства веществ этих классов определяются наличием полярной карбонильной группы:



Смещение электронной пары  $\pi$ -связи к кислороду позволяет атому углерода принимать электронную пару реагента. Поэтому для альдегидов и кетонов особенно характерны реакции нуклеофильного присоединения ( $A_N$ ), дающие очень много практически важных органических веществ разных классов.

Атом кислорода, имеющий неподеленные электронные пары, является основным реакционным центром оксосоединений. Некоторые дикетоны, как будет показано далее, являются хорошими лигандами в комплексных соединениях с металлами.

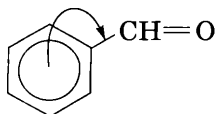
Атомы водорода, связанные с атомом углерода, вицинальным по отношению к карбонильной группе, приобретают некоторую подвижность и участвуют в реакциях конденсации.

Существенное отличие свойств альдегидов от кетонов связано с наличием в альдегидной группе атома водорода. По связи С—Н альдегидной группы легко идет окисление углерода, что приводит к окислению альдегидов до карбоновых кислот. Кетоны могут быть окислены только в жестких условиях с частичной деструкцией углеродного скелета.

Таким образом, по реакционной способности оксосоединения располагаются в следующий ряд:

формальдегид  $\gg$  остальные альдегиды  $\gg$  кетоны.

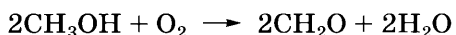
Альдегидная группа подвержена влиянию радикала. Бензольное кольцо в бензальдегиде



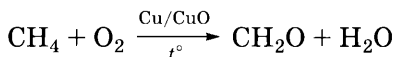
проявляет положительный мезомерный эффект и вызывает уменьшение заряда  $\delta^+$  на атоме углерода. Вследствие этого ароматические альдегиды и кетоны менее реакционноспособны, чем алифатические.

### Получение альдегидов и кетонов

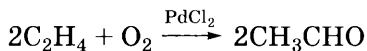
Формальдегид получают в промышленности окислением метанола при температурах 500–600 °С на железомолибденовом катализаторе:



Он также получается окислением метана на медном катализаторе:



Практически важным веществом является этаналь, чаще называемый ацетальдегидом. Его получают гидратацией ацетилену и каталитическим окислением этилена:



**Гидролиз галогенпроизводных.** К общим методам получения альдегидов и кетонов относится гидролиз галогенпроизводных углеводов с двумя атомами галогена у одного атома углерода.

#### Задание 4.20.

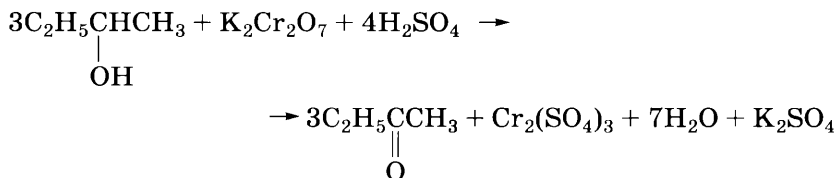
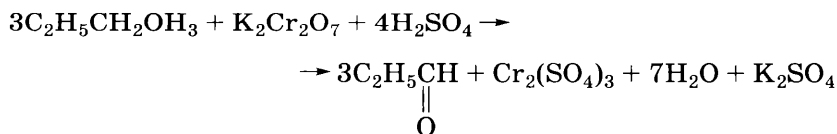
Напишите реакции получения пропанона и пропаналь из хлорпроизводных.

**Окисление спиртов.** Альдегиды и кетоны образуются при окислении первичных и вторичных спиртов.

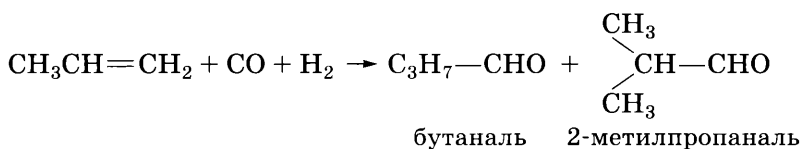
#### Пример 4.4.

Из следующего набора веществ возьмите те, из которых можно получить пропаналь и бутанон в одну стадию: а)  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ ; б)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ; в)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ; г)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ ; д)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ; е)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; ж)  $\text{H}_2\text{O}$ ; з)  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ . Напишите уравнения реакций.

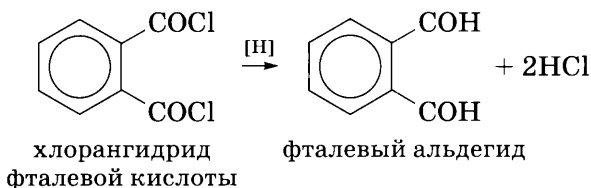
*Решение.* Пропаналь можно получить окислением пропанола-1 (б), бутанон — окислением бутанола-2 (г). Реакции проводят в водной кислой среде. В качестве окислителя можно взять дихромат калия.



**Присоединение к алкенам оксида углерода(II) и водорода, или гидроформилирование алкенов.** Гидроформилирование, иначе называемое оксосинтезом, используется для производства альдегидов из алкенов. В названии процесса объединены две реакции — гидрирование и формилирование, т. е. введение формильной группы  $\text{CH}=\text{O}$ . Алкен в смеси с оксидом углерода(II) и водородом пропускают над катализатором  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  под высоким давлением и при нагревании. Таким образом осуществляется последовательное взаимодействие алкена с оксидом углерода и водородом на поверхности катализатора. Оксид углерода присоединяется к одному из двух атомов углерода, связанных двойной связью, в результате чего получаются два изомера альдегида — разветвленный и неразветвленный:



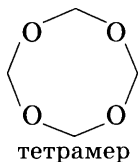
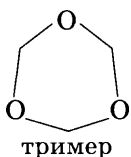
**Восстановление функциональных производных карбоновых кислот.** В этом методе обычно восстанавливают хлорангидриды кислот специальными активными восстановителями на основе комплексных гидридов (для удобства схематически обозначенные символом  $[\text{H}]$ ):



**Химические свойства альдегидов и кетонов.** Оксосоединения, особенно альдегиды, являются активными веществами, способными к полимеризации; они претерпевают химические превращения при длительном хранении. Особенно высокой реакционной способностью отличается формальдегид.

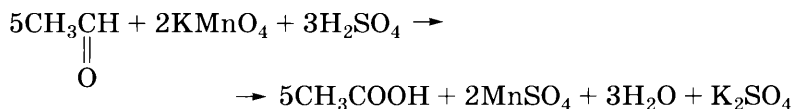
При упаривании водного раствора формальдегида в вакууме образуется белый порошок — *параформ*  $(\text{CH}_2\text{O})_n$ . Он применяется в качестве горючего, называемого «сухим спиртом». При нагревании параформ деполимеризуется с выделением формальдегида. В присутствии извести полимеризация формальдегида приводит к образованию углеводов.

В растворе происходит олигомеризация формальдегида с образованием циклических продуктов:

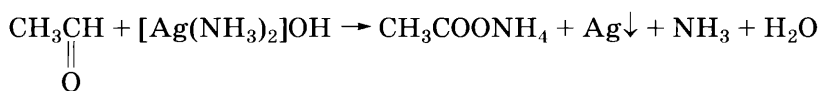


Альдегиды являются восстановителями, окисляющимися до кислот. Стандартный редокс-потенциал окислительно-восстановительной пары  $\text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{H}^+ + 2e^- / \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$  составляет  $-0,12$  В. Отрицательное значение  $\varphi^\circ$  означает, что это более сильный восстановитель, чем водород.

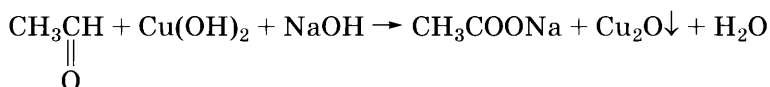
Для примера окисления альдегида возьмем реакцию с перманганатом калия, но можно использовать и более слабые окислители (важно, чтобы их потенциал превышал значение  $-0,12$  В):



Характерными изменениями сопровождаются реакции окисления альдегидов комплексным ионом диамминсеребра(I), являющимся аммиачным комплексом оксида серебра и гидроксидом меди(II). В первом случае на хорошо отмытой стенке сосуда оседает слой металлического серебра — такое взаимодействие часто называют реакцией серебряного зеркала:



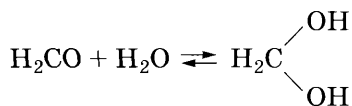
Во второй реакции выпадает оранжево-красный осадок оксида меди(I):



#### Задание 4.21.

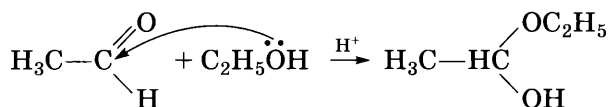
Расставьте коэффициенты в двух последних схемах реакций. Что представляют собой продукты окисления этанала? Назовите эти соединения.

**Реакции присоединения.** Альдегиды и кетоны присоединяют молекулы многих неорганических и органических веществ по механизму  $A_N$ , так как на атоме углерода в карбонильной группе имеется положительный заряд. Почти весь формальдегид в водном растворе гидратирован, находясь в виде гидроксильного производного:

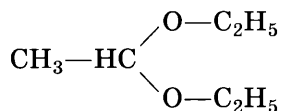


При разделении воды и формальдегида продукт присоединения полностью распадается и в индивидуальном виде не существует. Другие альдегиды гидратируются в меньшей степени, чем  $\text{H}_2\text{CO}$ , а кетоны не гидратируются вообще.

Альдегиды присоединяют молекулы спиртов, образуя *полуацетали*:

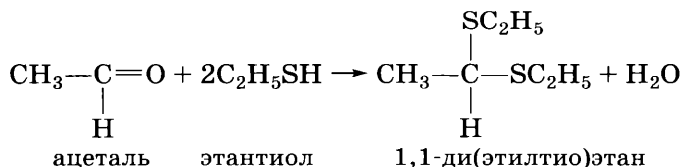


Реакция идет в кислой среде. Катализатор ион водорода присоединяется к атому кислорода в альдегиде, оттягивая электронную пару от атома углерода, что способствует нуклеофильной атаке молекулы спирта. При избытке спирта в полуацетале замещается гидроксигруппа, при этом образуется еще более устойчивый ацеталь:

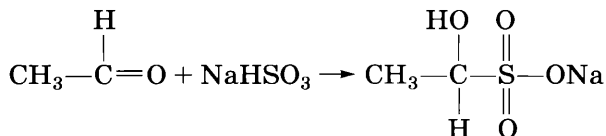


Ацетали и полуацетали отличаются от изученных ранее веществ тем, что в них к  $sp^3$ -гибридизованному атому углерода присоединены два атома кислорода. Бóльшая устойчивость полуацеталей и ацеталей по сравнению с веществами типа угольной кислоты и гидратированного формальдегида объясняется тем, что в них имеются углеводородные радикалы вместо очень подвижных протонов.

К оксосоединениям присоединяются по механизму  $A_N$  и многие другие молекулы. Серосодержащие аналоги спиртов, *тиолы* (меркаптаны), с альдегидами образуют тiaoацетали:

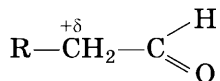


Неорганическое соединение серы, гидросульфит натрия, аналогичным образом присоединяется к альдегиду через атом серы, образуя  $\alpha$ -гидроксисульфонат натрия:

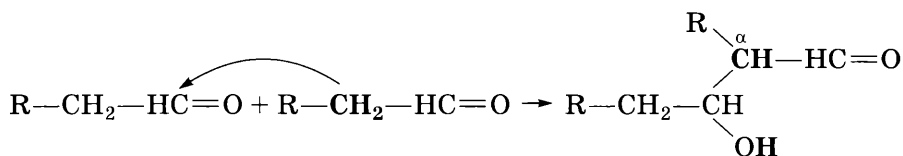




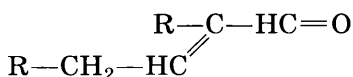
Необычна реакция соединения двух молекул альдегида, называемая *альдольной конденсацией*. В альдегидах под влиянием кислорода появляется частичный положительный заряд на  $\alpha$ -углеродном атоме, т. е. в вицинальном положении к карбонильной группе, и водород при этом атоме приобретает некоторую подвижность:



Поэтому молекула альдегида сама может выступать в роли электрофильного реагента относительно другой молекулы того же вещества. В щелочной среде две молекулы реагируют, образуя продукт, представляющий собой одновременно альдегид и спирт:



Если альдольная конденсация сопровождается отщеплением воды, которое возможно при повышении температуры, то такая реакция называется *кетоновой конденсацией*, по названию продукта такой конденсации ацетальдегида — кетонового альдегида. Естественно, что при отщеплении воды в молекуле появляется двойная связь. В приведенной схеме реакции вода может образоваться из гидроксигруппы и водорода при  $\alpha$ -углеродном атоме. Получается соединение, представляющее собой непредельный альдегид:

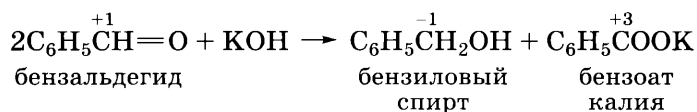


Если вместо радикалов  $\text{R}$  в молекуле находятся атомы водорода, то это кетоновый альдегид или бутен-2-аль.

#### Задание 4.24.

Напишите реакцию альдольной конденсации 2-метилпропаналь. Назовите продукт реакции.

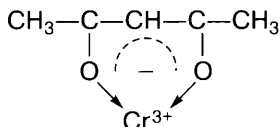
**Диспропорционирование альдегидов.** Альдегиды с третичным  $\alpha$ -углеродным атомом в концентрированном растворе щелочи подвергаются диспропорционированию, т. е. самоокислению–восстановлению. Половина взятого альдегида превращается в спирт, а другая половина — в соль карбоновой кислоты:





Комплекс ацетилацетона с ионом хрома в целом представляет собой молекулу  $\text{Cr}(\text{acac})_3$ , где  $\text{acac}$  — лиганд  $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2^-$ . Ацетилацетонат хрома(III) представляет собой кристаллическое вещество красного цвета, плавящееся при  $208^\circ\text{C}$ , нерастворимое в воде, но растворимое в бензоле.

В енольной форме лиганда имеются две сопряженные  $\pi$ -связи. В образовавшемся комплексе сопряжение передается через ион металла, и возникает псевдоароматический цикл:

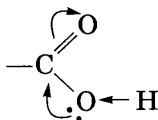


Все межатомные расстояния в этом шестичленном цикле  $\text{C}-\text{C}$ ,  $\text{C}-\text{O}$  и  $\text{Cr}-\text{O}$  попарно одинаковы, а единственный атом водорода в цикле подвижен, как в бензольном цикле, и может замещаться на разные атомы и группы ( $\text{Br}$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{SCN}^-$  и др.). Подобных псевдоароматических систем в комплексах с  $\beta$ -дикетонами известно очень много, практически для всех  $d$ -элементов и некоторых  $s$ -элементов. Надо отметить исключительную устойчивость таких комплексов. Например, комплекс бериллия  $\text{Be}(\text{acac})_2$  кипит без разложения при  $270^\circ\text{C}$ .

## 4.5. Органические кислоты и их производные

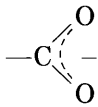
Если в углеродной цепи концевой атом связан двойной связью с атомом кислорода и одинарной связью с гидроксигруппой, то возникает функциональная группа  $-\text{COOH}$ , проявляющая кислотные свойства. Она называется *карбоксильной группой*. Вещества, содержащие карбоксильную группу, представляют собой органические или карбоновые кислоты.

В структуре этой группы электронная пара  $\pi$ -связи сопряжена с электронной парой кислорода гидроксигруппы, в результате чего происходит мезомерное смещение электронной плотности:



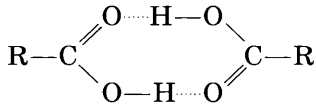
Атом кислорода оттягивает электронную пару от водорода, а электронная плотность смещается к следующему атому кислорода. При этом сильно облегчается перенос протона к молекулам воды и к другим молекулам в растворе данного вещества. Это проявление кислотных свойств. После потери протона образовавшийся карбоксилат-ион приобретает симметричную структуру с отрицательным

зарядом, в равной степени принадлежащим обоим атомам кислорода:



За счет такой делокализации заряда уменьшается возможность обратного присоединения протона.

Карбоксильная группа образует водородные связи как с водой, так и с другой карбоксильной группой:



Кислоты являются одним из важнейших классов органических соединений. Практическое применение органических кислот и их производных еще шире, чем применение спиртов и оксосоединений. Очень велика биологическая роль кислот. Сложными эфирами кислот являются липиды (обычные жиры) и фосфолипиды клеточных мембран. Полимерные цепи белков целиком строятся из остатков гетерофункциональных аминокислот.

### Задание 4.25.

Приведите примеры использования органических кислот в домашнем хозяйстве.

В качестве основной разновидности карбоновых кислот можно рассматривать гомологический ряд предельных одноосновных (монокарбоновых) кислот с общей формулой  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ . В приведенном ниже ряду даны тривиальные названия кислот, поскольку они чаще используются химиками, а в скобках — названия по систематической номенклатуре:

- $n = 1$ ,  $\text{HCOOH}$  — муравьиная кислота (метановая кислота);
- $n = 2$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  — уксусная кислота (этановая кислота);
- $n = 3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$  — пропионовая кислота (пропановая кислота);
- $n = 4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$  — масляная кислота;
- $n = 5$ ,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}$  — валериановая кислота;
- $n = 6$ ,  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOH}$  — капроновая кислота;
- $n = 12$ ,  $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOH}$  — лауриновая кислота (додекановая кислота);
- $n = 14$ ,  $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{COOH}$  — миристиновая кислота (тетрадекановая кислота);
- $n = 16$ ,  $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$  — пальмитиновая кислота (гексадекановая кислота);
- $n = 18$ ,  $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$  — стеариновая кислота (октадекановая кислота).

Три последние кислоты с большим числом атомов углерода в радикалах относят к *высшим* карбоновым кислотам. Многие названия кислот в приведенном списке могут быть уже знакомы по применению в хозяйстве и по упоминанию в литературных источниках.

### Задание 4.26.

Напишите названия по систематической номенклатуре для кислот с  $n$ , равным 4, 5 и 6.

Есть также гомологические ряды двухосновных кислот, непредельных кислот, ароматических кислот и др. Некоторые из этих кислот также являются хорошо известными веществами, которые содержатся в листьях растений, участвуют в процессах превращения веществ в клетках живых организмов, применяются в производстве полимеров, являются фармацевтическими препаратами или их компонентами (табл. 4.7).

Таблица 4.7

Некоторые гомологические ряды органических кислот

Ряд	Примеры	Формула
Двухосновные (дикарбоновые) предельные	Щавелевая	HOOC—COOH
	Малоновая	HOOC—CH <sub>2</sub> —COOH
	Янтарная	HOOC—(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> —COOH
	Глутаровая	HOOC—(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> —COOH
Одноосновные непредельные	Акриловая	CH <sub>2</sub> =CH—COOH
	Метакриловая	CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )—COOH
	Олеиновая	C <sub>17</sub> H <sub>33</sub> —COOH
	Линолевая	C <sub>17</sub> H <sub>31</sub> —COOH
	Линоленовая	C <sub>17</sub> H <sub>29</sub> —COOH
Ароматические	Бензойная	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —COOH
Ароматические двухосновные	Фталевые кислоты ( <i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -)	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (COOH) <sub>2</sub>

Наличие гидроксигруппы в составе карбоксильной группы препятствует реакциям нуклеофильного присоединения водородсодержащих молекул по двойной связи C=O (как в альдегидах). Сдвиг электронов от гидроксигруппы к атому углерода частично гасит его положительный заряд, и это отражается на реакционной способно-

сти карбонильной группы. Из-за более устойчивой двойной связи реакции присоединения по карбонильной группе в кислотах затруднены, например присоединение водорода может происходить в более жестких условиях, чем та же реакция с участием альдегидов.

Органическим кислотам свойственны реакции нуклеофильного замещения  $S_N$  гидроксигруппы. Кислоты способны превращаться в различные функциональные производные как в результате замещения водорода с образованием солей, так и в результате замещения гидроксигруппы с образованием сложных эфиров, ангидридов, галогенангидридов, амидов кислот.

По возможности возникновения изомерии карбоновые кислоты похожи на альдегиды. В ряду кислот не может быть изомерии положения. Существуют одноосновные кислоты с карбоксильной группой на конце углеродной цепи и двухосновные кислоты, в которых функциональные группы находятся на обоих концах углеродной цепи. При наличии разветвленного углеродного скелета в молекуле может находиться и более двух карбоксильных групп. Некоторые физические свойства одно- и двухосновных карбоновых кислот приведены в табл. 4.8.

Таблица 4.8

#### Физические свойства предельных органических кислот

Название	Формула	$t_{пл}$ , °C	$t_{кип}$ , °C	$d$ , г/см <sup>3</sup>
Метановая, муравьиная	$CH_2O_2$	8,3	101	1,220 <sup>20</sup>
Этановая, уксусная	$C_2H_4O_2$	17	117,9	1,0446 <sup>25</sup>
Этандиовая, щавелевая	$C_2H_2O_4$	157 <sup>субл</sup>	189,5 <sup>разл</sup>	1,900 <sup>17</sup>
Пропановая, пропионовая	$C_3H_6O_2$	-20,5	141,5	0,9882 <sup>25</sup>
Пропандиовая, малоновая	$C_3H_4O_4$	135 <sup>субл</sup>	—	1,619 <sup>10</sup>
Бутановая, масляная	$C_4H_8O_2$	-5,1	163,7	0,9528 <sup>25</sup>
Бутандиовая, янтарная	$C_4H_6O_4$	185	234	1,572 <sup>25</sup>
Пентановая, валериановая	$C_5H_{10}O_2$	-33,6	186,1	0,9339 <sup>25</sup>
Пентандиовая, глутаровая	$C_5H_8O_4$	97,9	273	1,429 <sup>15</sup>
Гексановая, капроновая	$C_6H_{12}O_2$	-4,1	204,9	0,9212 <sup>25</sup>
Гександиовая, адипиновая	$C_6H_{10}O_4$	151,5	334	1,360 <sup>25</sup>
Гептановая, энантовая	$C_7H_{14}O_2$	-7,2	222	0,9124 <sup>25</sup>
Гептандиовая, пимелиновая	$C_7H_{12}O_4$	104,4	342	1,329 <sup>15</sup>
Октановая, каприловая	$C_8H_{16}O_2$	16,5	240	0,9073 <sup>25</sup>
Октандиовая, субериновая	$C_8H_{14}O_4$	142,3	345,5	—

Названия солей органических кислот не всегда производятся от русских корней названий кислот:

Кислота	Название солей
муравьиная	формиаты
уксусная	ацетаты
пропионовая	пропионаты
масляная	бутираты
щавелевая	оксалаты
янтарная	сукцинаты

### Задание 4.27.

Рассмотрите возможность существования изомерных кислот, содержащих 3 и 4 атома углерода. Напишите их структурные формулы.

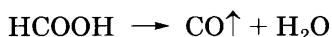
### Задание 4.28.

Формуле  $\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$  может отвечать малеиновая и фумаровая кислоты. Какой тип изомерии может быть причиной тому?

### Задание 4.29.

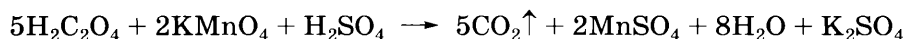
Напишите структурные формулы кислот, приведенных в табл. 4.8.

Карбоновые кислоты являются достаточно устойчивыми веществами в индивидуальном состоянии и в растворах. Только муравьиная кислота неустойчива сама по себе и медленно разлагается по реакции:



В присутствии концентрированной серной кислоты эта реакция идет быстро, что применяется для получения оксида углерода(II) в лаборатории.

Муравьиная и щавелевая кислоты отличаются от других карбоновых кислот отсутствием углеводородных радикалов. Они проявляют восстановительные свойства:



Первые члены гомологических рядов кислот хорошо растворимы в воде. Некоторые кислоты (уксусная, муравьиная) неограниченно

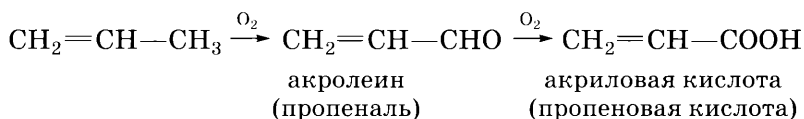
смешиваются с водой. Уксусную кислоту используют для консервирования пищевых продуктов и как приправу. Но это не означает, что органическая кислота безвредна и безопасна. Безводная («ледяная») уксусная кислота при попадании на кожный покров быстро проникает вглубь и оставляет на коже долго не заживающие язвы. Она опаснее, чем серная кислота.

При переходе к высшим членам гомологических рядов растворимость кислот постепенно уменьшается и появляется свойство поверхностной активности.

### Получение карбоновых кислот

При изучении свойств углеводов и альдегидов уже встречались некоторые реакции образования кислот. Это каталитическое окисление бутана, окисление алкинов и альдегидов.

Особое значение имеет реакция окисления пропилена и получение акриловой кислоты (пропеновой кислоты), которая является исходным продуктом для промышленного производства акриловых полимеров. Благодаря активирующему влиянию двойной связи метильная группа молекулы пропилена легко подвергается окислению кислородом. Процесс ведут при повышенной температуре. На первой стадии образуется альдегид акролеин, который подвергается дальнейшему окислению при 200–300 °С в присутствии катализаторов на основе оксидов молибдена и ванадия. Суммарное уравнение реакции:

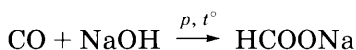


#### Задание 4.29.

Напишите развернутые уравнения перечисленных реакций.

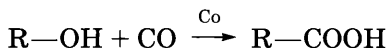
Среди органических кислот особенно широко используется уксусная кислота. Во всем мире ежегодно производится 18 млн тонн этой кислоты. В производстве уксусной кислоты наибольшее значение имеет окисление бутана и ацетальдегида. Пищевую уксусную кислоту получают уксуснокислым брожением этанола. Кислоты с большим числом атомов углерода, или высшие кислоты, получают гидролизом жиров.

Муравьиная кислота получается из ее натриевой соли, которая в свою очередь получается из неорганических веществ:

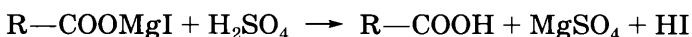
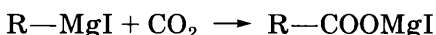


Для выделения кислоты из соли последнюю нагревают с серной кислотой, а муравьиную кислоту отгоняют в виде пара и конденсируют. При наличии готовых солей из них получают и другие кислоты.

Общим методом получения кислот является *оксосинтез* — присоединение оксида углерода(II) к спиртам в присутствии кобальта:



Для получения кислот могут быть применены и уже упоминавшиеся выше реактивы Гриньяра:



Этим способом получают карбоновые кислоты с радикалами R разнообразной природы.

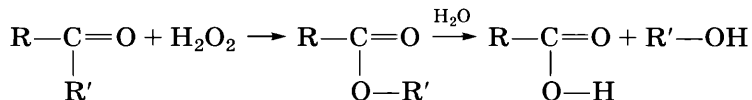
### Задание 4.30.

Напишите реакцию гидролиза хлорпроизводного  $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CCl}_3$ . Сделайте вывод о возможном применении хлорпроизводных этого типа.

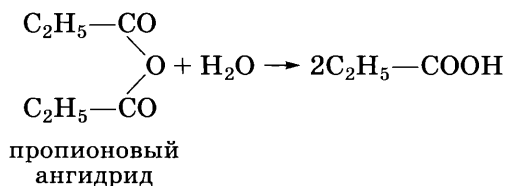
### Задание 4.31.

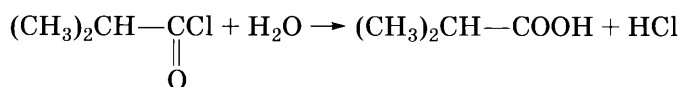
Напишите четыре уравнения реакций, ведущих к получению масляной кислоты.

Кислоты образуются при окислении кетонов пероксидами, и в частности, перекисью водорода. Углеродный скелет кетона претерпевает частичную деструкцию:

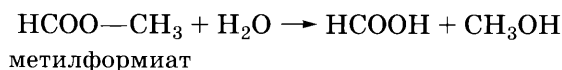


Карбоновые кислоты образуются также при вытеснении их из солей сильными минеральными кислотами, обычно действием серной кислоты. Функциональные производные карбоновых кислот — ангидриды, галогенангидриды, сложные эфиры, амиды — в результате гидролиза тоже превращаются в кислоты:

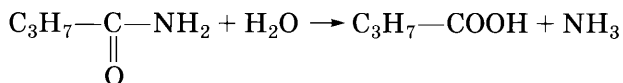




хлорангидрид  
изомасляной кислоты



метилформиат



амид масляной  
кислоты (бутирамид)

### Задание 4.32.

Дайте названия кислотам, образующимся в четырех приведенных выше реакциях?

### Задание 4.33.

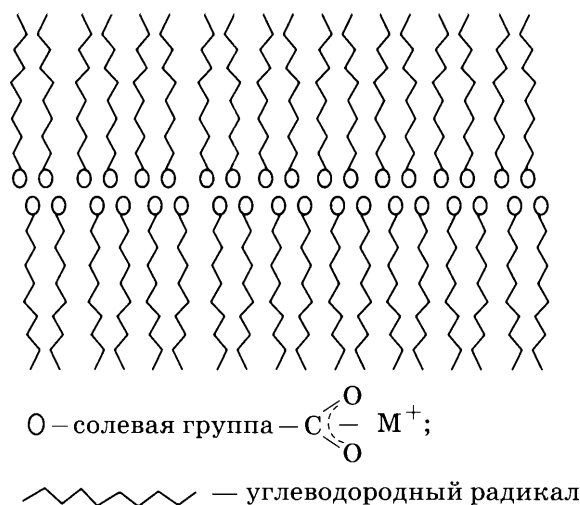
Напишите уравнение реакции сукцината натрия с разбавленной серной кислотой.

## Химические свойства карбоновых кислот

Карбоновые кислоты обратимо диссоциируют в растворах и проявляют все общие свойства кислот. В реакциях с основаниями, основными оксидами, карбонатами и другими солями очень слабых кислот образуются соли карбоновых кислот. Из солей карбоновых кислот наиболее известны соли натрия и калия. Это растворимые в воде вещества. Соли кальция мало растворимы в воде. Соли низших членов гомологических рядов представляют собой кристаллические вещества, растворимые в воде. У солей гексановой и следующих за ней кислот появляется свойство поверхностной активности. Кроме того, длинный углеводородный радикал препятствует кристаллизации, и такие вещества находятся в особом состоянии — в виде слоистых мицелл — *ламелей*. Это состояние мы встречаем на примере мыла. В мыле имеются двойные слои, объединяющие солевые группы —COOMe (Me = Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>) и углеводородные радикалы (рис. 4.3).

### Задание 4.34.

Напишите четыре химические реакции, характеризующие кислотные свойства уксусной кислоты.



**Рис. 4.3.** Ламели — двойные слои мыла

### Задание 4.35.

Найдите в разд. 3.1 химическую реакцию, характеризующую свойства солей карбоновых кислот.

Сила кислот оценивается по константе диссоциации и силовому показателю  $pK_a$ ; в табл. 4.9 приведены значения этих величин для одноосновных и двухосновных кислот, а также добавлено несколько примеров замещенных и непредельных кислот. Видно, что одноосновные карбоновые кислоты с предельными углеводородными радикалами являются довольно слабыми кислотами с силовыми показателями между значениями 4 и 5. Но даже наиболее слабые из органических кислот по силе лишь немного уступают плавиковой кислоте ( $pK_a = 3,18$ ) и сильнее сероводорода ( $pK_a = 7,0$  по первой ступени). Несколько более сильными оказываются кислоты, не имеющие углеводородного радикала — муравьиная и щавелевая. При наличии в молекуле кислоты других электроноакцепторных групп или кратных связей кислотные свойства усиливаются. 2-Бутеновая кислота, кислота с двойной связью у  $\alpha$ -углеродного атома, оказывается более сильной вследствие эффекта сопряжения. Электроотрицательные заместители в радикале усиливают кислотные свойства за счет индуктивного эффекта. Эффект усиливается при увеличении числа электроотрицательных атомов. Например, кислотность усиливается в ряду хлоруксусных кислот:

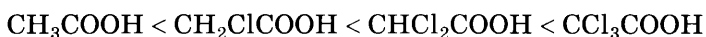
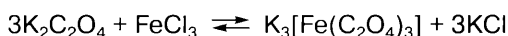


Таблица 4.9

## Константы кислотности органических кислот при 25 °С

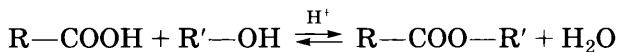
Название	Формула	$K_{a1}$	$K_{a2}$	$pK_{a1}$	$pK_{a2}$
Муравьиная	HCOOH	$1,78 \cdot 10^{-4}$		3,75	
Уксусная	CH <sub>3</sub> COOH	$1,754 \cdot 10^{-5}$		4,756	
Хлоруксусная	CH <sub>2</sub> ClCOOH	$1,35 \cdot 10^{-3}$		2,87	
Дихлоруксусная	CHCl <sub>2</sub> COOH	0,0447		1,35	
Трихлоруксусная	CCl <sub>3</sub> COOH	0,219		0,66	
Щавелевая	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,0562	$1,55 \cdot 10^{-4}$	1,25	3,81
Пропановая	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH	$1,35 \cdot 10^{-5}$		4,87	
Акриловая	CH <sub>2</sub> =CHCOOH	$5,62 \cdot 10^{-5}$		4,25	
Пировиноградная	CH <sub>3</sub> COCOOH	$4,07 \cdot 10^{-3}$		2,39	
Малоновая	HOOCCH <sub>2</sub> COOH	$1,41 \cdot 10^{-3}$	$1,99 \cdot 10^{-6}$	2,85	5,70
Масляная	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH	$1,48 \cdot 10^{-5}$		4,83	
2-Бутеновая	CH <sub>3</sub> CH=CHCOOH	$2,04 \cdot 10^{-5}$		4,69	
3-Бутеновая	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> COOH	$4,57 \cdot 10^{-5}$		4,34	
Янтарная	HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH	$6,17 \cdot 10^{-5}$	$2,29 \cdot 10^{-6}$	4,21	5,64
Яблочная	HOOCCH(OH)CH <sub>2</sub> COOH	$3,98 \cdot 10^{-4}$	$7,76 \cdot 10^{-6}$	3,40	5,11
Пентановая	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> COOH	$1,48 \cdot 10^{-5}$		4,83	
Глутаровая	HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> COOH	$4,79 \cdot 10^{-5}$	$3,80 \cdot 10^{-6}$	4,32	5,42
Гексановая	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOH	$1,41 \cdot 10^{-5}$		4,85	
Адипиновая	HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOH	$3,89 \cdot 10^{-5}$	$3,89 \cdot 10^{-6}$	4,41	5,41
Гептановая	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> COOH	$1,29 \cdot 10^{-5}$		4,89	
Гептандиовая	HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> COOH	$1,95 \cdot 10^{-5}$	$2,63 \cdot 10^{-6}$	4,71	5,58

Образование комплексных соединений в качестве лиганда характерно для оксалат-иона C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Он, как бидентатный лиганд, формирует комплексы с ионами металлов d-блока таблицы Менделеева. С ионом Fe<sup>3+</sup> образуется растворимый в воде комплекс салатного цвета:



Кристаллы триоксалатоферрата(III) калия темнеют под действием света. Разложение вещества происходит и при облучении раствора, что применяется для измерения числа квантов излучения.

**Реакции нуклеофильного замещения  $S_N$ .**  $\pi$ -Электронная пара связи  $C=O$  смещена к атому кислорода и этим создается возможность атаки нуклеофила на атом углерода. В кислой среде протон является катализатором, так как присоединяется к кислороду, дополнительно облегчая нуклеофильную атаку. Молекула спирта в качестве нуклеофила присоединяется к атому углерода через атом кислорода, образуя сложный эфир:



Эта реакция кислоты со спиртом называется реакцией *этерификации*. Она проводится в присутствии серной кислоты, так как исходная органическая кислота слабая и не создается достаточной концентрации ионов  $H^+$ . Сложные эфиры, сочетающие остатки разных кислот и спиртов, — летучие вещества, многие из которых имеют приятный запах. Их применяют в качестве эссенций в пищевой промышленности. Так, сложный эфир масляной кислоты и этанола (этилбутират) имеет запах ананаса, а если сказать точнее — придает ананасу запах ананаса.

Используются разные системы названий сложных эфиров. По систематической номенклатуре они составляются подобно названию соли с обозначением углеводородного радикала  $R'$  в виде приставки:

$CH_3COONa$  — натрий ацетат (ацетат натрия);

$CH_3COOC_2H_5$  — этилацетат (этиловый эфир уксусной кислоты).

По традиционной системе берутся названия кислоты и спирта с добавлением слова «эфир», например уксусноэтиловый эфир.

### Пример 4.5.

Как может быть назван сложный эфир  $HCOOC_3H_7$ ?

*Решение.* а) пропилформиат; б) пропиловый эфир муравьиной кислоты.



Остаток уксусной кислоты без гидроксигруппы называется **ацетил**, остаток муравьиной кислоты — **формил**. Общее название остатка органической кислоты после отнятия гидроксигруппы — **ацил**.

Общие формулы гомологических рядов сложных эфиров и карбоновых кислот совпадают. Поэтому при одинаковом числе атомов

углерода кислота и сложный эфир оказываются изомерами. Так, этилацетат и масляная кислота — изомеры с формулой  $C_4H_8O_2$ .

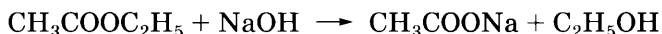
### Пример 4.6.

Сравните летучесть кислот и эфиров на паре веществ с одинаковыми брутто-формулами — этилацетате и масляной кислоте. Объясните причину различия.

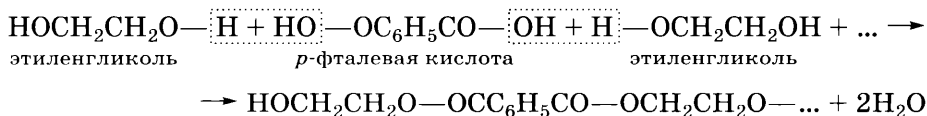
	Этилацетат	Масляная кислота
	$CH_3COOC_2H_5$	$C_3H_7COOH$
$t_{кип}, ^\circ C$	77,1	163,5

*Решение.* Как было сказано выше, между молекулами кислоты образуются водородные связи. Эти связи затрудняют отрыв молекул кислоты от поверхности жидкости и их переход в газообразное состояние. Из-за этого повышается температура кипения. Между молекулами эфира водородные связи не образуются и, как следствие, температура кипения в данном примере оказывается ниже на 86 градусов.

Своей летучестью сложные эфиры похожи на простые эфиры, поэтому оба класса веществ и получили близкие названия. Но сложные эфиры отличаются более выраженной обратимостью реакции этерификации и быстрым гидролизом в присутствии щелочи. Реакцию сложного эфира со щелочью называют *омылением*:



Этерификация может приводить к образованию полимеров — *полиэфиров*. Для получения полиэфира берут двухосновную кислоту и двухатомный спирт. Большое распространение получил полимер *p*-фталевой (терефталевой) кислоты с этиленгликолем:

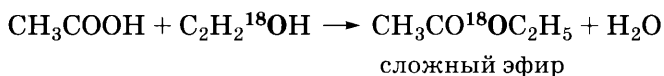


Полученный продукт — это полиэтилентерефталат, а волокно, изготовленное на его основе, называют лавсаном, в честь Лаборатории высокомолекулярных соединений Академии наук СССР, где оно было впервые получено.

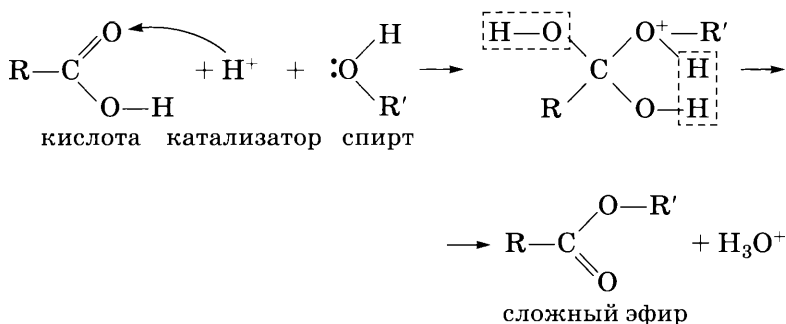
### Задание 4.36.

Напишите структурную формулу элементарного (повторяющегося) звена полиэфира, записанного в уравнении реакции, приведенном выше.

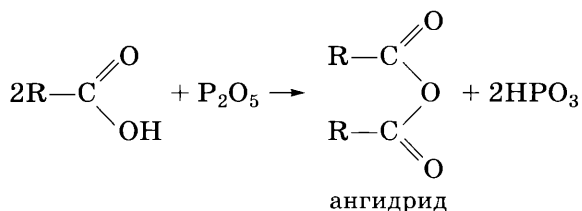
Исследователей интересовал вопрос, в каком веществе идет замещение гидроксигруппы при этерификации — в кислоте или спирте? Это удалось установить, когда был поставлен опыт по этерификации кислоты спиртом, обогащенным стабильным изотопом кислорода  $^{18}\text{O}$ :



Оказалось, что меченый атом кислорода переходит в состав эфира, т. е. гидроксигруппа замещается в кислоте. Таким образом, этерификация — это действительно реакция нуклеофильного замещения на атоме углерода карбоксильной группы:

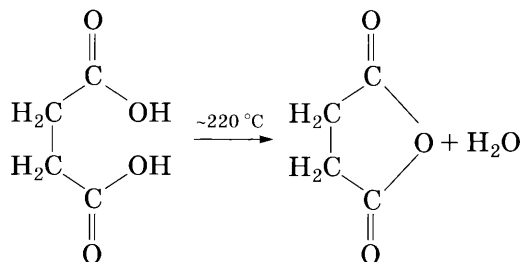


Сложные эфиры относят к *функциональным производным* карбоновых кислот. Еще две разновидности функциональных производных получают при реакциях карбоновых кислот с галогенидами и оксидом фосфора(V). В обоих случаях в карбоксильной группе замещается гидроксигруппа:



Кроме пентахлорида фосфора для получения хлорангидридов применяется также тионилхлорид  $\text{SOCl}_2$ .

Двухосновные кислоты могут превращаться в циклические ангидриды при нагревании:

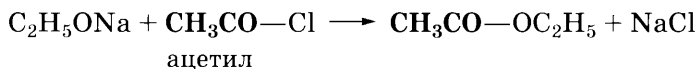


Циклические ангидриды образуют и непредельные кислоты, но в некоторых случаях пространственная структура кислоты не допускает образования ангидрида. Известны два пространственных изомера бутендиовой кислоты  $\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$  — малеиновая и фумаровая кислоты. Ангидрид образует только малеиновая кислота. Отсюда следует вывод, что в этой кислоте карбоксильные группы расположены по одну сторону от группы  $\text{C}=\text{C}$  в плоскости молекулы. Только при такой конфигурации атом кислорода может стать мостиком между атомами углерода. Следовательно, малеиновая кислота является пространственным *цис*-изомером.

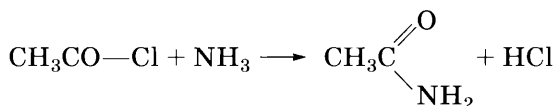
### Задание 4.37.

Нарисуйте структурные формулы малеиновой и фумаровой кислот.

Ангидриды и галогенангидриды являются очень реакционноспособными веществами, с помощью которых можно вводить ацильный радикал, т. е. *ацилировать*, разнообразные молекулы. Например, если взять этилат натрия и ацetylхлорид (хлорангидрид уксусной кислоты), то образуется сложный эфир:



При реакции хлорангидридов кислот с аммиаком получается еще одна разновидность функциональных производных — *амиды* кислот:



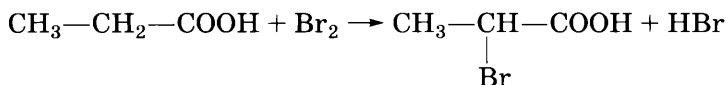
### Задание 4.38.

Напишите реакцию получения этилбутирата с применением ангидрида кислоты.

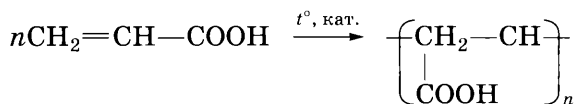
**Задание 4.39.**

Перечислите продукты, образующиеся при действии оксида фосфора(V) на смесь уксусной и пропионовой кислот. Напишите уравнения реакций.

**Реакции с участием углеводородной цепи.** Выше мы рассмотрели реакции карбоновых кислот с участием карбоксигруппы, но радикалы карбоновых кислот также могут участвовать в химических превращениях. Атомы водорода в радикале замещаются при взаимодействии с галогенами — хлором и бромом. Под влиянием карбоксильной группы замещение идет быстро у  $\alpha$ -углеродного атома. Реакция ускоряется в присутствии красного фосфора:



Еще большую химическую активность проявляют радикалы непредельных кислот, так как они могут участвовать в реакциях присоединения и полимеризации. При полимеризации акриловой кислоты получается растворимая в воде полиакриловая кислота:



Из сложных эфиров акриловой кислоты, метилакрилата  $\text{CH}_2=\text{CH—COOCH}_3$  и метилметакрилата  $\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{—COOCH}_3$ , получа-

ют практически важные полимерные материалы.

**Задание 4.40.**

Напишите реакцию присоединения хлороводорода к акриловой кислоте. Учтите влияние карбоксильной группы.

**4.6. Гидроксикислоты и кетокислоты**

Функциональные группы в гетерофункциональных веществах могут находиться в любых сочетаниях, образуя вещества сложных типов, — спиртоальдегиды, альдегидокетоны, кетокислоты и т. д. Если гетерофункциональное соединение содержит карбоксильную группу, то его называют кислотой. Присутствие кислотной груп-

пы почти всегда обнаруживается в первую очередь по рН раствора, окрашиванию индикатора, и естественно отнести такое вещество именно к кислотам, а не к классам, соответствующим другим функциональным группам в том или ином веществе.

Несколько гетерофункциональных кислот играют важную роль в процессе метаболизма глюкозы в клетках живых организмов (табл. 4.10). Из приведенных в таблице формул видно, что это кетокислоты и спиртокислоты. В таблице имеются примеры трехосновных кислот — лимонная и изолимонная кислоты. Некоторые кислоты в таблице имеют асимметрические центры.

Таблица 4.10

## Природные гетерофункциональные кислоты

Кислота	Формула	Название солей	$pK_a$
Пировиноградная	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}-\text{COOH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	Пируваты	2,39
Молочная	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{COOH} \\   \\ \text{OH} \end{array}$	Лактаты	3,86
Щавелевоуксусная	$\begin{array}{c} \text{HOOC}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{COOH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	Оксалоацетаты	2,55 4,37
Лимонная	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\   \\ \text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{COOH} \\   \\ \text{OH} \end{array}$	Цитраты	3,13 4,76 6,40
Изолимонная	$\begin{array}{c} \text{HOOC}-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOH} \\   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{COOH} \end{array}$	Изоцитраты	3,29 4,71 6,40
Щавелевоянтарная	$\begin{array}{c} \text{HOOC}-\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOH} \\ \parallel \quad   \\ \text{O} \quad \text{COOH} \end{array}$	Оксалосукци- наты	—
$\alpha$ -Кетоглутаровая	$\begin{array}{c} \text{HOOC}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	$\alpha$ -Кетоглута- раты	2,47 4,68
Яблочная	$\begin{array}{c} \text{HOOC}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOH} \\   \\ \text{OH} \end{array}$	Малаты	3,40 5,11

**Задание 4.41.**

Определите, какие кислоты в табл. 4.10 имеют D- и L- энантиомеры.

