



Frank L. Wiseman

Georgetown College

BASIC
ORGANIC
CHEMISTRY

A SHORT COURSE
WITH APPLICATIONS

Франк Л. Вайзман

ОСНОВЫ
ОРГАНИЧЕСКОЙ
ХИМИИ

Перевод с английского канд. хим. наук П. С. Лобанова
под редакцией д-ра хим. наук, проф. А. А. Потехина

McGRAW-HILL BOOK COMPANY

New York. St. Louis. San Francisco. Auckland. Bogota. Caracas. Colorado Springs. Hamburg. Lisbon. London. Madrid. Mexico. Milan. Montreal. New Delhi. Oklahoma City. Panama. Paris. San Juan. São Paulo. Singapore. Sydney. Tokyo. Toronto

САНКТ-ПЕТЕРБУРГ
„ХИМИЯ”
САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
1995

ББК 547
В 140
УДК 547

*Издание выпущено в счет дотации,
выделенной Комитетом РФ по печати*

Рецензент: д-р хим. наук, проф. А. А. ПОТЕХИН

Вайзман Ф. Л.

В 140 Основы органической химии: Учебное пособие для вузов: Пер. с англ. / Под ред. А. А. Потехина. — СПб: Химия, 1995. — 464 с. — Пер. изд.: США, 1988. ил.
ISBN 5-7245-0626-2

На современном уровне в интересной, доступной форме изложены основы органической химии, на конкретных примерах показана связь науки с промышленностью, сельским хозяйством, биологией, фармакологией и др. Оригинальная форма подачи материала, выделения основных терминов, целей и ключевых понятий, наглядность схем и уравнений, задачи и упражнения с решениями и ответами — все это способствует легкому усвоению материала и развитию логического мышления.

Для широкого круга читателей, приступающих к изучению органической химии. Рекомендуется в качестве учебного пособия для студентов вузов нехимических специальностей и учащихся средних учебных заведений. Может быть использовано школьниками старших классов для углубленного изучения органической химии, преподавателями химии в школах, ПТУ, техникумах и вузах при подготовке к занятиям.

В 1705000000-026 83-93
050 (01) -95

ISBN 5-7245-0626-2

ББК 547

© 1988 by McGraw-Hill, Inc.
© Перевод на русский язык,
П. С. Лобанов, 1995

ПРЕДИСЛОВИЕ

Изучающему органическую химию

Вы приступаете к изучению органической химии. Не все Вы будете специализироваться в этой области, однако изучение органической химии необходимо Вам для создания надежных основ Вашей профессиональной подготовки. Настоящая книга написана для того, чтобы помочь Вам в изучении предмета и сделать это изучение как можно более эффективным и увлекательным. Мы сознаем, что при изучении органической химии у студентов возникают специфические трудности, и некоторые особенности этой книги имеют целью помочь в их преодолении.

Особенности книги

1. В самом начале книги содержатся методические советы по изучению органической химии.

2. К задачам и упражнениям приведены не только ответы, но и подробный ход решения, что способствует развитию навыков работы.

3. В книге излагаются важнейшие сведения о применении органических веществ в промышленности и в быту. Более подробно эти вопросы освещены в специальных разделах после соответствующих глав.

4. В конце каждой главы обсуждавшиеся в ней реакции собраны в сводные схемы, позволяющие охватить весь материал в целом.

5. Каждая глава начинается перечислением целей изучения и заканчивается сводкой основных положений.

6. В конце каждой главы приведен список важнейших терминов, чтобы кратко напомнить читателю новые для него слова и концепции.

Цель книги

Главная задача книги — познакомить читателя с основными концепциями органической химии и показать тесную связь этой отрасли знания с повседневной жизнью.

Подход к обучению

В первой главе рассматривается концепция химической связи. Вторая глава представляет собой широкий обзор органической химии в целом. Такой обзор позволяет читателю сразу увидеть перспективу и затем правильно понять место и значение последующих разделов.

Книга включает сведения об органических синтезах, особенно о наиболее простых и имеющих важное значение в нашей жизни. Большинство читателей этой книги не будут органиками-синтетиками, однако органический синтез представляет собой удобный инструмент обучения. Опыт автора показал, что изучение органических реакций идет успешнее, если студент знает, как используются эти реакции. Синтетические проблемы, обсуждением которых пронизана вся книга, относятся к числу

простейших и используются только в той мере, в какой это необходимо для стимулирования изучения реакций и реагентов.

Ни один отдельно взятый вопрос этой книги не имеет, вероятно, большого значения, если Вы не собираетесь быть профессиональным химиком. Однако изучение курса, изложенного в книге, и решение задач даст хорошее общее представление о предмете.

Две проблемы — органический синтез и спектроскопические методы исследования, имеющие важнейшее значение для всей органической химии, — выделены в отдельные главы. Однако они могут быть исключены из изучения без ущерба для понимания последующего материала.

Детальное рассмотрение механизмов реакций из-за недостатка места ограничено теми случаями, когда это необходимо для объяснения или расширения ключевых концепций. Более подробные сведения о механизмах даны в специальном приложении.

В добрый путь!

Пусть изучение предмета будет для Вас интересным и полезным, пусть приобретенные знания помогут Вам в Вашей профессии и в достижении целей, которые Вы перед собой ставите.

Я хотел бы выразить признательность за полезные советы и обсуждение книги моим коллегам, особенно В. М. Болдуину младшему (университет Джорджии), Нилу Бушу (университет Южной Дакоты), Джерри Р. Диасу (университет Миссури), Джону Эйчеру (университет Майами), Франку Гьюзику (университет Нью-Мексико), Тому Р. Хаю (Техасский университет), Джону Ф. Хеллингу (Флоридский университет), Элмеру Джонсу (Северо-Восточный университет), Кеннету Л. Марси (Калифорнийский университет), Джорджу Оделлу (университет Оклахомы), Гарднеру Стейси (Вашингтонский университет), Барбаре К. Шовен (Канзасский университет), Эрнсту Симпсону (Калифорнийский политехнический институт), Гордону Вильсону младшему (университет Западного Кентукки) и Джеймсу К. Вуду (университет Небраски).

Франк Вайзман

Глава 1

КЛЮЧЕВЫЕ ПОНЯТИЯ ХИМИИ

ЦЕЛИ ИЗУЧЕНИЯ

1. Рассмотреть строение атома и структуру периодической системы.
2. Понять природу химической связи и познакомиться со способами изображения молекул.
3. Развить навык написания формул Льюиса.
4. Освоить концепцию гибридизации и получить представление о геометрии молекул.
5. Познакомиться с особенностями этого пособия, что поможет Вам в изучении материала.

Мы начинаем изучение органической химии с рассказа о двух из множества достижений в этой области знания.

В 1928 г., когда до Второй мировой войны было еще далеко, английский ученый Александр Флеминг выделил из плесени, растущей в специальной искусственной среде, вещество, названное *пенициллином*. Его открытие стало явлением всемирного масштаба, оно отразилось на жизни и благополучии миллионов людей, включая, вероятно, и всех тех, кто читает эту книгу. До этого времени даже легкие поверхностные ранения да и любые повреждения кожного покрова часто приводили к возникновению инфекции, тяжелой болезни и даже смерти. За время войны от таких инфекций погибало особенно много людей, даже больше, чем от смертельных ран. С открытием пенициллина ситуация начала меняться. В 1939 г. Флори и Чейн выяснили роль пенициллина в подавлении роста бактерий в человеческом организме, в 1941 г. началось клиническое применение лекарства, а в 1942 г. пенициллин применили при инфекционном менингите и была одержана победа над этим опасным, часто смертельным заболеванием. Широкомасштабное получение пенициллина из плесневого грибка позволило во время Второй мировой войны успешно бороться с инфекционными осложнениями после ранений и многими другими болезнями, вызываемыми бактериями. Пенициллин спас жизнь многим раненым, которые в предшествующих войнах погибли бы.

Пенициллин был выделен как природный продукт (вещество, образующееся в живой природе, в отличие от синтезированных человеком), и его строение не было известно.

Началась совместная работа английских и американских химиков по установлению структуры пенициллина. В этом крупнейшем исследовании принимали участие около трехсот ученых из обеих стран. Небывало энергичные усилия принесли свои плоды — в начале пятидесятых годов строение пенициллина было определено Кеннетом Генри-Логаном. Это достижение открыло путь к производству полусинтетического

пенициллина, что сильно снизило стоимость лекарства и увеличило возможности его использования. Благодаря знанию структуры пенициллина стало возможным исследование механизма его действия, что, в свою очередь, привело к созданию других полезных антибиотиков.

Другой пример. Долгое время были известны и использовались только натуральные волокна, такие, как хлопок, шерсть, шелк и лен. В 1935 г. химик-органик, сотрудник фирмы Du Pont Уоллес Кэроферз, работавший над созданием синтетических материалов, которые можно было бы использовать для производства волокон и тканей, достиг выдающегося успеха. После многочисленных опытов с различными веществами ему удалось получить материал, похожий на шелк. Материал оказался достаточно прочным и имел сравнительно высокую температуру плавления, позволяющую стирать и гладить изделия из такой ткани. Материал был назван *найлоном* и его начали в больших количествах производить для изготовления тканей, одежды и многих других полезных вещей, таких, например, как детали приборов или рыболовные снасти. Благодаря пониманию принципов органического синтеза и связи между строением молекул и свойствами вещества, Кэроферз создал полностью синтетический полимер, которым теперь пользуется каждый из нас. Возникла новая отрасль химии — химия высокомолекулярных соединений. В результате был создан целый ряд новых пластиков и волокон — полиэфир (лавсан), акриловое волокно (нитрон), каучук, полиэтилен и др.*. Строение этих веществ будет ниже рассматриваться в этой книге.

В случае пенициллина один ученый обнаружил и выделил вещество, образующееся в живой природе, другие исследователи заметили его полезное действие, третьи — химики — установили его химическую природу и выяснили механизм его действия.

С найлоном события развивались иначе. Кэроферз, благодаря своему гению и глубокому пониманию фундаментальных принципов химии, сумел в результате многолетней работы сделать свое замечательное открытие.

В этой книге изложены фундаментальные идеи, на которых построена *органическая химия*. Вместе с тем, мы проследим, каким образом знания о структуре молекул и их химическом поведении использовались и используются на благо людей.

Изучение органической химии — это изучение *соединений углерода*, особенно таких, в которых атомы углерода ковалентно связаны с атомами других неметаллов — водорода, кислорода, азота, галогенов. Многие, если не большинство, веществ, с которыми мы встречаемся ежедневно, — вещества органические. Лекарства, полимеры, пестициды — это лишь небольшая часть таких веществ. В этой книге будет рассказано о строении

* У читателя может сложиться впечатление, что Кэроферз был основоположником химии полимеров. Это не так. Различные полимеры научились получать и начали использовать задолго до работ Кэроферза, что, однако, несколько не умаляет его роли как создателя найлона. — *Прим. пер.*

органических соединений, их названиях, применении в жизни, способах получения и реакциях, в которые они вступают.

Прежде чем перейти к собственно органической химии, мы вспомним некоторые основополагающие принципы, касающиеся строения атома и химической связи.

АТОМНАЯ ТЕОРИЯ

Материя построена из *атомов*, состоящих, в свою очередь, из еще меньших частиц — *протонов*, *нейтронов* и *электронов*, главные сведения о которых помещены в табл. 1-1.

Анализ фактов, обнаруженных разными учеными, видную роль среди которых играл Резерфорд, привел к пониманию того, что в атомах имеются небольшие тяжелые ядра, в состав которых входят протоны и нейтроны и в которых сосредоточена почти вся масса атома. Большая часть атома заполнена электронами и представляет собой почти пустое пространство.

Последующие работы химиков, физиков и математиков выявили характер расположения электронов внутри атомов. Здесь будут представлены только основные положения теории электронного строения для некоторых атомов и главные принципы, используемые в дальнейшем изложении.

Электроны расположены в трехмерном пространстве вокруг ядра атома. Несколько упрощенно можно считать, что внутри этого пространства имеются области, в которых могут располагаться электроны. Эти области называются *орбиталями*. Каждая орбиталь характеризуется размером, формой и ориентацией внутри атома, и каждой присвоено буквенно-цифровое обозначение.

Хотя в атоме имеется большое число орбиталей, в обычных условиях только сравнительно малая их часть занята электронами. Ниже приводится список общепринятых обозначений первых (т. е. ближайших к ядру) восемнадцати орбиталей. Цифра (номер) характеризует размер или средний диаметр орбитали, а буква — форму орбитали. *s*-Орбиталь представляет собой сферу, центр которой совпадает с центром (ядром) атома, а три *p*-орбитали напоминают объемные восьмерки, оси которых перпен-

Таблица 1-1. Субатомные частицы

Частица	Обозначение	Заряд	Масса*	Год открытия, автор
Электрон	e^-	-1	1/1840	1890, Томсон
Протон	p^+	+1	1	1898, Вин, Томсон
Нейтрон	n	0	1	1932, Чедвик

* В атомных единицах массы.

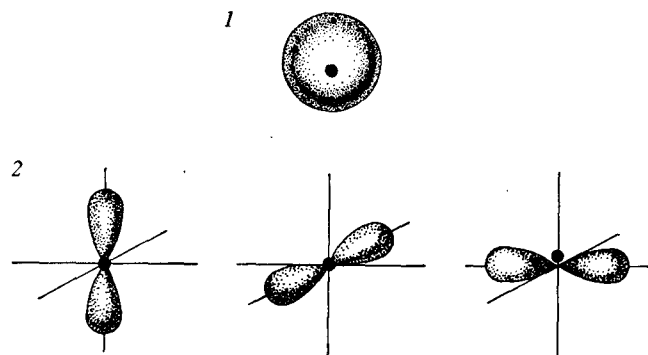


Рис. 1-1. Расположение атомных орбиталей:

1 – *s*-орбиталь, имеет одну возможную ориентацию; 2 – *p*-орбиталь, имеет три возможные ориентации; точкой показано ядро атома

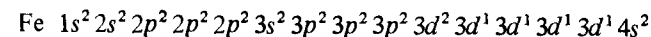
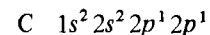
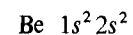
дикулярны друг другу (рис. 1-1). Таким образом, *1s*-орбиталь – сферическая и наименьшая по размерам; *2s*-орбиталь – также сферическая, но большего размера; *2p*-орбитали имеют форму восьмерок и по размеру сопоставимы с *2s*-орбиталью. *d*-Орбитали имеют более сложную форму. Существуют также *f*-орбитали, но мы не будем рассматривать их в этой книге, так как большинство атомов, встречающихся в органических соединениях, не имеют занятых электронами *f*-орбиталей. Список 18 атомных орбиталей таков:

Первый слой	<i>1s</i>
Второй слой	<i>2s</i> <i>2p2p2p</i>
Третий слой	<i>3s</i> <i>3p3p3p</i> <i>3d3d3d3d3d</i>
Четвертый слой	<i>4s</i> <i>4p4p4p</i> а также <i>d</i> - и <i>f</i> -орбитали

Орбитали группируются в соответствии с их размерами и эти группы называются *слоями* или *оболочками*. В первой электронной оболочке имеется лишь одна орбиталь – *1s*. На второй оболочке их уже четыре, а на третьей – девять. Каждая орбиталь может быть свободной (пустой) или занятой одним или двумя электронами. Заметим, что в каждой оболочке (кроме первой) существует три *p*-орбитали и пять *d*-орбиталей (во всех оболочках, кроме двух первых). Поскольку на каждой орбитали может находиться по 2 электрона, группу *p*-орбиталей могут занимать 6 электронов, а группу *d*-орбиталей – 10 электронов. Электроны сначала

занимают орбитали низших слоев и только затем – орбитали более высоких уровней. Легкость заполнения орбиталей уменьшается от начала к концу списка. Иными словами, электроны, занимающие более высокие орбитали, имеют большую энергию.

Ниже приведены электронные конфигурации атомов бериллия, углерода и железа. Надстрочные индексы показывают число электронов на каждой орбитали:



Атом бериллия *Be* имеет по 2 электрона на *1s*- и *2s*-орбиталях. Углеродный атом *C* имеет по 2 электрона на *1s*- и *2s*-орбиталях и по одному на двух *2p*-орбиталях. Бóльший по размеру атом, такой, как железа *Fe*, имеет больше электронов и более сложную электронную конфигурацию. Чтобы упростить запись, заполнение *p*- и *d*-орбиталей иногда суммируют и обозначают как *p*⁶ и *d*⁶. Строение электронных оболочек атомов элементов I, IV и VII групп периодической системы можно изобразить следующим образом:

IA группа	Li $1s^2$ $2s^1$	По одному электрону на внешних электронных оболочках
	Na $1s^2 2s^2 2p^6$ $3s^1$	
	K $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ $4s^1$	
IVA группа	C $1s^2$ $2s^2 2p^1 2p^1$	По четыре электрона на внешних электронных оболочках
	Si $1s^2 2s^2 2p^6$ $3s^2 3p^1 3p^1$	
	Ge $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$ $4s^2 4p^1 4p^1$	
VIIA группа	F $1s^2$ $2s^2 2p^5$	По семь электронов на внешних электронных оболочках
	Cl $1s^2 2s^2 2p^6$ $3s^2 3p^5$	
	Br $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$ $4s^2 4p^5$	

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА

Электронное строение атомов

Из приведенного выше материала видно, что внешние (самые высокие по энергии) электронные оболочки атомов углерода *C*, кремния *Si* и германия *Ge* заполнены электронами одинаково. В каждом случае имеется два электрона на *s*-орбитали и два электрона на *p*-орбиталях. Заметим, что все эти три элемента относятся к одной и той же IVA группе периодической системы (рис. 1-2). К одной группе принадлежат эле-

Электроотрицательность

Другая тенденция, выявляемая с помощью периодической таблицы, — закономерное изменение электроотрицательности элементов, т. е. относительной способности атомов притягивать электроны, образующие связи с другими атомами. Например, атомы инертных газов не склонны приобретать или терять электроны, тогда как атомы металлов легко отдают электроны, а атомы неметаллов охотно их принимают. Электроотрицательность (способность притягивать, приобретать электроны) возрастает слева направо в пределах периода и снизу вверх в пределах группы. Последняя группа (инертные газы) выпадает из этих закономерностей.

Фтор F, расположенный в правом верхнем углу периодической системы, — наиболее электроотрицательный элемент, а франций Fr, находящийся в левом нижнем углу, наименее электроотрицателен. Изменение электроотрицательности также показано стрелками на рис. 1-2.

Пользуясь этой закономерностью, можно, например, утверждать, что кислород более электроотрицательный элемент, чем углерод или сера. Это значит, что атомы кислорода сильнее притягивают к себе электроны, чем атомы углерода и серы.

Электронное строение инертных газов

Элементы последней группы периодической системы называются *инертными* (благородными) *газами*. В атомах этих элементов, кроме гелия He, на внешней электронной оболочке имеется восемь электронов. Инертные газы не вступают в химические реакции и не образуют никаких соединений с другими элементами (кроме очень немногих исключений). Это связано с тем, что конфигурация из восьми электронов на внешней электронной оболочке чрезвычайно стабильна. Атомы других элементов образуют химические связи таким образом, чтобы на их внешней оболочке оказалось восемь электронов. Это положение часто называют *правилом октета*.

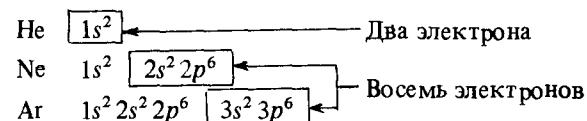
ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Правило октета. Почему образуется связь?

Движущей силой, заставляющей атомы соединяться между собой, является стремление принять, отдать или объединить электроны с тем, чтобы получить полностью заполненную внешнюю электронную оболочку. У водорода H и гелия He внешняя электронная оболочка представлена собой *1s*-орбиталь, для заполнения которой требуется два электрона (вспомним, что первый электронный слой не имеет *p*-орбиталей). У атомов элементов 2-го периода внешний электронный слой состоит из одной *s*- и трех *p*-орбиталей. Для заполнения этих четырех орбиталей

требуется уже восемь электронов (по два электрона на каждую орбиталь). Электронная конфигурация атома особенно стабильна (иными словами, имеет минимальный запас энергии, что всегда предпочтительно), когда внешняя электронная оболочка заполнена. Поэтому атомы склонны к таким превращениям, в результате которых во внешнем слое оказывается „магическое” число электронов — восемь. Исключение составляют атомы первых четырех элементов периодической системы, для которых предпочтительно образование двухэлектронной внешней оболочки.

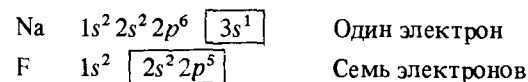
Правило октета объясняет, почему инертные газы (группа VIIIA) гелий, неон и аргон обычно не вступают в химические реакции. Их внешняя электронная оболочка уже заполнена, следовательно нет необходимости во взаимодействии с другими атомами с целью принять, отдать или объединить электроны. Элементы 3–7-го периодов также обычно подчиняются правилу октета (т. е. склонны к заполнению *s*- и *p*-орбиталей, хотя могут иметься *d*- и *f*-орбитали).



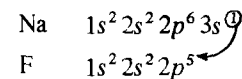
Согласно правилу октета большинство атомов склонно принимать, отдавать или объединять электроны с тем, чтобы создать восьмиэлектронную внешнюю оболочку.

Ионная связь

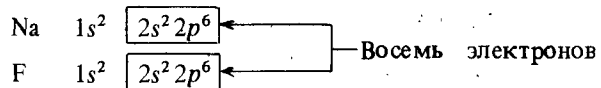
Для атома существует две основные возможности подчиниться правилу октета. Первая из них — образование *ионной связи*. (Вторая — образование *ковалентной связи*, о ней речь пойдет ниже). При образовании ионной связи атом металла теряет электроны, а атом неметалла приобретает. Для примера рассмотрим электронное строение атомов натрия и фтора:



Если атом натрия передаст свой единственный *3s*-электрон атому фтора, правило октета будет выполнено для обоих атомов:



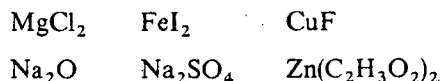
У атома фтора окажется восемь электронов на внешнем втором слое, а у атома натрия — тоже восемь электронов на втором слое, который теперь стал внешним:



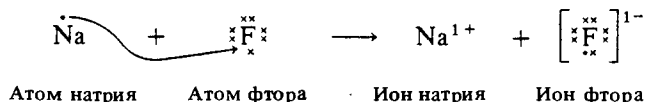
При этом ядро атома натрия по-прежнему содержит 11 протонов, но общее число электронов уменьшилось до 10. Это означает, что число положительно заряженных частиц на одну превышает число отрицательно заряженных, поэтому общий заряд „атома” натрия равен +1. „Атом” фтора теперь содержит 9 протонов и 10 электронов и его заряд равен -1.

Заряженные атомы, образовавшиеся в результате потери или приобретения одного или нескольких электронов, называются *ионами*. Положительно заряженные ионы получили название *катионов*, а отрицательно заряженные называются *анионами*.

Катионы и анионы, имея противоположные заряды, притягиваются друг к другу электростатическими силами. Это притяжение противоположно заряженных ионов и называется *ионной связью*. Она возникает в соединениях, образованных металлом и одним или более неметаллами. Нижеперечисленные соединения удовлетворяют этому критерию и имеют ионную природу:



Есть и другой способ изображения ионных соединений:



В этих формулах точками, кружками или крестиками показывают только электроны, находящиеся на внешних оболочках (*валентные электроны*). Такие формулы называют *формулами Льюиса* в честь американского химика Г. Н. Льюиса, одного из основоположников (наряду с Л. Полингом) теории химической связи.

Перенос электронов от атома металла к атому неметалла и образование ионов возможны благодаря тому, что неметаллы имеют высокую электроотрицательность, а металлы — низкую.

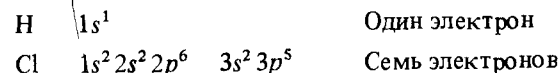
Из-за сильного притяжения ионов друг к другу ионные соединения в большинстве своем твердые и имеют довольно высокую температуру плавления.

Ионная связь образуется при переносе электронов от атома металла к атому неметалла. Образовавшиеся при этом ионы притягиваются друг к другу электростатическими силами.

Ковалентная связь

Электроотрицательность неметаллов довольно велика, так что при химическом взаимодействии двух атомов неметаллов полный перенос электронов от одного к другому невозможен. В этом случае для выполнения правила октета необходимо объединение электронов.

В качестве примера обсудим взаимодействие атомов водорода и хлора:



Каждому из двух атомов недостает по одному электрону для того, чтобы иметь завершенную внешнюю электронную оболочку. И каждый из атомов выделяет „в общее пользование” по одному электрону. Тем самым правило октета оказывается выполненным. Лучше всего изображать это с помощью формул Льюиса:



Трансформация орбиталей в этом процессе показана на рис. 1-3. Обобществленные электроны принадлежат теперь обоим атомам. Атом водорода имеет два электрона (свой собственный и обобществленный электрон атома хлора), а атом хлора — восемь электронов (свои плюс обобществленный электрон атома водорода). Эти два обобществленных электрона образуют ковалентную связь между атомами водорода и хлора. Образовавшаяся при связывании двух атомов частица называется *молекулой*, а область пространства, в которой находятся обобществленные электроны, — *молекулярной орбиталью*.

Ковалентная связь, как уже указывалось, образуется между атомами двух неметаллов и обычно изображается прямой чертой:

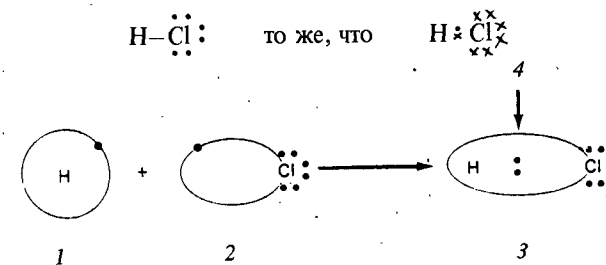


Рис. 1-3. Образование ковалентной связи в молекуле HCl:

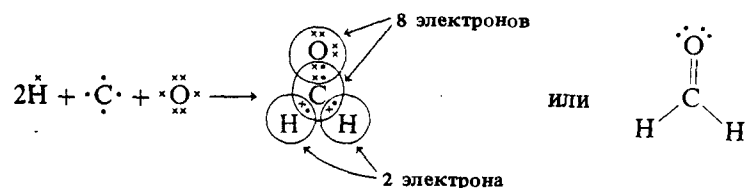
1 — атом водорода; 2 — атом хлора (показаны только валентные электроны); 3 — молекула хлороводорода; 4 — ковалентная связь

Ковалентная связь может образоваться и между двумя одинаковыми атомами. Например:



Эта схема объясняет, почему хлор существует в виде двухатомных молекул Cl_2 . Так, благодаря спариванию и обобществлению двух электронов удается выполнить правило октета для обоих атомов.

Другой аспект образования ковалентных связей иллюстрируется молекулой формальдегида CH_2O :



В молекуле атомы углерода и кислорода объединяют „в общее пользование” две пары электронов. При этом образуется *двойная ковалентная связь*, которую изображают двумя прямыми чертами между двумя связанными атомами.

Может образовываться и *тройная ковалентная связь*, как, например, в молекуле азота N_2 . Атомы азота имеют по пять валентных электронов, следовательно, для завершения оболочки требуется еще по три электрона. Это достигается обобществлением трех пар электронов, как показано ниже:

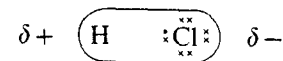


Ковалентные соединения — обычно газы, жидкости или сравнительно низкоплавкие твердые вещества. Одним из редких исключений является алмаз, который плавится выше 3500°C . Это объясняется строением алмаза, который представляет собой сплошную решетку ковалентно связанных атомов углерода, а не совокупность отдельных молекул. Фактически любой кристалл алмаза, независимо от его размера, представляет собой одну огромную молекулу.

Ковалентная связь возникает при объединении электронов двух атомов неметаллов. Возникшая при этом структура называется молекулой.

Полярные ковалентные связи

В большинстве случаев два ковалентно связанных атома имеют разную электроотрицательность и обобществленные электроны не принадлежат двум атомам в равной степени. Большую часть времени они находятся ближе к одному атому, чем к другому. В молекуле хлороводорода, например, электроны, образующие ковалентную связь, располагаются ближе к атому хлора, поскольку его электроотрицательность выше, чем у водорода. Однако разница в способности притягивать электроны не столь велика, чтобы произошел полный перенос электрона с атома водорода на атом хлора. Поэтому связь между атомами водорода и хлора можно рассматривать как нечто среднее между ионной связью (полный перенос электрона) и неполярной ковалентной связью (симметричное расположение пары электронов между двумя атомами). Частичный заряд на атомах обозначается греческой буквой δ :



Такая связь называется *полярной ковалентной связью*, а о молекуле хлороводорода говорят, что она *полярна*, т. е. имеет положительно заряженный конец (атом водорода) и отрицательно заряженный конец (атом хлора).

Вообще, только одинаковые атомы образуют между собой совершенно неполярные ковалентные связи. В противном случае имеется хотя бы небольшое различие в электроотрицательностях, и ковалентная связь оказывается полярной. Таким образом, связи $\text{H}-\text{H}$ и $\text{C}-\text{C}$ — неполярные, а такие связи, как $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}-\text{Cl}$ и $\text{O}-\text{H}$ — полярные ковалентные связи. Когда молекула образована неполярными связями, она сама в целом тоже неполярна. Если же связи полярны, то полярность молекулы определяется ее формой (геометрией). Например, диоксид углерода CO_2 представляет собой линейную молекулу (угол между связями 180°). Поэтому, хотя каждая связь из-за различия в электроотрицательностях полярна, молекула в целом неполярна:

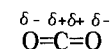


Таблица 1-2. Типы химических связей

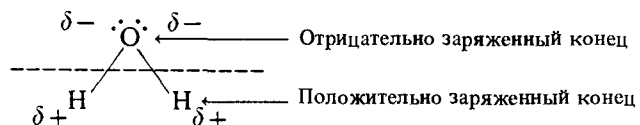
Тип связи	Природа связанных атомов	Примеры
Ионная	Металл и неметалл	ZnF_2 , CsCl
Неполярная ковалентная	Атомы одного и того же неметалла	Cl_2 , N_2
Полярная ковалентная	Атомы двух неметаллов с различной электроотрицательностью	HI , CO

Таблица 1-3. Природа связи в некоторых соединениях.

Название	Формула	Тип связи	Агрегатное состояние при комнатной температуре	Температура плавления, °С
Хлорид кальция	CaCl ₂	Ионная	Твердое вещество	772
Хлорид натрия (поваренная соль)	NaCl	"	То же	801
Фторид натрия	NaF	"	" "	990
Борная кислота	H ₃ BO ₃	Ковалентная	" "	185
Октан	C ₈ H ₁₈	"	Жидкость	-56
Этанол	C ₂ H ₆ O	"	"	-117
Аспирин	C ₉ H ₈ O ₄	"	Твердое вещество	143
Кислород	O ₂	"	Газ	-218
Аммиак	NH ₃	"	"	-78

Концы молекулы заряжены отрицательно, а центр положительно. Полярности обеих связей компенсируют друг друга, поэтому молекула неполярна.

В отличие от молекулы CO₂ молекула воды имеет изогнутую форму, представляя собой треугольник. Угол между связями Н-О составляет 105°. Атом кислорода несет частичный отрицательный заряд, а атомы водорода — частичный положительный, и в целом молекула воды полярна:



В табл. 1-2 перечислены основные типы связей, а в табл. 1-3 показаны типы связей в часто встречающихся молекулах.

ФОРМУЛЫ ЛЬЮИСА

Выше мы обсудили применение формул Льюиса для изображения ковалентных связей в некоторых простых молекулах — H₂, CH₂O, N₂. Написание формул Льюиса для более сложных молекул может поначалу представлять известные трудности. В табл. 1-4 изображено несколько органических веществ. В каждом случае отдельно показаны несвязанные атомы, затем молекулы, в которых атомы имеют октет электронов и, в заключение, так называемые формулы Кекуле.

В формулах Льюиса внутри каждого кружка находится восемь или два электрона, что показывает наличие у обведенного в кружок атома завершенной внешней электронной оболочки.

Написание формул Льюиса требует некоторой практики и представляет собой отчасти творческое занятие, так что метод проб и ошибок в этом деле поначалу вполне допустим. Тем не менее полезно процесс изображе-

Таблица 1-4. Формулы Льюиса и Кекуле некоторых органических соединений

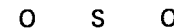
Название	Формула	Несвязанные атомы	Формулы	
			Льюиса	Кекуле
Этан	C ₂ H ₆	$\begin{array}{c} \text{H} \cdot \text{H} \cdot \\ \cdot \text{C} \cdot \cdot \text{C} \cdot \text{H} \cdot \\ \cdot \text{H} \cdot \text{H} \cdot \end{array}$		
Метанол	CH ₄ O	$\begin{array}{c} \cdot \text{O} \cdot \cdot \text{H} \cdot \\ \cdot \text{C} \cdot \cdot \text{H} \cdot \\ \cdot \text{H} \cdot \end{array}$		
Ацетилен	C ₂ H ₂	$\text{H} \cdot \cdot \text{C} \cdot \cdot \cdot \text{C} \cdot \cdot \text{H} \cdot$		

ния формулы Льюиса разбить для простоты на ряд последовательных этапов. Ниже, в Блоке программированного обучения, приводятся эти шесть этапов, которые следует запомнить. Затем постарайтесь выполнить упражнения, не заглядывая в ответы. Вы должны суметь изобразить формулы Льюиса небольших органических молекул и многоатомных анионов.

Правила написания формул Льюиса

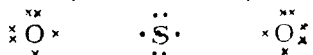
Расчленение процесса на этапы, приводимые в этом разделе, позволит Вам научиться достаточно легко изображать формулы Льюиса. При этом требуется, особенно на заключительных стадиях, немного интуиции, которая вырабатывается в результате практики.

1. Напишите символы элементов, входящих в состав вещества. Обычно их следует размещать симметрично. Атом углерода целесообразно поместить в центр рисунка, а атомы, способные образовать лишь одну связь, такие, как водород и галогены, следует разместить по краям. Например, изображая формулу диоксида серы, следует записать:

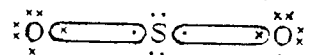


2. Разместите вокруг символов элементов соответствующее число валентных электронов. Это число равно номеру группы периодической таблицы, в которой находится элемент. Электро-

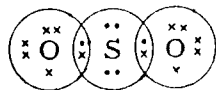
ны одних атомов обозначайте точками, других – крестиками. Хотя, конечно, все электроны одинаковы, использование разных символов упрощает написание формулы и делает ее более наглядной. Размещайте электроны по одному с четырех сторон от атома – сверху, снизу и с боков. Только, если электронов больше четырех, размещайте их парами. Например, атом серы имеет шесть валентных электронов – две пары и еще два электрона:



3. Образуйте простые ковалентные связи между соседними атомами, используя по одному электрону от каждого атома:

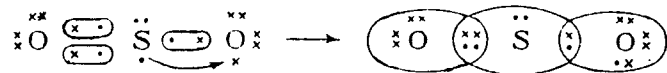


4. Посмотрите на образовавшуюся структуру. Проверьте наличие у каждого атома завершенной электронной оболочки. Если все атомы удовлетворяют правилу октета, значит, формула Льюиса готова. Если нет, действуйте, как указано в пунктах 5 и 6.



7 элек- 8 элек- 7 элек-
тронов тронов тронов

5. Образуйте двойные или тройные связи между уже связанными атомами и переместите один или несколько электронов от атома к атому так, чтобы правило октета оказалось выполненным:

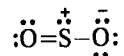


Двойная
связь

Перенос
электрона

По 8 электронов
у каждого атома

Молекула SO_2 может быть представлена формулой Кекуле:

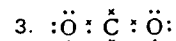
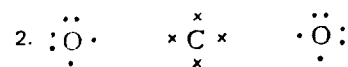
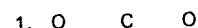


Обратите внимание на то, что в результате переноса электрона от атома серы к атому кислорода на этих атомах возникли *целочисленные заряды*. Такие заряды называют еще *формальными* (см. также следующие разделы).

6. Если речь идет о частице, имеющей заряд, добавьте один электрон в случае аниона и отнимите один электрон в случае катиона. Для незаряженных молекул, таких, как SO_2 , этот этап не нужен.

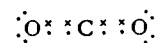
ПРИМЕРЫ

Пример 1. Напишите формулу Льюиса для диоксида углерода CO_2 .

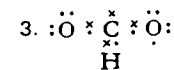
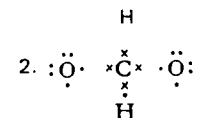


4. Структура незавершенная.

5. Образует двойные связи:

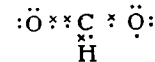


Пример 2. Напишите формулу Льюиса для аниона CHO_2^- .

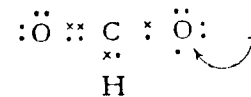


4. Структура незавершенная.

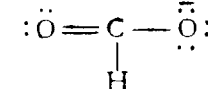
5. Образует двойную связь:



6. Добавляем еще один электрон (речь идет об анионе):



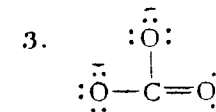
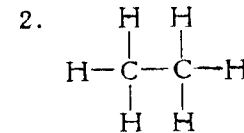
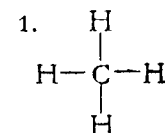
Формула Кекуле:

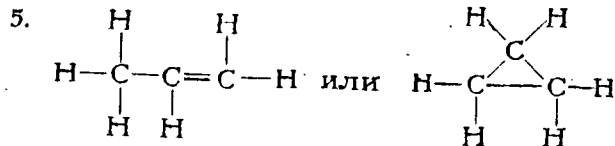
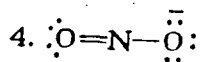


Упражнение. Напишите формулу Кекуле. Затем сверьтесь с ответами. В некоторых случаях возможно несколько правильных формул (см. раздел „Резонанс“).

1. CH_4 2. C_2H_6 3. CO_3^{2-} 4. NO_2^- 5. C_3H_6

Ответы.



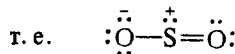
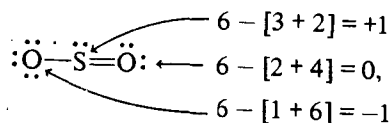
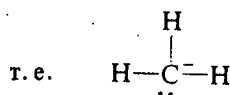
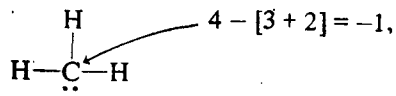
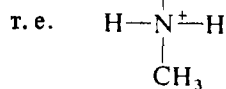
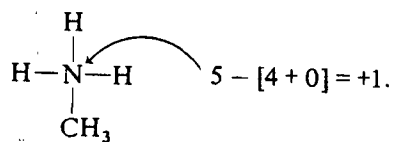


ФОРМАЛЬНЫЙ ЗАРЯД

В некоторых случаях ковалентно связанные атомы имеют заряд. Когда мы изображали формулу Льюиса для диоксида серы, мы видели, что атом серы и один из атомов кислорода заряжены. Заряд, обусловленный различием между числом электронов атома и числом протонов в его ядре, обычно называют *формальным зарядом*. Число валентных электронов на внешней электронной оболочке определяется номером группы элемента в периодической системе. Электроны, образующие ковалентную связь, принадлежат каждому из связанных атомов наполовину, а электроны, не участвующие в образовании связей, полностью принадлежат тому атому, в котором они находятся. Таким образом, каждому атому принадлежат все его электроны, не участвующие в создании связей, а также еще столько электронов, сколько связей имеет этот атом. Если число электронов атома в молекуле равно числу электронов этого же атома, тогда этот атом в молекуле не имеет заряда. Если электронов больше, атом заряжен отрицательно, если меньше — положительно. Формальный заряд атома может быть вычислен по следующей формуле:

$$\text{Формальный заряд} = \text{Число валентных электронов} - (\text{число связей} + \text{число валентных электронов, не участвующих в образовании связей}).$$

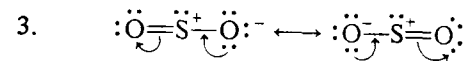
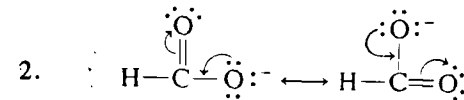
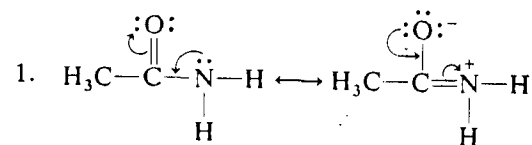
Например:



Формальный заряд — это заряд ковалентно связанного атома, возникший вследствие образования связей не только путем спаривания электронов, но и путем переноса электронов от атома к атому.

РЕЗОНАНС

Иногда можно записать несколько правильных формул Льюиса, которые различаются характером связей между одними и теми же атомами. Например:

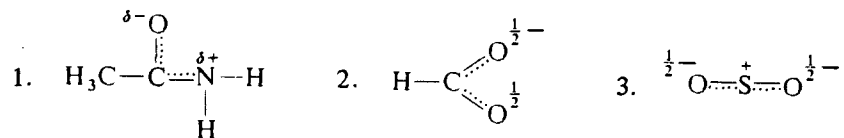


В каждом случае существует два пути выполнения правила октета для всех атомов. Если молекулу можно представить двумя или более такими формулами, в которых атомы соединены в одной и той же последовательности, эти формулы называются *резонансными формами* или *классическими резонансными структурами*.

Резонансные структуры принято соединять обоюдоострыми стрелками, как это сделано выше.

Реальная структура частицы не совпадает ни с одной из резонансных структур. Не происходит и непрерывного превращения одной структуры в другую и обратно. На самом деле истинная структура есть нечто среднее между двумя предельными формами. Эта реальная структура носит название *резонансного гибрида*.

В первом случае резонансный гибрид к первой структуре значительно ближе, чем ко второй. Однако реальная молекула имеет и некоторые черты второй структуры с зарядами на атомах азота и кислорода. В двух других случаях обе предельные структуры вносят одинаковый вклад в резонансный гибрид. Кратность связей в обоих случаях равна $1\frac{1}{2}$. Все три резонансных гибрида изображены ниже (пунктирными линиями показаны частично двойные связи):



Соединения, для которых возможны резонансные структуры, обычно более стабильны. Скажем, во втором примере отрицательный заряд распределен по двум атомам кислорода, а не сконцентрирован только на одном из них. Такая делокализация заряда является стабилизирующим фактором. В первом примере связь C—N ведет себя не как обычная простая связь, а электронная пара атома азота не склонна участвовать в образовании новых связей. Наличие второй (правой) резонансной структуры объясняет эти факты.

Вообще надо помнить, что польза любой теории определяется способностью этой теории объяснять уже известные факты и предсказывать новые.

Резонанс — это делокализация электронов внутри ковалентно связанной частицы, приводящая к дополнительной стабилизации этой частицы. Резонанс изображается с помощью резонансных структур, соединяемых обоюдоострыми стрелками или с помощью резонансных гибридов.

ГЕОМЕТРИЯ МОЛЕКУЛ

Под геометрией молекулы понимают пространственное расположение атомов, т. е. длины связей и углы между ними. Экспериментально форма (или геометрия) молекул изучается методами рентгенографического анализа кристаллов и дифракции электронов.

Для обсуждения вопросов пространственного строения молекул важно понимать значение следующих терминов.

Молекула — электронейтральная частица, состоящая из двух или более ковалентно связанных атомов.

Карбкатион (карбениевый ион) — группа ковалентно связанных атомов, содержащая положительно заряженный атом углерода, например H_3C^+ .

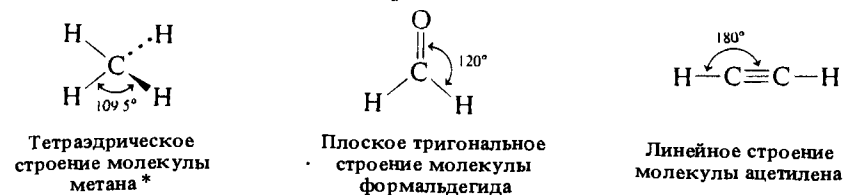
Карбанион — группа ковалентно связанных атомов, содержащая отрицательно заряженный атом углерода, например H_3C^- .

Свободный радикал — атом или группа атомов, содержащая неспаренный электрон, например $\text{H}_3\text{C}^\bullet$ или Cl^\bullet .

Длина связи — среднее расстояние между ядрами ковалентно связанных атомов. Среднее значение используется потому, что атомы непрерывно осциллируют, то сближаясь, то удаляясь друг от друга.

Валентный угол — среднее значение угла между двумя ковалентными связями. Из-за колебаний атомов в молекуле величина угла в каждый данный момент может несколько отличаться от средней.

Для органической химии большое значение имеют три типа расположения атомов вокруг атома углерода:



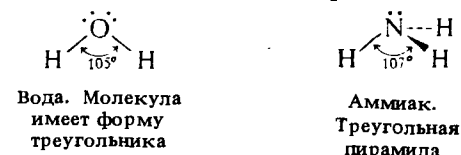
Все валентные углы в молекуле метана CH_4 равны $109,5^\circ$. Такое расположение атомов называется *тетраэдрическим* и характерно для всех соединений, в которых имеются атомы углерода, связанные четырьмя простыми связями.

Формальдегид CH_2O — плоская молекула. Валентные углы в ней составляют по 120° . Такая геометрия свойственна всем молекулам, включающим атом углерода, связанный одной двойной и двумя простыми связями, как, например, в молекуле этилена.

Надо заметить, что величина валентных углов может в разных молекулах незначительно различаться. Эти различия определяются размерами атомов, связанных с атомом углерода. Например, в молекуле дихлорметана CH_2Cl_2 валентный угол между связями C—Cl несколько больше, чем между связями C—H. Это объясняется большими размерами атома хлора по сравнению с атомом водорода. Тем не менее, углы близки к стандартной величине $109,5^\circ$, и тетраэдрическая конфигурация сохраняется.

Третий тип формы молекул иллюстрируется молекулой ацетилена. Строение ацетилена линейное, а валентные углы составляют по 180° . Такая геометрия характерна для всех атомов углерода, связанных одной тройной и одной простой связью.

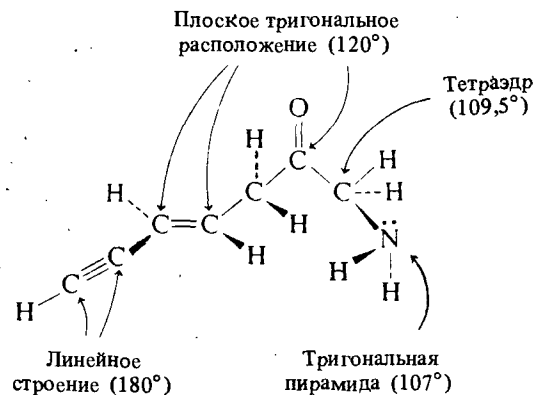
В органических соединениях часто встречаются атомы кислорода и азота. В этих случаях валентные углы близки к тетраэдрическим. Ниже показаны неорганические соединения кислорода и азота:



Примерно такая же геометрия сохраняется и в органических соединениях кислорода и азота, независимо от сложности структуры и разме-

* Это изображение означает, что атом углерода и два атома водорода, соединенные сплошными линиями, лежат в плоскости листа бумаги. Атом водорода, соединенный с атомом углерода жирным клином, находится над плоскостью чертежа, а соединенный пунктиром, — под ней. Условно можно считать, что атом углерода расположен в центре тетраэдра, а атомы водорода в его вершинах.

ра молекул. Одна из таких молекул и конфигурация атомов в ней показаны ниже:



Формулы, в которых с помощью клиньев, сплошных и пунктирных линий показана пространственная структура молекул, называются *стереохимическими формулами*.

ГИБРИДИЗАЦИЯ

Валентные электроны атома углерода располагаются на одной $2s$ -орбитали и двух $2p$ -орбиталях. $2p$ -Орбитали расположены под углом 90° друг к другу, а $2s$ -орбиталь имеет сферическую симметрию (рис. 1-4). Таким образом, расположение атомных орбиталей углерода в пространстве не объясняет возникновения в органических соединениях валентных углов $109,5^\circ$, 120° и 180° .

Чтобы разрешить это противоречие, было введено понятие *гибридизации атомных орбиталей*. Для понимания природы трех вариантов расположения связей атома углерода понадобились представления о трех

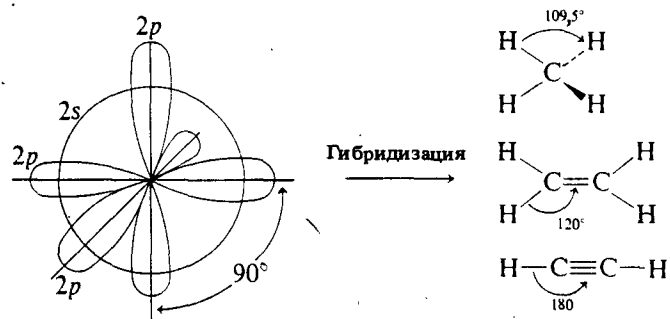


Рис. 1-4. Гибридизация атома углерода

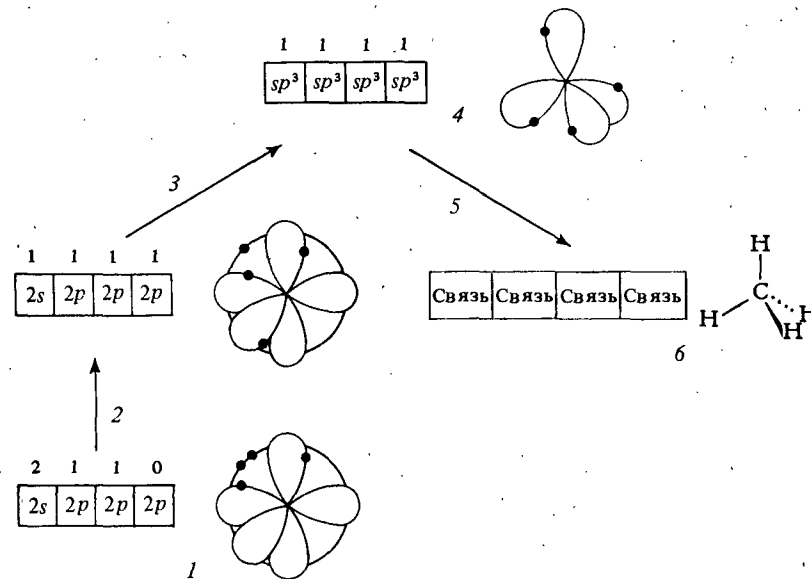


Рис. 1-5. Гибридизация атома углерода в метане:

1 – атом углерода в основном состоянии; 2 – возбуждение (промотирование); 3 – sp -гибридизация; 4 – sp^3 -гибридизированный атом углерода; 5 – образование четырех связей с атомами водорода; 6 – молекула метана

типах гибридизации (рис. 1-4). Возникновением концепции гибридизации мы обязаны Лайнусу Полингу, много сделавшему для развития теории химической связи.

Концепция гибридизации объясняет, каким образом атом углерода видоизменяет свои орбитали при образовании соединений. Ниже мы будем рассматривать этот процесс трансформации орбиталей поэтапно. При этом надо иметь в виду, что расчленение процесса гибридизации на стадии или этапы есть, на самом деле, не более чем мысленный прием, позволяющий более логично и доступно изложить концепцию. Тем не менее заключения о пространственной ориентации связей углеродного атома, к которым мы в итоге придем, полностью соответствуют реальному положению дел.

Посмотрите на рис. 1-5, где показана электронная конфигурация атома углерода. Нас интересует только судьба валентных электронов. В результате первого шага, который называют *возбуждением* или *промотированием*, один из двух $2s$ -электронов перемещается на свободную $2p$ -орбиталь. На втором этапе происходит собственно процесс гибридизации, который несколько условно можно представить себе как смешение

одной s - и трех p -орбиталей и образование из них четырех новых одинаковых орбиталей, каждая из которых на одну четверть сохраняет свойства s -орбитали и на три четверти — свойства p -орбиталей. Эти новые орбитали получили название sp^3 -гибридных. Здесь надстрочный индекс 3 обозначает не число электронов, занимающих орбитали, а число p -орбиталей, принявших участие в гибридизации. Гибридные орбитали направлены к вершинам тетраэдра, в центре которого находится атом углерода. На каждой sp^3 -гибридной орбитали находится по одному электрону. Эти электроны и участвуют на третьем этапе в образовании связей с четырьмя атомами водорода, образуя валентные углы $109,5^\circ$. Чтобы облегчить восприятие материала, рядом с изображениями орбиталей показаны электронные конфигурации углеродного атома.

Образование плоских молекул с валентными углами 120° показано на рис. 1-6. Здесь, как и в случае sp^3 -гибридизации, первый шаг — возбуждение. На втором этапе в гибридизации участвуют одна $2s$ - и две $2p$ -орбитали, образуя три sp^2 -гибридных орбитали, расположенных в одной плоскости под углом 120° друг к другу. Одна $2p$ -орбиталь остается негибридизованной и располагается перпендикулярно плоскости sp^2 -гибридных орбиталей. Затем (третий шаг) две sp^2 -гибридные орбитали двух углеродных атомов объединяют электроны, образуя ковалентную связь. Такая связь, образующаяся в результате перекрывания „оконечностей” двух атомных орбиталей, называется σ -связью. Четвертый этап — образование второй связи между двумя углеродными атомами. Связь образуется в результате перекрывания обращенных друг к другу краев негибридизованных $2p$ -орбиталей и называется π -связью. Новая молекулярная орбиталь представляет собой совокупность двух занятых электронами π -связи областей — над и под σ -связью. Обе связи (σ и π) вместе составляют двойную связь между атомами углерода. И наконец, последний, пятый шаг — образование связей между атомами углерода и водорода с помощью электронов четырех оставшихся sp^2 -гибридных орбиталей.

Третий, последний тип гибридизации, показан на примере простейшей молекулы, содержащей тройную связь, — молекулы ацетилена (рис. 1-7). Первый шаг — такой же, как раньше. На втором этапе происходит гибридизация одной $2s$ - и одной $2p$ -орбиталей с образованием двух sp -гибридных орбиталей и остаются неизменными две $2p$ -орбитали, необходимые для образования двух π -связей. Следующий (третий) шаг — образование σ -связи между двумя sp -гибридизованными углеродными атомами, затем образуются две π -связи (четвертый и пятый этапы). Одна σ -связь и две π -связи между двумя атомами углерода вместе составляют тройную связь. И наконец, на шестом этапе образуются связи с двумя атомами водорода. Молекула ацетилена имеет линейное строение, все четыре атома лежат на одной прямой.

Мы показали, каким образом три основных в органической химии типа геометрии молекул возникают в результате различных трансформаций атомных орбиталей углерода. Можно предложить два способа определения типа гибридизации различных атомов в молекуле.

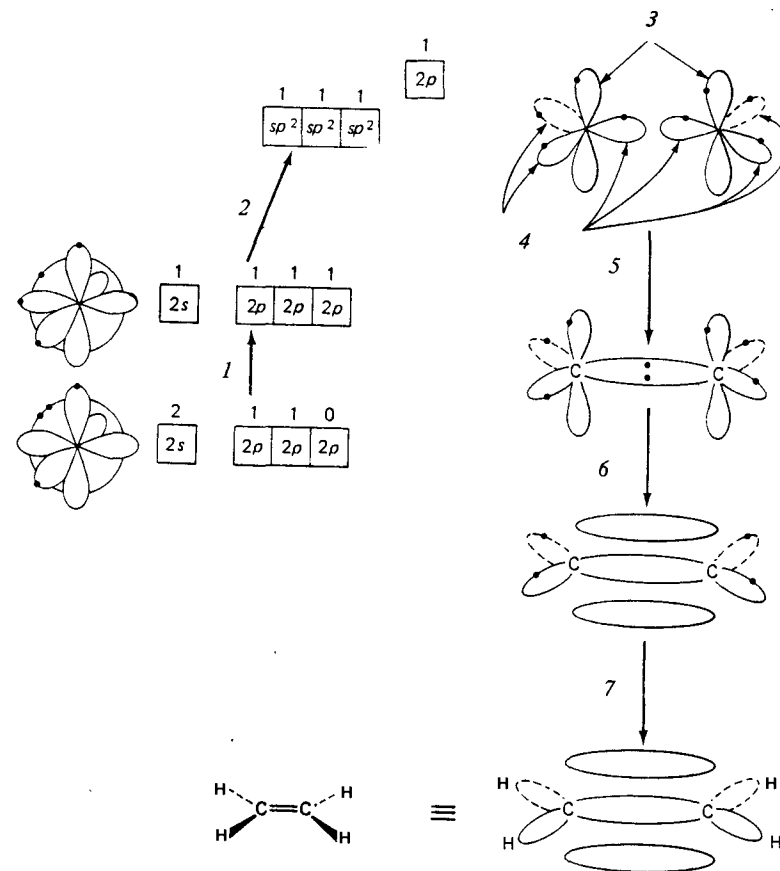


Рис. 1-6. sp^2 -Гибридизация атомов углерода в этилене:

1 — возбуждение; 2 — sp^2 -гибридизация; 3 — негибридизованная p -орбиталь; 4 — sp^2 -гибридные орбитали; 5 — образование σ -связи между двумя атомами углерода; 6 — образование π -связи; 7 — образование четырех связей с атомами водорода

Способ 1. Наиболее общий способ, пригодный для любых молекул. Основан на зависимости валентного угла от гибридизации:

- валентные углы $109,5^\circ$, 107° и 105° свидетельствуют об sp^3 -гибридизации;
- валентный угол около 120° — sp^2 -гибридизация;
- валентный угол 180° — sp -гибридизация.

Способ 2. Пригоден для большинства органических молекул. Поскольку тип связи (простая, двойная, тройная) связан с геометрией, можно по характеру связей данного атома определить тип его гибридизации:

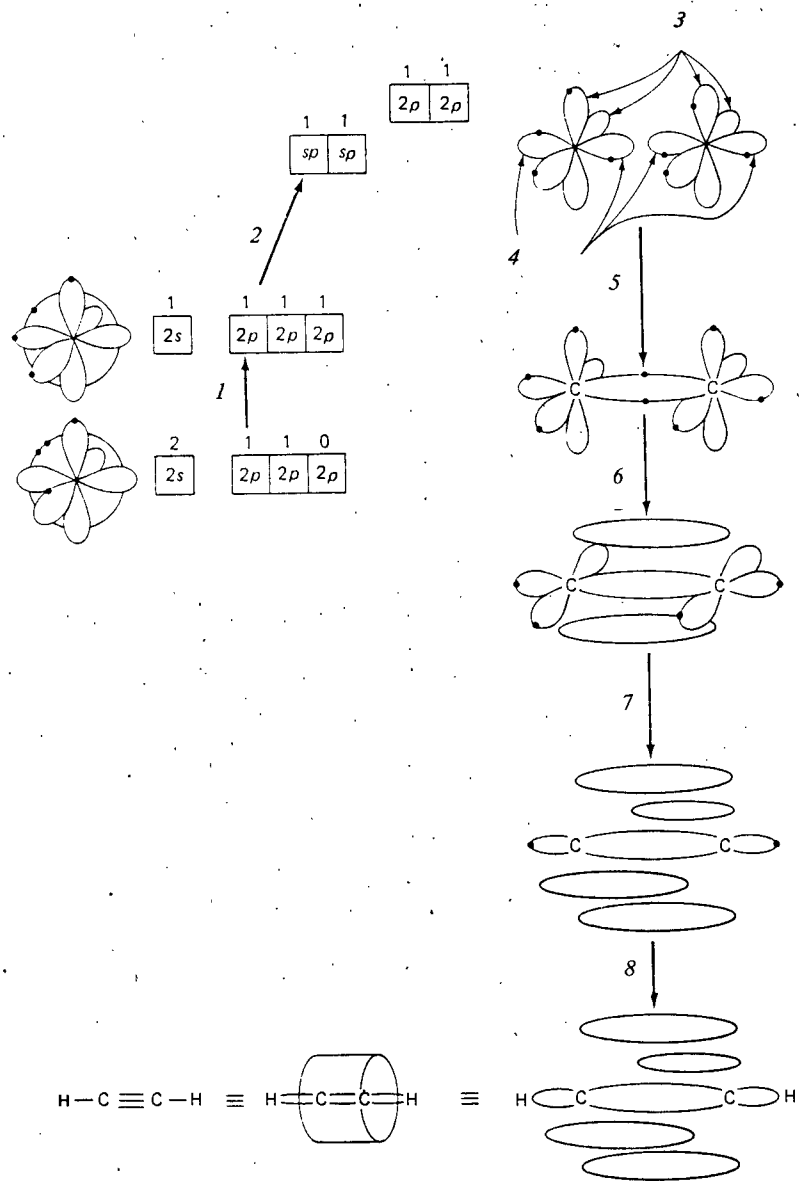


Рис. 1-7. sp -Гибридная атомов углерода в ацетилене:

1 — возбуждение; 2 — sp -гибридизация; 3 — негибризованные p -орбитали; 4 — p -гибридные орбитали; 5 — образование σ -связи между двумя атомами углерода; 6 — образование одной π -связи; 7 — образование второй π -связи; 8 — образование двух связей с атомами водорода

- все связи простые — sp^3 -гибридизация;
- одна двойная связь — sp^2 -гибридизация;
- одна тройная связь — sp -гибридизация.

Для заряженных частиц и соединений некоторых нечасто встречающихся в органической химии элементов, таких, как бор (В) или бериллий (Ве), следует принимать во внимание конфигурацию атомов. Полезно обратиться к учебнику общей химии.

Для обычных органических молекул следует пользоваться простым и удобным способом 2.

Гибридная — это мысленная операция превращения обычных (энергетически наиболее выгодных) атомных орбиталей в новые орбитали, геометрия которых соответствует экспериментально определенной геометрии молекул.

ХИМИЧЕСКИЕ ФОРМУЛЫ

Остановимся теперь более подробно на химических формулах, особенно на тех их типах, которые используются для изображения органических молекул. Формула соединения показывает число и природу атомов, входящих в его состав. *Эмпирическая* (простейшая) формула отражает соотношение числа атомов различных элементов в соединении. *Молекулярная формула* дает истинное число атомов каждого элемента в одной молекуле. Например, молекулярная формула бензола C_6H_6 . Это означает, что молекула бензола состоит из шести атомов углерода и шести атомов водорода. Соотношение атомов углерода и водорода 1 : 1. Следовательно, эмпирическая формула бензола просто CH . Другие примеры читатель найдет в табл. 1-5.

Поскольку органическая химия имеет дело почти исключительно с ковалентными соединениями, мы рассмотрим способы изображения молекулярных структур. Формулы, в которых показан порядок соединения атомов, называются *структурными формулами*. Они дают также некоторое представление и о реальной форме молекул. Ниже представлены различные типы структурных формул.

1. Полные структурные формулы:

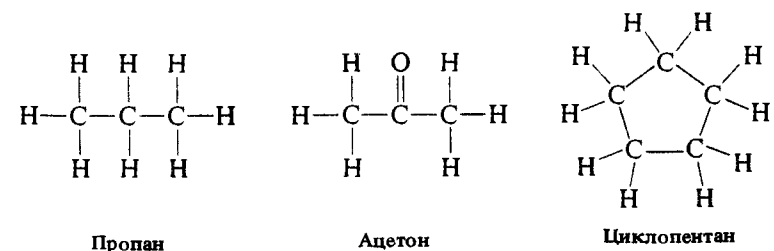
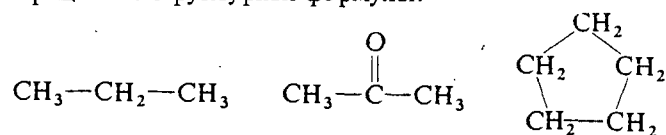


Таблица 1-5.

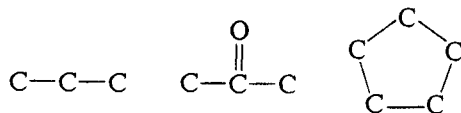
Название	Молекулярная формула	Структурная формула	Эмпирическая формула
Вода	H ₂ O		H ₂ O*
Этан	C ₂ H ₆		CH ₃
Метанол	CH ₄ O		CH ₄ O*
1,2-Этандиол (этиленгликоль)	C ₂ H ₆ O ₂		CH ₃ O

* Для воды и метанола молекулярная и эмпирическая формулы совпадают.

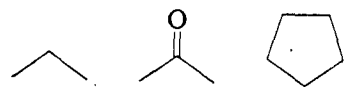
2. Сокращенные структурные формулы:



3. Формулы, в которых опущены атомы водорода *:



4. Схематичные изображения, в которых атомы углерода подразумеваются расположенными на концах каждой прямой линии. Атомы водорода опущены. Атомы кислорода, азота, галогенов показываются как обычно.



* В русской химической литературе практически не используются. — Прим. пер.

СОВЕТЫ ИЗУЧАЮЩЕМУ ОРГАНИЧЕСКУЮ ХИМИЮ

Вы приступили к изучению органической химии. Для многих из Вас это совершенно новая область знания. Каковы бы ни были причины Вашего интереса к этой науке, у Вас может возникнуть неуверенность в возможности успешного освоения предмета. Ниже следуют некоторые советы, как рассеять эти страхи и добиться успеха.

Эта книга построена таким образом, чтобы максимально способствовать постепенному развитию навыков самостоятельного анализа обсуждаемых вопросов. Во многих главах формированию таких навыков помогут блоки программированного обучения. Упражнениям предшествуют примеры, где подробно поясняется весь ход решения изучаемой проблемы. Вы должны внимательно разобрать и обдумать эти примеры. После проработки примеров приступайте к выполнению упражнений. Постарайтесь решить стоящую перед Вами задачу с помощью той же последовательности приемов, которая использовалась в примерах. Не заглядывайте в решения, не исчерпав собственных возможностей. Пусть Вас не обескураживают Ваши ошибки, каковы бы они ни были. Помните, что часто лучшее понимание достигается после исправления ошибок, а не тогда, когда правильный ответ был получен сразу. Умение появляется только как результат работы, поэтому не пропускайте примеры и упражнения, используйте их для приобретения навыка.

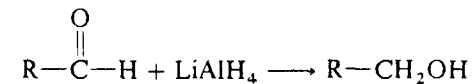
Сводные схемы

Разделы, в которых обсуждаются химические превращения, включают сводные схемы, в которые собраны основные реакции. Эти схемы служат путеводителями, позволяющими легко найти способы превращения одних веществ в другие. Схемы стоит подробно изучить и запомнить, а еще лучше начертить похожие схемы по своему вкусу.

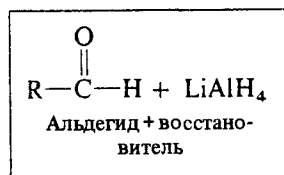
Карточки для повторения

При изучении органической химии необходимо выучить большое число химических реакций. Прежде чем дело дойдет до сводных схем, придется запомнить и понять, как протекает множество превращений. Помочь Вам в этом могут специальные карточки.

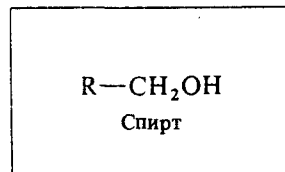
Заведите пачку карточек размером примерно 8 × 12 см. На одной стороне карточки записывайте реагенты, а на другой — продукты реакции. Например, для реакции



карточка должна выглядеть так:



Лицевая сторона



Обратная сторона

Эти карточки можно носить с собой и просматривать их по несколько раз в день. Полезнее обращаться к карточкам несколько раз по 5–10 мин, чем один раз, но за длительный промежуток времени.

Постоянное повторение

Органическая химия, как и иностранный язык, — кумулятивная дисциплина. Последующий материал базируется на знании ранее пройденного. Поэтому в конце каждой главы с целью повторения материала даются вопросы, возвращающие читателя к предыдущим главам.

Модели молекул

Поскольку форма и геометрия молекул имеют большое значение в органической химии, обучающемуся неплохо иметь набор моделей молекул. Такие модели, которые можно подержать в руках, окажут помощь в изучении стереохимических особенностей молекул.

Отношение к обучению

Эта книга написана так, чтобы максимально облегчить обучение. Вместе с тем необходима прилежная самостоятельная работа. При изучении химии на каждый час аудиторных занятий должно приходиться 2–3 ч самостоятельной работы, которая включает чтение учебников и конспектов лекций, решение задач и запоминание фактов. Лучшие преподаватели и книги не помогут без самостоятельных занятий учащегося. При этом имеется в виду, что Вы будете присутствовать на аудиторных занятиях и выполнять все предложенные задания.

Иногда даже прилежно занимающийся студент может столкнуться с трудностями. В этом случае, а также если Вам покажется, что Ваша самостоятельная работа недостаточно эффективна, Вам будет полезна помощь других людей. Можно порекомендовать совместные занятия небольших групп из трех-пяти студентов одного курса. Такие регулярные занятия помогут Вам в усвоении материала. Те участники группы, которые лучше других усвоили данный материал, могут объяснить его

и помочь разобраться другим. Большую пользу принесет составление задач и упражнений для своих товарищей и решение задач, подготовленных другими студентами.

Искусство обучения

Помните, что внимание к новым словам и терминам так же важно в органической химии, как и в других дисциплинах. Имейте в виду, что чтение научных книг всегда медленнее, чем чтение художественных. Не пытайтесь читать эту книгу быстро. Чтобы хорошо разобраться в представленном материале, необходимо медленное, вдумчивое чтение. Многие люди предпочитают читать дважды: первый раз для быстрого ознакомления, второй — для более внимательного изучения и знакомства с деталями.

На схеме 1-1 показана взаимосвязь процессов изучения нового предмета, а в табл. 1-6 перечислены трудности, обычно возникающие при изучении курса химии, и рекомендуемые при этом пути их преодоления.

Пусть при изучении химии Вашим девизом станут эти слова:
Не бойтесь задавать глупые вопросы. Они помогут Вам избежать глупых ошибок!

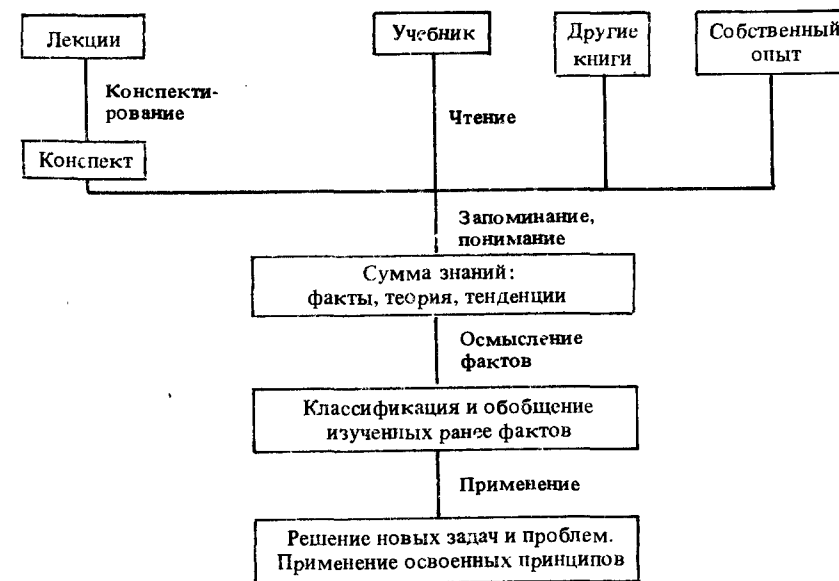


Схема 1-1. Организация процесса изучения нового материала

Таблица 1-6

Трудности, возникающие при изучении химии	Рекомендуемые пути преодоления
Слишком много новых фактов	Занимайтесь самостоятельно по 2–3 ч на каждый час аудиторных занятий. Сделайте карточки для запоминания материала. Используйте их для коротких, но частых упражнений.
Слишком абстрактный материал	Уделяйте больше внимания диаграммам, моделям и аналогиям. Постоянно обдумывайте непонятные Вам вопросы.
Апатия Неуверенность в себе	Регулярно делайте зарядку и правильно питайтесь. Развивайте уверенность в своих силах. Начинать с простых заданий. Достигнутый успех поможет Вам в более сложных случаях.
Непонимание	Перечитайте учебник. Если необходимо, попросите преподавателя снова объяснить Вам сложный вопрос. Попросите совета у преподавателя или у своих товарищей, успешно усваивающих материал.
Недостаток навыков в чтении специальной литературы, конспектировании, решении задач Отсутствие четкости в знаниях	Занимайтесь вместе с товарищами. Готовьте и задавайте друг другу задачи, объясняйте сложные моменты.

СВОДКА ОСНОВНЫХ ПОЛОЖЕНИЙ ГЛ. I

1. Химические свойства элементов определяются строением внешней электронной оболочки атомов этих элементов.

2. Химическая связь возникает либо вследствие переноса электронов с образованием ионов (*ионная связь*) или путем обобществления электронов с образованием молекул (*ковалентная связь*).

3. С помощью *формул Льюиса* можно показать расположение атомов в молекуле и всех валентных электронов.

4. Под *геометрией молекулы* понимают ее форму и размеры, в том числе длины связей и валентные углы.

5. *Гибридизация* – это условный процесс трансформации атомных орбиталей, предшествующий образованию связей. Строение новых гибридных орбиталей таково, что оно объясняет реальную геометрию молекул.

6. *Резонанс* – это распределение электронов в молекуле неклассическим путем. Это делокализация электронов, вызывающая повышение стабильности молекулы или иона.

7. Активное использование упражнений, сводок основных положений, сводных схем, карточек для повторения, молекулярных моделей и совместных занятий поможет Вам сделать успехи в изучении органической химии. Не забывайте при этом и о своем здоровье.

Ключевые слова

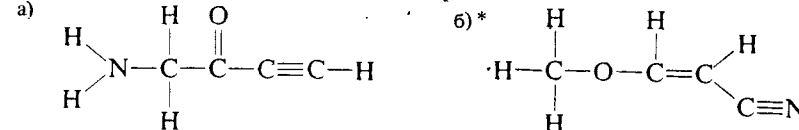
Валентный угол
Геометрия молекулы
Гибридизация
Длина связи
Ионная связь
Карбанион
Карбокатион
Ковалентная связь
Молекула
Молекулярная орбиталь

Орбиталь
Полярная связь
Правило октета
Резонанс
Свободный радикал
Связь
Формальный заряд
Формула Кекуле
Формула Льюиса
Электроотрицательность

ВОПРОСЫ ДЛЯ РАЗВИТИЯ НАВЫКОВ

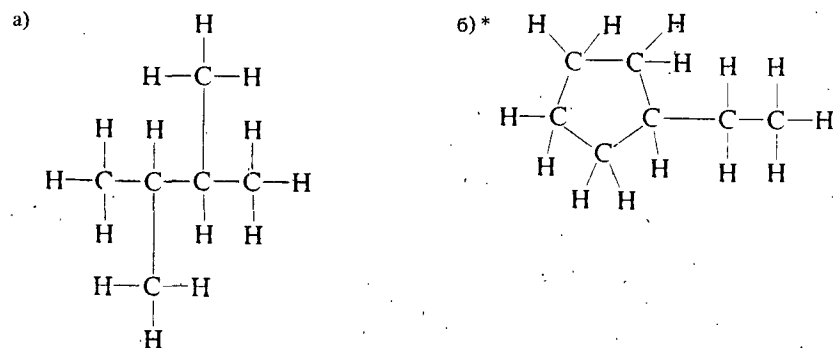
1. Напишите формулы Льюиса следующих частиц:
а) C_3H_8 ; б) NO_3^- ; в) C_5H_{10} ; г) * C_4H_{10} ; д) * CH_4O ; е) * CHO_2^- .

2. Определите валентные углы и гибридизацию каждого атома в молекулах:



3. Дайте определения следующих понятий:
а) полярная ковалентная связь; б) карбанион; в) карбокатион; г) плоское тригональное расположение атомов.

4. Напишите сокращенные структурные формулы и схематичные изображения следующих веществ:

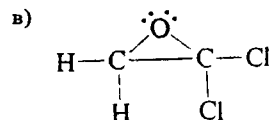
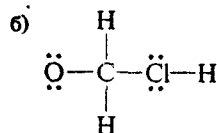
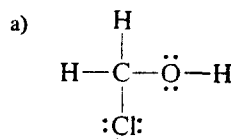


5. Напишите полную структурную формулу вещества, схематическое изображение которого дано ниже.



* Здесь и далее звездочкой отмечены вопросы, ответы на которые приведены в конце книги.

6*. Какие из структур изображены с ошибками? Какие именно ошибки допущены?



7. Сколько электронов находится на внешнем электронном уровне атомов таких элементов? Воспользуйтесь периодической системой.

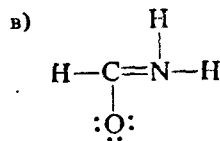
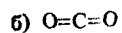
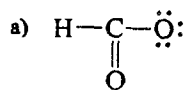
а) С; б) Р; в) Хе; г) Al.

8*. Определите, полярны или неполярны, и почему, следующие связи:

а) С-О; б) С-С; в) N-H; г) С-Cl.

9. Сформулируйте, зачем нужна концепция гибридизации.

10*. Укажите формальный заряд на каждом атоме в следующих структурах:



Глава 2

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ЦЕЛИ ИЗУЧЕНИЯ

1. Познакомиться с сущностью и предметом органической химии.

2. Научиться классифицировать органические вещества в зависимости от имеющихся функциональных групп.

3. Научиться узнавать изомеры и освоить изображение их структурных формул.

Эта глава представляет собой обзор органической химии и ее взаимосвязи с другими естественными науками (схема 2-1). Дадим сначала формальное определение химии, а затем кратко рассмотрим все ее разделы.

Химия – это естественная наука, изучающая материю, из которой построен мир. Изучение это имеет три аспекта:

- 1) исследование всех индивидуальных веществ, а также их смесей;
- 2) истолкование изменений, которым подвергаются эти вещества, и характера их взаимодействия между собой;
- 3) исследование энергетических изменений, сопровождающих трансформации веществ.

Материя, в свою очередь, может быть определена как объект, имеющий массу и занимающий какую-то часть пространства. Интуитивно мы хорошо представляем себе, что такое материя.

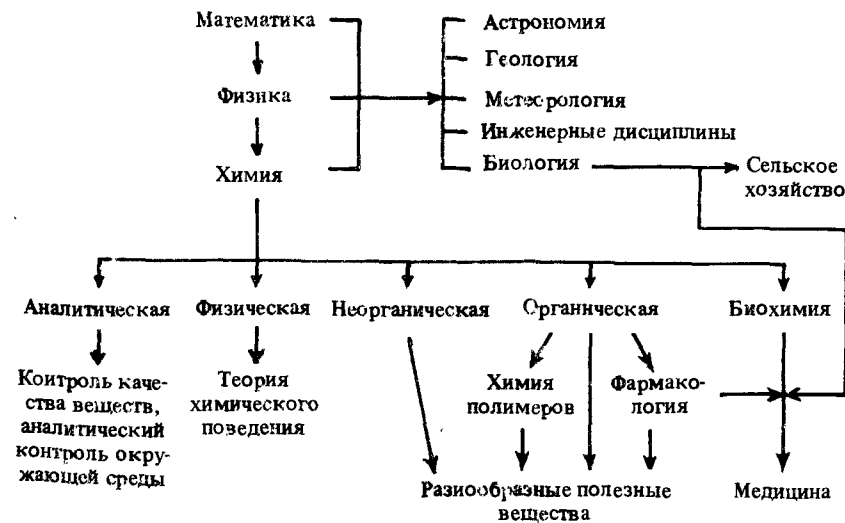


Схема 2-1. Связь органической химии с другими науками

РАЗДЕЛЫ ХИМИИ

Химию традиционно разделяют на несколько основных направлений (см. схему 2-1). Подготовка студентов на химических факультетах университетов и колледжей ведется по органической, неорганической, физической, аналитической химии и биохимии. Эти специальности различаются существом изучаемых предметов и характером знаний и навыков, которые получают студенты.

Органическая химия — это наука об углеродсодержащих соединениях и путях их синтеза. Поскольку многие используемые человеком вещества — органические, потребность в химиках-органиках весьма велика, а органическая химия по числу работающих в ней исследователей является одним из крупнейших разделов науки.

Неорганическая химия занимается изучением свойств и синтезом соединений всех элементов, кроме углерода. Эта отрасль химии сейчас быстро развивается, и в близком будущем будут, вероятно, сделаны новые волнующие открытия.

Физическая химия занимается количественными измерениями различных физических параметров вещества и поиском связей между этими величинами. Цель этой работы — понять глубинные принципы, управляющие химическими превращениями. Особенно важной задачей физической химии является исследование энергетических аспектов химических процессов.

Аналитическая химия изучает методы обнаружения веществ и определения их количественного содержания. Хотя аналитическая химия является вполне сложившейся наукой, постоянно возникает потребность в методах анализа новых материалов и в упрощении уже существующих аналитических методик. Обострение экологических проблем требует создания методов определения все меньших и меньших количеств вредных веществ.

Биохимия занимается исследованием веществ и их превращений в живых организмах и представляет собой весьма специфическую область, хотя и использует многие химические представления и методы. Считают, что некоторые серьезнейшие проблемы медицины могут быть решены только на путях углубления наших представлений о химических процессах в здоровом организме и химической природе болезней.

Книга, которую Вы держите в руках, познакомит Вас с основами органической химии. Более кратко мы коснемся также и биохимии.

СИНТЕТИЧЕСКАЯ ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Химики занимаются синтезом разнообразных веществ. Исследователи, работающие в лабораториях университетов и колледжей, а также в лабораториях, принадлежащих промышленности, непрерывно предпринимают усилия по синтезу новых соединений (таких, которые не были ранее получены) из веществ уже известных. Идет также поиск

синтетических путей получения веществ, обнаруженных в природе. Это необходимо, когда выделение достаточных количеств таких веществ из природных объектов невозможно или слишком дорого.

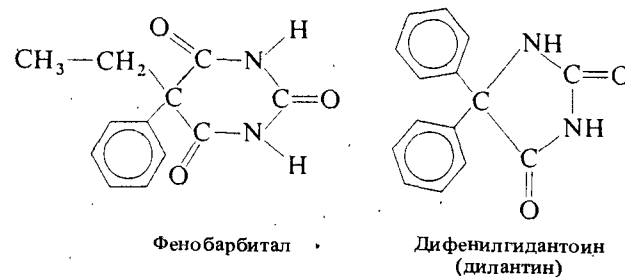
Примерами синтезированных химиками веществ могут служить аспирин, бензоат натрия, полиэтиленгликольтерефталат (терилен). (Не старайтесь сейчас выучить эти названия. Запомните только, что перечисленные вещества были получены в лабораториях.) Задача органика-синтетика — получать новые органические соединения, имеющие либо теоретический интерес (когда синтез проводят для проверки научной гипотезы), либо практическое значение (когда новое вещество призвано улучшать жизнь человека).

Для решения этой задачи химики располагают множеством различных методов построения углеродной цепи и замены функциональных групп молекулы (определение понятия функциональная группа см. на с. 47). Используя последовательность разнообразных реакций, синтетик может превратить доступные вещества в новые, ранее неизвестные соединения. Приступая к серьезному синтезу, исследователь должен хорошо разбираться во множестве имеющихся синтетических методов, информацию о которых он черпает из химических курсов, собственного опыта и изучения химической литературы.

Конструирование соединений с заданными свойствами

Первый шаг в решении любой проблемы синтетической органической химии — разработка подхода к достижению цели. Этот подход может быть рассмотрен на примере типичной исследовательской программы — программы поиска новых лекарственных веществ для борьбы с судорогами при эпилепсии. Национальный Институт здравоохранения США принял такую программу, поскольку из примерно 15 применяемых препаратов часть вызывает нежелательные побочные явления, а часть недостаточно эффективна.

Химик, работающий над такой проблемой, должен прежде всего проанализировать строение известных противосудорожных веществ. Два наиболее употребительных среди них показаны ниже:



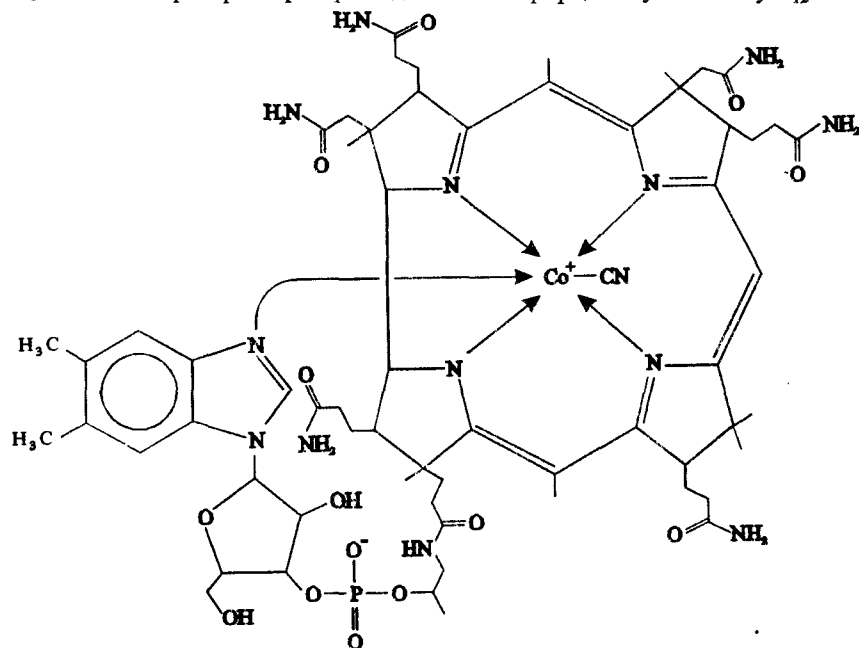
Заметим, что молекулы обоих этих соединений включают шестичленные циклы, образованные атомами углерода, и каждое из них содержит, кроме того, циклы, построенные с помощью атомов азота и атомов углерода, связанных двойными связями с атомами кислорода.

Химик, пытающийся синтезировать ранее неизвестные соединения, для которых можно предполагать проявление противосудорожной активности, должен прежде всего выбрать структуру молекулы, которая обладала бы нужными свойствами, и найти метод синтеза этого соединения. Попытка синтеза может оказаться успешной, но может быть и неудачной. Но даже в случае успеха синтезированное вещество может и не проявить противосудорожных свойств.

Синтез выбранного соединения

Второй аспект проблемы синтеза — это выбор конкретных лабораторных методик для получения желаемого вещества.

Работа химика, как и любого исследователя, представляет собой творческий процесс, включающий элементы как научного знания, так и искусства. Хороший химик должен не только владеть суммой знаний и навыков, но и быть творческой личностью. Поэтому органики-синтетики отличаются друг от друга: одни имеют врожденные или развитые способности, а другие их не имеют (это справедливо почти для всех областей человеческой деятельности). Химика делает великим способность связать воедино отрывки информации, рассеянные в разных местах, и найти пути химических превращений, которых раньше никто не видел. Таким химиком был Р. Б. Вудворд из Гарвардского университета, который вместе с Альбертом Эшмензером (Швейцарский федеральный технологический институт) за 7 лет разработал 90-стадийный синтез витамина B₁₂ и смог получить в лаборатории препарат идентичный природному витамину B₁₂.



Биосинтез

Сравнительно новым и весьма перспективным методом получения органических веществ является биосинтез — область науки, где соприкасаются химия и биология. Биосинтез — это продуцирование нужных человеку веществ микроорганизмами. Сначала с помощью *генной инженерии* генетический аппарат микроорганизмов трансформируется таким образом, чтобы эти организмы продуцировали желательные нам вещества наряду с обычными продуктами жизнедеятельности:



Теоретически, таким образом, можно получить любое соединение. Реально, биосинтез бывает полезен, когда необходимо получить вещество сложной структуры и когда обычный химический синтез труден и дорог. Замечательным примером биосинтеза является создание фармацевтической фирмой Eli Lilly микроба, продуцирующего инсулин человека. Этот инсулин выпускается под названием *Humulin*. Он идентичен человеческому инсулину и не вызывает у больных диабетом аллергических осложнений, которые иногда возникают при применении бычьего инсулина.

Изучение свойств веществ

Изучение (или открытие) свойств новых соединений проводится с целью выявления их полезных качеств или из чисто научного интереса.

Какие-то интересные или полезные свойства вещества могут быть обнаружены и случайно, в процессе работы химика. Примерами свойств веществ являются способность аспирина снимать или уменьшать боль в человеческом теле, свойство некоторых солей алюминия — уменьшать потовыделение, свойство бензоата натрия — приостанавливать рост бактерий и плесени. Пример другого рода — эластичность и высокая температура плавления терилена. Можно говорить о *физических свойствах* (как вещества выглядят, какие имеют вкус и запах *), *химических свойствах* (как взаимодействует вещество с другими соединениями) и *физиологических свойствах* (как действует вещество на живые организмы).

* К физическим свойствам обычно относят не вкус и запах, а температуры плавления и кипения, плотность, электропроводность и т. п. — Прим. пер.

Теория

И наконец, последнее (по порядку, но ни в коем случае не по важности). Работа очень многих химиков направлена на достижение более глубокого понимания природы химических процессов. Только с помощью теории, объясняющей сущность и закономерности этих процессов, лежащих в основе работы всех химиков, можно развивать и создавать новые синтетические направления, методы анализа, промышленные процессы. Разработкой фундаментальных проблем занимаются в университетских лабораториях преподаватели и студенты старших курсов.

ПОЛЕЗНЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА

Ниже перечислены лишь некоторые вещества, полученные химиками-органиками, и их основные применения:


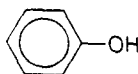
Лаурилсульфат натрия	Стиральный порошок
Гидразид малеиновой кислоты	Для задержки прорастания овощей при хранении, для предотвращения ласынкования табака
2,4-Дихлорфеноксиуксусная кислота (2,4-Д)	Для борьбы с широколиственными сорняками
Ацетилсалициловая кислота	Анальгетик. Обладает болеутоляющим, противовоспалительным и жаропонижающим действием
Бензоат натрия	Консервант для продуктов питания
Полиэтилен	Упаковочный материал
Полиэтиленгликольтерефталат (терилен)	Прочный эластичный материал для изготовления волокон
Карбарил	Инсектицид
Ацетон	Растворитель
Этиловый спирт	В алкогольных напитках и медицине
Бензин	Горючее для автомобилей
Инсулин	Для лечения диабета. Выделяется из живых организмов или продуцируется бактериями
Пентилацетат	Для создания искусственного бананового запаха в кондитерской промышленности
Циклопропан	Анестетик
<i>n</i> -Аминобензойная кислота (ПАБК)	Для предохранения от солнечного загара
Пропиленгликоль	В кондитерской промышленности

Часть из них будет позднее подробно рассмотрена в этой книге.

КЛАССИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ГРУППЫ

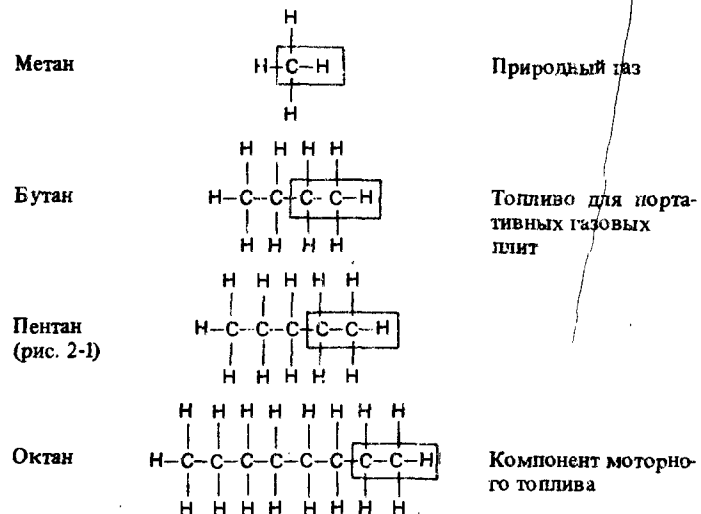
Теперь рассмотрим вкратце те типы органических соединений, которые нам предстоит изучать. Знакомство со всем множеством органических соединений делает более легким и понятным рассмотрение отдельных классов веществ в последующих главах.