Дополнительные функциональные группы влияют на карбоксильную группу, усиливая кислотные свойства. Об этом можно судить по резкому кислому вкусу лимонов, кислых яблок, клюквы и др. В условиях слабощелочной внутренней среды клеток в организме человека все эти кислоты ионизированы, присутствуя в виде солей, диссоциированных на ионы.

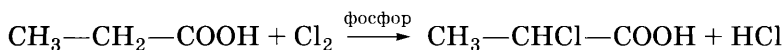
Гетерофункциональные кислоты получают разными способами. Например, превратив альдегид в альдол (см. с. 156), можно далее окислить альдегидную группу и получить спиртокислоту. Чаще гетерофункциональные кислоты получают через галогенпроизводные.

### Пример 4.7.

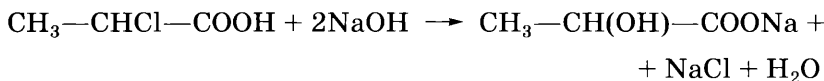
Как получить  $\alpha$ -гидроксипропионовую кислоту из пропионовой кислоты?

*Решение.*

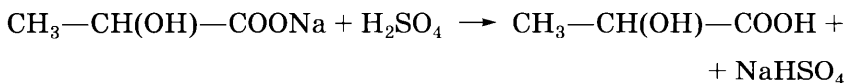
Сначала проводят хлорирование пропионовой кислоты:



Затем гидролизуют  $\alpha$ -хлорпропионовую кислоту, получая соль  $\alpha$ -гидроксипропионовой кислоты:



После добавления сильной кислоты выделяют заданную кислоту из соли:

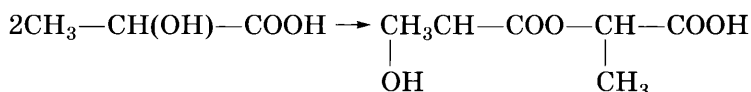


Гетерофункциональные кислоты, проявляя характерные для кислот свойства, обладают также свойствами, обусловленными наличием других заместителей.

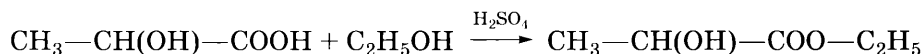
### Пример 4.8.

Какие реакции возможны при нагревании молочной кислоты с серной кислотой? Что происходит при добавлении к этой смеси этанола?

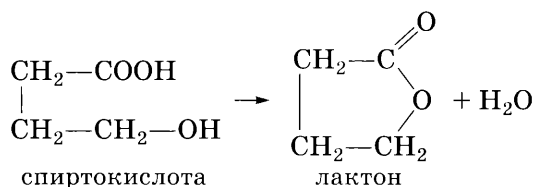
*Решение.* В первом случае возможна димеризация молочной кислоты за счет образования сложноэфирной связи:



Во втором случае будет этерифицироваться карбоксильная группа спиртом:



Гетерофункциональные соединения подвержены различным внутримолекулярным превращениям. Например, 4-гидроксипентановая кислота превращается в циклическое соединение лактон в результате внутримолекулярного этерифицирования:



Карбонильная группа в  $\alpha$ -положении к карбоксильной группе ослабляет связь между атомами углерода и облегчает декарбоксилирование кислоты. Поэтому именно  $\alpha$ -кетокислоты являются непосредственными донорами образующейся в организме углекислоты. Этими кетокислотами являются имеющиеся в таблице пировиноградная, щавелевоянтарная и  $\alpha$ -кетоглутаровая кислоты.

Большинство кето- и гидроксикислот, приведенных в табл. 4.10, объединяются в единую систему биохимическим циклом лимонной кислоты (циклом Кребса), смысл которого состоит в том, чтобы совместить процесс окисления атомов углерода в органических веществах до конечных молекул  $\text{CO}_2$  с запасанием избытка энергии в молекулах нуклеозидтрифосфата АТФ и коферментах.

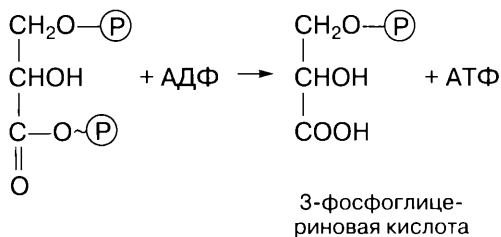
В клетках при расщеплении фосфорилированной фруктозы образуется фосфорилированный глицириновый альдегид (это подробнее рассмотрено в разд. 5.3). Глицириновый альдегид окисляется до глицириновой кислоты, тоже в фосфорилированной форме, молекулой НАД\*. При этом идет дополнительное фосфорилирование с образованием макроэргической связи. Фосфатные группы  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  на схеме

\* НАД — никотинамидадениндинуклеотид.

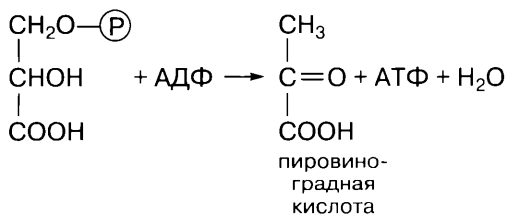
реакции обозначены символом (P), а макроэнергетическая связь — символом «~»:



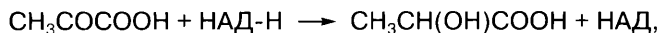
Затем фосфат из образовавшейся молекулы переносится к аденозиндифосфату (АДФ), и порция энергии переходит в образующийся АТФ:



Через стадии изомеризации и дегидратации 3-фосфоглицериновая кислота превращается в пировиноградную кислоту с одновременным образованием еще одной молекулы АТФ:



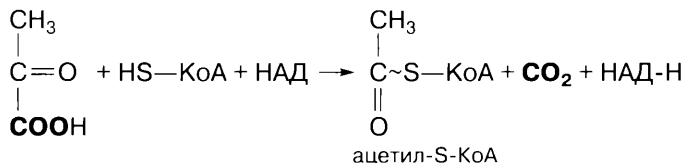
При необходимости пировиноградная кислота может восстанавливаться до молочной кислоты:



но основным ее превращением будет последовательное окисление всех атомов углерода до  $\text{CO}_2$  при наличии в клетке кислорода. Сразу же подчеркнем, кто кислород  $\text{O}_2$  не принимает непосредственного участия в окислении атомов углерода.

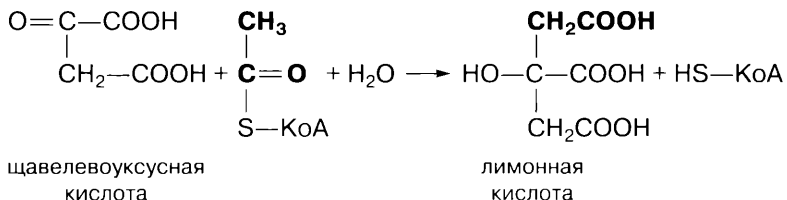
Пировиноградная кислота входит в цикл лимонной кислоты, реагируя сначала со сложным органическим веществом, называемым *кофер-*

ментом А (КоА), с функциональной группой SH. Это тиоспиртовая группа с более сильными кислотными свойствами, чем обычная OH-группа. Она атакует кетогруппу в кислоте, замещая всю карбоксильную группу:

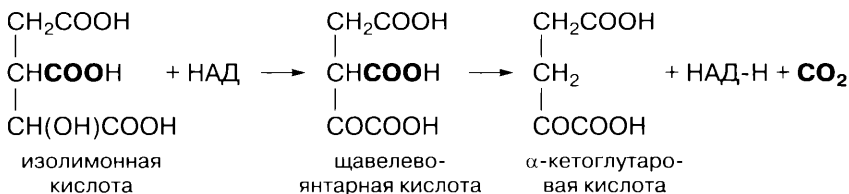


В этой реакции окислился первый атом углерода пировиноградной кислоты и, соответственно, первоначально имевшейся молекулы глюкозы (фруктозы). Учитывая, что из глюкозы образовалось две молекулы пировиноградной кислоты, можно говорить об окислении двух атомов углерода глюкозы.

Продукт реакции ацетил-КоА оказался идеальным средством переноса ацетила и включения его в состав разных молекул. Процесс, представленный последним уравнением, протекает в действительности сложнее, но нас сейчас интересуют превращения кетокислот. Ацетил-КоА реагирует со щавелевоуксусной кислотой, внедряя в нее ацетил:



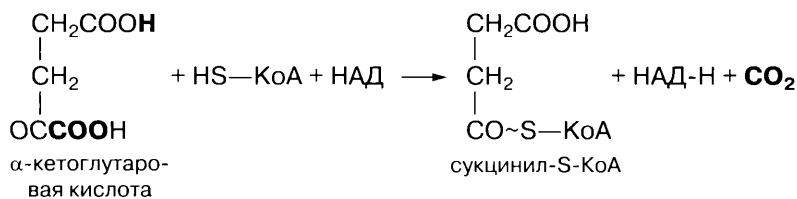
Образовавшаяся лимонная кислота далее дегидратируется с потерей OH-группы и атома водорода и с последующей гидратацией изомеризуется в изолимонную кислоту. Последняя под действием окислителя НАД превращается в щавелевоянтарную кислоту и декарбоксилируется:



С образованием α-кетоглутаровой кислоты и выделением молекулы CO<sub>2</sub> окислился первый атом углерода из добавленного ацетила.

Как и в пировиноградной кислоте, в кетоглутаровой кислоте имеет группировка —CO—COOH. При участии тех же ферментов α-кето-

глутаровая кислота декарбоксилируется, превращаясь в двухосновную янтарную кислоту:



Теперь окислились оба атома углерода из добавленного ацетила. А с учетом образования  $\text{CO}_2$  при расщеплении пировиноградной кислоты полностью окислились три атома углерода. Учитывая, что исходная глюкоза превратилась в две молекулы пировиноградной кислоты, на этом этапе цикла окислились все атомы углерода из молекулы глюкозы.

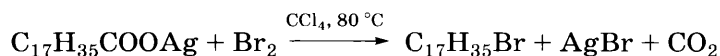
Дальнейшие реакции сукцинил-S-KoA направлены на превращение его в щавелевоуксусную кислоту, чем и завершается цикл превращений. Из рассмотренных реакций понятно, что молекулярный кислород в реакциях окисления углерода органических молекул до  $\text{CO}_2$  не участвует. Его роль заключается в том, что он через дыхательную цепь отбирает электроны у восстановленных форм НАД-H и ФАД-H\*. Без этого не было бы окисленных форм этих коферментов и циклический процесс остановился бы.

## 4.7. Декарбоксилирование карбоновых кислот

Термодинамические расчеты показывают, что молекулы карбоновых кислот могут самопроизвольно распадаться на углеводород и углекислый газ. Препятствием для такого разложения является только очень высокая энергия активации. Легче, чем кислоты, разлагаются их соли. Ацетат натрия декарбоксилируется при нагревании со щелочью:



Интересная реакция декарбоксилирования была открыта русским химиком и композитором А. П. Бородиным. Стеараты как серебра, так и ртути при реакции с бромом декарбоксилируются, а углеводородный радикал образует бромгептадекан:

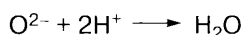
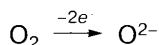
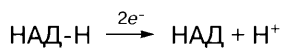


\*ФАД — флавинадениндинуклеотид.

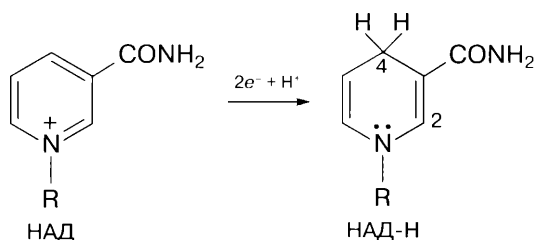
В биохимических процессах декарбокислирование кислот сопряжено с передачей потенциальной энергии на образование молекул АТФ и при участии окислителя НАД и ферментов осуществляется в присутствии живым организмам интервале температур.

Декарбокислирование карбоновых кислот играет решающую роль в процессе окисления органических веществ в живых клетках. Человеку, отдаленно представляющему себе химические процессы в организме, кажется, что органические вещества окисляются кислородом, и это дает организму необходимую энергию. Однако правильно ли это утверждение? Что следует понимать под окислением органических веществ кислородом в организме?

На самом деле кислород  $O_2$  окисляет всего одно вещество НАД-Н (НАД — никотинамидадениндинуклеотид), но и это вещество в непосредственный контакт с кислородом не вступает, а вместо этого отдает ему электроны через многозвенную дыхательную цепь:



Никотинамидадениндинуклеотид является необычной окислительно-восстановительной системой. Реакционным центром этой молекулы является замещенный пиридиновый гетероцикл никотинамид (амид никотиновой кислоты, слева на схеме), который называют коферментом. Через R обозначена часть молекулы, фигурирующая в названии как адениндинуклеотид:



При передаче на пиридиновый гетероцикл двух электронов происходит существенная перестройка электронной структуры с нарушением ароматического сопряжения. Атом азота переходит в обычное трехвалентное состояние со свободной электронной парой. Но восстановление, т. е. понижение степени окисления, касается не атома азота, а атомов углерода под номерами 2 и 4. Смещение  $\pi$ -электронов к атому углерода 4 понижает его степень окисления и обеспечивает присоединение водорода.

Вернемся к переносу электронов от НАД-Н к кислороду в дыхательной цепи. Звенья этой цепи — попеременно окисляющиеся и восстанавливающиеся молекулы, через которые проходят электроны к тер-

минальному звену цитохрому  $a_3$ , с которого электроны переходят к молекуле кислорода. На этом этапе процесса поступающий из воздуха кислород идет на образование воды. Окисленная форма кофермента НАД/НАД-Н реагирует с гетерофункциональными кислотами, расщепляя их с образованием оксида углерода(IV). Это уже рассмотрено выше на превращениях гетерофункциональных кислот в цикле Кребса. Очевидна в высшей степени важная функция этого вида органических кислот в организме.

### Задачи и вопросы

1. Какое вещество имеет наиболее высокую температуру кипения: а)  $\text{CH}_3\text{OH}$ ; б)  $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ; в)  $\text{C}_5\text{H}_7\text{OH}$ ?
2. Напишите формулу простейшего предельного спирта, имеющего энантиомеры.
3. Какие изомеры  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$  могут вступать в реакцию с калием? Напишите уравнения реакций.
4. При дегидратации первичного спирта  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$  с разветвленным углеродным скелетом выделился алкен, который смешали с равным объемом азота. Плотность полученной газовой смеси оказалась равной плотности пропана. Установите строение спирта.
5. Какие реакции могут протекать между этанолом,  $\text{HCl}$ ,  $\text{NaOH}$  и  $\text{CuO}$  попарно?
6. При сжигании 31,2 г смеси первого и второго веществ из гомологического ряда предельных одноатомных спиртов образовалось 26,88 л  $\text{CO}_2$  (при  $0^\circ\text{C}$  и 1013 ГПа). Вычислите массовые доли спиртов во взятой смеси.
7. Из какого вещества в результате последовательных реакций гидролиза и дегидратации можно получить диизопропиловый эфир? Напишите уравнения реакций.
8. Какую реакцию используют для качественного определения фенола?
9. С каким веществом реагируют и спирты, и фенолы? Напишите уравнения реакций в общем виде для обоих классов.
10. К раствору фенола в бензоле с массовой долей фенола 10 % добавляли бром до полного осаждения нерастворимого вещества, которого оказалось 9,94 г. Рассчитайте массу исходного раствора.
11. Напишите реакции, соответствующие превращению бутанола-1 в бутанон.
12. Функциональную группу вторичного спирта окислили дихроматом калия в кислой среде. Массовая доля кислорода в продукте реакции составила 18,6 %. Назовите возможные изомеры взятого для окисления спирта.
13. Предложите реакции для превращения пропаналя в пропин.
14. Какой из изомеров  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$  способен реагировать с аммиачным раствором оксида серебра? Напишите уравнение реакции.

15. Имеются 1-хлорбутан, пропен, вода, перманганат калия и серная кислота. Получите в три стадии изопропиловый эфир масляной кислоты.
16. К какому классу циклических соединений, содержащих только одну функциональную группу, могут относиться вещества  $C_8H_8O_2$ ? Напишите структурные формулы двух соединений, относящихся к этому классу.
17. Напишите структурную формулу 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты.
18. При щелочном гидролизе сложного эфира одноосновной кислоты получено 73,3 г натриевой соли и 21,3 г спирта. Установите количество вещества сложного эфира и приведите его название.
19. Для нейтрализации 230 г раствора, содержащего 12,53 % равных масс неперделельных одно- и двухосновной кислот, потребовалось 0,4 моль гидроксида калия. При этом молярная масса одной кислоты в два раза больше, чем другой. Установите количества вещества каждой из кислот и приведите их названия.
20. В каком направлении смещено равновесие реакции между пропионовой кислотой и монохлорацетатом натрия?
21. Какие изомеры  $C_3H_6O_2$  могут гидролизироваться? Напишите уравнения реакций.
22. Напишите структурные формулы кислот и сложных эфиров с брутто-формулой  $C_4H_8O_2$ .
23. К водному раствору насыщенной монокарбоновой кислоты с неразветвленным скелетом добавили смесь  $Na_2CO_3$  и  $K_2CO_3$  до прекращения выделения газа, которого образовалось 1,12 л (н. у.). Суммарная масса солей оказалась 12 г. Установите формулу кислоты.
24. Сложный эфир массой 76,5 г образовался при реакции 45 г одноосновной кислоты и такой же массы спирта. Установите формулу эфира.

## Глава 5

# УГЛЕВОДЫ И ЖИРЫ

### 5.1. Химия живых организмов

Переходя к изучению углеводов, синтезируемых растениями из углекислого газа и воды при поглощении квантов солнечной энергии, уместно коснуться вопроса о различных типах химических процессов, протекающих в окружающей среде как независимо от человека, так и при его участии.

Химические процессы и отдельные реакции можно условно разделить на 3 разновидности:

- **Процессы в неживой природе, протекающие, главным образом, в атмосфере и гидросфере.** Это относительно немногочисленные реакции при участии воды, углекислого газа, азота, углеводородов, медленно выходящих из недр Земли, продуктов вулканических выбросов. Сюда можно добавить и реакции с участием кислорода, но следует учитывать, что  $O_2$  в основном является продуктом фотосинтеза в клетках, имеющих хлорофилл. На безжизненных планетах (Марс) небиологические процессы протекают в «чистом» виде. На Земле же процессы минеральной природы множеством путей переплетаются с жизнедеятельностью живых организмов.
- **Технологические процессы и лабораторные эксперименты, планируемые, создаваемые и проводимые человеком.** Своей деятельностью человек весомо обогатил химию, синтезировал миллионы веществ, разработал теории, подтвержденные огромным экспериментальным материалом. Технологические процессы не изолированы от всего, что и до них происходило в природе. К сожалению, химическая технология и ее продукты, используемые миллиардами людей, отрицательно влияют на состояние окружающей среды. Среда загрязняется, и появляются новые неконтролируемые химические процессы, которые до начала массового использования химических продуктов и не могли возникнуть.
- **Химические превращения в живых организмах.** Растения, поглощая определенную полосу солнечного излучения, в глобальном масштабе синтезируют глюкозу. В этом процессе объединено не только получение необходимого вещества, но и запасание энергии, без которой невозможна жизнедеятельность. Далее растения превращают глюкозу в другие нужные для жизни низкомолекулярные вещества. В этих

реакциях участвуют также соединения азота, фосфора и серы. Из низкомолекулярных органических веществ синтезируются биополимеры — белки, полинуклеотиды, полисахариды.

Химические реакции в клетках живых организмов протекают согласованно, давая строго необходимое количество продуктов. Они не нуждаются в сильных физических воздействиях и регулируются почти только химическими факторами — очень эффективными катализаторами (ферментами). Любой сложный клеточный процесс обслуживается десятками ферментов. Эти и многие другие особенности химических превращений в клетках — предмет изучения специальной науки *биохимии*, которую, как в математике, уместно было бы называть высшей химией.

Известно, что вещества образуются из химических элементов, число которых в природе близко к 90. Сложные биологические вещества тоже строятся из стандартных частей («биологических элементов»), единых для всего живого мира Земли. Белки растений, животных и человека синтезируются из 20 одинаковых для всех аминокислот; в молекулярных цепочках дезоксирибонуклеиновых кислот чередуются всего четыре разных азотистых гетероцикла, жиры образуются из глицерина и немногим более десятка карбоновых кислот.

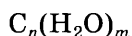
В данной главе излагается химия углеводов и жиров, синтез которых осуществляется живыми организмами. По элементному составу это, главным образом, кислородсодержащие органические вещества.

## 5.2. Образование и строение молекул углеводов

*Углеводы* — особый класс химических соединений, тесно связанный с химией жизни. Бактерии и растения создают необходимые им углеводы из воды, углекислого газа и солнечных лучей. Все используемые для питания и в разных отраслях промышленности углеводы имеют растительное происхождение. Химики, изучающие углеводы, сравнительно редко занимаются их синтезом, черпая материал для изучения из природных источников.

*Глюкоза* занимает особое место среди всех биорганических веществ, так как она синтезируется в листьях растений, а затем разнообразные цепочки превращений с ее участием приводят к образованию в живых клетках других необходимых для жизни органических веществ. Некоторые растения накапливают большие запасы сахарозы, крахмала и других углеводов. Они в конечном счете питают весь животный мир Земли.

Общее название «углеводы» указывает на типичный состав этих веществ, состоящих из различных сочетаний атомов углерода и молекул воды:

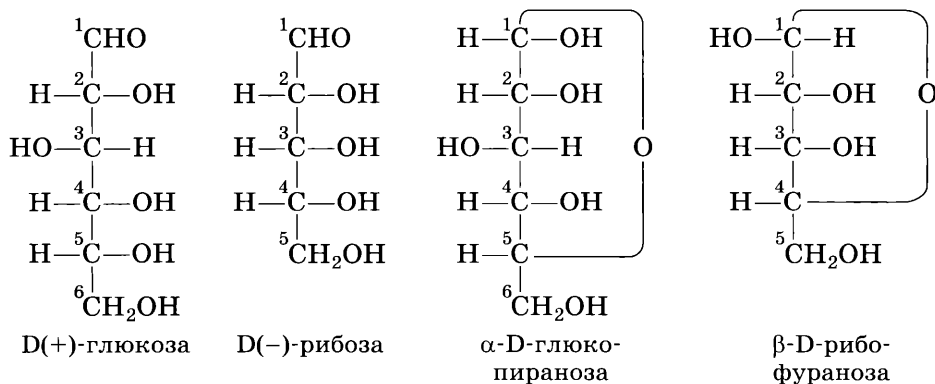


В учебниках и специальной литературе углеводы нередко называют *сахарами*.

Приведенная формула отражает состав, но не строение молекул углеводов. Атомы углерода в молекулах углеводов связаны между собой, с гидроксигруппами —ОН и атомами водорода, а концевой атом углерода в молекуле образует с атомом кислорода оксогруппу  $\text{>C=O}$ . По своей химической природе углеводы являются гетерофункциональными соединениями — многоатомными спиртами, дополненными альдегидной или кетонной группой. Степень окисления углерода в углеводах равна нулю. При нагревании без доступа воздуха углеводы выделяют воду в виде пара, и в сухом остатке остается уголь.

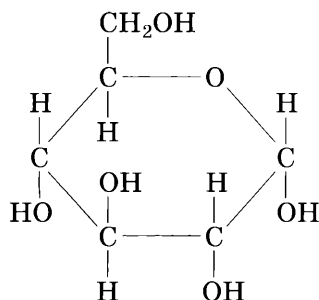
Углеводы постоянно сопровождают нас в жизни. Существует не так уж много индивидуальных веществ, использующихся в пищу и вообще в быту, и среди этих веществ оказывается сразу несколько углеводов — сахар (сахароза)  $C_{12}H_{22}O_{11}$ , глюкоза  $C_6H_{12}O_6$ , крахмал  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , целлюлоза (в виде ваты) с такой же формулой, как и крахмал.

Молекулы природных углеводов состоят из цепочек от четырех до шести атомов углерода:

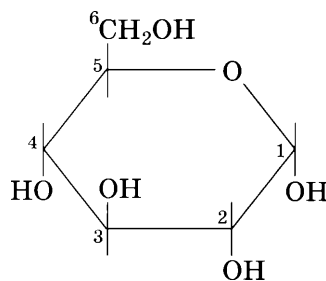


Эти цепочки замыкаются в циклы через атомы кислорода с образованием циклического полуацетала. Две структурные формулы справа показывают один из способов представления циклической молекулы углевода — в виде проекционной формулы по Фишеру. Основная форма существования простых сахаридов (моносахаридов) — циклическая, с четырьмя или пятью атомами углерода в цикле. Для глюкозы характерен цикл из пяти атомов углерода

и одного атома кислорода. У рибозы образуется цикл из четырех атомов углерода и атома кислорода. Структурные формулы углеводных циклов принято изображать в сокращенной форме, подразумевая, что центры атомов углерода находятся в углах шестиугольника (или другой фигуры), а атомы водорода — на концах штрихов. Записываются только символы кислорода в цикле, гидроксигрупп и концевая группа (вне цикла)  $\text{CH}_2\text{OH}$ :



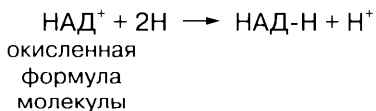
циклическая  $\alpha$ -D-глюкоза,  
полная формула со всеми атомами



циклическая  $\alpha$ -D-глюкоза,  
сокращенная формула

Очень коротко остановимся на синтезе углеводов в природе. Как известно, этот процесс называется фотосинтезом. Он становится возможным в особых структурах листьев и зеленых стеблей растений — хлоропластах. Хлоропласты содержат хлорофилл, который поглощает кванты света, переводящие в возбужденное состояние электроны химических связей атомов в молекулах воды. Атомы кислорода теряют электроны и образуют молекулярный кислород. В сосуде с водным растением под солнечными лучами легко увидеть образующиеся пузырьки кислорода.

Возбужденные молекулы воды становятся донорами атомов водорода, которые присоединяются к молекулам-акцепторам. Происходит восстановление акцептора. Например,  $\text{НАД}^+$  превращается в  $\text{НАД-Н}$ :



Образовавшаяся молекула  $\text{НАД-Н}$  без дальнейшего поглощения квантов излучения, т. е. в темновой стадии процесса, может участвовать в восстановлении углерода, находящегося в составе углекислого газа.

Итак, результатом фотохимической стадии является наработка кислорода  $\text{O}_2$  и восстановителя. Дальнейший процесс направлен на восстановление углерода углекислого газа. Здесь возможны разные варианты процесса, но в природе преобладает циклический процесс, идущий с затратой потенциальной энергии  $\text{НАД-Н}$  и АТФ и вовлекающий в цикл превращений последовательно три молекулы  $\text{CO}_2$ , которые образуют пировиноградную кислоту (пируват),  $\text{CH}_3\text{—CO—COOH}$ , выходящую из цикла. Далее две молекулы пирувата при участии ферментов образуют молекулу глюкозы.

Углеводы могут быть классифицированы по главной функциональной группе. Если атом кислорода с двойной связью  $C=O$  находится у первого атома углерода, то это альдегидная группа и углеводы, содержащие ее, являются спиртоальдегидами — *альдозами*; альдегидная группа придает им восстановительные свойства. В углеводе, включающем  $C=O$ -группу на втором атоме углерода, такая группа называется кетонной, а соответствующие вещества являются спиртокетонами, *кетозами*.

Следующим отличительным признаком является число атомов углерода в молекуле. Простейшими углеводами, *триозами*, можно считать глицериновый альдегид и дигидроксиацетон:



глицериновый альдегид      дигидроксиацетон

Добавлением групп  $\text{НСОН}$  в эти родоначальные вещества получают ряды альдоз и кетоз.

Дальше следуют разновидности альдоз и кетоз с разным числом атомов углерода.

При четырех, пяти и шести атомах углерода углеводы имеют названия с соответствующим латинским корнем и следующие обобщенные формулы:

- альдотетроза —  $\overset{4}{\text{CH}_2(\text{OH})}-\overset{3}{\text{CH}(\text{OH})}-\overset{2}{\text{CH}(\text{OH})}-\overset{1}{\text{CHO}}$
- кетотетроза —  $\overset{4}{\text{CH}_2(\text{OH})}-\overset{3}{\text{CH}(\text{OH})}-\overset{2}{\text{CO}}-\overset{1}{\text{CH}_2(\text{OH})}$
- альдопентоза —  $\overset{5}{\text{CH}_2(\text{OH})}-\overset{4}{\text{CH}(\text{OH})}-\overset{3}{\text{CH}(\text{OH})}-\overset{2}{\text{CH}(\text{OH})}-\overset{1}{\text{CHO}}$
- кетопентоза —  $\overset{5}{\text{CH}_2(\text{OH})}-\overset{4}{\text{CH}(\text{OH})}-\overset{3}{\text{CH}(\text{OH})}-\overset{2}{\text{CO}}-\overset{1}{\text{CH}_2(\text{OH})}$
- альдогексоза —  $\overset{6}{\text{CH}_2(\text{OH})}-\overset{5}{\text{CH}(\text{OH})}-\overset{4}{\text{CH}(\text{OH})}-\overset{3}{\text{CH}(\text{OH})}-\overset{2}{\text{CH}(\text{OH})}-\overset{1}{\text{CHO}}$
- кетогексоза —  $\overset{6}{\text{CH}_2(\text{OH})}-\overset{5}{\text{CH}(\text{OH})}-\overset{4}{\text{CH}(\text{OH})}-\overset{3}{\text{CH}(\text{OH})}-\overset{2}{\text{CO}}-\overset{1}{\text{CH}_2(\text{OH})}$

Получены углеводы и с более длинными углеродными цепями.

### Задание 5.1.

Имеют ли глицериновый альдегид и дигидроксиацетон энантиомеры?

Углеводы также отличаются числом простых сахаридов, входящих в состав одной сложной молекулы:

- **Моносахариды** — это углеводы, состоящие из отдельных молекул тетроз, пентоз, гексоз.

- **Дисахариды** — это углеводы, молекулы которых состоят из двух одинаковых или разных молекул моносахаридов, соединенных через атом кислорода. Самым известным дисахаридом является сахароза.
- **Трисахариды** состоят из трех одинаковых или разных молекул моносахаридов, соединенных через атом кислорода.
- **Полисахариды** являются полимерами, состоящими из мономерных звеньев моносахаридов. Крахмал и целлюлоза являются полисахаридами.

Рассматривая формулы альдоз и кетоз, следует обратить внимание на то, что в этих молекулах есть асимметрические атомы углерода.

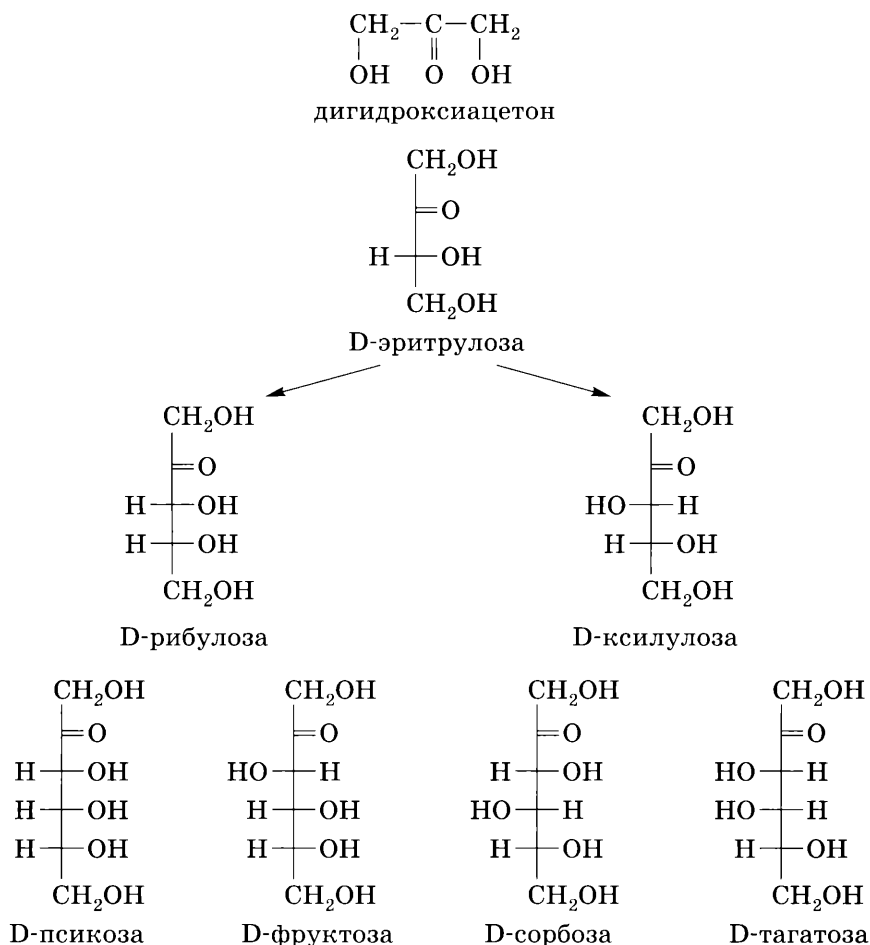
В альдозах все атомы углерода, кроме первого и последнего, асимметрические. Это понятно из того, что каждый из них соединен с атомом Н, группой ОН и двумя разными радикалами в углеродной цепи, в одном из которых есть альдегидная группа.

В кетозах с функциональной кетогруппой на углероде  $^2\text{C}$  на один асимметрический атом углерода меньше, так как в их число не входят атом  $^2\text{C}$  в состоянии  $sp^2$ -гибридизации и концевые атомы углерода.

Наличие нескольких асимметрических атомов (центров) обуславливает сложную энантимерию углеводов. На каждом из таких атомов может быть левая или правая конфигурация, независимо от других атомов. В итоге для каждой альдозы или кетозы возможен целый набор конфигураций, что приводит к существованию различающихся между собой веществ, т. е. пространственных изомеров. Обращение всех сразу асимметрических состояний левый  $\rightarrow$  правый (L  $\rightarrow$  D), или наоборот, правый  $\rightarrow$  левый (D  $\rightarrow$  L) дает энантимеры данной молекулы. Отнесение энантимеров к левому и правому рядам принято делать по конфигурации атома углерода с предпоследним номером. Для гексоз — это атом  $^5\text{C}$ , для пентоз —  $^4\text{C}$ , для тетроз —  $^3\text{C}$ . Например, любая гексоза с конфигурацией  $\text{HO}-^5\text{C}-\text{H}$  относится к левому ряду, а с конфигурацией  $\text{H}-^5\text{C}-\text{OH}$  — к правому ряду. На рис. 5.1 и 5.2 представлены проекционные формулы альдо- и кетосахаридов. От каждой альдозы или кетозы при добавлении к молекуле одной группы СНОН производятся два диастереоизомера следующего ряда, так как на добавленной группе может быть как левая НОСН, так и правая НСОН конфигурации. Таким образом, при переходе от глицеринового альдегида (триозы) к тетрозам, пентозам и гексозам число диастереоизомеров каждый раз удваивается. Все они имеют свои названия. У кетоз число диастереоизомеров в два раза меньше, чем у альдоз.

Из двух простейших углеводов — глицеринового альдегида и дигидроксиацетона — первый имеет асимметрический центр  $^2\text{C}$ , и, следовательно, два энантиомера. Выше уже было сказано, что глицериновый альдегид принят за стереохимический стандарт.

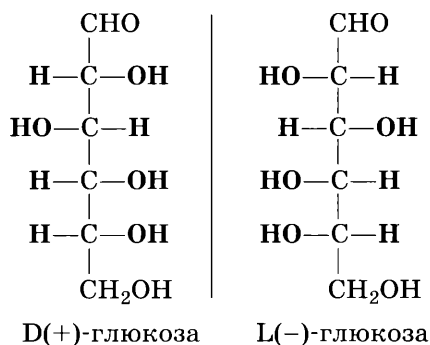




**Рис. 5.2.** Проекционные формулы кетоз D-ряда

Дигидроксиацетон не имеет асимметрического центра. Внесение в его молекулу между вторым и третьим атомами углерода группы  $\text{CH}_2\text{O}$  с левой или правой конфигурацией дает левый и правый энантимеры кетотетрозы, называемой *эритрулозой*. Надо отметить, что в ряде случаев названия кетоз производятся от альдоз с заменой суффикса *-оза* на суффикс *-улоза*. Эритрулоза имеет один асимметрический центр на атоме  $^3\text{C}$ . От D- и L-эритрулозы производятся пары энантимеров рибулозы и ксилулозы, а от них — уже четыре пары диастереоизомеров кетогексоз, среди которых распространенным природным веществом является D-фруктоза.

При обращении конфигурации сразу на всех асимметрических центрах, имеющих в молекуле, получается пара энантимеров. На рис. 5.3 представлены два энантиомера глюкозы. По физико-химическим свойствам они различаются только направлением враще-



**Рис. 5.3.** Проекционные формулы энантимеров глюкозы. Полу-жирным начертанием выделены асимметрические группы

ния плоскости поляризованного света. При этом в биохимии они настолько разные, что пригодным для метаболизма веществом является только D(+)-глюкоза.

Подробнее остановимся на диастереоизомерах, получающихся, если в молекуле углевода имеется два и более асимметрических атомов углерода и на некоторых из них, но не на всех сразу, изменяется пространственная конфигурация. Эти молекулы имеют разное пространственное строение, не являясь зеркальными отражениями одна относительно другой. Такие изомеры называются *диастереоизомерами*. Это разные вещества с различающимися свойствами. Они отличаются по температуре плавления, растворимости, оптическому вращению. Тем не менее, химические свойства таких изомеров весьма близки, так как они содержат одинаковые функциональные группы. Хотя небольшие различия в этих свойствах все же прослеживаются, например они с разной скоростью реагируют, вступают в различные ферментативные превращения.

При наличии четырех асимметрических атомов, как у глюкозы, общее число разных конфигураций на них определяется по формуле  $2^4$ , т. е. существует 16 изомерных молекул. Они составляют 8 пар энантимеров, которым даны разные названия, среди них известная нам глюкоза. В состав молочного сахара входит остаток D-галактозы, отличающейся от глюкозы конфигурацией на атоме  $^4\text{C}$ . Еще один диастереоизомер глюкозы манноза (отличается от глюкозы конфигурацией  $^2\text{C}$ ) интересен тем, что глюкоза способна в него превращаться. Диастереоизомеры одного ряда (D или L), отличающиеся один от другого конфигурацией только на одном атоме углерода, называются *эпимерами*.

### Пример 5.1.

Являются ли глюкоза, манноза и галактоза эпимерами?

*Решение.* Рассматривая формулы веществ на рис. 5.1, можно убедиться, что глюкоза и манноза различаются между собой только по конфигурации на атоме углерода  $^2\text{C}$ . Следовательно, они являются эписимерами. Вторая пара эписимеров — это глюкоза и галактоза. Как сказано выше, они имеют разную конфигурацию на атоме  $^4\text{C}$ . Третья пара манноза и галактоза не являются эписимерами, так как различаются по конфигурации на двух атомах —  $^2\text{C}$  и  $^4\text{C}$ .

### **Задание 5.2.**

Есть ли у глюкозы еще один эписимер, какой именно?

### **Задание 5.3.**

Нарисуйте проекционную формулу L-галактозы.

Ситуация со свойствами углеводов резко изменяется, если перейти от химических и физических свойств изомеров к их биологическому действию. Здесь между как энантиомерами, так и диастереоизомерами проявляются глубокие различия. Это очевидно, например, из-за того, что растения синтезируют только один энантиомер глюкозы — D-глюкозу. Только этот изомер может участвовать в метаболизме и его трудно чем-то заменить. По строению к D-глюкозе очень близка другая альдогексоза D-манноза, но последняя вообще не участвует в метаболизме человека и выводится из организма без изменения.

Вследствие огромного практического значения глюкозы многие другие углеводы почти полностью выпадают из поля зрения. Все же дадим для них краткий обзор. Названия альдогексоз приведены на рис. 5.1. Все они являются бесцветными кристаллическими веществами, растворимыми в воде. Одна лишь идоза известна только в виде сиропа. Растворы имеют сладкий вкус. В кристаллическом состоянии альдогексозы плавятся при температурах в пределах от  $124^\circ\text{C}$  (талоза) до  $167^\circ\text{C}$  (галактоза). Альтроза, идоза и талоза в природе не найдены, но для идозы известна производная от нее уроновая кислота. Еще два диастереоизомера — аллоза и гулоза — встречаются редко в некоторых растениях. Оказалось, что гулоза не сбраживается дрожжами (это пример к различию химических свойств альдогексоз). Еще три распространенных в природе моносахарида — глюкоза, манноза и галактоза — изучены очень подробно. Манноза найдена в составе полисахаридов и смешанных биополимеров. Обнаружена ее эффективность при лечении циститов. Галактоза в составе дисахарида лактозы содержится в молоке. Она содержится также в плодах бобовых растений, шпинате, какао. Эти три моносахарида, имеющиеся в природе, относятся к D-ряду.

**Задание 5.4.**

Проявляет ли природная глюкоза оптическую активность?

В ряду альдопентоз,  $C_5H_{10}O_5$ , особо выделяется D-рибоза, являющаяся одним из мономеров (совместно с фосфатом) рибонуклеиновых кислот, РНК. Каждый остаток рибозы в составе этого полимера соединен с одним из четырех азотистых оснований. Особенно интересно, что для образования другой разновидности нуклеиновых кислот, дезоксирибонуклеиновой кислоты, ДНК, подходящим мономером оказался не стандартный углевод рибоза, а лишенная гидроксигруппы у атома углерода  $^4C$  дезоксирибоза,  $C_5H_{10}O_4$ . Если эту формулу записать в виде  $C_5H(H_2O)_4$ , то будет понятно, что она отличается от обычной формулы углеводов  $C_n(H_2O)_m$ . Без этой модификации рибозы не могла бы образоваться и работать двойная спираль ДНК.

Второй по значению альдопентозой является ксилоза, входящая в состав полисахаридов клеточных стенок растений. Получают ксилозу кислотным гидролизом соломы, отрубей, шелухи, древесины. Третья альдопентоза, арабиноза, распространена в плодовых соках. И последняя, ликсоза, встречается в природе крайне редко.

Альдотетроза D-эритроза является промежуточным компонентом в процессах углеводного обмена живых организмов. По свойствам это вязкая жидкость, хорошо растворимая в воде. Вторая альдотетроза, треоза, способна образовывать нуклеиновую кислоту, подобную РНК. Ее рассматривают как возможного эволюционного предшественника биологических нуклеиновых кислот.

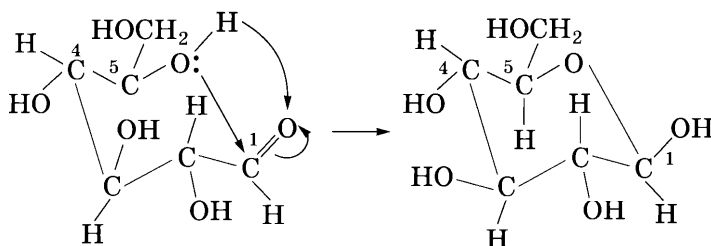
В семействе кетоз имеются четыре кетогексозы (см. рис. 5.2). Их можно рассматривать формально как производные кетопентоз — рибулозы и ксилулозы. Самым обычным диастереоизомером является фруктоза, входящая в состав сахарозы. Другой диастереоизомер фруктозы, сорбоза, содержится в сброженном соке ягод рябины. Более редким веществом в природе является еще один диастереоизомер тагатоза, содержащаяся в небольших количествах в ягодах, фруктах и молочных продуктах. Четвертый диастереоизомер кетогексоз, псикоза, в природе встречается в следовых количествах.

Производные рибулозы и ксилулозы участвуют в процессах биосинтеза. В природе найдены как D-, так и L-энантиомеры кетопентоз. Эти диастереоизомеры производятся от эритролозы — единственной кетотетрозы. В индивидуальном виде при обычных условиях это жидкое сиропобразное вещество. Эритролоза содержится в спелых красных ягодах. В промышленности ее получают из природного сырья. Применяют в косметических средствах для усиления загара.

Рассмотренные проекционные формулы углеводов позволяют уяснить пространственную изомерию альдоз и кетоз, но лишь от-

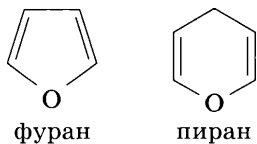
части соответствуют реальному состоянию молекул этих веществ в кристаллическом состоянии и в растворах.

Углеродные цепочки в молекулах углеводов, так же как и в молекулах углеводородов, изгибаются в результате внутреннего вращения и принимают разные конформации. Это оказывается благоприятным условием для циклизации молекул гексоз и пентоз. Гидроксигруппа при атомах  $^4\text{C}$  или  $^5\text{C}$  в роли нуклеофила передает электронную пару атому  $^1\text{C}$  альдегидной группы. Электроны  $\pi$ -связи при этом полностью смещаются к карбонильному атому кислорода. Присоединяя протон, этот атом становится гидроксилом в возникшей полуацетальной группе, как показано на схеме:



Получившаяся циклическая молекула не является плоской. Атомы углерода и атом кислорода через один смещены выше и ниже средней плоскости цикла. Возникшая конформация молекулы называется «кресло». Образовавшаяся гидроксигруппа по способности к замещению отличается от остальных спиртовых групп  $\text{OH}$  в этой молекуле и называется *полуацетальной*.

Подобным образом может произойти циклизация молекулы углевода с участием гидроксигруппы при атоме  $^4\text{C}$ . В этом случае возникает пятичленный цикл ( $4\text{C} + \text{O}$ ). Циклы углеводов по числу атомов в них совпадают с гетероциклическими соединениями фураном и пираном:



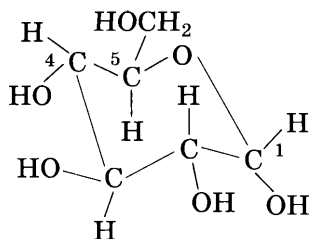
Названия этих циклических эфиров используются в номенклатуре углеводов в циклической форме.

У разных углеводов преобладающими могут быть как пиранозные, так и фуранозные циклы.

### Задание 5.5.

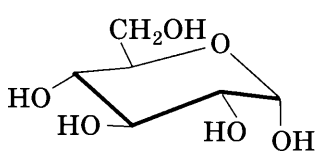
Вспомните, какие вещества образуются при нуклеофильном присоединении спиртов к альдегидам. Как они называются?

В результате появления четырех разных заместителей на атоме углерода  $^1\text{C}$  становится асимметрическим, что обуславливает существование двух разных диастереоизомеров циклической молекулы глюкозы, называемых  $\alpha$ -глюкозой и  $\beta$ -глюкозой. Возникающие при циклизации диастереоизомеры называются также *аномеры*. На приведенной выше схеме циклизации была показана молекула  $\beta$ -глюкозы. В ходе замыкания цикла альдегидная группа СНО могла быть повернута в молекуле на  $180^\circ$ , что привело бы к перестановке атома водорода и гидроксигруппы при атоме углерода  $^1\text{C}$ , при этом образовывался бы аномер, обозначаемый как  $\alpha$ -глюкоза:

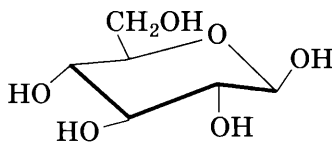


Полные названия продуктов (циклических молекул) —  $\alpha$ -D-глюкопираноза и  $\beta$ -D-глюкопираноза.

Сложные по пространственной конфигурации циклические молекулы углеводов можно изображать в перспективной форме, указывая при этом только положение гидроксигрупп. Атомы водорода при асимметрических атомах углерода подразумеваются там же, где имеются ОН-группы, но по другую сторону средней плоскости молекулы:

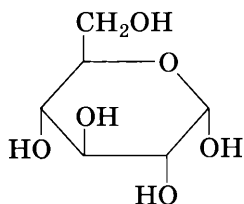


$\alpha$ -глюкопираноза

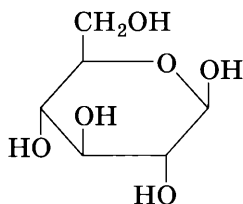


$\beta$ -глюкопираноза

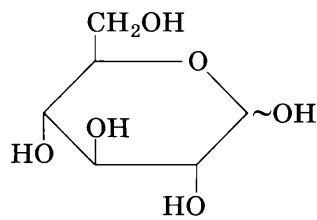
Более удобно использовать графические формулы с упрощенным изображением цикла:



$\alpha$ -глюкоза



$\beta$ -глюкоза

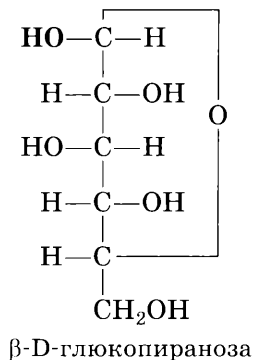
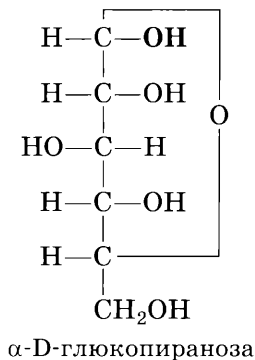


любой из двух аномеров

У аномеров с шестичленными циклами отнесение к  $\alpha$ - или  $\beta$ -форме основано на ориентации гидроксила при атоме углерода  $^1\text{C}$

и гидроксиметильной группы при атоме  $^5\text{C}$ . Если ориентация противоположная (вверх-вниз), то это  $\alpha$ -аномер, если ориентация одинаковая (вверх-вверх, вниз-вниз) —  $\beta$ -аномер.

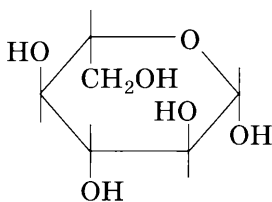
Как сказано выше, для изображения циклов иногда используются линейные формулы молекул, к которым добавляется линия между атомами, замыкающими цикл:



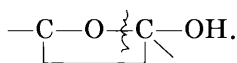
### Пример 5.2.

Нарисуйте циклическую формулу  $\beta$ -L-глюкозы.

*Решение.* В энантиомере меняется конфигурация на всех асимметрических атомах, включая и  $^1\text{C}$ , который в результате циклизации тоже становится асимметрическим. Получается формула:



Полуацетальная химическая связь, отмеченная на схеме, в циклах легко образуется и разрывается:



Поэтому в растворах альдоз устанавливается равновесие между открытой и циклическими формами молекул, количественное соотношение между которыми для разных углеводов оказывается различным. Равновесие между ними можно представить в следующем виде:



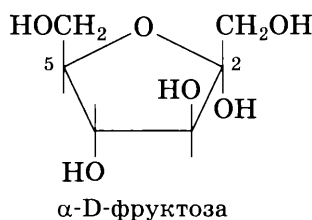
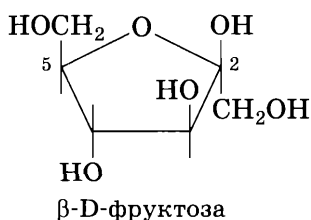
Превращение изомеров при неизменных внешних условиях называют таутомерией. Соотношение между отдельными формами вещества зависит от температуры.



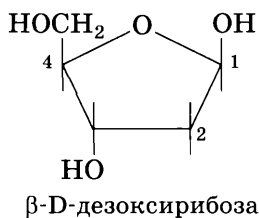
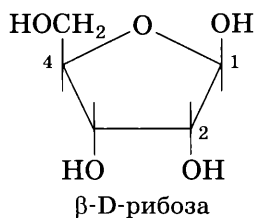
**Таутомерия** — обратимое внутримолекулярное превращение вещества.

Для кетогексоз, кетопентоз, а также альдопентоз более характерно образование фуранозных циклов.

У фруктозы замыкается пятичленный цикл от атома  $^2\text{C}$  к кислороду, связанному с атомом  $^5\text{C}$ :



Важные в биологии альдопентозы — D-рибоза и D-дезоксиррибоза — входят в состав РНК и ДНК в циклических  $\beta$ -формах:



### Задание 5.6.

Напишите структурные формулы  $\alpha$ -D- и  $\beta$ -D-ксилозы.

## 5.3. Химические свойства глюкозы и фруктозы

Глюкоза — это кристаллическое вещество с температурой плавления  $146^\circ\text{C}$ . При более сильном нагревании она начинает разлагаться на уголь и водяной пар. Глюкоза на воздухе не горит, но в живых клетках идет многостадийный процесс окисления глюкозы при участии ферментов.

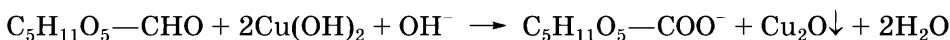
В обычном кристаллическом состоянии молекулы глюкозы находятся в  $\alpha$ -D-форме. Такая глюкоза может кристаллизоваться из водного раствора. Если требуется получить в кристаллическом виде  $\beta$ -D-глюкозу, то берется какой-либо другой подходящий растворитель. Из раствора глюкозы в пиридине выделяется  $\beta$ -D-глюкоза. В водных растворах устанавливается равновесие между открытой (не циклической) формой глюкозы и циклическими молекулами.

Около 64 % глюкозы, растворенной в воде, находится в  $\beta$ -форме, и остальные 36 % — в  $\alpha$ -форме. В нециклической форме, а также в виде менее характерных для глюкозы молекул с пятичленными циклами находится около 1 % глюкозы. Таким образом, в водном растворе присутствуют молекулы глюкозы в пяти разных состояниях.

### **Задание 5.7.**

Какая циклическая форма глюкозы —  $\alpha$  или  $\beta$  — менее растворима в воде? Данные для ответа вы найдете в тексте выше.

При добавлении к раствору глюкозы сульфата меди и щелочи появляется интенсивное синее окрашивание, характерное для комплексных соединений меди с многоатомными спиртами. Нагревание полученного раствора дает красный осадок оксида меди(I):



Это реакция восстановления ионов меди(II) альдегидной группой, присутствующей только в нециклической форме молекулы глюкозы. При окислении глюкозы образуется анион D-глюконовой кислоты с примесью других продуктов.

Наиболее высокий выход D-глюконовой кислоты достигается при окислении глюкозы бромом. Кальциевую соль глюконовой кислоты (глюконат кальция), растворимую в воде, применяют при гипокальциемии.

При избытке окислителя глюкоза окисляется до тетрагидроксидикарбоновой кислоты, называемой гликаровой или сахарной кислотой:



Альдегидная группа глюкозы может быть также восстановлена до гидроксигруппы. При этом образуется шестиатомный спирт D-сорбит,  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$ . Сорбит не подвергается метаболизму и может применяться как заменитель сахара при сахарном диабете.

При окислении и восстановлении глюкозы конфигурация на асимметрических атомах углерода сохраняется.

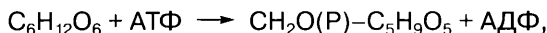
### Задание 5.8.

Напишите структурную формулу сорбита.

### Задание 5.9.

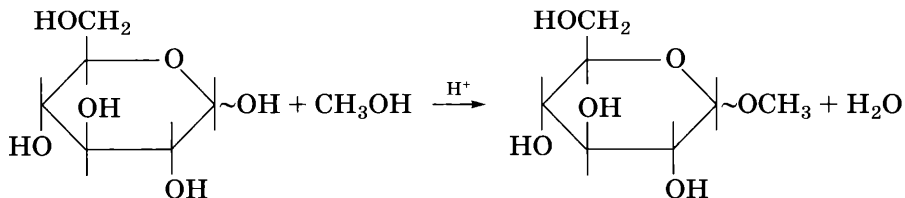
Напишите уравнения реакций окисления глюкозы бромом и восстановления цинком в кислой среде.

Среди реакций глюкозы по биологическому значению на одно из первых мест можно поставить фосфорилирование глюкозы и ее превращение во фруктозо-6-фосфат:



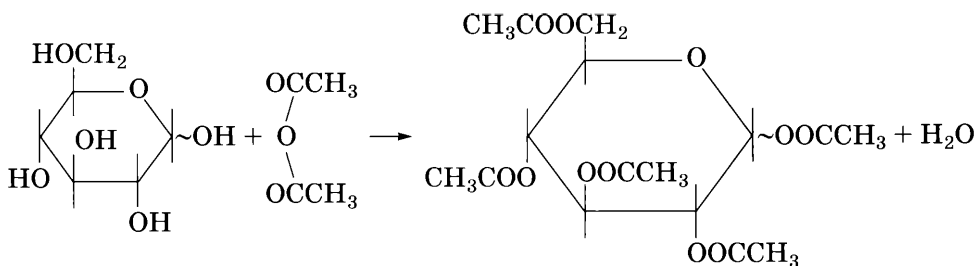
где Р — остаток фосфорной кислоты. Образовавшийся глюкозо-6-фосфат изомеризуется ферментом фосфогексоизомеразой во фруктозо-6-фосфат, участвующий в реакциях гликолиза. Таким образом оказывается, что непосредственно глюкоза в организме кислородом  $\text{O}_2$  не окисляется, но все атомы углерода глюкозы через промежуточно образующиеся вещества превращаются в  $\text{CO}_2$ .

Глюкоза в циклической форме имеет пять гидроксигрупп, одна из которых при атоме  $^1\text{C}$  не спиртовая, а полуацетальная (присоединена к атому  $^1\text{C}$ , с которым связан еще один атом кислорода). Эта группа замещается в нуклеофильных реакциях, что не характерно для спиртовых гидроксигрупп. Например, со спиртами в присутствии  $\text{HCl}$  глюкоза образует *гликозиды*, представляющие собой разновидность ацеталей.

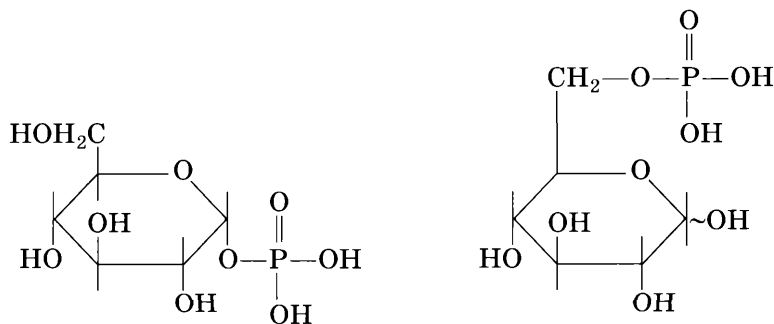


Гликозид не может участвовать в таутомерном превращении, характерном для глюкозы, по уже известной причине: группа  $\text{CH}_3$  не способна к быстрому переносу от одного атома к другому. Поэтому гликозид утрачивает сильные восстановительные свойства, имеющиеся у глюкозы в нециклической форме. Полуацетальная гидроксигруппа может также замещаться на атомы галогенов, на азот гетероциклических соединений и т. д. Остальные гидроксигруппы

глюкозы участвуют в обычных реакциях этерификации. С уксусной кислотой, а также с ее ангидридом образуется пентаацетилглюкоза:



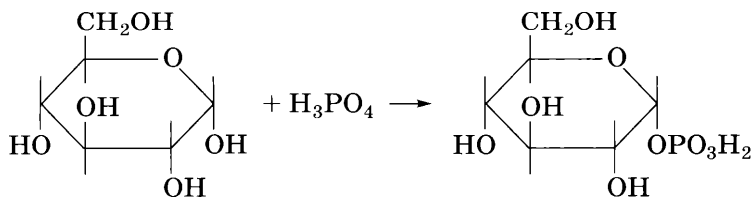
Глюкоза образует сложные эфиры и с неорганическими кислотами. В биохимических превращениях важную роль играют глюкоза-1-фосфат (слева) и глюкоза-6-фосфат (справа):



### Пример 5.3.

Напишите реакцию  $\alpha$ -глюкопиранозы с фосфорной кислотой.

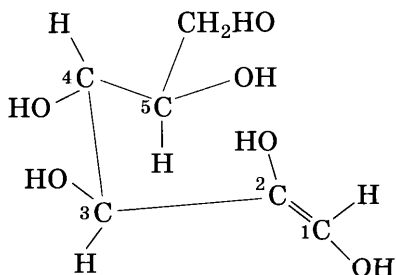
*Решение.* Глюкоза будет реагировать, замещая гидроксигруппу на фосфат-ион. Самой подвижной является полуацетальная  $\text{OH}$ -группа при атоме  $^1\text{C}$ . Отсюда ясно, как пойдет реакция:



### Задание 5.10.

Кроме двух приведенных в тексте фосфатов глюкозы, известен еще 1,6-дифосфат глюкозы. Напишите его структурную формулу.

В щелочной среде происходит превращение глюкозы во фруктозу и маннозу. Между ними устанавливается равновесие через образование промежуточной формы молекулы, называемой *ендиолом*. Сущность превращения заключается в миграции  $\pi$ -связи от альдегидного атома кислорода к атому углерода  $^2\text{C}$ , сопровождающейся переходом атома водорода от  $^2\text{C}$  к альдегидному кислороду:

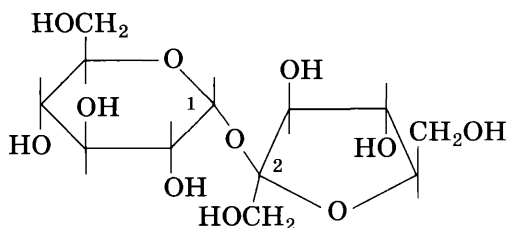


Если двойная связь переместится к атому кислорода у углерода  $^2\text{C}$ , то возникает молекула фруктозы. Если же двойная связь переместится к кислороду у углерода  $^1\text{C}$ , то получается или исходная глюкоза, или манноза. Из рис. 5.1 понятно, что это происходит по причине различной конфигурации на атоме  $^2\text{C}$  у глюкозы и маннозы. Результат зависит от того, как повернута группа с атомом  $^2\text{C}$  в момент размыкания  $\pi$ -связи  $^2\text{C}=\text{C}^1$ .

## 5.4. Дисахариды и полисахариды

Глюкозу, фруктозу и другие рассмотренные выше углеводы называют *моносахаридами*, так как эти молекулы участвуют в реакциях конденсации, т. е. реагируют между собой с выделением молекул воды и образованием дисахаридов, трисахаридов и т. д.

Сахароза представляет собой дисахарид, состоящий из остатков молекул  $\alpha$ -глюкозы и  $\beta$ -фруктозы. Для изображения структурной формулы сахарозы молекулу фруктозы приходится рисовать повернутой в плоскости на  $180^\circ$ :

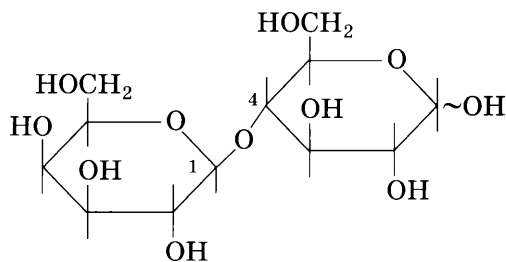


В реакции конденсации участвуют полуацетальные гидроксигруппы обеих молекул, и поэтому сахароза является гликозидом как со сто-

роны глюкозы, так и со стороны фруктозы. Она не может переходить в открытую форму и не проявляет восстановительных свойств альдегида. Ее называют *невосстанавливающим* дисахаридом.

Сахароза — одно из самых распространенных пищевых веществ, содержится во всех овощах, фруктах и злаках, компонент множества кондитерских изделий. У сахарозы очень высокая растворимость (203 г на 100 г воды при 20°). При повышении температуры растворимость возрастает и может быть доведена до ~97%. Такие растворы при охлаждении затвердевают, но кристаллическое вещество не выделяется. Эту аморфную прозрачную массу называют карамелью. В сортах карамели, имеющих в продаже, содержатся различные добавки, в том числе и другие дисахариды.

Другой упоминавшийся выше углевод — лактоза — тоже дисахарид, образующийся из β-галактозы и глюкозы. У галактозы замещается полуацетальная гидроксигруппа, а у глюкозы — водород в гидроксигруппе у атома <sup>4</sup>C:



лактоза

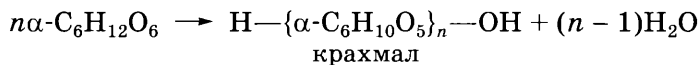
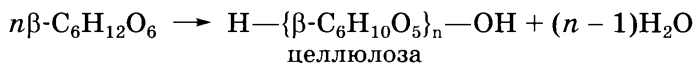
У остатка глюкозы в лактозе остается полуацетальная гидроксигруппа и сохраняются восстановительные свойства альдегида. Поэтому лактоза является *восстанавливающим* дисахаридом.

### Задание 5.11.

При ферментативном гидролизе крахмала образуется дисахарид мальтоза — гликозид α-D-глюкозы с другой молекулой глюкозы через гидроксигруппу <sup>4</sup>C, а при гидролизе целлюлозы — аналогичный гликозид β-D-глюкозы, называемый целлобиоза. Нарисуйте структурные формулы этих дисахаридов. К какому типу (восстанавливающие, невосстанавливающие) они относятся?

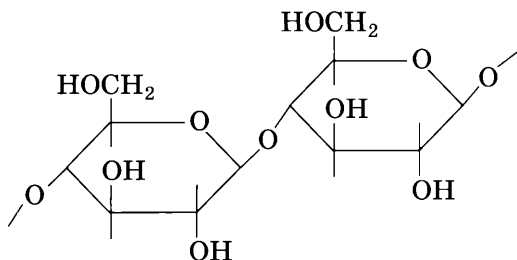
Молекулы глюкозы при обычных условиях не проявляют способности образовывать полимеры. Стерильный раствор глюкозы хранится неограниченно долго. Из такого раствора не выпадают какие-либо осадки. Тем не менее высокомолекулярные полисахариды существуют и имеют большое практическое значение. Они образу-

ются в естественных природных условиях по реакциям поликонденсации при участии ферментов растений. Глюкоза образует два широко распространенных полисахарида — целлюлозу и крахмал, производящихся от ее аномеров, т. е.  $\alpha$ - и  $\beta$ -глюкозы.



Казалось бы, столь небольшое различие в строении мономеров приводит к совершенно не похожим по свойствам полимерам.

Молекула целлюлозы представляет собой цепочку со средней молекулярной массой  $\bar{M}_r$  до 1 000 000 Да.



Целлюлоза — линейный полимер, состоящий из остатков  $\beta$ -D-глюкозы. Волокна хлопка, льна, древесины формируются в природе на основе целлюлозы. Пример материала, состоящего из наиболее чистой целлюлозы, — фильтровальная бумага. Хлопковое волокно содержит 95–98 % целлюлозы. Внешне целлюлоза — белое волокнистое вещество с температурой разложения 210 °С.

Целлюлоза очень устойчива к гидролизу; продуктом ее гидролиза является главным образом дисахарид целлобиоза. В качестве пищевого продукта целлюлоза в составе клетчатки растений может использоваться только жвачными животными. В их желудках в качестве симбионтов находятся микроорганизмы, имеющие необходимые ферменты. Разные насекомые — термиты, жуки-точильщики и им подобные — также живут в симбиозе с микробами такого типа. В промышленности целлюлозу гидролизуют достаточно длительным нагреванием с концентрированной серной кислотой. С холодной и горячей водой целлюлоза не взаимодействует и даже почти не набухает. Целлюлоза взаимодействует с некоторыми комплексными соединениями металлов и растворяется в их растворах. Для этой цели наиболее употребителен раствор аммиачного комплекса меди  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ .

Конформацией колец глюкозы и устойчивостью связей между мономерами через атом кислорода обусловлено образование слегка волнистых, но в целом прямых полимерных молекулярных цепей, из которых состоят волокна целлюлозы. Они не подвержены воз-

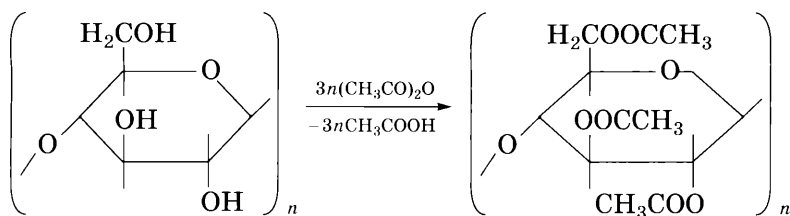
действию воды, разбавленных кислот и оснований. И даже в настоящее время, когда создано множество синтетических полимеров, целлюлоза остается одним из лучших волокнистых материалов.

Каждый повторяющийся участок в составе целлюлозы, т. е. остаток глюкозы, содержит три гидроксигруппы. Поэтому целлюлоза участвует в реакциях этерификации, превращаясь в новые полимерные вещества на той же структурной основе. Их называют *искусственными* полимерами, в отличие от *синтетических* полимеров, получаемых из разнообразных низкомолекулярных веществ, способных к полимеризации и поликонденсации.

#### Пример 5.4.

Один из хорошо известных видов искусственных волокон — триацетилцеллюлоз — получают обработкой целлюлозы уксусным ангидридом. Напишите реакцию ацетилирования целлюлозы.

*Решение.* Напишем реакцию, выделив отдельный мономер в составе целлюлозной цепи:



#### Задание 5.12.

Напишите реакцию получения тринитрата целлюлозы (пироксилина).

Другой полимер целлюлозы, крахмал, является продуктом поликонденсации глюкозы в  $\alpha$ -форме. Он накапливается в клубнях многих растений, например картофеля, и семенах практически всех растений, являясь запасом питательного вещества для развития новых растений. В клетках печени избыток глюкозы откладывается в виде разновидности крахмала под названием *гликоген* (животный крахмал). Крахмал легко гидролизует ферментами животных и поэтому служит одним из важнейших продуктов питания.

#### Задание 5.13.

Дайте краткое описание внешнего вида крахмала и его способности растворяться в воде.

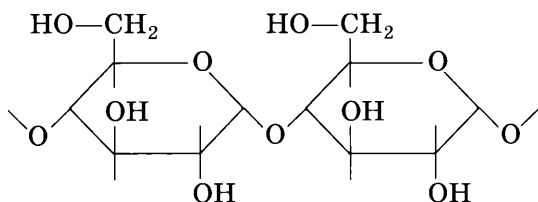
Крахмал представляет собой белый аморфный порошок, несколько различающийся по размеру частиц и сыпучести в зависимости от источника получения. Наиболее известен картофельный крахмал, легко отделяющийся от мякоти протертого картофеля. В холодной воде крахмал нерастворим. В горячей воде крахмал растворяется с образованием коллоидного раствора (клейстера).

Крахмал обнаруживается по появлению синего окрашивания при добавлении раствора йода. И наоборот, раствор крахмала в воде используется для обнаружения йода.

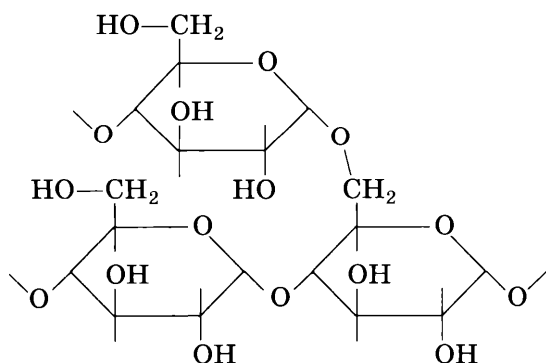
### Задание 5.14.

При добавлении капли раствора йода проба бесцветной жидкости окрасилась в синий цвет. На следующий день при проведении такого же опыта с этой жидкостью цвет раствора пробы не поменялся. Как вы объяснили бы этот результат?

Строение крахмала сложнее, чем целлюлозы. В нем имеются неразветвленные молекулы *амилозы*:



и разветвленные молекулы *амилопектина*:



Из схемы строения амилопектина следует, что в разветвлении участвует атом  $^6\text{C}$ , находящийся вне цикла. Наличие в молекуле такой связи передают символом  $\alpha$ - (или  $\beta$ )-(1  $\rightarrow$  6)-связь.

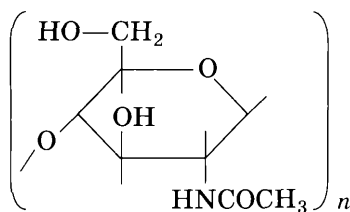
Амилоза разных растений имеет молекулярную массу от 150 000 Да (рисовый крахмал) до 500 000 Да (картофельный крах-

мал). Амилопектин содержит центральную цепь с концевым циклом, дающим альдегидную группу при размыкании. Число звеньев в этой цепи — около 60 и более. Боковые короткие цепи в крахмале содержат 15–20 остатков глюкозы, а длинные — до 45 остатков.

Гликоген, образующийся в печени, характеризуется непрерывно ветвящейся структурой. По природе он близок к амилопектину растений.

Гидролитическое расщепление крахмала идет через образование небольших полисахаридных фрагментов, называемых *декстринами*. Превращение крахмала в декстрины происходит при хлебопечении. В ротовой полости крахмал пищи превращается в декстрины под действием фермента  $\alpha$ -амилазы.

Углеводным полимером является также *хитин*, из которого состоят наружные покровы насекомых, панцири раков и других членистоногих. Хитин можно рассматривать как производное целлюлозы, в которой в шестичленных циклах глюкозы гидроксигруппа при атоме углерода  $^2\text{C}$  замещена на остаток ацетиламина — $\text{NHCOCH}_3$ :



Принимая во внимание многочисленность членистоногих в биосфере, можно предположить, что хитин является одним из самых распространенных в природе полисахаридов.

### Задачи и вопросы

1. Как отличить лактозу и сахарозу с помощью реагентов  $\text{NaOH}$  и  $\text{CuSO}_4$ ?
2. Составьте формулу дисахарида глюкозы с  $\alpha$ -(1→6) гликозидной связью.
3. Напишите структурную формулу этил- $\beta$ -дезоксирибозы.
4. Сколько изомерных дицетатов имеет дезоксирибоза?
5. Напишите реакцию  $\beta$ -рибофуранозы с этанолом.
6. Какую массу триацетата целлюлозы можно получить теоретически из 8,1 г целлюлозы?
7. При гидролизе тетрасахарида, состоящего из четырех остатков моносахаридов, образовалась смесь глюкозы и фруктозы. Масса вещества, которого образовалось больше, равна 21,6 г. Найдите массу исходного вещества.

8. В растворе лактозы с концентрацией 0,04 моль/л завершился полный гидролиз при участии фермента. Определите природу и концентрацию образовавшегося вещества.
9. Какое природное соединение способно как к реакции гидролиза, так и к реакции этерификации? Приведите схемы реакций.
10. Напишите уравнения реакций:
  - а) рибоза(тв.) +  $\text{KClO}_3(\text{тв.}) \rightarrow \text{X} + \dots$
  - б)  $\text{X} + \text{CH}_3\text{COOAg} \rightarrow$
11. Глюконовая кислота образует два разных лактона. Напишите возможные структурные формулы этих соединений.
12. Образец глюкозы разделили на две равные части. Одну из них подвергли маслянокислому брожению, а другую — молочнокислому. Получили равные массы кислот, причем одна из реакций прошла с выходом 0,75. Вычислите выход второй реакции.
13. Из 540 кг древесных опилок при гидролизе, прошедшем на 95 %, получено 170 кг глюкозы. Рассчитайте массовую долю целлюлозы в опилках.

## 5.5. Триацилглицерины, или жиры

Одним из главных компонентов веществ живых организмов и пищи являются жиры. Это природные вещества, представляющие собой сложные эфиры трехатомного спирта глицерина с одноосновными высшими карбоновыми кислотами, содержащими до 24 атомов углерода в молекуле. В биохимии жиры включаются в класс *липидов*. Сюда относятся вещества разной природы, нерастворимые в воде, но растворимые в органических растворителях, включая и жидкие жиры. Липиды делятся на омыляемые, т. е. гидролизующиеся (обычные жиры, фосфолипиды) и неомыляемые (холестерин, витамины А, Е, Д, К). Ниже будут рассмотрены только омыляемые липиды, однотипные с точки зрения химического строения. Это триацилглицерины и близкие к ним по строению фосфолипиды.

Жиры представляют собой вещества с запасенной химической энергией (энергоёмкие), так как их молекулы содержат углеводородные цепи. По сравнению с углеводами в них мало кислорода. При окислении 1 г жира выделяется около 38 кДж теплоты, а при окислении такой же массы глюкозы — только 15,5 кДж. У растительных жиров накапливаются главным образом в семенах (растительное масло). У животных жиры откладываются в разных частях организма в виде жировой ткани. В ее составе может находиться до 25–30 % жиров. У многих животных подкожная жировая ткань

служит для теплоизоляции. Жиры животных при обычных условиях — твердые вещества, размягчающиеся и плавящиеся при нагревании.

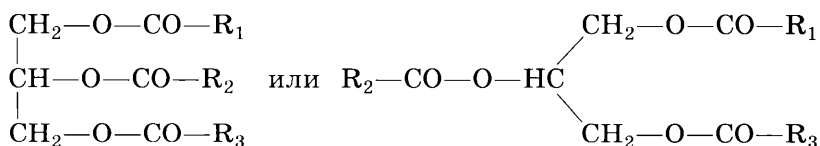
Кроме образования жировых тканей (запаса энергоемкого вещества), еще одна основная биологическая функция жиров состоит в формировании одного из компонентов клеточных мембран.

Следует напомнить, что сложные эфиры низших одноатомных спиртов и карбоновых кислот являются летучими жидкостями с температурами кипения более низкими относительно образовавших их спирта и кислоты. Жирам присущи совершенно иные свойства. Это вещества, многие из которых находятся в твердом состоянии. Они имеют окраску от белой до глубокой желтой, размягчаются при нагревании и плавятся в некотором интервале температур. Жиры, находящиеся в жидком состоянии при обычной температуре около 20 °С, обычно называют маслами. Жир с пониженной твердостью называют салом.

Ни один природный жир не является индивидуальным веществом, т. е. состоящим из молекул одного вида. Все жиры представляют собой смеси молекул триацилглицеринов с разными сочетаниями ацилов. Следствием этого является общепринятое деление жиров на разновидности не по химическим признакам, а по их природному источнику: свиной жир, бараний жир, сливочное (коровье) масло, оливковое масло, подсолнечное масло и т. д. Из этих названий следует, что у каждого вида животных или семян растений жиры имеют определенный, от природы присущий им состав.

Общую составную часть всех жиров представляет глицерин. Остатки кислот, т. е. ацильные радикалы, содержатся в разных жирах в разных количественных соотношениях.

Триацилглицерины принято изображать общими формулами:

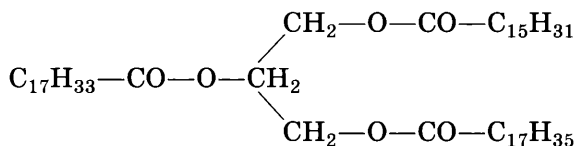


Вариант формулы справа правильнее отражает реальную конфигурацию молекулы, но он не удобен при написании уравнений реакций.

Систематические названия жиров громоздки, поэтому употребляются сравнительно редко. При этом надо учитывать, что систематические названия относятся к отдельным молекулам, а не к жирам как веществам. Жиры как таковые называют по источнику получения. Если все же требуется составить систематическое название, то остатки кислот (ацилы) пишутся с суффиксом *-оил*. Заканчивается название словом «глицерин».

**Пример 5.5.**

Назовите следующую молекулу жира:



*Решение.* В формуле сверху вниз имеются остатки пальмитиновой, олеиновой и стеариновой кислот. Получается следующее название: 1-пальмитоил-2-олеоил-3-стеароилглицерин.

Кислоты, образующие жиры (от чего и происходит их название — жирные кислоты), могут иметь четыре и более атомов углерода в молекуле, причем в наибольшем количестве в жирах находятся остатки насыщенных и ненасыщенных карбоновых кислот с 16 и 18 атомами углерода. В жирах из разных природных источников встречается еще свыше 50 ацилов от более редких кислот. Состав и названия наиболее распространенных кислот приведены в табл. 5.1. Первые семь кислот в таблице — предельные, а остальные содержат от одной до четырех двойных связей С=С.

Таблица 5.1

**Свойства главных карбоновых кислот, образующих жиры**

Название	Радикал R	$t_{пл}$ , °C	$T_{кип}$ , °C	$d$ , г/см <sup>3</sup>
Масляная	—C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	—5,1	163,7	0,9528 <sup>25</sup>
Лауриновая	—C <sub>11</sub> H <sub>23</sub>	43,8	225	0,8679 <sup>50</sup>
Миристиновая	—C <sub>13</sub> H <sub>27</sub>	4,85	236 <sup>100</sup>	0,8458 <sup>54</sup>
Пальмитиновая	—C <sub>15</sub> H <sub>31</sub>	62,49	351	0,8527 <sup>62</sup>
Стеариновая	—C <sub>17</sub> H <sub>35</sub>	69,3	371	0,9408 <sup>20</sup>
Арахидиновая	—C <sub>19</sub> H <sub>39</sub>	75,06	400	0,824 <sup>100</sup>
Пальмитоолеиновая	—C <sub>15</sub> H <sub>29</sub>	2	182 <sup>1</sup>	—
Олеиновая	—C <sub>17</sub> H <sub>33</sub>	14,1	360	0,8935 <sup>20</sup>
Линолевая	—C <sub>17</sub> H <sub>31</sub>	—6,9	229 <sup>16</sup>	0,9022 <sup>20</sup>
Линоленовая	—C <sub>17</sub> H <sub>29</sub>	—10	231 <sup>17</sup>	0,9164 <sup>20</sup>
Арахидононовая	—C <sub>19</sub> H <sub>31</sub>	—38,2	163	0,9082 <sup>20</sup>

Среди индивидуальных триацилглицеринов имеются лишь отдельные изученные вещества. Некоторые из них приведены в табл. 5.2. Все эти молекулы содержат три одинаковых ацила.

Таблица 5.2

**Свойства полных сложных эфиров глицерина  
с одноосновными кислотами**

Название кислоты	Брутто-формула эфира	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	$T_{кип}, ^\circ$	$d, \text{г/см}^3$
Масляная	$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_6$	-75	307,5	1,0350 <sup>20</sup>
Миристиновая	$\text{C}_{45}\text{H}_{86}\text{O}_6$	57	585	0,8848 <sup>60</sup>
Пальмитиновая	$\text{C}_{51}\text{H}_{98}\text{O}_6$	66,5	624	0,8752 <sup>70</sup>
Стеариновая	$\text{C}_{57}\text{H}_{110}\text{O}_6$	—	—	0,8559 <sup>90</sup>
Олеиновая	$\text{C}_{57}\text{H}_{104}\text{O}_6$	5,3	237	0,91515

**Пример 5.6.**

Из образца масла гречихи выделены следующие кислоты: пальмитиновая (21,1 %), стеариновая (3,5 %), олеиновая (37,0 %), линолевая (36,3 %) и линоленовая (2,1 %). Рассчитайте среднюю молярную массу этого масла.

*Решение.* Масло состоит из разных молекул триацилглицеринов с остатками этих кислот. Для масла, представляющего собой смесь веществ, может быть найдена только средняя молярная масса. Вычислим количество вещества кислот в 100 г их смеси, что позволит рассчитать соответствующее количество вещества и массу масла. По этим значениям вычисляется  $\bar{M} = m/n$ . Результаты расчетов будем заносить в таблицу.

Кислота	Пальмитиновая	Стеариновая	Олеиновая	Линолевая	Линоленовая	Сумма
$m, \text{г}$	21,1	3,5	37,0	36,3	2,1	100
$M, \text{г/моль}$	256,4	284,5	282,5	280,5	278,4	
$n, \text{моль}$	0,0823	0,0123	0,1310	0,1294	0,0075	0,3625

В масле остатки этих кислот присоединены к глицерину, количество вещества которого в три раза меньше, чем остатков кислот:

$$n(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3) = 0,3625/3 = 0,1208 \text{ моль.}$$

Обратим внимание на то, что количество вещества глицерина равно количеству вещества масла.

Найдем массу глицерина:

$$m(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3) = 0,1208 \text{ моль} \cdot 92 \text{ г/моль} = 11,12 \text{ г.}$$

Массы кислот и глицерина войдут в состав масла за вычетом выделяющейся воды в количестве 3 моль на 1 моль глицерина:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 0,1208 \text{ моль} \cdot 3 \cdot 18 \text{ г/моль} = 6,52 \text{ г.}$$

Найдем массу гречишного масла:

$$m(\text{масло}) = 100 + 11,12 - 6,52 = 104,60 \text{ г.}$$

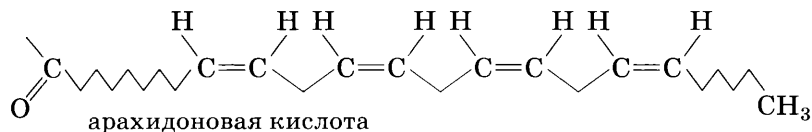
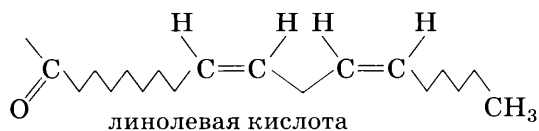
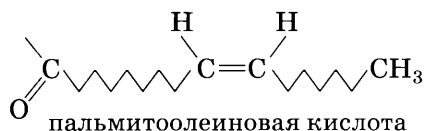
Рассчитаем среднюю молярную массу:

$$\bar{M} = 104,60 \text{ г} : 0,1208 \text{ моль} = 865,9 \text{ г/моль}$$

Таким образом, средняя молярная масса масла гречихи составляет 865,9 г/моль.

В распределении отдельных ацилов в молекулах жиров наблюдаются некоторые закономерности. В жирах практически отсутствуют молекулы с тремя одинаковыми ацилами. Вторичный гидроксил глицерина чаще всего этерифицирован ненасыщенным ацилом.

Радикалы ненасыщенных карбоновых кислот (пальмитоолеиновой, олеиновой, линолевой, линоленовой и арахидоновой) имеют *цис*-конфигурацию на фрагментах с двойными связями. Двойная связь у первых четырех кислот появляется у 9-го атома углерода. Напишем формулы ацилов этих кислот, обозначив цепочки  $(\text{CH}_2)_n$  пилообразной линией:



Двойные связи в ненасыщенных кислотах не подвержены сопряжению и между собой разделены группой  $\text{CH}_2$ . Полиненасыщенные жирные кислоты, играющие важную роль в биохимических процессах, в организме человека не синтезируются и по этой особенности могут быть отнесены к витаминам. Для характеристики таких кислот ненасыщенный атом углерода, самый удаленный от остатка глицерина, обозначают греческой буквой омега ( $\Omega$ ) с цифрой, означающей удаленность этого атома от конца цепи. Таким образом, линолевую кислоту обозначают как кислоту  $\Omega$ -6, а линоленовую — как  $\Omega$ -3. Особенно ценны продукты, содержащие  $\Omega$ -3-кислоты. Лучшим источником  $\Omega$ -3-кислот является рыбий жир.

Остатки кислот с *транс*-конфигурацией, например, элаидиновой кислоты, являющейся *транс*-изомером олеиновой кислоты, в натуральных жирах практически не встречаются.

### Задание 5.15.

Напишите структурную формулу элаидиновой кислоты.

В табл. 5.3 приведены данные о составе жиров различного происхождения. Из таблицы следует, что животные жиры и растительные масла наиболее сильно различаются по содержанию стеариновой и линолевой кислот.

Таблица 5.3

### Содержание остатков карбоновых кислот в жирах и маслах

Содержание кислот, %	Жир				Масло		Жир человека
	говяжий	бараний	свиной	молочный	подсолнечное	оливковое	
Масляная	—	—	—	3,5	—	—	—
Миристиновая	3,2	2,6	0,8	12,5	1	—	—
Пальмитиновая	26	26	28	26,5	7,5	8,5	25
Стеариновая	23	25	16	11	2,1	2,4	8
Лауриновая	—	—	—	—	—	—	1
9-Гексадеценовая	2,5	2,5	1,8	4	—	—	—
Олеиновая	41	38	40	26,5	30	67	47
Линолевая	4	3,5	6,5	2	59	15	10
Линоленовая	—	—	—	—	1	—	—
Остальные	< 1	3,4	6,9	24	< 1	7,1	11

Жиры не имеют точки плавления (замерзания). Они плавятся и затвердевают в *интервале* температур. Так называемый твердый жир, который не так уж тверд, все же содержит примесь жидкой фазы, и поэтому представляет собой пластичную массу. Лучшим растворителем жиров является диэтиловый эфир. Жиры растворяются и во многих других органических растворителях.

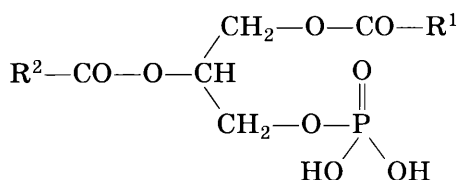
### Задание 5.16.

Охарактеризуйте плотность жиров относительно воды.

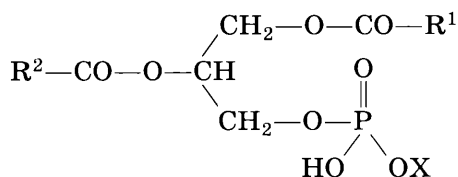
### Задание 5.17.

Рассмотрите возможность следующих видов изомерии в молекулах жиров: а) положение двух или трех разных радикалов; б) энантиомерия; в) наличие в составе молекулы разных радикалов при одинаковом суммарном числе атомов С и Н.

Особую разновидность сложных эфиров глицерина представляют *фосфолипиды*. В этих веществах с глицерином соединены только два остатка органических кислот. Третий атом углерода глицерина соединен с остатком фосфорной кислоты:

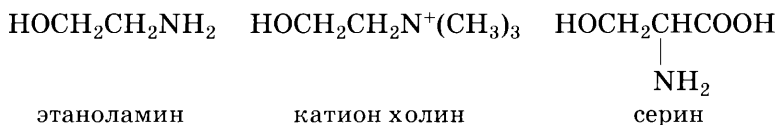


Вещества с таким составом называются фосфатидными кислотами. В их составе могут быть разные радикалы кислот  $\text{R}^1$  и  $\text{R}^2$ . Остаток трехосновной фосфорной кислоты придает молекуле кислотные свойства. Поэтому фосфолипиды называют кислыми липидами, а триацилглицерины — нейтральными липидами. В живых организмах сами фосфатидные кислоты присутствуют в незначительном количестве, но очень важны их производные с еще одним заместителем X в остатке фосфорной кислоты:

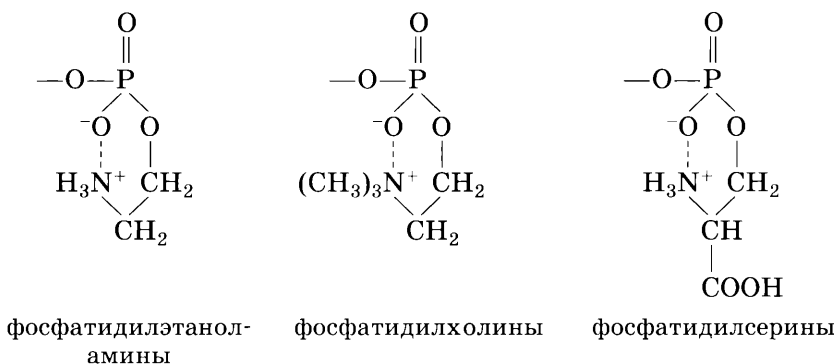


Эти производные составляют свыше 90 % массы клеточных мембран. Группа X является остатком молекулы органического веще-

ства. В мембранах клеток особенно распространены остатки этаноламина, катиона холина и аминокислоты серина:



Все эти молекулы в структуре фосфолипидов образуют своеобразные шестичленные циклы с пятью ковалентными и одной ионной связью. Не повторяя структурную формулу молекулы фосфолипида полностью, фрагменты молекул с циклами можно представить следующим образом:



### Задание 5.18.

Напишите полные структурные формулы трех представленных производных фосфатидных кислот.

## 5.6. Химические свойства жиров

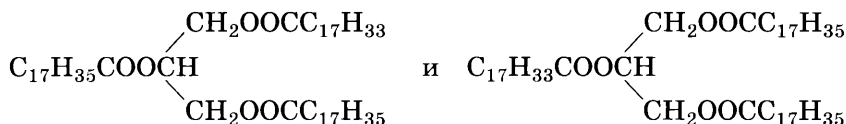
Жиры, в отличие от углеводов, легко горят. Они издавна использовались в светильниках, а местами — и для отопления жилищ. При нагревании ниже температуры воспламенения молекулы жиров начинают разлагаться на летучие фрагменты, образуя синеватые клубы паров. Это явление иногда возникает в домашней обстановке, если жир пригорает на сковороде.

### Пример 5.7.

При сгорании 1 моль жира образовалось 57 моль углекислого газа и 54 моль воды. Напишите структурные формулы изомерных мо-

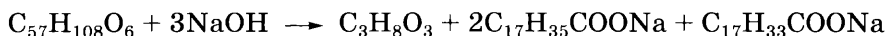
лекул, содержащих ацильные радикалы с четным числом атомов углерода.

*Решение.* По данным о продуктах сгорания легко написать бруттоформулу триацилглицерида  $C_{57}H_{108}O_6$ . Для дальнейших рассуждений следует учитывать, что жир с предельными остатками кислот имеет общую формулу  $C_nH_{2n-4}O_6$ , так как в нем имеются 3 двойные связи в карбонильных группах. В нашем случае жир соответствует общей формуле  $C_nH_{2n-6}O_6$ . Делаем вывод, что в нем есть радикал с двойной связью. Это может быть остаток олеиновой кислоты, содержащий 18 атомов углерода. В двух других остатках имеем число атомов углерода  $n = 57 - 3 - 18 = 36$ . Это два остатка предельной стеариновой кислоты. Возможны два изомера молекулы этого жира с положением ацила олеиновой кислоты у первого или второго атома углерода глицерина:



Радикалы непредельных кислот в жирах постепенно окисляются кислородом воздуха с образованием альдегидных и кетонных групп. У пищевых жиров при этом появляется прогорклый вкус. Растительные масла в составе олифы окисляются гораздо быстрее при участии добавленных катализаторов (соединения марганца, кобальта, свинца). Между отдельными радикалами в жирах возникают химические связи, при этом образуются пленочные полимеры. На этом основано применение масляных красок.