Органические вещества построены с помощью ковалентных связей и поэтому состоят из молекул с определенным расположением атомов. Для систематизации и для того, чтобы органические вещества было удобно называть, их делят на классы в соответствии с тем, какие характеристические группы имеются в молекулах. Такие группы атомов называются *функциональными группами*. Именно они определяют химические и физические свойства органических веществ. Следовательно, понятие функциональной группы является важнейшим понятием органической химии. Ниже указаны характеристические функциональные группы для разных классов органических соединений:

Алканы	$\begin{array}{c} & \\ -C & -C-H \\ & \end{array}$
Циклоалканы	$(CH_2)_n$
Алкены	$\begin{array}{c} \diagdown & \diagup \\ C & =C \\ \diagup & \diagdown \end{array}$
Алкины	$-C \equiv C-$
Арены (ароматические углеводороды)	
Галогеналканы	$-C-X$, где X = F, Cl, Br или I
Спирты	$-OH$
Карбоновые кислоты	$\begin{array}{c} O \\ \\ -C-OH \end{array}$
Сложные эфиры	$\begin{array}{c} O \\ \\ -C-O-C \end{array}$
Кетоны	$\begin{array}{c} O \\ \\ C-C-C \end{array}$
Альдегиды	$\begin{array}{c} O \\ \\ -C-H \end{array}$
Простые эфиры	$C-O-C$
Амины	$\begin{array}{c} \\ N \\ \end{array}$
Амиды	$\begin{array}{c} O \\ \\ -C-N- \end{array}$
Гетероциклические соединения	$(CH_2)_nZ$, где Z = O, N или S
Фенолы	

Ниже кратко перечислены наиболее часто встречающиеся типы функциональных групп и даны примеры. В формулах выделены группы, характерные для данного класса соединений.

Алканы -- соединения, содержащие только углерод и водород и построенные с помощью простых связей. Примеры:



Галогеналканы (алкилгалогениды) -- замещенные алканы, в которых один или несколько атомов водорода замещены на атом гало-

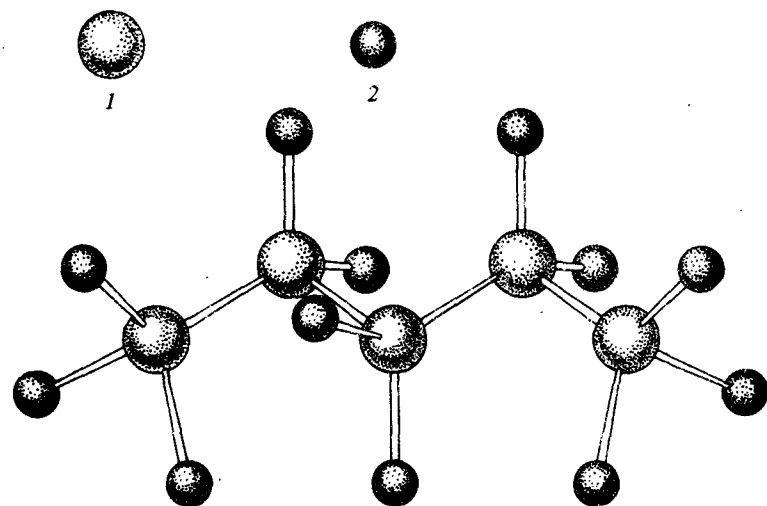
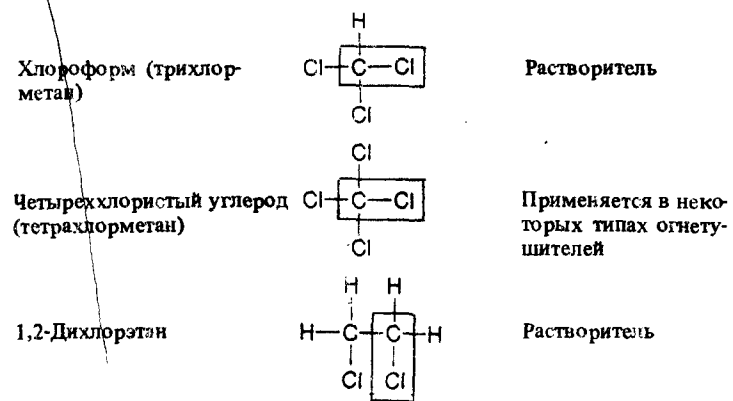
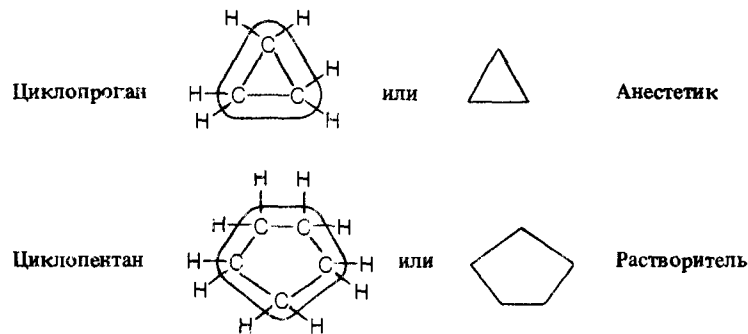


Рис. 2-1. Модель молекулы пентана:
1 -- атом углерода; 2 -- атом водорода

гена (F, Cl, Br, I). Примеры:

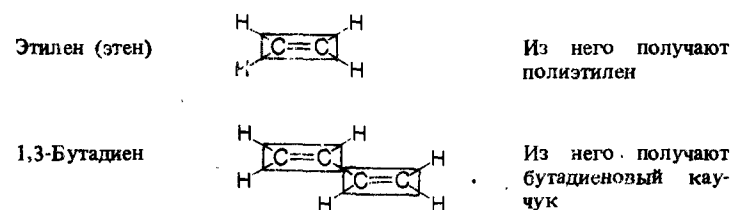


Циклоалканы -- это соединения, содержащие только углерод и водород, построенные с помощью простых связей и имеющие в составе молекулы цикл, образованный атомами углерода. Примеры:



Циклоалканы часто изображают схематически в виде геометрической фигуры, имеющей столько вершин, сколько атомов углерода содержится в цикле.

Алкены -- вещества, содержащие только углерод и водород, в молекулах которых имеется хотя бы одна двойная углерод-углеродная связь. Примеры:



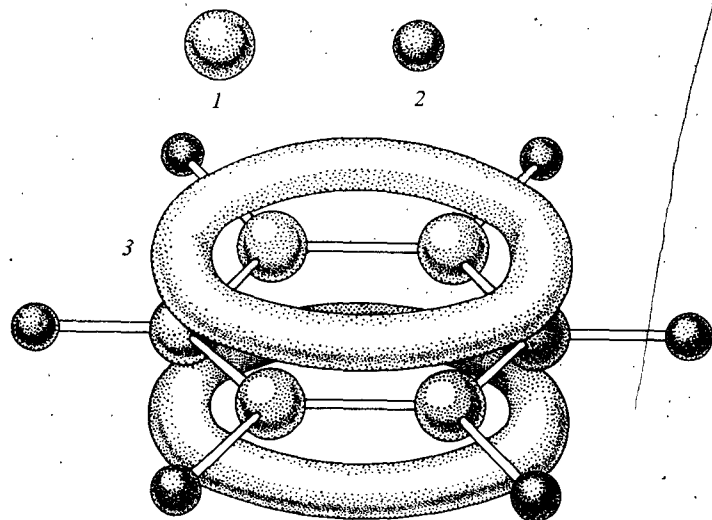
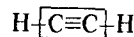


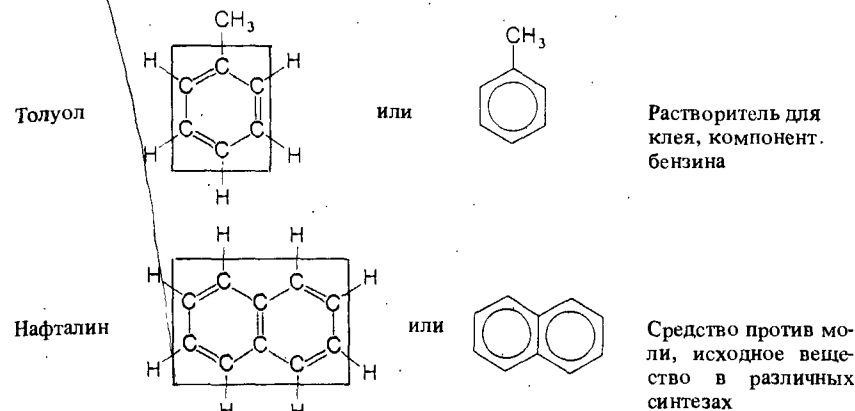
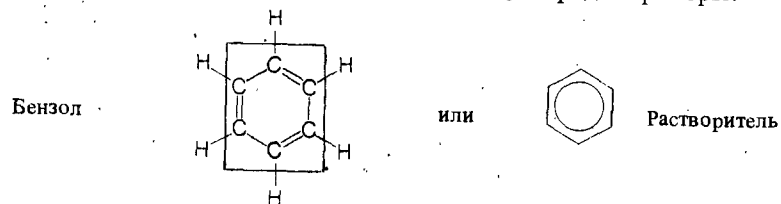
Рис. 2-2. Модель молекулы бензола:

1 — атом углерода; 2 — атом водорода; 3 — облако делокализованных электронов

Алкины — соединения, содержащие только углерод и водород, в молекулах которых имеется тройная углерод-углеродная связь. Единственный алкин, находящий широкое применение, — ацетилен (этин). Его используют при газовой сварке и резке металлов и в целом ряде промышленных синтезов. Формула ацетилена:



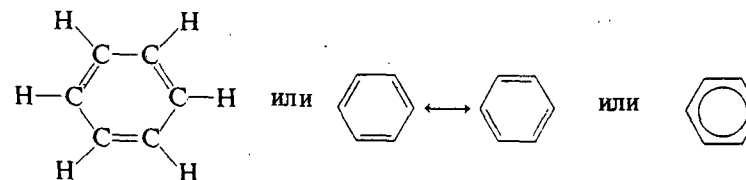
Ароматические углеводороды — это вещества, в молекулах которых имеется один или несколько циклов, как правило, шестичленных, построенных из атомов углерода с чередующимися двойными и простыми связями. Однако положение этих двойных связей в цикле не является строго фиксированным. Шесть электронов, образующих три связи, равномерно распределены по кольцу. Для объяснения этого факта используется концепция резонанса, о которой говорилось в гл. 1. Делокализация электронов в кольце является причиной повышенной стабильности ароматических соединений и приводит к тому, что связи между атомами углерода являются „полуторными” (средними между простыми и двойными). На рис. 2-2 показано расположение кольцевых областей электронной плотности над и под атомами углерода. Примеры:



Поскольку бензольное кольцо часто встречается в химических формулах, его обычно изображают схематично:



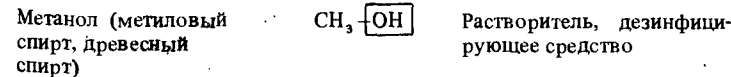
Каждая вершина шестиугольника символизирует атом углерода, а атомы водорода обычно не изображают. В ином варианте двойные связи обозначают кольцом внутри шестиугольника, что символизирует делокализацию электронов. Таким образом, бензол можно изображать следующими способами:



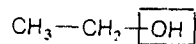
Последний вариант наиболее употребителен.

В настоящее время применение бензола все более ограничивается из-за наличия у него слабых канцерогенных свойств.

Спирты — вещества, содержащие гидроксигруппу —ОН, соединенную с атомом углерода, который не входит в ароматическое кольцо. Остальная часть молекулы спирта имеет структуру алкана (т. е. построена из атомов углерода и водорода при помощи лишь простых связей). Примеры:

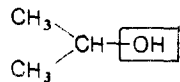


Этанол (этиловый спирт, винный спирт)



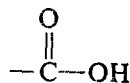
Основной компонент алкогольных напитков. Применяется также как растворитель, как дезинфицирующее средство в медицине

2-Пропанол (изопропиловый спирт)



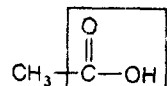
Дезинфицирующее средство, растворитель

Карбоновые кислоты имеют следующую функциональную группу:

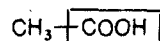


Эта группа в карбоновых кислотах обычно соединена с атомом углерода. Примеры:

Уксусная (этановая) кислота

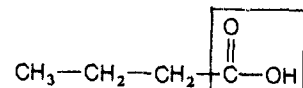


или



Используется в кулинарии; пищевой уксус — это 3%-я уксусная кислота

Бутановая (масляная) кислота



Это вещество ответственно за неприятный запах пота и прогорклого масла

Сложные эфиры. Большинство фруктовых запахов создаются сложными эфирами. Другими словами, если Вы ощущаете запах бананов, значит Ваши органы обоняния подвергаются воздействию сложного эфира пентилацетата. Жиры и масла являются триэфирами, т. е. содержат три сложно-эфирных группы в молекуле.

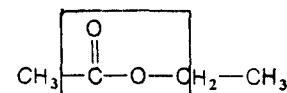
Названия сложных эфиров образуются из названий спирта и кислоты, из которых они получены. Таким образом, сложный эфир, полученный из этилового спирта и уксусной кислоты, называется *этилацетат** или *этилэтанат*. Ниже показана функциональная группа сложных эфиров. Она может быть соединена с атомами углерода и водорода. Обратите внимание, что не имеет значения, какую часть сложноэфирной группы записывать слева, а какую справа:



* От латинского названия уксусной (этановой) кислоты — *acidum aceticum*.

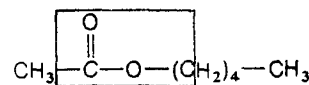
Важно только, чтобы сохранялся правильный порядок соединения атомов. То же самое справедливо и для других функциональных групп. Примеры:

Этилацетат



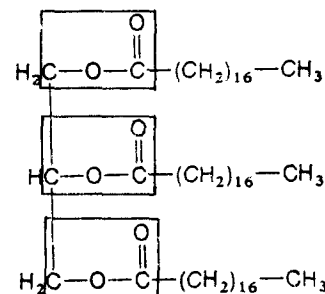
Растворитель, например для удаления маникюрного лака с ногтей

Пентилацетат



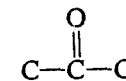
Создает банановый запах

Тристеарат глицерина



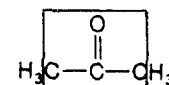
Основной компонент твердых животных жиров

Кетоны — соединения, содержащие группу

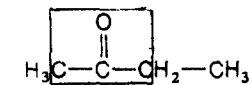


Примеры:

Ацетон (пропанон, диметилкетон)

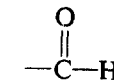


2-Бутанон (метилэтилкетон)



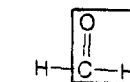
Компонент клея

Альдегиды содержат группу



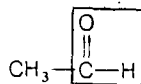
Примеры:

Формальдегид (муравьиный альдегид, метаналь)



Применяется для консервирования биологических объектов

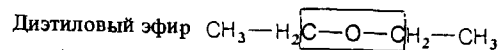
Ацетальдегид (уксусный альдегид, этаналь)



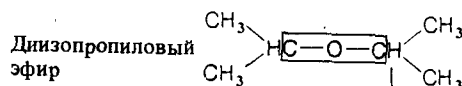
Химический реактив

Простые эфиры содержат группу $-C-O-C-$. В этих соединениях две алкильные группы (группы, построенные, как алканы) соединены через атом кислорода.

Примеры:



Применяется как растворитель и для наркоза при хирургических операциях



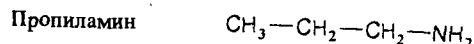
Растворитель

Амины содержат атом азота

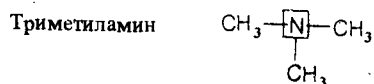
Примеры:



Имеет запах рыбы

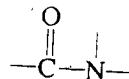


Применяется как химический реактив



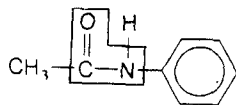
То же

В состав молекул амидов входит группа



Пример:

Ацетанилид

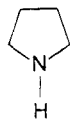


Анальгетик

Гетероциклические соединения содержат циклы, построенные не только из углеродных атомов. Обычно их изображают схематически, при этом вершины многоугольников символизируют атомы углерода и связанные с ними атомы водорода.

Примеры:

Пирролидин



Применяется как реагент в синтезе различных веществ

Тетрагидрофуран

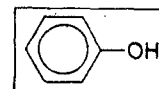


Растворитель

Фенолы — это соединения, в которых гидроксигруппа $-OH$ присоединена к одному из углеродных атомов ароматического кольца.

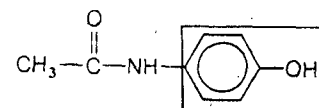
Примеры:

Фенол



Антисептик

Парацетамол



Анальгетик и жаропонижающее вещество

Выучите функциональные группы!

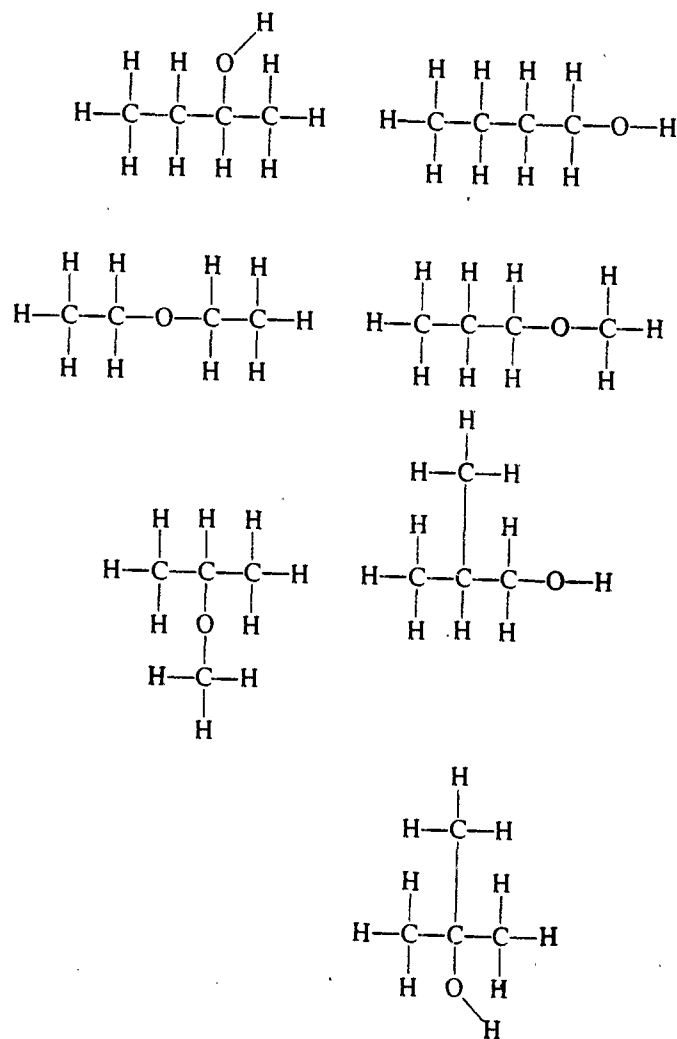
Функциональные группы необходимо выучить, чтобы, взглянув на структурную формулу, Вы могли легко определить, какие функциональные группы имеются в изображенном соединении и к какому классу органических веществ его следует отнести. Для облегчения запоминания можно посоветовать изготовить карточки, где на одной стороне будет написано название класса соединений, а на другой — структурная формула характеристической функциональной группы. Впоследствии, когда Вы ближе познакомитесь с органическими соединениями, Вам будет проще разобраться в этом вопросе. Поначалу же, учитывая, что многие функциональные группы похожи друг на друга, надо быть очень внимательным.

Функциональные группы — это группы атомов в молекуле, которые определяют характерные химические и физические свойства различных классов органических соединений.

ИЗОМЕРИЯ

Атом углерода имеет на внешней электронной оболочке четыре электрона. Соединяясь с атомами других неметаллов, таких, как водород, кислород, азот, галогены, атом углерода, стремясь иметь октет электронов, образует четыре связи (см. гл. 1). Поскольку атомы углерода образуют связи между собой так же охотно, как и с атомами других неметаллов, могут образовываться цепочки углеродных атомов. Так как число атомов углерода в молекуле может быть различным и располагаться эти атомы могут по-разному, число возможных органических соединений чрезвычайно велико. Несколько миллионов из них уже были выделены в чистом виде и была определена их структура. Для сравнения, натрий и бром образуют лишь одно соединение $NaBr$.

Попробуем определить, сколько соединений может быть построено из четырех атомов углерода, одного атома кислорода и десяти атомов водорода. Все возможные способы расположения этих атомов в одной молекуле представлены ниже:



Каждое из показанных соединений имеет формулу $C_4H_{10}O$, но каждое имеет свои, отличные от других, физические, химические и физиологические свойства.

Такие соединения, имеющие одинаковую молекулярную формулу, но разный порядок соединения атомов, называются *изомерами*. Представленные выше структуры иллюстрируют понятие изомерии и объяс-

Таблица 2-1. Различия в свойствах диметилового эфира и этанола

Название	Структура	Типы связей	Молекулярная формула	Свойства
Диметилловый эфир	CH_3-O-CH_3	C-O C-H	C_2H_6O	При комнатной температуре – газ, химически инертен
Этанол	CH_3-CH_2-OH	C-C C-O C-H O-H	C_2H_6O	При комнатной температуре – жидкость, легко вступает в химические реакции

няют возможность существования столь большого числа органических соединений. Например, возможно существование 5 изомеров состава C_6H_{14} , 75 изомеров состава $C_{10}H_{22}$ и невероятное число – 366 319 изомеров состава $C_{20}H_{42}$.

Рассмотрим подробно свойства двух изомеров. Диметилловый эфир и этанол имеют одинаковую молекулярную формулу, но это два совершенно различных соединения. В табл. 2-1 собраны данные, показывающие различия в их свойствах. Эти различия прекрасно поясняют зависимость свойств вещества от строения его молекулы. Можно утверждать, что свойства соединения определяются числом и природой атомов, входящих в молекулу вещества, и расположением этих атомов в молекуле (структурой). В то время как молекулы диметилового эфира и этанола (рис. 2-3) построены с помощью различных типов связей и имеют разные функциональные группы, многие изомеры, например из числа показанных выше, различаются более тонкими деталями. Они имеют одинаковые функциональные группы и отличаются друг от друга лишь расположением атомов углерода. Приведенные ниже примеры и упражнения по-

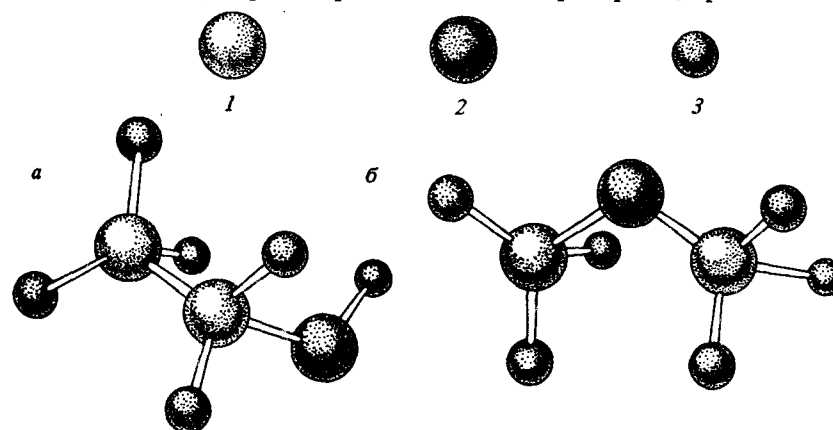


Рис. 2-3. Модели молекул этанола (а) и диметилового эфира (б): 1 – атом углерода; 2 – атом кислорода; 3 – атом водорода

могут Вам освоить написание структурных формул изомеров простейших алканов и галогеналканов.

Изомеры — это разные соединения, имеющие одинаковую молекулярную формулу и различающиеся расположением атомов в молекуле.

Составление формул изомеров

Если Вам необходимо изобразить структурные формулы всех возможных изомеров данного состава, можно рекомендовать следующие этапы этой работы.

1. Нарисуйте все возможные расположения углеродных атомов. В их число входит одна неразветвленная цепь и множество разветвленных. Помните, что атом углерода может быть соединен максимум с четырьмя другими углеродными атомами.

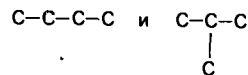
2. Поместите функциональную группу (например, атом галогена) в каждое положение всех нарисованных Вами углеродных скелетов. Обратите внимание на то, чтобы среди изображенных Вами структур не было одинаковых.

3. Дополните формулу необходимым числом атомов водорода, связанных с атомами углерода. Помните, что каждый атом углерода должен образовать четыре связи. Проверьте себя, сравнив число атомов водорода в Ваших структурных формулах и в молекулярной формуле.

ПРИМЕРЫ

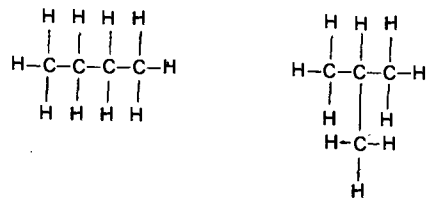
Пример 1. Изобразите все изомеры состава C_4H_{10} .

1. Возможные расположения атомов углерода:



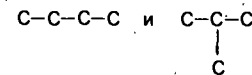
2. Функциональных групп нет.

3. Добавление атомов водорода дает формулы двух изомеров:

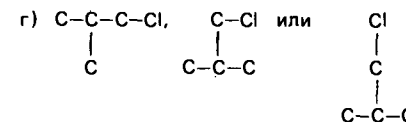
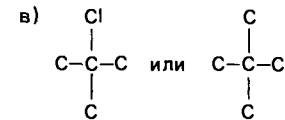
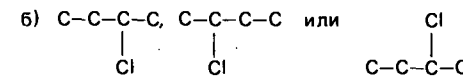
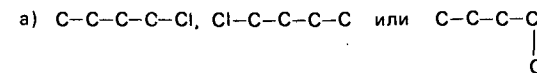


Пример 2. Изобразите все изомеры состава C_4H_9Cl .

1. Возможные расположения атомов углерода:

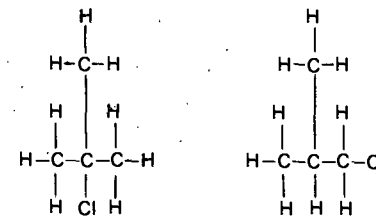
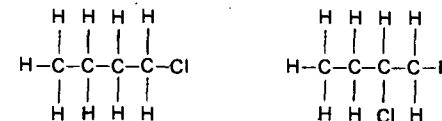


2. Размещение атома хлора во все возможные положения обеих углеродных цепей дает следующие структуры:



Замечание. Вы должны уметь опознать идентичные структуры. Такие структуры изображены выше, чтобы подчеркнуть, что формулы могут быть ориентированы на бумаге различными способами. Поскольку атомы и группы могут свободно вращаться вокруг простых связей, направление связей в формуле может быть произвольным. Например, в структуре а) атом хлора во всех случаях находится при первом углеродном атоме в начале (или конце) цепи. Наоборот, в структуре б), независимо от способа изображения, атом хлора находится при втором атоме углерода от начала (конца) углеродной цепи.

3. Добавление девяти атомов водорода дает формулы четырех изомеров состава C_4H_9Cl :



Упражнение 1. Изобразите все изомеры состава $C_3H_6Br_2$. Постарайтесь сделать это, не заглядывая в решение.

Прикладная органическая химия:
ХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И МЕДИЦИНСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Лекарственные вещества появляются в результате усилий профессиональных исследователей — химиков, которые их синтезируют, а также биологов и врачей, которые выявляют возможность их применения в медицине. Хотя такие исследования дороги и утомительны, зачастую это единственный путь к уменьшению страданий, вызванных болезнями. Значительный прогресс достигнут в борьбе с инфекционными заболеваниями, хотя для победы над такими инфекциями, как СПИД или грипп, потребуются еще значительные усилия. В других областях медицины успехи гораздо скромнее. Это касается лечения рака, сердечно-сосудистых заболеваний (гипертония, ишемическая болезнь), расстройств центральной нервной системы (эпилепсия, психические болезни) и некоторых других заболеваний.

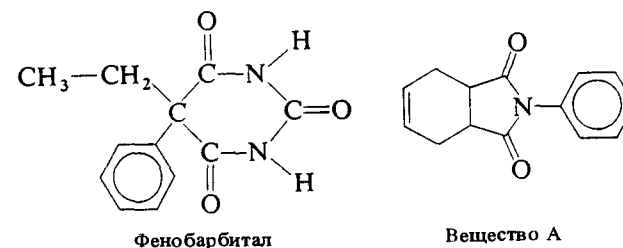
Возможно два подхода к решению этих проблем. Первый, фундаментальный, но более сложный и трудоемкий путь состоит в выяснении причин заболевания. Например, после того как было установлено, что диабет вызывается недостатком инсулина, стало возможным применять инсулин для лечения диабета. Тем не менее никто не знает, каковы биохимические причины, препятствующие синтезу инсулина в организме больных диабетом. Не существует и способов исцеления этой болезни. Поскольку наши знания о биохимической природе человеческого организма весьма ограничены, а техника исследований еще только развивается, особых успехов на этом пути пока не достигнуто. Однако исследования должны продолжаться, так как многие проблемы, без сомнения, могут быть решены только на пути глубокого изучения природы заболеваний. Это, однако, не означает, что эмпирический подход не имеет права на существование.

Второй подход к созданию лекарств заключается в синтезе веществ со структурой, близкой к структуре уже известных лекарственных препаратов. Например, после установления строения пенициллина (см. гл. 1), появилась возможность химическим путем изменять или модифицировать отдельные фрагменты молекулы. Таким образом были созданы вещества даже более эффективные, чем сам пенициллин. После того как новое вещество синтезировано химиками, специалисты-биологи начинают изучать, ингибирует ли новый препарат размножение бактерий. Такой подход был применен при разработке множества аналогов пенициллина, сульфаниламидных препаратов и барбитуратов. Те из них, что оказались эффективными (а их единицы в сравнении с огромным числом синтезированных веществ), сегодня применяются в клинической практике. Встав на этот путь, приходится действовать наудачу, тем не менее при этом удается создавать новые лекарственные вещества.

В качестве примера химической модификации вещества с целью создания более эффективного лекарственного препарата рассмотрим реальную исследовательскую программу, финансируемую Национальным

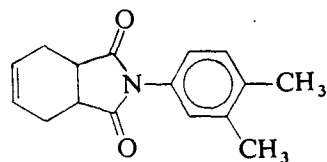
институтом здравоохранения США. При этом подход к решению задачи весьма близок описанному выше. Речь идет о создании препарата для лечения эпилепсии, болезни, которой страдает 2 % населения США. У больных эпилепсией возникают судороги, а медикаменты, применяемые для борьбы с ними, называют противосудорожными препаратами. В настоящее время применяется около 15 веществ, но для многих пациентов они недостаточно эффективны, а некоторые из этих веществ вызывают нежелательные побочные явления.

Известно, что фенобарбитал обладает довольно сильным противосудорожным действием и уже много лет применяется при лечении эпилепсии. Недавно было также установлено, что вещество А (его полное название N-фенилиимид 4-циклогексен-цис-1,2-дикарбоновой кислоты) также проявляет противосудорожную активность в опытах на животных, но эффективно только в концентрациях слишком высоких, чтобы его можно было использовать в качестве лекарства. Кроме того, это вещество токсично для животных. Заметим, что вещество А имеет структурное сходство с фенобарбиталом: оба они включают азотсодержащий гетероцикл с группами C=O и соединенное с ним ароматическое кольцо:



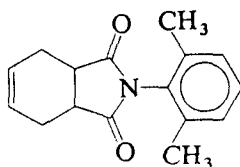
Именно поэтому вещество А и было испытано на наличие у него противосудорожной активности. Испытания проводятся следующим образом. Известны вещества, вызывающие судороги у экспериментальных животных. Если перед введением стимулятора судорог животное получило противосудорожный препарат, скажем, фенобарбитал, судороги не возникают. Для выявления противосудорожной активности несколько крысам вводят сначала проверяемое вещество, а немного позже — стимулятор судорог. Если судороги не возникают, значит, изучаемое вещество обладает противосудорожным действием.

Имея приведенную выше информацию о структуре и физиологической активности вещества А и учитывая, что часто незначительные изменения строения молекулы серьезно сказываются на биологической активности вещества, химики синтезировали близкие по структуре вещества с заместителями в ароматическом кольце. Ниже приводятся структуры трех таких соединений и результаты их испытаний на животных:



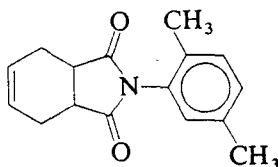
Не обладает противосудорожной активностью, не токсично

Вещество В



Обладает меньшей противосудорожной активностью, чем вещество А, токсично

Вещество С



Более активно, чем вещество А; останавливает судороги у четырех из пяти экспериментальных животных; не обладает острой токсичностью

Вещество D

Обратите внимание, сколь значительные изменения биологической активности вызваны лишь перемещением группы CH_3 .

Имея эту информацию, можно приступить к синтезу новой серии веществ с такими же или другими группами в различных положениях молекулы, пытаясь добиться максимальной противосудорожной активности и минимальной токсичности. Возможно, одно из веществ окажется достаточно эффективным, чтобы быть проверенным на людях и со временем стать общеупотребительным лекарством. На схеме 2-2 показан типичный отчет о биологических испытаниях вещества.

Другой путь поиска полезных для каких-либо целей веществ — сплошная проверка (скрининг) всех вновь синтезируемых соединений, независимо от того, какова была первоначальная цель их синтеза. Например, когда химик, работающий в фармацевтической компании, синтезирует вещество для проверки его противораковых свойств, компания проверяет наличие у этого вещества также и противомикробной, противовирусной, фунгицидной активности, а также еще 30 или 40 видов биологической активности. Делается это для того, чтобы не пропустить вещество, которое будет полезным для решения медицинских задач. Исследователи, работающие в области чистой химии, также могут предложить свои вещества для сплошного скрининга.

Лекарством становится в среднем лишь одно вещество из 8 000 подвергшихся испытаниям. Оно должно быть не только эффективным против болезни, но и иметь низкую острую и хроническую токсичность

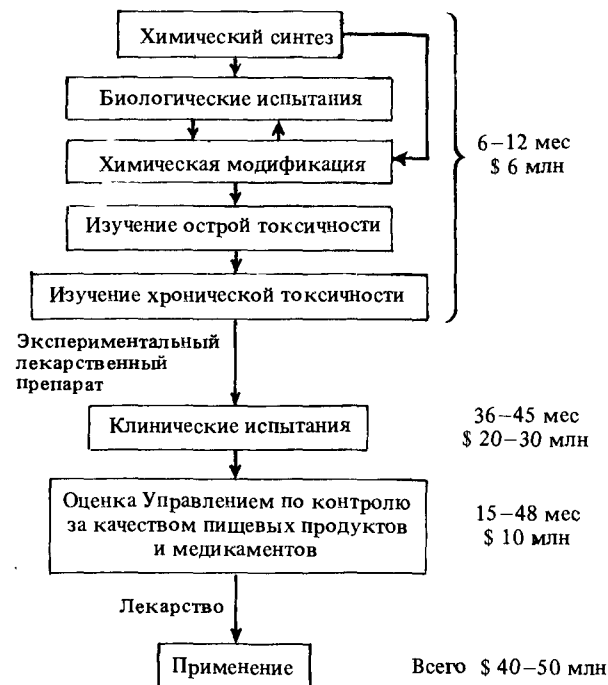


Схема 2-2. Этапы разработки лекарства

(острая токсичность характеризует возможность отравления при однократном приеме вещества, хроническая — медленного отравления при многократном приеме). Токсичность также изучают на экспериментальных животных, и если вещество будет затем признано безопасным, оно попадает на клиническое изучение. Исследование эффективности и безопасности препарата это длительный и дорогостоящий процесс. Поэтому стоимость нового лекарства оказывается довольно высокой. Фармацевтические фирмы должны либо компенсировать расходы на исследования за счет высоких цен на выпускаемые лекарства, либо получать дотацию из государственного бюджета. Общество, желающее иметь эффективное здравоохранение, должно быть готово платить за это.

Глава 3

АЛКАНЫ

ЦЕЛИ ИЗУЧЕНИЯ

1. Научиться составлять названия алканов и замещенных алканов.
2. Познакомиться со строением алканов и зависимостью их физических свойств от структуры молекул.

3. Изучить пути синтеза алканов из соединений других классов.

4. Изучить химические реакции алканов.

5. Познакомиться с ролью алканов в промышленности и процессами переработки нефти.

6. Выработать навыки эффективного освоения материала, связанного с химическими реакциями.

Как уже было сказано, алканы – это соединения, молекулы которых построены из атомов углерода и водорода с помощью только простых связей. Соединения, в состав которых входят только углерод и водород, называются *углеводородами*. Алканы являются одним из типов углеводородов.

НОМЕНКЛАТУРА АЛКАНОВ И ЗАМЕЩЕННЫХ АЛКАНОВ

Строение соединения может быть определено как его формулой, так и названием. Связь между этими двумя понятиями называют *системой номенклатуры*. Поскольку существует очень много соединений углерода с другими элементами, для них разработана самостоятельная система номенклатуры органических соединений (соединения всех других элементов называют в соответствии с системой неорганической номенклатуры).

Официальная система номенклатуры, которая применяется в специальных журналах и другой химической литературе, разработана Международным союзом чистой и прикладной химии (IUPAC). До возникновения номенклатуры IUPAC использовались самые разные системы наименования органических веществ. Многие вещества получили, как теперь говорят, *тривиальные названия*. Значительная часть таких вне номенклатурных названий используется и в наши дни. Они часто встречаются на этикетках химических реактивов и в старых книгах. Поэтому эти названия мы будем приводить наряду с номенклатурными.

Номенклатура IUPAC

В идеале для каждого соединения должно быть единственное название. Номенклатура IUPAC достигает этой цели, описывая с помощью названия структуру молекулы. Название показывает, какие атомы имеются в молекуле, как они расположены и какими типами связей соединены. Такие названия называют *систематическими*. Это означает, что они составлены в соответствии с некоторой системой правил. По названию соединения может быть определена его структура и наоборот.

При составлении названия по номенклатуре IUPAC первым делом необходимо отнести соединение к одному из *классов веществ*. Название вещества должно отражать принадлежность его к определенному классу. Одним из классов органических соединений являются *алканы*. К ним

относятся все углеводороды, построенные с помощью только простых связей. Названия всех алканов оканчиваются суффиксом „ан”.

Корень названия показывает число атомов углерода в наиболее длинной (главной) углеродной цепи. Например, в молекуле бутана четыре углеродных атома, а в молекуле пентана – пять. Названия оказываются более сложными, когда углеродная цепь имеет разветвления или атом водорода замещен на атом галогена. Чтобы название однозначно описывало молекулу, необходимо, чтобы в нем содержалась информация о том, какие атомы или группы и в каком именно месте введены в молекулу.

Правила номенклатуры IUPAC предусматривают составление названий молекул с разветвленной цепью углеродных атомов и заместителями. Это достигается путем прибавления названия боковой цепи и (или) заместителя к названию основной части молекулы. Для того чтобы указать положение заместителя, используют *номер (локант)*. Ниже приводятся правила номенклатуры IUPAC и примеры их использования при составлении названий.

Составление названий алканов и замещенных алканов

Цель настоящего раздела – научить читателя использованию номенклатуры IUPAC применительно к алканам и замещенным алканам. Вы должны быть в состоянии называть любой алкан и галогеналкан и уметь написать структурную формулу, если дано название (последнее обычно гораздо проще).

Корень названия определяется числом углеродных атомов в главной цепи. Эти корни перечислены ниже:

Число атомов C	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Корень названия	мет	эт	проп	бут	пент	гекс	гепт	окт	нон	дек

От структуры к названию

Правила номенклатуры IUPAC состоят в следующем.

1. Названия неразветвленных углеводородов образуются путем добавления суффикса „ан” к корню:

Корень, характеризующий число атомов углерода, + ан.

Замечание. Названия всех алканов оканчиваются на „ан”.

2. Названия разветвленных углеводородов составляют таким образом:

а) находят наиболее длинную (главную) углеродную цепь;

б) определяют, какие группы присоединены к главной цепи, и называют каждую группу следующим путем:

Корень, характеризующий число атомов углерода, + ил.

в) нумеруют атомы углерода главной цепи так, чтобы места разветвления получили наименьшие номера (локанты);

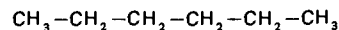
г) составляют название, следуя схеме:

(Номер углеродного атома главной цепи, к которому присоединен заместитель) + (корень названия группы + ил) +
+ (корень названия главной цепи + ан).

3. Если в соединении имеется несколько заместителей, их перечисляют в алфавитном порядке.

ПРИМЕРЫ

Пример 1. Назовите соединение:



1. Поскольку углеродная цепь не имеет разветвлений, надо воспользоваться правилом 1 и просто сосчитать атомы углерода:

В молекуле шесть атомов углерода.

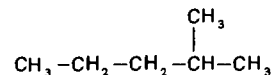
2. Найдите корень, соответствующий шести атомам углерода:

Гекс.

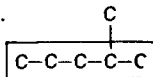
3. Добавьте к корню суффикс „ан“:

Гексан.

Пример 2. Назовите соединение:



1. Найдите главную (самую длинную) углеродную цепь и обведите ее в рамку:



Пять атомов углерода в главной цепи.

Замечание. Поскольку это разветвленный алкан, необходимо воспользоваться правилом 2.

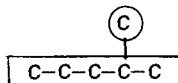
2. Запишите основу названия, применяя корень, соответствующий пяти атомам углерода:

Пент.

3. Добавьте суффикс, показывающий, что вещество построено с помощью только простых связей. Получится название главной цепи:

Пентан.

4. Обведите в кружок группу (группы), присоединенную к главной цепи:

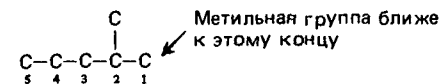


Один атом углерода в замещающей группе

5. Назовите эту группу. Используйте корень, определяющий число атомов углерода, и прибавьте к нему суффикс „ил“, показывающий, что речь идет не о соединении, а о группе, присоединенной к главной цепи:

Корень, соответствующий одному атому углерода М е т' и л Суффикс, показывающий, что речь идет о группе

6. Пронумеруйте атомы углерода в главной цепи, начиная от конца, ближайшего к заместителю. Атом углерода, к которому присоединен заместитель, должен получить наименьший возможный номер.

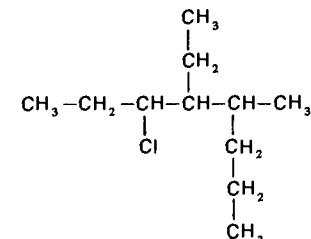


7. Составьте название, используя правило 2:

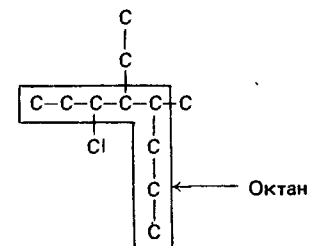
2- М е т и л п е н т а н

Положение (локант) метильной группы Название присоединенной группы (заместителя) Название главной цепи

Пример 3. Назовите соединение:

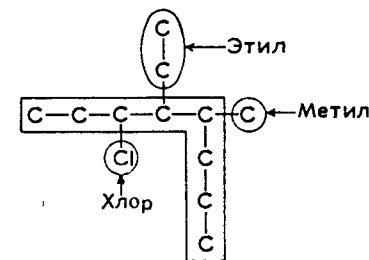


1. Найдите главную цепь и назовите ее:



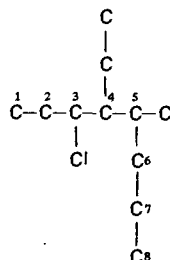
Будьте внимательны! Главная цепь не обязательно записывается в одну строку.

2. Обведите в кружок и назовите группы, присоединенные к главной цепи.



Замечание. В качестве названий заместителей-галогенов используют названия галогенов.

Пронумеруйте главную углеродную цепь, начиная с того конца, ближе к которому имеется заместитель:



4. Напишите название главной цепи:

Октан.

5. Перечислите в алфавитном порядке названия заместителей перед словом „октан“:

Метил хлор этилоктан.

6. Поместите локанты перед названиями соответствующих заместителей:

Метильная группа присоединена к пятому атому углерода.

Атом хлора присоединен к третьему атому углерода.

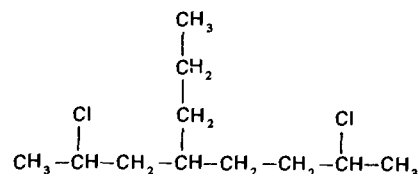
Этильная группа присоединена к четвертому атому углерода.

7. Напишите название:

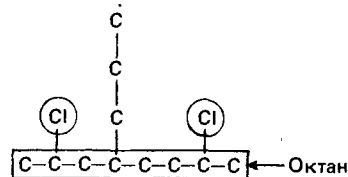
5-Метил-3-хлор-4-этилоктан.

Замечание. Между цифрой и буквой в химических названиях всегда помещается дефис.

Пример 4. Назовите соединение:

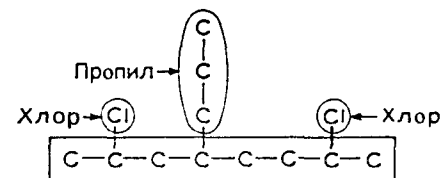


1. Найдите главную цепь. Когда имеется несколько цепей одинаковой длины, в качестве главной выбирают ту, к которой присоединены заместители более простой структуры*:

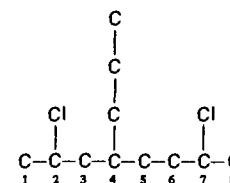


* Правила IUPAC рекомендуют из двух цепей одинаковой длины выбирать в качестве главной ту, к которой присоединено наибольшее число заместителей. В большинстве случаев это правило эквивалентно тому, которое приводит автор. — *Прим. пер.*

2. Назовите заместители:



3. Пронумеруйте главную цепь:



Замечание. При такой нумерации заместители оказываются у углеродных атомов 2, 4 и 7. Если нумеровать цепь с другого конца, то локанты заместителей будут 2, 5, 7, т. е. один из номеров будет более высоким.

4. Напишите название главной цепи:

Октан.

5. Перечислите в алфавитном порядке названия заместителей перед словом „октан“. Атомы хлора не перечисляют дважды, а используют умножающую приставку „ди“ (дихлор):

Пропил дихлор.

Ниже приведены умножающие приставки, показывающие число однотипных заместителей:

Число заместителей	2	3	4	5	6
Приставка	ди	три	тетра	пепта	гекса

Замечание. Умножающие приставки не учитывают в алфавитном порядке. Например, префикс „дихлор“ помещают в алфавитный порядок как начинающийся с буквы „х“, а не „д“.

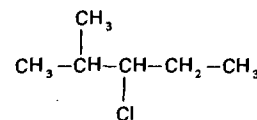
6. Расположите локанты перед названиями заместителей. Если в молекуле имеется несколько однотипных заместителей, показывают положение каждого из них.