Жиры способны гидролизоваться, что вытекает из их принадлежности к сложным эфирам. Быстрому гидролизу чистой водой препятствует нерастворимость жиров. Наиболее быстро идет гидролиз жира при нагревании с раствором щелочи. Напишем уравнение реакции гидролиза для триацилглицерина из примера 5.5:



Продуктами реакции являются глицерин и соли жирных кислот, которые с глицерином не реагируют, поэтому щелочной гидролиз оказывается практически необратимым процессом. Гидролиз жиров происходит и в кислой среде. В этом случае кислота является катализатором, а продуктами гидролиза оказываются глицерин и жирные кислоты, которые реагируют между собой по обратной реакции. В результате обратимости кислотного гидролиза могут образовываться молекулы триацилглицеринов, отсутствовавшие в исходном жире.

**Задание 5.19.**

Напишите уравнение гидролиза триацилглицерина  $C_{55}H_{102}O_6$  в щелочной среде. Возможные остатки кислот установите сами.

**Задание 5.20.**

Запишите уравнение реакции гидролиза в кислой среде триацилглицерина, содержащего остатки лауриновой, пальмитиновой и олеиновой кислот.

В промышленности жиры гидролизуют перегретой водой при температуре более  $200\text{ }^\circ\text{C}$  и давлении до 25 атм. Пищевые жиры гидролизуются в организме при участии желчи и ферментов.

Жиры, содержащие остатки непредельных кислот, вступают в реакции присоединения по двойным связям в углеводородных радикалах. Важное практическое значение имеет гидрирование растительных масел (подсолнечного, хлопкового и др.), в результате чего они превращаются в твердые жиры, применяемые для производства маргарина и кулинарных жиров. Гидрирование проводят при температуре около  $200\text{ }^\circ\text{C}$  и давлении водорода 2 атм с катализаторами, содержащими никель.

Гидрирование обычно не бывает исчерпывающим, например радикал линолевой кислоты превращается в радикал олеиновой кислоты. При этом надо учитывать, что гидрирование — процесс обратимый. Между любыми соседними атомами углерода может протекать обратная реакция отщепления молекулы водорода с возникновением при двойной связи как *цис*-, так и *транс*-конфигурации. Таким образом, в частично гидрированных жирах появляются ненасыщенные фрагменты с *транс*-конфигурацией, отсутствующие в натуральных жирах. Из-за этого пищевая ценность гидрированных жиров снижается.

Практическое значение для установления содержания ненасыщенных радикалов в жирах имеет реакция присоединения йода. Йодирование жира протекает быстро при обычных условиях. По результатам химического анализа вычисляется йодное число, означающее число граммов йода, присоединяющегося к 100 г жира.

**Пример 5.8.**

При исследовании жира, содержащего остатки кислот с 18 атомами углерода, было установлено, что к 100 г присоединяется 144 г йода. Сколько кратных связей содержится в радикалах этого жира?

*Решение.* Молекула  $I_2$  присоединяется по каждой кратной связи. Вычислим количество вещества йода и приближенно количество вещества жира, учитывая молярную массу предельного жира  $C_{57}H_{110}O_6$  ( $M = 890$  г/моль):

$$n(I_2) = 144 : 254 = 0,5669 \text{ моль}; n(\text{жир}) \approx 100 : 890 = 0,1124 \text{ моль.}$$

$$\text{Найдем отношение количеств вещества: } \frac{n(I_2)}{n(\text{жир})} = \frac{0,5669}{0,1124} = 5,04 : 1,$$

из которого ясно, что молекула жира содержит пять двойных связей. И в действительности молекулярная формула жира  $C_{57}H_{100}O_6$ . В этом жире может быть остаток олеиновой и два остатка линолевой кислоты.

### Задачи и вопросы

1. Напишите формулы всех молекул триацилглицеринов, которые могут получиться из глицерина, стеариновой кислоты и пальмитиновой кислоты.
2. Приведите названия трех изомеров молекул жира, в составе которого находятся остатки пальмитоолеиновой, миристиновой и линоленовой кислот.
3. Приведите молекулярную формулу в виде  $C_nH_{2n-x}O_3$  для триацилглицерина, в составе которого содержатся остатки пальмитиновой, стеариновой и линоленовой кислот.
4. Напишите уравнение реакции гидролиза 1,2-дистеароил-3-линолеилглицерина при нагревании с раствором соды.
5. Триацилглицерин массой 100 г, образованный остатками только одной предельной кислоты, подвергли гидролизу по двум сложноэфирным группам. Масса полученного моноэфира глицерина составила 41,83 г. Вычислите молярную массу триацилглицерина и приведите его молекулярную формулу.
6. При гидролизе жира, содержащего остатки олеиновой и линолевой кислоты, образовалось 111,2 г линолевой кислоты и 18,4 г глицерина. Найдите массу одновременно образовавшейся олеиновой кислоты.
7. При гидролизе жира образовалось 32,2 г глицерина и смесь солей пальмитиновой и стеариновой кислот в молярном отношении 2 : 1. Какая масса жира была гидролизована?
8. Рассчитайте среднюю молярную массу масла сои, из 100 г которого выделено 11,1 г стеариновой, 4,2 г арахидиновой, 24,5 г олеиновой, 52,0 г линолевой и 8,3 г линоленовой кислот. Какая масса йода могла бы присоединиться к этой массе жира?

## Глава 6

# АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА

### 6.1. Свойства азота в органических веществах и их классификация

Химический элемент азот является одним из главнейших партнеров углерода в органических веществах. Об этом убедительно свидетельствуют данные об элементном составе живых организмов. В теле человека со средней массой 70 кг в органических веществах содержится 16 кг углерода, 2,3 кг водорода, 6 кг кислорода и 1,8 кг азота. Остальная масса приходится на воду и неорганические соли. Содержание элемента по массе является лишь признаком того, что данный элемент необходим для существования организма. Ответ на вопрос, в чем заключена эта необходимость, будет получен при более детальном рассмотрении веществ, в составе которых находится азот. Это аминокислоты и образуемые ими белки, полинуклеотиды РНК и ДНК в клеточных ядрах, большинство витаминов, коферменты и др. Без этих веществ невозможно представить ни структуру, ни жизнедеятельность организма. Конкретная роль азота становится ясной при химическом взгляде на все эти вещества.

Вспомним, что атом азота имеет пять валентных электронов, два из которых образуют электронную пару на орбитали  $2s$ , а остальные три остаются в неспаренном состоянии на орбиталях  $2p$  (рис. 6.1). По этой причине азот оказывается трехвалентным элементом, способным образовать четвертую связь по донорно-акцепторному меха-

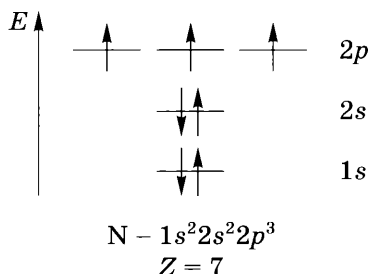
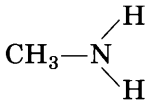
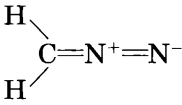


Рис. 6.1. Энергетическая диаграмма атома азота

низму. При разных видах гибридизации связи азота с углеродом и другими атомами могут быть одинарными ( $sp^3$ -гибридизация), двойными ( $sp^2$ -гибридизация) и тройными ( $sp$ -гибридизация). Эти разновидности гибридизации показаны на следующих примерах веществ:

	$\text{CH}_3\text{NH}_2$	$\text{CH}_2\text{N}_2$	$\text{HCN}$
			$\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$
	аминометан	диазометан	циановодород
гибридизация	$sp^3$	$sp^2$	$sp$
$d(\text{CN})$ , нм	0,145	0,128	0,116

Из значений межъядерных расстояний  $\text{C}-\text{N}$  следует, что с повышением кратности связи прочность связей между атомами углерода и азота повышается, что проявляется в сближении атомов.

Важное отличие азота от кислорода заключается в том, что азот может входить в органические соединения как в восстановленном, так и в окисленном состоянии. Электроотрицательность азота ( $\chi = 3,0$ ) выше, чем у углерода ( $\chi = 2,5$ ), и ниже, чем у кислорода ( $\chi = 3,5$ ). В приведенных выше примерах соединений азот связан с углеродом и водородом, и его степень окисления равна  $-3$ . В соединениях, содержащих нитрогруппу, азот связан одновременно с кислородом и углеродом и находится в степени окисления  $+3$ . Азот может иметь и другие степени окисления, если его атомы связаны между собой, или же с другими атомами с более высокой и более низкой электроотрицательностью.

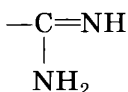
### Задание 6.1.

Расставьте степени окисления над атомами азота и углерода в следующих органических веществах:

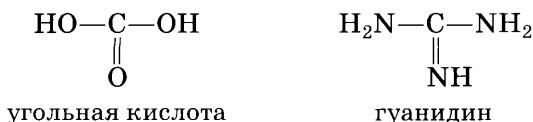
$\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ диэтиламин	$\text{CH}_3\text{NHOH}$ метилгидроксиламин	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$ нитрозопропан	$(\text{NH}_3\text{CH}_3)\text{NO}_3$ метиламмония нитрат
$\text{CH}_3-\text{HN}-\text{NH}-\text{CH}_3$ 1,2-диметилгидразин	$\text{Cl}-\text{C}\equiv\text{N}$ хлорциан	$\text{CaCN}_2$ цианамид кальция	$\text{Cl}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$ трихлорацетонитрил
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ нитробензол	$\text{NH}_2\text{CONH}_2$ карбамид (мочевина)	$\text{CH}_3\text{ONO}_2$ метилнитрат	$\text{CH}_3-\text{N}=\text{N}-\text{CH}_3$ азометан

Между азотсодержащими и кислородсодержащими органическими веществами существует определенная аналогия. Спиртам  $\text{ROH}$  соответствуют первичные амины  $\text{RNH}_2$ ; простым эфирам  $\text{R}_1\text{OR}_2$  соответствуют третичные амины  $\text{NR}_1\text{R}_2\text{R}_3$ ; промежуточное положе-

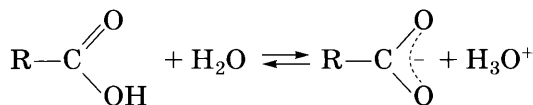
ние занимают вторичные амины  $\text{NHR}_2\text{R}_3$ . Карбоксильной группе  $-\text{COOH}$  соответствует азотсодержащая группа:



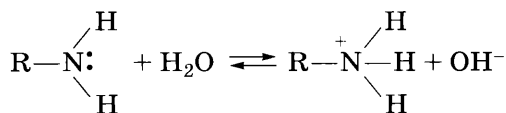
Неустойчивой угольной кислоте  $(\text{HO})_2\text{C}=\text{O}$  соответствует вполне устойчивый гуанидин  $(\text{H}_2\text{N})_2\text{C}=\text{NH}$ :



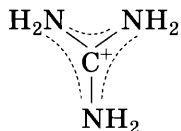
В каждом примере азотные группы содержат на один атом водорода больше, чем кислородные группы. Приведенные аналогии довольно формальны, что становится особенно очевидным при сравнении кислотно-основных свойств O- и N-содержащих соединений. Кислород и азот, атомы которых различаются по заряду ядра лишь на единицу и, соответственно, на один электрон на подуровне  $2p$ , в органических веществах оказываются причиной противоположных химических свойств — кислотности и основности. Гидроксигруппа в органических веществах в той или иной мере проявляет кислотность. В предельных спиртах кислотность выражена чрезвычайно слабо, но в тех молекулах, где возможно возникновение индуктивного и мезомерного эффектов, кислотность может сильно возрасти. Если атом углерода в молекуле связан одновременно с гидроксигруппой и атомом кислорода с двойной связью, то возникает мезомерный эффект, придающий карбоксильной группе выраженные кислотные свойства:



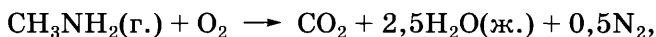
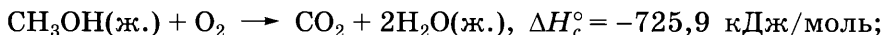
У атома кислорода есть также две валентные электронные пары, придающие атомам основные свойства, но высокая электроотрицательность кислорода препятствует передаче электронной пары другому атому. Поэтому основные свойства кислорода проявляются слабо. Теперь вернемся к азоту. У атома азота всего одна неподеленная электронная пара, но благодаря пониженной электроотрицательности азота по сравнению с кислородом эта пара легко участвует в образовании донорно-акцепторной связи с разными катионами, в том числе связывает ион водорода:



Мезомерный эффект в молекулах азотсодержащих соединений усиливает и их основные свойства. Приведенный выше гуанидин  $C(NH_2)_2NH$  является основанием, приближающимся по силе к гидроксидам щелочных металлов. При присоединении к этой молекуле протона  $H^+$  образуется *катион гуанидиний* с делокализованной  $\pi$ -электронной парой, что способствует стабилизации катиона:



Азотсодержащие органические вещества горят с большим выделением теплоты, чем кислородсодержащие, так как при их горении образуются крайне прочные молекулы диазота. Сравним  $\Delta H_c^\circ$  сходных между собой метанола  $CH_3OH$  и аминометана  $CH_3NH_2$ :

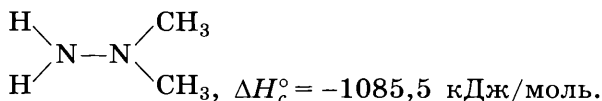


$$\Delta H_c^\circ = -1085,5 \text{ кДж/моль}.$$

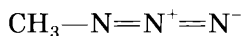
Большое различие в стандартных значениях энтальпий (теплот) сгорания обусловлено, главным образом, образованием диазота при сгорании амина, причем на 1 моль аминометана образуется только 0,5 моль диазота.

Атомы азота в органических веществах могут быть связаны не только с атомами углерода и водорода, но и с атомами кислорода. Такие связи имеются в нитросоединениях, содержащих группу  $-NO_2$ , и нитрозосоединениях с группой  $-NO$ . Связями между высоко отрицательными атомами азота и кислорода обусловлена неустойчивость этих соединений и способность к разложению с образованием диазота и оксидов углерода и водорода.

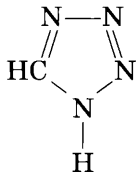
Сравнивая свойства углерода и азота, надо отметить, что у азота почти исчезает способность к образованию цепочек, состоящих из одинаковых атомов. Существуют соединения, в которых связаны между собой в цепочку не более четырех атомов азота. Два атома азота связаны между собой в органических производных гидразина  $N_2H_4$ . Они называются гидразидами и имеют общую формулу  $N_2R_xH_{4-x}$ . Эти вещества характеризуются большими значениями  $\Delta H_c^\circ$  и за счет образования диазота создают большое количество газообразных продуктов сгорания, что повышает их эффективность в качестве ракетного топлива. В качестве примера можно привести 1,1-диметилгидразин, открытие которого изменило отрасль ракетостроения:



В азидах  $RN_3$  три атома азота соединены в цепочку. Как пример такого вещества можно взять метилазид:

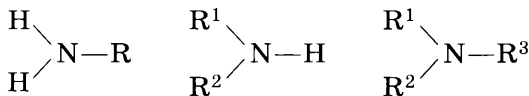


Самая длинная цепочка, состоящая из четырех атомов азота, имеется в гетероциклическом соединении тетразоле:



Рассмотренные примеры показывают многообразие азотсодержащих органических веществ. Приведем более подробный их обзор.

**Амины** — соединения, содержащие азот в составе групп  $-NH_2$ ,  $-NHR$  и  $-NR_1R_2$ . Соответствующие амины называются первичными, вторичными и третичными.

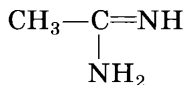


**Амиды** — соединения, содержащие азот в составе групп  $-NH_2$ ,  $-NHR$  и  $-NR^1R^2$ , замещающих гидроксил в карбоксильной группе. Название «амид» уточняется названием кислоты, например амид уксусной кислоты  $CH_3CONH_2$ .

### Задание 6.3.

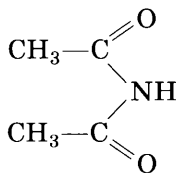
Напишите структурные формулы масляной кислоты и ее амида с радикалом изопропиллом.

**Имины** — соединения, содержащие азот в составе групп  $=NH$  в нециклических соединениях и  $\begin{array}{c} \diagdown \\ N \\ \diagup \end{array}$  в гетероциклах:

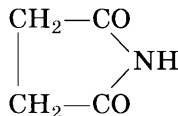


этанминамин

**Имиды** — соединения, в которых группа  $NH$  соединяет две ацильные группы в двухосновной кислоте:

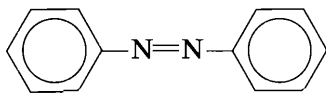


ацетимид



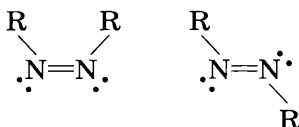
имид янтарной кислоты

**Азосоединения** — это производные диимида  $\text{HN}=\text{NH}$ , в которых оба атома водорода замещены на углеводородные радикалы, например



азобензол

Структурная формула азобензола дана без учета пространственного строения. Атомы азота в азосоединениях находятся в состоянии  $sp^2$ -гибридизации, и у каждого атома одна гибридная орбиталь занята неподеленной электронной парой. Вследствие этого радикалы и атомы азота не могут находиться на одной прямой линии:

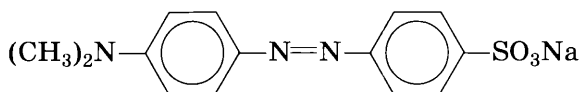


Этим обусловлено существование *цис*- и *транс*-изомеров азосоединений. *Цис*- и *транс*-изомеры азобензола ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ) очень близки по своему оранжево-красному цвету и физическим свойствам. Например, их температуры плавления составляют 71 и 67,88 °С.

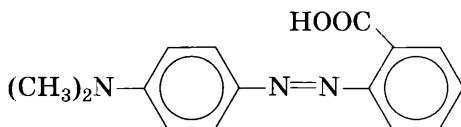
### Задание 6.2.

Напишите структурные формулы пропиламина, метилэтиламина и метилэтилциклопентиламина.

В азосоединениях имеется полоса поглощения в видимой области спектра, у которой длина волны в максимуме поглощения зависит от природы радикалов  $\text{R}$ . Поэтому на основе азосоединений создано много устойчивых и широко применяемых красителей. Среди них хорошо известны кислотно-основные индикаторы:

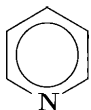


метилоранжевый



метилоранжевый

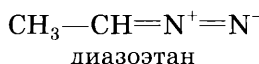
**Азотсодержащие гетероциклы** — циклические соединения, в которых на месте одного или нескольких атомов углерода находятся атомы азота:



пиридин

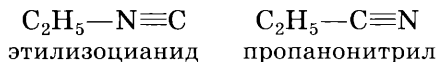
Азотсодержащие гетероциклы имеют много разновидностей.

**Диазосоединения** — это соединения, в которых двухвалентная диазогруппа  $=N^+=N^-$  связана с углеводородным радикалом, например

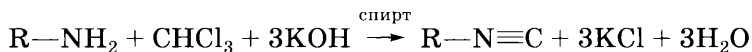


**Гидразины (диазаны)** — соединения, производные от гидразина  $N_2H_4$ , в которых все или часть атомов водорода замещены углеводородными радикалами.

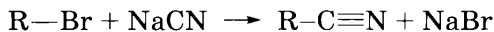
**Изонитрилы** — соединения, содержащие группу  $-N\equiv C$ . Изонитрилы являются изомерами нитрилов.



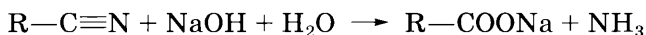
Изонитрилы образуются при реакциях первичных аминов с хлороформом в спиртовом растворе щелочи:



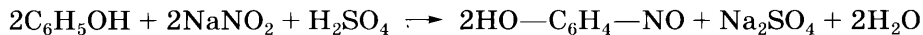
**Нитрилы** — соединения, содержащие группу  $-C\equiv N$ . Нитрилы рассматриваются как производные карбоновых кислот. Обычным методом получения нитрилов является алкилирование цианидов:



При гидролизе нитрилов образуются кислоты или их соли:

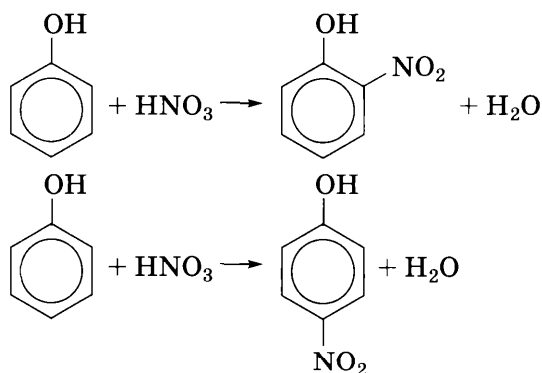


**Нитрозосоединения** — вещества, содержащие азот в группе  $-N=O$ . Они получаются, например, при реакциях фенолов с азотистой кислотой:

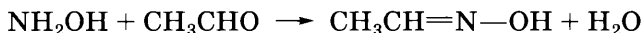


**Нитросоединения** — вещества, содержащие азот в составе группы  $NO_2$ . Они получаются при реакциях органических веществ с азотной кислотой и широко применяются в разных хозяйственных целях. Нитрованию особенно легко подвергаются ароматиче-

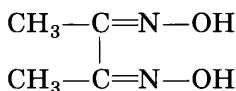
ские углеводороды и их замещенные производные. С фенолом идут реакции с образованием *орто*- и *пара*-нитрофенола:



**Оксимы** — соединения, содержащие группу  $\text{C}=\text{N}-\text{OH}$ . Атом углерода может быть связан с радикалом и атомом водорода,  $\text{R}(\text{H})\text{C}=\text{N}-\text{OH}$ . Такие соединения называются **альдоксимами**. Если атом углерода связан с двумя радикалами, то это **кетоксимы**,  $\text{R}^1(\text{R}^2)\text{C}=\text{N}-\text{OH}$ . Оксимы получают конденсацией гидросиламина с альдегидами и кетонами:



К этому же типу веществ относится диметилглиоксим, известный как реактив Чугаева на ионы никеля:



Среди всех ионов металлов только ион никеля дает с этим веществом красное, нерастворимое в воде комплексное соединение.

#### Задание 6.4.

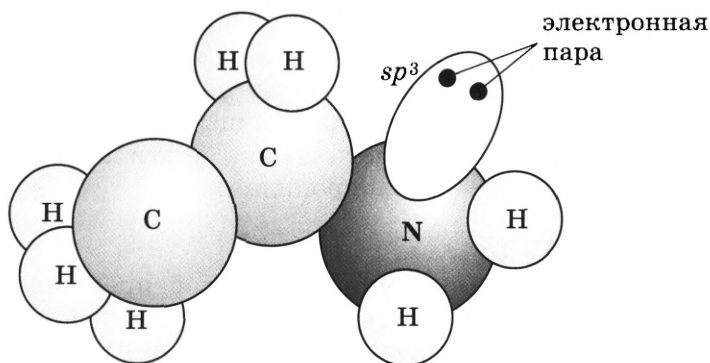
Напишите уравнение реакции бутандиона-2,3 с гидросиламином.

## 6.2. Амины

Аминами называются азотсодержащие органические вещества, в которых атом азота соединен с углеводородными радикалами (от одного до трех) и соответствующим числом атомов водорода. В зависимости от числа радикалов различают:

- первичные амины  $\text{RNH}_2$ ;
- вторичные амины  $\text{R}^1\text{R}^2\text{NH}$ ;
- третичные амины  $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}_3\text{N}$ .

На рис. 6.2 представлена модель первичного амина — аминоэтана (этиламина).



**Рис. 6.2.** Модель молекулы этиламина

### Задание 6.5.

Сравните первичные, вторичные и третичные амины с аналогичными разновидностями спиртов. Одинаков ли смысл этой классификации?

### Задание 6.6.

Напишите формулы пяти вторичных аминов  $C_5H_{13}N$ .

Различают гомологические ряды предельных, непредельных, ароматических аминов. Следует заметить, что здесь так же имеется различие в терминологии, если сравнивать спирты и амины. В ароматических спиртах гидроксигруппа должна быть связана с углеродом радикала, а не ароматического кольца. В случае азотсодержащих соединений, вещество с группой  $NH_2$ , связанной с ароматическим кольцом, тоже считается амином.

### Задание 6.7.

Напишите формулу амина, который можно считать веществом, аналогичным этандиолу (этиленгликолю). Назовите его по систематической номенклатуре.

### Пример 6.1.

Газообразная смесь вторичного предельного и непредельного амина с одинаковым числом атомов водорода имеет плотность, как у третьего члена гомологического ряда ацетилена. Установите формулы аминов и их возможные изомеры.

**Решение.** Установим среднюю молярную массу смеси. Третий член гомологического ряда ацетилена — это бутин  $C_4H_6$ . Следо-

вательно,  $\bar{M} = 54$  г/моль. Простейший непредельный амин — это  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ ,  $M = 58$ , а простейший вторичный предельный амин —  $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $M = 45$ . Они содержат по семь атомов водорода. Судя по значению  $\bar{M}$ , перечисленные амины и есть искомые вещества. Возможен один изомер диметиламина — этиламин  $\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_5$  — и изомер аминопропена — циклопропиламин.

Амины с небольшой молекулярной массой представляют собой жидкие или газообразные вещества, хорошо растворимые в воде. Они имеют неприятный запах, напоминающий запах аммиака. Специфический запах рыбы также связан с присутствием аминов. У высших аминов появляются те же особенности, какие отмечались у высших спиртов и кислот, — растворимость в воде уменьшается, и появляется поверхностная активность.

Таблица 6.1

## Свойства некоторых алифатических и циклических аминов

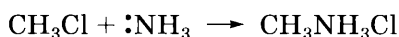
Название	Формула	$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$\text{p}K_b = -\lg K_b$
Метиламин	$\text{CH}_3\text{NH}_2$	-93,5	-6,32	3,34
Этиламин	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	-80,5	16,5	3,35
Этандиамин-1,2	$\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2$	11,14	117	4,08; 7,14*
Пропандиамин-1,3	$\text{NH}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2$	-10,8	139,8	3,45; 5,12*
Диметиламин	$\text{CH}_3\text{NHCH}_3$	-92,18	6,88	3,27
Пропиламин	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$	-84,75	47,22	3,46
Изопропиламин	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_3$	-95,13	31,76	3,37
Метилэтиламин	$\text{CH}_3\text{NHC}_2\text{H}_5$	—	36,7	—
Триметиламин	$(\text{CH}_3)_3\text{NH}_2$	-117,1	2,87	4,20
Бутиламин	$\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$	-49,1	77,00	3,40
Втор-бутиламин	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{C}_2\text{H}_5$	< -7,2	62,73	3,44
Трет-бутиламин	$(\text{CH}_3)_3\text{CNH}_2$	-66,94	44,04	3,32
Изобутиламин	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{NH}_2$	-86,7	67,75	—
Пентиламин	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NH}_2$	-55	104,3	3,37
Пирролидин	$\text{C}_4\text{H}_8\text{NH}$	-57,79	86,56	2,69
Пиперидин	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}$	-11,02	106,22	2,877
Анилин	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	-6,02	184,17	9,13

\*По двум ступеням диссоциации.

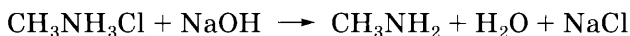
Рассматривая данные табл. 6.1, можно отметить, что температуры плавления и кипения аминов повышаются с увеличением длины углеводородного радикала. Такой же ход изменения характерен и для спиртов, но у спиртов эти температуры выше относительно аминов с такими же радикалами. В целом амины более летучие вещества, чем спирты. Это объясняется меньшей прочностью водородных связей между молекулами аминов вследствие меньшей электроотрицательности азота по сравнению с кислородом.

### Получение аминов

Один из способов получения аминов аналогичен получению спиртов. Это реакции галогенпроизводных углеводородов с аммиаком, идущие по механизму нуклеофильного замещения  $S_N$ , где атом азота является донором электронной пары:



Амин здесь не может оказаться непосредственным продуктом реакции, так как образующийся хлороводород реагирует с ним как с основанием, давая соль амина. Для выделения свободного амина полученную соль обрабатывают щелочью:

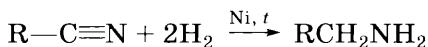
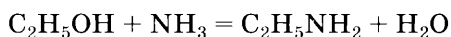


Галогенпроизводное углеводорода реагирует не только с аммиаком, но и с первичным амином. При этом сначала образуется вторичный амин, а на следующей стадии — третичный.

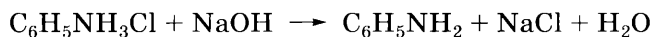
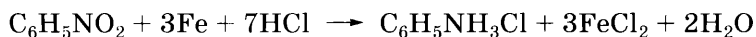
### Задание 6.8.

Напишите реакции метиламина и диметиламина с хлорметаном, а также реакции образующихся солей со щелочью.

Различные амины получают в результате реакций спиртов с аммиаком при  $300^\circ\text{C}$ ; катализатором служит  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Первичные амины получают также гидрогенизацией нитрилов:



Ароматические амины получают восстановлением нитросоединений. В качестве восстановителей используются металлы в кислой среде. При восстановлении нитробензола образуется анилин:



Реакция восстановления нитросоединений открыта Н. Н. Зининым в 1842 г. В промышленности нитробензол восстанавливают водородом на никелевом катализаторе при 300 °С.

Анилин применяется в химической промышленности как промежуточный продукт (полупродукт) для производства красителей, полимеров, лекарств и др. Мировое производство анилина достигает 8 млн т в год.

### Задание 6.9.

Напишите реакцию нитробензола с сульфитом аммония, осуществленную Н. Н. Зининым.

## Химические свойства аминов

Амины относятся к числу горючих веществ. Продуктами их сгорания являются оксиды  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и азот  $\text{N}_2$ . Образование азота объясняется тем, что это более устойчивая молекула, чем молекулы оксидов азота.

Как уже было упомянуто, амины являются основаниями. В этом отношении они сохраняют свойство аммиака, от которого производятся замещением водорода на углеводородные радикалы. Однако углеводородные радикалы проявляют более сильные донорные свойства, чем водород. Поэтому основные свойства у предельных аминов выражены сильнее, чем у аммиака ( $\text{p}K_b(\text{NH}_3) = 4,75$ ;  $K_b = 1,78 \cdot 10^{-5}$ ). Это количественно выражается значениями  $\text{p}K_b$ , приведенными в табл. 6.1. При сравнении основности аминов по данным табл. 6.1 нужно помнить, что меньшему значению показателя константы соответствует большее значение самой константы. Следует обратить внимание на то, что насыщенные вторичные циклические амины пирролидин и пиперидин являются более сильными основаниями, чем амины с нециклическими радикалами. Достаточно ясные закономерности в изменении основности первичных, вторичных и третичных аминов не прослеживаются. У третичных аминов обнаруживается стерический эффект — некоторое снижение основности за счет экранирования электронной пары атома азота радикалами.

Рассмотрим подробнее свойства двух диаминов — этандиамина-1,2 и пропандиамина-1,3 (см. табл. 6.1). Основные свойства этандиамина-1,2 (чаще употребляется название «этилендиамин») слабее, чем у моноамина этанамина (этиламин). Добавление в молекулу второй аминогруппы не повышает, а ослабляет основность. Это объясняется встречным индуктивным эффектом двух  $\text{NH}_2$ -групп. Две концевые аминогруппы через цепочку атомов  $\text{N}-\text{C}-\text{C}-\text{N}$  оттягивают друг у друга электронную плотность. Но, как известно, индуктивный эффект затухает при удлинении цепи. Действительно,

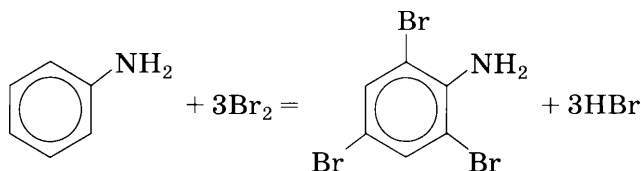
у следующего гомолога пропандиамина-1,3  $pK_b$  уменьшается почти до значения этого показателя этиламина.

Воздействие индуктивного и мезомерного эффектов углеводородных радикалов на основные свойства в целом противоположно их воздействию на кислотные свойства. В то время как предельные спирты по кислотным свойствам слабее воды, предельные амины по основным сильнее аммиака. Фенолы по кислотным свойствам значительно сильнее спиртов, анилин же по основным свойствам слабее алифатических аминов.

В алифатических аминах за счет донорных свойств радикалов повышается электронная плотность (частичный заряд  $\delta^-$ ) на азоте, поэтому увеличивается способность азота отдавать электронную пару для образования донорно-акцепторной связи. В анилине электронная пара азота участвует в сопряжении с ароматическими  $\pi$ -электронами и становится менее доступной для образования донорно-акцепторной связи. Как следствие, основные свойства веществ ослабляются в следующем ряду:

алифатические амины  $> NH_3 >$  ароматические амины.

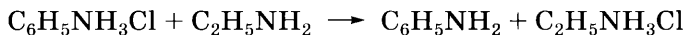
В анилине и других ароматических аминах группа  $NH_2$  проявляет положительный мезомерный эффект, ускоряя реакции электрофильного замещения в ароматическом радикале. Анилин обесцвечивает бромную воду, при этом выпадает белый осадок триброманилина:



### Пример 6.2.

В каком направлении смещено равновесие реакции между этиламином и гидрохлоридом анилина?

*Решение.* Этиламин — более сильное основание, чем анилин. Поэтому равновесие смещено в сторону образования анилина:



### Задание 6.10.

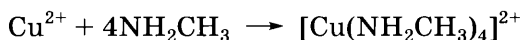
Напишите химические реакции, характеризующие основные свойства аминов, со следующими реагентами: а) вода; б) кислота; в) соль; г) кислая соль.

С кислотами амины образуют устойчивые соли, легко кристаллизующиеся из водных растворов. Амин, превращенный в соль, более устойчив, и его легче хранить. Для получения свободного амина соль обрабатывают щелочью. Многие лекарственные субстанции, содержащие аминогруппы, в лекарственных формах находятся в виде солей с HCl (гидрохлориды), HBr (гидробромиды), H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (дигидрофосфаты) и др.

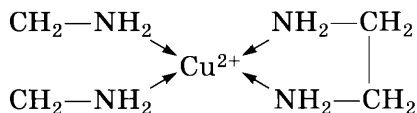
### Задание 6.11.

Напишите уравнение реакции метилэтиламина с хлороводородом.

Амины в качестве оснований реагируют и с ионами металлов, образуя комплексные соединения. Ион металла выступает акцептором электронной пары азота, как и в случае реакций с аммиаком. Известно много комплексных соединений металлов *d*-блока с разнообразными аминами. При смешивании растворов сульфата меди и метиламина образуется интенсивно окрашенный раствор более чистого синего оттенка, чем в случае реакции с аммиаком.



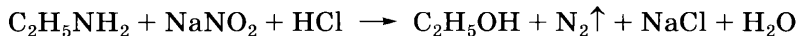
Диамины типа NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> дают более прочные комплексы, чем моноамины, так как каждая молекула имеет два донорных атома азота и присоединяется с образованием цикла с участием иона металла:



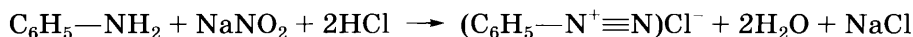
### Задание 6.12.

Напишите реакцию иона цинка с диаминоэтаном-1,2. Координационное число цинка такое же, как у меди. Изобразите структурную формулу продукта реакции.

Первичные амины под действием азотистой кислоты (или нитрита натрия в кислой среде) *дезаминируются*, превращаясь в спирты:

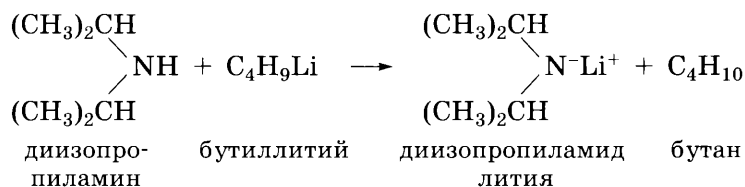


Реакция идет через промежуточное образование диазосоединений. В случае ароматического амина анилина при охлаждении можно выделить малоустойчивое диазосоединение в виде соли:



Очевидно, что при довольно сильных основных свойствах аминогруппы ее кислотные свойства крайне слабы. Заместить атом водо-

рода при атоме азота удается только под действием металлоорганического соединения:

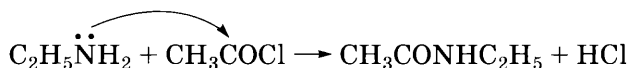


Образующийся диизопропиламид лития при контакте с водой полностью гидролизуется.

Атом азота в аминах как носитель электронной пары является нуклеофилом, и поэтому амины участвуют в реакциях с электрофилами. Первичные и вторичные амины, присоединяя галогеналканы, превращаются во вторичные и третичные амины соответственно. Свободные амины образуются после отщепления галогеноводорода:



В качестве электрофильного реагента может быть взят галогенангидрид кислоты. Тогда продуктом реакции оказывается замещенный по азоту амид кислоты:



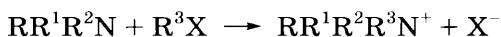
### Задание 6.13.

Напишите структурную формулу амида, образовавшегося в вышеприведенной реакции.

### Задание 6.14.

Напишите уравнение реакции  $\text{CH}_3\text{CONHC}_2\text{H}_5$  с хлорангидридом пропионовой кислоты.

В третичных аминах не остается атомов водорода, связанных с азотом, и поэтому присоединение к атому азота еще одной молекулы галогеналкана дает устойчивый *четвертичный замещенный аммониевый катион*  $\text{RR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{N}^+$  с переходом галогена X в состояние свободного иона:



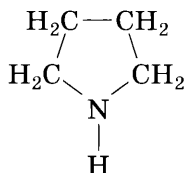


Известно много органических циклических соединений с атомами азота. Среди них имеются разновидности без двойных связей в циклах и с двойными связями, образующими ароматические структуры. Соединения с циклами без сопряженных связей имеют вполне обычные свойства, характерные для соответствующего класса веществ.

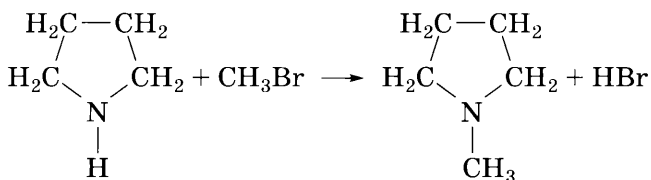
### Пример 6.3.

Пирролидин  $C_4H_9N$  — это пятичленный цикл, содержащий один атом азота и четыре атома углерода. Охарактеризуйте это соединение. Напишите пример химической реакции.

*Решение.* Нарисуем структурную формулу, из которой видно, что это циклический вторичный амин:



Напишем реакцию с бромметаном:



Особые свойства возникают у гетероциклических соединений с ароматической системой  $\pi$ -связей. Ароматические гетероциклы с атомами азота исполняют самые ответственные роли в биологии. В цепях ДНК и РНК они создают генетический код, управляющий синтезом белков, делением клеток и передачей наследственной информации. Азотсодержащие гетероциклы в белках и низкомолекулярных веществах участвуют в связывании атмосферного кислорода (гемоглобин крови), переносе электронов (НАД, флавопротеиды), передаче потенциальной энергии (АТФ/АДФ). В табл. 6.2 приведены некоторые свойства биологически важных азотсодержащих гетероциклов.

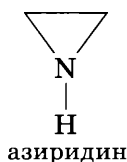
Гетероциклические соединения довольно многочисленны. Например их можно классифицировать по общему числу атомов в цикле.

Таблица 6.2

**Физические свойства азотсодержащих гетероциклических соединений**

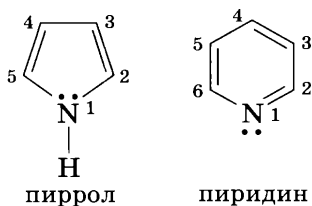
Название	Формула	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	$t_{кип}, ^\circ\text{C}$	$pK_b$
Азиридин	$\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$	-77,9	56	5,96
Пиррол	$\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$	-41,70	115,23	—
Пиридин	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	-23,39	129,79	8,77
Пиримидин	$\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$	22	123,8	12,77
Имидазол	$\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$	89,5	257	7,01
Пурин	$\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4$	216,5	—	11,7
Индол	$\text{C}_8\text{H}_7\text{N}$	52,5	253,6	—
Тиазол	$\text{C}_3\text{H}_3\text{NS}$	-33,62	118	11,48

Известны циклы от трех атомов и больше. Простейший азотсодержащий гетероцикл:



В биологии важны пяти- и шестичленные циклы.

Также эти соединения отличаются по числу гетероатомов в цикле. Существуют ароматические гетероциклы, состоящие из пяти и шести атомов с одним гетероатомом азота, например,  $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$  и  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ :



Пиррол и пиридин представляют собой жидкости с температурой кипения выше, чем у воды. У пиррола небольшая растворимость, а пиридин неограниченно смешивается с водой. Запах пиррола напоминает хлороформ, а у пиридина своеобразный, очень неприятный запах.

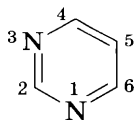
В обоих гетероциклах азот находится в состоянии  $sp^2$ -гибридизации. В пиридине он предоставляет в сопряженную систему электронов один электрон и сохраняет свободную пару электронов. Вещество имеет основные свойства, однако значительно ослабленные влиянием ароматического кольца. Азот такого типа в гетероциклах называют *пиридиновым*. В пирроле четыре атома углерода имеют по одному электрону на негибридных  $p$ -орбиталях и до ароматического комплекта недостает уже двух электронов. Этот недостаток восполняет азот своей электронной парой. Такой атом азота называют *пиррольным*. Передав в ароматическую систему свою пару электронов, атом азота уже не придает веществу основных свойств. Водород, связанный с пиррольным азотом, приобретает способность к замещению на атом металла, т. е. соединение становится кислотой, хотя и крайне слабой — приблизительно как этанол. При сильном нагревании пиррола с твердым гидроксидом калия происходит замещение водорода и образуется калийная соль пирролидина  $C_4H_4NK$ . При действии кислот пиррол превращается в смолу неопределенного состава.

Пиридин и пиррол легко вступают в реакции электрофильного замещения и образуют многочисленные производные. У пиридина замещение идет преимущественно на атомах углерода 3 и 5 ( $\beta$ -положение относительно азота), а у пиррола — на атомах 2 и 5 ( $\alpha$ -положение относительно азота).

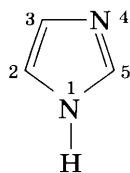
### Задание 6.15.

Напишите реакции пиридина и пиррола с хлорэтаном в присутствии хлорида алюминия.

Гетероциклические соединения пиридин  $C_4H_4N_2$  и имидазол  $C_3H_4N_2$  содержат по два атома азота:



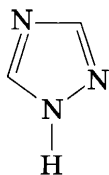
пиридин



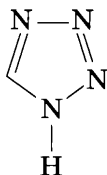
имидазол

Пиридин представляет собой легкоплавкие кристаллы, переходящие в жидкое состояние уже при комнатных условиях, а имидазол плавится при помещении пробирки с кристаллами в горячую воду.

Известны также гетероциклы, содержащие три и четыре атома азота:



1,2,3-триазол

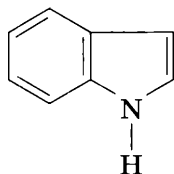


тетразол

### Задание 6.16.

Определите, какого типа атомы азота (пиридиновые, пиррольные) имеются в пиримидине и имидазоле.

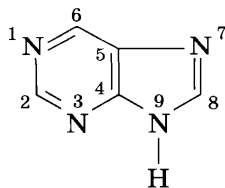
Существуют **конденсированные гетероциклы**, состоящие из двух и более циклов, соединенных по одной из сторон. Гетероцикл индол  $C_8H_7N$  состоит из пяти- и шестичленного циклов с атомом азота в пятичленном цикле:



индол

Индол имеется в радикале аминокислоты триптофана.

Гетероцикл пурин  $C_5H_4N_4$  состоит из пяти- и шестичленного циклов по два атома азота в каждом:



Пурин как бы является сочетанием пиримидина и имидазола с общей стороной циклов  $C^4-C^5$ .

### Задание 6.17.

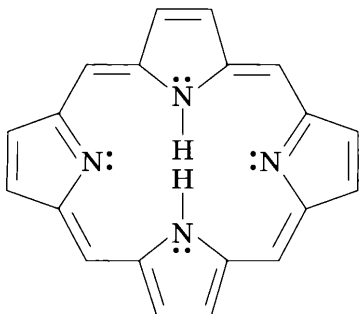
В каком из гетероциклов — пиримидине или пурине — большая массовая доля азота? Ответьте, не проводя вычислений.

**Задание 6.18.**

Нарисуйте структурную формулу 6-аминопурина.

**Пример 6.4.**

Четыре пиррольных кольца, соединенные группами СН, образуют порфин, производные которого входят в состав гемоглобинов. Определите, является ли порфин ароматической системой.

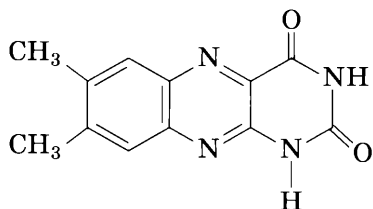


*Решение.* Рассматривая структурную формулу порфина, приходим к выводу, что все 11  $\pi$ -связей и две электронные пары у атомов азота, расположенных в формуле по вертикали, сопряжены между собой. В сумме это дает 26 электронов, что соответствует формуле ароматичности:

$$4n + 2 = 26, \text{ где } n = 6.$$

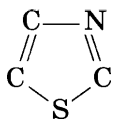
Следовательно, порфин — ароматическое гетероциклическое соединение.

Три конденсированных цикла с четырьмя атомами азота составляют флавиновый гетероцикл (в составе ФАД), являющийся переносчиком электронов подобно системе НАД/НАД-Н. Гетероцикл имеет следующую структурную формулу:



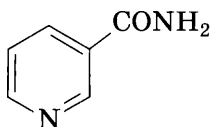
В циклах гетероциклических соединений могут находиться атомы двух химических элементов помимо углерода. Кофермент ти-

аминпирофосфат  $C_3H_3NS$  содержит пятичленный гетероцикл триазол с атомами азота и серы:



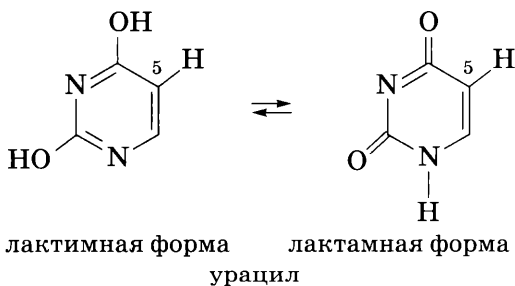
Триазол входит в химическую структуру витамина  $B_1$ .

В состав биомолекул гетероциклы входят в виде замещенных производных. В коферменте НАД/НАД-Н пиридиновый гетероцикл находится в составе амида никотиновой кислоты:

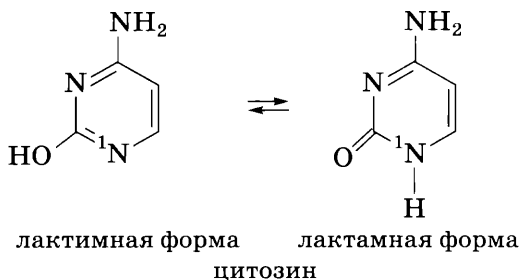


От пиримидина, содержащего два атома азота, производятся замещенные «пиримидиновые» основания урацил, тимин и цитозин, входящие в состав ДНК и РНК. В них происходят таутомерные превращения между так называемыми лактимной и лактамной формами. Обе они, эти формы, тоже являются ароматическими системами.