4-Пропил-2,7-дихлороктан

Показано положение
обоих атомов хлора

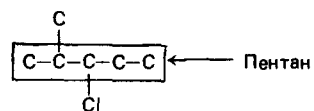
Замечание. В химических названиях соседние цифры разделяются запятой.

Упражнение 1. Назовите соединение. Загляните в решение только после того, как составите его название:

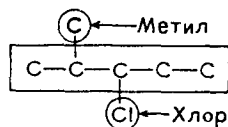


Решение.

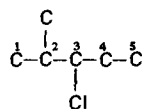
1. Найдите главную цепь и назовите ее:



2. Назовите заместители:



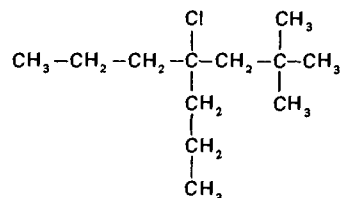
3. Пронумеруйте главную цепь:



4. Напишите название:

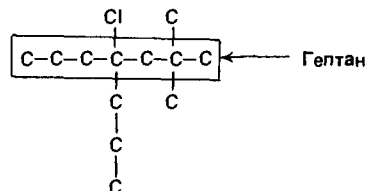
2-Метил-3-хлорпентан.

Упражнение 2. Назовите соединение:

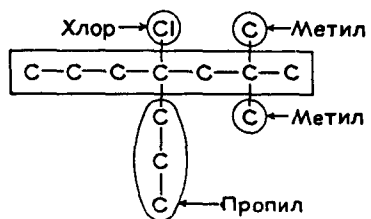


Решение.

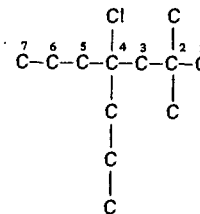
1. Найдите главную цепь и назовите ее:



2. Назовите заместители:



3. Пронумеруйте главную цепь:

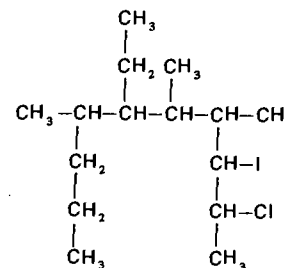


4. Запишите название:

2,2-Диметил-4-пропил-4-хлоргептан.

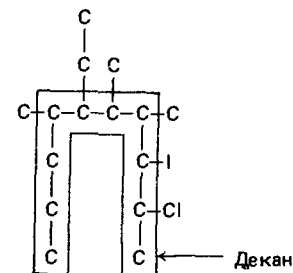
Замечание. Даже если обе метильные группы присоединены к одному углеродному атому, локант повторяется дважды (2,2-диметил).

Упражнение 3. Назовите соединение:

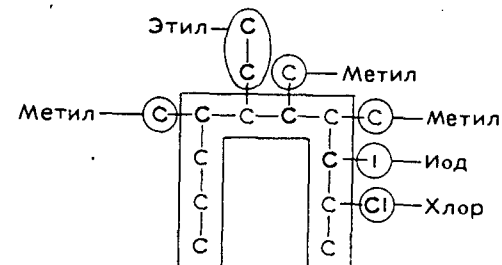


Решение.

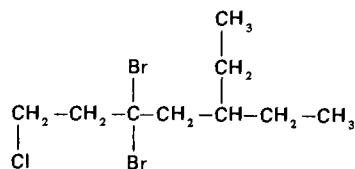
Найдите главную цепь и назовите ее:



2. Назовите заместители:



5. Перепишите формулу в сокращенном виде:



Радикально-функциональная номенклатура

Кроме номенклатуры IUPAC, достаточно часто применяются и другие типы номенклатур. В табл. 3-1 приведены некоторые часто встречающиеся примеры использования радикально-функциональной номенклатуры.

Таблица 3-1. Примеры использования радикально-функциональной номенклатуры

Строение радикала (заместителя)	Название радикала	Пример названия по радикально-функциональной номенклатуре
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	<i>n</i> -Пропил. Префикс „ <i>n</i> ” означает, что радикал имеет неразветвленную углеродную цепь, присоединяется через конечный углеродный атом	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Br}$ <i>n</i> -Пропилбромид
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Изопропил, трехуглеродная группа, присоединяющаяся через центральный атом углерода	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ Изопропиловый спирт
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	<i>n</i> -Бутил	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ <i>n</i> -Бутилхлорид
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\underset{ }{\text{CH}}-\text{CH}_3$	<i>втор</i> -Бутил. Группа включает последовательность из 4 атомов углерода, присоединяется через один из средних атомов	$\begin{array}{c} \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$ <i>втор</i> -Бутилоксид
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Изобутил. Группа с разветвленной цепью из 4 атомов углерода, присоединяется через один из концевых атомов	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\underset{ }{\text{CH}}-\text{CH}_3$ Изобутилбензол
$\begin{array}{c} \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	<i>трет</i> -Бутил. Группа с разветвленной цепью из 4 атомов углерода, присоединяется через центральный атом	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$ <i>трет</i> -Бутиловый спирт

Продолжение

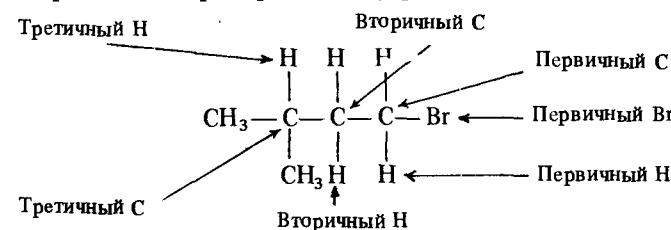
Строение радикала (заместителя)	Название радикала	Пример названия по радикально-функциональной номенклатуре
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Неопентил. Группа с трехуглеродной цепью с двумя метильными группами у центрального атома углерода	$\text{Cl}-\text{CH}_2-\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ Неопентилхлорид

Префиксы *n*-, *втор*-, *трет*- пишутся курсивом, отделяются дефисом и не учитываются при определении алфавитного порядка. Префиксы „*изо*” и „*нео*”, являясь частью основного названия, пишутся слитно, не выделяются курсивом и учитываются в алфавитном порядке.

Классификация атомов углерода и водорода в алканах

Атомы углерода и водорода в алканах для удобства подразделяют на первичные, вторичные и третичные. *Первичными* называются атомы углерода, находящиеся на конце цепи и соединенные лишь с одним углеродным атомом. *Вторичные атомы углерода* связаны с двумя другими углеродными атомами, *третичные* – с тремя (третичные атомы углерода расположены в местах разветвления углеродной цепи)* Атомы водорода (так же, как атомы галогена и некоторые другие функциональные группы) также делят на первичные, вторичные и третичные в соответствии с природой атома углерода, с которым они связаны.

Ниже приводится пример, иллюстрирующий эту классификацию:



Циклоалканы

Структура циклоалканов имеет много общего со структурой алканов. Циклоалканы содержат только углерод и водород и построены с помощью только простых связей. Отличие их состоит в том, что в циклоалканах атомы углерода образуют кольцо или цикл.

* Атом углерода, связанный с четырьмя другими углеродными атомами, называют *четвертичным*.

Названия циклоалканов строятся, в основном, по тем же правилам, что и названия алканов. Наличие в молекуле цикла показывается префиксом „цикло”, за которым следует слог, указывающий число атомов углерода в кольце, а оканчивается название суффиксом „ан”. Наличие заместителей показывается так же, как в ациклических алканах.

Нумерация цикла начинается с одного из тех атомов углерода, к которым присоединен заместитель, и продолжается в направлении ближайшего соседнего заместителя. Например:



Алканы — это углеводороды (т. е. вещества, состоящие только из углерода и водорода), молекулы которых построены с помощью только простых связей, а все атомы углерода имеют sp^3 -гибридизацию. Для построения названий алканов применяется номенклатура IUPAC, основанная на представлениях о главной углеродной цепи и заместителях.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛКАНОВ

Алканы, с которыми мы постоянно сталкиваемся в жизни, при комнатной температуре представляют собой жидкости или газы. Все алканы — малополярные вещества, и поэтому нерастворимы в воде и других полярных растворителях. В табл. 3-2 приводятся температуры кипения и плавления, а также агрегатные состояния при комнатной температуре для некоторых алканов.

Следует отметить некоторые закономерности зависимости температуры кипения от строения алканов.

1. С увеличением молекулярной массы увеличивается температура кипения. Сравните бутан (-1°C), пентан (36°C) и гексан (69°C).

2. Разветвленные алканы имеют более низкую температуру кипения, чем неразветвленные с той же молекулярной массой. Сравните гексан (69°C), 2-метилпентан (60°C) и 2,2-диметилбутан (50°C).

3. Циклоалканы имеют более высокие температуры кипения, чем их ациклические аналоги. Сравните гексан (69°C) и циклогексан (81°C), пентан (36°C) и циклопентан (49°C).

Таблица 3-2. Физические свойства некоторых алканов

Алкан	Температура плавления, $^\circ\text{C}$	Температура кипения, $^\circ\text{C}$	Агрегатное состояние при комнатной температуре
Метан	-184	-161	Газ
Этан	-172	-88	Газ
Пропан	-190	-42	Газ
Циклопропан	-127	-34	Газ
Бутан	-134	-1	Жидкость
Пентан	-131	36	Жидкость
Циклопентан	-93	49	Жидкость
Гексан	-94	69	Жидкость
Циклогексан	6	81	Жидкость
2-Метилпентан	-	60	Жидкость
2,2-Диметилбутан	-98	50	Жидкость
$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ (множество изомеров)	-	-	Вязкая жидкость
$\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ (множество изомеров)	-	-	Воскоподобное вещество
$\text{C}_{24}\text{H}_{50}$ (множество изомеров)	-	-	Твердое вещество

Алканы имеют невысокую плотность. Для ациклических алканов характерны значения от 0,6 до 0,7 г/см³. Плотности циклоалканов обычно лежат в интервале 0,7–0,8 г/см³. Поскольку плотность воды составляет 1,0 г/см³, алканы плавают на поверхности воды и водных растворов.

Алканы — легкие неполярные вещества. Температуры кипения алканов возрастают с ростом молекулярной массы. Разветвленные алканы имеют более низкую температуру кипения, чем неразветвленные с такой же молекулярной массой. Температуры кипения циклоалканов выше температур кипения их ациклических аналогов.

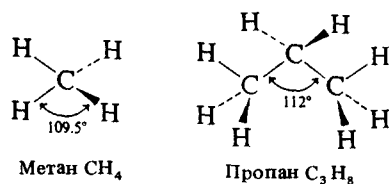
СТРОЕНИЕ АЛКАНОВ

Ациклические алканы имеют общую формулу $\text{C}_x\text{H}_{2x+2}$. Это означает, что в молекуле любого алкана число атомов водорода на два превосходит удвоенное число атомов углерода.

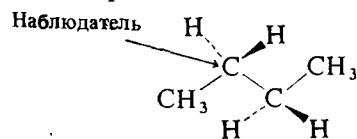
Атомы углерода в алканах находятся в sp^3 -гибридном состоянии и имеют тетраэдрическую геометрию с валентными углами около $109,5^\circ$. Фрагменты молекул могут свободно вращаться относительно друг друга вокруг углерод-углеродных связей, поэтому форма молекулы непрерывно изменяется.

В пропане валентный угол C–C–C несколько больше обычного и составляет около 112° , поскольку две метильные группы больше по раз-

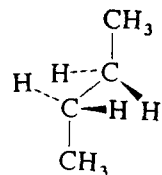
мерам, чем атомы водорода, и располагаются дальше друг от друга:



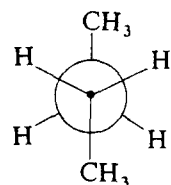
При дальнейшем обсуждении строения алканов мы иногда будем изображать молекулы с помощью проекций Ньюмена. *Проекция Ньюмена* – это изображение того, как выглядит молекула, если смотреть на нее вдоль углерод-углеродной связи.



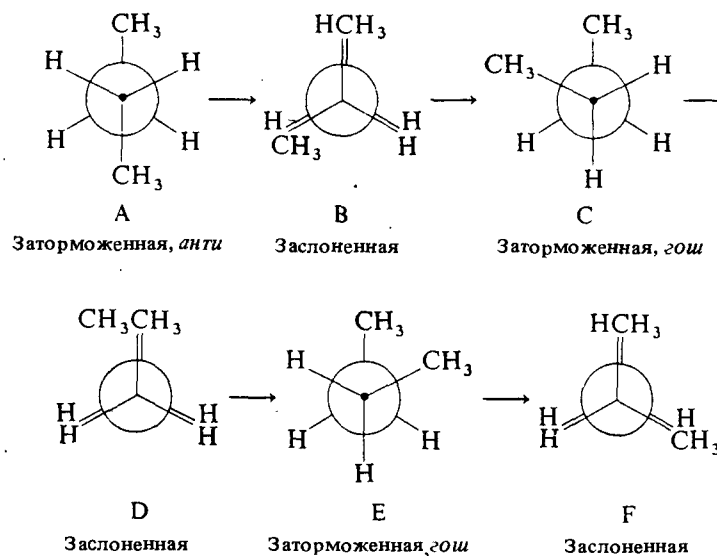
Если посмотреть на молекулу бутана со стороны, показанной стрелкой, картина будет приблизительно такой:



Такое изображение называется перспективной проекцией или „лесопильными козлами“. Если же наблюдатель посмотрит точно вдоль связи между атомами C^2 и C^3 , то он увидит такую картину:

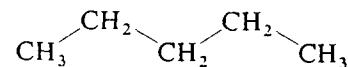


Это и есть проекция Ньюмена. Точка в центре круга символизирует ближайший к наблюдателю атом углерода, а круг – углеродный атом, находящийся за первым, обозначенным точкой. Дальняя часть молекулы может вращаться относительно ближней вокруг связи $\text{C}-\text{C}$. Ниже показаны формы молекулы бутана, образующиеся в результате последовательных поворотов на 60° :

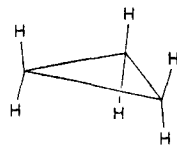


Такие формы молекулы, получающиеся при вращении вокруг простых связей, называют *конформациями*. Конформации В, D и F называются *заслоненными*, так как в проекциях Ньюмена группы заслоняют друг друга. Конформации А, С и Е называются *заторможенными* из-за их большей устойчивости.

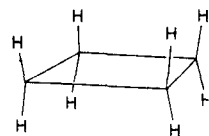
При комнатной температуре вращение в молекулах бутана происходит легко и реализуются все возможные конформации. Однако наиболее устойчивой является конформация А, в которой метильные группы максимально удалены друг от друга и которая называется *анти-конформацией*, так как в ней наибольшие по размеру группы расположены напротив друг друга. Вообще молекула принимает ту форму, в которой отталкивание минимально, т. е. ту, в которой наибольшие по размеру группы максимально удалены друг от друга. Поэтому все заторможенные конформации предпочтительнее (т. е. имеют более низкую энергию и более стабильны), чем заслоненные. Поэтому же для алканов *анти-конформация А* стабильнее, чем *гош-конформация С* или Е. Вследствие этого для алканов предпочтительной является зигзагообразная форма:



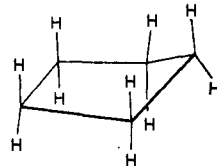
Циклоалканы имеют общую формулу C_xH_{2x} . Они имеют в составе молекулы на два атома водорода меньше, чем ациклические алканы с тем же числом углеродных атомов. Чтобы замкнуть цикл, эти два атома водорода должны быть удалены из молекулы алкана. Ниже показаны конформации некоторых циклоалканов:



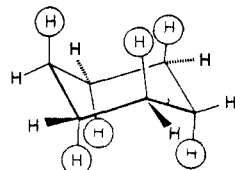
Циклопропан



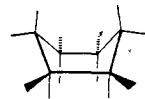
Циклобутан



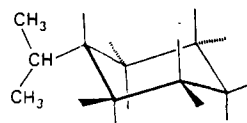
Циклопентан



Циклогексан
в форме кресла



Циклогексан
в форме ванны



Изопропилциклогексан
с экваториальной ориентацией
заместителя

Циклопропан и циклобутан представляют собой соединения с весьма высоким запасом энергии. Это объясняется значительным отклонением валентных углов C—C—C от тетраэдрических. В циклопропане эти углы составляют 60° , а в циклобутане — около 90° . В результате возникает так называемое *угловое напряжение*. Кроме того, в циклопропане и циклобутане имеется еще один дестабилизирующий фактор — эти молекулы вынужденно находятся в заслоненных конформациях, вследствие чего появляется *торсионное напряжение*. Эти два вида напряжения делают циклопропан и циклобутан менее стабильными, чем их ациклические аналоги. В циклопентане угловое напряжение отсутствует.

Для человека, знакомящегося со строением молекул, будет очень полезно собрать модели этих молекул. Это поможет представить себе реальную форму молекул и разобраться с теорией углового напряжения. Если Ваши модели изготовлены из металла или негнушейся пластмассы, Вы не соберете модели молекул циклопропана и циклобутана, не сломав их.

Циклогексан может существовать в двух формах: *конформации кресла* и *конформации ванны*. Кресловидная конформация более стабильна и является наиболее предпочтительной, поскольку в ней отсутствует заслонение. В форме кресла имеется два типа положения атомов и групп, соединенных атомами углерода кольца. Атомы водорода, обведенные кружком в структурной формуле, называются *аксиальными*, а остальные — *экваториальными*. Заместитель, находящийся в экваториальном положении, испытывает меньшее отталкивание. Поэтому замещенные циклогексаны существуют в конформации с экваториальным расположением заместителя. Примером может служить предпочтительная конформация изопропилциклогексана.

Ациклические алканы представляют собой подвижные молекулярные структуры, в которых происходит вращение вокруг простых углерод-углеродных связей. Наиболее стабильными состояниями (конформациями) являются те, в которых отталкивание частей молекулы минимально. Циклические алканы существуют в конформациях с минимальным угловым и торсионным напряжением.

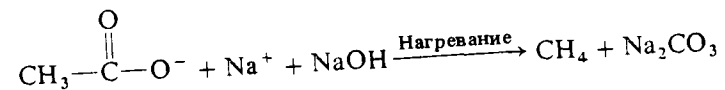
ПОЛУЧЕНИЕ АЛКАНОВ

Мы приступаем к изучению нового типа вопросов, который в дальнейшем станет для Вас привычным. Это изучение химических реакций. Здесь Вам будет необходимо усвоить и запомнить, какие вещества и в каких условиях должны прореагировать, чтобы произошли желательные изменения в структуре молекул. Эти изменения в структуре приведут к появлению новых физических, химических и физиологических свойств.

Теперь перейдем к рассмотрению конкретных реакций, иллюстрируя каждую примерами.

Получение метана

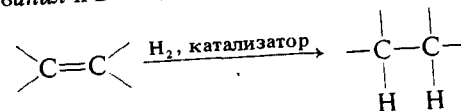
Простейший алкан — метан может быть получен в лаборатории нагреванием смеси ацетата натрия и гидроксида натрия:



Метан — газ и, если он нужен для дальнейших экспериментов, его необходимо собрать в специальную ловушку.

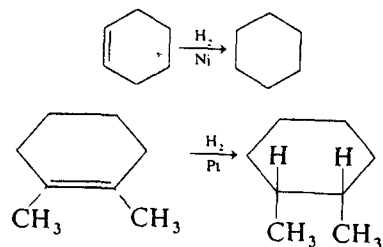
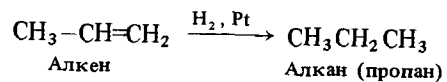
Получение алканов из алкенов

Водород присоединяется по двойной связи алкенов. При этом образуются алканы. Реакция идет в присутствии небольших количеств тщательно измельченного металла, такого, как никель, платина или палладий. Металл является *катализатором*. Его присутствие необходимо для протекания реакции, но он не расходуется в реакции и может быть использован многократно. Такая реакция называется реакцией *каталитического гидрирования* и в общем виде записывается так:



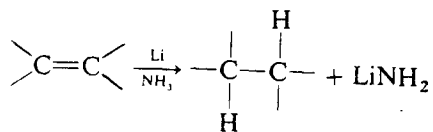
При таком способе записи показывают только те части молекул, которые подвергаются изменениям. Подразумевается, что к этим частям

молекул присоединены другие фрагменты, чаще всего атомы водорода или алкильные группы, которые не участвуют в реакции. Некоторые конкретные примеры приводятся ниже:

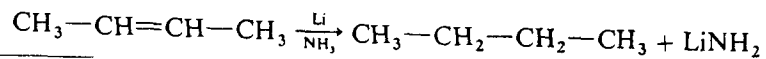
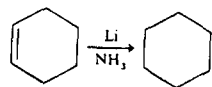


В этих реакциях два атома водорода удерживаются на поверхности металлического катализатора, а затем оба присоединяются с одной стороны двойной связи. Такое течение реакции называется *цис-присоединением* или *син-присоединением*. В некоторых случаях, как, например, в последнем из приведенных выше примеров, это имеет стереохимическое значение. Поскольку атомы водорода подходят с одной стороны молекулы, обе метильные группы оказываются с другой стороны кольца. Продукт реакции в результате имеет *цис-строение*, т. е. оба заместителя находятся по одну сторону цикла.

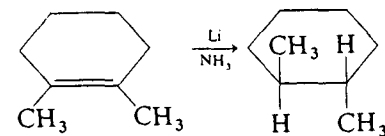
Другая реакция, приводящая к образованию алканов, — взаимодействие алкенов с литием в жидком аммиаке*:



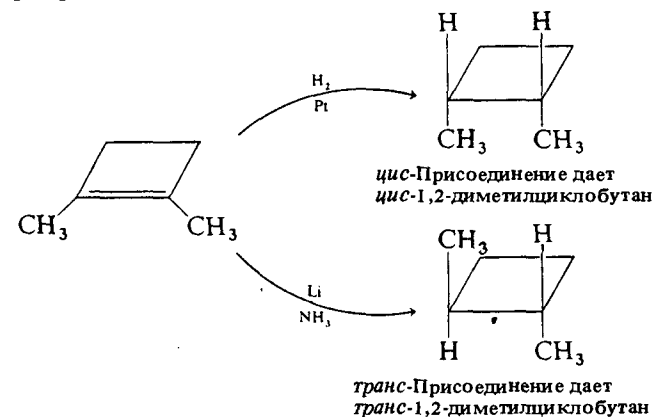
Реакция протекает при -33°C (температура кипения аммиака) и состоит из двух последовательных стадий. Два атома водорода присоединяются с разных сторон двойной связи, что может сказываться на стереохимическом результате реакции. Такое течение реакции носит название *транс-присоединения* или *анти-присоединения*.



* Обычные алкены, как правило, не вступают в эту реакцию. Легко реагируют только алкены, имеющие в молекуле так называемые активирующие группы, например группу C=O. — *Прим. пер.*



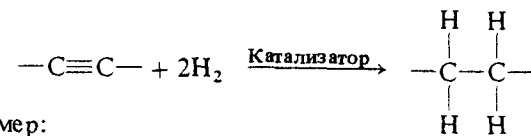
В первых двух случаях строение продуктов реакции не зависит от того, используем ли мы каталитическое гидрирование или восстановление литием в аммиаке. В последнем примере метильные группы оказываются по разные стороны цикла или в *транс-положении* относительно друг друга. Геометрические аспекты двух реакций рассмотрены ниже еще раз на примере другого циклического алкена:



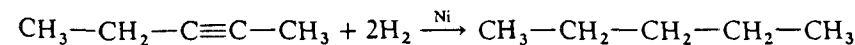
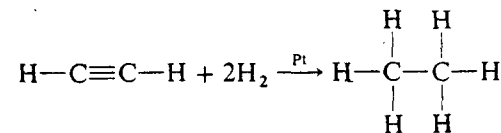
Обе эти реакции используются для превращения алкенов в алканы с таким же углеродным скелетом.

Получение алканов из алкинов

Гидрирование алкинов протекает аналогично гидрированию алкенов. Алкины присоединяют 2 моль водорода, образуя алканы:



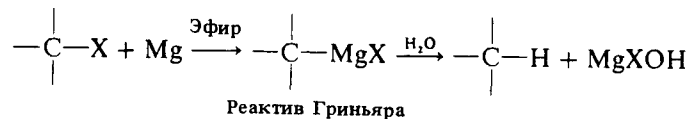
Например:



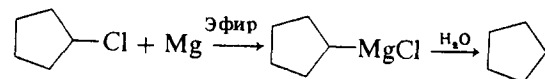
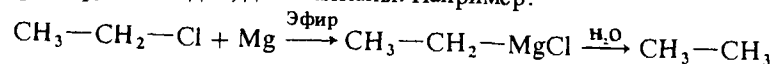
Стереохимия присоединения не имеет в этом случае большого значения.

Получение алканов из галогеналканов

Следующая последовательность реакций позволяет удалить галоген из галогеналканов, заменяя его на водород. При этом образуются алканы:

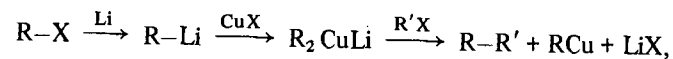


В этих формулах X обозначает атом галогена. Первая стадия называется *реакцией Гриньяра*, а получающийся при этом реактив Гриньяра находит широкое применение в органическом синтезе. Мы еще неоднократно встретимся с реактивами Гриньяра, а пока запомним, что эти вещества реагируют с водой, давая алканы. Например:



Реакции сочетания

Можно также строить молекулу алкана из меньших по размеру молекул галогеналканов. Эта реакция универсальна, так как позволяет соединять два различных алкильных фрагмента и получать самые разные алканы с четным и нечетным числом атомов углерода, симметричные или несимметричные. В общем виде этот синтез, называемый синтезом *Кори - Хауса*, показан ниже:

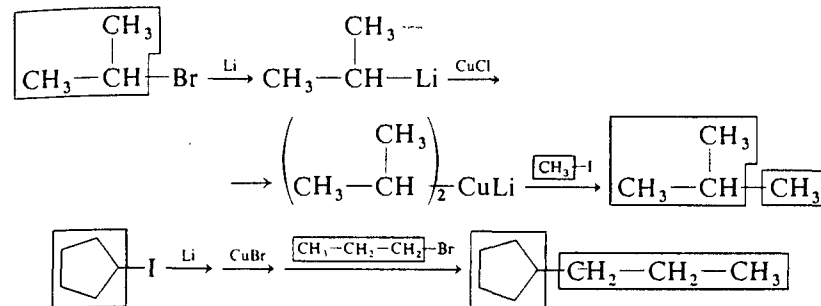


где R и R' - алкильные группы; X - атом галогена.

Галогеналкан реагирует с литием, а образующееся литийорганическое соединение добавляют к галогениду меди (I). Соединение R₂CuLi, называемое диалкилкупратом лития, реагирует с другим галогеналканом, образуя желаемый алкан.

Первый из используемых галогеналканов RX может иметь любую структуру, а второй R'X должен быть *первичным галогенидом*, т. е. атом галогена должен находиться на конце углеродной цепи. В итоге этой последовательности реакций две алкильные группы, ранее связанные с атомами галогена, оказываются соединенными между собой. Здесь и далее

мы не будем останавливаться на неорганических веществах, образующихся в обсуждаемых реакциях. Примеры:

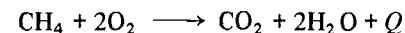


РЕАКЦИИ АЛКАНОВ

Алканы отличаются низкой реакционной способностью и вступают в реакции только трех типов, причем только один из них может быть использован для получения других органических веществ в лаборатории.

Горение

Горение определяется как реакция с кислородом, протекающая при высокой температуре. При горении алканов образуются диоксид углерода и вода. Органические молекулы разрушаются, но, поскольку при этом выделяется теплота, горение алканов используют как источник энергии:



При сгорании 16 г метана выделяется 882 кДж энергии (рис. 3-1). Этого достаточно, чтобы вскипятить 3 л воды. Откуда берется энергия?

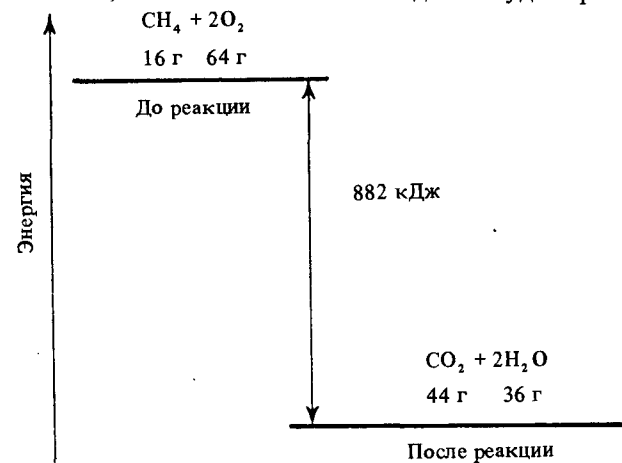
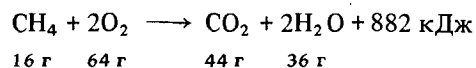


Рис. 3-1. Энергетическая диаграмма горения метана

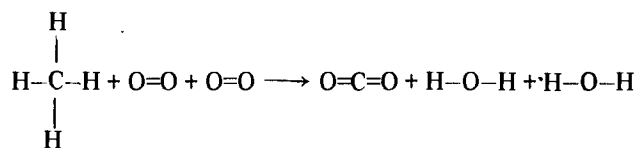
Закон сохранения энергии гласит, что она не может возникнуть из ничего и не может исчезнуть бесследно. Общая энергия реагентов до реакции должна быть равна общей энергии продуктов после реакции. Следовательно, теплота, выделяющаяся в реакции, должна быть запасена в молекулах кислорода и метана. Следовательно, продукты реакции — диоксид углерода и вода — должны обладать меньшим запасом энергии, чем реагенты — метан и кислород. Энергия, выделяющаяся в результате реакции, была прежде запасена в химических связях молекул метана и кислорода. *Потенциальную энергию*, запасенную в химических связях молекулы, иногда называют *химической энергией*.

Для горения метана можно записать:



Общая энергия до реакции = Общая энергия после реакции

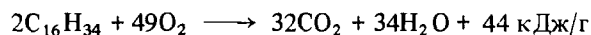
882 кДж потенциальной энергии \longrightarrow 882 кДж тепловой энергии



В четырех связях С-Н и двух связях О=О запасено определенное количество внутренней энергии

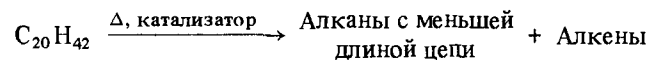
Запас энергии двух связей С=О и четырех связей О-Н на 882 кДж меньше. Молекулы продуктов реакции стабильнее молекул исходных веществ

Химические реакции, в которых выделяется много теплоты, используются для получения энергии, необходимой человеку. При горении дизельного топлива, например, выделяется 43,9 кДж/г:



Пиролиз и крекинг

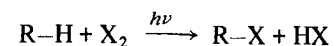
В отсутствие кислорода (чтобы избежать горения) при высоких температурах и в присутствии катализатора длинноцепные алканы разрушаются, образуя углеводороды с меньшей длиной цепи (символ Δ означает нагревание):



Подробности этой реакции и ее промышленное значение будут обсуждаться ниже в разделе о переработке нефти. Пиролиз алканов широко применяется в промышленности и почти никогда не используется в лабораторных синтезах.

Реакции с галогенами

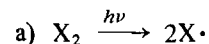
При галогенировании алканов получают галогеналканы (алкилгалогениды), важные как сами по себе, так и для синтеза других типов органических соединений:



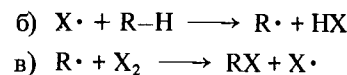
Это справедливо для хлора и брома, но не для йода. „Катализатором“ этой реакции служит свет, что показано символом $h\nu$. Свет необходим, чтобы обеспечить энергией первую стадию реакции. В темноте реакция не идет.

Рассмотрим теперь механизм галогенирования. Под *механизмом* понимают последовательность элементарных стадий, через которые проходит реакция. Общепринятым считается следующий механизм галогенирования.

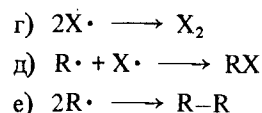
Стадия инициирования:



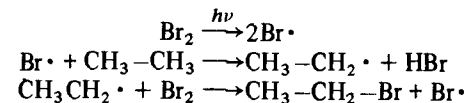
Стадия развития цепи:



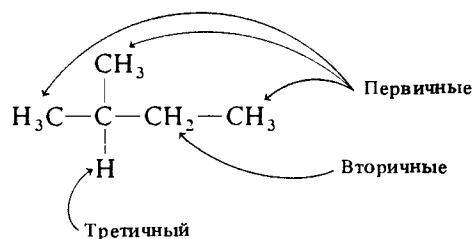
Стадия обрыва цепи:



Реакция начинается с того, что под действием света небольшое число молекул галогена диссоциирует на два свободных радикала (см. гл. 1) (стадия а). Эти свободные радикалы, будучи чрезвычайно реакционноспособными, отрывают атомы водорода от молекул алканов R-H. При этом образуется алкильный свободный радикал R· (стадия б). Этот новый свободный радикал также очень легко вступает в реакции и, столкнувшись с молекулой галогена, реагирует с ней, образуя галогеналкан и снова свободный радикал X· (стадия в). Этот радикал начинает новую цепочку превращений. Процесс продолжается до тех пор, пока не будут израсходованы реагенты или пока он не будет прерван в результате одной из реакций г)–е), в которых не образуется свободных радикалов. Однако эти последние реакции не имеют большого значения, так как в них вступает пренебрежимо малое число молекул. Для реакции бромирования этана можно записать:

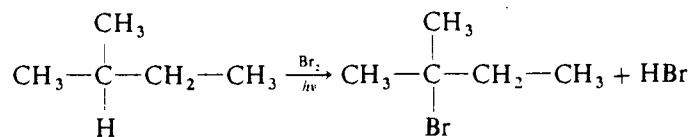


В молекуле этана все атомы водорода эквивалентны — все они первичные и находятся на конце цепи. В более сложных случаях, например, в молекуле 2-метилбутана имеется несколько типов атомов водорода:

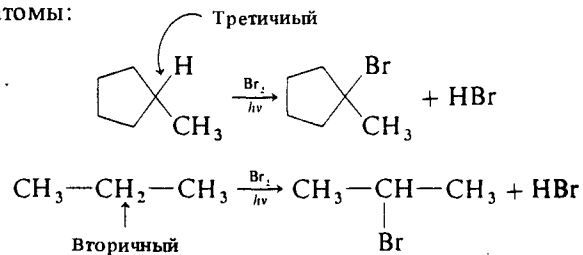


Здесь имеется два типа первичных атомов водорода (на концах цепи), вторичные водородные атомы (при атоме углерода в середине цепи, связанном с двумя другими углеродными атомами) и, наконец, третичный атом водорода (при атоме углерода в месте разветвления, связанном с тремя другими углеродными атомами).

При галогенировании алканов легче всего замещаются на атом галогена третичные атомы водорода, труднее замещаются вторичные, и еще труднее первичные водородные атомы. Особенно велика разница в реакционной способности первичных, вторичных и третичных атомов водорода в реакции бромирования. Например 2-метилбутан бромруется на свету с образованием почти исключительно третичного бромида:

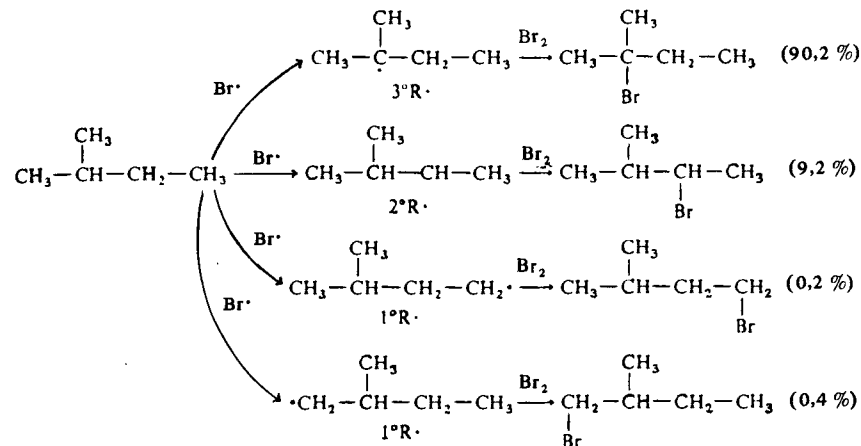


В принципе, соотношение продуктов бромирования или хлорирования алканов можно рассчитать, но этот вопрос выходит за пределы настоящей книги. Достаточно будет, если Вы запомните, что при галогенировании, в особенности при бромировании, в первую очередь замещаются третичные атомы водорода. Если в молекуле алкана имеются только вторичные и первичные атомы водорода, то замещению подвергаются вторичные атомы:



Селективность реакции галогенирования определяется относительной стабильностью нескольких возможных свободных радикалов. Устойчивость алкильных свободных радикалов $R\cdot$ уменьшается в ряду $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$. Это значит, что третичные радикалы стабильнее вторичных, и поэтому легче образуются.

Ниже показаны четыре радикала, которые могут образовываться из 2-метилбутана:



Энергетический профиль реакции

Энергетический профиль реакции бромирования метана, типичной реакции галогенирования алканов, показан на рис. 3-2. Пока от Вас не требуется умения составлять такие графики. Необходимо, чтобы Вы научились читать и понимать их. Похожие диаграммы будут часто использоваться в этой книге для объяснения тех или иных конкретных фактов.

По вертикальной оси отложена потенциальная энергия различных частиц, участвующих в реакции. На каждой стадии рассматриваемого механизма происходит разрыв одной связи и образование другой. Каждая стадия включает *переходное состояние* (ПС), соответствующее максимуму энергии, в котором связи частично разорваны и (или) частично образованы. Чтобы достичь этого энергетического максимума, молекулы должны получить некоторую энергию, называемую *энергией активации* E_a . Если при соударении молекула приобрела достаточно энергии, чтобы достичь переходного состояния, то дальше происходят самопроизвольные изменения, и реагирующие частицы переходят в более стабильное состояние с меньшей энергией. Чем выше энергия переходного состояния, тем меньше число молекул обладает при данной температуре достаточной энергией для преодоления барьера и тем медленнее идет реакция.

В реакции бромирования метана, как показано на рис. 3-2, первая стадия — самая медленная, так как имеет высокую энергию активации E_a^1 .

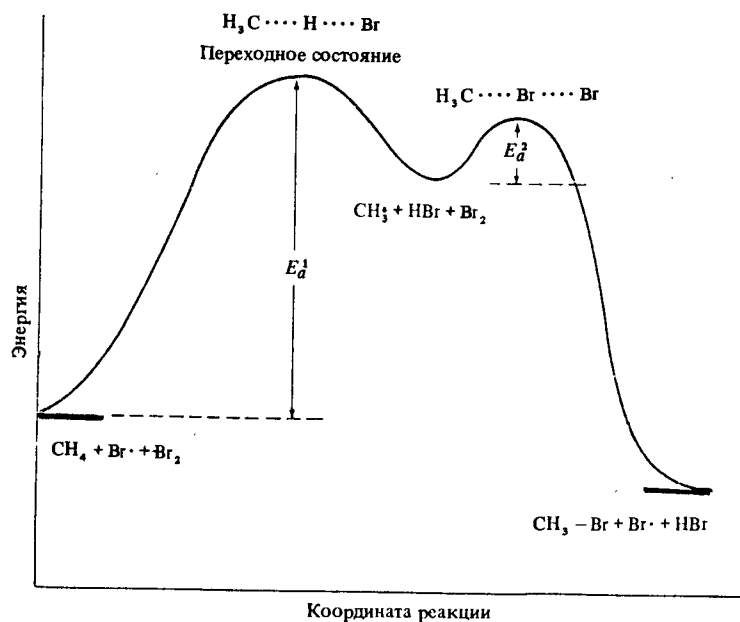


Рис. 3-2. Энергетический профиль реакции бромирования метана

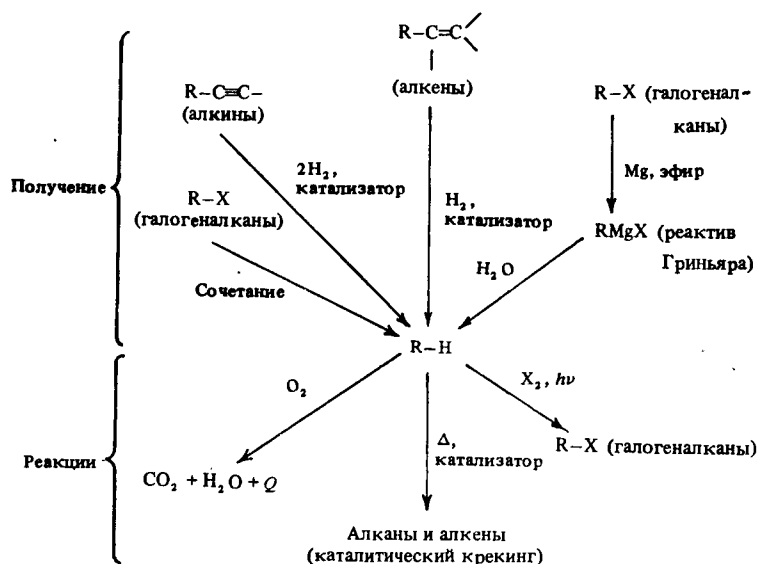


Схема 3-1. Получение и реакции алканов*

* Символ R означает любую алкильную группу. В этой схеме R не символизирует одну и ту же алкильную группу во всех общих формулах, но какая-либо алкильная группа присутствует во всех этих формулах.

Вторая стадия протекает быстрее, так как ее энергия активации E_a^2 намного ниже.

В условиях реакции продукты реакции всегда имеют более низкую энергию, чем реагенты. Эта разница в энергии носит название свободной энергии Гиббса ΔG . Реакция протекает самопроизвольно, только если свободная энергия Гиббса отрицательна. Любые процессы в природе всегда идут в сторону уменьшения энергии – камни катятся с горы вниз и никогда не катятся вверх. Также и молекулы самопроизвольно изменяются только в направлении уменьшения запасенной в них энергии, но не наоборот. Правда, иногда, особенно в биологических системах, энергия, выделившаяся в одной реакции, может быть использована для протекания другой несамопроизвольной реакции. Такие реакции называются *сопряженными*. Они не имеют существенного значения для химика-органика, работающего в лаборатории.

ХИМИЯ НЕФТИ

Поскольку большинство органических веществ получают из нефтепродуктов, нефтепереработка является одной из крупнейших отраслей в промышленно развитых странах.

Сырая нефть залегает в пустотах осадочных пород. Насколько известно, нефть образовалась из больших масс разлагающихся растений и представляет собой смесь алканов, циклоалканов и ароматических углеводородов. Сырая нефть из восточных районов США, Техаса и Оклахомы состоит в основном из алканов. Калифорнийская нефть содержит также значительную долю ароматических углеводородов.

Процесс переработки нефти начинается с разделения ее на компоненты. При этом не выделяют отдельные вещества в чистом виде, а получают смеси веществ со сходными физическими и химическими свойствами. Каждая из таких смесей находит свое применение в промышленности.

Разделение сырой нефти на компоненты осуществляется с помощью *фракционной перегонки* (рис. 3-3). Смесь веществ нагревают до достаточно высокой температуры и собирают компоненты, выкипающие из смеси (т. е. те компоненты, которые переходят в газовую фазу) в определенных температурных интервалах. Пары охлаждают, что вызывает их переход обратно в жидкую фазу (конденсацию). В табл. 3-3 перечислены

Таблица 3-3. Фракции, получаемые при перегонке сырой нефти

Температура кипения, °C	Состав	Название, применение
Ниже 20	Метан, этан, пропан, бутан	Природный газ, топливо
30-200	Алканы $C_5 - C_{10}$	Бензин
200-325	Алканы $C_{10} - C_{15}$	Керосин
325-400	Алканы $C_{15} - C_{18}$	Дизельное топливо (солярковое масло)
Выше 400	Алканы с числом атомов углерода 18 и более	Парафин, смазочные масла
Твердый остаток	Сложная смесь веществ	Асфальт

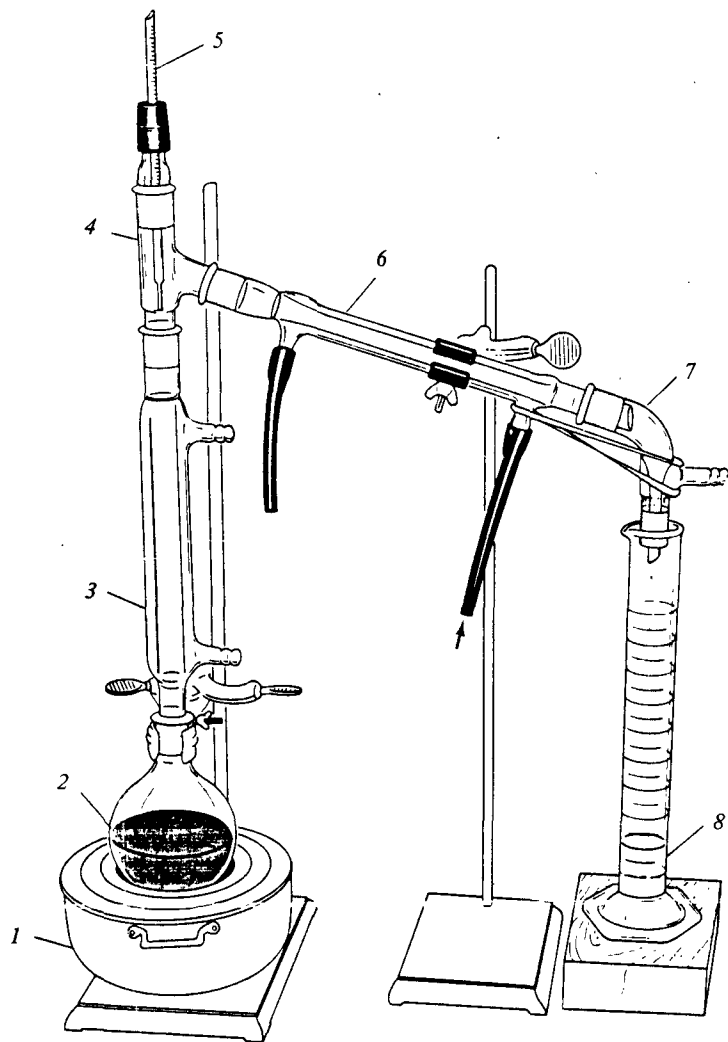


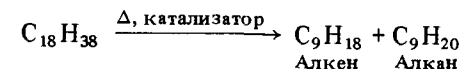
Рис. 3-3. Лабораторный прибор для перегонки:

1 — нагреватель; 2 — перегоняемое вещество; 3 — дефлегматор, в качестве которого можно использовать пустой холодильник; 4 — насадка Вюрца; 5 — термометр; 6 — холодильник; 7 — алонж; 8 — приемник

смеси веществ (фракции), выделяемые при перегонке сырой нефти. Продукты нефтепереработки с помощью трубопроводов, автомобильного и железнодорожно го транспорта доставляются потребителям.

Сырая нефть содержит тяжелых углеводородов больше, а углеводородов бензиновой фракции меньше, чем требуется для их хозяйственного использования. Поэтому были разработаны процессы превращения тя-

желых длинноцепных углеводородов с большой молекулярной массой в более легкие углеводороды с числом атомов углерода в цепи 5–10. Такое превращение происходит при нагревании тяжелых углеводородов в отсутствие кислорода (чтобы избежать горения) и в присутствии катализатора. При этом образуется смесь легких углеводородов:



Этот процесс называется *каталитическим крекингом*.

СОВЕТЫ ИЗУЧАЮЩЕМУ ОРГАНИЧЕСКУЮ ХИМИЮ. ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИЙ

Изучая химические реакции, никогда не упускайте из вида, для чего применяются эти реакции. Они важны не сами по себе, а как средство достижения какой-либо цели. Некоторые задачи, решаемые с помощью органических реакций, перечислены ниже:

- 1) замена функциональной группы;
- 2) получение определенного типа веществ;
- 3) идентификация соединений;
- 4) защита функциональной группы с тем, чтобы она не изменялась в дальнейших реакциях;
- 5) реакция может быть частью многостадийного синтеза лекарственного вещества, полимера или других полезных соединений.

Как уже говорилось в гл. 1, целесообразно записать каждую реакцию на карточку для повторения и расположить эти карточки в логическом порядке. Полезно поместить на карточку и информацию о использовании той или иной реакции. Например, если говорить о реакции Кори – Хауса, не следует уделять много внимания изолированному факту взаимодействия галогеналканов с литием. Лучше рассматривать реакцию в целом как инструмент, позволяющий связывать между собой углеродные цепи и создавать большие молекулы из меньших по размеру. В этой книге много внимания будет уделено синтетическим методам не только потому, что синтез новых веществ является основным результатом органических реакций, но и потому, что при этом становится ясно, какое применение находят отдельные химические реакции. Изучение органического синтеза облегчает запоминание химических реакций.

Карточки с химическими реакциями следует просматривать ежедневно. Сводные схемы химических свойств веществ надо выучить, как географическую карту. Задача этих схем — дать общую, удобную для запоминания картину химических свойств веществ, которая поможет увидеть взаимосвязь различных реакций.

Конечно, каждая реакция должна быть Вами выучена и осмыслена, прежде чем Вы сможете обобщать факты, но факты легче запоминаются,

если их рассматривать не в отрыве друг от друга, а как части общего целого. Можно порекомендовать нижеследующую поэтапную схему изучения химических реакций.

Этап изучения	Пример
1. Запоминание:	
а) уравнение реакции	$\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$
б) механизм реакции	$\text{Cl}_2 \xrightarrow{h\nu} 2\text{Cl}\cdot$ $\text{CH}_4 + \text{Cl}\cdot \longrightarrow \text{CH}_3\cdot + \text{HCl}$ $\text{CH}_3\cdot + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{Cl}\cdot$
в) энергетика реакции	Первая из двух стадий имеет более высокую энергию активации
2. Обобщение:	
а) какие еще соединения вступают в эту реакцию?	Все алканы реагируют с хлором и бромом, но не реагируют с иодом
б) какова цель проведения таких реакций?	Получение галогеналканов как для непосредственного использования, так и для синтеза из них других соединений

СВОДКА ОСНОВНЫХ ПОЛОЖЕНИЙ ГЛ. 3

1. Названия алканов, циклоалканов и галогеналканов строятся с помощью *номенклатуры IUPAC*. Можно применять и другие типы номенклатур, например, *радикально-функциональную*.

2. *Физические свойства* алканов, такие, как *температура кипения* и *растворимость*, определяются строением их молекул.

3. Молекулы алканов построены с помощью тетраэдрических атомов углерода. Возможно свободное вращение частей молекул вокруг простых связей. Различные расположения атомов, которые переходят друг в друга в результате вращения вокруг простых связей, называются *конформациями*. Конформации изображают с помощью перспективных проекций и проекций Ньюмена.

4. Циклопропан и циклобутан менее стабильны, чем их циклические аналоги из-за *углового* и *торсионного напряжения*.

5. Для циклогексана возможны две складчатые конформации (форма *кресла* и форма *ванны*). Кресловидная конформация наиболее стабильна. Замещенные циклогексаны существуют предпочтительно в конформации кресла с экваториальной, а не аксиальной ориентацией заместителя.

6. Алканы могут быть получены различными способами, такими, как *гидрирование* алкенов и алкинов и *восстановление* галогеналканов. *Удлинение углеродного скелета* достигается при использовании диалкилкупрата лития (метод Кори – Хауса).

7. Для алканов характерны три основных типа реакций: *горение*, *пиролиз* и *галогенирование*. Только последняя из этих реакций используется в лаборатории для синтеза галогеналканов и далее других классов органических веществ.

8. *Механизмом* реакции называется последовательность стадий, через которые проходит эта реакция. *Энергетический профиль* – это графическое представление изменений энергии системы на каждой стадии реакции.

9. *Нефть* представляет собой смесь алканов. В промышленности используют продукты фракционной перегонки и каталитического крекинга нефти.

10. Эффективному изучению органических реакций способствует систематическое повторение материала с помощью специальных карточек. Полезно также уделить внимание вопросам практического использования тех или иных реакций.

Ключевые слова

Аксиальная и экваториальная ориентация в циклогексане	Механизм
Алкан	Номенклатура IUPAC
Вторичный атом водорода	Первичный атом водорода
Галогенирование	Переходное состояние
Гидрирование	Пиролиз
Горение	<i>цис</i> -Присоединение
Диалкилкупрат лития	Проекция Ньюмена
Заслоненная конформация	Реактив Гриньяра
Заторможенная конформация	Реакция Кори – Хауса
Катализатор	Реакция сочетания
Каталитический крекинг	Торсионное напряжение
Конформация	<i>транс</i> -Присоединение
Конформация кресла и ванны для циклогексана	Третичный атом водорода
<i>gosh</i> -Конформация	Угловое напряжение
„Лесопильные козла”	Фракционная перегонка
	Энергетический профиль
	Энергия активации

ВОПРОСЫ ДЛЯ РАЗВИТИЯ НАВЫКОВ

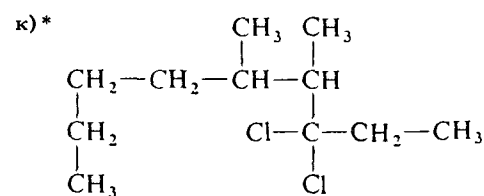
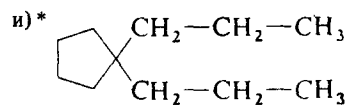
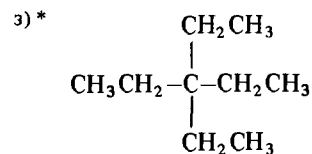
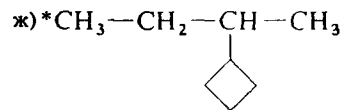
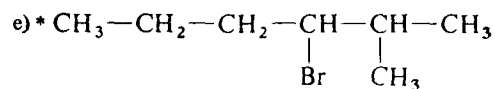
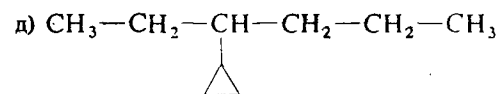
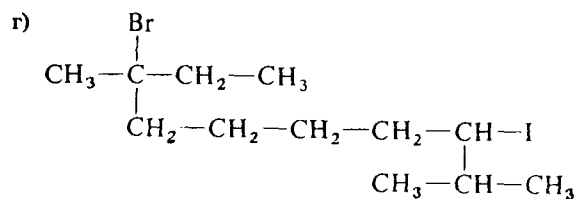
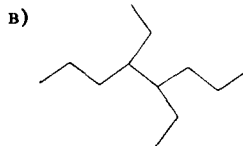
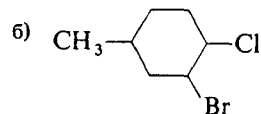
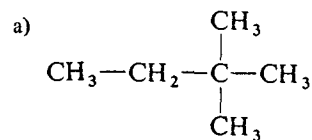
1. Используя общую формулу ациклических алканов, напишите молекулярные формулы алканов с 15 и 91 атомом углерода.

2*. Изобразите структурные формулы всех изомеров C_7H_{16} . Назовите каждый из них.

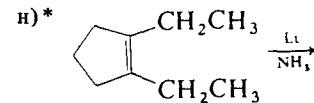
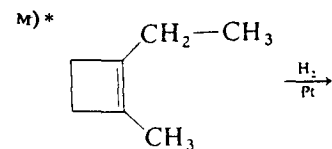
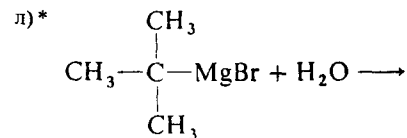
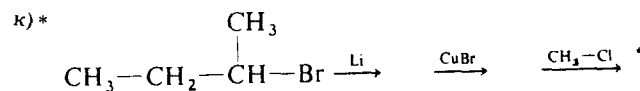
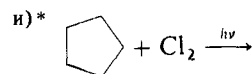
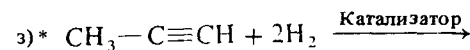
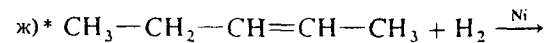
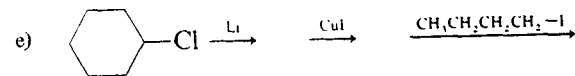
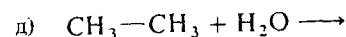
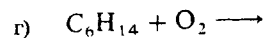
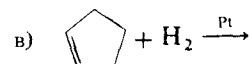
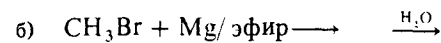
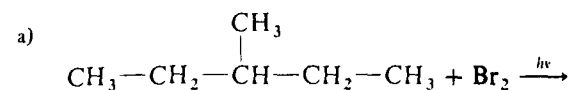
3. Изобразите структурные формулы: а) втор-бутильной группы; б) 2,3,3-триметилпентана; в) 1-изобутил-2-хлорциклогексана; г) 1-бром-2,4-диметил-3-этилоктана; д) 2,2,3,3-тетраметилгексана; е) 1,1-дициклобутилциклопентана.

4*. Исправьте ошибки в следующих названиях: а) 2-диметилнонан; б) 1-этилгептан; в) 2-пропилбутан; г) 3,3-хлор-1-метилциклогексан.

5. Назовите соединения:



6. Завершите уравнения реакций:



7. Напишите уравнения реакций, поясняющих механизм взаимодействия циклогексана с бромом.

8*. Изобразите наиболее стабильную конформацию этилциклогексана.

9. Какое из двух соединений имеет более высокую температуру кипения:

а) C_5H_{12} или C_7H_{16} ?

б) октан или циклооктан?

в) гептан или 3,3-диметилпентан?

г) 3-этилгексан или 2,2,3,3-тетраметилбутан?

10*. В каких нефтяных фракциях могут находиться следующие алканы:

а) 3-метилгексан; б) этан; в) 5,6-диэтилдекан?

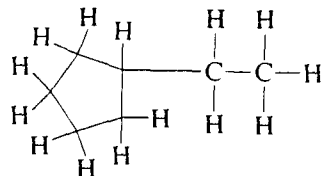
11. Используя свои знания об относительной устойчивости конформаций, предскажите, какое из двух соединений, *цис*- или *транс*-1,2-диметилциклобутан, будет более стабильно.

12. Какое количество тепловой энергии выделяется при сжигании 1 л солярового масла? (Масса 1 л солярового масла составляет примерно 775 г.)

13*. Какое количество теплоты выделяется при сжигании 1 м³ природного газа, состоящего в основном из метана?

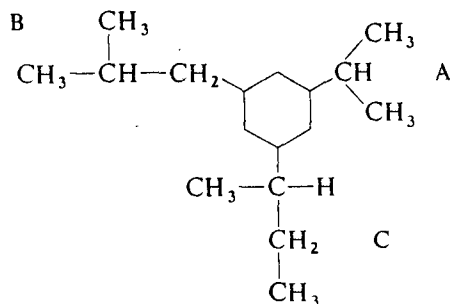
14. Своими словами определите значение следующих терминов: а) механизм реакции; б) катализатор; в) переходное состояние; г) конформация; д) угловое напряжение; е) горение.

15. Укажите первичные, вторичные и третичные атомы водорода:



16*. Изобразите наиболее стабильную конформацию пентана в проекции Ньюмена вдоль связи C^2-C^3 , расположив ее так, чтобы атом C^2 был ближайшим к наблюдателю. Изобразите проекцию Ньюмена вдоль связи C^1-C^2 (вид со стороны атома C^1).

17*. Назовите группы, присоединенные к циклогексановому кольцу:



18. Алкан с молекулярной массой 86 дает при монохлорировании только два изомерных монохлоралкана. Какова структура алкана? Дайте названия алкана и обоих монохлоралканов.

19*. Два алкана А и В имеют молекулярную массу 72. Алкан А при бромировании может образовывать четыре монобромалкана, а алкан В дает только один продукт монобромирования. Каково строение веществ А и В? Назовите их.

Глава 4

СТЕРЕОХИМИЯ И ОПТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

ЦЕЛИ ИЗУЧЕНИЯ

1. Познакомиться с явлением оптической активности.

2. Усвоить концепцию хиральности и связанные с ней представления.

3. Научиться обозначать абсолютную конфигурацию хиральных молекул.

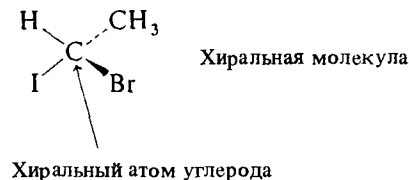
4. Понять взаимосвязь между различными типами стереохимических формул и научиться переводить их друг в друга.

5. Познакомиться со значением и использованием оптически активных веществ.

Вы уже знакомы с представлениями об изомерах — соединениях, имеющих одинаковую молекулярную формулу, но разное расположение атомов в молекуле. Примерами таких соединений являются изомерные алканы, различающиеся углеродным скелетом, или *цис*- и *транс*-формы замещенных циклоалканов. В этих случаях изомеры различаются химическими и физическими свойствами. В настоящей главе мы будем обсуждать другой вид изомерии, обусловленной еще более тонкими различиями в структуре изомеров.

ХИРАЛЬНОСТЬ И ОПТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

Молекула, показанная ниже, 1-бром-1-иодэтан, имеет тетраэдрический атом углерода, соединенный с четырьмя различными заместителями. Поэтому молекула не имеет никаких элементов симметрии. Такие молекулы мы будем называть *асимметрическими* или *хиральными*.



Теперь нам необходимо познакомиться с представлением о поляризованном свете, поскольку это явление используется для изучения и описания хиральных молекул. Свет становится плоскополяризованным в результате прохождения обычного света через поляризатор (рис. 4-1).

Если пропускать плоскополяризованный свет через раствор хирального вещества, плоскость, в которой происходят колебания, начинает

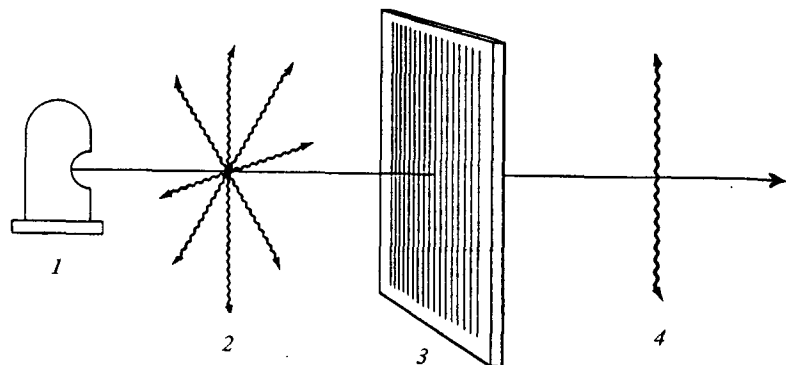


Рис. 4-1. Схема действия поляризатора:
1 – источник света – натриевая лампа; 2 – обычный свет (колебания происходят во всех плоскостях); 3 – поляризатор; 4 – плоскополяризованный свет (колебания происходят лишь в одной плоскости)

вращаться. Вещества, которые вызывают такое вращение, называются *оптически активными*. Угол вращения измеряют прибором, который называется *поляриметр* (рис. 4-2).

Способность какого-либо вещества вращать плоскость поляризации света характеризуют удельным вращением. *Удельное вращение* определяют как угол вращения плоскости поляризации раствором, содержащим в 1 мл 1 г оптически активного вещества при длине трубки 0,1 м. Наблюдаемый угол вращения зависит от длины трубки (чем больше длина, тем больше вращение) и от концентрации (обычно чем ниже концентрация, тем меньше вращение). Кроме того, угол вращения зависит от температуры образца и длины волны света, так что оба этих параметра должны тщательно контролироваться. Удельное вращение обозначается символом $[\alpha]_D^{25}$. Цифры 25 означают, что определение угла вращения проводилось

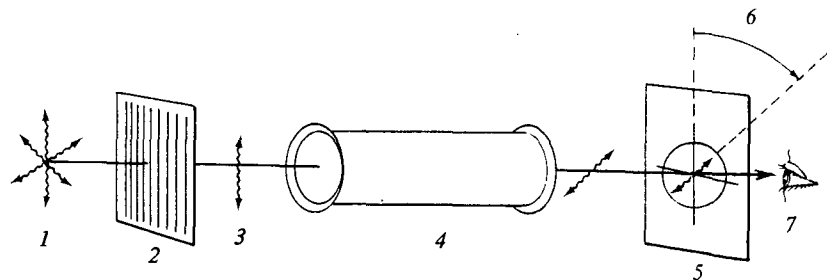
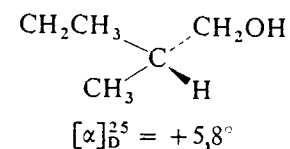


Рис. 4-2. Принципиальная схема поляриметра:
1 – источник света; 2 – поляризатор; 3 – плоскополяризованный свет; 4 – трубка с раствором оптически активного вещества; 5 – измеритель угла вращения; 6 – угол вращения; 7 – наблюдатель

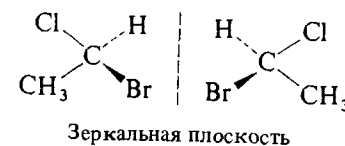
при стандартной температуре 25 °С, а буква *D* символизирует *D*-линию в спектре натрия (длина волны света 589,6 нм).

Если плоскость поляризации вращается вправо (по часовой стрелке) от наблюдателя, соединение называют *правовращающим*, а удельное вращение записывают со знаком (+). При вращении влево (против часовой стрелки) соединение называют *левовращающим*, а удельное вращение записывают со знаком (-).

Например, показанное ниже соединение имеет удельное вращение $[\alpha]_D^{25} = +5,8^\circ$. Это означает, что при прохождении поляризованного света через десятисантиметровый слой раствора, в 1 мл которого содержится 1 г вещества*, плоскость поляризации вращается на 5,8° по часовой стрелке.



Посмотрим, как связана оптическая активность с молекулярным строением вещества. Ниже приведено пространственное изображение хиральной молекулы и ее зеркального отражения:



На первый взгляд может показаться, что это одна и та же молекула, изображенная по-разному. Однако, если Вы соберете модели обеих форм и попытаетесь совместить их так, чтобы все атомы совпали друг с другом, Вы быстро убедитесь, что это невозможно, т. е. оказывается, что молекула несовместима со своим зеркальным отражением.

Таким образом, две хиральные молекулы, относящиеся друг к другу как предмет и его зеркальное изображение, не тождественны. Эти молекулы (вещества) являются изомерами, получившими название *энантиомеров*. Большинство химических и физических свойств пары энантиомеров идентичны. Это относится к температурам кипения и плавления, плотности, поверхностному натяжению, растворимости, устойчивости и реакционной способности по отношению к большинству реагентов. Энантиомеры, однако, отличаются друг от друга в двух отношениях.

1. Они по-разному действуют на плоскополяризованный свет. Один энантиомер вращает плоскость поляризации света в одном направлении

* Автор приводит нереальный пример. Показанное соединение имеет плотность меньше 1 и даже в чистой жидкости концентрация вещества ниже 1 г/мл. Вращение определено для разбавленного раствора и затем пересчитано. – Прим. пер.

на определенную величину (она может быть найдена только экспериментально, но в большинстве случаев не может быть предсказана). Другой энантиомер будет вращать плоскость поляризации на точно такую же величину, но в противоположном направлении. Если один энантиомер имеет удельное вращение $+10^\circ$, то второй будет иметь удельное вращение -10° . Исходя из молекулярной структуры вещества, невозможно предсказать ни знак, ни величину оптического вращения, но если нам известно удельное вращение для одного из энантиомеров, то сразу же можно сказать, что удельное вращение второго энантиомера будет таким же по абсолютной величине и противоположным по знаку.

2. Энантиомеры по-разному реагируют с другими хиральными молекулами, в частности с веществами природного происхождения, образующимися в биологических объектах. Например, если один из энантиомеров токсичен, то другой может и не обладать этим свойством. Если один из энантиомеров представляет собой витамин, то второй такими свойствами не обладает. Эти различия в биохимических свойствах энантиомеров связаны с тем, что биохимические процессы в живом организме катализируются ферментами (энзимами). Ферменты представляют собой хиральные соединения белковой природы. Для того чтобы соединение было биологически активным, его геометрия должна соответствовать строению определенного участка фермента (рис. 4-3). В левой части рисунка показан энантиомер, строение которого соответствует форме фермента. Справа изображена ситуация, когда все три атома галогена второго энантиомера не могут быть связаны с соответствующими точками фермента и поэтому никакой реакции не происходит. В гл. 15 мы будем более подробно знакомиться с ферментами.

Молекулы, не имеющие элементов симметрии, называются хиральными. Эти молекулы обладают необычным свойством — способностью вращать плоскость поляризации плоскополяризованного света. Величина вращения может быть измерена с помощью

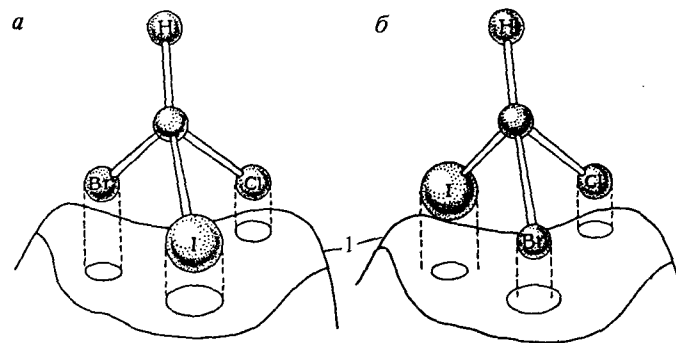


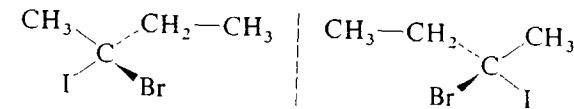
Рис. 4-3. Взаимодействие энантиомеров с ферментом: а — полное соответствие молекулы структуре фермента, связывание происходит в трех точках; б — несоответствие молекулы структуре фермента, в двух точках связывание отсутствует; 1 — участок фермента

поляриметра. Изомеры, молекулы которых хиральны и являются зеркальными изображениями друг друга, называются энантиомерами. Энантиомеры имеют идентичные физические и химические свойства и различаются только направлением вращения плоскости поляризации света и характером взаимодействия с другими хиральными веществами, например ферментами.

СПОСОБЫ ИЗОБРАЖЕНИЯ ЭНАНТИОМЕРОВ

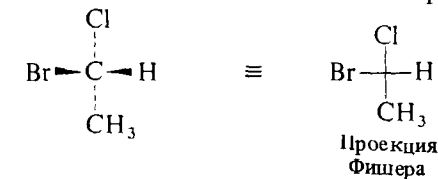
Для удобства общения (письменного и устного) между химиками разработана сжатая система изображения и обозначения энантиомеров.

Сначала рассмотрим методы изображения пространственной структуры молекул на бумаге. Наиболее ясный способ — с помощью пунктира и клиньев — нам уже знаком. Проиллюстрируем его еще раз на примере энантиомеров 2-бром-2-йодбутана:

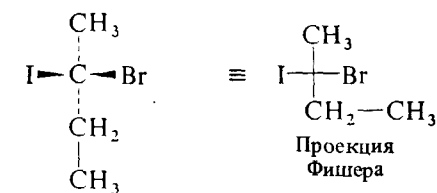


Зеркальная плоскость

Однако изображение таких формул представляет известные трудности. Поэтому Эмиль Фишер, известный своими исследованиями сахаров, предложил другой, более простой, способ изображения энантиомеров. Предложенные им формулы получили название *проекционных формул Фишера*. Это плоские схемы, на которых четыре группы, присоединенные к асимметрическому атому углерода, находятся на концах четырех линий, расположенных под углом 90° друг к другу. При этом условились считать, что вертикальные линии уходят под плоскость чертежа, а горизонтальные поднимаются над плоскостью. Хиральный атом углерода лежит в плоскости чертежа на пересечении линий. Таким образом:



1-Бром-1-хлорэтан



2-Бром-2-йодбутан

ОБОЗНАЧЕНИЕ АБСОЛЮТНОЙ КОНФИГУРАЦИИ

Теперь обратимся к системе обозначения энантиомеров. *Абсолютная конфигурация*, т. е. пространственное расположение атомов и групп вокруг хирального центра, может быть обозначена с помощью так называемой *системы Кана – Ингольда – Прелога*. Правила этой системы мы поясним на примере 1-бром-1-хлорэтана, проекционная формула Фишера которого показана выше.

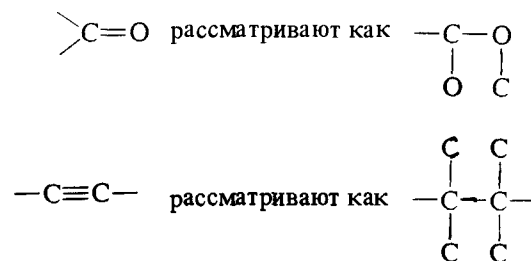
1. Прежде всего необходимо определить порядок старшинства групп, соединенных с хиральным центром.

а) Атом, имеющий наибольший атомный номер, считается самым старшим и получает условный номер 1 (речь идет об атомах, непосредственно связанных с асимметрическим атомом углерода). Атом, имеющий второй по величине атомный номер, считается вторым по старшинству (номер 2) и т. д. Порядок старшинства для атомов Br, C, Cl, H таков:

Атом	Br	Cl	C	H
Атомный номер	35	17	6	1
Номер по старшинству	1	2	3	4

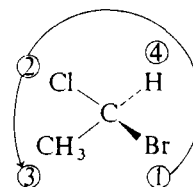
б) Если две группы присоединены к хиральному центру через атомы одного и того же элемента, то для определения старшинства этих групп следует сделать еще один шаг, удаляясь от хирального атома, и сравнить атомные номера второго слоя атомов в этих группах. Старшей считается та группа, которая имеет во втором слое атом с более высоким атомным номером.

в) Если группа, старшинство которой надлежит установить, содержит двойные или тройные связи, то атомы, связанные двойной связью, считаются за два, а связанные тройной связью, — за три. Например, считают, что в группе C=O к атому углерода присоединено два атома кислорода, а атом кислорода связан с двумя атомами углерода:



2. После того как старшинство заместителей установлено, хиральную молекулу следует ориентировать в пространстве так, чтобы младший из заместителей (номер 4) оказался в положении, максимально удаленном от наблюдателя. При этом три старшие группы (номера 1, 2, 3) окажутся направленными на наблюдателя. Теперь необходимо нарисовать изогнутую стрелку, идущую от старшего заместителя ко второму и затем к третьему (в направлении убывания старшинства заместителей). Если

старшинство убывает по часовой стрелке, энантиомер называют *R-изомером*, если против часовой стрелки, — *S-изомером* (от латинских слов *rectus* — правый и *sinister* — левый).



Здесь изображен *S*-энантиомер 1-бром-1-хлорэтана. Младшая группа (атом водорода) ориентирована от наблюдателя. Переход от старшей группы ко второй и третьей происходит против часовой стрелки.

Используя такое изображение, как показано выше, или работая с моделями, мы должны хотя бы мысленно повернуть рисунок или модель так, чтобы младший заместитель оказался удален от наблюдателя и можно было бы проанализировать расположение старших групп.

Значительно проще определить абсолютную конфигурацию, исходя из проекционной формулы Фишера. При этом не требуется никакого пространственного воображения. Если младший заместитель находится в формуле Фишера сверху или внизу — значит, он уже ориентирован от наблюдателя (помните, что в формулах Фишера вертикальные связи уходят за плоскость чертежа). В этом случае следует просто изобразить стрелку в направлении от старшего заместителя ко второму и третьему. Если это направление по часовой стрелке — значит, Вы имеете дело с формулой *R*-изомера, в противном случае — это *S*-изомер. Если же младший заместитель расположен в формуле Фишера справа или слева — значит, он направлен на наблюдателя. Это означает, что на молекулу следует посмотреть с другой стороны листа бумаги, на котором изображена формула. Однако вместо того чтобы пытаться представить себе, как выглядит формула с противоположной стороны (это было бы совершенно правильно, но для многих слишком сложно), можно просто проделать обычную процедуру, а в самом конце заменить результат на противоположный. Например, если младший заместитель находится справа, а направление 1 → 2 → 3 совпадает с направлением по часовой стрелке, значит, формула Фишера изображает *S*-изомер. Этот метод работает, поскольку то, что вращается по часовой стрелке, если смотреть спереди, окажется вращающимся против часовой стрелки, если смотреть сзади. Чтобы убедиться в этом, можно понаблюдать за лопастями вентилятора или любым другим вращающимся объектом.

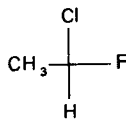
Последовательность обозначения абсолютной конфигурации

Ниже приводится рекомендуемая последовательность шагов, необходимых для обозначения конфигурации методом Кана – Ингольда – Прелога.

1. Переведите формулу в проекцию Фишера.
2. Определите старшинство атомов и групп, присоединенных к хиральному центру.
3. Изобразите стрелку в направлении $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$.
4. Если младший заместитель находится в формуле Фишера справа или слева, измените направление стрелки на противоположное.
5. Если направление стрелки совпадает с направлением движения стрелки часов, значит, перед Вами *R*-изомер. В противном случае это *S*-изомер.

ПРИМЕРЫ

Пример 1. Какой изомер 1-фтор-1-хлорэтана изображен ниже?

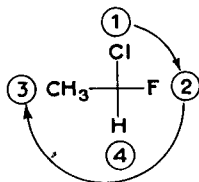


Решение.

1. Формула Фишера уже имеется.
2. Атомные номера и старшинство атомов таковы:

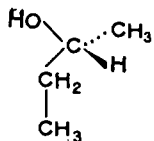
Атом	Cl	F	C	H
Атомный номер	17	9	6	1
Номер по старшинству	1	2	3	4

3. Старшинство $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ падает в направлении по часовой стрелке:



4. Младший заместитель находится внизу, следовательно, менять направление нет необходимости.
5. Это *R*-изомер.

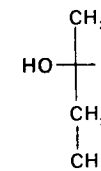
Пример 2. Какова абсолютная конфигурация соединения, изображенного ниже?



Решение.

1. Переведем формулу в проекцию Фишера. Существует несколько правильных способов изображения конфигурации с помощью формул Фишера. Принято выбирать ту из них, в которой наиболее длинная углеродная цепь, включающая хиральный атом, расположена вертикально.

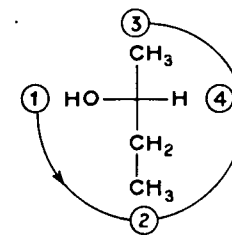
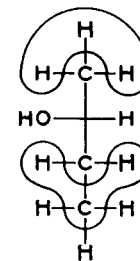
Для того чтобы прийти к такой формуле, посмотрите на молекулу вдоль углеродной цепи. При этом группы OH и H окажутся соответственно слева и справа, а связи C—OH и C—H — идущими от наблюдателя. Следовательно, проекционная формула Фишера будет выглядеть следующим образом:



2. Определим старшинство групп:

Атом	O	C	C	H
Атомный номер	8	6	6	1
Номер по старшинству	1	2 или 3	2 или 3	4

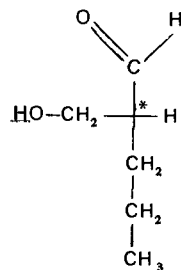
Гидроксигруппа является самой старшей, а атом водорода — самой младшей группой. Чтобы понять, какая группа старше, этильная или метильная, необходимо перейти к следующему, более удаленному от хирального центра слою атомов. В метильной группе этот слой содержит три атома водорода, т. е. старший атом в этом слое — атом водорода. В этильной группе соответствующий слой включает атом углерода и два атома водорода, т. е. старший атом слоя — атом углерода. Углерод старше водорода, значит, этильная группа старше метильной:



3. Старшинство $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ падает в направлении против часовой стрелки.

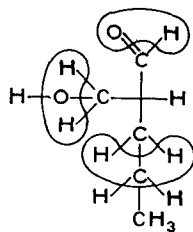
4. Младший заместитель в формуле Фишера находится сбоку, поэтому направление стрелки надо изменить на противоположное.
5. Это *R*-изомер.

Пример 3. Обозначьте конфигурацию атома, помеченного звездочкой:

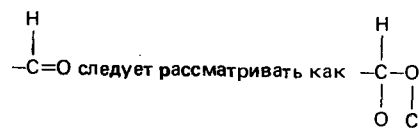


Решение.

1. Формула Фишера уже имеется.
2. Младшая группа — атом водорода. Остальные группы связаны с хиральным центром через атом углерода, следовательно, необходимо перейти к рассмотрению второго слоя:

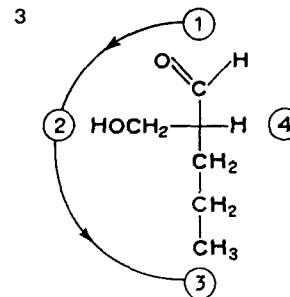


Замечание. Напомним, что группу



В верхней и левой группах старшие атомы второго слоя — атомы кислорода, а в нижней — атом углерода. Значит, группа $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ является младшей из трех. Во втором слое верхней группы следующий по старшинству атом после кислорода — опять кислород, а во втором слое левой группы — атом водорода. Значит, верхняя группа — самая старшая. Итак:

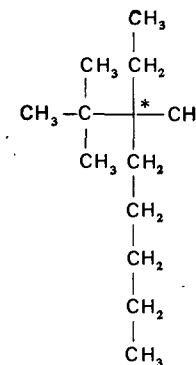
Группа	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{H} \end{array}$	$-\text{CH}_2-\text{OH}$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	H
Атом 1-го слоя	C	C	C	H
Атомы 2-го слоя	O O H	O H H	C H H	-
Номер по старшинству	1	2	3	4



4. Младший заместитель в формуле Фишера находится сбоку, поэтому направление стрелки следует изменить на противоположное.

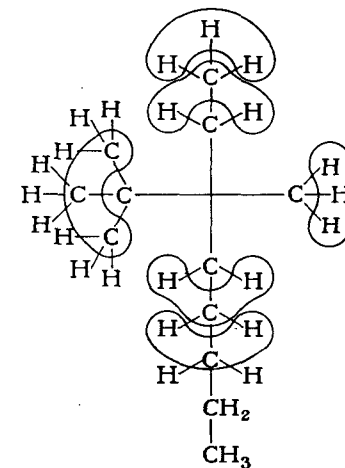
5. Это *R*-изомер.

Пример 4. Обозначьте конфигурацию хирального центра, помеченного звездочкой:



Решение.

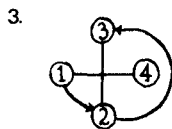
1. Формула Фишера уже имеется.
2. Во всех группах непосредственно с хиральным центром связаны атомы углерода. Поэтому переходим к рассмотрению второго слоя:



Группа	Атомы 1-го слоя	Атомы 2-го слоя	Атомы 3-го слоя	Номер по старшинству
трет-Бутильная	C	C C C		1
n-Пентильная	C	C H H	C H H	2
Этильная	C	C H H	H H H	3
Метильная	C	H H H		4

Поскольку атомы второго слоя этильной и пентильной групп идентичны, пришлось обратиться к рассмотрению третьего слоя.

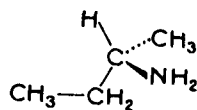
Замечание. Старшинство группы не связано напрямую с числом углеродных атомов. трет-Бутильная группа старше n-пентильной, хотя в последней на один атом углерода больше. Среди алкильных групп старше та, которая имеет разветвление ближе к хиральному центру.



4. Младший заместитель находится сбоку, следовательно, направление стрелки необходимо изменить на противоположное.

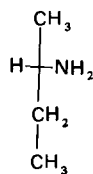
5. Это R-изомер.

Упражнение 1. Обозначьте конфигурацию хирального центра в следующей молекуле:

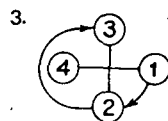
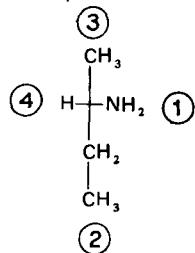


Решение.

1. Проекция Фишера:

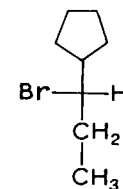


2. Старшинство:

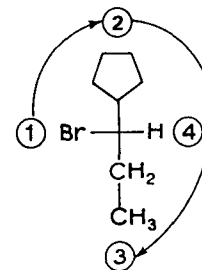


4. Направление стрелки меняется на противоположное.
5. Это S-изомер.

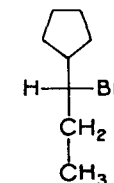
Упражнение 2. Какова конфигурация изображенного ниже 1-бром-1-циклопентилпропана? Нарисуйте его энантиомер.



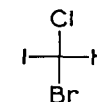
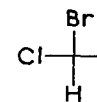
Решение.



Это S-энантиомер. Ниже показано изображение R-энантиомера:

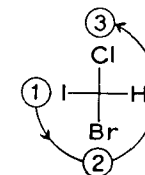
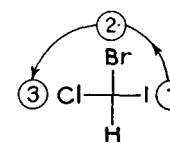


Упражнение 3. Являются ли две изображенные ниже молекулы идентичными, или это энантиомеры?



Решение.

1. Определим конфигурацию хиральных центров в обеих молекулах:

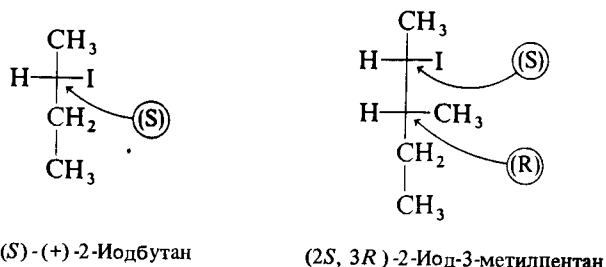


2. Поскольку конфигурации противоположны — это энантиомеры.

Конфигурация хиральных молекул в соответствии с системой Кана – Ингольда – Прелога обозначается символами *R* или *S*. Система использует представления о старшинстве групп, соединенных с хиральным центром. Молекулу ориентируют младшей группой от наблюдателя и анализируют направление падения старшинства трех других заместителей. Если это направление совпадает с направлением движения часовой стрелки, энантиомер считают *R*-изомером, в противном случае – *S*-изомером.

НАЗВАНИЯ ХИРАЛЬНЫХ МОЛЕКУЛ

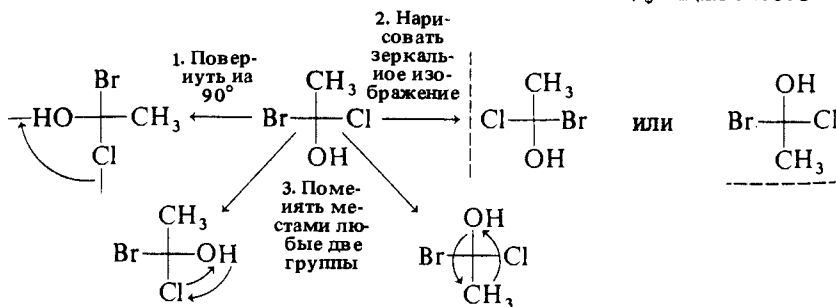
Если молекула содержит хиральные атомы, обозначения *R* или *S* помещают перед названием соединения. Иногда также указывают знак вращения плоскости поляризованного света. Например:



Замечание. Не существует никакой зависимости между знаком вращения плоскости поляризованного света и направлением стрелок, используемых в системе Кана – Ингольда – Прелога.

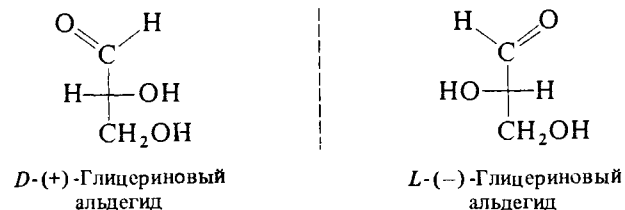
ИЗОБРАЖЕНИЕ МОЛЕКУЛ С ПРОТИВОПОЛОЖНОЙ КОНФИГУРАЦИЕЙ

Если Вы располагаете формулой Фишера одного энантиомера и хотите изобразить второй, это можно сделать любым из следующих способов:



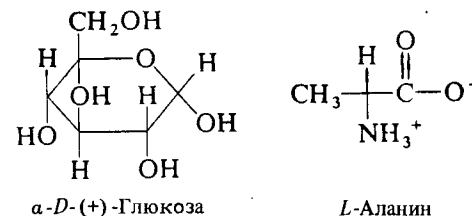
D, L-НОМЕНКЛАТУРА ЭНАНТИОМЕРОВ

Более старый метод обозначения конфигурации основан на использовании глициринового альдегида – стандартного соединения, выбранного в качестве ключа:



Правовращающий изомер глициринового альдегида назвали *D*-изомером, левовращающий – *L*-изомером. При этом *D*-изомер имеет *R*-конфигурацию, а *L*-изомер – *S*-конфигурацию.

D, L-Номенклатура основана на сравнении обсуждаемого соединения с глицириновым альдегидом. Соединение, имеющее такое же расположение заместителей у хирального центра, как *D*-глицириновый альдегид, называется *D*-изомером, независимо от знака оптического вращения соединения и от того, является ли оно *R*- или *S*-изомером. Эта система номенклатуры до сих пор еще применяется в названиях многих медицинских и биологически активных препаратов. Кроме того, *D, L*-номенклатуру часто используют для обозначения конфигурации сахаров и аминокислот (см. гл. 14 и 15). Ниже показаны структуры *D*-глюкозы и *L*-аланина:

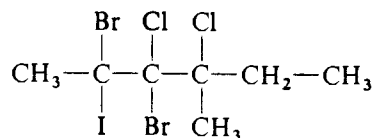


ТЕРМИНОЛОГИЯ, ПРИМЕНЯЕМАЯ В СТЕРЕОХИМИИ

Энантиомеры. Значение этого термина Вам уже известно. Так называют хиральные изомеры, являющиеся зеркальными отражениями друг друга и не совместимые друг с другом.

Диастереомеры. Диастереомеры – это стереоизомеры, не являющиеся зеркальными отражениями друг друга. Они имеют одинаковое строение углеродного скелета, одни и те же функциональные группы, но различное пространственное расположение атомов. Этот термин применяется к соединениям с несколькими хиральными центрами. Например, для 2,3-бутандиола можно изобразить четыре стереоизомера:

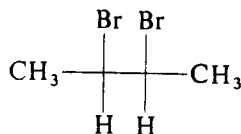
С помощью этой схемы попытаемся выяснить, является ли изображенное ниже соединение оптически активным:



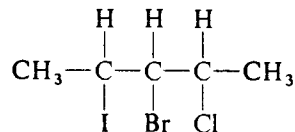
Есть ли в этом соединении хиральные центры? Да, есть три хиральных центра. Есть ли плоскость симметрии? Нет. Значит, это оптически активное вещество.

Рацемические смеси. Смесь равных количеств энантиомеров называется *рацемической смесью* или *рацемической модификацией*. Рацемическая смесь оптически неактивна, что объясняется взаимной компенсирующей оптической активности энантиомеров. Если какой-либо образец содержит только один энантиомер, его называют *оптически чистым*.

Число изомеров. Число стереоизомеров = 2^n , где n — число хиральных центров в молекуле. Число стереоизомеров, вычисленное по этой формуле, включает и зеркальные отражения *мезо-изомеров*, которые формально могут быть нарисованы. Поэтому действительное число изомеров составляет: 2^n — число *мезо-форм*. В молекуле 2,3-дибромбутана два хиральных центра: $2^2 = 4$. Однако, поскольку молекула имеет плоскость симметрии, существует *мезо-изомер*. Поэтому общее число изомеров: $4 - 1 = 3$.



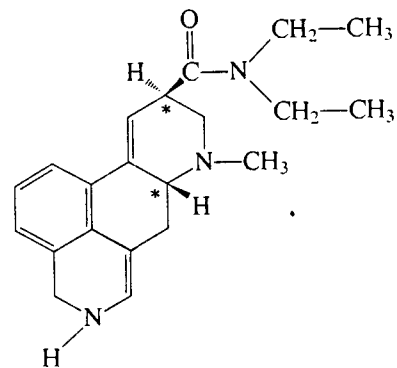
Следующая молекула содержит три хиральных атома и не имеет плоскости симметрии. В этом случае возможно $2^3 = 8$ стереоизомеров.



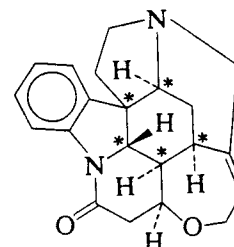
ЗНАЧЕНИЕ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Мы уже говорили о том, что биохимические процессы катализируются ферментами, которые имеют сложную трехмерную структуру и благодаря своим пространственным особенностям обладают способностью специфически связываться только с одним из двух энантиомеров какого-либо вещества. Поэтому биологической активностью обычно обладает лишь один из двух энантиомеров, а второй значительно менее активен или вообще неактивен. Многие лекарственные препараты, витамины, компоненты пищи представляют собой оптически активные вещества.