Тимин отличается от урацила лишь наличием группы  $CH_3$  у атома углерода  $C^5$ . Урацил входит в состав только РНК, а тимин — в состав ДНК. Таутомерное превращение представим для урацила:

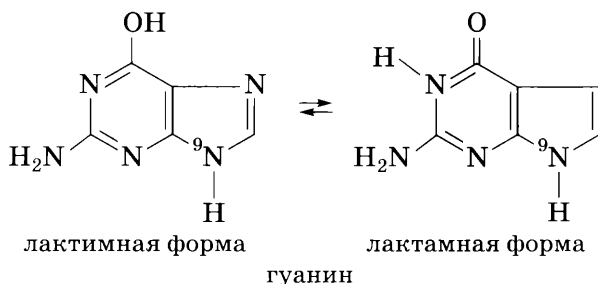


Гетероцикл цитозин, содержащий два разных заместителя, тоже образует лактимную и лактамную формы, находящиеся в равновесии:

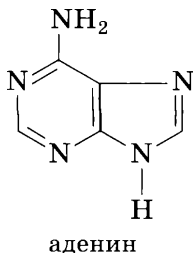


Цитозин присутствует как в составе РНК, так и в составе ДНК.

Еще два замещенных основания, входящих в состав ДНК и РНК, гуанин и аденин, производятся от двуядерного гетероцикла пурина. Гуанин образует лактимную и лактамную формы:



В составе аденина нет кислорода и поэтому у него не может быть лактим-лактимного превращения.



Переход гетероцикла в форму лактама необходим для последующего образования гликозидной связи с рибозой (дезоксирибозой) атомами азота  $N^1$  в пиримидиновых основаниях или  $N^9$  в пуриновых основаниях. Химическое действие азотсодержащих гетероциклов в молекулах ДНК и РНК сводится к образованию водородных связей между самими гетероциклами в двойных спиральных ДНК и при образовании копий РНК. Эти вопросы подробнее рассматриваются в следующей главе.

### Задачи и вопросы

1. Какие вещества называются аминами? Приведите формулы и названия любых двух аминов.
2. Напишите структурные формулы первичного, вторичного и третичного аминов, отвечающих формуле  $C_6H_{13}N$ .
3. Напишите возможные структурные формулы (не менее трех) вещества  $C_7H_7N$ . Дайте им названия.
4. Приведите уравнение реакции получения любого третичного амина.
5. Напишите уравнения реакций получения третичного амина с разными радикалами.

6. Какие ионы образуются при растворении этандиамина-1,2 в воде? Напишите уравнение реакции.
7. Напишите уравнение реакции анилина с уксусной кислотой в растворе.
8. Приведите пример двух органических солей, состоящих из четырех элементов, в одной из которых нет кислорода.
9. Приведите структурные формулы всех третичных изомеров гексил-амина с неразветвленными радикалами.
10. Приведите формулу простейшего амина, имеющего *цис*- и *транс*-изомеры.
11. Напишите реакцию между метиламином и одним из следующих веществ: а) пропанол-2; б) этаналь; в) диэтиловый эфир.
12. Смеси неона с метиламином и азота с хлороводородом имеют одинаковую плотность — 1,2 г/л (20 °С, 100 кПа). Смеси объединили, получив новую смесь двух газов. Найдите ее плотность при тех же условиях.
13. Напишите структурные формулы гомоциклического и гетероциклического соединений, отвечающих формуле  $C_6H_{13}N$ .
14. Напишите реакции йодирования пиридина и пиррола по двум стадиям.
15. Напишите реакции пиридина и пиррола с избытком бромметана.
16. Порцию перегнанной жидкости массой 0,1895 г сожгли в замкнутом устройстве, а продукты сгорания (без избытка кислорода) пропустили последовательно через концентрированную серную кислоту и концентрированный раствор карбоната калия, после чего осталось 26,9 мл газа (0 °С, 1013 ГПа). При этом масса кислоты увеличилась на 0,1081 г, а масса раствора карбоната калия — на 0,5281 г. Рассчитайте молярное отношение элементов в веществе, предположите его формулу.

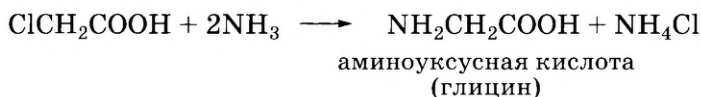
## 6.4. Аминокислоты

Вещество, содержащее в молекуле кислотную и основную группу, представляет собой одновременно и кислоту, и основание. К чему приводит сочетание этих свойств в реальном веществе? Многое зависит от соотношения силы кислотной и основной групп. Например, 2-аминоэтанол  $NH_2CH_2CH_2OH$  имеет обычные свойства основания, так как кислотные свойства спиртовой группы —ОН крайне слабы. Близкими по силе кислотными и основными свойствами обладают кислотная группа карбоксил —COOH и основная аминогруппа —NH<sub>2</sub>. Если в молекуле содержатся эти две группы, то такая молекула содержит реальные кислотный и основной центры, и передача протона от кислоты к основанию сможет происходить внутри молекулы без существенного отклонения pH раствора от точки нейтральности pH 7.

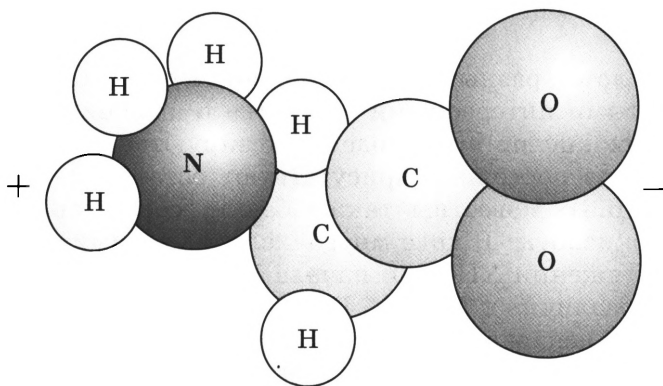


Вещества, содержащие в молекуле карбоксильную и аминогруппы, называются **аминокислотами**.

Непосредственное соединение между собой амино- и карбоксильной групп невозможно. Такая молекула не существует. Поэтому простейшей аминокислотой является аминокусная кислота, получающаяся по реакции аммиака с хлоруксусной кислотой:

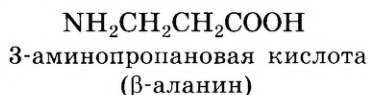


В получившейся молекуле кислотная и основная группы соединены через метиленовую группу  $\text{CH}_2$ . Аминокусная кислота, или глицин, по номенклатуре ИЮПАК имеет название «2-аминэтановая кислота». Модель молекулы глицина показана на рис. 6.3. Путем замещения атомов галогенов аминогруппу можно ввести и в галогенопроизводные многих других карбоновых кислот.



**Рис. 6.3.** Молекула глицина в виде цвиттер-иона

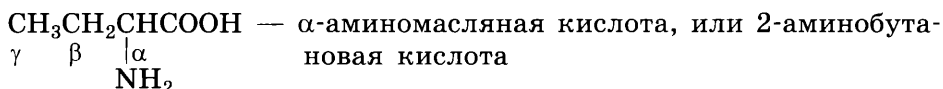
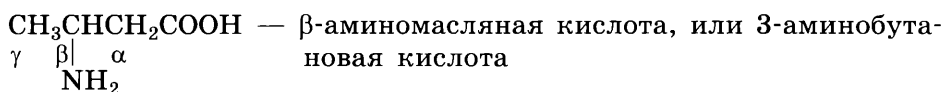
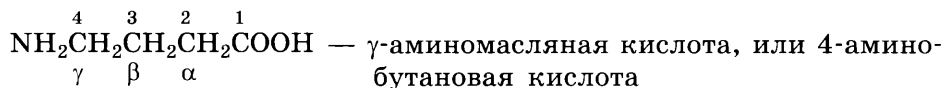
Аминокислоты различаются между собой строением углеродного скелета молекул, взаимным положением функциональных групп и наличием (во многих случаях) дополнительных функциональных групп. Одной из существенных характеристик аминокислот является взаимное положение карбоксильной группы и аминогруппы. Если между ними находится лишь один атом углерода, как в глицине, то это  $\alpha$ -аминокислоты. При наличии двух атомов углерода между амино- и карбоксильной группами получается  $\beta$ -аминокислота:



**Пример 6.5.**

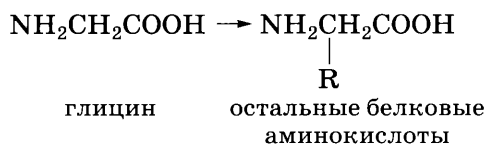
Напишите структурные формулы и назовите аминокислоты, получающиеся добавлением аминогруппы в углеродный скелет масляной кислоты.

*Решение.* Мысленно замещаем водород на аминогруппу у каждого из трех атомов углерода в радикале кислоты:



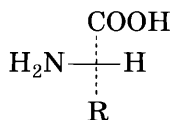
Аминокислоты разных типов получили промышленное применение, но самыми интересными являются  $\alpha$ -аминокислоты, так как только из этих кислот в природе синтезируются молекулы белков. В составе белков постоянно присутствуют остатки двадцати аминокислот (табл. 6.3). Известны также белки, содержащие некоторые редкие аминокислоты. В ходе многочисленных химических исследований на протяжении XIX в. и начала XX в. аминокислоты удалось выделить из различных белков. Первой известной науке аминокислотой оказался аспарагин, полученный Л. Н. Вокленом и П. Ж. Робике в 1806 г. из сока спаржи. Простейшей по составу глицин был получен из желатина в 1820 г. А. Браконно. Последним из белковых аминокислот был открыт треонин в 1925 г. С. Шрайвером с сотрудниками.

$\alpha$ -Аминокислоты различаются наличием радикалов, замещающих атом водорода у  $\alpha$ -углеродного атома глицина:



Из общей формулы непосредственно следует, что во всех  $\alpha$ -аминокислотах кроме глицина  $\alpha$ -углеродный атом асимметричен, и эти

аминокислоты имеют энантимеры. В состав белков входят только левые энантимеры, изображаемые проекционной формулой



L- $\alpha$ -аминокислота

### Задание 6.19.

Объясните, почему глицин не имеет энантимеров.

Радикалы белковых аминокислот можно разбить на несколько групп, как это показано в табл. 6.3. Несколько аминокислот имеют углеводородные радикалы. Среди них есть необычная аминокислота пролин, в которой радикал  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  замкнут в цикл на аминогруппу:

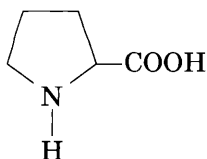
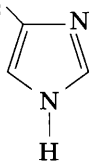
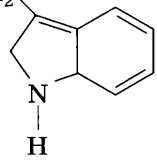


Таблица 6.3

#### $\alpha$ -Аминокислоты, образующие белки (L-энантимеры)

№	Название	Обозначение	Радикал R	$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$K_a$	$K_b$
1	Глицин	Gly	—H	290	2,34	4,42
Углеводородные радикалы						
2	Аланин	Ala	—CH <sub>3</sub>	297	2,33	4,29
3	Валин	Val	—CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	315	2,27	4,48
4	Лейцин	Leu	—CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	293	2,32	4,42
5	Изолейцин	Ile	—CH(CH <sub>3</sub> )C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	284	2,26	4,40
6	Фенилаланин	Phe	—CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	283	2,18	4,91
7	Пролин	Pro	—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> —	221	1,95	3,53
Кислотные радикалы						
8	Аспарагиновая кислота	Asp	—CH <sub>2</sub> COOH	270	1,95 3,71	4,34

Окончание табл. 6.3

№	Название	Обозначение	Радикал R	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	$K_a$	$K_b$
9	Глутаминовая кислота	Glu	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	160	2,16 4,15	4,42
10	Тирозин	Tyr	$-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	343	2,24 10,1	4,96
Радикалы, содержащие азот						
11	Лизин	Lys	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	224	2,15 2,1	4,84 5,29
12	Аргинин	Arg	$-(\text{CH}_2)_3\text{NHCNH}_2$	244	2,03	1,5
13	Аспарагин	Asn	$-\text{CH}_2\text{CONH}_2$	235	2,16	5,27
14	Глутамин	Gln	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2$	185	2,18	5,00
15	Гистидин	His	$-\text{CH}_2$ 	287	1,70	4,91
16	Триптофан	Trp	$-\text{CH}_2$ 	289	2,38	4,66
Радикалы, содержащие кислород и серу						
17	Серин	Ser	$-\text{CH}_2\text{OH}$	228	2,13	4,95
18	Треонин	Thr	$-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	256	2,20	5,04
19	Цистеин	Cys	$-\text{CH}_2\text{SH}$	240	1,91	3,72
20	Метионин	Met	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$	281	2,16	4,92

**Задание 6.20.**

Как называются гетероциклические соединения, входящие в состав радикалов гистидина и триптофана?

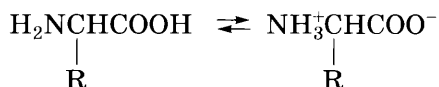
Среди данных табл. 6.3 обращают на себя внимание очень высокие температуры плавления  $\alpha$ -аминокислот, почти все превыша-

ющие 200 °С. Монофункциональные вещества с теми же группами плавятся при значительно более низких температурах и разлагаются ниже температуры кипения. Для сравнения приведем значения температур плавления трех соединений:

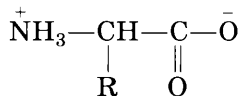
уксусная кислота $\text{CH}_3\text{COOH}$	16,64 °С
этиламин $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	-80,5 °С
глицин $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	290 °С

Итак, аминокислоты являются твердыми веществами. Они хорошо растворимы в воде. Один лишь тирозин малорастворим — 0,46 г на 1 кг воды. Наибольшая растворимость у пролина — 1662 г на 1 кг воды. Водные растворы аминокислот имеют слабокислую реакцию (рН ~ 6), но при наличии кислотного (аспарагиновая и глутаминовая кислоты) или щелочного (лизин, аргинин) радикала рН сильно понижается или, соответственно, повышается.

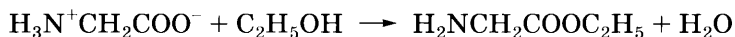
Состояние аминокислот объясняется внутренней нейтрализацией молекул — переносом протона от карбоксила к аминогруппе:



Образуются катион и анион, объединенные в биполярный ион, или *цвиттер-ион*, через группу CHR:



В кристаллической структуре действует сильное притяжение между противоположно заряженными полюсами этих биполярных молекул. Молекулярная структура приобретает сходство с ионной, от чего и происходит резкое повышение температуры плавления. В растворе аминокислоты устанавливается равновесие между биполярными ионами и молекулами, но при этом доля молекул составляет менее 0,001 %. Зависимость свойств аминокислоты от переноса протона внутри молекулы становится особенно очевидной, когда аминокислоту этерифицируют:



Получающийся эфир оказывается летучим веществом ( $t_{\text{кип}} = 149,6$  °С), так как не имеет подвижного протона в карбоксильной группе и не ионизируется.

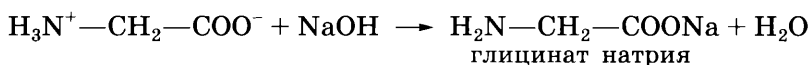
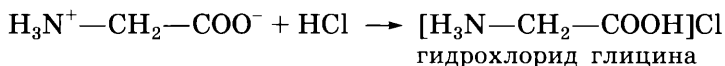
### Задание 6.21.

Напишите структурные формулы 2-аминопропановой кислоты (аланина) в молекулярной форме и в форме цвиттер-иона.

**Задание 6.22.**

Предложите реакцию для получения аминокислоты из *o*-нитробензойной кислоты.

Внутренняя нейтрализация аминокислоты не устраняет ее кислотные и основные свойства. При реакциях с кислотами роль основания играет остаток карбоксильной группы, а при реакциях со щелочами функцию кислоты выполняет аммонийная группа:



По своей амфотерности глицин очень похож на ацетат аммония. Разница между ними заключается в том, что ацетат аммония состоит из свободных ионов  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , а в глицине ионы соединены через группу  $\text{CH}_2$ .

**Задание 6.23.**

Напишите реакции 3-метил-2-аминобутановой кислоты (валина) с гидроксидом калия и серной кислотой.

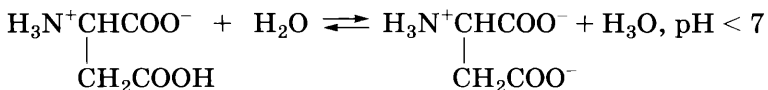
**Задание 6.24.**

Напишите протолитическую реакцию иона  $\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COOH}$  с молекулой воды.

**Пример 6.6.**

Среди аминокислот, имеющих в табл. 6.3, укажите по одной аминокислоте, которые создают в растворах кислую и щелочную среду. Напишите обратимые реакции ионизации.

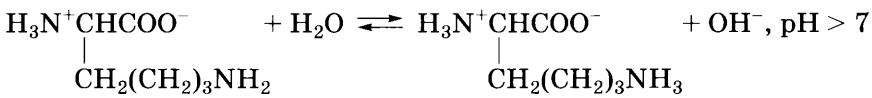
*Решение.* Возьмем аспарагиновую кислоту. В ее составе две карбоксильные группы, одна из которых сохраняется при переходе молекулы в биполярный ион. В растворе она ионизируется и создает кислую среду:



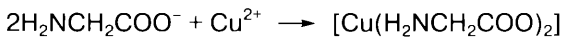
То же самое относится и к глутаминовой кислоте.

В молекуле лизина содержатся две аминогруппы. Одна из них ионизируется в результате внутренней нейтрализации, а вторая —

при переносе протона от молекулы воды. При этом создается щелочная среда:

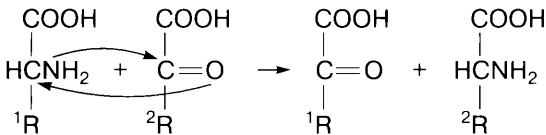


Аминокислоты являются сильными комплексообразователями с ионами металлов. Например, глицинат-ион с ионами меди и других элементов *d*-блока образует комплексные соединения, почти не распадающиеся на ионы. Реакция идет в щелочной среде:



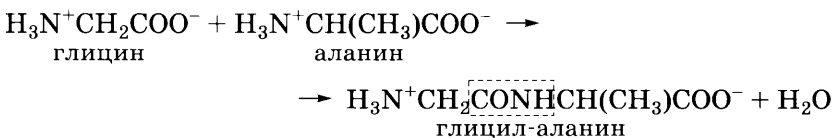
Образующееся соединение по составу (катион металла + кислотный остаток) является солью, но в растворе не диссоциирует на ионы. Такие соединения называют *внутрикомплексными*.

Необычной реакцией  $\alpha$ -аминокислот является обмен функциональными группами с  $\alpha$ -оксокислотами:



Эта несложная реакция в обычном растворе со смесью аминокислоты и оксокислоты на самом деле не идет. Данная реакция не химическая, а биохимическая и может протекать в живых организмах только при участии ферментов трансминаз. Целый ряд реакций трансминирования задействованы в метаболизме соединений азота.

Молекулы аминокислот вступают в реакции конденсации. Первичным продуктом реакции оказывается *дипептид*, состоящий из остатков двух молекул аминокислот:



Дипептид может быть образован двумя молекулами одной аминокислоты. Подробно исследована реакция образования глицил-глицина:



У этой реакции определено значение стандартной энергии Гиббса:  $\Delta G^\circ = 2,44$  кДж/моль. Положительное значение изменения этой функции означает, что в стандартных условиях реакция самопроиз-

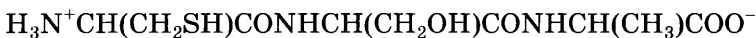
вольно не идет. Ее константа равновесия меньше единицы:  $K = 0,37$ . В децимолярном растворе глицина реакция могла бы пройти всего на 0,4 %. Приблизительно такие же значения  $\Delta G^\circ$  имеют реакции образования пептидов и с другими аминокислотами. Поэтому синтез белков в природе идет в сопряжении с превращением АТФ в АДФ и фосфат, дающим энергию для протекания реакции.

Дипептид может далее реагировать с той или иной аминокислотой, образуя трипептид, тетрапептид и т. д. Общее название продуктов такой конденсации — *пептиды*. Концевыми группами в пептидах являются, как и в исходных аминокислотах, аминогруппа и карбоксил. Таким образом, пептиды тоже представляют собой аминокислоты и сохраняют способность к дальнейшей конденсации.

Название каждого пептида составляется путем последовательного перечисления остатков аминокислот с суффиксами *-ил* и заканчивается названием аминокислоты справа.

### Пример 6.7.

Назовите пептид:



*Решение.* В предложенной формуле в скобках записаны радикалы трех аминокислот — цистеина (Cys), серина (Ser) и аланина (Ala). Таким образом, имеем трипептид, который сокращенно можно обозначить как Cys-Ser-Ala. Он называется цистеилсерилаланин.

### Пример 6.8.

Сколько разных трипептидов могут образовать между собой валин, глутамин и тирозин? Представьте их схематически, используя сокращенные обозначения аминокислот, и назовите.

*Решение.* Запишем буквенные формулы трипептидов, в которых слева подразумевается концевая аминогруппа, а справа — концевой карбоксил:

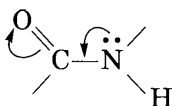
Обозначение	Название
Val-Glu-Tyr	Валилглутамилтирозин
Tyr-Glu-Val	Тирозилглутамилвалин
Val-Tyr-Glu	Валилтирозилглутамин
Glu-Tyr-Val	Глутамилтирозилвалин
Glu-Val-Tyr	Глутамилвалилтирозин
Tyr-Val-Glu	Тирозилвалилглутамин

**Задание 6.25.**

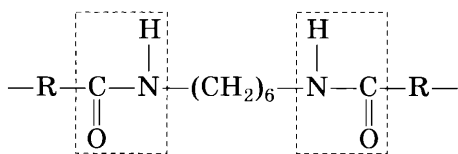
Нарисуйте структурную формулу одного из трипептидов, упомянутых в примере 6.8.

Между карбоксильной группой одной молекулы и аминогруппой другой (в реакциях, приведенных выше, эти группы выделены рамкой) имеется ковалентная связь, называемая *пептидной* или *амидной* связью. Такая связь образуется между всеми остатками аминокислот в белках.

Группировка амидной связи —CONH— имеет плоское строение вследствие мезомерного эффекта, приводящего к увеличению кратности связи C—N:



Амидная связь очень прочна и устойчива, с трудом гидролизуется. Поэтому разные типы аминокислот служат мономерами для производства полимеров, называемых полиамидами. Чаще всего используются мономеры с числом атомов углерода 6, 8 и 12. Возможна поликонденсация не только молекул аминокислот, но и между мономерами, содержащими по две концевые карбоксильные и аминогруппы. В этом случае амидные группировки оказываются повернутыми в разные стороны. Это понятно из схемы, иллюстрирующей амидные связи 1,6-диаминогексана с какой-либо кислотой:

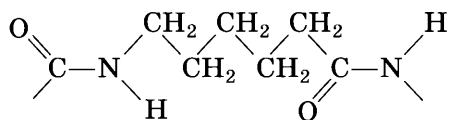


Важнейшее достоинство полиамидов состоит в их прочности. Из полиамидов изготавливают волокна, трубки, пленки, блоки, профили, широко применяемые в разных областях промышленности — пищевой, медицинской, текстильной, автомобильной и др.

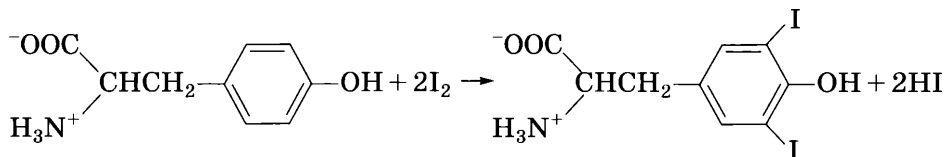
**Пример 6.9.**

Хорошо известное синтетическое волокно *капрон* получается поликонденсацией 6-аминокапроновой кислоты (ее называют также  $\epsilon$ -аминокапроновая кислота). Запишите уравнение реакции поликонденсации и нарисуйте структурную формулу фрагмента цепи с двумя амидными группами.

Решение.

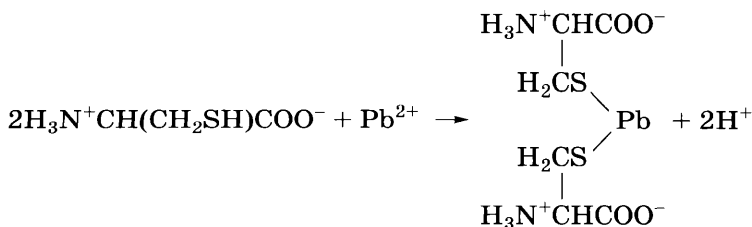


$\alpha$ -Аминокислотам свойственны и индивидуальные реакции, в которых участвуют радикалы, находящиеся у  $\alpha$ -углеродного атома. Так, тирозин содержит фенольный радикал и, следовательно, может участвовать в реакциях электрофильного замещения. Йод будет замещать водород в *o*-положении к фенольному гидроксилу:

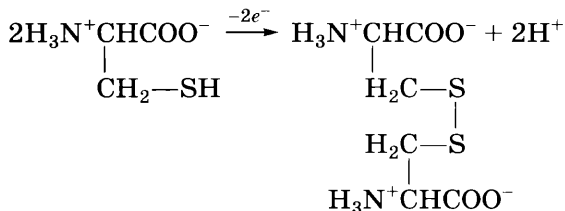


Иодированный тирозин входит в состав гормона щитовидной железы.

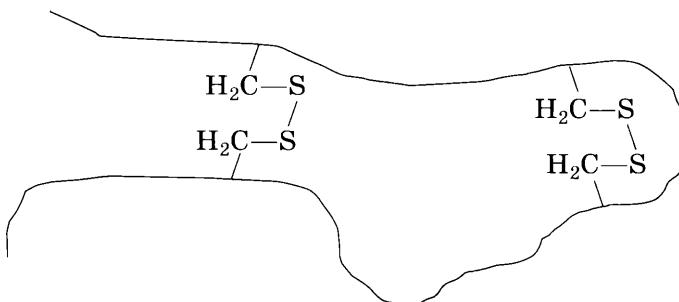
Вообще радикалы аминокислот остаются и в белках, одна и та же реакция может идти и со свободной аминокислотой, и с остатком этой аминокислоты в белке. Радикалы могут реагировать с ионами металлов. Атом серы, содержащийся в цистеине, связывает ионы тяжелых металлов, образуя соединения с черной окраской:



Цистеин легко окисляется, образуя особую аминокислоту цистин со связью между атомами серы:



Цистеин часто присутствует в белках, создавая сульфидные мостики между удаленными участками белковых цепей:



В части II будет рассмотрено строение и свойства белков, представляющих собой природные полипептиды.

### Задачи и вопросы

1. В эквимольной смеси двух аминокислот на восемь атомов кислорода приходится три атома азота. Какие это могут быть аминокислоты?
2. Напишите уравнения химических реакций тирозина с гидроксидом натрия.
3. Напишите реакции получения глицина из карбида кальция и неорганических реагентов.
4. Напишите уравнение химической реакции цистеина с йодом.
5. При кислотном гидролизе дипептида с использованием соляной кислоты образовалась смесь солей лизина и фенилаланина массой 18,93 г. Вычислите массы веществ, которые образовались бы при гидролизе этой же массы данного дипептида в растворе гидроксида калия.
6. Предложите реакции для получения пропилового эфира аланина из пропаналя без использования других органических веществ.
7. Предложите химические реакции для превращения янтарной кислоты в аминокислоту. Входит ли эта кислота в группу белковых аминокислот?
8. Напишите цепочку реакций для получения аминокислоты из метана без применения других углеродсодержащих веществ.
9. Напишите уравнения реакций лейцина с соляной кислотой, гидроксидом натрия и этанолом (в среде концентрированной серной кислоты).
10. Нарисуйте проекционную формулу D-серина.
11. К 700 г 2%-го раствора гидроксида калия добавили 22,05 г глутаминовой кислоты. Вычислите массовые доли веществ в образовавшемся растворе.

12. В смеси валина и лейцина суммарное число атомов кислорода в четыре раза больше  $N_A$ . Вычислите массы этанола и хлороводорода, необходимые для полного превращения аминокислот в соли сложных эфиров.
13. В смеси цистеина и серина число атомов серы в три раза меньше числа атомов кислорода. Установите молярное отношение цистеина и серина в этой смеси.
14. В смеси двух белковых аминокислот средняя молярная масса не зависит от количественного состава смеси. Какие это аминокислоты?
15. Из списка белковых аминокислот выберите две кислоты: а) с максимальной массовой долей углерода; б) с максимальной массовой долей азота. Вычислите массовые доли этих элементов.
16. После поглощения 1120 мл сероводорода в 0,5 л раствора вещества с молярной массой 154,47 г/моль выпал белый осадок, а в растворе осталась аминокислота в концентрации 0,2 моль/л. Установите формулу аминокислоты и исходного вещества.
17.  $\alpha$ -Аминокислота с углеводородным радикалом прореагировала с 14 г карбоната калия, образовав 33,8 г соли. Выведите брутто-формулу аминокислоты и структурные формулы возможных изомеров.

# Часть II

## ВВЕДЕНИЕ В ХИМИЮ

### ПРИРОДНЫХ

### И ЭЛЕМЕНТОРГАНИЧЕСКИХ

### СОЕДИНЕНИЙ

#### Глава 7

## БЕЛКИ И ПОЛИНУКЛЕОТИДЫ

### 7.1. Белки

Самыми разнообразными веществами жизни по составу, структуре и функциям являются *белки*. Прежде всего белки известны каждому человеку как составная часть пищи. Их название происходит от белка птичьего яйца. По этому принципу они названы во многих других языках. По химическому составу белки представляют собой продукты поликонденсации аминокислот — *полипептиды*. Химические элементы белков — это углерод, водород, азот, кислород и сера. Однако состав белков не всегда ограничивается только аминокислотной цепью. Есть так называемые *сложные белки*, соединенные с ионами металлов, жирами, сахарами и нуклеотидами.

По своей молекулярной массе и числу мономеров белки относятся к полимерным веществам и входят в более обширный класс полипептидов. Но белки принципиально отличаются от всех прочих полимеров по следующим признакам:

- белки образуются по крайней мере из **20 разных аминокислот**, играющих роль мономеров;
- молекула белка имеет **строго определенную последовательность и количество мономеров**. Поэтому молекулярная масса белковой

молекулы постоянна для данного белка и определяется с точностью до 1 Да;

- полимерная цепь белка принимает **определенную форму**;
- молекулы белков при физиологических условиях устойчивы, и разборка их на отдельные мономеры (аминокислоты) может происходить только **при участии ферментов**.

Ниже эти свойства белков рассматриваются подробнее.

Белки составляют более половины сухого вещества клеток. В организме человека имеется около 15 кг белков. Некоторые органы и ткани организма особенно богаты белковой составляющей. Например, в сухой массе мышц белков содержится приблизительно 80 %. В мышцах и в других тканях находится комплекс разных белков. В организме млекопитающих насчитываются тысячи белков. У всех видов растений и животных имеются свои, только им присущие белки. Поэтому вполне возможно, что белков, различающихся по своим аминокислотным последовательностям, может существовать больше, чем всех остальных веществ, вместе взятых.

Что представляют собой белки по внешнему виду? В индивидуальном виде белки в природе не встречаются, но есть органы и части тел животных, в которых белки преобладают над другими компонентами. Например, бараний рог или медвежья шкура — это в основном белки, причем сразу много разных белков. Ближе к индивидуальным белкам пептидные препараты: белок яйца (вязкий раствор), сывороточный протеин, соевый протеин, гематоген и многие другие. Это порошки или гранулы белого, сероватого, бежевого, красноватого оттенков. Сложные белки, в составе которых есть другие компоненты, кроме аминокислотных, могут иметь совершенно иную окраску. Это отлично видно на примере гемоглобина — белка кровавого цвета.

В физиологических условиях белки устойчивы и по мере необходимости подвергаются ферментативным превращениям. Термическое разрушение белковых молекул может начинаться при температурах, не сильно превышающих 100 °С. В пищевом хозяйстве случается пригорание пищевых продуктов на сковородах. При этом происходит в первую очередь разрушение белков.

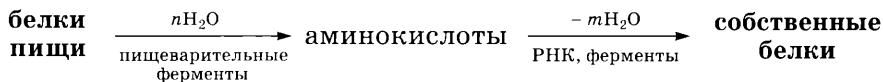
Следует сказать, что самый удивительный секрет белков заключается в способе их синтеза. Шаг за шагом ученым удалось разгадать, как образуются белки в живой природе. Выяснилось то, во что даже трудно поверить. На уровне атомов и молекул существует изящная и надежная технология сборки белков из аминокислот, в которой отчетливо видны этапы формирования исходной инструкции к процессу, использования материала и техники сборки, устранения возникающих помех и сбоев.

Поликонденсация аминокислот происходит в рибосомах клеток на особых матрицах рибонуклеиновой кислоты. Этим обеспечива-

ется очень быстрое — на протяжении секунд — образование молекулы белка с точно воспроизводимой последовательностью десятков и сотен остатков аминокислот. Традиционными химическими методами получить белок заданного состава и строения почти невозможно. Химики и биохимики избрали метод получения белков, подсказанный природой: направить жизнедеятельность специально отобранных или выведенных микроорганизмов на синтез нужных для каких-то целей белков. Этим занимается микробиологическая промышленность. Индивидуальные белки получают также разделением смесей из различного биологического материала.

С 60-х гг. прошлого века развернулись работы по синтезу полипептидов из отдельных аминокислот. Была создана автоматизированная аппаратура для проведения этих реакций. Скорость реакций конденсации аминокислот оказалась несопоставимой со скоростью синтеза белковых молекул на рибосомах в клетках. Уже в те годы удавалось получить пептиды с числом аминокислотных остатков порядка десятков. Выходы продуктов конденсации на каждой стадии могли достигать 90 %. Выход конечного пептида оказывается значительно ниже. Важным достижением явился синтез человеческого инсулина, так необходимого при заболевании диабетом.

Растения сами синтезируют аминокислоты, необходимые им для образования белков. Животные получают белки с пищей и преобразуют их по схеме:



Среди разных классов биологически необходимых веществ белки выделяются особым разнообразием функций:

- **структурные белки** составляют основу различных тканей — клеточных мембран, кожи, шерсти, ногтей, соединительной ткани ( $\alpha$ -кератин, коллаген, эластин и др.);
- **двигательные белки** — миозин, актин;
- **ферменты и гормоны** — очень многочисленные белки, управляющие скоростью биохимических реакций и физиологическими процессами;
- **транспортные белки**, переносящие и запасающие необходимые для жизнедеятельности вещества — гемоглобин, миоглобин, сывороточный альбумин, церулоплазмин;
- **защитные белки** инактивируют чужеродные вещества, обеспечивают свертывание крови (тромбин); иммуноглобулины защищают организм от чужеродных молекул и клеток;
- **селектины** осуществляют взаимное узнавание клеток;
- **токсины** — белки, защитные для одних видов существ и опасные для других;
- **запасные и пищевые белки** — белки яйца, молока, семян.



Продукты поликонденсации аминокислот имеют общее название *полипептиды*. Белками называются природные полипептиды с молекулярной массой  $M_r > 10\,000$ , т. е. высокомолекулярные полипептиды.

Эта молекулярная масса соответствует наличию в молекуле от 53 до 90 остатков аминокислот. Полипептиды, не достигающие размеров белковых молекул, тоже имеют важное биологическое значение, да и мало чем отличаются от белков. Одно из веществ этого типа, *инсулин*, регулирует концентрацию глюкозы в крови.

### Пример 7.1.

У инсулина человека  $M_r = 5734$ . Принимая среднюю молекулярную массу остатка аминокислоты равной 112 (это можно проверить по данным табл. 6.2), установите, сколько остатков аминокислот имеется в молекуле инсулина.

*Решение.* Приблизительное число остатков аминокислот установим делением молекулярной массы инсулина на молекулярную массу остатка:

$$N = 5734/112 = 51,19 \approx 51.$$

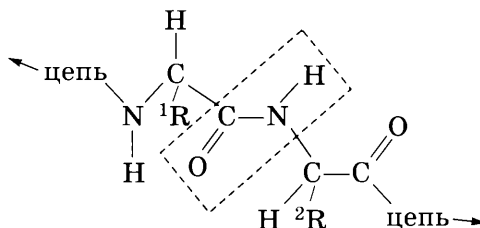
Так и есть на самом деле. Инсулин оказался вблизи условной границы между белками и легкими пептидами. Практически он не отличается от настоящих белков с большими молекулярными массами.

Первоначальные знания о составе белков были получены на основе их элементного анализа. Потом были разработаны методы аминокислотного анализа, основанного на постепенном гидролизе молекулы белка. Способность некоторых белков образовывать кристаллы позволила провести их рентгеноструктурный анализ, определить координаты каждого атома в молекуле и полностью понять ее структуру.

Структура молекул полипептидов и белков характеризуется прежде всего последовательностью соединения аминокислотных остатков. Эти полимерные цепи записывают по такому же принципу, как в примере 6.8 были записаны трипептиды.



Последовательность аминокислотных остатков в молекуле белка называют **первичной структурой**. Эта последовательность стабилизирована пептидными (амидными) связями между остатками аминокислот:



На схеме показаны два остатка аминокислот, и пунктиром выделена пептидная (амидная) связь между ними.

### Задание 7.1.

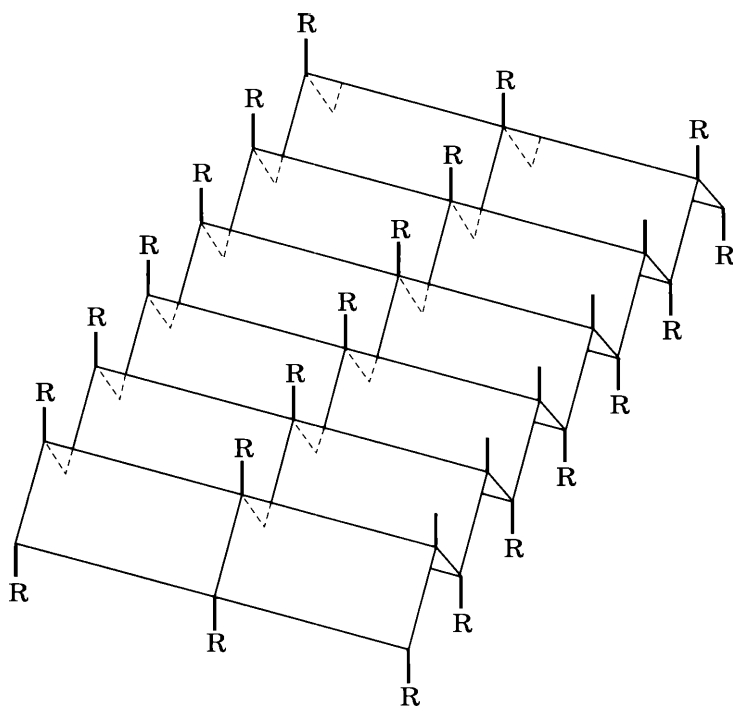
Какие ближайшие атомы слева и справа продолжают пептидную цепь на приведенной схеме?

Следующий вопрос заключается в пространственной конфигурации белковой цепи. Атомы кислорода в группе  $C=O$  и атомы водорода в группе  $NH$  способны образовывать водородные связи. Эти связи возникают при сближении разных участков полипептидной цепи. Наименьшая потенциальная энергия, связанная с таким взаимодействием, в одних белках достигается при спиральном закручивании цепи, а в других при зигзагообразном складывании цепи. Первые белки называются *глобулярными*, с  $\alpha$ -структурой, а вторые — *фибрилярными*, с  $\beta$ -структурой (рис. 7.1 и 7.2).

На один виток  $\alpha$ -спирали белка приходится 3,6 аминокислотных остатков и вдвое больше водородных связей. Радиалы остатков направлены наружу. Отметим, что спираль — это математическая линия, и поэтому атомы в реальной цепи не могут располагаться на ней без всяких отклонений.



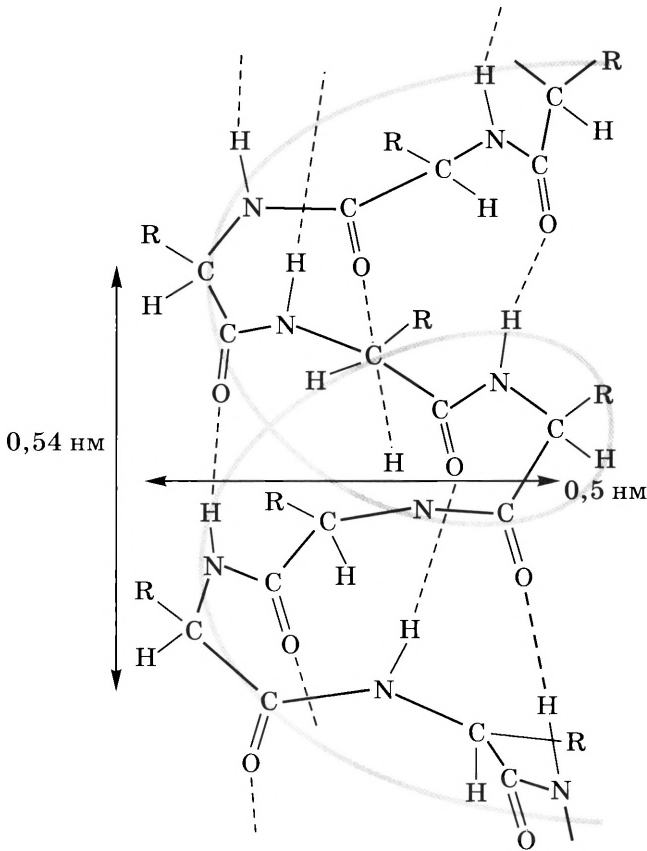
Спиральная или складчатая конфигурация полипептидной цепи рассматривается как **вторичная структура белка**. Она стабилизируется водородными связями.



**Рис. 7.1.** Два витка  $\alpha$ -спирали белковой молекулы. Шаг спирали — 0,54 нм, диаметр — 0,5 нм. Штриховыми линиями показаны водородные связи

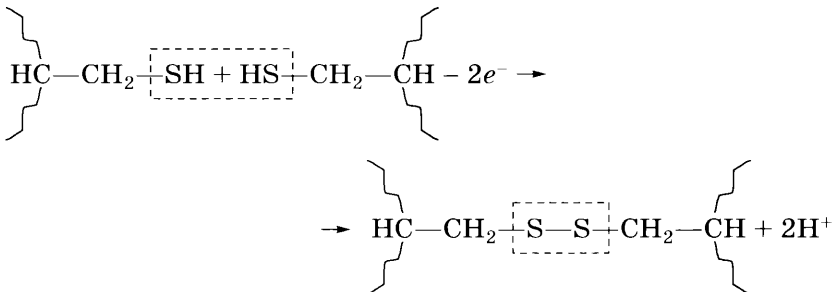
Обычно в молекулах белков имеются как спиральные, так и неспиральные участки. Одним из хорошо изученных спиральных белков является *миоглобин*, придающий красный цвет мускулам и служащий для депонирования кислорода, доставляемого гемоглобином. В молекуле миоглобина 153 аминокислотных остатка, образующих около 30 витков спирали и неспиральные участки. Модель молекулы миоглобина приведена на рис. 7.3. Диск в центре рис. 7.3 является схематическим изображением *гема* (от др.-греч. *αἷμα* — кровь). Гем является небелковой частью молекулы и представляет из себя комплексное соединение двухвалентного железа с порфирином.

Спиральной структурой не исчерпывается пространственное описание молекулы. Спираль тоже представляет собой гибкий объект. Она сворачивается в клубок или *глобулу* (от лат. *globulus* — шарик), причем необходимое взаимное расположение участков спирали закрепляется образованием дополнительных химических связей.

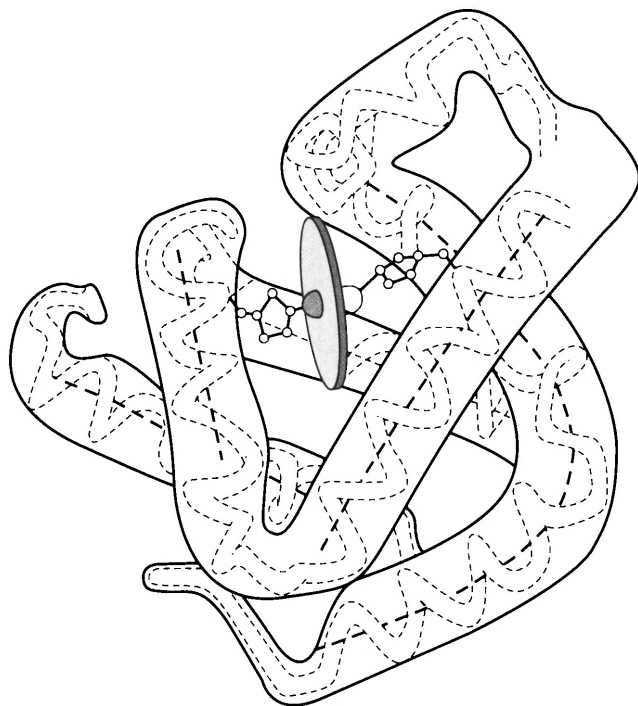


**Рис. 7.2.** Схема  $\beta$ -структуры фибриллярного белка. Расположение трех параллельных цепей

Часто между участками пептидной цепи образуются дисульфидные мостики в результате окисления цистеина:



Между участками цепи возможны также сложноэфирные и солевые (ионные) мостики.

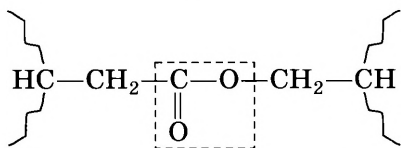


**Рис. 7.3.** Модель молекулы миоглобина

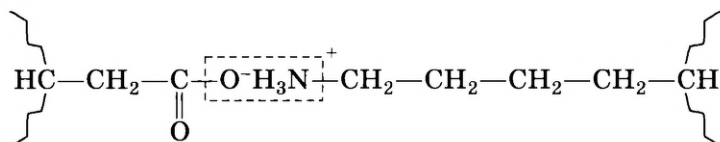
### Пример 7.2.

Какие связи в пептидной цепи могут образоваться между остатками аспарагиновой кислоты, лизина и серина?

*Решение.* Остатки аспарагиновой кислоты и серина образуют сложноефирный мостик:



Остатки аспарагиновой кислоты и лизина образуют ионный мостик:

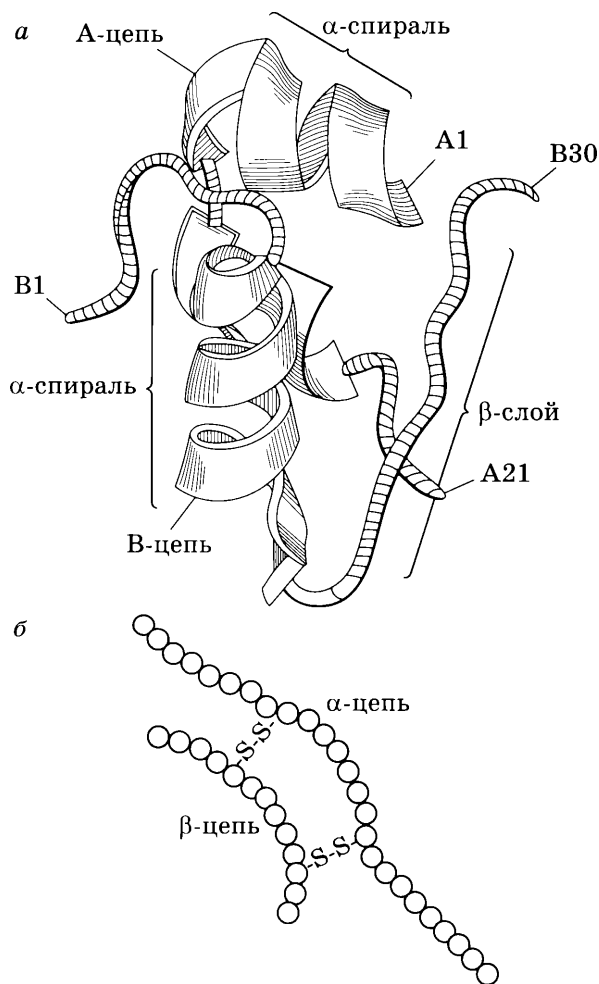




Конфигурацию белковой спирали в глобуле рассматривают как **третичную структуру белка**. Она стабилизируется различными видами связей между удаленными участками цепи.

Известны белки, молекулы которых состоят из нескольких пептидных цепей. В гемоглобине имеются четыре цепи, к каждой из которых присоединен гем. Эти цепи, свернутые в глобулы и соединенные дополнительными связями, образуют единую молекулу.

В относительно простом полипептиде инсулине, пространственная модель которого представлена на рис. 7.4, также имеются две отдельные цепи из 21 и 30 остатков аминокислот. Они соединены



**Рис. 7.4.** Инсулин — полипептид, состоящий из двух цепей по 21 и 30 остатков аминокислот: *а* — пространственная модель; *б* — сульфидные мостики между А- и В-цепями





Объединение нескольких полипептидных цепей в одной молекуле и их конфигурацию называют **четвертичной структурой белка**.

Таковы структурные уровни, определяющие окончательное взаимное положение атомов и атомных групп в молекулах белков. К этому следует добавить, что молекулы белков могут находиться в разных конформациях и претерпевать переходы между ними в результате тех или иных воздействий. Эти переходы приобретают особенно важное значение в белках-ферментах. Обычно ферменту не требуется постоянно находиться в активном состоянии и быстро проводить связанную с ним реакцию. Если на каком-то этапе жизнедеятельности исходные молекулы или молекулы продукта превращения присутствуют в оптимальной концентрации, то фермент «отключается», переходя в неактивную конформацию.

## 7.2. Химические свойства белков

Растворимость и химические свойства белков определяются общим набором аминокислотных остатков, порядком их соединения в цепи и конфигурацией цепей.

Известны такие растворимые в воде белки, как белок куриного яйца (яичный альбумин) и гемоглобин. К нерастворимым белкам принадлежит кератин волос. Растворимость зависит от количества гидрофильных полярных радикалов на поверхности белковой глобулы или фибриллы. Соли могут понижать растворимость белков, т. е. проявлять высаливающее действие. Третичная и четвертичная структура белка легко перестраивается при термическом воздействии. Меняется конформация глобулы, могут возникать новые связи между радикалами. Такого рода изменения белка называют *денатурацией*. Белок может превратиться в сетчатый полимер с утратой признаков раствора (вспомним изменения белка альбумина при варке яйца). Белки-ферменты по тем же причинам теряют активность в интервале от 40 до 50 °С.

Устойчивость аминокислотных цепей белков в температурном интервале, когда вода находится в жидком агрегатном состоянии, очень велика. Они практически не гидролизуются в кипящей воде. Для расщепления белка на аминокислоты применяется кипячение с соляной кислотой при концентрации 6 моль/л в течение 24 часов. Следует напомнить, что белки пищи быстро расщепляются при пищеварении на аминокислоты при участии других белков в качестве ферментов. Эти ферменты называются *пептидазы*.

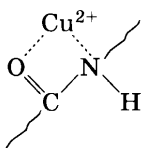
Молекула белка содержит не только концевые группы —COOH и —NH<sub>2</sub>, но и такие же группы в радикалах аминокислот. Поэтому белки являются амфотерными полиэлектролитами. Число и знак зарядов на молекуле белка зависит от pH среды. Каждый белок характеризуется значением pH изоэлектрической точки, обозначаемом как pI, при котором число положительных и отрицательных зарядов на молекуле белка одинаково и при этом минимально.

Зависимость состояния белковой молекулы от pH особенно заметно проявляется в изменении активности ферментов. Каждый фермент эффективно действует в определенном узком интервале pH. Значительное отклонение pH от этого интервала влечет за собой изменение конформации молекулы, или, что то же самое, обратимое изменение третичной структуры.

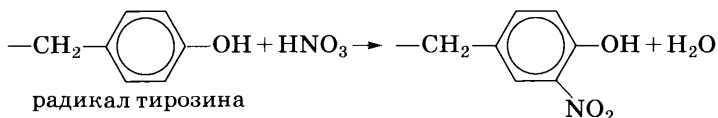
Третичная структура белка изменяется также при взаимодействии с разными молекулами и ионами. Под действием накапливающегося продукта реакции фермент может изменить конформацию и перейти в неактивное состояние. Производство продукта прекратится до тех пор, пока не снизится его концентрация. В этом состоит один из механизмов саморегуляции живых организмов.

Белки реагируют со многими неорганическими и органическими веществами. Если при этом образуются окрашенные продукты, то реакция может использоваться для доказательства наличия белка в той или иной пробе. Широко применяются *цветные реакции* на белки.

- **Биуретовая реакция.** Ионы меди в щелочной среде дают с белками сине-фиолетовое окрашивание. Ион меди при этом присоединяется к пептидной группе:



- **Ксантопротеиновая реакция.** Азотная кислота нитрует ароматические радикалы аминокислотных остатков, давая продукты желтого цвета. Желтое пятно остается на руке после попадания азотной кислоты в результате нитрования радикала тирозина в составе коллагена:



- **Реакции с ионами тяжелых металлов.** Ионы серебра, ртути, таллия, свинца, висмута образуют прочные химические связи с серой, переходя в черные или темно-коричневые сульфиды. Эти ионы замеща-

ют ион водорода в цистеине, образуя темно-окрашенные продукты. Перечисленные металлы потому и оказываются токсичными, что их ионы соединяются с серой белков, изменяя этим свойства молекулы. Иногда на болезненный участок кожи наносят нитрат серебра (ляпис). Серебро соединяется с серой цистеина, образуя бурое пятно. В щелочной среде группа SH цистеина может замещаться на гидроксигруппу. В этом случае с солью свинца образуется черный сульфид свинца PbS (реакция Фолья).

Особенно выдающееся химическое свойство белков, не всех, а только тех, которые называются ферментами, заключается в их каталитическом действии. Биохимические реакции образования и гидролиза биополимеров и сложных эфиров, т. е. жиров, окисления и восстановления органических веществ, изомеризация, перенос функциональных групп, фотосинтез и другие процессы неизменно идут с участием ферментов. На каждую необходимую живому организму реакцию находится свой фермент, существующий во множестве разновидностей в соответствии с физиологическими особенностями того или иного биологического вида. Некоторые реакции, с большим трудом осуществляемые в неорганической химии, например восстановление азота, идут в клетках живых организмов, часто бактерий, при участии ферментов. Более подробное рассмотрение вопросов катализа белками приводится в специальных курсах и монографиях.

### Задачи и вопросы

1. В некотором дипептиде на 8 атомов углерода приходится три атома азота. Какой это может быть дипептид?
2. Напишите уравнение реакции между дипептидом Cys-Ala и йодом.
3. Напишите химические реакции трипептида Tyr-Asp-Ser с гидроксидом натрия.
4. При кислотном гидролизе дипептида образовалась смесь хлороводородных солей лизина и фенилаланина массой 18,93 г. Вычислите массы веществ, которые образовались бы при гидролизе этой же массы данного дипептида в растворе гидроксида калия.
5. Напишите последовательные реакции для превращения янтарной кислоты в аминокислоту. Относится ли образующаяся аминокислота к числу белковых?
6. Напишите реакции получения пропилового эфира аланина из пропаналя без использования других органических веществ.
7. Два раствора тирозина исследовали на поляриметре. При этом оказалось, что один раствор проявляет оптическую активность, а другой не проявляет. Объясните результат.

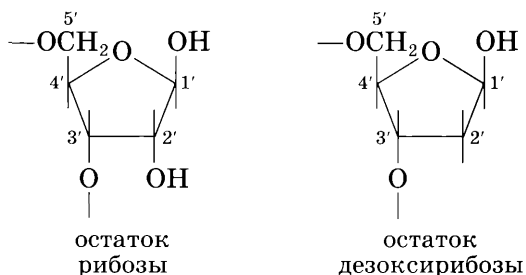
8. Из двух образцов белковых аминокислот один проявляет оптическую активность, а другой не проявляет. Какие предположения можно сделать о втором образце?
9. Раствор 2-хлорпропановой кислоты обработали аммиаком. При этом получился раствор, не проявляющий оптической активности. Напишите уравнение реакции и объясните результат исследования на поляриметре.
10. К смеси аланина и лейцина общей массой 39,8 г в инертном растворителе добавляли натрий до окончания реакции. При этом выделилось 4,33 л водорода (1048 ГПа, 0 °С). Рассчитайте количество вещества каждой аминокислоты в смеси.
11. В двух сосудах имеются растворы белка и крахмала. С помощью каких реактивов можно распознать растворы? Предложите два варианта.
12. Имеется дипептид, в котором возможно наличие остатков тирозина, лизина, фенилаланина, серина и глутаминовой кислоты. При обработке порции дипептида гидрокарбонатом натрия в избытке получили 1,12 л газа (нормальные условия). Такая же порция полностью вступила в реакцию с 20 мл раствора с концентрацией  $c(\text{HNO}_3) = 2,5$  моль/л. При гидролизе третьей такой же порции произошло увеличение массы продуктов на 0,45 г. Установите состав дипептида и его массу.

### 7.3. Нуклеозиды, нуклеотиды и полинуклеотиды

В главе 5 и в предыдущем разделе данной главы были рассмотрены два вида биополимеров — полисахариды и полипептиды (белки). Полинуклеотиды, дезоксирибонуклеиновые (ДНК) и рибонуклеиновые (РНК) кислоты, представляют собой третий и, можно сказать, ключевой вид биополимеров, обеспечивающий образование и смену поколений живых организмов на протяжении неопределенно долгого времени. По принципу биохимических процессов синтеза биополимеров нуклеиновые кислоты близки к белкам, так как и те, и другие образуются на основе матричного синтеза. ДНК, находящаяся в виде двойных спиралей в хромосомах, сама себя копирует в процессе деления клетки. Вторая группа нуклеиновых кислот, РНК, имеет ряд разновидностей, причем все они синтезируются на отдельных участках ДНК, называемых генами. На матричной РНК (мРНК) в рибосомах синтезируются молекулы белка. Необходимые для этого молекулы аминокислот доставляются транспортными РНК (тРНК).

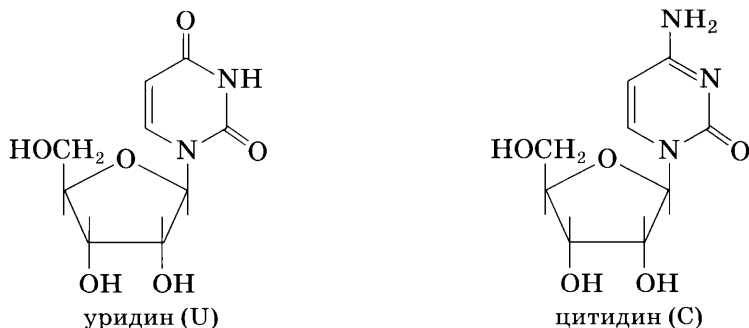
Полимерные цепи нуклеиновых кислот собираются из отдельных фрагментов, которые также рассматривались в предыдущих

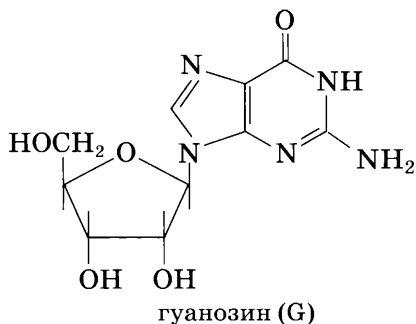
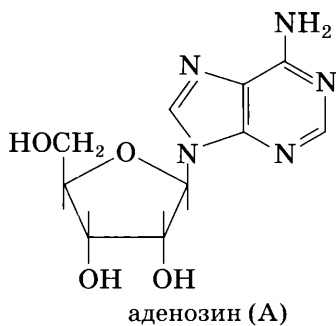
главах. Один из таких фрагментов — неорганический фосфат-ион  $\text{HPO}_4^{2-}$ . С фосфатом в РНК соединены остатки пентозы рибозы в положениях 3' и 5', а в ДНК — остатки дезоксирибозы, т. е. рибозы без гидроксигруппы в положении 2':



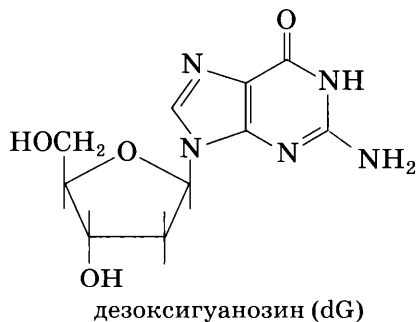
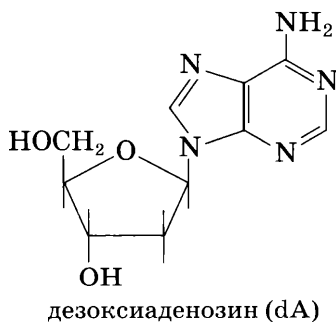
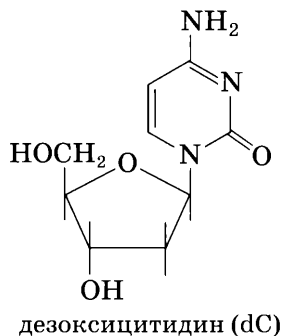
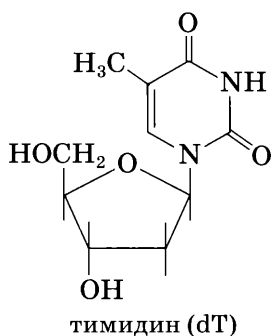
Еще пятью составляющими нуклеиновых кислот являются азотистые гетероциклы, рассмотренные в разд. 6.3. Это пиримидиновые гетероциклы урацил, тимин, цитозин и пуриновые гетероциклы аденин и гуанин. Они замещают гидроксигруппу рибозы (дезоксирибозы) в положении 1'. Присоединение происходит через атом азота  $^1\text{N}$  пиримидиновых гетероциклов и через атом азота  $^9\text{N}$  пуриновых гетероциклов. Продукты, получающиеся в результате присоединения перечисленных гетероциклов к  $\beta$ -рибозе ( $\beta$ -дезоксирибозе), называют *нуклеозидами*. По химической природе связи гетероцикла с пентозой эти нуклеозиды являются гликозидами  $\beta$ -рибозы ( $\beta$ -дезоксирибозы). Гетероциклы цитозин, аденин и гуанин входят в состав как ДНК, так и РНК. Из оставшихся близких по составу гетероциклов урацила и тимина урацил входит только в состав РНК, а тимин — только в состав ДНК. Наличие в составе полинуклеотида азотистых оснований тимина или урацила сразу определяет принадлежность его к ДНК или РНК. В общей сложности в нуклеиновых кислотах содержатся следующие восемь нуклеозидов:

#### рибонуклеозиды





*дезоксирибонуклеозиды*



**Задание 7.3.**

Почему название *тимидин* не имеет приставки *дезокси*-?

**Пример 7.3.**

В некотором гликозиде на 1 г водорода приходится 8,308 г углерода, 6,154 г кислорода и 3,231 г азота. Выведите простейшую формулу гликозида и предложите его структурную формулу.

*Решение.* Для вывода формулы целесообразно вычислить сначала количество вещества атомов трех элементов, приходящееся на один атом водорода, так как число моль водорода совпадает (округленно) с его массой. Прделаем это вычисление (последняя строка в таблице резервная):

Элемент	H	C	N	O
A, г/моль	1	12	14	16
m, г	1	8,308	3,231	6,154
$m/m(\text{H}) \approx n$ , моль	1	0,692	0,231	0,385
$n(\text{Э})$ , моль	?	?	?	?

Теперь следует провести расчетный поиск, начиная с числа 2: при каком числе атомов (молей) водорода числа молей остальных элементов примут значения, близкие к целому числу? Так мы придем к значению 13 для водорода, при котором остальные количества таковы:

$n(\text{Э})$	13	8,996	3,003	5,005
---------------	----	-------	-------	-------

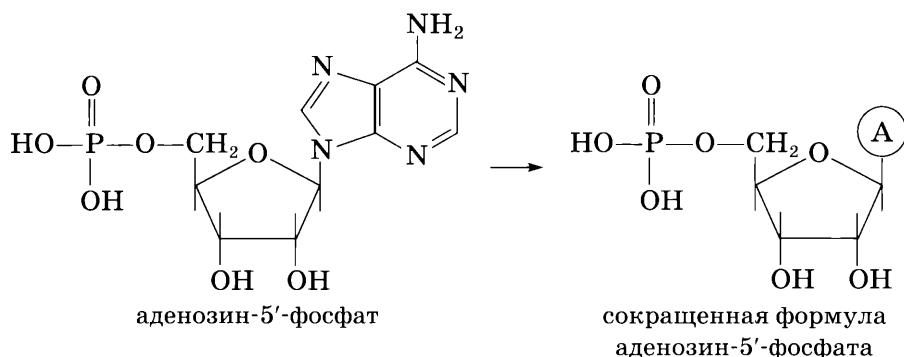
Понятно, что при самостоятельном решении задачи эти значения сразу же вписываются в резервную нижнюю строку таблицы.

Полученные значения  $n(\text{Э})$  приводят к формуле  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_5$ . Рассматривая формулы нуклеозидов, дагадываемся, что это цитидин. Для ускорения поиска можно сразу обратить внимание на число атомов азота, которых в гликозидах бывает 2, 3 или 5. Деля эти числа на количество вещества азота 0,231, получим близкое к целому число 12,997 при трех атомах азота. Это и есть цитидин.

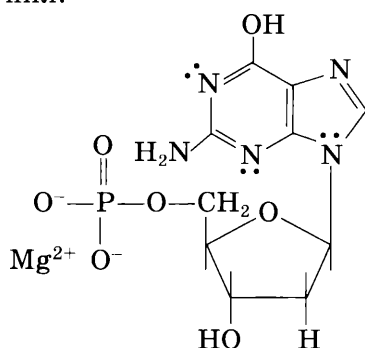
Нуклеозиды с фосфорной кислотой образуют сложные эфиры. Фосфатирование идет преимущественно в положение 5' как рибозы, так и дезоксирибозы. Образующиеся сложные эфиры называются *нуклеотидами*. Возможно также фосфатирование в положение 3'. Нуклеотиды являются сложными эфирами фосфорной кислоты, проявляющими кислотные свойства, так как фосфорная кислота — трехосновная. Поэтому к нуклеотидам применяют два вида названий:

- U — уридин-5'-фосфат, 5'-уридиловая кислота;
- C — цитидин-5'-фосфат, 5'-цитидиловая кислота;
- G — гуанозин-5'-фосфат, 5'-гуаниловая кислота;
- A — аденозин-5'-фосфат, 5'-адениловая кислота;
- T — тимидин-5'-фосфат, 5'-тимидиловая кислота;
- dC — дезоксицитидин-5'-фосфат, 5'-дезоксицитидиловая кислота;
- dA — дезоксиаденозин-5'-фосфат, 5'-дезоксиадениловая кислота;
- dG — дезоксигуанозин-5'-фосфат, 5'-дезоксигуаниловая кислота.

В структурных формулах нуклеотидов формулу азотистого основания часто заменяют буквенным символом, например:



Относительно сильными кислотными свойствами нуклеотидов обусловлено их состояние в щелочной среде клеток ( $\text{pH} \approx 7,4$ ). Они переходят в соли с имеющимися в клетках катионами  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{K}^+$ . Например, дезоксигуаниловая кислота образует дезоксигуанилат магния:



Из нуклеотидов в процессах поликонденсации образуются дезоксирибонуклеиновые и рибонуклеиновые кислоты. Соединение нуклеотидов выстраивается от атома углерода 3' через фосфат-ион к углероду 5' следующего нуклеотида (рис. 7.7). Формально можно представить себе разные последовательности сборки отдельных компонентов в полимерные цепи, но в реальных биохимических

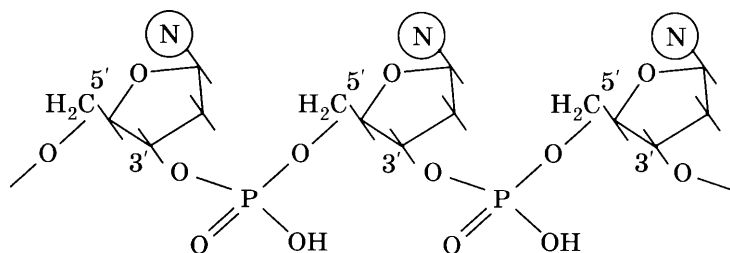
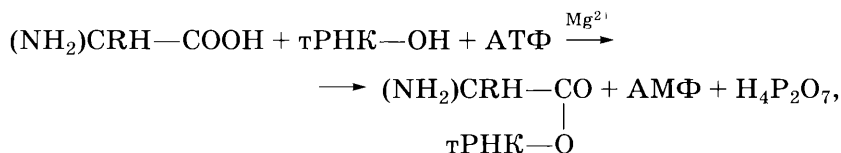


Рис. 7.7. Участок нуклеотидной цепи

процессах в клетках нуклеиновые кислоты собираются из отдельных нуклеотидов, которые и рассматриваются в качестве мономеров ДНК и РНК. На рис. 7.7 разные азотистые основания обозначены символом N в кружочке.

Рибонуклеиновые кислоты существуют в виде ряда разновидностей. Основные разновидности РНК — это матричная (мРНК), рибосомная (рРНК) и транспортная (тРНК). Последняя разновидность хорошо изучена. Нуклеотидные цепочки тРНК имеют довольно устрашающую вторичную структуру со сдвоенными участками в виде шпильки (рис. 7.8). Существование этих шпильки свидетельствует о *комплементарности* сдвоенных участков. Конечные участки полинуклеотидной цепи, обозначаемые концевыми гидроксигруппами 5' и 3', сближаются, образуя двойную цепь. С 3'-конца цепь удлинена одинаковыми у всех тРНК нуклеозидами цитидинцитидин-аденозина. С гидроксигруппой 3' образуется сложноэфирная связь той аминокислоты  $(\text{NH}_2)\text{CRH}-\text{COOH}$ , которая транспортируется к рибосомам для синтеза белка. Реакция идет с передачей энергии от аденозин-5'-трифосфата (АТФ) по схеме:



где АМФ — аденозинмонофосфат.

При своей своеобразной пространственной структуре цепочки РНК оказались не пригодными для воспроизведения генетической

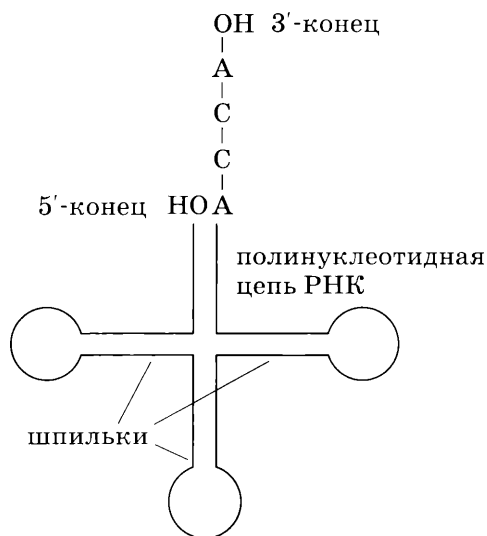
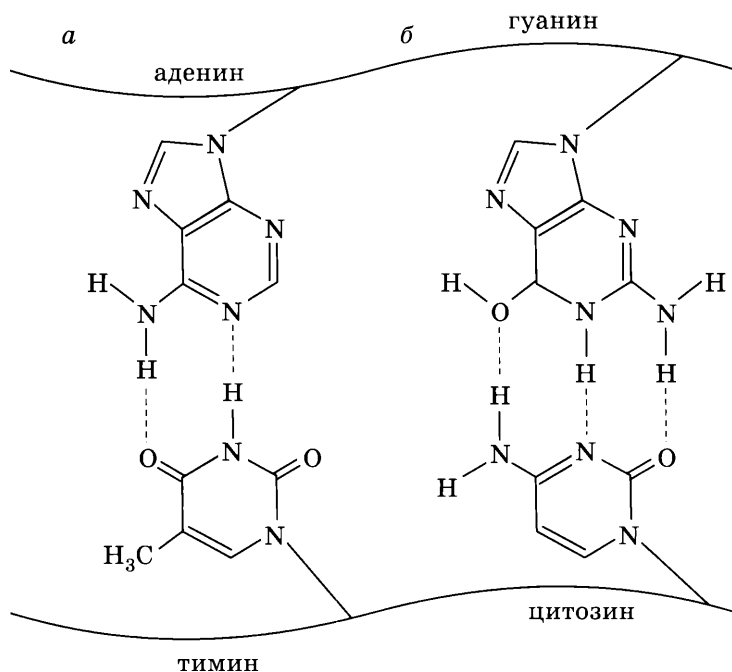


Рис. 7.8. Схема строения молекулы тРНК

информации. Однако это крайне серьезное затруднение разрешилось очень просто. Под простотой мы подразумеваем незначительность необходимой перестройки. Достаточно заменить в цепи РНК все остатки рибозы на остатки дезоксирибозы, получив вместо РНК молекулу ДНК, как вместо складывания в букет шпильек молекула принимает форму цепи, которая может образовать двойную спиральную структуру со второй специально собранной молекулой ДНК.

Последовательность нуклеотидов в этой «специально собранной» молекуле основана на уже упомянутом принципе комплементарности. Четыре разных нуклеотида составляют две *комплементарные пары* по способности образования между ними двух или трех водородных связей. Тимидин (уридин) комплементарен аденозину, а цитидин комплементарен гуанозину. Условно представив цепочки дезоксирибозы и фосфата с помощью волнистых линий, можно показать водородные связи между гетероциклами комплементарных нуклеотидов (рис. 7.9).

Таким образом, две цепи будут комплементарны, если каждому нуклеотиду одной цепи противопоставлен комплементарный ему нуклеотид второй цепи. Тогда образовавшиеся водородные связи соединят две цепочки молекул ДНК в единую ленту, которая принимает спиральную закрученность. Это основная, наиболее выгодная энергетически, конформация ДНК. Последовательности



**Рис. 7.9.** Водородные связи между комплементарными парами нуклеотидов

фосфатных мостиков в цепях спирали ДНК антипараллельны. В одной цепи они следуют в порядке от 3' к 5', а в другой от 5' к 3' (см. рис. 7.7).

Следствием комплементарности в двойных спиралях ДНК являются правила о равенстве числа отдельных нуклеотидов:

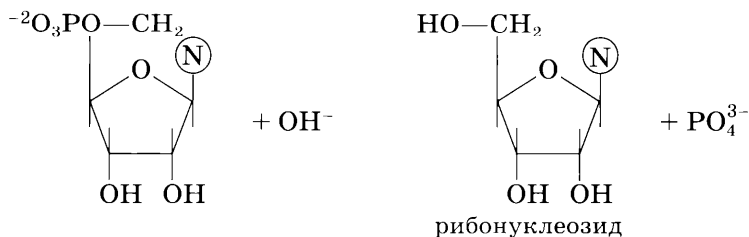
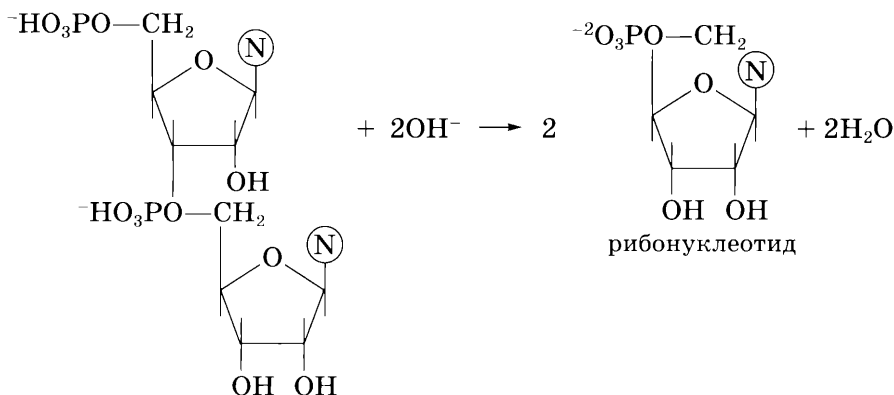
- 1) число А = число Т;
- 2) число G = число С;
- 3) число А + число G = число Т + число С.

Полирибонуклеотиды в среде, близкой к нейтральной, устойчивы. В щелочной среде происходит постепенно их распад на отдельные нуклеотиды и нуклеозиды в результате гидролиза по сложноэфирным связям.

#### Пример 7.4.

Напишем реакцию гидролиза дирибонуклеотида в щелочной среде.

*Решение.*

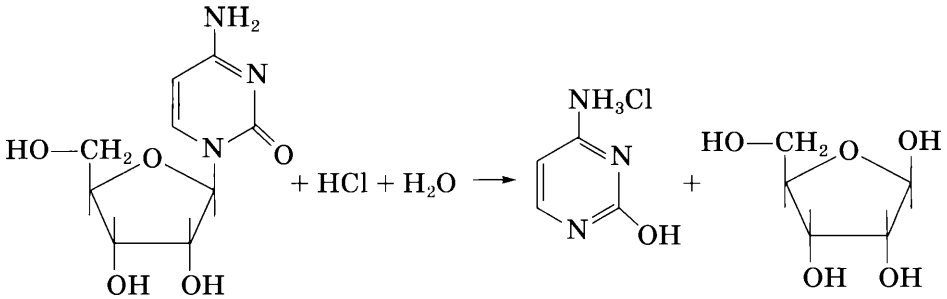


Образующиеся рибонуклеозиды могут быть гидролизованы в кислой среде.

**Пример 7.5.**

Напишем реакцию гидролиза цитидина в кислой среде.

*Решение.*



В отличие от РНК, ДНК в щелочной среде устойчива.

Двойная спираль ДНК в клеточном ядре вмещает всю информацию о белках организма, а в конечном счете — об организме вообще, обо всех его характеристиках. Информация записывается последовательностями четырех разных нуклеотидов, подобно тому, как информация в любом документе записывается последовательностями 33 букв русского алфавита. У простого одноклеточного организма, например у бактерии кишечной палочки (*E. coli*), информация о нем, организме, уместается на ленте из 4 000 000 пар нуклеотидов. В ДНК человека информация занимает  $2,9 \cdot 10^9$  пар нуклеотидов. Если бы ДНК не была разделена на отдельные участки, заключенные в хромосомах, то длина такой двойной спирали достигала бы 1 м. При этом независимо от длины (числа пар нуклеотидов) ДНК имеет постоянный диаметр спирали 2 нм при шаге спирали 3,4 нм.

Чтение информации, содержащейся в ДНК, осуществляется через синтез РНК на некотором отрезке ДНК, называемом *геном*. На РНК синтезируется белок, в котором информация представлена как бы в открытом виде.

Эта же двойная спираль ДНК является матрицей для сборки другой такой же молекулы, что создает возможность деления исходной клетки на две дочерние клетки. В момент, когда в клетке накопились достаточные запасы веществ для ее деления, концы двойной спирали ДНК начинают расходиться и на обеих цепочках из окружающего золья захватываются нуклеотиды, «узнающие» комплементарные им нуклеотиды матрицы. Узнавание происходит по принципу образования самой стабильной конфигурации водородных связей. Взаимное узнавание азотистых гетероциклов так и хочется назвать остроумным решением.

Допустим, что в ходе синтеза ДНК очередной нуклеотид должен присоединиться комплементарно дезоксицитидину. Из четырех возможных дезоксинуклеотидов самые прочные водородные связи с дезоксицитидином образует дезоксигуанозин. Он и присоединяется к растущей цепи. Если на участке цепи ДНК (гене) синтезируется матричная РНК, то идет выбор по такому же принципу из рибонуклеотидов вместо дезоксирибонуклеотидов.

Для возникновения новой двойной спирали ДНК ее концы в имеющейся молекуле расходятся и на них начинает происходить синтез новых молекул. Продвигающееся по двойной спирали раздвоение на отдельные цепочки немедленно сопровождается ростом зародившихся цепей ДНК. Эти цепи достраиваются до противоположного конца исходной матрицы. В итоге оказывается, что в клетке появились две одинаковые двойные спирали ДНК, и на очереди последующие этапы митоза, т.е. деления клетки.

При делении клеток не только удваивается молекула ДНК, но должны синтезироваться и рибонуклеиновые кислоты. Каждая матричная РНК, как уже сказано, синтезируется на определенном участке ДНК, который называется ген. Ген состоит из *кодонов*, т.е. триплетов нуклеотидов, кодирующих одну из аминокислот белка. В табл. 7.1 кодоны сгруппированы по первому нуклеотиду по горизонтали и по второму нуклеотиду в колонки по вертикали. Разные аминокислоты кодируются разным числом кодонов. Например, максимальное число кодонов лейцина — шесть. На молекуле мРНК в рибосоме синтезируется соответствующий белок. Амино-

Таблица 7.1

Кодоны аминокислот

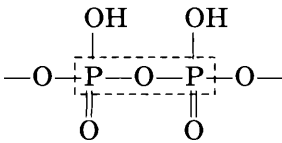
	U	C	A	G
U	UUU Phe UUC Phe UUA Leu UUG Leu	UCU Ser UCC Ser UCA Ser UCG Ser	UAU Tyr UAC Tyr UAA сигн.окон. UAG сигн.окон.	UGU Cys UGC Cys UGA — UGG Trp
C	CUU Leu CUC Leu CUA Leu CUG Leu	CCU Pro CCC Pro CCA Pro CCG Pro	UAU His UAC His UAA Gln UAG Gln	CGU Arg CGC Arg CGA Arg CGG Arg
A	AUU Ile AUC Ile AUA Ile AUG Met	ACU Thr ACC Thr ACA Thr ACG Thr	AAU Asn AAC Asn AAA Lys AAG Lys	AGU Ser AGC Ser AGA Arg AGG Arg
G	GUU Val GUC Val GUA Val GUG Val	GCU Ala GCC Ala GCA Ala GCG Ala	GAU Asp GAC Asp GAA Glu GAG Glu	GGU Gly GGC Gly GGA Gly GGG Gly

кислоты путем образования сложноэфирных связей сначала связываются транспортными РНК (тРНК), образуя сложноэфирные связи с гидроксигруппой 3' на конечном нуклеотиде молекулы тРНК. Каждая из 20 аминокислот белков имеет свою тРНК.

#### Задание 7.4.

Какие аминокислоты из табл. 7.1 имеют только по одному кодону?

Помимо очевидной важности нуклеотидов в качестве структурных звеньев ДНК и РНК некоторые из них играют и самостоятельную роль в биохимических реакциях. Наиболее широко известны фосфаты аденозина: аденозин-5'-трифосфат (АТФ), аденозин-5'-дифосфат (АДФ) и аденозин-монофосфат, или аденозин-5'-фосфат. Эти вещества являются эфирами трифосфорной, дифосфорной и фосфорной кислот соответственно. Ангидридные связи между фосфатными группами



характеризуются повышенной энергией и поэтому называются макроэргическими. При реакциях, связанных с разрывом макроэргических связей, их энергия может быть передана образующимся молекулам или реализована в виде работы. При участии АТФ образуются пептидные связи в процессе синтеза белка, из глюкозы образуется крахмал, синтезируются карбоновые кислоты для жиров, протекают и многие другие биохимические процессы.

Таковы, в самом сжатом виде, химические свойства полинуклеотидов. Более подробное и глубокое их рассмотрение дается в учебниках по биохимии. Из изложенного выше следует, что особое значение в химии полинуклеотидов имеет образование водородных связей. Именно здесь обнаруживается решающая роль этого типа межмолекулярного взаимодействия.

#### Задачи и вопросы

1. Являются ли азотистые гетероциклы нуклеотидов ароматическими системами?
2. Напишите реакцию гидролиза тририбонуклеотида с азотистыми основаниями А, С и U до отдельных нуклеотидов.

3. Напишите реакцию гидролиза дирибонуклеотида с азотистыми основаниями А и Т до нуклеозидов.
4. Напишите реакцию гидролиза аденозина, выбрав необходимую среду.
5. Азотсодержащий гетероцикл и ближайший гомолог другого гетероцикла по составу различаются только на один атом водорода. Приведите пример такой пары.
6. Гетероциклическое соединение содержит 14 г азота в 0,2 моль вещества. Предложите возможную структурную формулу вещества.
7. Какую роль играет концевая 3'-гидроксигруппа РНК?
8. Напишите схему реакции тирозина с транспортной РНК.
9. В результате сжигания в кислороде 66,7 мг гетероциклического соединения с равным содержанием атомов углерода и водорода получена смесь продуктов сгорания, в которой оказалось 18,67 мл газа (при 1013 ГПа, 0 °С), не поглощаемого раствором щелочи и концентрированной серной кислотой. Установите формулу вещества и предложите возможную структурную формулу. Сколько атомов водорода в молекуле этого вещества?
10. В некотором веществе на 1 г водорода приходится 9,23 г углерода, 6,15 г кислорода и 5,38 г азота. Выведите простейшую формулу вещества и предложите его структурную формулу. Сколько атомов водорода содержится в этой молекуле?
11. В гомологе имидазола массовая доля углерода составляет 62,47 %. Установите формулу этого гомолога и изобразите структурные формулы возможных изомеров.

## Глава 8

# МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ И ЭЛЕМЕНТОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

### 8.1. Становление химии элементарорганических соединений

Органическая химия, выделенная в самостоятельный раздел химической науки Й. Я. Берцелиусом, приблизительно до конца XIX в. развивалась как химия соединений углерода с химическими элементами водородом, кислородом, азотом, четырьмя галогенами, серой и фосфором. Такие тесные рамки органической химии закрепились потому, что эти элементы, исключая галогены, образуют природные органические вещества живых организмов и ископаемых углеводородов. Эти элементы называют *биогенными*. Органические соединения, содержащие металлы, тоже были известны уже к началу XIX в., но все это были соли органических кислот, а вовсе не типичные органические вещества. Остальные элементы и металлы, а также несколько неметаллов почти полностью оставались вне рамок органической химии. Были получены лишь единичные органические соединения, содержащие некоторые из этих элементов. Например, диэтилцинк  $Zn(C_2H_5)_2$  (получен Э. Франклендом в 1849 г.), а также платиновый комплекс соль Цейзе  $K[Pt(C_2H_4)Cl_3]$  (получена в 1827 г.). В этих веществах атомы углерода соединены непосредственно с атомами металлов, и это казалось достаточно удивительным. Можно отметить, что известные уже в XIX в. комплексы металлов с аминами, например  $[Cu(NH_2CH_3)_4]SO_4$ , воспринимались как более понятные вещества, так как в них металл мог быть связан с азотом, как в случае аммиачного комплекса меди  $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ .

Начиная с конца XIX в. число органических соединений, содержащих металлы и все неметаллы (помимо биогенных), быстро возрастало. Ко второй половине XX в. были получены органические соединения, включающие все элементы таблицы Менделеева (не считая, понятно, благородные газы). Это и привело к возникновению отдельной отрасли науки — химии металлоорганических

соединений. Подчеркивая особые свойства металлоорганических соединений, этот раздел химии иногда называют «третьей химией». Для органических соединений всех остальных неметаллов было введено обобщающее понятие «элементоорганические соединения». Его закреплению в науке способствовало основание в Москве в 1954 г. Института элементоорганических соединений Академии наук СССР. Инициатором создания этого института был выдающийся ученый академик А. Н. Несмеянов.

Металлоорганические и элементоорганические соединения целесообразно классифицировать на соединения элементов *s*- и *p*-блоков, с одной стороны, и соединения металлов *d*-блока — с другой.

В табл. 8.1 приведены физические свойства некоторых элементоорганических соединений.

Таблица 8.1

Карбогидриды *s*- и *p*-элементов

Формула	Цвет, агрегатн. состояние при н. у.	$t_{пл}$ , °C	$t_{кип}$ , °C	$d$ , г/см <sup>3</sup>	Растворимость в воде
LiC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Белый, крист.	95			
Mg(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	Белый, нелетуч., крист.	Уст. до 150 °C			Разлагается
Al(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Белый, жидк.	15,27	127,1	0,743 <sup>20</sup>	Разлагается
Ga(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Крист.	55,7			Разлагается
Si(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	Жидк.		153,4	0,7658	Нерастворимо
Ge(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	Жидк.		164,5	1,199	
Sn(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	Жидк.	-55,1	7,68	1,314 <sup>25</sup>	Нерастворимо
Sn(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	Жидк.	-131,2	181	1,187 <sup>25</sup>	
Pb(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	Жидк.	-30,2	110	1,995 <sup>20</sup>	
Pb(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	Маслянистая жидк.		183, разлагается	1,653 <sup>20</sup>	Нерастворимо
As(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Жидк.	-86,5	52	1,144 <sup>15</sup>	Растворимо
Se(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Жидк.		58	1,4077 <sup>15</sup>	Нерастворимо
Se(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	Желтый, крист.	55	108	1,2300 <sup>20</sup>	
Te(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	Красно-желтый, крист.		137,5	1,599 <sup>15</sup>	

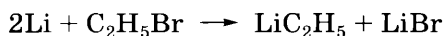
Окончание табл. 8.1

Формула	Цвет, агрегатн. состояние при н. у.	$t_{пл}$ , °С	$t_{кип}$ , °С	$d$ , г/см <sup>3</sup>	Растворимость в воде
Zn(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Жидк.	-43	43	1,386 <sup>10</sup>	Нерастворимо
Zn(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	Жидк.	-33,3	133	1,2065 <sup>20</sup>	Разлагается
Cd(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Жидк.	-2,67	105,5	1,9846 <sup>18</sup>	Нерастворимо
Hg(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Жидк.		93	3,17 <sup>25</sup>	Нерастворимо
Hg(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	Жидк.		159	2,43 <sup>20</sup>	

## 8.2. Органические соединения химических элементов s- и p-блоков таблицы Менделеева

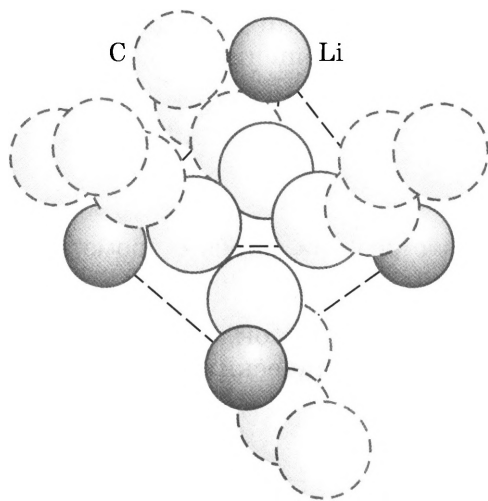
У элементов первой группы, т. е. щелочных металлов, известно много соединений с углеводородными радикалами — метилом, этилом, фенилом и др. Это соединения с сильно полярными связями Me—C, химически очень активные, полностью гидролизующиеся в водной среде и легко окисляющиеся кислородом. Вещества подвержены горению, иногда самовоспламеняются. Все работы по получению и химическим превращениям алкильных и арильных производных щелочных металлов проводятся в органических растворителях: углеводородах, простых эфирах. Иногда требуется инертная атмосфера.

Этиллитий — бесцветное кристаллическое вещество, растворимое в углеводородах и эфире — получают по реакции металла с бромэтаном в среде бензола:



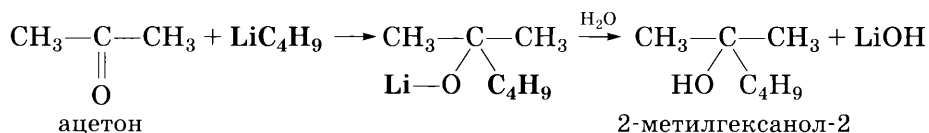
Подобным же образом получают фениллитий, белый порошок, воспламеняющийся на воздухе. Алкильные соединения лития имеют своеобразные кристаллические структуры. Атомы лития в бутиллитии LiC<sub>4</sub>H<sub>9</sub> образуют слегка искаженный тетраэдр (рис. 8.1), на серединах граней которого расположены алкильные радикалы. Предполагается, что между атомами углерода и лития образуются многоцентровые связи.

Типичными реакциями литийорганических соединений является присоединение по кратным связям C=O, C=N, C=S, дающее продукты разного строения с увеличенным числом атомов углерода.



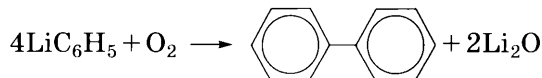
**Рис. 8.1.** Модель молекулы тетрамера бутиллития  $\text{Li}_4(\text{C}_4\text{H}_9)_4$ . Атомы водорода не показаны; сплошным контуром выделены атомы углерода, расположенные в центрах граней тетраэдра  $\text{Li}_4$

Они широко применяются в органическом синтезе. Пример реакции:

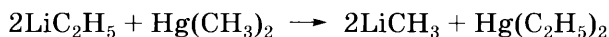


Этиллитий реагирует в бензольном растворе с диэтилцинком, образуя комплексное соединение  $\text{Li}[\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]$ .

Фениллитий окисляется в эфирном растворе кислородом, образуя дифенил:

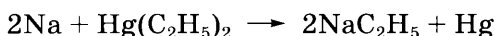


Алкильные соединения лития могут обмениваться радикалами с подобными же соединениями ртути:



Литийорганические соединения широко применяются в органическом синтезе в лабораториях и в промышленности. Бутиллитий является коммерческим реактивом. Остальные щелочные металлы образуют алкильные производные, аналогичные производным лития. Химическая активность этих соединений возрастает в ряду  $\text{Li}-\text{Na}-\text{K}-\text{Rb}-\text{Cs}$ . Производные следующих за литием металлов не находят такого важного применения, как производные лития.

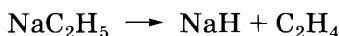
Коротко рассмотрим реакции этилнатрия. Его получают по реакции с бромэтаном или замещением с соединением ртути:



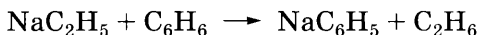
### Задание 8.1.

Напишите уравнение реакции натрия с бромэтаном.

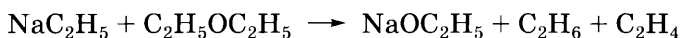
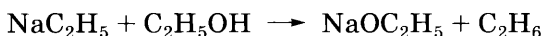
Этилнатрий — белый порошок, воспламеняющийся на воздухе, плохо растворимый в органических жидкостях. При нагревании разлагается без плавления:



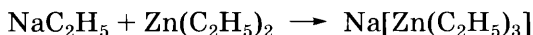
Обменивает радикал с бензолом:



Реагирует со спиртами и простыми эфирами:



С диэтилцинком образует комплекс:

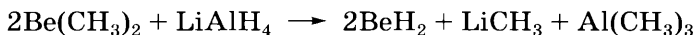


Металлы второй группы от бериллия до бария образуют алкильные и арильные соединения, похожие на такие же соединения щелочных металлов.