Ниже показано строение диэтиламида лизергиновой кислоты (наркотика ЛСД). Звездочками отмечены хиральные центры. Если изменить конфигурацию хотя бы одного из них, вещество потеряет свои галлюциногенные свойства.



ЛСД



Стрихнин

Хиральные вещества природного происхождения всегда являются оптически чистыми, поскольку растения и животные вырабатывают лишь один энантиомер, именно тот, который и обладает биологической активностью. В химических синтезах, наоборот, обычно образуется рацемическая смесь, которая, как Вы помните, оптически неактивна.

В детективных романах это различие природных и синтетических веществ иногда используется для доказательства вины убийцы. Если некто был отравлен стрихнином, то, исследовав содержимое желудка покойника, можно установить, был ли стрихнин оптически активным или нет. В первом случае сыщик может предположить, что погибший случайно отравился плодами ядовитого растения. Если же найденный в желудке убитого стрихнин окажется рацемическим, т. е. синтетического происхождения, значит, человек стал жертвой преступления.

Оптическая активность биогенных соединений может использоваться для определения возраста ископаемых растений и животных. Все природные аминокислоты, из которых построены белки, представляют собой *L-изомеры*. После гибели организма эти аминокислоты медленно рацемизируются и по прошествии очень значительного времени превращаются в смесь равных количеств *D-* и *L-изомеров*. Этот факт позволяет определить возраст образцов белка. Если известна скорость рацемизации, то, определив относительное содержание *D-* и *L-изомеров*, легко вычислить, сколько лет прошло со времени смерти организма. Метод замечателен тем, что удачно дополняет другие приемы — радиоуглеродный анализ, позволяющий датировать образцы, возраст которых не превышает 30000 лет, и методы, применяемые для датировки минеральных образцов, имеющих возраст около миллиарда лет. Аминокислотный метод эффективен при определении возраста биологических объектов, живших от нескольких

сотен тысяч до нескольких миллионов лет назад. Этот период особенно интересен в связи с тем, что именно на него приходится начало человеческой эволюции.

Более подробно о методах анализа аминокислот пойдет речь в гл. 15.

Растения, животные, микроорганизмы, грибы (в том числе и плесень) вырабатывают оптически чистые вещества. В биохимических реакциях образуется лишь один из двух возможных энантиомеров. Обычно только один из двух энантиомеров проявляет значительную биологическую активность, а второй неактивен. Рацемизация оптически активных аминокислот, входящих в состав белков, используется для установления возраста ископаемых растений и животных.

СВОДКА ОСНОВНЫХ ПОЛОЖЕНИЙ ГЛ. 4

1. Соединения, молекулы которых *хиральны* (асимметричны), обладают способностью вращать плоскость поляризации *плоскополяризованного света*. Это явление называется *оптической активностью* и обнаруживается экспериментально с помощью *поляриметра*.

2. *Энантиомерами* называются стереоизомеры, молекулы которых хиральны и относятся друг к другу как предмет и его зеркальное изображение. Энантиомеры имеют идентичные химические и физические свойства за исключением реакций с другими хиральными веществами, включая ферменты, и способности вращать плоскость поляризации света.

3. Конфигурация хиральных атомов обозначается в зависимости от пространственного расположения заместителей символами *R* или *S*. Более старая система использует обозначения *D* и *L*, которые связывают конфигурацию соединения с конфигурацией *D*- и *L*-изомеров глицеринового альдегида, выбранного в качестве „ключа”.

4. Природные (выделенные из растений и животных) хиральные вещества представляют собой индивидуальные энантиомеры. Такие вещества называются *оптически чистыми*. Биологической активностью, как правило, обладает лишь один энантиомер из двух.

Ключевые слова

Асимметрический
Вращение плоскости
поляризации света
Диастереомеры
Зеркальное изображение
Кана – Ингольда – Прелога
система

Конфигурация
Левовращающий
Оптическая активность
Оптически чистый
Плоскополяризованный свет
Плоскость симметрии
Поляриметр

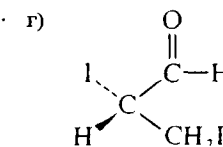
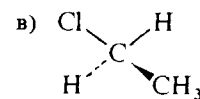
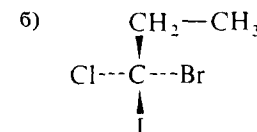
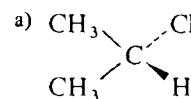
Правовращающий
Рацемическая смесь
Ферменты

Формула Фишера
Хиральность
Энантиомеры

ВОПРОСЫ ДЛЯ РАЗВИТИЯ НАВЫКОВ

1. Какие из перечисленных ниже объектов хиральны: а) электрическая настольная лампа; б) футбольный мяч; в) велосипед; г) человеческая рука; д) человеческое тело (имея в виду внешнюю форму)?

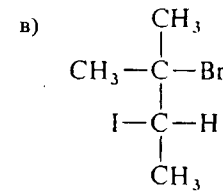
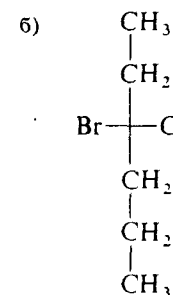
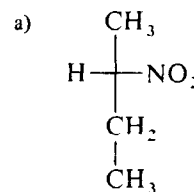
2*. Изобразите проекционные формулы Фишера для следующих соединений:



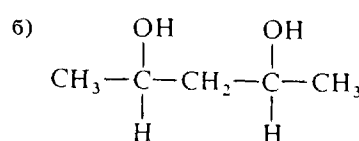
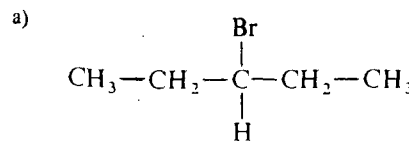
Какие из этих соединений хиральны? Обозначьте конфигурацию таких соединений.

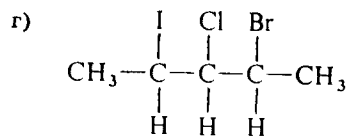
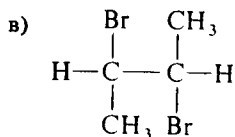
3. Изобразите проекционные формулы Фишера всех возможных изомеров а) * 3-бромгексана; б) * 1,2-дихлорпропана; в) 4-иод-3-метилгексана; г) винной кислоты $\text{HOOC}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$. Есть ли среди этих изомеров *мезо*-формы? Обозначьте конфигурацию всех хиральных центров.

4*. Обозначьте конфигурацию следующих соединений:



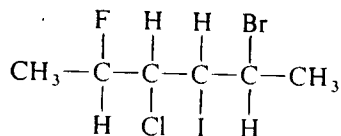
5. Какие из показанных ниже соединений оптически активны? При ответе используйте схему на с. 119.



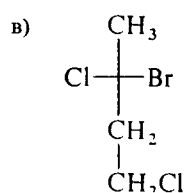
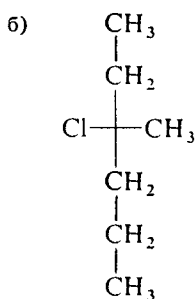
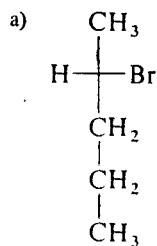


6 *. Что можно сказать о свойствах (*S*)-2-бромбутана, если для (*R*)-2-бромбутана известно следующее: а) плотность 1,258; б) температура кипения 91,3 °С; в) удельное вращение +50°; г) показатель преломления 1,4344; д) нерастворим в воде?

7. Сколько стереоизомеров возможно для следующего соединения?



8 *. Назовите соединения, обозначив их конфигурацию:



9. Дайте определения следующим понятиям: а) оптически чистый; б) мезо-изомер; в) рацемическая смесь; г) оптическая активность; д) хиральность.

Глава 5

ОРГАНИЧЕСКИЕ ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ

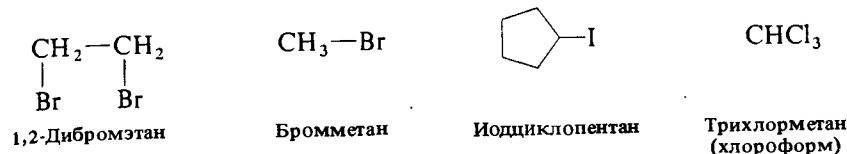
ЦЕЛИ ИЗУЧЕНИЯ

1. Познакомиться с номенклатурой галогеналканов.
2. Изучить важнейшие лабораторные методы синтеза галогенсодержащих соединений.
3. Выяснить значение механизмов реакций и представлений о стабильности промежуточно образующихся частиц для понимания направленности химических процессов.
4. Познакомиться с использованием галогеналканов в синтезе органических соединений других классов.

5. Детально изучить механизм реакций замещения.
6. Познакомиться со строением некоторых галогенсодержащих веществ, находящихся широкое применение.

Галогеналканы (алкилгалогениды) находят широкое применение в самых разных областях, а также являются важными промежуточными продуктами в синтезе многих классов органических соединений.

Галогеналканы можно рассматривать как алканы, в которых один или несколько атомов водорода замещены атомами галогенов (элементов группы УПА – F, Cl, Br или I). Общая формула галогеналканов (алкилгалогенидов) R–X, где R – алкильный радикал, а X – атом галогена. Ниже приводятся примеры галогеналканов и галогенциклоалканов:



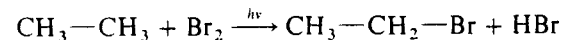
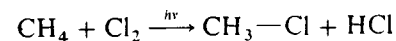
Названия галогеналканам дают так же, как и замещенным алканам, рассматривая атомы галогенов как заместители (см. гл. 3).

Галогеналканы – сравнительно малополярные вещества, чаще всего нерастворимые в воде жидкости.

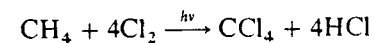
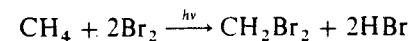
ПОЛУЧЕНИЕ ГАЛОГЕНАЛКАНОВ

Галогенирование алканов

Галогеналканы можно получать прямым галогенированием алканов. В этой реакции используются хлор и бром. Фтор реагирует с алканами слишком энергично, а йод вообще не реагирует. Хлорирование и бромирование алканов протекает на свету (обозначается *hν*) или при высокой температуре. Ниже приводятся два примера таких реакций:



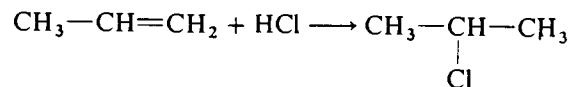
Это реакции замещения. Один из атомов водорода в молекуле алкана замещается на атом галогена. Кроме того, образуется молекула галогеноводорода (см. Приложение 1, в котором рассмотрена классификация органических реакций). В случае избытка галогена замещение может идти дальше и приводить к образованию полигалогеналканов:



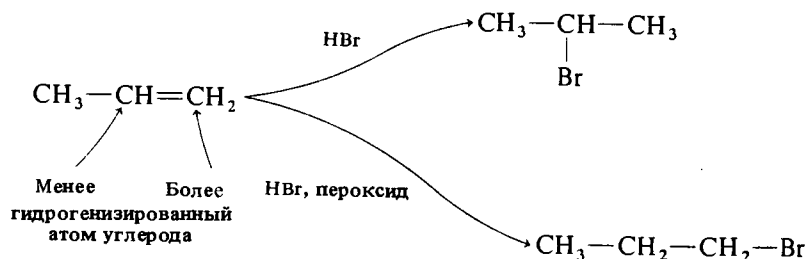
Механизм этих реакций уже рассматривался в гл. 3, поэтому сейчас мы не будем на нем останавливаться. Напомним только, что легче всего подвергаются замещению третичные атомы водорода, труднее вторичные и еще труднее первичные.

Присоединение галогеноводородов к алкенам

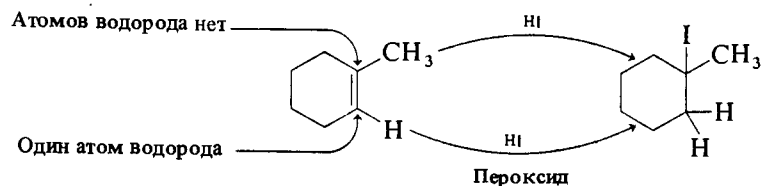
Другой удобный метод синтеза галогеналканов – присоединение галогеноводорода по двойной связи алкена. Иногда таким путем удается получать галогеналканы, которые нельзя синтезировать галогенированием алканов:



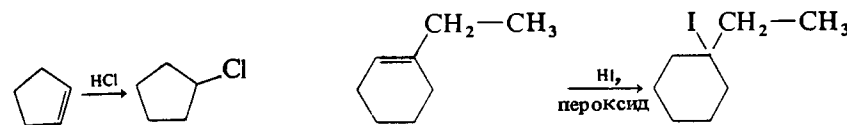
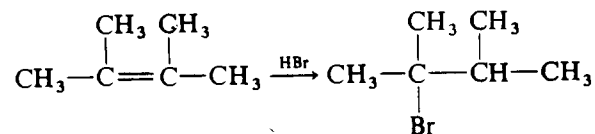
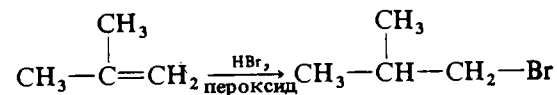
Эта реакция подчиняется *правилу Марковникова*, которое гласит, что атом водорода присоединяется к наиболее гидрогенизированному углеродному атому, т. е. к тому, который связан с большим числом атомов водорода. Бромоводород и иодоводород также присоединяются по правилу Марковникова. Тем не менее бромоводород (и только он один) в присутствии каталитических количеств пероксидов способен присоединяться к алкенам против правила Марковникова:



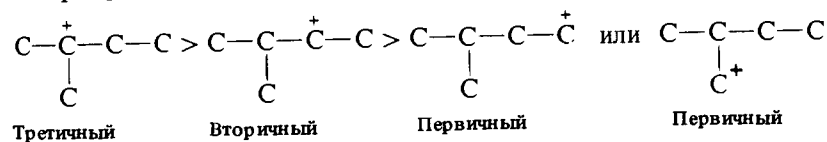
Без пероксидов атом водорода присоединяется к тому концу двойной связи, где уже имеется большее число атомов водорода, а атом брома присоединяется к противоположному концу. В присутствии пероксидов атомы водорода и брома присоединяются в обратном порядке. Такое присоединение, называемое *антимарковниковским*, возможно только для бромоводорода. Хлороводород и иодоводород присоединяются по правилу Марковникова независимо от наличия или отсутствия в реакционной среде каталитических количеств пероксидов. Например:



Ниже приводятся еще несколько примеров присоединения галогеноводорода к алкенам:



Устойчивость карбокатионов. Ориентация при присоединении галогеноводородов к двойным углерод-углеродным связям объясняется относительной устойчивостью частиц, промежуточно образующихся в ходе реакции. Концепция, позволяющая объяснить очень многие факты в органической химии, состоит в следующем. Стабильность карбокатионов закономерно уменьшается в ряду третичный > вторичный > первичный:



Такой порядок стабильности карбокатионов установлен экспериментально и может быть объяснен следующим образом.

Алкильные группы склонны подавать электроны на положительно заряженный атом углерода в большей степени, чем атомы водорода. Тем самым алкильные группы принимают на себя часть положительного заряда и способствуют его делокализации. Чем большее число алкильных групп присоединено к положительно заряженному атому углерода, тем более эффективна делокализация заряда и тем выше стабильность карбокатиона. Делокализация заряда (безразлично, положительного или отрицательного) всегда приводит к повышению устойчивости заряженной частицы, поскольку именно концентрация заряда на одном атоме является причиной малой стабильности таких частиц.

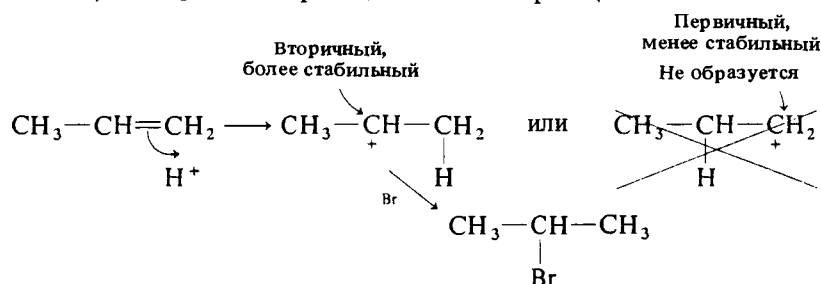
Способность подавать электроны на соседние группы называется *положительным индуктивным эффектом*. Говорят, что алкильные группы обладают положительным индуктивным эффектом. В третичном карбокатионе к заряженному атому углерода присоединено три алкильные группы, во вторичном и первичном – только две и одна соответственно.

Поэтому наиболее устойчивы третичные катионы. Стрелки в формулах символизируют положительный индуктивный эффект:



Если в ходе химической реакции имеется „выбор” — возможность образования различных карбокатионов, то из всех возможных катионов образуется наиболее стабильный.

Объяснение правила Марковникова и причин антимарковниковского присоединения. Ориентация при присоединении галогеноводородов станет понятной, если проанализировать механизмы этих реакций и устойчивость образующихся в них интермедиатов (промежуточных продуктов реакции). В отсутствие пероксидов механизм реакции таков:

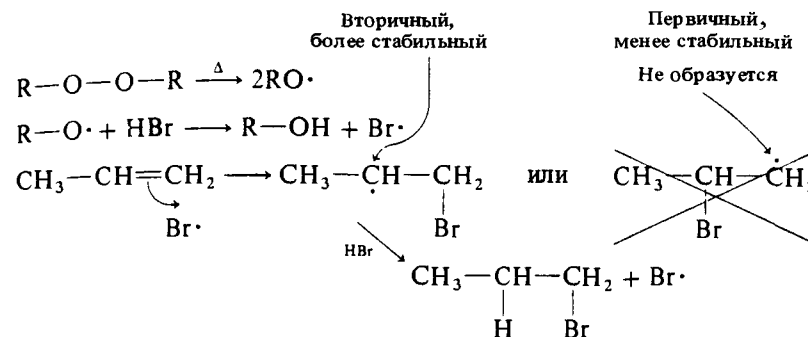


На первой стадии ион водорода (протон) присоединяется к одному из двух, связанных двойной связью, углеродных атомов. При этом на втором атоме углерода возникает положительный заряд. Направление присоединения протона таково, что образуется более стабильный (в разобранном выше случае вторичный) карбокатион, т. е. такой катион, в котором к положительно заряженному атому углерода присоединено максимально возможное число алкильных групп (в нашем случае — две). Для того чтобы образовался такой катион, протон должен присоединиться к атому углерода с наименьшим числом алкильных заместителей и, соответственно, с наибольшим числом присоединенных к нему атомов водорода (к наиболее гидrogenизированному).

На второй стадии анион брома присоединяется к положительно заряженному атому углерода.

Реакцию присоединения галогеноводородов к алкенам называют реакцией *электрофильного присоединения*, поскольку на ключевой стадии реагентом выступает ион H^+ , который, благодаря наличию положительного заряда, обладает сродством к электрону (является электрофилом) и притягивается электронами, образующими двойную связь $\text{C}=\text{C}$.

В присутствии пероксидов $\text{R}-\text{O}-\text{O}-\text{R}$ правило Марковникова не выполняется, поскольку механизм реакции при этом совершенно иной:



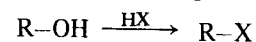
Сначала расщепляется молекула пероксида. Образующиеся при этом свободные радикалы $\text{RO}\cdot$ реагируют с бромоводородом, давая свободные радикалы брома $\text{Br}\cdot$. Последние присоединяются по двойной углерод-углеродной связи таким образом, чтобы образовался более стабильный свободный радикал. В нашем случае образуется вторичный радикал, более стабильный, чем первичный. (Зависимость устойчивости свободных радикалов от структуры углеводородного фрагмента такая же, как зависимость устойчивости карбокатионов, см. гл. 3.) Вторичный свободный радикал отрывает атом водорода от молекулы бромоводорода, а образующийся свободный радикал (атом) брома реагирует с новой молекулой алкена. Таким образом, присутствие пероксидов изменяет ориентацию присоединения бромоводорода на противоположную.

На механизм и ориентацию присоединения хлороводорода и иодоводорода присутствие пероксидов не оказывает никакого влияния. Это связано с тем, что связь $\text{H}-\text{Cl}$ слишком прочна, а радикал $\text{Cl}\cdot$ малостабилен и образуется очень медленно, а радикал $\text{I}\cdot$, наоборот, легко образуется, но слишком медленно присоединяется по двойной углерод-углеродной связи. Поэтому и в том и в другом случае, даже в присутствии пероксида, присоединение идет по ионному механизму и выполняется правило Марковникова.

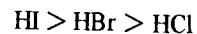
Хлороводород, бромоводород и иодоводород присоединяются по двойным связям алкенов в соответствии с правилом Марковникова, т. е. таким образом, что атом водорода соединяется с углеродным атомом, уже соединенным с большим числом атомов водорода. Этот факт может быть объяснен на основе рассмотрения относительной стабильности карбокатионных интермедиатов, возникающих в ходе реакции. В присутствии пероксидов ориентация присоединения бромоводорода меняется на противоположную, что связано с изменением ионного механизма реакции на свободнорадикальный. Такое присоединение называется антимарковниковским.

Получение галогеналканов из спиртов

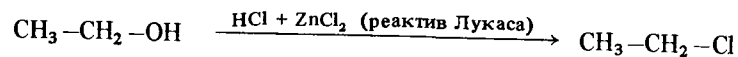
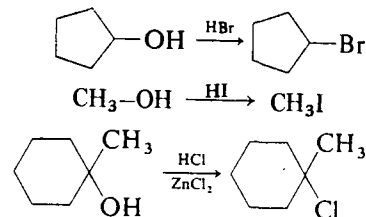
Галогеналканы можно получать из спиртов и галогеноводородов:



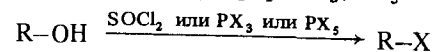
Легче всего реагируют третичные спирты, вторичные труднее, а первичные еще труднее. Реакционная способность галогеноводородов падает в ряду:



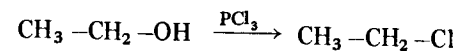
Хлороводород со вторичными и первичными спиртами реагирует только в присутствии катализатора – хлорида цинка:



Кроме того, галогеналканы получают при действии на спирты тионилхлорида SOCl_2 и галогенидов фосфора PX_3 , PX_5 :



Например:



Галогеналканы получают прямым галогенированием алканов, присоединением галогеноводородов к алкенам или замещением гидроксильной группы в спиртах на атом галогена.

РЕАКЦИИ ГАЛОГЕНАЛКАНОВ

Реакции нуклеофильного замещения

Атом галогена в галогеналканах может быть довольно легко замещен на целый ряд других атомов или групп. Общее уравнение этой реакции выглядит следующим образом:

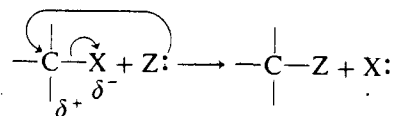


Таблица 5-1. Некоторые нуклеофилы

Нуклеофил	Относительная способность к замещению (нуклеофильность) *	Продукт замещения
HS^-	500 000	R-SH (тиол)
CN^-	5 000	R-CN (нитрил)
I^-	4 000	R-I (иодалкан)
OH^-	1 000	R-OH (спирт)
R-O^-	700	R-O-R (простой эфир)
Br^-	500	R-Br (бромалкан)
Cl^-	100	R-Cl (хлоралкан)
H_2O	1	R-OH (спирт)
R-OH	1	R-O-R (простой эфир)

* К цифрам, приведенным в этой графе, следует относиться с определенной осторожностью, так как нуклеофильность может меняться в зависимости от строения галогеналкана, с которым взаимодействует нуклеофил. – Прим. пер.

В этом уравнении символ $\ddot{\text{Z}}$ означает анион или молекулу, один из атомов которой имеет неподеленную электронную пару. Такая частица называется *нуклеофилом* (имеющей сродство к положительно заряженному ядру атома). Связь углерод–галоген полярна, и атом углерода несет частичный положительный заряд. Электроны нуклеофила атакуют положительно заряженный углеродный атом, что вызывает разрыв связи C-X . Атом галогена называют в этом случае *уходящей группой*. Нуклеофильная частица за счет своей неподеленной электронной пары образует связь с атомом углерода. Весь этот процесс называется реакцией *нуклеофильного замещения*, поскольку атом галогена подвергается замещению нуклеофильной группой или атомом. Реакция обозначается символом S_N (от английских слов *nucleophilic substitution*). В табл. 5-1 перечислены некоторые нуклеофилы и продукты замещения, образующиеся при их взаимодействии с галогеналканами.

Обратите внимание, что с помощью реакции нуклеофильного замещения в молекулу можно вводить разнообразные функциональные группы. Кроме того, возможен обмен галогенов. Ниже приводится несколько примеров таких реакций.

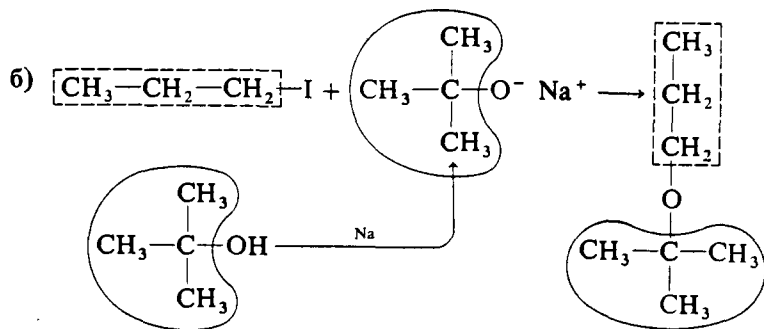
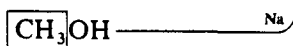
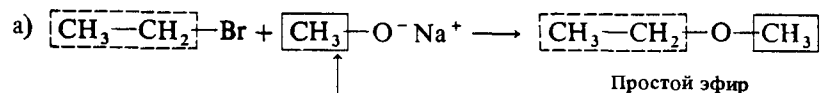
Синтез иодалканов. Как Вы помните, иод не реагирует с алканами, поэтому иодалканы не могут быть получены прямым галогенированием алканов. Один из путей получения алкилиодидов – хлорирование или бромирование алканов с последующим замещением хлора или брома на иод. При этом используется раствор иодида натрия в ацетоне:



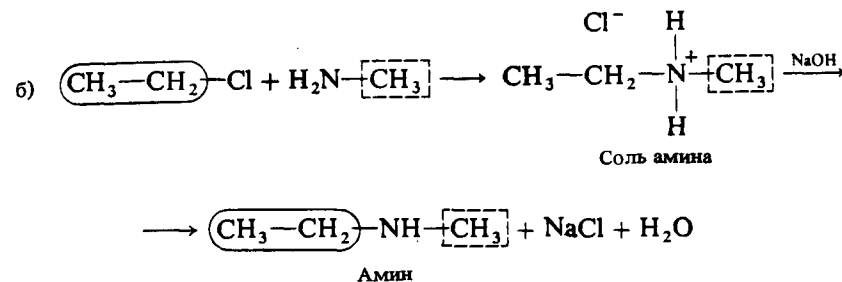
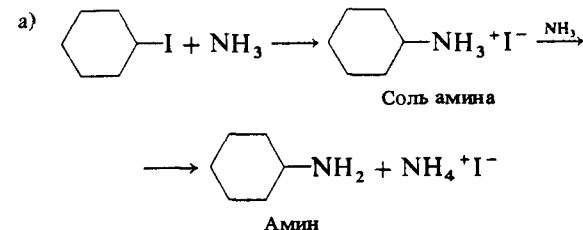
Ацетон применяют в качестве растворителя, поскольку иодид натрия в нем хорошо растворим, а бромид и хлорид натрия растворяются значительно хуже. Чтобы ион I^- мог выступать в качестве нуклеофила, он должен находиться в растворе. Хлорид натрия выпадает в осадок, ион хлора выводится из сферы реакции, и равновесие смещается вправо. Таким образом, иодид образуется с высоким выходом.

Кроме того, иодалканы можно получать присоединением иодоводорода к алкенам (см. с. 126).

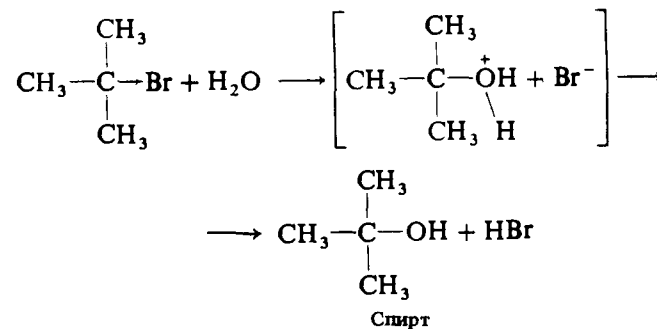
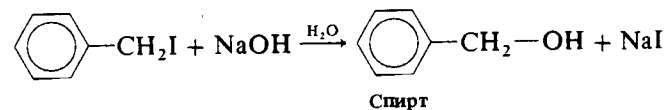
Синтез простых эфиров по Вильямсону. Алкоксид-анион RO^- (источником которого является алкоксид натрия $RONa$, получаемый из соответствующего спирта и металлического натрия) выступает в качестве нуклеофила в реакции с галогеналканом. В результате реакции образуется простой эфир. Этот синтез называется *реакцией Вильямсона*. Область его применения ограничивается первичными алкилгалогенидами, тогда как спирт, образующий алкоксид натрия, может иметь любую природу. Например:



Получение аминов. Аммиак реагирует с галогеналканами, образуя амины. Эти амины могут реагировать с другими галогеналканами, давая новые амины. В обоих случаях аминогруппа $-NH_2$ является нуклеофилом и замещает атом галогена. Если к атому азота уже присоединена алкильная группа, она сохраняется и в новой молекуле, как это происходит с метильной группой в примере б). В первоначально образующихся частицах атом азота образует четыре связи и имеет формальный заряд $+1$. Для того чтобы выделить из этих солей амин в виде свободного основания, требуется еще моль аммиака или другого основания.

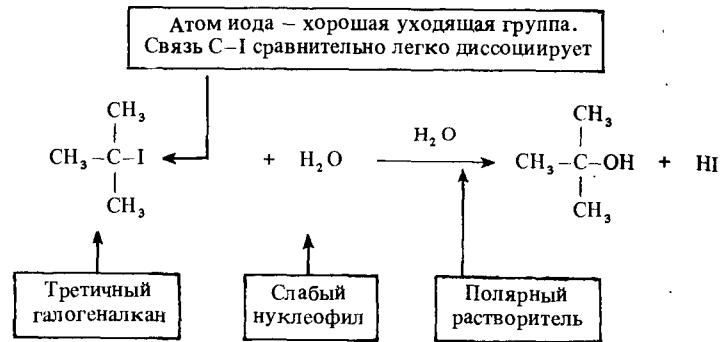


Получение спиртов. Спирты можно получать взаимодействием галогеналканов с разбавленным водным раствором гидроксида натрия. Третичные галогеналканы реагируют даже с водой. Хотя вода и является слабым нуклеофилом, третичные атомы галогена замещаются очень легко. Например:

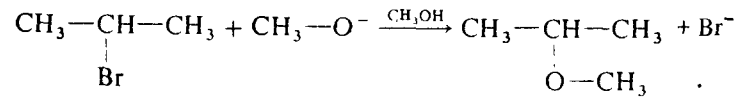


Получение нитрилов. Цианид-ион CN^- является сильным нуклеофилом и легко реагирует с галогеналканами. При этом образуются органические цианиды, обычно называемые *нитрилами*. Нитрилы редко используются как таковые, но из них можно реакцией гидролиза (кислотного

Механизм S_N1 :



Однако во многих случаях одновременно действуют факторы, благоприятствующие и тому, и другому механизму. При этом реализуется механизм, представляющий собой нечто среднее между механизмами S_N1 и S_N2 *. Такая ситуация возможна, например, для вторичного галогеналкана, нуклеофила умеренной силы, и средней уходящей группы, когда реакция идет в довольно полярном растворителе:

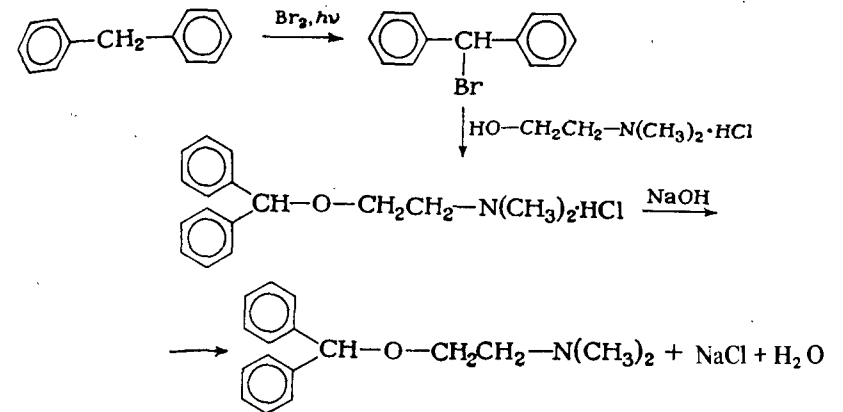


В этом случае к моменту атаки нуклеофила связь C-Br может быть уже частично разорвана. Тогда механизм реакции можно характеризовать как на 50% S_N1 и на 50% S_N2 или как на 70% S_N1 и на 30% S_N2 , в зависимости от степени разрыва связи C-X на момент подхода нуклеофила.

Реакции нуклеофильного замещения представляют собой процесс вытеснения связанного с атомом углерода атома галогена (или другой уходящей группы) богатой электронами частицей (нуклеофилом). Реакция может протекать по одностадийному механизму S_N2 или по двухстадийному механизму S_N1 через промежуточно образующийся катион.

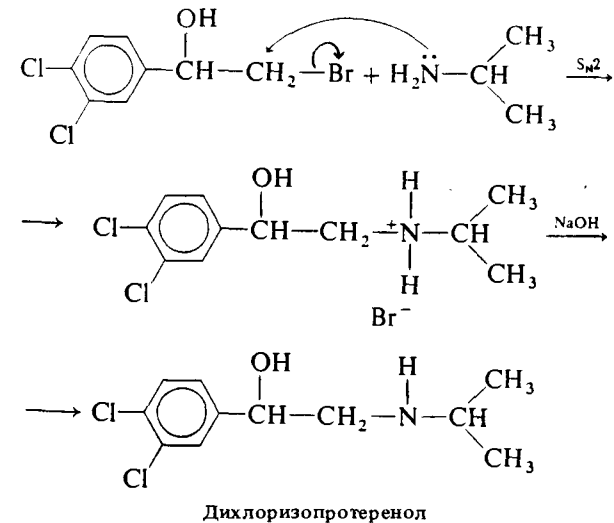
Практически важные реакции нуклеофильного замещения. Здесь представлены два осуществляемых в промышленности синтеза важных в практическом отношении веществ с использованием реакций нуклеофильного замещения. Первый пример – синтез лекарственного вещества *димедрола*, применяемого, в частности, при лечении аллергических заболеваний:

* Чаще считают, что в пограничных случаях реализуются одновременно оба механизма: и S_N1 , и S_N2 . – Прим. пер.



Полученный прямым галогенированием бромид вводят в реакцию со спиртом, являющимся слабым нуклеофилом (см. табл. 5-1). Реакция протекает по механизму S_N1 . В результате образуется желаемое вещество – димедрол. Соль амина действием щелочи можно превратить в свободное основание, но в медицине димедрол используют в виде гидрохлорида. В гл. 13 будет более подробно рассказано о свойствах аминов и их солей.

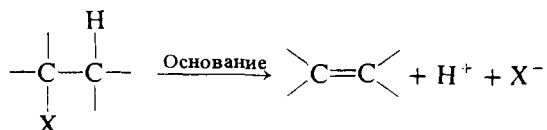
Другой синтез, который мы обсудим, – синтез лекарственного вещества *дихлоризопротеренола*, которое использовалось как антиаритмическое и антигипертензивное вещество. Этот препарат относится к группе β -адреноблокаторов:



На первой стадии первичный атом брома замещается довольно сильным нуклеофилом (группой $-\text{NH}_2$). Далее действием основания соль амина переводят в свободное состояние.

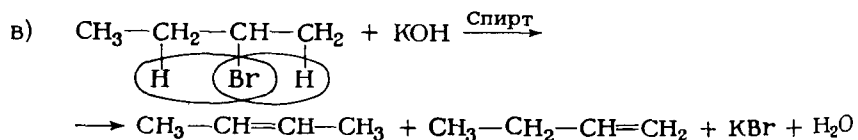
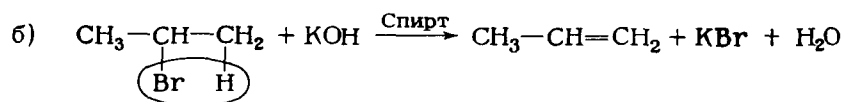
Дегидрогалогенирование

Под *дегидрогалогенированием* понимают реакцию *отщепления*, в которой удаляются атомы галогена и водорода, находящиеся у соседних углеродных атомов. При этом между атомами углерода возникает двойная связь. Реакция отщепления в целом рассмотрена в Приложении 1. Уравнение реакции дегидрогалогенирования в общем виде может быть записано таким образом:

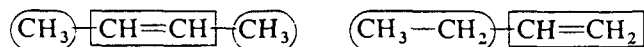


Для проведения этой реакции можно использовать различные сильные основания, но наиболее удобным и эффективным реагентом является спиртовой раствор гидроксида калия. Следует иметь в виду, что в отличие от этого реагента, водный раствор гидроксида натрия вызывает замещение атома галогена на гидроксильную группу (см. стр. 133).

Вообще, поскольку нуклеофильность и основность тесно связаны между собой, реакции нуклеофильного замещения и отщепления часто протекают параллельно, особенно если используется сильное основание. Обычно одна из этих двух реакций является основной и мы сосредоточим свое внимание именно на таких случаях:



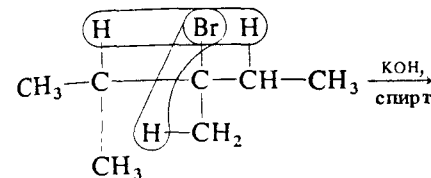
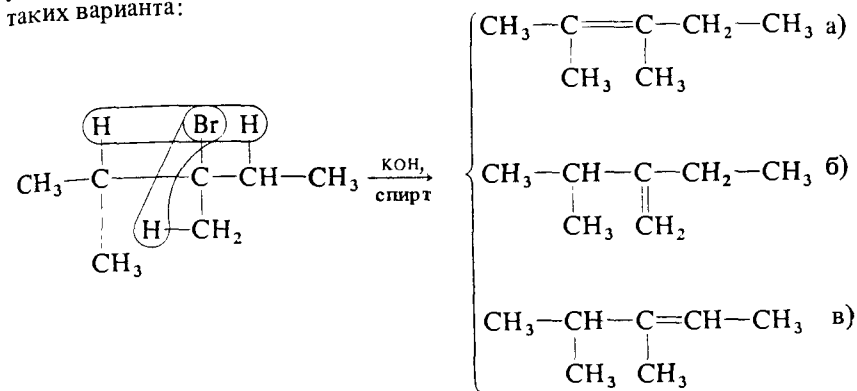
В примере в) имеется две различные возможности отщепления бромоводорода, приводящие к двум различным алкенам. В таких случаях преимущественно образуется алкен с наиболее замещенной двойной связью, т. е. алкен, имеющий максимально возможное число заместителей непосредственно у атомов углерода, образующих двойную связь*. Из двух возможных продуктов реакции в) первый имеет два заместителя у атомов углерода, образующих двойную связь, а второй — лишь один:



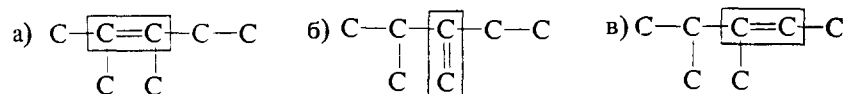
* Такое направление реакции называют *отщеплением по Зайцеву*, противоположное — *отщеплением по Гофману*. — Прим. пер.

Чтобы правильно определить, какой из возможных алкенов будет основным продуктом реакции, поступайте следующим образом:

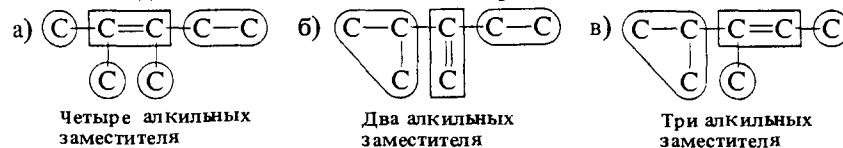
1. Изобразите все возможные варианты образования двойной связи между атомом углерода, соединенным с атомом галогена, и соседними углеродными атомами. В примере, который мы разберем, имеется три таких варианта:



2. Обведите в рамку атомы углерода, связанные двойной связью:

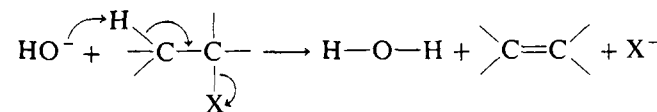


3. Обведите алкильные заместители, присоединенные к группе C=C:



4. Выберите из всех возможных вариантов структуру наиболее замещенного алкена. При этом не имеет значения размер алкильных групп, важно только их количество. Основным продуктом реакции отщепления будет изомер а).

Один из возможных механизмов реакции дегалогенирования — *бимолекулярное отщепление E2* (от английского слова *elimination* — отщепление). Это одностадийный процесс, в котором основание атакует атом водорода и одновременно происходит смещение электронов, показанное ниже стрелками:



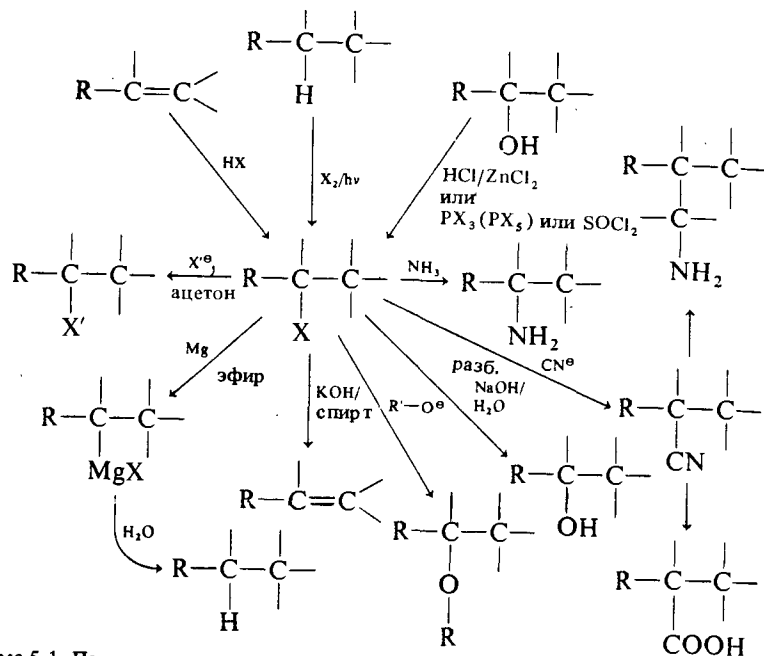


Схема 5-1. Получение и реакции галогеналканов

Для того чтобы реакция осуществилась, необходима *анти*-ориентация атомов водорода и галогена. Скорость реакции зависит как от концентрации галогеналкана, так и от концентрации основания.

Основания вызывают отщепление галогеноводородов от галогеналканов. При этом возникает двойная углерод-углеродная связь и образуется алкен. Если возможно образование нескольких изомерных алкенов, преимущественно образуется алкен, имеющий наибольшее число заместителей у атомов углерода, связанных двойной связью.

ПРАКТИЧЕСКИ ВАЖНЫЕ ГАЛОГЕНАЛКАНЫ

Мы уже видели, что галогеналканы являются важными промежуточными продуктами в синтезе самых разнообразных веществ. Многие галогеналканы используются как таковые.

Фреоны — это техническое название полигалогеналканов, которые используются как хладагенты*. Чаше других применяются фреон-11 CFCl_3 , фреон-12 CF_2Cl_2 , фреон-13 CF_3Cl и фреон-14 CF_4 .

В кондиционерах и холодильниках используют процесс испарения жидкости. Жидкие фреоны, которые очень легко испаряются и сжижаются,

* В отечественной литературе для фреонов используют название хладоны. — Прим. пер.

пропускают через герметичные трубки, находящиеся в охлаждаемом пространстве, где фреоны испаряются, вызывая охлаждение. Затем газообразный фреон поступает в компрессор, где он сжижается и может быть снова использован в испарителе.

Предполагают, что фреоны способствуют разрушению защитного озонового (O_3) слоя в верхней области атмосферы. Этот озоновый слой предохраняет атмосферу Земли от опасного воздействия ультрафиолетового излучения Солнца, разрушение озонового слоя может нанести серьезный ущерб всем живым организмам. Фреоны используются не только в холодильных машинах, откуда они могут случайно попасть в атмосферу, но и в аэрозольных баллонах, хотя такое их применение сейчас осуждается.

1,2-Дибромэтан (этилендибромид) долгое время использовался в качестве фумиганта, пока в 1984 г. не было обнаружено его канцерогенное действие. Сейчас его применение в США запрещено.

1,2-Дихлорэтан (этилендихлорид) используется как растворитель для удаления пятен с одежды и тканей*.

Четыреххлористый углерод (тетрахлорметан) и **хлороформ (трихлорметан)** используются в лаборатории как растворители. При этом необходимо соблюдать определенные меры предосторожности, так как эти вещества опасны для здоровья. Четыреххлористый углерод раньше использовался для химической чистки одежды, иногда используется для тушения пожаров. Но, поскольку при попадании четыреххлористого углерода в пламя образуются ядовитые вещества, его применение ограничено. Хлороформ используется как анестетик.



Тетрахлорэтилен используют для химической чистки одежды.

1,1,1-Трихлорэтан применяют для снятия смазки с деталей машин. Иногда его используют в виде аэрозоля, распыляя по поверхности, которую надлежит очистить от смазки.

Метилхлорид (дихлорметан) входит в состав растворителей для удаления лаков и красок, для мытья малярных кистей.

СВОДКА ОСНОВНЫХ ПОЛОЖЕНИЙ ГЛ. 5

1. **Галогеналканы** — это соединения, молекулы которых включают алкановый остов и один или несколько атомов галогена.

2. Галогеналканы **синтезируют**: а) прямым галогенированием алканов, б) присоединением галогеноводородов к алкенам, в) замещением гидроксильной группы в спиртах на атом галогена

* Следует иметь в виду, что дихлорэтан чрезвычайно ядовит. — Прим. пер.

с помощью галогеноводородов, галогенидов фосфора или тионилхлорида, г) из других галогеналканов обменом одного атома галогена на другой.

3. Из галогеналканов с помощью реакций замещения можно получать нитрилы, амины, спирты, простые эфиры, а с помощью реакции отщепления — алкены.

4. Реакции замещения, в которые вступают галогеналканы, могут, в зависимости от строения реагентов и условий проведения реакции, протекать либо по *двухстадийному механизму* S_N1 , либо по *одностадийному механизму* S_N2 .

5. *Присоединение* галогеноводородов по кратным связям алкенов может, в зависимости от механизма, происходить *по* или *против правила Марковникова*. Последнее выполняется при ионном присоединении HCl, HBr и HI. Антимарковниковская ориентация реализуется при свободнорадикальном присоединении бромоводорода в присутствии пероксидов.

6. Галогеналканы под действием оснований отщепляют галогеноводород с образованием алкенов. Наиболее замещенный алкен является наиболее стабильным и именно он преимущественно образуется в этой реакции.

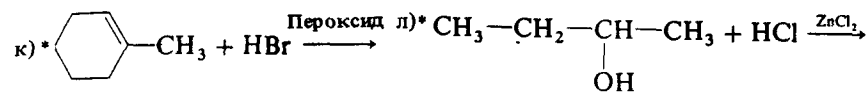
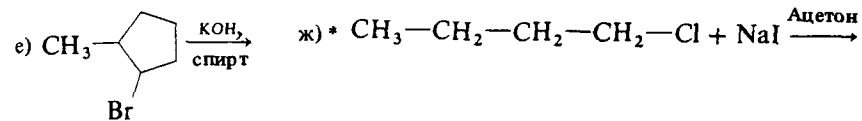
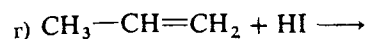
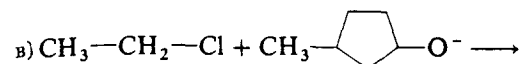
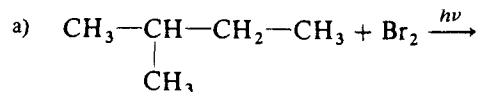
7. Многие галогеналканы применяются как *растворители*. Поскольку у большинство галогеналканов токсичны для человека, при их использовании должны быть приняты необходимые меры предосторожности. В лаборатории, например, рекомендуется работать с галогеналканами в вытяжном шкафу.

Ключевые слова

Алкилгалогенид	Мономолекулярная реакция
Антимарковниковское присоединение	Нуклеофил
Биомолекулярная реакция	Нуклеофильное замещение
Галогеналкан	Нуклеофильность
Галогенирование	Правило Марковникова
Дегидрогалогенирование	Свободный радикал
Замещение	Синтез простых эфиров по Вильямсону
Индуктивный эффект	Уходящая группа
Карбокатион	Электрофильное присоединение
Механизмы S_N1 , S_N2 , E2	

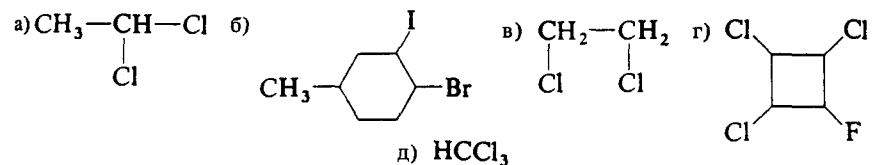
ВОПРОСЫ ДЛЯ РАЗВИТИЯ НАВЫКОВ

1. Завершите уравнения реакций:



2. Изобразите структурные формулы: а) 1,3-дибромгексана; б) 1-бром-1-циклобутилпентана; в) *трет*-бутилодида; г) 1-хлор-3-этилциклопентана; д) четыреххлористого углерода.

3*. Назовите соединения:



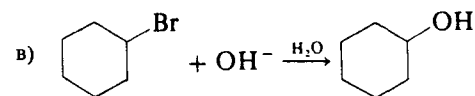
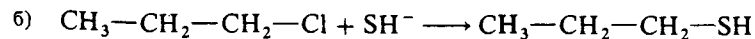
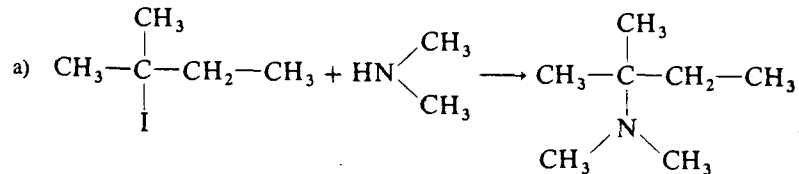
4. С помощью приведенных ниже кинетических данных определите, каков механизм реакции нуклеофильного замещения:

Номер опыта	1	2	3
[RX], моль/л	0,15	0,15	0,30
[Нуклеофил], моль/л	0,70	0,35	0,70
Скорость реакции $v \cdot 10^3$, моль/(л·с)	0,70	0,35	1,40

5*. Как получить 1-бромпентан из 1-пентена $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$?

6. Как получить 1-бромпропан из пропана и неорганических веществ?

7*. Предскажите механизм следующих реакций:



8. Изобразите структурные формулы всех возможных продуктов дегидрогалогенирования 2-йод-2-циклогексилбутана. Какой из них будет получаться в максимальном количестве?

9. Напишите механизм бромирования пропана (вернитесь к гл. 3, если нужно).

10. Напишите механизм присоединения бромоводорода к 2-метилпропену $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$.

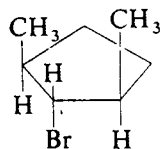
11*. Как получить 1-бромэтан из этана?

12*. Подчиняются ли правилу Марковникова реакции, приведенные в вопросах 1г) и 1к)?

13. Каков механизм реакции, приведенной в вопросе 1е)?

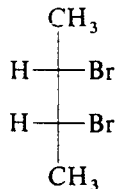
14*. Какова конфигурация продукта взаимодействия (R)-2-бромпентана с гидросульфид-ионом SH^- ?

15. Почему изображенное ниже соединение подвергается дегидрогалогенированию лишь с большим трудом?



ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОВТОРЕНИЯ

16*. Обладает ли изображенный ниже галогеналкан оптической активностью? Почему?



17. С помощью периодической системы (см. гл. 1) объясните, почему гидросульфид-ион SH^- является более сильным нуклеофилом (т. е. более склонен обобществлять свои электроны), чем гидроксид-ион OH^- .

18*. Какая молекула более полярна, бромметана или фторметана?

19. Для какого из двух веществ будет более значительное различие в стабильности между *цис*- и *транс*-изомерами, для 1,2-дихлорциклобутана или для 1,2-диiodциклобутана?

20*. Для какого из двух соединений преобладание экваториального конформера будет выражено сильнее, для фторциклогексана или бромциклогексана?

21. Вернитесь к обсуждению синтеза димедрола (см. стр. 138). Почему во второй реакции в качестве нуклеофила выступает гидроксильная группа $-\text{OH}$, а не группа $-\text{NH}(\text{CH}_3)_2$?

Прикладная органическая химия: ОРГАНИЧЕСКИЕ ПЕСТИЦИДЫ

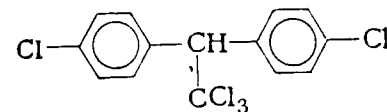
Одна из причин, по которой американские фермеры производят все больше и больше продовольствия на все меньших площадях и со все меньшими затратами труда, состоит в широком применении пестицидов, позволяющих эффективно бороться с сорняками и вредителями растений. Большинство пестицидов – органические вещества, специально синтезированные химиками в лабораториях.

Термины „сорняк“, „вредитель“, „пестицид“ следует употреблять с определенной осторожностью. Скажем, какое-либо растение не всегда является безоговорочно вредным. Например, розы вполне уместны и желательны на клумбе в парке, но являются сорняками на пшеничном поле. Называя растение сорняком, мы имеем в виду, что его появление в данном месте и в данное время противоречит интересам человека.

Термин *пестициды* охватывает все химические средства борьбы с вредными организмами. К пестицидам нередко причисляют также регуляторы роста растений и многие другие биологически активные вещества. Пестициды могут быть и биогенного происхождения. Вещества небиологического происхождения, использование которых приводит к загрязнению окружающей среды, называют *ксенобиотиками*.

В распоряжении человека имеется целый набор веществ, позволяющих уничтожать нежелательные растения, уничтожать или отпугивать насекомых, не нанося при этом вреда выращиваемым растениям или животным. Мы кратко остановимся на нескольких примерах, так как подробное рассмотрение этого вопроса заняло бы целую книгу.

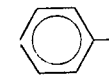
Долгое время в качестве *инсектицида* использовали вещество, называемое ДДТ – ди(хлорфенил) трихлорэтан*, которое весьма эффективно уничтожает насекомых-вредителей:



ДДТ представляет собой галогенированный углеводород, который под воздействием природных факторов практически не разрушается. Он очень долго сохраняется в окружающей среде и постепенно накапливается в организме некоторых рыб и птиц. В свое время ДДТ применялся очень широко, но как только было обнаружено, что он загрязняет окружающую среду, его применение было практически прекращено.

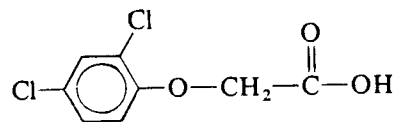
Эффективным *гербицидом* (веществом, уничтожающим сорные растения) является 2,4-Д – 2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота. Она широко применяется для уничтожения широколистных сорняков в посевах злаковых растений. 2,4-Д вызывает очень быстрый неконтролируемый рост некоторых видов растений, что в конечном итоге приводит к их гибели. Однако этот гербицид практически не действует на зерновые культуры. Однако этот гербицид практически не действует на зерновые культуры и многие виды трав. Таким образом, если обработать 2,4-Д газон или кукурузное поле, одуванчики, подорожник и другие сорняки будут уничтожены, а травам или кукурузе не будет причинено никакого вреда. Такая избирательность действия делает 2,4-Д очень ценным гербицидом, тем

* Фенил – название группы



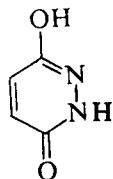
(C_6H_5-) . – Прим. пер.

более что это вещество эффективно при внесении всего 1–2 кг/га. Структура 2,4-Д такова:

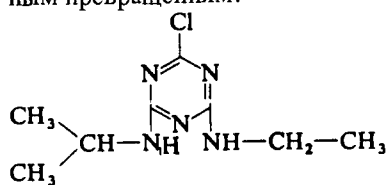


Как Вы видите, 2,4-Д является одновременно хлорсодержащим соединением, простым эфиром и кислотой. В природе оно медленно разлагается и какого-либо ущерба для окружающей среды до сих пор не обнаружено, хотя препарат применяется с 1940 г.

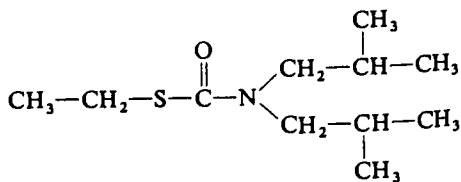
Гидразид малеиновой кислоты – вещество совсем другого класса, содержит совсем иные функциональные группы и имеет совершенно иной тип биохимического действия. Он является ингибитором роста растений и применяется, например, при выращивании табака для предотвращения появления новых листьев (пасынкования). Новые побеги замедляют рост и ухудшают качество уже имеющихся листьев. Гидразидом малеиновой кислоты обрабатывают также картофель с целью задержки прорастания и увеличения срока хранения. Кроме того, препарат используют для опрыскивания обочин шоссе дорог, чтобы замедлить рост растений. Насколько известно, никакого вреда гидразид малеиновой кислоты не приносит. Его формула приводится ниже:



Другой препарат – атразин, применение которого началось в конце пятидесятых годов. Атразином опрыскивают поля перед посевом кукурузы, что предотвращает появление сорняков. Атразин сохраняется в окружающей среде очень недолго, так как легко подвергается различным превращениям.



Атразин



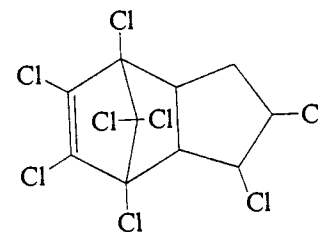
Бутилат (сутан)

Сходное с атразином применение находит другой гербицид – бутилат (сутан), введенный в практику в 1969 г. Исследования и синтез новых

гербицидов продолжают. В настоящее время в качестве гербицидов используется более 50 веществ.

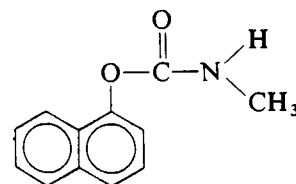
Кроме ДДТ, известно множество других инсектицидов. Среди них хлордан, с помощью которого можно бороться с муравьями, термитами, пауками и тараканами и защищать от насекомых домашний скот.

В отличие от ДДТ хлордан, хотя и медленно, но все же разлагается в природных условиях. Тем не менее его надо применять с осторожностью.

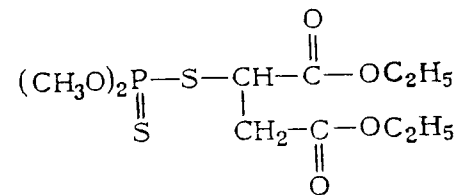


Хлордан

Другие важные инсектициды – карбарил (севин) и малатион, которые, в отличие от ДДТ и хлордана, не содержат хлора:

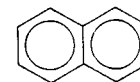


Севин

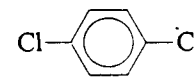


Малатион

Более старые и более простые вещества, которые не столько уничтожают, сколько отпугивают моль, проедающую дыры в шерстяной одежде, – нафталин и *n*-дихлорбензол:



Нафталин



n-Дихлорбензол

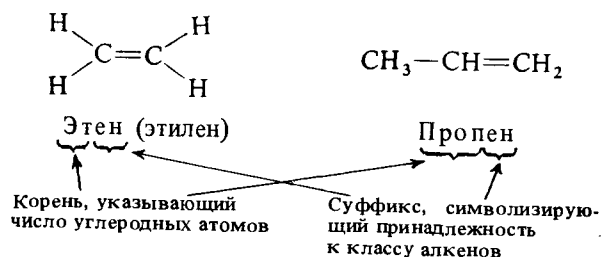
Этими же веществами можно отпугивать собак от цветочных клумб, а кроликов и оленей от огородов. Отпугивать вредителей во многих отношениях лучше, чем уничтожать, так как токсичными веществами могут отравиться домашние животные.

классы углеводородов, а на рис. 6-1 показана геометрия молекул этилена и ацетилена.

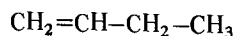
π -Связи в этилене и ацетилене создают области с высокой электронной плотностью. Именно эти электроны, образующие π -связи, обеспечивают возможность разнообразных реакций с электрофильными (имеющими сродство к электрону) реагентами. Рисунками, изображающими электронное строение кратных связей, снабжена гл. 1.

НОМЕНКЛАТУРА АЛКЕНОВ

Названия алкенов строятся примерно так же, как названия алканов. Название отражает число углеродных атомов в главной цепи, включающей двойную связь, а также наличие заместителей. Оканчиваются названия алкенов суффиксом „ен”. В названии должно быть также зафиксировано положение двойной связи и, в некоторых случаях, ее стереохимия (геометрия). Два простейших представителя класса алкенов представлены ниже:

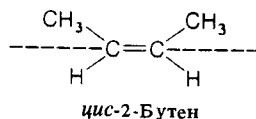


Этен имеет тривиальное и очень широко распространенное название этилен. Пропен также иногда называют пропиленом. Начиная с бутена, в названии приходится указывать положение двойной связи и, если необходимо, ее стереохимию. Для бутена возможно два различных положения двойной связи и для одного из этих позиционных изомеров существует два геометрических изомера:

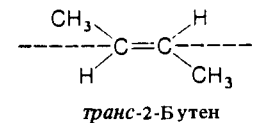


1-Бутен

Двойная связь начинается от первого атома углерода.

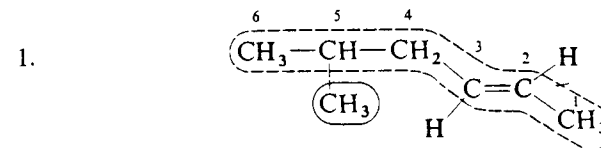


Двойная связь начинается от второго атома углерода. Поскольку вращение вокруг двойной связи невозможно, положение метильных групп друг относительно друга строго фиксировано. В данном случае они находятся по одну сторону двойной связи. Как и для циклических соединений, такая ориентация называется *цис*-расположением.



В этом случае метильные группы находятся по разные стороны двойной связи. Такая ориентация называется *транс*-расположением.

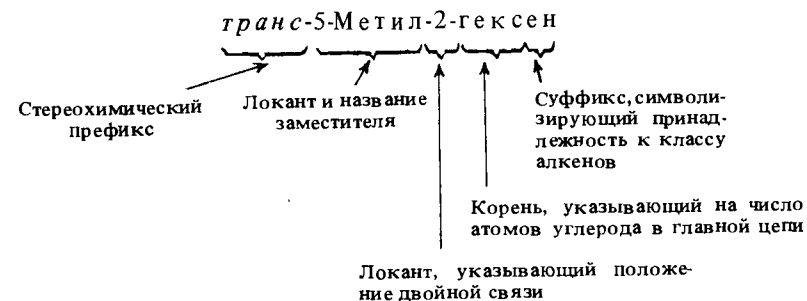
Ниже приводятся дополнительные примеры построения названий алкенов по правилам номенклатуры IUPAC.



Наиболее длинная углеродная цепь, включающая двойную связь, содержит 6 углеродных атомов.

Главная цепь нумеруется таким образом, чтобы локант двойной связи был наименьшим. В данном случае двойная связь начинается от второго углеродного атома. В положении 5 находится метильная группа. Алкильные группы, соединенные с атомами углерода, связанными двойной связью, находятся по разные ее стороны.

Итак, название этого соединения:

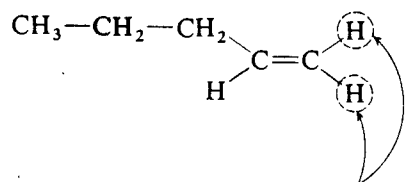


2.



В циклоалкенах атомы цикла нумеруются так, чтобы углеродные атомы двойной связи получили номера 1 и 2. Поскольку в этом случае *транс*-ориентация невозможна, указывать стереохимию нет необходимости.

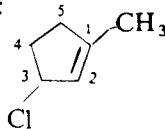
3. Понятие *цис*-, *транс*-изомерии имеет смысл не для всех алкенов.



Два одинаковых заместителя

Если на одном конце двойной связи находятся две одинаковые группы, *цис*-, *транс*-изомерия невозможна.

4. Следующий пример иллюстрирует выбор направления нумерации атомов кольца в циклоалкене:



1-Метил-3-хлорциклопентен

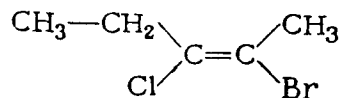
Номера 1 и 2 надо присваивать атомам углерода двойной связи таким образом, чтобы локанты заместителей оказались наименьшими. Как бы изменилось название, если бы мы поменяли направление нумерации на противоположное?

В сложных алкенах, где к атомам углерода двойной связи присоединено более двух неводородных заместителей, *цис*-, *транс*-номенклатура не может быть использована, так как она не позволяет уточнить, какие именно группы находятся по одну (или по разные) стороны двойной связи.

В таких случаях применяют следующий метод обозначения стереохимии:

1) на каждом конце двойной связи находят старшую (по системе Кана – Ингольда – Прелога, см. гл. 4) из двух групп;

2) если эти две группы (старшие) находятся по одну сторону двойной связи (как в *цис*-изомере), то такой изомер обозначается символом *Z* (от немецкого слова *zusammen* – вместе); если же старшие группы расположены по разные стороны двойной связи (как в *транс*-изомере), изомер обозначается символом *E* (от немецкого слова *entgegen* – против). Например:

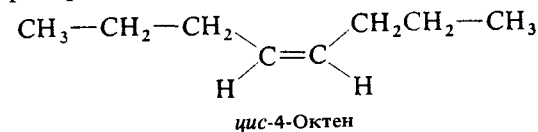


Главная цепь содержит 5 атомов углерода, значит, это замещенный пентен. Двойная связь начинается от второго углеродного атома, значит, это 2-пентен. С одного конца двойной связи из двух заместителей – атома брома и метильной группы – старшим заместителем является атом брома. С другого конца двойной связи старшим заместителем является

атом хлора. Поскольку атомы хлора и брома находятся по одну сторону двойной связи, это (*Z*)-изомер. Его полное название:

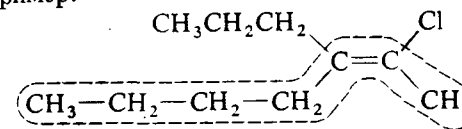
(*Z*)-2-Бром-3-хлор-2-пентен

Другой пример:



цис-4-Октен

Еще один пример:



(*E*)-3-Пропил-2-хлор-2-гептен

Обратите внимание, что в качестве главной цепи выбирается не просто наиболее длинная цепь в молекуле, а *наиболее длинная цепь, включающая двойную связь*.

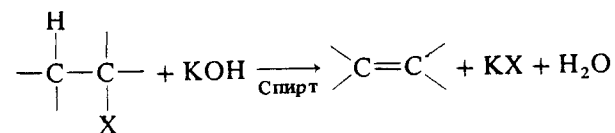
Названия алкенов указывают число углеродных атомов в главной цепи (или цикле), содержащей двойную связь, а также положение двойной связи и наличие и положение заместителей. Геометрия двойной связи указывается, если это необходимо, с помощью приставок *цис*- или *транс*-, или с помощью *E*, *Z*-номенклатуры. Название алкена оканчивается суффиксом „ен”.

ПОЛУЧЕНИЕ АЛКЕНОВ

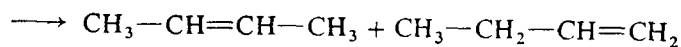
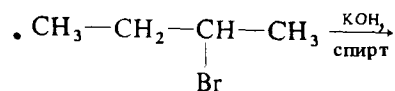
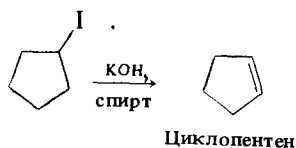
Двойная связь алкенов чаще всего образуется в результате реакций отщепления. Галогеналканы отщепляют галогеноводороды под действием сильных оснований. Спирты отщепляют воду либо при высокой температуре, либо под действием реагентов, связывающих воду.

Дегидрогалогенирование

В этих реакциях происходит удаление атомов водорода и галогена, присоединенных к соседним атомам углерода, под действием сильноосновных реагентов, таких, как раствор гидроксида калия в спирте:



Например:

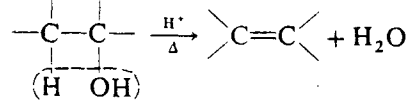


Основной продукт 2-бутен (смесь *цис*- и *транс*-изомеров) Побочный продукт 1-бутен

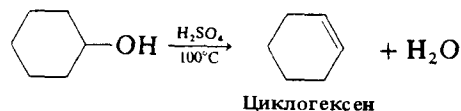
Если при отщеплении галогеноводорода может образоваться несколько различных алкенов, как в приведенном выше примере, преимущественно образуется тот, в котором при двойной связи имеется больше алкильных заместителей (см. гл. 5)*.

Дегидратация

Термин *дегидратация* означает потерю соединением молекулы воды. Спирты отщепляют воду при нагревании под действием кислых катализаторов, таких, как серная и фосфорная кислоты:

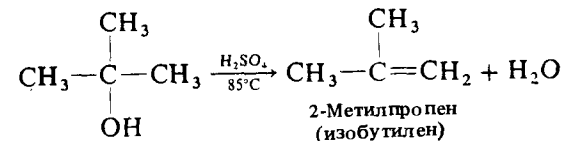
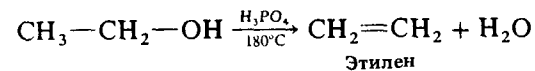


При этом образуется алкен, имеющий температуру кипения значительно более низкую, чем исходный спирт, что позволяет легко выделять алкен перегонкой. Температуру реакционной смеси поддерживают выше точки кипения образующегося алкена, но ниже точки кипения исходного спирта. При этом алкен по мере образования отгоняется. Например, циклогексанол имеет температуру кипения 161 °С, а образующийся из него циклогексен кипит при 83 °С. Если вести реакцию дегидратации при 100 °С, алкен будет отгоняться из реакционной смеси, а спирт — нет:



* Иногда тот или иной тип реакции логично обсуждать в нескольких разделах. Например, о дегидрогалогенировании говорится в главе о галогеналканах и в главе об алкенах. В таких случаях подробное описание реакции дается только в одном разделе. При повторных упоминаниях мы всякий раз на него ссылаемся. — Прим. авт.

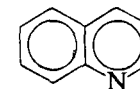
Другие примеры:



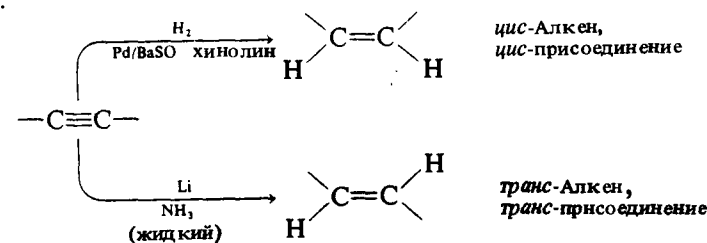
Как и дегидрогалогенирование галогеналканов, дегидратация спиртов может в некоторых случаях приводить к смеси алкенов. Более подробно об этом и деталях механизма реакции мы поговорим в гл. 7.

Получение алкенов из алкинов

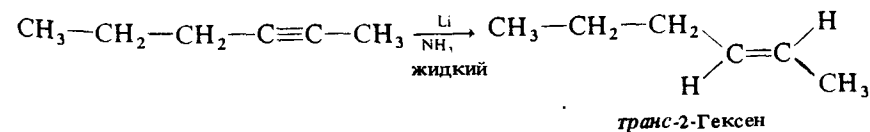
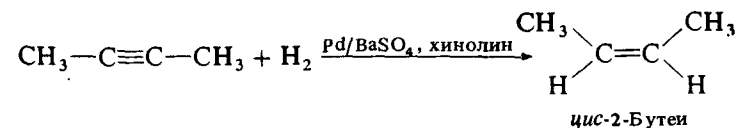
Кроме описанных выше реакций отщепления, для синтеза алкенов можно использовать присоединение одного моля водорода к алкинам. Для получения *цис*-алкена в качестве катализатора используют дезактивированный хинолином палладий на сульфате бария. Хинолин имеет следующее строение:



транс-Алкены получают восстановлением алкинов литием в жидком аммиаке:



Ниже приводятся два конкретных примера:



Следует понимать, что приставки *цис*- и *транс*- могут относиться к геометрии молекулы, а могут использоваться для описания характера какого-либо процесса.

Термины *цис*-присоединение (иногда говорят *син*-присоединение) и *транс*-присоединение (*анти*-присоединение) означают, что присоединяющиеся атомы или группы подходят с одной или соответственно с разных сторон связи или молекулы. В гл. 3 мы использовали эти понятия, обсуждая превращение алкенов в алканы. Здесь речь идет о получении алкенов из алкинов, но смысл терминов от этого не меняется.

Алкены получают дегидрогалогенированием галогеналканов, дегидратацией спиртов или присоединением водорода по тройной связи алкинов. В последнем случае, выбирая подходящий реагент, можно получать алкены с заданной стереохимией двойной связи.

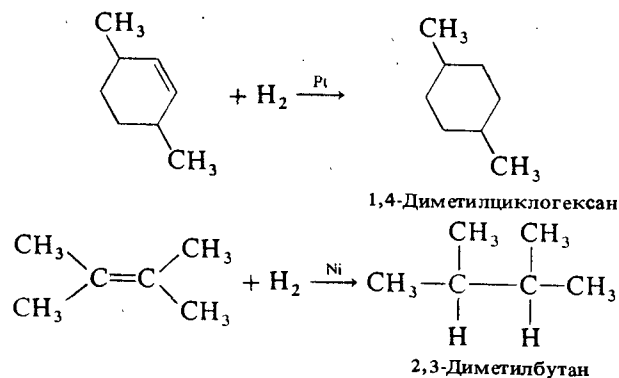
ОСНОВНЫЕ РЕАКЦИИ АЛКЕНОВ

Алкены вступают в разнообразные реакции, в которых образуются соединения других классов. Поэтому алкены являются важными интермедиатами в органическом синтезе. При синтезе многих типов веществ бывает полезно получить вначале алкен и уже его превращать в требуемое соединение.

Все реакции алкенов можно условно разделить на две группы. Одну из них образуют протекающие в две стадии реакции электрофильного присоединения, другую — все прочие реакции. Мы начнем ниже рассмотрение со второй группы реакций.

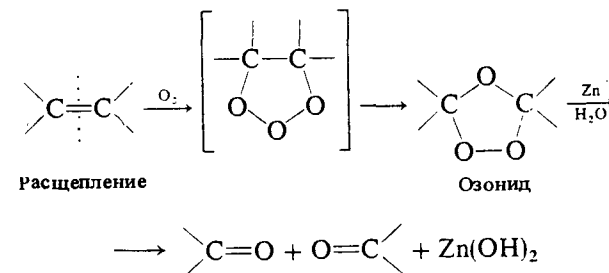
Гидрирование

Алкены реагируют с газообразным водородом в присутствии катализаторов (как правило, благородных металлов). Два атома водорода присоединяются при этом по двойной связи алкена и образуется алкан. Эта реакция подробно разбиралась в гл. 3. Приведем еще два примера:

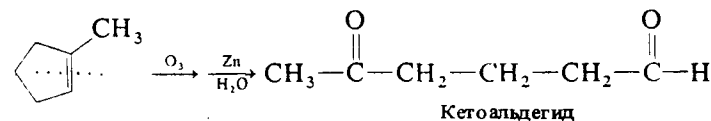
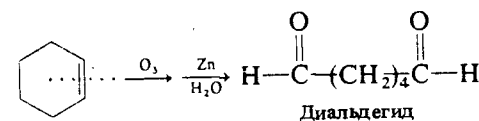
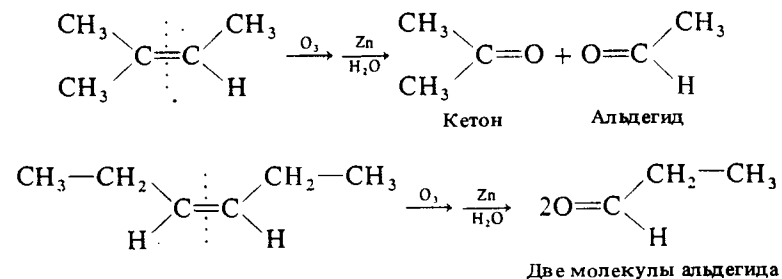


Озонолиз

Эта реакция необычна в том отношении, что в ней происходит полный разрыв двойной углерод-углеродной связи и расщепление углеродного скелета молекулы на две части. Алкен обрабатывают озоном, а затем цинковой пылью. В результате молекула алкена расщепляется по двойной связи и образуется две молекулы альдегида и (или) кетона. Из циклоалкенов образуются ациклические соединения с двумя альдегидными (или кетонными) группами:

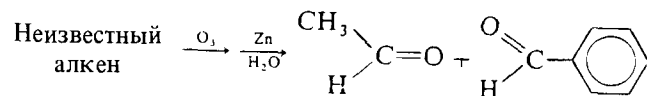


Например:

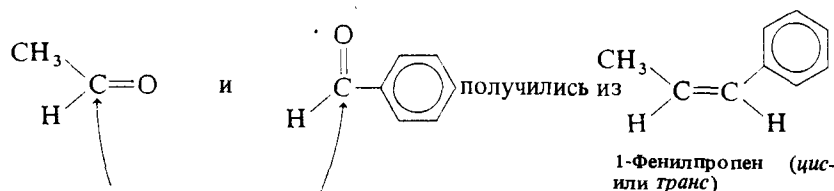


Заметьте, что в последних двух примерах при раскрытии кольца циклоалкена образуется одна ациклическая молекула, а не две, как из ациклических алкенов.

Реакция озонлиза используется как для синтеза альдегидов и кетон, так и для установления строения алкенов. Например, пусть при озонлизе неизвестного алкена образуется смесь двух альдегидов:

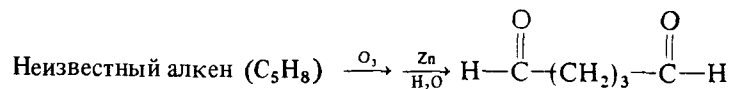


В этом случае строение алкена может быть логически установлено следующим образом. Атомы углерода, связанные в молекулах альдегидов двойными связями с атомами кислорода, были в молекуле исходного алкена связаны двойной связью между собой:

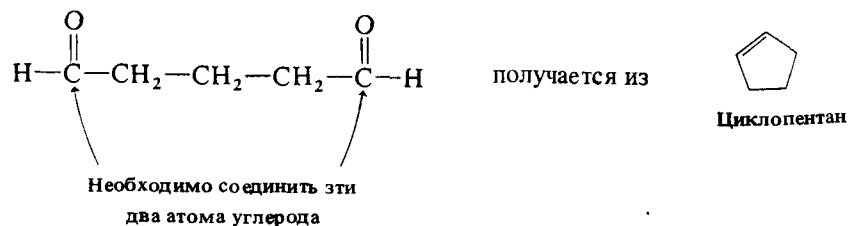


Эти два углеродных атома необходимо соединить двойной связью между собой, чтобы получить формулу исходного алкена

Другой пример:



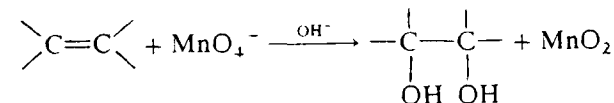
Структура алкена должна быть циклической, поскольку мы должны соединить два конца одной и той же молекулы:



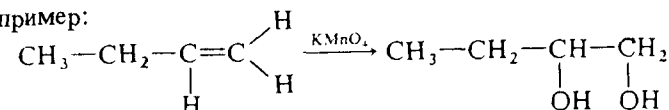
Окисление

Разбавленный водный раствор перманганата калия превращает алкены в диолы (гликоли). В результате этой реакции две гидроксильные группы присоединяются с одной стороны двойной связи (цис- или син-

присоединение). Поэтому из циклоалкенов образуются цис-диолы. В общем виде уравнение реакции выглядит так:



Например:



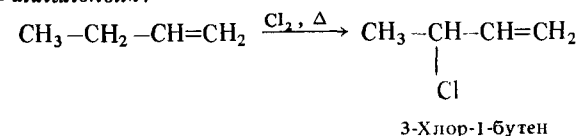
Наилучшим образом синтез диолов протекает в слабощелочной среде и мягких условиях (невысокая температура и разбавленный раствор перманганата калия). В более жестких условиях (кислый катализ, нагревание) происходит расщепление молекулы по двойной связи и образуются карбоновые кислоты.

Реакция с перманганатом калия используется не только для получения диолов, но и служит простым тестом, позволяющим легко определять алкены. Раствор перманганата имеет интенсивную фиолетовую окраску. Если в исследуемом образце содержится алкен, то при добавлении к нему нескольких капель раствора перманганата фиолетовая окраска последнего немедленно переходит в коричневую. Такое же изменение окраски вызывают только алкины и альдегиды. Соединения большинства других классов в этих условиях не реагируют. Описанная выше процедура называется *пробой Байера*. Ниже показано отношение соединений различных классов к пробе Байера: (+) – положительная проба (фиолетовая окраска исчезает), (–) – отрицательная проба (фиолетовая окраска сохраняется).

Алкены	(+)	Ароматические соединения	(–)
Алкины	(+)	Карбоновые кислоты	(–)
Алканы	(–)	Альдегиды	(+)
Галогеналканы	(–)	Кетоны	(–)

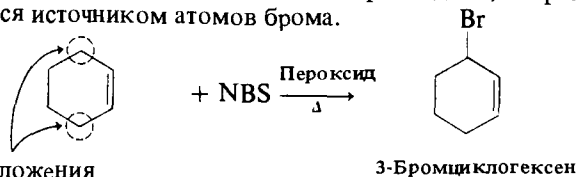
Аллильное галогенирование

Если алкены подвергать свободнорадикальному галогенированию, легче всего замещаются на галоген атомы водорода при углеродном атоме, соседствующем с двойной связью. Это положение в молекуле алкена называется *аллильным*:



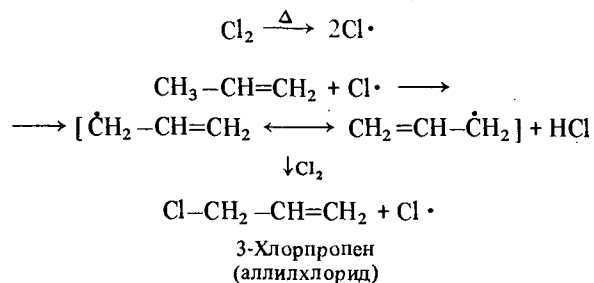
Специфическим реагентом для аллильного бромирования является N-бромсукцинимид (NBS). Он представляет собой твердое вещество,

с которым удобно работать в лаборатории, тогда как молекулярный бром — летучая, высокотоксичная и опасная в обращении жидкость*. При нагревании (иногда необходим катализ пероксидами) N-бромсукцинимид становится источником атомов брома.



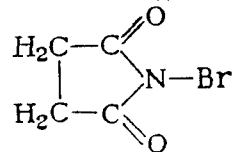
Аллильные положения

Галогенирование идет в аллильное положение, так как промежуточно образующийся при этом аллильный радикал стабильнее, чем любой другой свободный радикал, который может получиться из молекулы алкена. Поэтому именно этот радикал образуется легче других. Повышенная устойчивость аллильного радикала объясняется его *резонансной стабилизацией*, в результате которой неспаренный электрон оказывается делокализован по двум углеродным атомам. Ниже показан механизм аллильного хлорирования:



Алкены расщепляются озоном с образованием альдегидов и кетонов, что позволяет устанавливать строение алкенов. Алкены подвергаются гидрированию с образованием алканов и окислению с образованием диолов. Кроме этих реакций с участием двойной связи для алкенов характерно селективное галогенирование в положение, соседнее с двойной связью. Сама двойная связь при этом не затрагивается.

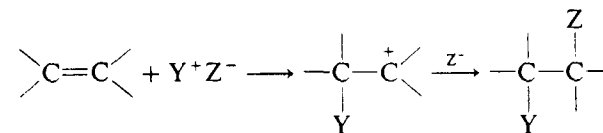
* Основное преимущество N-бромсукцинимида перед бромом состоит в том, что он не дает продуктов присоединения по двойной связи. Структура NBS такова:



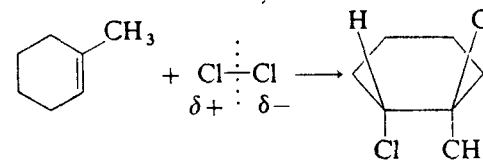
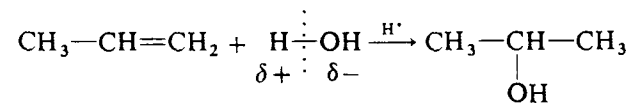
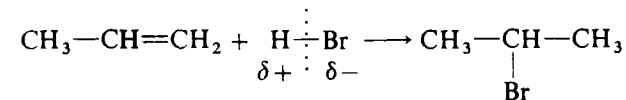
Избежать присоединения при бромировании бромом практически невозможно (см. следующий раздел). — Прим. пер.

Электрофильное присоединение к алкенам

Реакции электрофильного присоединения, отличаясь друг от друга природой присоединяющихся по двойной связи групп, имеют одинаковый двухстадийный механизм. На первой его стадии электрофильная (обладающая сродством к электрону) частица (например, катион) притягивается π -электронным облаком и присоединяется по двойной связи:



В большинстве случаев выполняется *правило Марковникова* — электрофил Y^+ присоединяется к наиболее гидрогенизированному концу двойной связи, а нуклеофил Z^- — к противоположному. Подробнее об этих реакциях идет речь в тех главах, где рассматривается образование соответствующих функциональных групп. Например, присоединение бромоводорода обсуждается в гл. 5 (там, где идет речь о синтезе галогеналканов), присоединение воды рассмотрено в гл. 7 (синтез спиртов). Здесь мы только еще раз подчеркнем роль положительно заряженных частиц, имеющих незаполненную внешнюю электронную оболочку, и их взаимодействия с π -электронами. Приведем также несколько примеров:



Алкены реагируют с электрофильными реагентами, которые присоединяются по двойной связи. Реакция протекает в две стадии. Таким путем получают соединения различных классов, например галогеналканы и спирты.

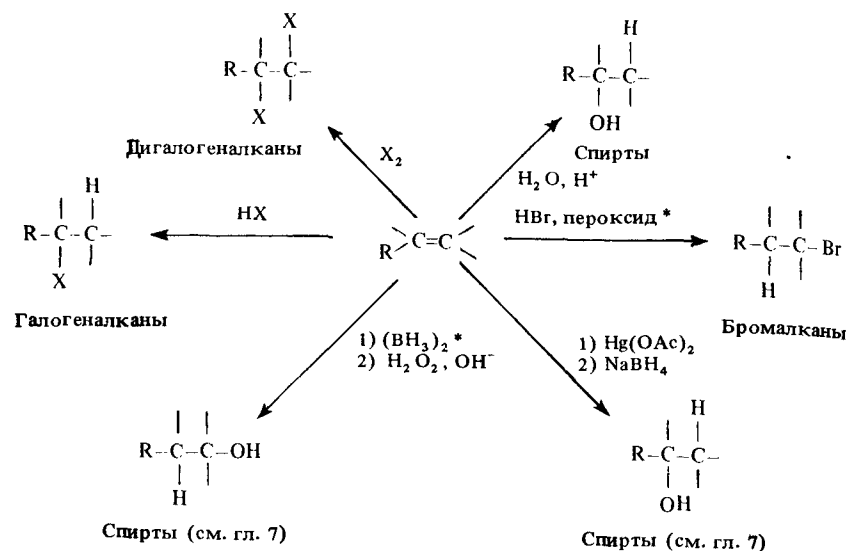


Схема 6-1. Реакции электрофильного присоединения к алкенам

ПОЛИМЕРЫ

Алкены являются исходными веществами для получения важной группы веществ, называемых *полимерами*. В эту группу входят пластмассы, резина, искусственные волокна, а также компоненты лаков и красок. Полимеры образуются в результате соединения ковалентными связями множества отдельных молекул, называемых *мономерами*. При этом получаются большие, длинные молекулы, имеющие значительную молекулярную массу и необычные во многих отношениях свойства.

Полимерные молекулы из-за их больших размеров и большой молекулярной массы часто называют *макромолекулами*. Варьируя химическую структуру молекул, химики смогли получить множество полимеров с разнообразными свойствами, которые позволяют применять эти полимеры во многих областях человеческой деятельности.

Полимеры можно синтезировать из веществ различных классов. Многие практически важные полимеры получают из алкенов. В общем виде реакция превращения замещенного алкена в полимер выглядит так:

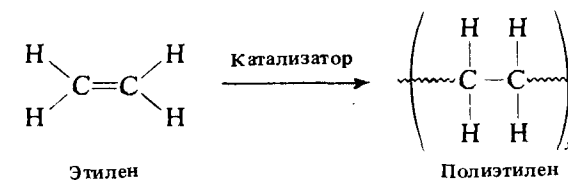


* Присоединение диборана и присоединение бромоводорода в присутствии пероксида не являются электрофильными реакциями. — Прим. пер.

Электроны π -связей алкенов образуют в ходе реакции σ -связи между молекулами мономера. Возникает длинная углеродная цепь. Замещающая группа Y не участвует в реакции, но сообщает полимеру определенные свойства. Символ x в формуле полимера, а также связи, показанные волнистой линией, означают, что молекула состоит из очень большого, но неопределенного числа повторяющихся мономерных звеньев. Названия полимеров обычно образуются добавлением приставки „поли” к номенклатурному названию мономера. Многие полимеры имеют, кроме того, торговые и технические названия. Ниже пойдет речь о структуре и применении некоторых важнейших полимеров.

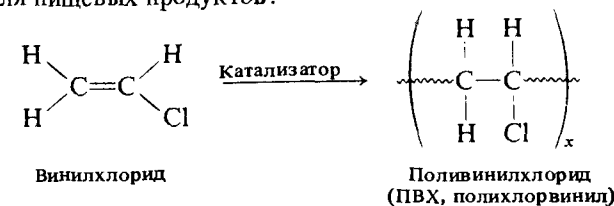
Практически важные полимеры

Полиэтилен. Полиэтилен используется как дешевый упаковочный материал, из него изготавливают посуду, сумки и многое другое. Формула всех типов полиэтилена одна и та же, а свойства полиэтилена определяются условиями синтеза:



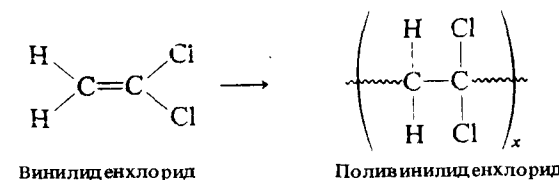
Эластичный полупрозрачный полиэтилен называется *полиэтиленом низкой плотности*, а твердый и непрозрачный — *полиэтиленом высокой плотности*.