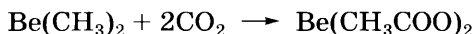
Диметилбериллий  $\text{Be}(\text{CH}_3)_2$  получают в атмосфере азота с применением алкильного соединения магния:



Это кристаллическое, очень активное вещество, самовоспламеняющееся на воздухе. В газообразном состоянии существует в виде димера  $\text{Be}_2(\text{CH}_3)_4$ . В водной среде диметилбериллий медленно гидролизуется с выделением метана. В реакции с литийалюминийгидридом образует алкилы обоих металлов:



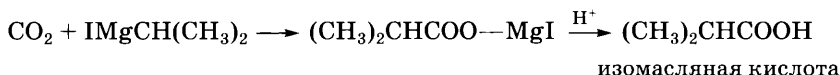
Концентрированный водный раствор диметилбериллия загорается на воздухе. Этот раствор может поглощать углекислый газ с образованием ацетата бериллия:



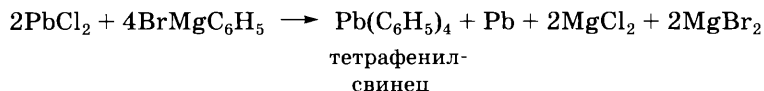
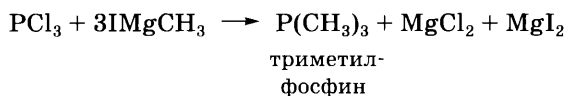
Известны также алкильные соединения: диэтилбериллий  $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , дипропилбериллий  $\text{Be}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$  и дибутилбериллий  $\text{Be}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ . При обычных условиях это бесцветные жидкости.



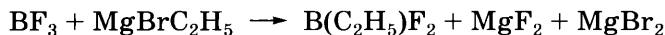
- Оксид углерода(IV) превращается в карбоксильную группу:



- Можно получать органические соединения разных элементов:



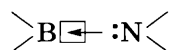
В третьей группе таблицы Менделеева самым легким элементом является неметалл бор. Это первый в таблице *p*-элемент, следующий после целой серии *s*-элементов — водорода, гелия, лития и бериллия. Бор характеризуется дефицитом электронов на *p*-подуровне, что приводит к характерному для этого элемента явлению — образованию трехцентровых связей  $\text{B}\cdots\text{H}\cdots\text{B}$ . Именно этими связями обусловлено существование простейшего водородного соединения  $\text{B}_2\text{H}_6$ , своей формулой напоминающего этан, но не имеющего двухэлектронной связи между атомами бора. В соединениях со многими элементами бор проявляет обычную валентность (III). В галогенидах  $\text{BF}_3$ ,  $\text{BCl}_3$  и  $\text{BBr}_3$  атомы галогенов замещаются на алкилы в реакциях с реагентами Гриньяра:



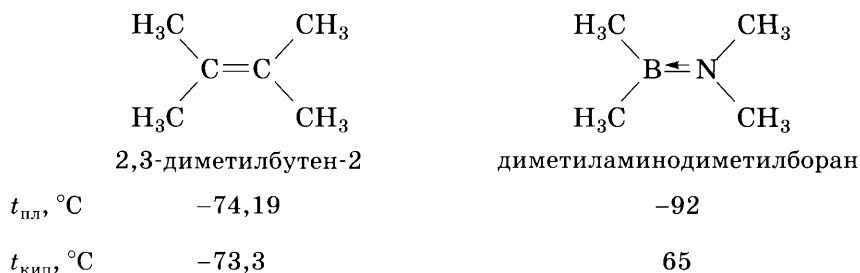
Далее получают двух- и трехзамещенные производные  $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{F}$  и  $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ . По аналогичным реакциям получают соединения с ароматическими радикалами. Все эти соединения очень реакционноспособны. На воздухе самовоспламеняются. Атом галогена может быть замещен на гидроксигруппу с образованием алкил(арил-) борных кислот  $\text{BR}(\text{OH})_2$  и  $\text{BR}_2(\text{OH})$ . Эти кислоты устойчивы и растворимы в воде.

Триборалкилы (арилы) присоединяют еще один радикал, образуя соль тетраалкил(арил)борной кислоты. В аналитической химии применяется растворимый в воде тетрафенилборат натрия  $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ . Он осаждает из растворов нерастворимые тетрафенилбораты калия, рубидия и цезия.

Бор образует своеобразные соединения с азотом, в которых пара атомов  $\text{B—N}$  как бы играет роль двух атомов углерода, так как суммарное число валентных электронов у них оказывается одинаковым, но в паре  $\text{B—N}$  они распределены не поровну: три у бора и пять у азота. При образовании химических связей атом азота оказывается донором электронной пары, а атом бора — акцептором:

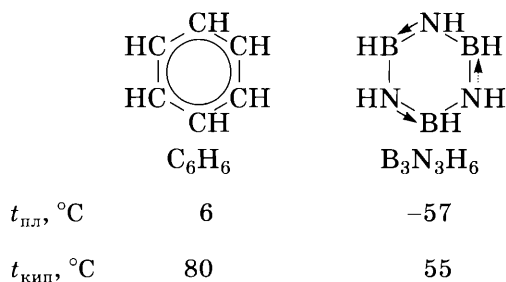


Если атомы бора и азота соединены с углеводородными радикалами, то получаются молекулы, похожие на углеводороды с тем же суммарным числом атомов. Сопоставим два вещества

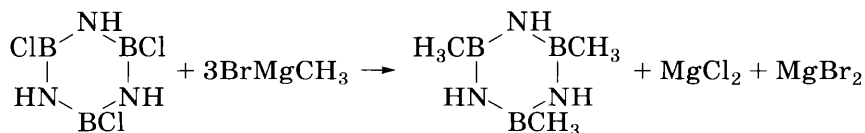


Оба вещества являются бесцветными жидкостями с довольно близкими температурами плавления и кипения.

Проявляют сходство между собой также бензол  $\text{C}_6\text{H}_6$  и чисто неорганическое вещество боразин  $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ :



Боразин, циклическое вещество с чередующимися группами  $\text{BH}$  и  $\text{NH}$ , имеет много производных с органическими радикалами как при атомах бора, так и при атомах азота. Хлорзамещенный по бору боразин, реагируя с реактивом Гриньяра, превращается в борорганическое соединение:



Уникальным свойством бора является образование совместно с атомами углерода объемных молекул в виде многогранников. Они получили название *карбораны*. В карборанах может содержаться разное число атомов бора и углерода, причем они связаны между собой, и каждый из них связан с атомом водорода. Преобладающей геометрической формой карборанов является икосаэдр с 12 вершинами, от каждой из которых отходит пять ребер. Типичным примером карборана является *о*-карборан, или 1,2-дикарбо-кклозо-додекаборан(12)  $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ . Электронное строение карборанов рассчитыва-

ется квантово-механическим методом, но соответствующие химические связи не имеют пока наглядного графического изображения.

Можно отметить, что у легких атомов от лития до углерода проявляется общая способность к образованию многогранников. У лития она выражена в простейшей форме образования тетрамеров  $(LiR)_4$  с тетраэдром из атомов лития (см. рис. 8.1).

Остальные элементы третьей группы относятся к металлам, и среди них важнейшее значение имеет алюминий. Органических соединений алюминия известно очень много. Многие из них оказались перспективными катализаторами для реакций полимеризации. Алкилалюминиевые соединения входят в состав катализаторов Циглера–Натта.

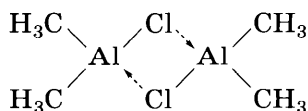
В своих устойчивых соединениях алюминий трехвалентен. При этом у него остается свободная орбиталь  $p$ -подуровня, придающая соединениям алюминия свойства кислот Льюиса. Безводные галогениды алюминия реагируют с реактивами Гриньяра, образуя как смешанные, так и чисто алкильные и арильные производные:



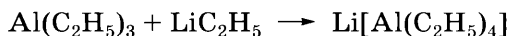
Алкильные соединения образуются также при реакциях гидрида алюминия (полимера) с олефинами:



Триметилалюминий и триэтилалюминий представляют собой легко гидролизующиеся жидкости, воспламеняющиеся на воздухе. Эти вещества, а также смешанные галогенопроизводные являются димерами с двумя мостиковыми группами:

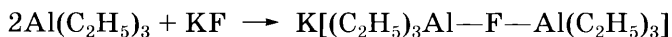


Димеризация происходит при участии электронной пары галогена и свободной орбитали алюминия. Димеры могут распадаться, и поэтому уравнения химических реакций записывают с мономерными молекулами. Триэтилалюминий в бензольном растворе присоединяет молекулу этиллития, образуя комплекс:



Алкильные соединения алюминия в качестве кислот Льюиса участвуют в многочисленных реакциях присоединения оснований Льюиса, т. е. частиц со свободными электронными парами. При-

ведем пример необычной химической реакции. Две молекулы триэтилалюминия в среде растворителя толуола присоединяют ион фтора в качестве мостиковой частицы:



Триалкильные соединения остальных элементов третьей группы — галлия, индия и таллия — похожи на соединения алюминия, но менее устойчивы и не образуют димеров. Таллий образует алкильные соединения не только в трехвалентном, но и в одновалентном состоянии.

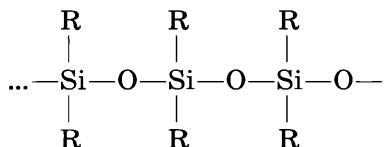
Перейдем к органическим соединениям элементов четвертой группы, в которой находится и сам углерод. Среди аналогов углерода в этой группе — кремний и германий, относящиеся к элементорганическим соединениям, и два металла — олово и свинец. Все эти элементы образуют алкильные соединения в четырехвалентном состоянии. У олова достаточно устойчивы органические соединения в двухвалентном состоянии. Алкильные соединения с радикалами  $\text{CH}_3$  и  $\text{C}_2\text{H}_5$  при обычных условиях являются жидкостями. В отличие от соединений групп 1–3, эти соединения не разлагаются водой. Среди них наибольшую известность получил тетраэтилсвинец. По внешнему виду это желтая маслянистая жидкость. Вещество очень токсично, но, несмотря на это, длительное время применялось в виде добавки к моторному топливу, выполняя функцию устранения детонации паров бензина, соответственно, повышая октановое число. В настоящее время к применению запрещено.

Наибольшее практическое значение имеют кремнийорганические соединения, так как они образуют полимеры с очень ценными и разнообразными свойствами. В отличие от углерода, кремний не способен образовывать цепи типа  $(-\text{Si}-\text{Si}-)_n$ , поскольку прочность связей между атомами кремния значительно ниже, чем между атомами углерода. В водородных соединениях кремний образует цепь не длиннее семи атомов —  $\text{Si}_7\text{H}_{16}$ . С алкильными радикалами получен только гексаметилдикремний с двумя атомами кремния  $\text{Si}_2(\text{CH}_3)_6$ .

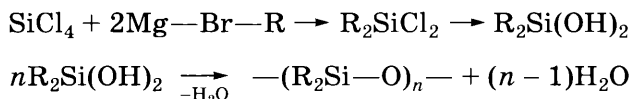
Смешанные цепи из атомов кремния и углерода тоже неустойчивы. Но особой прочностью характеризуются связи между атомами кремния и кислорода. Этими связями и обеспечивается образование и устойчивость кремниевых полимеров. Возьмем значения энергии диссоциации нескольких видов связей между атомами:

Связь	$E_{\text{дисс}}$ , кДж/моль
C—C	596
C—Si	447
Si—Si	227
Si—O	800

Из приведенных данных очевидно, что особенно прочны связи между атомами кремния и кислорода. Связи между чередующимися атомами Si и O — *силоксановые связи* — способны образовывать цепи любой длины, но при условии, что оставшиеся две связи будут насыщены углеводородными радикалами. По такой схеме и построены силиконы, или кремнеполимеры:



Надо обратить внимание на интересную химическую особенность кремнеполимера. Он образован чисто неорганической кремнекислородной полимерной цепью и боковыми органическими радикалами. В качестве радикалов чаще всего используются метил, этил и фенил. Кремнийорганические соединения получают по следующей схеме. Тетрахлорид кремния по одной из известных реакций, например с реактивом Гриньяра, превращается в диалкилдихлорид кремния. Далее в процессе гидролиза этого продукта образуется диалкилдигидроксикремний, который начинает полимеризоваться с выделением воды:



### Задание 8.3.

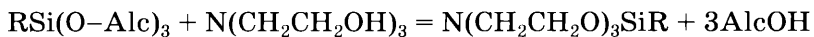
Напишите последовательные реакции получения  $((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}-\text{O})_n$  по приведенной выше схеме.

Свойства кремнийорганического полимера зависят от молекулярной массы, вида радикалов, наличия сшивок между цепями. От молекулярной массы зависит существование полимера в виде жидкости или резиноподобного материала разной эластичности. Практическая ценность силиконов состоит в следующих их свойствах:

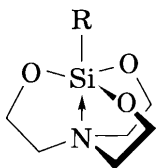
- химическая стойкость, в том числе к воздействию кислорода;
- нетоксичность;
- низкая теплопроводность;
- термостойкость;
- несминаемость;
- слабая адгезия;
- газопроницаемость, в том числе проницаемость для молекул кислорода, что особенно важно для медицинского применения.

При горении силикона, в отличие от резины, остается не черная сажа, а белый порошок оксида кремния.

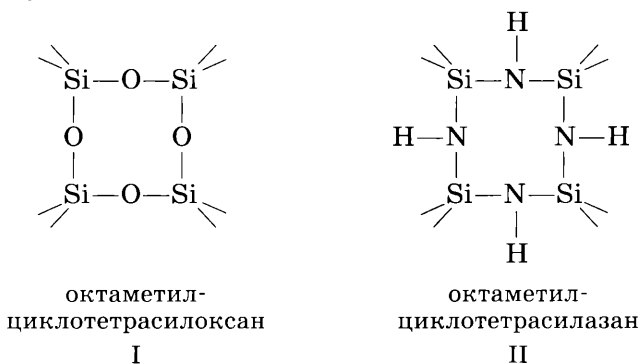
Интересным типом органических соединений кремния являются силатраны, которые можно рассматривать как комплексные соединения кремния. Они образуются при реакции алкоксильного соединения кремния со спиртовым производным третичного амина:



В качестве R в состав молекулы могут входить различные углеводородные и более сложные радикалы. Структурная формула силатранов показывает, что атом кремния в этих веществах пятикоординатный:

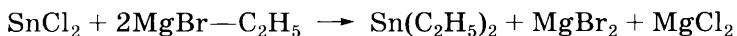


Кремний образует также циклические соединения, в которых кроме связей кремния с углеродом могут присутствовать также связи с атомами кислорода и азота. Представим их в виде графических формул:

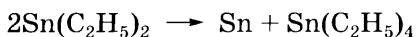


Кислородсодержащее вещество I плавится при 17,5 °С. В воде не растворяется. Азотсодержащее вещество II плавится при 97 °С.

Среди химических элементов четвертой группы только олово образует достаточно устойчивые органические соединения в степенях окисления +2 и +4. Хлорид олова(II) при реакции с магнийбромэтилом образует диэтилолово:



Это вещество — желтоватая жидкость, кипящая при 150 °С с одновременно протекающим диспропорционированием олова:

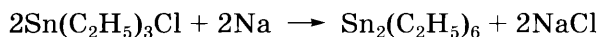


Органические соединения олова(IV) более устойчивы. Тетраэтилолово кипит при 175 °С без разложения. Получаются они аналогично алкильным соединениям других металлов.

**Задание 8.4.**

Напишите реакцию образования  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ , взяв за исходное вещество  $\text{SnCl}_4$ .

Известны также диоловянные производные со связями Sn—Sn:



Перейдем к химическим элементам 5-й группы таблицы Менделеева. В этой группе особенно важен фосфор и как биогенный элемент, и как заглавный элемент фосфорорганических соединений. В химии жизни фосфаты в виде солей и в виде эфиров выполняют четко определенные функции. Являясь составной частью нуклеотидов в клетках и минеральным компонентом костных тканей, они также участвуют в передаче энергии Гиббса во всех процессах, связанных с движением.

**Задание 8.5.**

Вспомните определение элементарорганических и металлоорганических соединений. Являются ли фосфаты элементарорганическими соединениями?

Фосфорорганические вещества (ФОВ) в нормальных биохимических процессах не участвуют. Чаще всего они оказываются сильно ядовитыми веществами, и именно этим пунктом характеристики ФОВ определяется их особое практическое значение. Они используются как сельскохозяйственные и бытовые ядохимикаты.

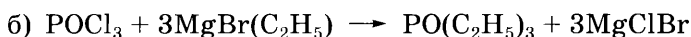
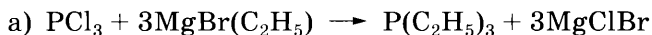
В элементарорганических соединениях фосфор и следующий за ним в группе мышьяк проявляют много общего. Реакции, характерные для ФОВ, обычно возможны и для соединений мышьяка. У сурьмы и висмута металлоорганических соединений известно меньше и устойчивость их ниже.

Для получения ФОВ разработаны разные методы. Самый обычный метод основан на применении реактивов Гриньяра.

**Пример 8.1.**

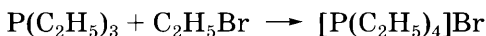
Напишите реакции с избытком магнийбромэтила: а) хлорида фосфора(III); б) оксохлорида фосфора(V). Назовите продукты.

*Решение.*



Названия алкильных соединений фосфора производятся от водородного соединения — фосфина  $\text{PH}_3$ . Продукт первой реакции — триэтилфосфин. Продукт второй реакции — триэтилфосфорил (от названия группы  $\text{>P=O}$  — фосфорил). Ионные продукты реакции  $\text{MgCl}_2$  и  $\text{MgBr}_2$  условно записаны как смешанная соль.

Низшие триалкилфосфины воспламеняются на воздухе. В воде они нерастворимы, но растворяются в разных органических растворителях — бензоле, эфире и др. С галогеналканами они образуют соли фосфония, аналогичные солям аммония:



Триалкилфосфины могут входить в качестве лигандов в состав комплексных соединений со всеми металлами *d*-блока таблицы Менделеева. Фосфины стабилизируют низшие степени окисления металлов и похожи в этом отношении на оксид углерода(II). Примером такого соединения является  $[\text{Ni}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_4]$ .

Существенное отличие фосфинов от аминов состоит в том, что свободная электронная пара фосфора имеет преимущественно *s*-характер и слабее вытянута в направлении центрального атома. Из-за этого связь с металлом оказывается слабее. У фосфора, в отличие от азота, на внешнем энергетическом уровне имеются свободные *d*-орбитали, что делает возможным перенос электронной пары от центрального атома металла к фосфору. Эту разновидность связи называют дативной связью. Это как бы обратная донорно-акцепторная связь, т. е. происходит перенос электронной пары не от лиганда к центральному атому, а от центрального атома к лиганду ( $\text{Me} \rightarrow \text{L}$ ). Такой перенос электронной плотности может стабилизировать нулевую степень окисления центрального атома.

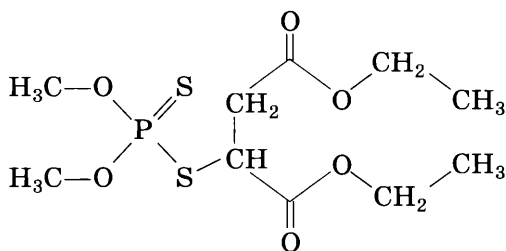
Алкильные и арильные соединения фосфора используются в каталитических процессах. Например, фосфорная кислота, которая может образовываться на поверхности катализатора и снижать его активность, удаляется в присутствии незначительного количества алкилфосфина.

Органические соединения фосфора производятся не только от водородного соединения  $\text{PH}_3$ , но и от фосфорных кислот:

$\text{PH}_3$	$\text{HPO}(\text{OH})_2$	$\text{H}_2\text{PO}(\text{OH})$
фосфин	фосфоновая кислота	фосфиновая кислота
$\text{PH}_2\text{R}, \text{PHR}_2, \text{PR}_3$	$\text{RPO}(\text{OH})_2$	$\text{RHPO}(\text{OH}), \text{R}_2\text{PO}(\text{OH})$
фосфины	алкил- (арил-) фосфонаты	алкил- (арил-) фосфинаты

Применяемые на практике ядохимикаты являются преимущественно производными фосфорных кислот. Эти химикаты должны удовлетворять длинному перечню условий, среди которых можно отметить максимально возможную безопасность для человека, избирательность действия в отношении разных видов вредителей, время распада в естественных условиях и др. В поисках химикатов, удовлетворяющих этим условиям, было синтезировано и испытано огромное количество разных веществ. Лишь немногие из них были допущены к применению. Основным фактором ядовитости ФОВ является угнетение действия фермента холинэстеразы.

Остановимся на одном из таких веществ — *карбофосе*, применяемом для уничтожения разных видов насекомых. Рассмотрим его с точки зрения химического строения. Карбофос имеет и другое название *малатион*, в котором угадывается некое отношение вещества к малатам (производным яблочной кислоты). Химическая формула вещества —  $C_{10}H_{19}O_6S_2P$ . Оно плавится при  $1,4^\circ C$ , а выше  $150^\circ C$  начинает разлагаться; мало растворимо в воде, но хорошо растворяется в спирте, эфире, бензоле. Вещество имеет следующую структурную формулу:

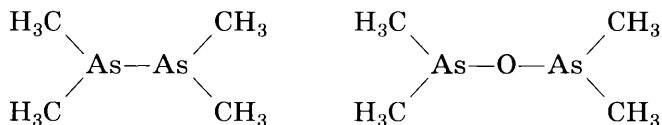


Внимательно рассмотрим эту формулу. В центре в левой части находится атом фосфора, связанный с двумя атомами кислорода и двумя атомами серы. Это остаток дитиофосфорной кислоты в составе диметилового эфира. В правой части молекулы показана изогнутая цепочка из четырех атомов углерода, заканчивающаяся карбоксильными группами. Обе эти группы присутствуют в виде этиловых эфиров. Вся эта часть молекулы в целом представляет собой эфир тиояблочной кистоты, т. е. является тиомалатом, что и отражено в названии. Таким образом, в молекуле карбофоса имеются остатки дитиофосфорной и тиояблочной кислот, объединенные через атом серы. Это вещество удовлетворяет ряду требований, предъявляемых к инсектицидам, и получило широкое применение.

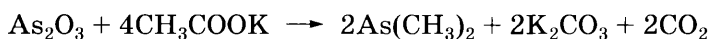
Можно обратить внимание на то, что, несмотря на свою признанную принадлежность к ФОВ, карбофос не содержит химических связей между атомами фосфора и углерода. Химически правильнее было бы считать карбофос сераорганическим соединением, так как в нем действительно есть химическая связь  $C-S$ . Различные высокотоксические вещества производятся от метилфосфоновой кислоты

$\text{CH}_3\text{PO}(\text{OH})_2$ . Эта кислота является настоящим фосфорорганическим соединением.

Большое число элементарорганических соединений известно для мышьяка. Эти соединения в основном являются аналогами фосфорорганических соединений. Следует отметить, что первыми элементарорганическими соединениями, известными науке, были как раз соединения мышьяка — тетраметилдиарсин и его окисленное производное:



Тетраэтилдиарсин был получен в 1760 г. директором Севрской фарфоровой фабрики К. Л. Гассикуром. Он нагревал оксид мышьяка с ацетатом калия и наблюдал образование отвратительно пахнущей жидкости. Состав этой жидкости соответствовал формуле  $\text{As}(\text{CH}_3)_2$ :



Жидкость была названа «какодил» (от греч. *κῆκος* — дурной). В дальнейшем оказалось, что этот продукт реакции имеет двойную формулу  $\text{As}_2(\text{CH}_3)_4$ , поэтому какодилом принято называть радикал  $\text{As}(\text{CH}_3)_2$ .

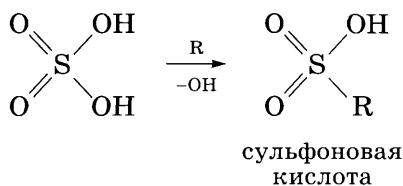
Обратимся к элементам группы 6 таблицы Менделеева. В этой группе сера могла бы оказаться в числе элементов, образующих элементарорганические соединения, если бы она не была биогенным макроэлементом. Фактически она давно заняла место в стандартном наборе элементов органической химии. Отметим все же некоторые особенности химического поведения серы, сближающие ее с рассмотренным выше фосфором.

Сера в обычных условиях образует четное число химических связей — две, четыре и шесть. Соединения двухвалентной серы производятся от основного состояния атома. Соединения серы(II) с неметаллами носят преимущественно ковалентный, слабо полярный характер. Простейшим соединением является сероводород  $\text{H}_2\text{S}$ , дающий замещенные производные, в том числе и органические. При замещении одного атома водорода получают гидросульфиды  $\text{RSH}$ , которые принято рассматривать как аналоги спиртов и называть тионолами, а также меркаптанами. Например, аналог этанола  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$  называется этантиолом. Если в сероводороде замещены оба атома водорода, то получают органические сульфиды, которые в органической химии обобщенно называют тиоэфирами. Соединение  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SC}_2\text{H}_5$  имеет название «этилтиоэтан».

Четырех- и шестивалентные состояния серы производятся от возбужденных состояний атома. Эти состояния стабилизируются

связями с кислородом. Поэтому органические производные формально являются замещенными производными оксидов и кислородных кислот серы. При замещении атома кислорода в оксиде серы(IV) на два радикала получают диалкилсульфоксиды. Например, диметилсульфоксид  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$  представляет собой вещество с  $t_{\text{пл}} = 17,9^\circ\text{C}$ , которое химики часто используют в качестве растворителя.

Теперь рассмотрим продукты замещения одной гидроксигруппы на органический радикал в серной кислоте. Получаются сульфоновые кислоты, аналогичные фосфоновым кислотам:

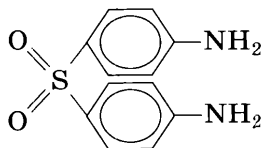


При замещении двух групп OH в серной кислоте или одного атома кислорода в серном ангидриде получают сульфоны  $\text{R}_2\text{SO}_2$ . На практике сульфоновые кислоты и сульфоны получают исходя из хлорпроизводных серы и реактивов Гриньяра.

### Задание 8.6.

Напишите уравнение реакции хлористого сульфурита  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  с избытком магнийбромэтила.

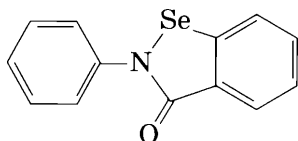
Следует учитывать, что в элементарорганических соединениях могут содержаться не только алкилы, но и разнообразные функциональные производные алкилов. Среди таких соединений обнаруживаются вещества, проявляющие то или иное лечебное действие. На основе сульфонов создано много лекарственных средств, называемых часто сульфамидными препаратами. Например, сульфон 4,4'-диаминодифенилсульфон



оказался эффективным средством для лечения проказы и туберкулеза.

Следующим после серы элементом в группе 6 является селен, близкий к сере по проявляемым валентностям и другим характеристикам. Органические соединения селена интенсивно изучаются, но пока селен не конкурирует с серой по лекарственному использова-

нию. Перспективным гетероциклическим соединением для профилактики онкологических заболеваний оказался эбселен:



### 8.3. Органические соединения металлов *d*-блока таблицы Менделеева

Металлоорганические соединения образуют все элементы-металлы, включая и металлы *d*-блока. Эти металлы, как и *p*-элементы, образуют соединения с алкилами и арилами. Кроме того, для элементов *d*-блока характерно образование соединений с карбонильной группой CO. Эти соединения тоже рассматриваются как металлоорганические, хотя и состоят из компонентов, не являющихся органическими соединениями. Существуют также смешанные соединения, содержащие алкилы (арилы) и карбонил. Например, у хрома известны вещества, содержащие карбонил и фенил:  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ,  $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_4(\text{CO})_2$  и  $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{CO})_4$ . Можно отметить, что карбонилы и смешанные карбонилы являются одновременно металлоорганическими и координационными соединениями.

Особенно устойчивыми металлоорганическими соединениями *d*-элементов являются те, у которых число валентных электронов, окружающих центральный атом, равно 18. Эта закономерность называется *правилом Сиджвика*.

#### Пример 8.2.

Выполняется ли в случае гексакарбонила хрома  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  правило Сиджвика?

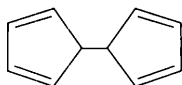
*Решение.* Атом хрома имеет 6 валентных электронов ( $4s^23d^4$ ) и 6 электронных пар передают хрому лиганды CO. Найдем общее число валентных электронов вокруг атома хрома:

$$6 + 2 \cdot 6 = 18.$$

Таким образом, гексакарбонилхром(0) удовлетворяет правилу Сиджвика.

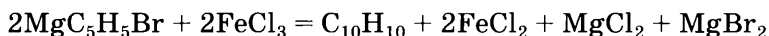
Одним из весьма заметных событий в химии XX в. оказалось открытие обширной группы веществ, названных металлоценами.

В 1951 г. Т. Кили и П. Посон проводили реакцию между реактивом Гриньяра  $\text{MgC}_5\text{H}_5\text{Br}$  (радикал  $\text{C}_5\text{H}_5$  — циклопентадиенил) и хлоридом железа(III), рассчитывая окислить радикал и получить углеводород  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}$

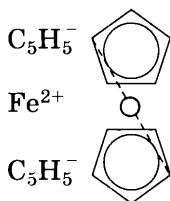


дициклопентадиен

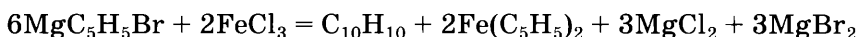
по реакции



Вместо этого образовалось желто-оранжевое вещество, содержащее, как показал анализ, железо. Приблизительно через год была установлена структура этого вещества. Оно представляет собой соединение атома железа(II) с двумя кольцами циклопентадиенил-аниона  $\text{C}_5\text{H}_5^-$ , отвечая формуле  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ . В молекуле этого вещества атом железа заключен между двумя кольцами  $\text{C}_5\text{H}_5^-$ , расположенными параллельно одно другому:

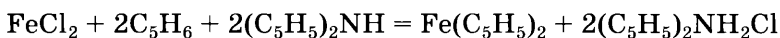
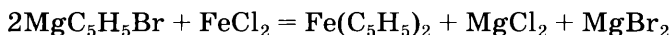


Реакция отчасти пошла так, как предполагали экспериментаторы, но дала дополнительно совершенно неожиданный продукт:



Известный американский химик-органик Р. Б. Вудворд предложил для полученного непредсказуемого вещества название *ферроцен*. Это оранжевое кристаллическое вещество плавится при  $173^\circ\text{C}$  и кипит при  $249^\circ\text{C}$ , что свидетельствует о его высокой устойчивости.

Для получения ферроцена применяются реакции с хлоридом двухвалентного железа:



В ферроцене атом железа связан делокализованными связями со всей  $\pi$ -электронной системой циклопентадиенила. В каждом кольце находится шесть  $\pi$ -электронов, и шесть электронов имеет ион железа. Таким образом, выполняется правило Сиджвика. Вместе с тем кольца имеют ароматический набор электронов:

$$6 = 4n + 2, \text{ где } n = 1.$$

Следовательно, ферроцен является ароматическим соединением. Он вступает в реакции электрофильного замещения и дает много замещенных производных.

Аналогичные по структуре соединения образуют и большинство других элементов *d*-блока. Эти соединения напоминают разрезанную булочку с вложенным внутрь ломтиком сыра, т. е. сэндвич. Всю совокупность таких соединений называют *сэндвичевыми*, а также металлоценами.

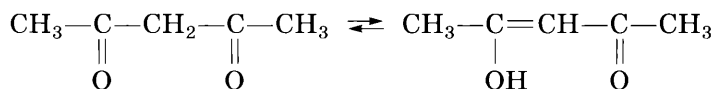
Возьмем еще один пример сэндвичевого соединения. Атом хрома в нулевой степени окисления может присоединить две молекулы бензола, образуя дибензолхром(0)  $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ . Это термически устойчивое вещество, плавящееся при 285 °С. Разложение на бензол и хром начинается при 300 °С. Легко подсчитать, что по числу электронов дибензолхром удовлетворяет правилу Сиджвика, и поэтому его устойчивость является предсказуемой.

### Задание 8.7.

Подсчитайте число валентных электронов, окружающих атом хрома в дибензолхроме(0).

Металлоцены и, главным образом, их замещенные производные нашли применение в разных областях производства — от каталитических процессов до лекарственных средств. В частности, ферроцен используется как присадка к моторному топливу для устранения детонации при работе двигателей, полностью вытеснив ядовитый тетраэтилсвинец.

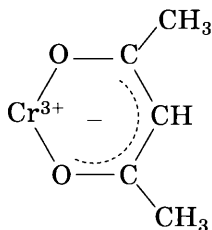
В заключение остановимся на группе комплексных соединений металлов с  $\beta$ -дикетонами, простейшим из которых является пентандион-2,4. Это вещество называют обычно ацетилацетоном (сокр. асас), так как его можно представить как сочетание ацетила с остатком ацетона. Дикетоны могут переходить в енольные таутомеры:



Комплексы с металлами они образуют в енольной форме, замещая атом водорода в спиртовой группе.

Комплексы металлов с органическими лигандами не рассматриваются в качестве металлоорганических соединений, если атом металла в них связан через атомы кислорода, азота, серы и др., но не через атом углерода. В ацетилацетонатных комплексах связи с металлом образуются через атомы кислорода. Возьмем пример комплекса  $\text{Cr}(\text{III})$  с координационным числом 6, т. е.  $\text{Cr}(\text{асас})_3$ . Присоединяясь к иону металла через атомы кислорода, лиганды образуют

циклы. Ниже показано строение одного из трех ацетилацетонатных циклов в молекуле ацетилацетоната хрома(+3),  $\text{Cr}(\text{C}_5\text{O}_2\text{H}_7)_3$ :



Неожиданным свойством такого цикла оказалась легкость электрофильного замещения единственного атома водорода при атоме углерода в составе цикла. Он может замещаться на галоген и другие атомы и группы, как в бензоле. Таким образом, цикл в комплексах  $\beta$ -дикетонатов оказался ароматическим. В образовании ароматического комплекта из шести электронов участвуют четыре электрона  $\pi$ -связей и два электрона хрома на  $3d$ -орбитали. Совместное участие электронов углерода и хрома в образовании ароматической системы электронов позволяет считать этот комплекс хрома и комплексы других металлов с  $\beta$ -дикетонами металлоорганическими соединениями.

### Задачи и вопросы

1. Образует ли натрий со смесью углеводородов металлоорганические соединения?
2. Образует ли литий со спиртами металлоорганические соединения?
3. Напишите уравнения возможных реакций натрия: а) с метилэтиловым эфиром; б) с пропанолом-1; в) с хлорэтаном.
4. Напишите уравнения гидролиза этилата натрия и этилнатрия.
5. Напишите уравнения последовательных реакций безводного хлорида алюминия с магнибромэтилом.
6. Из веществ с формулой  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$  выберите такой изомер, из которого можно получить 3-метилпентанол-3 с использованием магниийодметила. Напишите уравнение реакции.
7. Напишите уравнение реакции 1-бромбутана с литием в углеводородном растворителе.
8. Какая масса натрия, взятого в избытке, может вступить в реакцию с 1,3-дибромпропаном?
9. Смесью бромэтана и бромпропана массой 60,1 г может прореагировать с 23 г натрия. Вычислите массовые доли бромалканов в смеси.
10. Смесью йодэтана, йодбутана и циклопропана массой 189 г без остатка прореагировала с 13,8 г натрия. Масса органического продукта с наименьшим числом атомов в молекуле составила 31,2 г. Рассчитайте массовые доли веществ в исходной смеси.

# ПРИЛОЖЕНИЯ

## Приложение 1. Основные понятия химии

**Абсорбция** — поглощение газообразного вещества в объеме жидкости.

**Агрегатные состояния** — состояния вещества, различающиеся характером взаимного движения и взаимодействия структурных единиц. Результатом является существование твердого, жидкого и газового агрегатных состояний. Рассматривается также как особое агрегатное состояние плазмы — ионизированный газ.

**Адиабатический процесс** — процесс, идущий без передачи теплоты.

**Адсорбент** — вещество, на поверхности которого удерживаются молекулы газа, жидкости, а также ионы.

**Адсорбция** — удержание вещества на твердой поверхности, а также изменение концентрации растворенного вещества в поверхностном слое жидкости.

**Азеотроп, азеотропная смесь** — смесь двух или нескольких жидкостей, не изменяющая при перегонке свой состав, т. е. дающая при кипении пар такого же количественного состава, как сама жидкость.

**Анализ химический** — система методов определения качественного и количественного состава любых природных и искусственных объектов: минералов, биологических организмов, новых химических веществ. Особое значение имеет определение примесей в воде, воздухе, пищевых продуктах, промышленной продукции.

**Аномеры** — изомеры, появляющиеся в результате двух вариантов поворота атома углерода с заместителями при замыкании цикла.

**Ароматизация нефти** — переработка нефтяных продуктов, ведущая к повышению содержания ароматических углеводородов с целью повышения октанового числа.

**Ароматичность** — возникновение в циклических соединениях особого комплекта из  $4n + 2$   $\pi$ -электронов (где  $n$  — натуральное число), придающего соединению повышенную устойчивость и обеспечивающего предпочтительное протекание реакций замещения вместо реакций присоединения.

**Атомная единица массы** — а. е. м. (1 Да — дальтон) определяется как  $1/12$  часть массы атома углерода-12 ( $^{12}_6\text{C}$ ). Для перевода в граммы используется коэффициент  $1,66053904 \cdot 10^{-24} \text{ г} \cdot \text{Да}^{-1}$ .

**Ацил** — остаток кислоты без гидроксигруппы;  $\text{RCOOH}$  — кислота,  $\text{RCO}$  — ацил той же кислоты.

**Биосфера** — все сферы Земли (атмосфера, гидросфера, почва), в которых обитают живые существа.

**Биота** — совокупность всех живых организмов Земли или ее отдельных зон, а в случае открытия — и других тел Вселенной.

**Вещество** — 1. Любые частицы и образуемые ими объекты, имеющие массу покоя. 2. В химии вещество — твердое, жидкое или газообразное тело с постоянным составом и свойствами, являющееся материалом изделия или не имеющее определенной формы (мелкие кристаллы, порошок, слиток, жидкость, газ).

**Витамины** — органические вещества различной природы, необходимые для нормального протекания биохимических и физиологических процессов и не синтезируемые в организме человека (или другого вида).

**Вицинальный** — соседний (обычно подразумеваются два заместителя, связанные с двумя соседними атомами в углеродной цепи).

**Гель** — коллоидная система с устойчивым взаимодействием между частицами дисперсной фазы; имеет консистенцию студня.

**Гемин** — вещество, темно-бурые кристаллы, образующиеся при действии соляной кислоты на гемоглобин.

**Гетероатом** — атом химического элемента, кроме углерода и водорода, в составе молекулы органического вещества.

**Гибридизация орбиталей** — преобразование атомных орбиталей, в результате которого из нескольких орбиталей разных подуровней (*s*-, *p*-, *d*-) получается такое же число одинаковых орбиталей промежуточного типа.

**Гидрирование** — присоединение водорода к органическому веществу.

**Гидрогенолиз** — взаимодействие с водородом, сопровождающееся разрывом связей С—С или С—Х (где Х — атомы других элементов).

**Гидроксигруппа, или гидроксильная группа** — функциональная группа с химической формулой —ОН, состоящая из одного атома кислорода, ковалентно связанного с одним атомом водорода.

**Гидролиз** — разложение вещества водой; возможен частичный (обратимый) и полный гидролиз.

**Гликозиды** — вещества, в которых атом водорода при гидроксильной группе при атоме С<sup>1</sup> в углеводе замещен разными группами, чаще всего через атомы О, N и S.

**Гликолиз** — анаэробное расщепление глюкозы до молочной кислоты с сопряженным образованием АТФ (АТФ — нуклеозидтрифосфат, играющий основную роль в обмене энергии в клетках живых организмов).

**Гомологи** — вещества гомологического ряда, различающиеся между собой числом групп —СН<sub>2</sub>— в цепи при одинаковых по природе и числу функциональных группах.

**Десмотропия** — то же, что таутомерия.

**Диастереоизомерия** — пространственная изомерия, при которой изомеры не являются энантиомерами.

**Диполь** — молекула, имеющая положительный и отрицательный полюса.

**Дипольный момент** — количественная характеристика диполя, произведение заряда полюса на расстояние между полюсами.

**Диссоциация** — распад молекулы на две или более частицы; электролитическая диссоциация — распад молекулы на ионы.

**Диффузия** — самопроизвольное перемещение атомов, молекул, ионов и других свободных частиц в направлении понижения их концентрации.

**Заместитель** — атом или группа атомов, присоединенный в органическом соединении к атому углерода вместо атома водорода.

**Изомерия** — явление существования изомеров; бывает

- **пространственной** — разное расположение атомов в пространстве при одинаковых связях между ними;
- **структурной** — разный порядок соединения атомов и расположения кратных связей.

**Изомеры** — вещества одинакового химического состава, но с разным строением молекул.

**Изоморфизм** — явление образования разными веществами кристаллических структур, близких по параметрам. Изоморфные вещества могут образовывать смешанные кристаллы.

**Изотопы** — разновидности атомов химического элемента, имеющие одинаковый атомный номер, но разные массовые числа, различающиеся числом нейтронов в ядре.

**Изoeлектрическая точка** — кислотность среды (рН) раствора или коллоидной системы, при котором суммарный электрический заряд молекулы, макромолекулы или другой частицы равен нулю.

**Интермедиат** — промежуточное вещество в химической реакции.

**Йодное число** — характеристика ненасыщенности органического продукта (жиров и др.), выражаемая массой йода в граммах, присоединяющегося к 100 г соответствующего продукта.

**Катализатор** — вещество, ускоряющее химическую реакцию и при этом не расходующееся.

**Катализатор гетерогенный** — твердый материал, на поверхности которого протекает химическая реакция со значительно увеличенной скоростью.

**Катенаны** — циклические органические соединения, состоящие из двух и более циклов, продетых один в другой наподобие звеньев цепи. Катенановые структуры найдены среди природных нуклеиновых кислот.

**Классы сложных веществ** — группы сложных веществ в зависимости от их состава и свойств. Обычно выделяют четыре класса сложных веществ: оксиды, основания, кислоты и соли, хотя эта классификация признается несовершенной, так как существуют сложные вещества (например, углеводороды), не соответствующие ни одному из классов.

**Клатраты (соединения включения)** — вещества, в структуре которых посторонние атомы или молекулы заполняют подходящие по размеру пустоты.

**Клетчатка** — углеводный компонент растительной массы, не расщепляемый в пищеварительной системе человека, но расщепляемый микрофлорой травоядных; образована разными моносахаридами.

**Количество вещества** — мера числа структурных единиц, определяемая формулой  $n = N/N_A$ , где  $N$  — число структурных единиц в некоторой порции вещества,  $N_A$  — постоянная Авогадро.

**Коллоид** — система, состоящая из сплошной фазы (среды) и распределенной в ней дисперсной (мелкораздробленной) фазы.

**Концентрация** — относительное содержание вещества в растворе, выраженное через разнородные единицы: масса/объем, количество вещества/объем, количество вещества/масса и пр.; используют выражения

- **массовой концентрации** — отношение массы вещества к объему раствора; обычно измеряется в г/л;

- **моляльной концентрации** — отношение количества вещества в растворе к массе растворителя, выраженной в кг; единица измерения — моль/кг;
- **молярной концентрации** — отношение количества вещества в растворе к объему раствора; единица измерения — моль/л.

**Коферменты** — органические вещества, необходимые для поддержания активности ферментов.

**Кристаллическая решетка** — 1. Внутренняя структура кристалла, порядок взаимного расположения атомов, ионов или молекул. 2. Математическое понятие, подразумевающее упорядоченную систему точек в пространстве.

**Кристаллическая структура** — распределение структурных единиц вещества в пространстве согласно некоторой кристаллической решетке; различают

- **ионную** — образована чередующимися ионами;
- **каркасную (атомную)** — образована ковалентно связанными атомами;
- **металлическую** — образована атомами металлов с делокализованными валентными электронами;
- **молекулярную** — образована молекулами вещества.

**Лактамы** — внутренние циклические амиды аминокислот, содержащие в кольце группу  $-\text{CO}-\text{NH}-$ .

**Лактоны** — внутренние циклические сложные эфиры гидроксикислот, содержащие в кольце группу  $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ .

**Ламель, ламели** — тонкие пластины в макро- и микробиообъектах.

**Летучесть** — 1. Относительная легкость перехода вещества в газообразное состояние. Чем ниже температура кипения вещества, тем выше его летучесть. 2. Термодинамическая характеристика реального вещества к переходу в газообразное состояние в сложных системах.

**Лиганды** — ионы и молекулы, присоединенные к центральному атому в комплексном соединении.

**Липиды** — разнообразная по составу группа биологических веществ, характеризующаяся растворимостью в неполярных растворителях.

**Макромолекулы** — полимерные молекулы с молекулярной массой порядка 10 000 Да и больше (с числом мономерных звеньев ~1000).

**Металлоорганические соединения** — соединения металлов с органическими веществами, в которых атомы металлов связаны с атомами углерода.

**Мицелла** — частица дисперсной фазы в коллоидной системе.

**Молекулярные орбитали (МО)** — волновые функции связывающих электронов в молекуле; электронная плотность МО имеет определенное графическое представление.

**Моль** — количество вещества, в котором содержится определенное количество частиц (молекул, атомов, ионов), равное постоянной Авогадро  $N_A$ .

**Мономер** — вещество, состоящее из небольших молекул, способных образовывать полимер.

**Нуклеофил** — частица, имеющая валентную электронную пару, которую она может передавать другой частице.

**Нуклид** — вид атомов с одинаковым зарядом ядра и числом нейтронов.

**Оксигенация** — уровень насыщенности или сатурации гемоглобина крови кислородом.

**Олигомер** — вещество, состоящее из молекул, с небольшим числом мономерных звеньев.

**Омыление** — гидролиз сложных эфиров, процесс превращения сложных эфиров жирных кислот в соли (мыла) и спирты под действием растворов щелочей.

**Орбиталь** — область пространства вокруг ядра атома, в которой с наибольшей вероятностью может находиться электрон.

**Пептиды** — продукты поликонденсации  $\alpha$ -аминокислот. Пептиды, содержащие более 10 остатков аминокислот, называются **полипептидами**, природные полипептиды называются **белками**.

**Пестициды** — химические средства борьбы с вредоносными или нежелательными микроорганизмами, растениями и животными (инсектициды, гербициды, репелленты и т. д.).

**Поверхностное натяжение** — межмолекулярная сила, термодинамическая характеристика поверхности раздела двух находящихся в равновесии фаз (обычно газ–жидкость).

**Полимеризация** — реакция соединения молекул низкомолекулярного вещества (мономера) в цепочку полимера.

**Полимеры** — вещества, состоящие из мономерных звеньев, соединенных в длинные макромолекулы химическими связями.

**Принцип Паули** — закон физики, согласно которому все электроны в атоме находятся в разных состояниях (отличаются один от другого значением хотя бы одного квантового числа).

**Процесс химический** — превращение одного или нескольких исходных веществ (реагентов) в другие вещества (продукты), при котором ядра атомов не меняются. При этом происходит перераспределение электронов и ядер образуются новые химические вещества.

**Радикал** — 1. Характерная часть молекулы, которая может находиться в составе разных молекул. 2. Атом или молекула, называемые свободными радикалами, имеющие неспаренный электрон, и, как правило, проявляющие высокую химическую активность.

**Раствор** — гомогенная система (чаще всего жидкая), состоящая из двух и более компонентов.

**Растворимость** — способность вещества растворяться (распределяться в массе) в том или ином веществе, выступающем как растворитель. Количественной мерой растворимости является концентрация насыщенного раствора; в справочниках обычно приводится масса вещества, образующая насыщенный раствор в 100 г воды.

**Растворитель** — преобладающий по количеству компонент раствора, находящийся в том же агрегатном состоянии, как и сам раствор.

**Рацемат** — смесь равных количеств двух энантиомеров.

**Реагент** — 1. Исходное вещество в химической реакции. 2. Неорганическое вещество в реакции с органическим веществом. 3. Вещество для открытия определенного компонента смеси; его часто называют реактивом.

**Реактант** — любое вещество в уравнении химической реакции.

**Сахара** — то же, что углеводы.

**Синтетический продукт** — вещество, полученное путем химического синтеза.

**Смесь** — система, состоящая из нескольких веществ.

**Спин** — мера собственного вращательного момента частицы, который ей присущ независимо от орбитального движения.

**Стандартное состояние** — устойчивая форма вещества при стандартных условиях; для

- **индивидуального вещества** — температура 298,15 К (25 °С), давление 101,3 кПа (1 атм);
- **раствора** — температура 298,15 К (25 °С), концентрации всех растворенных веществ 1 моль/л;
- **смеси газов** — температура 298,15 К (25 °С), парциальное давление каждого газа 101,3 кПа.

**Старшинство групп** — условный ряд атомов и атомных групп как заместителей в органических веществах, необходимый для составления систематических названий веществ.

**Стационарное состояние** — постоянство существенных характеристик открытой системы при наличии потоков компонентов и теплоты, входящих и покидающих систему.

**Структурная единица вещества** — минимальное число атомов, представленное химической формулой этого вещества. Для веществ с молекулярной структурой — это молекула; для веществ с каркасными (атомными) и ионными структурами — это комплект атомов, повторяющий формулу вещества и поэтому называемый формульной единицей; для формульной единицы предложен также краткий термин **толика**.

**Субстанция** — 1. Нечто существующее само по себе, не зависящее от чего-то другого. 2. Вещество, являющееся действующим началом лекарственного средства.

**Субстрат** — 1. Органическое вещество, участвующее в химической реакции. 2. Основа, на которой происходят определенные процессы

**Таутомерия** — явление обратимого превращения одного изомера в другой и, как следствие, одновременного существования обеих форм в равновесии.

**Толика** — термин, предложенный взамен «формульная единица вещества». В словаре русского языка **толика** (*устаревшее*) — малая часть чего-либо.

**Тройная точка** — определенные температура и давление, при которых находятся в равновесии три фазы вещества (твердая, жидкая и газообразная).

**Углеводы** — природные органические соединения, состоящие из молекул углерода и воды. В зависимости от химической структуры делятся на **простые** — моно- и дисахариды (состоят из одной или двух молекул сахара) и **сложные** — олиго- и полисахариды.

**Химикат** — продукт химического производства.

**Химическая реакция** — процесс превращения одного или нескольких веществ в другие вещества, в результате которого происходит перераспределение электронов и ядер; различают следующие виды реакций:

- **гетерофазные** — реакции, протекающие на поверхности раздела фаз;
- **гомофазные** — реакции, протекающие в объеме жидкости или газа;
- **горения** — экзотермические реакции, протекающие с возникновением пламени или при воздействии огня на реагенты;
- **замещения** — реакции, протекающие с заменой атома или группы атомов на другую частицу;
- **каталитические** — реакции, идущие при участии катализатора;

- **конденсации** — объединение нескольких одинаковых или разных молекул в одну;
- **нейтрализации** — реакция между кислотой и щелочью с образованием соли и воды;
- **необратимые** — реакции, идущие до полного исчерпания исходных веществ;
- **нуклеофильные** — реакции, в которых реагент является нуклеофилом;
- **обмена** — реакции, идущие между двумя веществами с обменом частями их структурных единиц;
- **обратимые** — реакции, допускающие возврат к начальному состоянию при изменении внешних условий (температуры, давления, концентрации и т. д.);
- **окисления–восстановления** — реакции, идущие с передачей электронов от одного вещества (восстановителя) к другому (окислителю);
- **переноса** — реакции, в которых происходит перенос атомов или электронов от одного реагента к другому;
- **поликонденсации** — реакции, продуктами которых являются полимер и небольшие молекулы (часто  $H_2O$ ), выделяющиеся при образовании связей между молекулами мономера;
- **полимеризации** — реакции, идущие как соединение большого числа малых молекул (мономеров) в макромолекулу (полимер);
- **радикальные** — реакции, идущие при участии и с промежуточным образованием свободных радикалов;
- **разложения** — реакции, в которых из одного реагента образуется несколько продуктов;
- **соединения** — реакции, в которых несколько реагентов превращаются в один продукт;
- **фотохимические** — реакции, идущие при поглощении энергии электромагнитного излучения;
- **цепные** — реакции, характеризующиеся повторяющимися и чередующимися элементарными превращениями, в которых и участвуют, и образуются активные частицы, поддерживающие ход реакции;
- **экзотермические** — реакции, идущие с выделением энергии;
- **электрофильные** — реакции, в которых реагент является электрофилом;
- **электрохимические** — реакции, идущие под действием электричества или генерирующие электрический ток;
- **эндотермические** — реакции, идущие с понижением температуры и поглощением теплоты.

**Фотохимия** — раздел химии, в котором исследуются превращения вещества под действием света или других видов электромагнитных излучений.

**Функциональная группа** — атом или группа атомов, определяющие химические свойства соединения, а также принадлежность его к определенному классу соединений.

**Химическая связь** — взаимодействие атомов, обуславливающее относительную устойчивость молекул и кристаллических структур; различают:

- **донорно-акцепторную связь** — образуется электронной парой, имеющейся у атома-донора;

- **ионную связь** — возникает при почти полной передаче электрона от менее электроотрицательного атома к более электроотрицательному;
- **ковалентную связь** — образуется парой электронов, по одному от каждого атома.

**Хиральные молекулы** — молекулы, существующие в двух формах, подобных правой и левой руке — одна молекула идентична зеркальному отражению другой.

**Цвиттер-ион** — молекула, несущая разделенные положительный и отрицательный заряды, например  $\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-$ .

**Щелочноземельные металлы** — элементы группы 2 таблицы Менделеева, кроме бериллия и магния (Ca, Sr, Ba и Ra).

**Щелочные металлы** — элементы группы 1 таблицы Менделеева, кроме водорода.

**Эвтектика** — смесь кристаллов двух веществ с минимальной для них температурой плавления; при плавлении эвтектики получается жидкость того же количественного состава.

**Электролиз** — реакции в растворах, идущие при прохождении электрического тока.

**Электролит** — 1. Жидкость с высокой электрической проводимостью, обусловленной присутствием ионов. 2. Вещество, диссоциирующее в растворе на ионы; электролитами являются соли, кислоты и основания.

**Электрофил** — частица, имеющая валентную орбиталь, доступную для акцептирования электронной пары нуклеофила.

**Электрофорез** — метод исследования коллоидных систем, основанный на перемещении коллоидных частиц в электрическом поле.

**Элементарорганические соединения** — органические вещества, в составе которых кроме углерода, водорода, азота, кислорода, серы, галогенов имеются и прочие неметаллы (B, Si, P).

**Энергия активации** (в химии) — высота барьера потенциальной энергии, отделяющего продукты реакции от реагентов; определяет значение константы скорости и ее зависимость от температуры.

**Энергия связи** — энергия, выделяющаяся при образовании или затрачиваемая на разрыв химической связи.

**Эпимеры** — диастереоизомеры, различающиеся конфигурацией лишь двух асимметрических центров.

## Приложение 2. Хронология важных открытий и идей в органической химии

**X в.** — Абу-Ар-Рази классифицировал вещества на землистые, растительные и животные.

**1280** — А. Вилланованский описал приготовление эфирных масел.

**1526** — Т. Парацельс получил кислую виннокалиевую соль.

**1546** — Г. Агрикола получил янтарную кислоту.

**1554** — Д. Кардан употребил термин «абсолютный алкоголь».

**1615** — Ф. Бартолетти выделил из молока молочный сахар.

- 1648 — И. Глаубер получил этилхлорид; приготовил уксусную кислоту.  
1648 — В. Кордус получил этиловый эфир.  
1661 — Р. Бойль получил ацетон сухой перегонкой ацетата калия.  
1670 — Д. Рей получил муравьиную кислоту.  
1671 — Э. Хагендорн получил бензойную кислоту.  
1672 — П. Сегнетт получил натриево-калиевую соль винной кислоты.  
1730 — О. Фробениус разработал способ получения диэтилового эфира.  
1745 — Я. Баккари получил клейковину — первый препарат белкового вещества.  
1747 — А. Маргграф получил кристаллический сахар из свеклы.  
1759 — Л. де Лаурагваис получил уксусноэтиловый эфир.  
1769 — К. Шееле получил виннокаменную кислоту.  
1773 — И. Руэлль выделил мочевины.  
1775 — Ж. Конади выделил холестерин из желчных камней.  
1776 — К. Шееле выделил мочевую кислоту из мочевых камней.  
1776 — А. Вольта описал свойства болотного газа (метана).  
1779 — К. Шееле получил глицерин.  
1780 — К. Шееле получил молочную кислоту.  
1782 — К. Шееле получил синильную кислоту и ацетальдегид. Ввел понятие «эфир».  
1784 — К. Шееле получил лимонную и щавелевую кислоты.  
1785 — К. Шееле получил яблочную кислоту.  
1786 — К. Шееле получил пирогалловую кислоту.  
1793 — Й. Эйдлер фон Жакен впервые употребил термин «белок».  
1793 — Т. Е. Ловиц получил хлоруксусную и дихлоруксусную кислоты.  
1799 — А. Фуркруа и Л. Воклен установили состав мочевины.  
1802 — Л. Пруст получил глюкозу из виноградного сока.  
1806 — Л. Воклен и П. Робике открыли первую аминокислоту аспарагин.  
1807 — Л. Тенар установил различие простых и сложных эфиров.  
1810 — У. Волластон открыл аминокислоту цистин.  
1811 — М. Шеврель начал систематическое исследование жиров.  
1815 — Ф. Штрмейер открыл йодкрахмальную реакцию.  
1817 — Ж. Каванту и П. Пельтье выделили хлорофилл из листьев растений.  
1819 — А. Гарден и В. Бранд открыли нафталин в каменноугольной смоле.  
1820 — А. Браконно выделил аминокислоты глицин и лейцин.  
1821 — Ф. Рунге выделил кофеин.  
1822 — Ж. Серюлла получил йодоформ.  
1822 — А. Юр обнаружил, что в состав каучука входят только углерод и водород.  
1823 — Ю. Либих и Ф. Велер открыли явление изомерии.  
1825 — М. Фарадей получил бензол.  
1826 — О. Унфердорбен получил анилин.  
1827 — Ж. Серюлла получил этилбромид — первое органическое соединение, содержащее бром.  
1828 — Ф. Велер получил мочевины изомеризацией цианата аммония.  
1830 — Ж. Дюма разработал способ определения содержания азота.  
1831 — Й. Берцелиус ввел термины «изомер» и «полимер».  
1831 — Э. Дэви и Й. Деберейнер получили уксусную кислоту с применением катализатора губчатой платины.

- 1831 — Ю. Либих и Э. Субейран получили хлороформ.
- 1832 — Ю. Либих и Ф. Велер выдвинули теорию радикалов для описания строения органических соединений.
- 1832 — Ж. Дюма и О. Лоран открыли антрацен в каменноугольной смоле.
- 1833 — А. Браконно получил тринитроцеллюлозу.
- 1833 — В. Цейзе получил этилмеркаптан — первый тиоспирт.
- 1833 — Ф. Розе открыл биуретовую реакцию на белок.
- 1834 — Ю. Либих провел синтез щавелевой кислоты.
- 1834 — Ж. Дюма открыл замещение водорода на хлор в органических веществах.
- 1834 — Э. Мичерлих получил нитробензол и бензолсульфокислоту.
- 1834 — Ж. Дюма и Э. Пелиго получили метилфторид.
- 1835 — А. Реньо получил винилхлорид.
- 1835 — Ю. Либих получил ацетальдегид и ввел термин «альдегид».
- 1836 — О. Лоран предложил классификацию органических соединений; открыл фталевую кислоту и ее ангидрид.
- 1836 — Э. Дэви получил ацетилен из карбида кальция.
- 1836 — Т. Пелуз установил состав глицерина.
- 1838 — Г. Мульдер выдвинул протеиновую теорию строения белков.
- 1838 — А. Реньо получил поливинилхлорид.
- 1838 — Р. Пириа получил салициловую кислоту.
- 1838 — Т. Пелуз получил нитроцеллюлозу.
- 1839 — Э. Симон провел реакцию радикальной полимеризации стирола.
- 1839 — Ж. Дюма и П. Пельтье показали, что жиры являются сложными эфирами глицерина и карбоновых кислот.
- 1840 — Т. Пелуз синтезировал камфору и установил ее связь с терпенами.
- 1841 — А. Гофман выделил из каменноугольной смолы анилин и хиолин.
- 1842 — Н. Н. Зинин разработал способ восстановления ароматических нитро-соединений до аминов.
- 1843 — Ш. Жерар ввел представление о гомологических рядах органических соединений.
- 1844 — К. Г. Шмидт ввел термин «углеводы».
- 1845 — Л. Мельзенс осуществил синтез метана.
- 1846 — Ю. Либих открыл аминокислоту тирозин.
- 1846 — А. Собrero получил нитроглицерин.
- 1847 — Ж. Дюма получил нитрилы.
- 1848 — Э. Франкленд получил пропионовую кислоту, открыв общий метод получения карбоновых кислот омылением нитрилов.
- 1849 — Э. Франкленд получил первые металлоорганические соединения: диметилцинк и диэтилцинк.
- 1849 — Ш. Вюрц открыл алифатические амины.
- 1850 — А. Штреккер впервые синтезировал аминокислоту аланин.
- 1850 — А. Гофман получил первичные, вторичные и третичные амины и четвертичное аммониевое соединение — тетраэтиламмония хлорид.
- 1853 — Ш. Жерар определил цель органической химии как получение органических веществ вне жизнедеятельности организма.
- 1854 — А. Кекуле получил тиоуксусную кислоту.
- 1856 — Ф. Горуф-Безанец открыл аминокислоту валин.
- 1857 — М. Бертло синтезировал пропан.

- 1858 — А. Купер выдвинул идею о С—С-связях в органических соединениях.
- 1859 — А. М. Бутлеров получил формальдегид.
- 1861 — А. М. Бутлеров разработал теорию строения органических соединений.
- 1861 — А. Кольбе синтезировал муравьиную кислоту.
- 1861 — А. Штреккер получил гуанидин.
- 1861 — А. П. Бородин разработал способы получения бромзамещенных жирных кислот и фторангидридов карбоновых кислот.
- 1862 — Ф. Велер получил карбид кальция и из него — ацетилен.
- 1862 — Ж. Каванту синтезировал бутадиен.
- 1862 — Э. Эрленмейер высказал идею о наличии в этилене двойной связи ( $C=C$ ), а в ацетилене тройной ( $C\equiv C$ ).
- 1862 — Э. Франкленд синтезировал бор- и литийорганические соединения.
- 1862 — Ш. Фридель получил вторичный спирт пропанол-2.
- 1862 — М. Бертло синтезировал муравьиную кислоту из воды и оксида углерода(II) каталитическим методом.
- 1862 — А. М. Бутлеров заложил основы представлений об таутомерии.
- 1863 — Ш. Фридель и Дж. Крафтс получили кремнийорганические соединения.
- 1863 — Й. Вислиценус получил молочную кислоту из пропионовой.
- 1864 — А. М. Бутлеров получил третичный бутанол и доказал его строение.
- 1864 — М. Бертло получил нафталин нагреванием метана в запаянной трубке.
- 1864 — Х. Шифф получил продукты конденсации альдегидов с оксимами (шиффовы основания).
- 1864 — А. Гофман получил дифениламин.
- 1865 — А. Кекуле предложил циклическую формулу бензола.
- 1866 — Г. Вертер выделил глутаминовую кислоту.
- 1866 — А. М. Бутлеров получил изобутан — первый алкан с разветвленной цепью.
- 1866 — М. Бертло получил бензол тримеризацией ацетилена.
- 1866 — А. Байер ввел в органический синтез метод восстановления цинковой пылью.
- 1867 — Ш. Вюрц синтезировал холин.
- 1868 — К. Шорлеммер сделал вывод, что все валентности атома углерода равноценны.
- 1869 — В. В. Марковников развил представления о взаимном влиянии атомов; сформулировал правила о направлении реакций замещения, отщепления, присоединения по двойной связи и изомеризации.
- 1869 — А. М. Зайцев получил бутанол-1.
- 1870 — В. Мейер установил строение салициловой кислоты.
- 1870 — Г. Лимприхт получил фуран.
- 1870 — Н. Н. Любавин высказал идею о преимущественно аминокислотном строении белков.
- 1870 — А. М. Зайцев разработал методы синтеза спиртов через цинкорганические соединения.
- 1872 — Ф. Мишер получил нуклеиновую кислоту.
- 1872 — А. Кекуле синтезировал трифенилметан и предложил строение молекулы бензола как цикла с тремя двойными связями.
- 1872 — А. П. Бородин и независимо Ш. Вюрц открыли альдольную конденсацию.

- 1872 — А. Н. Попов и К. Цинке сформулировали правило окисления гомологов бензола.
- 1872 — Э. Бауман получил поливинилхлорид.
- 1873 — Й. Ван дер Ваальс вывел уравнение состояния реальных газов.
- 1873 — И. Вислиценус показал, что молочные кислоты кислого молока и выделенные из мышечной ткани являются энантиомерами.
- 1873 — А. М. Бутлеров осуществил направленный синтез триметилуксусной кислоты.
- 1874 — Я. Вант-Гофф и А. Ле Бель заложили основы стереохимии и пришли к представлению о тетраэдрическом окружении атома углерода.
- 1876 — К. Реймер и И. Тиман получили ванилин и осуществили первый синтез этого природного душистого вещества.
- 1877 — П. Лук предложил индикатор щелочей фенолфталеин.
- 1877 — М. Дьюар синтезировал пиррол.
- 1877 — Ш. Фридель и Дж. Крафтс разработали метод алкилирования и ацилирования ароматических соединений в присутствии хлорида алюминия.
- 1878 — А. М. Зайцев и Е. Е. Вагнер открыли реакцию получения вторичных и третичных спиртов, имеющую универсальный характер.
- 1878 — А. М. Зайцев сформулировал правило отщепления галогеноводородов и воды от алкилгалогенидов и спиртов.
- 1878 — И. Вислиценус открыл виниловый эфир.
- 1878 — В. Кюне предложил название «энзимы» для разделения классов белковых катализаторов.
- 1879 — Г. Лунге открыл индикатор метиловый оранжевый.
- 1879 — К. Фальберг и А. Ремсен получили сахарин.
- 1879 — Г. Бушарда получил полиизопрен.
- 1879 — Э. Шульце и И. Барбиери открыли аминокислоту фенилаланин.
- 1880 — Х. Скрауп открыл реакцию образования хинолина и его производных.
- 1880 — Г. Кальбаум получил полиметилметакрилат.
- 1881 — А. Фрейнд синтезировал циклопропан.
- 1881 — А. Гофман открыл перегруппировку амидов кислот в первичные амины.
- 1881 — М. Г. Кучеров открыл реакцию гидратации алкинов.
- 1883 — В. В. Марковников ввел термин «нафтены» для нового класса органических соединений.
- 1883 — В. Мейер и Т. Зандмейер синтезировали тиофен.
- 1883 — Л. Кноэр синтезировал антипирин.
- 1884 — О. Валлах начал исследования терпенов.
- 1885 — Э. Шульце выделил первый глюкозид вернин.
- 1885 — У. Перкин мл. синтезировал замещенные циклопропана и циклобутана.
- 1886 — Э. Шульце и Э. Штайгер открыли аминокислоту аргинин.
- 1886 — Э. Бекман открыл перегруппировку оксимов в амиды кислот.
- 1886 — А. Байер открыл терефталевую кислоту.
- 1886 — Я. Горбачевский синтезировал креатинин.
- 1887 — К. Винклер синтезировал тетраэтилгерманий.
- 1887 — Э. Г. Фишер начал работу по синтезу сахаров.
- 1888 — А. Байер экспериментально доказал идентичность химических связей в бензоле.
- 1888 — М. И. Коновалов разработал метод нитрования углеводов разбавленным раствором азотной кислоты.

- 1888 — Е. Е. Вагнер разработал метод окисления алкенов 1%-м раствором азотной кислоты в щелочной среде.
- 1889 — Э. Дренкель выделил аминокислоту лизин.
- 1889 — Р. Альтман ввел термин «нуклеиновые кислоты».
- 1889 — Э. Бамбергер ввел термин «алициклические соединения».
- 1890 — Э. Г. Фишер разработал рациональные формулы, номенклатуру и классификацию углеводов. Синтезировал маннозу, глюкозу и фруктозу.
- 1890 — Р. Неймайстер выделил аминокислоту триптофан.
- 1891 — Ф. Лер синтезировал диметил- и диэтилмагний.
- 1892 — На Международном конгрессе химиков в Женеве принята номенклатура органических соединений.
- 1893 — К. Моро получил полиакрилонитрил.
- 1893 — Э. Г. Фишер разработал общий способ получения глюкозидов.
- 1893 — О. Хаммерстед выделил нуклеотид гуаниловую кислоту.
- 1894 — Э. Г. Фишер применил ферменты для синтеза химических соединений; ввел термин «асимметрический синтез».
- 1894 — А. Байер получил циклогексан.
- 1895 — С. Хедин открыл аминокислоту гистидин.
- 1895 — М. Делепин разработал метод получения первичных аминов.
- 1896 — П. Вальден открыл явление оптического обращения стереоизомеров (вальденовское обращение).
- 1896 — Э. Дрексель выделил аминокислоту дийодтирозин.
- 1897 — П. Сабатье и Ж. Сандеран осуществили жидкофазную гидрогенизацию этилена на никелевом катализаторе.
- 1897 — Г. Бертран ввел термин «кофермент».
- 1897 — М. Гомберг синтезировал тетрафенилметан.
- 1897 — В. Н. Ипатьев и Н. М. Витторф доказали строение изопрена.
- 1897 — Л. Мархлевский и М. Ненцкий установили химическое родство гемоглобина и хлорофилла.
- 1898 — Э. Г. Фишер синтезировал пурин.
- 1898 — Г. Лимприхт получил анестезин и новокаин.
- 1899 — И. Тиле ввел представления о парциальных валентностях и сопряженной системе двойных связей.
- 1899 — И. Л. Кондаков разработал способ получения симметричного диметилбутадиена.
- 1899 — Л. А. Чугаев разработал ксантогеновый метод превращения спиртов в углеводороды.
- 1900 — М. Гомберг получил первый органический свободный радикал трифенилметан.
- 1900 — В. Траубе разработал методы полного синтеза алкалоидов производных пурина (гуанина, теобромина, теофиллина, кофеина).
- 1900 — Н. М. Кижнер открыл алифатические диазосоединения.
- 1900 — Ф. Рашиг изобрел «кольца Рашига» для фракционной перегонки органических веществ в колонках, заполненных керамическими кольцами.
- 1900 — Н. И. Курсанов получил дициклогексил.
- 1901 — В. Гриньяр положил начало методам магниорганического синтеза.
- 1901 — Э. Г. Фишер предложил метод разделения и анализа аминокислот, приступил к синтезу полипептидов.

- 1901 — Э. Г. Фишер и Э. Фурно синтезировали дипептид глицил-глицин.
- 1901 — Ф. Тиле получил циклопентадиен.
- 1901 — Ф. Гопкинс и С. Коул открыли аминокислоту триптофан.
- 1901 — П. Сабатье предложил теорию гидрогенизационного катализа.
- 1901 — Ф. Киплинг ввел термин «силиконы».
- 1901 — Э. Г. Фишер открыл аминокислоты пролин и валин.
- 1901 — Н. Я. Демьянов открыл изомеризацию алициклических углеводов, ведущую к расширению циклов.
- 1902 — Г. Гаттиес получил озониды олефинов.
- 1902 — П. Сабатье и Ж. Сандеран получили метан из оксида углерода и водорода, используя никелевый катализатор.
- 1902 — Т. Курциус разработал метод получения полипептидов.
- 1902 — Э. Г. Фишер получил аминокислоту оксипролин.
- 1902 — Э. Эрленмейер синтезировал серин и цистеин.
- 1902 — К. Гарриес предложил способ озонирования каучука.
- 1903 — С. Серенсен предложил метод синтеза аминокислот и метод определения аминного азота.
- 1903 — А. Пикте синтезировал никотин.
- 1903 — Э. Г. Фишер разработал общий метод синтеза полипептидов.
- 1903 — Л. Буво и Г. Блан открыли реакцию получения первичных спиртов восстановлением сложных эфиров металлическим натрием в этиловом спирте.
- 1903 — В. Н. Ипатьев показал, что оксид алюминия является одним из лучших катализаторов дегидратации спиртов с получением этиленовых углеводов.
- 1904 — Ф. Штольц синтезировал адреналин.
- 1905 — Л. А. Чугаев получил комплексные соединения моно- и диоксимов с некоторыми металлами и открыл цветную реакцию диметилглиоксима с никелем.
- 1905 — Р. Вильштеттер синтезировал циклооктатетраен.
- 1905 — А. Е. Арбузов разработал универсальный метод синтеза фосфорорганических соединений.
- 1905 — А. Галлер синтезировал ментол.
- 1906 — О. Дильс получил органический оксид углерода CO.
- 1906 — А. Е. Фаворский установил природу диоксана.
- 1906 — Н. Д. Зелинский открыл реакцию получения  $\alpha$ -аминокислот из альдегидов и кетонов.
- 1906 — В. Е. Тищенко открыл реакцию образования сложных эфиров в присутствии алкоголятов алюминия.
- 1907 — Р. Вильштеттер и А. Штоль выделили кристаллический хлорофилл.
- 1907 — А. Е. Чичибабин синтезировал бирадикальный углеводород, впоследствии названный его именем.
- 1907 — Р. Вильштеттер синтезировал циклобутан и циклопропан.
- 1907 — Е. И. Орлов разработал контактный способ окисления метанола до формальдегида.
- 1907 — Э. Г. Фишер синтезировал 18-членный полипептид — первое соединение, родственное белкам.
- 1908 — И. Штарк выдвинул теорию химических связей в органических соединениях.

- 1908 — Е. И. Орлов провел каталитический синтез этилена из оксида углерода(II) и водорода.
- 1908 — Л. Бакеланд получил смолу бакелит поликонденсацией фенола с формальдегидом.
- 1909 — Ф. Гофман и К. Кутель синтезировали метилкаучук.
- 1909 — П. Левен показал, что гуанин, аденин, урацил и цитозин входят в состав нуклеиновой кислоты приблизительно в одинаковых количествах.
- 1910 — К. Фальк и Дж. Нельсон разработали классификацию органических реакций на основе электронных представлений.
- 1910 — С. В. Лебедев получил первый образец синтетического бутадиенового каучука.
- 1910 — А. Е. Порай-Кошиц предложил теорию цветности органических соединений.
- 1911 — Ф. Прегль разработал методы микроанализа органических веществ.
- 1911 — К. Майер выделил чистую енольную форму ацетоуксусного эфира.
- 1911 — Д. Торп установил существование кето-енольной таутомерии между соединениями с открытой цепью и их циклическими изомерами.
- 1911 — Л. Кнорр выделил обе десмотрофные формы ацетоуксусного эфира.
- 1911 — С. В. Лебедев и Н. А. Скавронская получили полибутадиен.
- 1911 — Р. Вильштеттер и Э. Вазер получили циклооктатетраен.
- 1911 — Г. Фрай предложил электронные формулы органических соединений.
- 1912 — Г. Виланд предложил теорию окисления органических соединений как процесса их дегидрирования.
- 1912 — В. Кюстер предложил структурную формулу гемина.
- 1913 — М. Боденштейн выявил основные стадии протекания цепных процессов.
- 1913 — Б. В. Бызов разработал метод получения дивинила (бутадиена).
- 1913 — Ф. Бергиус разработал способ получения моторного топлива каталитическим гидрированием угля.
- 1913 — В. Н. Ипатьев осуществил полимеризацию этилена под высоким давлением, впервые получил полиэтилен.
- 1913 — Л. Михаэлис ввел константу (константу Михаэлиса) в уравнение зависимости скорости ферментативного процесса от концентрации субстрата.
- 1913 — Р. Вильштеттер и Т. Вирт синтезировали винилацетилен.
- 1914 — А. Е. Арбузов заложил основы химии фосфорорганических соединений.
- 1915 — Г. Хеуорс разработал метод получения сахаров, сыгравший важную роль в исследовании структуры углеводов.
- 1915 — Э. Кендалл выделил тироксин — гормон щитовидной железы.
- 1916 — Э. Абдергальден и А. Фодор синтезировали полипептид из остатков аминокислот.
- 1917 — Ф. Бергиус и Э. Хеглунд предложили способ гидролиза целлюлозы до сахаров, пригодных для спиртового брожения.
- 1917 — Ш. Дюффресс ввел термин «ингибитор».
- 1920 — В. Родебуш и В. Латимер развили представления о водородной связи.
- 1920 — В. Герцог, В. Янке и М. Поляни определили структуру целлюлозы.
- 1920 — Г. Штаудингер сделал вывод о цепном механизме образования полимеров при анионной полимеризации.
- 1921 — Т. Миджли открыл антидетонационные свойства тетраэтилсвинца.

- 1922 — Р. Робинсон высказал идею о мезомерном и электрополярном механизмах смещения электронов в органических молекулах с сопряженными связями.
- 1922 — Ф. Сваргс синтезировал трифторуксусную кислоту.
- 1922 — Ф. Фишер и Г. Тропш разработали каталитический процесс синтеза соединений на основе оксида углерода(II) и водорода.
- 1922 — В. Шленк получил свободный радикал пентафенилэтил.
- 1922 — А. Флеминг открыл лизоцимы.
- 1923 — Г. Льюис высказал идею мезомерии.
- 1923 — Т. Лоури сформировал представления о электронной (кето-енольной) таутомерии.
- 1923 — К. Джаксон выделил нуклеотидадениловую кислоту.
- 1923 — К. Циглер разработал метод получения алкильных производных щелочных металлов.
- 1923 — В. Н. Ипатьев открыл реакцию каталитической дегидратации спиртов.
- 1925 — Т. Сведберг определил на центрифуге молекулярные массы различных белков.
- 1925 — Х. Тейлор выдвинул представление об активных центрах катализаторов.
- 1925 — М. Реней приготовил эффективный никелевый катализатор (никель Ренея).
- 1925 — Р. Робинсон предложил обозначать электронные смещения в органических молекулах изогнутыми стрелками.
- 1926 — С. В. Лебедев с сотрудниками разработали промышленный способ получения синтетического каучука полимеризацией бутадиена в присутствии натрия.
- 1926 — К. Ингольд заложил основы теории электронных смещений.
- 1926 — В. М. Родионов разработал общий метод синтеза  $\beta$ -аминокислот.
- 1926 — Ф. Фишер и Г. Тропш разработали каталитический способ синтеза высших предельных углеводородов.
- 1926 — Г. Штаудингер получил поливиниловый спирт.
- 1926 — А. Шток и Е. Поланд синтезировали боразин  $B_3N_3H_6$ .
- 1927 — Ф. Арндт разработал способ получения высших гомологов карбоновых кислот из низших.
- 1928 — О. Дильс и К. Альдер разработали диеновый метод синтеза ненасыщенных углеводородов с шестичленным циклом.
- 1928 — Дж. Барджер синтезировал метионин.
- 1928 — А. Сент-Дьерди выделил чистую аскорбиновую кислоту.
- 1928 — А. Флеминг выделил из особого вида плесени вещество, названное пенициллином.
- 1929 — Г. Э. Фишер показал, что гемоглобин состоит из белка глобина и гемина; установил строение хлорофилла  $\alpha$ .
- 1929 — П. Левен и Э. Лондон выделили дезоксирибонуклеозиды.
- 1929 — А. Хофманн изучил структуру хитина.
- 1930 — О. Хассель рентгенографически исследовал циклогексан, показав, что молекула имеет конформацию кресла, и заложил основы конформационного анализа.
- 1930 — С. Хендрикс ввел понятие «вандерваальсов радиус».
- 1930 — Г. Э. Фишер синтезировал гемин и определил его структурную формулу.
- 1930 — Дж. Нортроп получил кристаллический пепсин.

- 1930 — Т. Миджли и А. Хенн предложили использовать фтор- и хлорпроизводные метана и этана в качестве хладоагентов.
- 1931 — Э. Хюккель заложил основы квантовой химии органических соединений.
- 1931 — Э. Хюккель сформулировал правило ароматической стабильности органических соединений  $4n + 2$ .
- 1931 — Ф. Габер предложил радикально-ионные схемы окисления углеводов.
- 1931 — А. Е. Арбузов с сотрудниками синтезировали эфиры тиофосфорных кислот, оказавшиеся сильными инсектицидами.
- 1932 — Ф. Д. Петров и Л. К. Анкус открыли каталитическую реакцию гидродимеризации ацетилена с получением изобутилена.
- 1932 — Дж. Нортроп получил кристаллический трипсин.
- 1932 — У. Карозерс и Дж. Коффман получили хлороизопреновый каучук.
- 1932 — Ф. Мицш и И. Клярер получили первый сульфамидный препарат прontosил (красный стрептоцид).
- 1933 — А. Е. Чичибабин и Н. А. Преображенский синтезировали ценнейшее антиглаукомное средство — пилокарпин.
- 1933 — Р. Уильямс открыл пантатеновую аминокислоту.
- 1933 — С. Ланда и В. Махачек выделили из нефти углеводород адамантан, имеющий структурное сходство с алмазом.
- 1933 — Б. П. Орелкин показал, что в кристаллах органических веществ плотно упакованы не атомы, а молекулы.
- 1933 — Дж. Бернал и Д. Кроуфут-Ходжкин разработали метод рентгеноструктурного анализа белка.
- 1933 — У. Карозерс и Ю. Ньюленд получили полихлорпрен.
- 1935 — Б. Адамс и Э. Холмс синтезировали ионообменную смолу поликонденсацией фенолсульфоновой кислоты с формальдегидом.
- 1935 — Р. Розе открыл аминокислоту треонин.
- 1935 — Р. Кун и П. Каррер установили строение витамина  $B_2$  и осуществили его синтез.
- 1936 — Концерн «ИГ Фарбиндустри» запатентовал ЭДТА (этилендиаминтетраацетат) как средство для смягчения воды.
- 1936 — А. Н. Белозерский выделил ДНК из конского каштана.
- 1936 — А. Сент-Дьерди выделил из белков мышечных волокон актин и миозин.
- 1936 — У. Х. Карозерс разработал метод синтеза первого полиамида.
- 1936 — Р. Уильямс синтезировал тиамин.
- 1937 — А. Е. Браунштейн и М. Г. Крицман открыли реакции трансминирования.
- 1937 — Дж. Самнер и Дж. Нортроп установили белковую природу ферментов.
- 1938 — К. А. Андрианов с сотрудниками получили кремнийорганические полимеры из алкил- и арилсилоксанов  $—Si—O—Si—$ .
- 1938 — Л. Полинг опубликовал полную шкалу электроотрицательности химических элементов.
- 1938 — Т. Астбюри получил рентгенограмму ДНК.
- 1938 — П. Кастан получил эпоксидные смолы.
- 1938 — Р. Планк получил тефлон полимеризацией тетрафторэтилена.
- 1939 — Г. Фишер установил структурную формулу хлорофилла *a*.
- 1940 — Н. Н. Семенов создал теорию теплового взрыва и горения газовых смесей.

- 1941 — А. Мартин и Р. Синг разработали метод жидкостно-жидкостной хроматографии для разделения аминокислот.
- 1941 — В. Прелог и Р. Зейворт синтезировали адамантан.
- 1941 — А. Тодд синтезировал рибонуклеозиды.
- 1945 — Г. Шварценбах ввел комплексоны в практику аналитической химии.
- 1945 — Р. Вудворд и Р. Робинсон расшифровали структуру пенициллина.
- 1946 — А. Ньюкирк получил поливинилхлорид.
- 1946 — И. Н. Назаров осуществил циклизацию аллилвинилкетон в циклопентеноны.
- 1947 — У. Либби разработал радиоуглеродный метод датировки для определения возраста органического вещества.
- 1947 — Э. Чаргафф впервые получил чистые препараты ДНК.
- 1947 — Г. Шварценбах предложил метод определения енола в кето-енольной смеси.
- 1947 — А. Тодд синтезировал нуклеотидадениловую кислоту, аденозиндифосфат и аденозинтрифосфат.
- 1947 — А. Е. Арбузов разработал универсальный метод синтеза фосфорорганических соединений.
- 1947 — К. А. Адрианов синтезировал полиорганометаллосилоксаны с металлами (Al, Mg, B и др.) в главной цепи.
- 1948 — К. Фолкерс и Э. Смес выделили и исследовали витамин B<sub>12</sub>.
- 1948 — В. Ю. Реппе разработал каталитический метод превращения ацетилен и его производных в арены и циклополиолефины.
- 1949 — Р. Ю. Удрис, Б. Д. Кружалов, М. С. Немцов и П. Г. Сергеев разработали промышленный способ получения ацетона и фенола из бензола и пропилена через кумол.
- 1949 — К. Циглер предложил способ синтеза алюминийорганических соединений по реакциям  $\alpha$ -олефинов с гидридом алюминия или алюмогидридом лития. Разработал также метод получения  $\alpha$ -олефинов.
- 1949 — А. В. Кирсанов открыл реакцию прямого амидирования карбоновых кислот амидами серной кислоты.
- 1949 — А. Ф. Платэ и М. Е. Вольпин разработали каталитический метод получения нитрилов из олефинов и аммиака.
- 1949 — Д. Кроуфут-Ходжкин установила строение пенициллина.
- 1949–1954 — Ф. Сенгер расшифровал строение инсулина.
- 1950 — К. Циглер и Г. Вильямс разработали каталитический метод димеризации бутадиена в циклооктадиен.
- 1951 — Т. Кили и П. Посон синтезировали дициклопентадиенилжелезо, широко известное как ферроцен.
- 1951 — Л. Полинг и Р. Кори высказали предположение о спиральном строении полипептидной цепи в белках ( $\alpha$ -спираль).
- 1951 — Л. Лелуар открыл первый нуклеотид с гексозой.
- 1952 — Г. Виттиг синтезировал пентафенилфосфор.
- 1952 — М. Гейтс и Г. Тшуди синтезировали морфин.
- 1953 — Дж. Уотсон и Ф. Крик предложили модель ДНК.
- 1953 — А. Тодд и Д. Браун разработали схему строения РНК.
- 1954 — У. Деринг получил галокарбены — соединения двухвалентного углерода.
- 1954 — К. Циглер разработал смешанные катализаторы, содержащие тетраэтилалюминий и галогениды титана, для получения полиэтилена в мягких условиях.

- 1954 — Б. А. Казанский с сотрудниками открыли циклизацию парафинов, приводящую к получению гомологов циклопентана.
- 1955 — А. И. Китайгородский сформулировал основные принципы построения кристаллов органических веществ.
- 1955 — Э. О. Фишер и В. Хофнер синтезировали дибензолхром.
- 1955 — Г. Натта получил изотактические полиэтилен и полистирол, открыв реакцию стереорегулярной полимеризации.
- 1956 — А. Корнберг открыл фермент ДНК-полимеразу.
- 1956 — К. Циглер синтезировал метиленагний.
- 1956 — П. Эдман разработал автоматический метод определения отдельных аминокислот в полипептидной цепи.
- 1957 — Дж. Шиэн и И. Хенер-Логай разработали новый химический метод синтеза пенициллина.
- 1958 — К. Кьювил и О. Бьюмел синтезировали гетероцикл с двухвалентным оловом.
- 1959 — И. В. Торгов открыл реакцию конденсации винилкарбинолов с  $\beta$ -дикетонами, лежащую в основе промышленного синтеза стероидных гормонов.
- 1959–1959 — Дж. Корнфорт разработал стереоспецифический синтез *cis*- и *trans*-олефинов из соответствующих хлоргидринов.
- 1960 — Дж. Кендрю расшифровал пространственное строение молекулы миоглобина.
- 1960 — М. Перутц расшифровал пространственное строение молекулы гемоглобина.
- 1960 — Д. Бартон открыл фотохимическую перегруппировку нитрилов в нитрозосоединения и далее в оксимы.
- 1960 — А. Ф. Платэ разработал универсальный метод введения алмазоподобных остатков в ароматические и непредельные соединения.
- 1961 — Т. Гир получил первое соединение фосфора с тройной связью  $\text{HC}\equiv\text{P}$  (аналог  $\text{HCN}$ ).
- 1961 — Р. Меррифилд осуществил синтез пептидов на твердом полимерном носителе, содержащем активные группы, реагирующие с аминокислотами.
- 1961 — Ч. Педерсен получил краунэфир.
- 1963 — Л. И. Захаркин с сотрудниками впервые получили карборан.
- 1964 — Р. Меррифилди, Г. Цан завершили полный синтез инсулина.
- 1964 — М. Е. Вольпин и В. Б. Щур открыли реакцию молекулярного азота с металлоорганическими соединениями титана, металлов VI группы и железа.
- 1966 — В. Прелог и К. Ингольд ввели понятие «хиральность» и разработали систему *R/S*-обозначений для энантиомеров.
- 1966 — М. М. Шемякин и М. Н. Колосов с сотрудниками осуществили полный синтез тетрациклина.
- 1971 — Р. Вудворт и А. Эшенмозер синтезировали витамин  $\text{B}_{12}$ .
- 1973 — Д. Хорст с сотрудниками получили соединение с цепочкой из трех атомов кислорода  $\text{CF}_3\text{OOCF}_3$ .
- 1974 — А. С. Хохлов установил последовательность аминокислот в антибиотике актиноксантине.
- 1985 — Р. Керп, Х. Крото, Р. Смолли обнаружили фуллерены  $\text{C}_{60}$  и  $\text{C}_{70}$  на основе анализа масс-спектров паров графита.

### Приложение 3. Справочные таблицы

Таблица 1П

#### Фундаментальные физические постоянные

Физическая величина	Числовое значение
Заряд электрона (элементарный электрический заряд), $e^-$	$1,6021766208(98) \cdot 10^{-19}$ Кл
Масса электрона, $m_e$	$9,10938356(11) \cdot 10^{-31}$ кг, 5,48579909070(16) а. е. м.
Масса протона, $m_p^+$	$1,672621898(21) \cdot 10^{-27}$ кг, 1,007276466879(91) а. е. м.
Масса нейтрона, $m_n^0$	$1,674927471(21) \cdot 10^{-27}$ кг, 1,00866491588(49) а. е. м.
Масса дейтрона	2,013553212745(40) а. е. м.
Нормальное атмосферное давление, $p_0$	101 325 Па (760 мм рт. ст.)
Температура замерзания воды при нормальном давлении, $T_0$	273,15 К (0 °С)
Молярный объем идеального газа при нормальных условиях (101 325 Па, 0 °С)	22,4136(13) л·моль <sup>-1</sup>
Универсальная газовая постоянная, $R$	$8,31444598(48) \cdot \text{кПа} \cdot \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ или $\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$
Постоянная (число) Авогадро, $N_A$	$6,022140857(74) \cdot 10^{23} \cdot \text{моль}^{-1}$
Постоянная Больцмана, $k = R/N_A$	$1,38064852(79) \cdot 10^{-23} \text{кПа} \cdot \text{л} \cdot \text{К}^{-1}$ или $\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1}$
Постоянная (число) Фарадея, $F$	$96485,32289(59) \text{Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$
Постоянная Планка, $h$	$6,6260070040(81) \cdot 10^{-34} \text{Дж} \cdot \text{с}$
Скорость света в вакууме, $c$	$299\,792\,458 \text{м} \cdot \text{с}^{-1}$
Число секунд в году	$31\,556\,926 \text{с} \cdot \text{год}^{-1}$

## СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- Габриелян О. С., Остроумов И. Г., Остроумова Е. Е.* Органическая химия в тестах, задачах, упражнениях. М.: Дрофа, 2010.
- Глинка Н. Л.* Общая химия. Т. 2. Под ред. В. А. Попкова и А. В. Бабкова. М.: Юрайт, 2022.
- Еремин В. В., Кузьменко Н. Е., Теренин В. И., Дроздов А. А., Лукин В. В.* Химия. М.: Лаборатория знаний, 2024.
- Кузьменко Н. Е., Еремин В. В., Попков В. А.* Начала химии. М.: Лаборатория знаний, 2024.
- Леенсон И. А.* Удивительная химия. М.: ЭНАС-КНИГА, 2016.
- Литвинова С. А., Манкевич О. В.* Органическая химия. Весь школьный курс в таблицах. Минск: Кузьма, 2021.
- Лучинская М. Г., Жидкова А. М., Дроздова Т. Д.* Органическая химия: пособие для поступающих в вуз. М.: ГЭОТАР-медиа, 2010.
- Мальшикина В.* Занимательная химия. Нескучный учебник. СПб.: Тригон, 1998.
- Негребецкий В. В., Белавин И. Ю., Бесова Е. А., Семенова Н. С., Сергеева В. П.* 100 баллов по химии. Полный курс для поступающих в вузы. М.: Лаборатория знаний, 2024.
- Новошинский И. И., Новошинская Н. С.* Органическая химия. Углубленный уровень. М.: Русское слово, 2024.
- Петров А. А., Бальян Х. В., Троценко А. Т.* Органическая химия. М.: Альянс, 2017.
- Пузаков С. А., Машнина Н. В., Попков В. А.* Химия. 10 класс. М.: Просвещение, 2018.
- Рэмсден Э. Н.* Начала современной химии. Л.: Химия, 1989.
- Тюкавкина Н. А., Белобородов В. Л., Зурабян С. Э.* Органическая химия / Под ред. Н. А. Тюкавкиной. М.: ГЭОТАР-медиа, 2019.

# УЧЕБНАЯ ЛИТЕРАТУРА ДЛЯ АБИТУРИЕНТОВ

## ХИМИЯ

ИМЕЕТСЯ В ПРОДАЖЕ:



**Бабков А. В. Неорганическая химия. Атомы и химические реакции: ЕГЭ, олимпиады, поступление в вуз : учебное пособие / А. В. Бабков, П. А. Бабков. – 380 с. : ил.**

В этом пособии последовательно рассматривается весь комплекс вопросов, связанных с теорией химических реакций и атомами как микрочастицами вещества, сохраняющимися при любых химических превращениях. Оно ориентировано на углубленное изучение этих фундаментальных разделов химии; включает также современный подход к решению расчетных задач, позволяющий глубже понять принципиальную основу решения, и сократить запись решения. Также здесь имеется обширный справочный материал как в виде таблиц, так и в виде словаря химических терминов и понятий.

ИЗДАТЕЛЬСТВО  
«ЛАБОРАТОРИЯ ЗНАНИЙ»



125167, Москва, проезд Аэропорта, д. 3  
Телефон: (499) 157-5272  
e-mail: info@pilotLZ.ru, <http://www.pilotLZ.ru>