Поливинилхлорид и поливинилиденхлорид. Из поливинилхлорида изготавливают плитку для покрытия полов, из поливинилиденхлорида — упаковку для пищевых продуктов:



Винилхлорид

Поливинилхлорид (ПВХ, полихлорвинил)

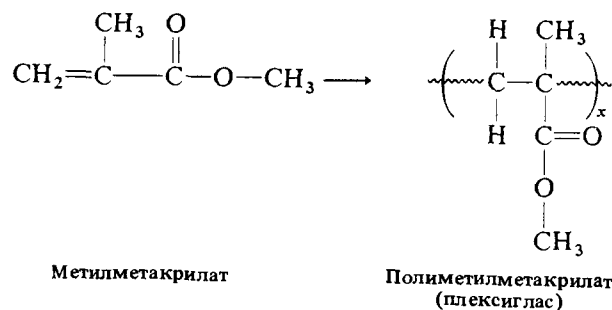


Винилиденхлорид

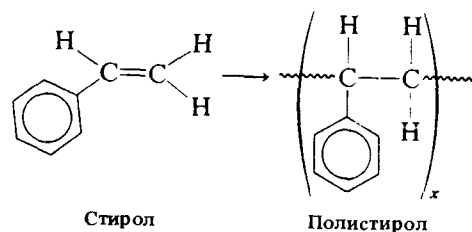
Поливинилиденхлорид

Поливинилхлорид в комбинации с другими материалами используется также для изготовления электрических изоляторов, канализационных труб и многих других изделий.

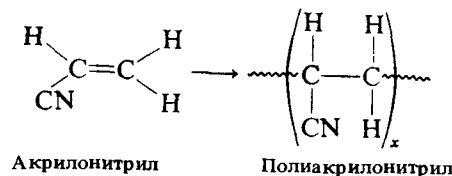
Полиметилметакрилат. Полиметилметакрилат представляет собой легкий, прозрачный полимер, во многих отношениях превосходящий стекло по своим свойствам. Этот материал часто называют органическим стеклом или плексигласом. Плексиглас, если по нему ударить, не бьется, как обычное стекло, а только прогибается, поэтому он гораздо безопаснее обычного оконного стекла. Кроме того, плексиглас можно легко резать и клеить. Из него удобно изготавливать прозрачные модели машин, зданий. Однако плексиглас легко царапается, мутнеет или растворяется при контакте с органическими растворителями, такими, как ацетон или гексан.



Полистирол. Полистирол – недорогой материал, используемый обычно в виде пенопласта как теплоизоляционный материал в строительстве, холодильной и пищевой промышленности.

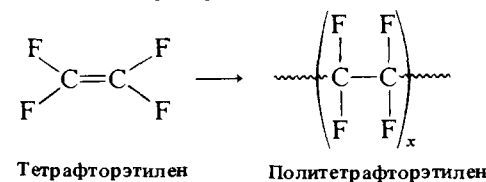


Полиакрилонитрил. Из полиакрилонитрила получают искусственное волокно нитрон, используемое для производства теплых носков, свитеров и других изделий. По внешнему виду и на ощупь нитрон напоминает шерсть.



Политетрафторэтилен. Этот материал имеет техническое название фторопласт (фторлон, тефлон). Он инертен по отношению к большинству

органических соединений, кислот, щелочей и других веществ, используемых в лабораториях, в промышленности и в быту. Кроме того, тефлон имеет гладкую, скользкую поверхность и весьма устойчив к нагреванию. Поэтому он является идеальным материалом для покрытий кухонной посуды и изготовления лабораторной посуды и принадлежностей.



Алкены, имеющие различные заместители, могут полимеризоваться (реагировать с молекулами того же вещества) с образованием больших молекул (макромолекул), обладающих полезными свойствами.

Покрyтия

Большинство металлических и деревянных изделий и поверхностей для предохранения от порчи и для красоты покрывают специальными покрытиями – лаками и красками.

Некоторые лаки образуют так называемые *обратимые пленки*. Их наносят на поверхность в виде раствора природного или синтетического полимера. После испарения растворителя покрытие затвердевает. Такая полимерная пленка может быть легко удалена с поверхности путем растворения в том же растворителе, который использовался при нанесении.

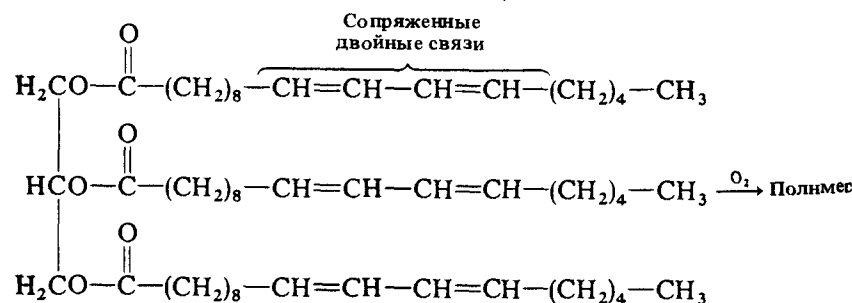
Маникюрный лак снимают, протирая ногти тампоном, смоченным ацетоном или этилацетатом. В этом случае к растворителю добавляют немного масла, чтобы предотвратить высыхание кожи.

Шеллак хорошо растворим в 95 %-м этиловом спирте. Удаляют шеллак с деревянных поверхностей с помощью металлической мочалки, смоченной спиртом. Нитролаки хорошо растворимы в смеси кетонов.

Краски дают необратимые пленки. Это объясняется тем, что на поверхность наносят частично запolyмеризованную смесь. В результате высыхания растворителя и взаимодействия пленкообразователя с кислородом воздуха происходит полная полимеризация. Такие покрытия невозможно снова растворить в том же растворителе, поскольку при затвердевании изменяется химическая структура и образуется совершенно новое вещество.

Полиакрилатные эмульсионные краски содержат мономер метилметакрилат и частицы уже готового полимера (из-за этих частиц поверхность, покрытая эмульсионной краской, никогда не бывает блестящей). При высыхании мономер полимеризуется, образуя пленку. Поскольку сам полимер бесцветный, в эмульсию добавляют белый диоксид титана TiO_2 и (или) какой-либо другой пигмент.

Масляные лаки и краски содержат так называемые *высыхающие масла*, например льняное или тунговое, которые при взаимодействии с кислородом воздуха полимеризуются, образуя прочное полимерное покрытие. Эти (как и другие) масла состоят из эфиров жирных кислот и глицерина (см. гл. 16). Эфиры, входящие в состав льняного масла, содержат в кислотной части молекулы *несопряженные двойные связи* (т. е. двойные связи, разделенные более чем одной простой связью)*. Такие масла затвердевают весьма медленно. При нагревании льняного масла происходит миграция двойных связей и они становятся *сопряженными*. Полученная таким образом олифа полимеризуется под действием кислорода гораздо быстрее, чем необработанное льняное масло.



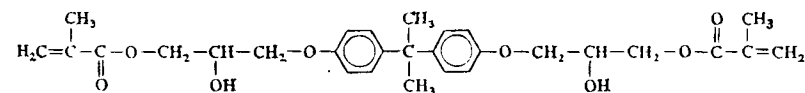
В результате полимеризации возникает прочная пленка, растворить которую можно, только разорвав химические связи. Для удаления масляных лаков и красок используются специальные составы, содержащие сильные основания и органические растворители, такие, как метиленхлорид или четыреххлористый углерод. Работать с такими составами можно только при наличии хорошей вентиляции. Необходимо также избегать попадания этих веществ на кожу.

* Кратные связи, разделенные ровно одной простой связью, называются *сопряженными*. — Прим. пер.

Полимеры в медицине

Полимерные материалы широко используются в качестве зубопротезного пломбирочного материала. При создании полимера химик должен принимать во внимание желаемые свойства полимера и конкретные условия, в которых этот полимер будет использоваться. Например, полимер, из которого предполагается изготавливать пломбирочный материал, должен быть совместим с тканями зуба, не должен вызывать раздражения полости рта и быть устойчивым к действию влаги. Он также должен быть твердым и прочным, выглядеть белым и при различном освещении своим цветом напоминать цвет зубов. Материал должен быть удобен в обращении и после внесения в полость зуба быстро затвердевать. Процесс затвердевания, представляющий собой полимеризацию под действием катализатора, должен происходить достаточно быстро при температуре человеческого тела (нагревание недопустимо) и не должен сопровождаться выделением теплоты, поскольку повышение температуры будет болезненным для пациента и может вызвать ожог. Процесс полимеризации не должен заметно ингибироваться кислородом и влагой.

Ниже изображена формула мономера, наилучшим образом удовлетворяющего этим многочисленным условиям. Обратите внимание на то, что концы молекулы имеют значительное структурное сходство с метилметакрилатом.



Образующийся из такого мономера полимер имеет много общего с полиметилметакрилатом. Твердость полимера недостаточна, а при полимеризации происходит выделение теплоты. Эти недостатки устраняют добавлением к мономеру твердого инертного наполнителя, в качестве которого обычно используют тонкоизмельченный кварцевый песок. При этом резко возрастает твердость полимерной композиции и уменьшается количество выделяющегося вещества, а значит, и количество выделяющейся теплоты.

Полимеризация катализируется пероксидами, но для того, чтобы реакция началась, необходимо нагреть реакционную смесь, что, конечно, недопустимо. Если наряду с пероксидом в реакционной массе присутствует амин, полимеризация начинается сама собой, но идет слишком быстро, и такую смесь невозможно сколько-нибудь долго хранить.

С другой стороны, зубному врачу неудобно иметь под рукой многочисленные склянки с различными реактивами. Проблему решают, разделяя мономер на две части, одна из которых содержит пероксид, а вторая — амин. Эти две части хранят порознь, а непосредственно перед использованием смешивают.

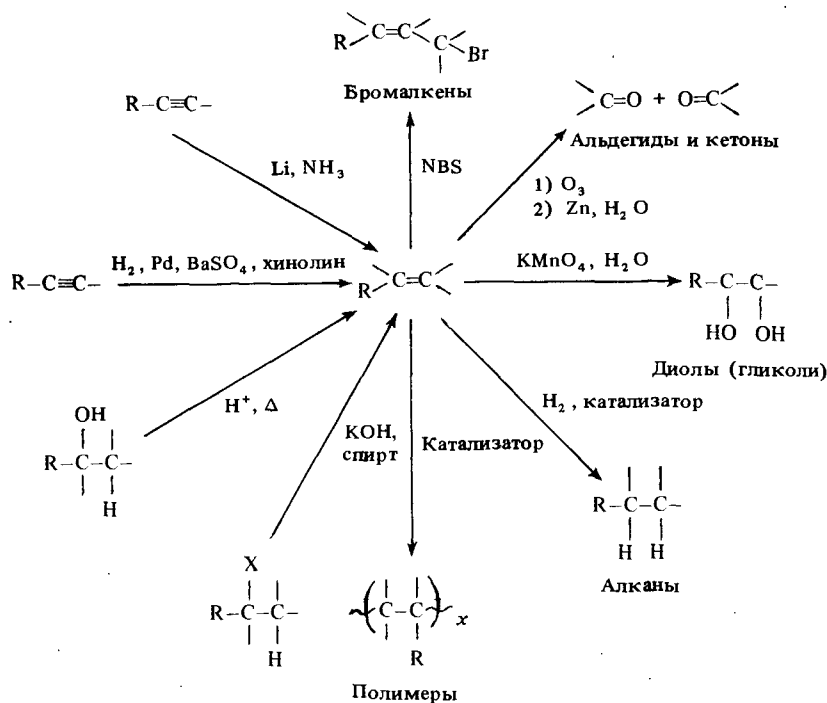
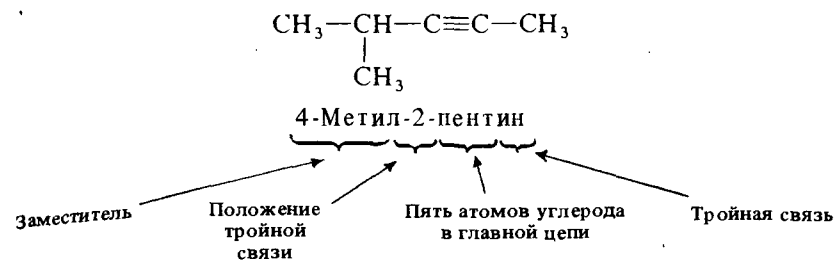
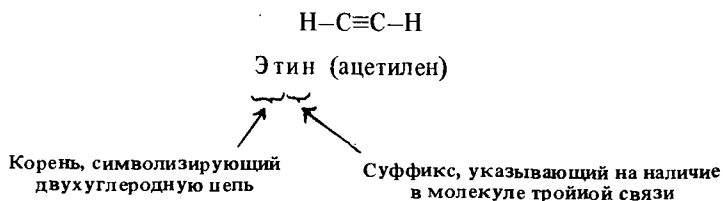


Схема 6-2. Получение и основные реакции алкенов

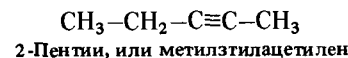
НОМЕНКЛАТУРА АЛКИНОВ

В молекулах алкинов имеется тройная связь между двумя *sp*-гибризованными углеродными атомами. Группа $R-C\equiv C-R$ имеет линейное строение (валентные углы составляют по 180°).

Названия алкинов строятся так же, как названия алкенов, с той лишь разницей, что в названиях алкинов используется суффикс „ин”. Как обычно, нумеруется углеродная цепь и указывается положение тройной связи и заместителей. Линейная геометрия тройной связи делает невозможной *цис*-, *транс*-изомерию алкинов. По этой же причине тройная связь не может входить в состав небольших циклических молекул. Поэтому названия алкинов составлять проще, чем названия алкенов. Ниже приведено несколько примеров применения номенклатуры IUPAC к алкинам.



Простейший алкин этин имеет также тривиальное название ацетилен. Он используется при газовой сварке и резке металлов. Более сложным алкинам часто дают названия как производным ацетилена:



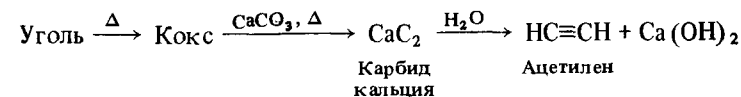
Алкины, в которых тройная связь находится на конце цепи, называются *терминальными*.

Названия алкинов указывают на число углеродных атомов в главной цепи, содержащей тройную связь, а также на положение тройной связи и заместителей. Оканчиваются названия алкинов суффиксом „ин”. Кроме того, алкинам можно давать названия как производным ацетилена.

ПОЛУЧЕНИЕ АЛКИНОВ

Ацетилен

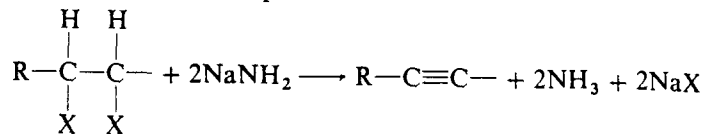
Ацетилен получают из дешевых неорганических веществ:



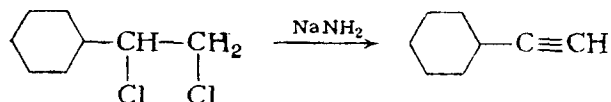
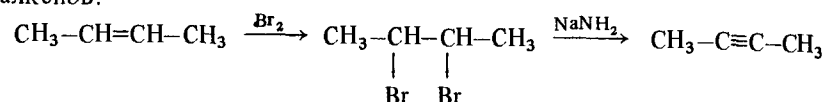
Каменный уголь нагревают без доступа воздуха. При этом отгоняется каменноугольная смола и остается практически чистый углерод, который называется *коксом*. Сплавивая в электрической печи кокс с известняком $CaCO_3$, получают *карбид кальция* CaC_2 , который реагирует с водой, давая ацетилен. При обычных условиях ацетилен – газ и его хранят в специальных баллонах под давлением. Используют ацетилен в кислородно-ацетиленовых горелках при сварке и в качестве сырья для различных синтезов. Новый и наиболее дешевый способ получения ацетилена включает пиролиз (нагревание без доступа воздуха) метана и других простейших алканов.

Получение алкинов из дигалогеналканов

Алкины можно получать из других алкинов, удлиняя углеродную цепь (см. следующий раздел) или из дигалогеналканов отщеплением двух молекул галогеноводорода:



В этой реакции необходимо использовать сильное основание, такое, как амид натрия NaNH_2 . Исходные дигалогеналканы удобно получать из алкенов:



Алкины получают из дигалогеналканов, отщепляя две молекулы галогеноводорода с помощью амида натрия NaNH_2 . Ацетилен получают в промышленности из карбида кальция и воды или пиролизом метана.

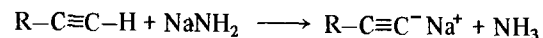
РЕАКЦИИ АЛКИНОВ

Гидрирование

Как уже говорилось в первой части этой главы, алкины могут присоединять водород двумя различными путями, давая алкены. Использование двух молей водорода позволяет превращать алкины в алканы.

Реакции терминальных алкинов

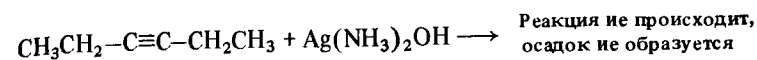
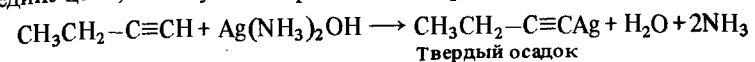
Атом водорода, соединенный с *sp*-гибридизованным углеродным атомом терминального алкина, имеет кислый характер и может быть оторван под действием сильного основания. При этом образуется металлическая соль алкина:



Анион алкина может быть использован в качестве нуклеофила в реакциях удлинения цепи (см. следующий раздел).

Катионы некоторых металлов, например Ag^+ [в виде $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ \text{OH}^-$] и Cu^+ , образуют с терминальными алкинами нерастворимые соли. Эти реакции могут быть использованы в качественном анализе для определения терминальных алкинов. Если в изучаемом образце имеется терминальный

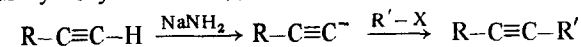
алкин, то при добавлении растворов соединений одновалентных серебра или меди образуется осадок. Алкины с тройной связью, находящейся в середине цепи, не вступают в реакцию. Например:



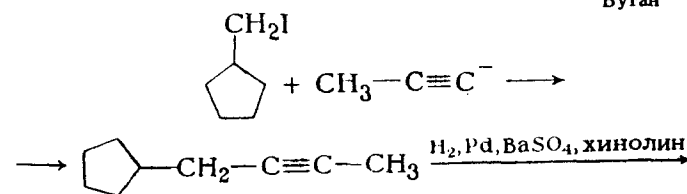
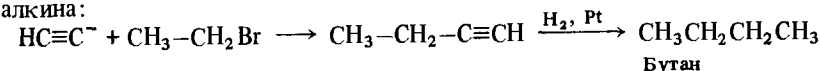
Проба Байера на ненасыщенность, о которой шла речь выше в связи с идентификацией алкенов, позволяет обнаруживать также и алкины. Таким образом, положительная проба Байера свидетельствует о присутствии в молекуле двойной либо тройной связи.

Удлинение цепи алкинов

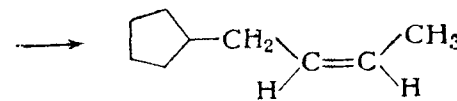
Терминальные алкины, как уже говорилось выше, могут быть превращены в анионы. Эти анионы способны играть роль нуклеофилов, замещая атом галогена в галогеноалканах. Такие реакции нуклеофильного замещения приводят к алкинам с большей длиной цепи, которые впоследствии могут служить исходными соединениями для новых синтезов:



В двух приведенных ниже примерах синтезам алкана и алкена предшествует построение нового углеродного скелета путем удлинения цепи алкина:



1-Циклопентил-2-бутин



цис-1-Циклопентил-2-бутен

Алкины реагируют с одним или двумя молями водорода. При частичном гидрировании образуются алкены, при полном — алканы. Терминальные алкины при обработке сильными основаниями дают анионы, выступающие в качестве нуклеофилов в реакциях удлинения цепи. Терминальные алкины образуют твердые соли с ионами Cu^+ и Ag^+ , что является качественной реакцией на концевую тройную связь.

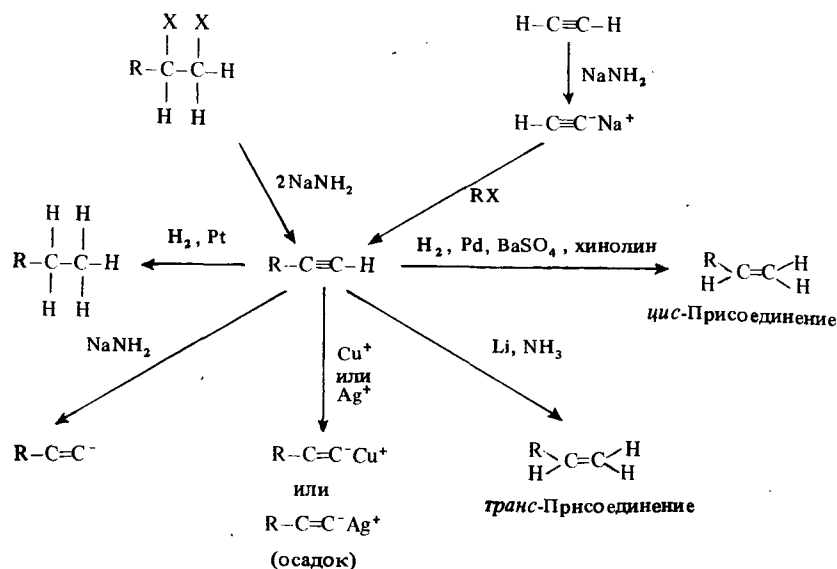


Схема 6-3. Получение и реакции алкинов

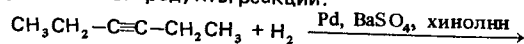
НАПИСАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Этот раздел посвящен развитию навыков написания органических реакций, в первую очередь, предсказания продуктов реакции, исходя из данных реагентов. После того, как Вы выучили реакцию и познакомились с несколькими примерами, Вы должны уметь применить эти знания. При этом Вы должны: 1) увидеть, что конкретная реакция является частным случаем общей реакции, ранее Вами изученной; 2) представить ожидаемые изменения структуры конкретной молекулы.

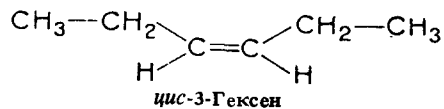
Ниже на конкретных примерах будет показано, с помощью каких логических шагов можно прийти к правильному выводу относительно продуктов реакции.

ПРИМЕРЫ

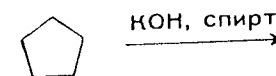
Пример 1. Каковы продукты реакции:



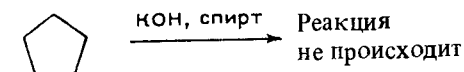
1. Исходное вещество — алкин.
2. Реагент и катализатор — вещества, вызывающие присоединение одного моля водорода к алкину (этот факт должен быть заранее выучен).
3. В этих условиях гидрирование идет как *цис*-присоединение.
4. Формула продукта реакции такова:



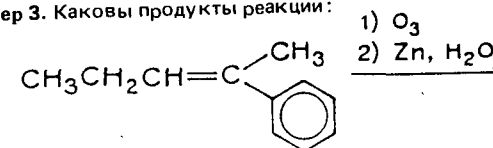
Пример 2. Напишите продукты реакции:



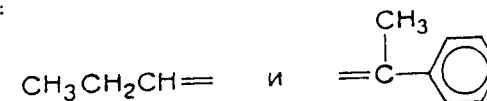
1. Исходное вещество — алкан (циклопентан).
2. Реагент вызывает дегидрогалогенирование галогеналканов с образованием алкенов.
3. Циклопентан не является галогеналканом и не может подвергаться дегидрогалогенированию из-за отсутствия галогена.
4. Алканы — инертные соединения и реагируют лишь с галогенами и кислородом.
5. Исходя из этих фактов, можно прийти к выводу, что в данном случае не будет происходить никакой реакции.



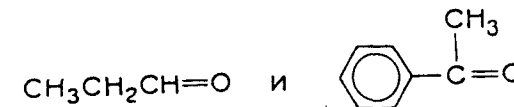
Пример 3. Каковы продукты реакции:



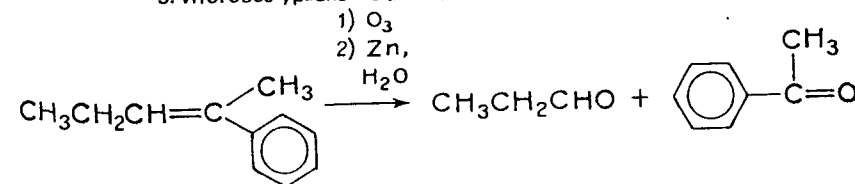
1. Исходное соединение — алкен.
2. Обработка алкенов озоном, а затем цинком, приводит к расщеплению двойной связи и образованию двух молекул альдегида или кетона.
3. Мысленно расщепив двойную связь, получим два структурных фрагмента:



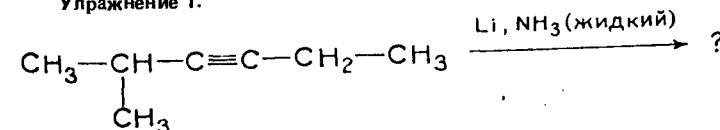
4. Добавив атомы кислорода, получим структуры продуктов реакции:



5. Итоговое уравнение реакции:



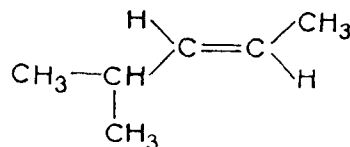
Упражнение 1.



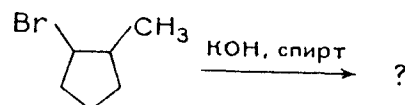
Каковы продукты этой реакции? Зафиксируйте этапы Ваших рассуждений. Лучший способ освоить решение каких-либо задач — понять логику нахождения ответов. Выполнив упражнение, проверьте себя и сопоставьте свои рассуждения с приведенными ниже.

Решение

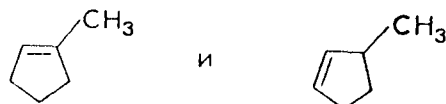
1. Исходное соединение — алкин.
2. Литий в жидком аммиаке превращает алкины в *транс*-алкены с таким же углеродным скелетом.
3. Следовательно, строение продукта реакции следующее:



Упражнение 2.

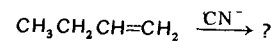


1. Исходное соединение — галогеналкан.
2. Раствор гидроксида калия в спирте вызывает отщепление атомов галогена и водорода от соседних углеродных атомов и образование алкена.
3. Из нескольких возможных алкенов образуется наиболее замещенный, т. е. содержащий наибольшее число заместителей при двойной связи.
4. В данном случае возможно образование двух алкенов:



5. Более замещенным является первый из двух алкенов. Именно он и будет образовываться.

Упражнение 3.



1. Исходное соединение — алкен.
2. Нигде нам не встречалась реакция алкенов с цианид-анионом.
3. Следовательно, никакой реакции между этими реагентами не будет происходить.

Замечание. Реакции должны быть выучены достаточно твердо, чтобы Вы были уверены в том, что данные реагенты действительно не реагируют между собой. Разумеется, существует множество органических реакций, о которых не упоминается в этой книге. Однако такие реакции не будут встречаться в вопросах и упражнениях. Говоря, что реакции не происходит, мы будем иметь в виду, что, по крайней мере, в рамках настоящего учебника эта реакция не изучается.

СВОДКА ОСНОВНЫХ ПОЛОЖЕНИЙ ГЛ. 6

1. *Алкены и алкины* представляют собой *ненасыщенные углеводороды*, содержащие соответственно *двойные и тройные углерод-углеродные связи*. Названия алкенов и алкинов строятся

по тем же правилам, что и названия алканов. Дополнительно указывается положение двойной или тройной связи. В названиях алкенов используется суффикс „ен”, а в названиях алкинов — суффикс „ин”. Кроме того, для алкенов с помощью приставок *цис-* и *транс-* или символов *E* и *Z* указывается геометрия двойной связи.

2. *Алкены* получают из спиртов или галогеналканов отщеплением соответственно воды или галогеноводородов. Другой метод синтеза алкенов состоит в присоединении двух атомов водорода по тройной связи алкинов. *Алкины* обычно получают отщеплением двух молекул галогеноводорода от дигалогеналканов с помощью сильного основания или взаимодействием натриевой соли терминального алкина с галогеналканом. Ацетилен (этин) получают из угля, известняка и воды. Ацетилен является важным исходным веществом в органическом синтезе, а также используется при газовой сварке и резке металлов.

3. Алкены и алкины взаимодействуют с различными реагентами, способными присоединяться по двойным и тройным связям. Таким образом, из алкенов могут быть получены *спирты, алканы, галогеналканы*. Аналогично из алкинов можно получать алкены и алканы. Кроме того, алкены под действием озона расщепляются, образуя альдегиды и (или) кетоны. Эта реакция используется для установления строения алкенов.

4. Многие алкены могут быть превращены в *полимерные вещества* с большой молекулярной массой, обладающие ценными свойствами и широко применяемые в качестве конструктивных материалов, покрытий и в медицинской технике.

5. Существуют простые тесты, позволяющие химикам легко и быстро идентифицировать функциональные группы, имеющиеся в соединении. К таким тестам относятся *проба Байера* на алкены и алкины и качественная реакция на *терминальные алкины* (образование твердых металлических солей).

Ключевые слова

Аллильное положение
Ацетилен
N-Бромсукцинимид
Дегидратация
цис-, *транс-*Изомерия
Насыщенность
Ненасыщенность
E, *Z*-Номенклатура
Озонолиз
Полиакрилонитрил (нитрон)
Поливинилхлорид (ПВХ)

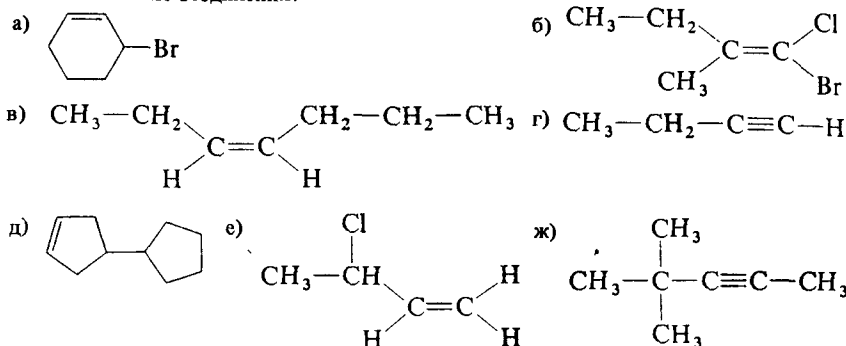
Полимер
Полимеризация
Полиметилметакрилат (плексиглас)
Полистирол
Полиэтилен
Проба Байера
Сопряженные двойные связи
Терминальный алкин
Фторопласт
Этилен

ВОПРОСЫ ДЛЯ РАЗВИТИЯ НАВЫКОВ

1. Изобразите по две возможные структуры каждого из следующих веществ:
а) C_3H_6 ; б) C_6H_{10} ; в) C_4H_8 ; г) C_6H_6 .

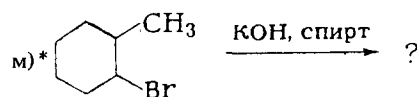
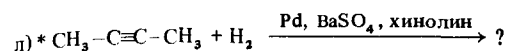
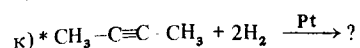
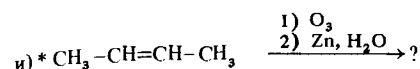
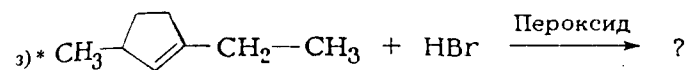
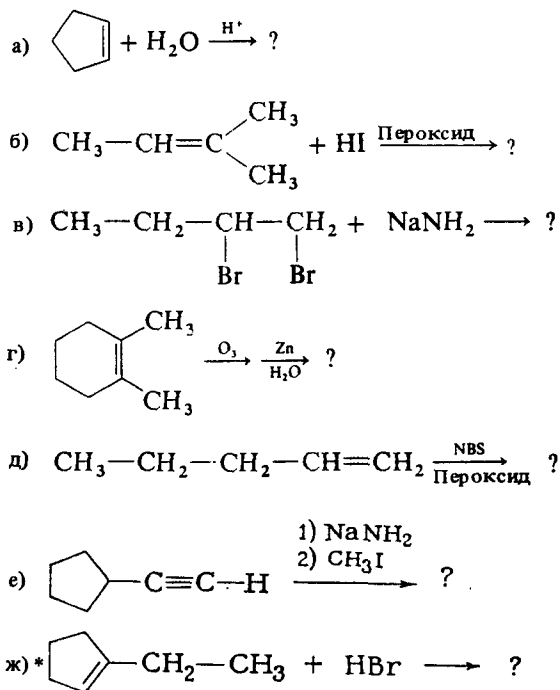
2*. Укажите гибридизацию каждого атома углерода в тех структурах, которые Вы изобразили, отвечая на первый вопрос.

3. Назовите соединения:



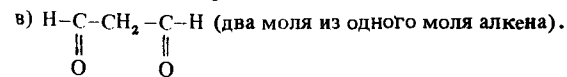
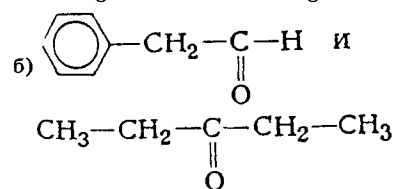
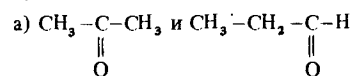
4*. Изобразите структуры следующих веществ: а) *цис*-3-гексен; б) 1-гексин; в) *изопропил*метилацетилен; г) (*Z*)-3-мод-2-хлор-2-пентен; д) *транс*-4-децен; е) *транс*-3,4-диметилциклогексен.

5. Завершите уравнения реакций:

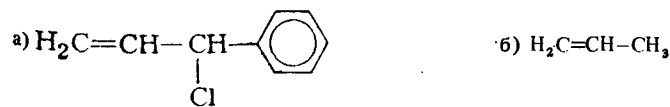


6. Предложите последовательность реакций, позволяющих из ацетилена и этана получить бутан.

7*. Каково строение алкенов а) – в), если при их озонлизе получают следующие вещества:

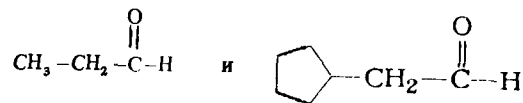


8. Предложите структуру полимеров, образующихся из следующих алкенов:



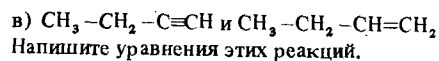
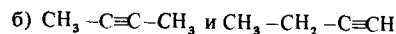
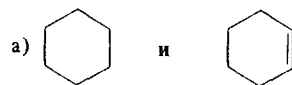
9*. Как можно превратить циклогексан в *цис*-1,2-циклогександиол?

10. Вещество А в присутствии платины реагирует с двумя молями водорода, образуя вещество В. В присутствии дезактивированного хинолином палладия на сульфате бария вещество А реагирует с одним молем водорода, давая вещество С. Озонлиз соединения С приводит к образованию смеси альдегидов, структурные формулы которых показаны ниже:



Каково строение веществ А, В и С? Напишите уравнения упомянутых выше реакций.

11*. С помощью каких реакций, приводящих к визуально наблюдаемым изменениям, можно различить следующие пары веществ?



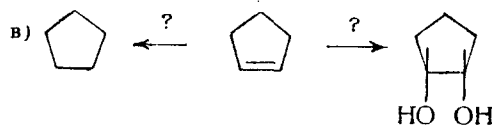
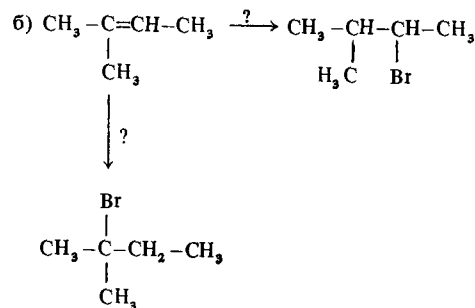
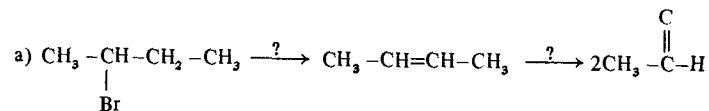
12. Изобразите структурные формулы всех изомеров (включая геометрические) состава C_4H_8 и C_4H_6 *. Назовите все эти вещества.

13. Какие вещества образуются при обработке 1-бутена а) перманганатом калия; б) водородом в присутствии платины; в) бромоводородом в присутствии пероксида; г) водным раствором кислоты; д) при озоноллизе?

14*. Как из *цис*-2-бутена получить а) 2-бромбутан; б) *цис*-1-бром-2-бутен; в) 2-бутин; г) бутан?

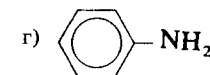
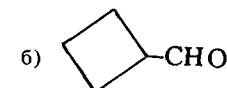
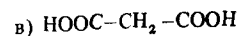
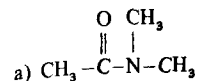
15. Посмотрите вокруг себя. Есть ли в комнате, в которой Вы сейчас находитесь, предметы, изготовленные из полимерных материалов? Если есть, то определите, какие это полимеры. Изобразите их структурные формулы.

16. Как осуществить следующие превращения?

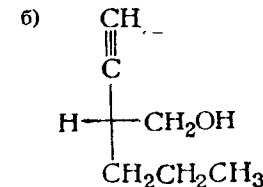
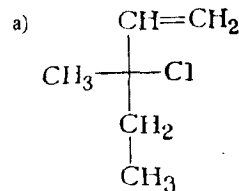


ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОВТОРЕНИЯ

17*. Назовите функциональные группы, имеющиеся в следующих соединениях:



18. Обозначьте конфигурацию:



19*. Изобразите формулы Льюиса а) *цис*-2-бутена; б) 2-бутина.

20. Напишите уравнение реакции горения 1,3-диметилциклогексана (см. гл. 3).

Глава 7

СПИРТЫ И ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ

ЦЕЛИ ИЗУЧЕНИЯ

1. Понять, каким образом физические свойства веществ связаны со структурой их молекул.
2. Познакомиться с номенклатурой спиртов и простых эфиров.
3. Изучить способы получения и реакции спиртов и простых эфиров.
4. Познакомиться с вопросами производства спиртных напитков.

Спирты — соединения, молекулы которых содержат гидроксильную группу $-\text{OH}$, ковалентно связанную с sp^3 -гибридизованным атомом углерода.

В предыдущих главах мы упоминали о спиртах как исходных веществах для синтеза различных классов соединений, таких, как галогеналканы и алкены. Также шла речь о спиртах как продуктах превращений других веществ. Например, мы рассматривали реакцию превращения галогеналканов в спирты. В настоящей главе спирты будут обсуждены систематически и более детально.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПИРТОВ И ПРОСТЫХ ЭФИРОВ

Большинство спиртов при обычных условиях – жидкости, имеющие гораздо более высокие температуры кипения, чем следовало ожидать, исходя из их молекулярной массы. Кроме того, спирты растворимы в воде гораздо лучше, чем алканы, алкены, алкины или галогеналканы. Такие необычные свойства спиртов объясняются высокой полярностью гидроксильной группы.

Обе связи C–O и O–H полярны. Поскольку угол между ними составляет около 105°, суммарный дипольный момент довольно значителен. Кроме того, между молекулами спиртов существуют водородные связи. Именно этим объясняются высокие температуры кипения спиртов и их растворимость в воде.



Как Вы знаете из курса общей химии, *водородной связью* называется связь между атомом водорода, соединенным с атомом азота, кислорода или фтора одной молекулы, и атомом азота, кислорода или фтора другой молекулы (или другой части той же молекулы).

Хотя водородные связи значительно слабее, чем ковалентные, они все же прочнее, чем межмолекулярные взаимодействия двух других типов – силы Лондона и диполь-дипольные взаимодействия. Сравнительно прочные водородные связи вместе с диполь-дипольными взаимодействиями удерживают молекулы спиртов рядом друг с другом. Поэтому для того чтобы испарить спирт, необходима более высокая температура (большее количество энергии), чем для испарения вещества с той же молекулярной массой, но не способного к образованию водородных связей.

Поскольку водородные связи могут возникать также между молекулами спирта и воды, спирты, содержащие не более трех атомов углерода, смешиваются с водой во всех отношениях, а спирты с четырьмя-шестью атомами углерода заметно растворимы в воде. В табл. 7.1 проведено сравнение некоторых свойств спиртов со свойствами алканов и простых эфиров. Спирты имеют более высокие температуры кипения и растворимы в воде лучше, чем алканы и простые эфиры с приблизительно такой же молекулярной массой. Это связано с тем, что ни алканы, ни простые эфиры не образуют водородных связей. К тому же алканы совершенно неполярны, а полярность простых эфиров невелика.

Например, если сравнить вещества, молекулярная масса которых около 45, то окажется, что температура кипения спирта +78 °С, эфира –23 °С, а алкана –42 °С. Это означает, что межмолекулярные взаимодействия ослабевают в ряду спирты > простые эфиры > алканы. Заметьте, что температуры кипения спиртов увеличиваются с ростом молекулярной

Таблица 7-1. Некоторые физические свойства спиртов, простых эфиров и алканов

Соединение	Молекулярная масса	Температура кипения, °С	Растворимость в воде, г/л
CH ₃ CH ₃	30	–89	0,06
CH ₃ OH	32	65	∞
CH ₃ CH ₂ CH ₃	44	–42	0,13
CH ₃ OCH ₃	46	–23	77
CH ₃ CH ₂ OH	46	78	∞
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₃	58	–0,5	0,4
CH ₃ OCH ₂ CH ₃	60	8	–
CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	60	97	∞
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	72	36	0,36
CH ₃ CH ₂ OCH ₂ CH ₃	74	35	75
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	74	118	79

массы. Наоборот, растворимость в воде снижается при возрастании молекулярной массы. Обе эти тенденции обычно наблюдаются и для других классов органических веществ.

Что касается растворимости в воде, то ее уменьшение с ростом молекулярной массы объясняется тем, что увеличение размеров неполярной алкильной части молекулы относительно уменьшает роль гидроксильной группы, которая обеспечивает растворимость в воде.

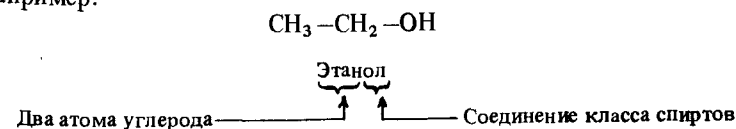
Общей закономерностью является рост температур кипения органических веществ с увеличением их молекулярной массы. Растворимость в воде при этом уменьшается. Спирты имеют необычно высокую температуру кипения и хорошо растворимы в воде из-за полярности гидроксильной группы и ее способности к образованию водородных связей.

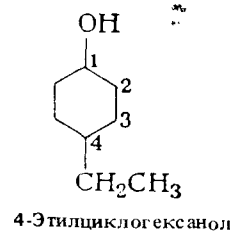
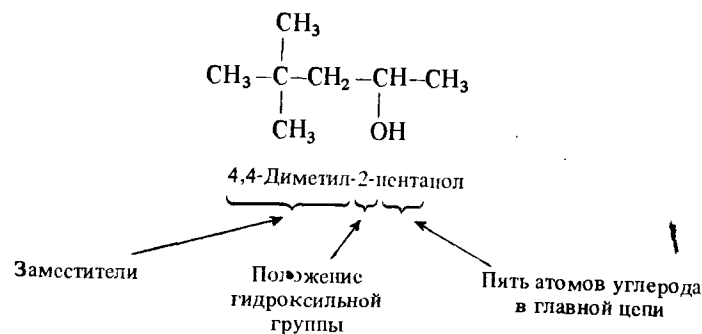
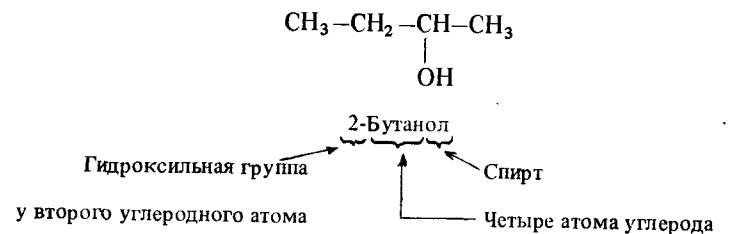
НОМЕНКЛАТУРА СПИРТОВ

В соответствии с номенклатурой IUPAC названия спиртов включают название углеводорода, к которому присоединена гидроксильная группа, суффикс „ол”, локант гидроксильной группы, а также локанты и названия заместителей:

Локанты и названия заместителей	+	Локант гидроксильной группы	+	Название углеводорода	+	ол
---------------------------------	---	-----------------------------	---	-----------------------	---	----

Например:



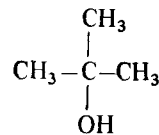
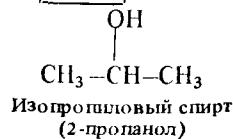
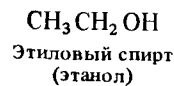
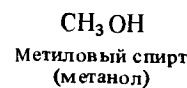


В циклических спиртах атом углерода, несущий гидроксильную группу, получает номер 1.

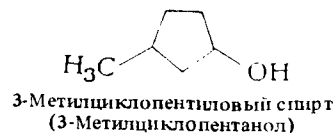
В радикально-функциональной номенклатуре названия спиртов состоят из названия радикала с суффиксом „овый” и слова „спирт”:

Название алкильной группы + овый + спирт

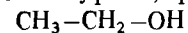
Например:



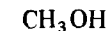
трет-Бутиловый спирт (2-Метил-2-пропанол)



Два простейших спирта ввиду их практической значимости имеют несколько номенклатурных, тривиальных и технических названий:

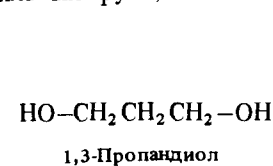


Этанол, этиловый спирт, винный спирт



Метанол, метиловый спирт, древесный спирт, карбинол

Названия спиртов, в состав молекул которых входит несколько гидроксильных групп, включают локанты каждой из этих групп:



Локанты Умножающая приставка

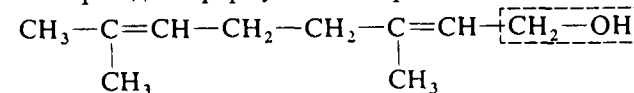


Локанты Умножающая приставка

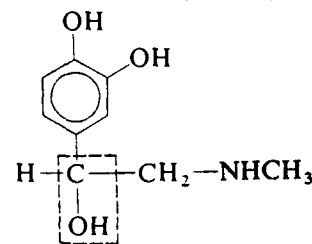
Названия спиртов в соответствии с номенклатурой IUPAC включают название углеводорода, к которому присоединена гидроксильная группа, локант гидроксильной группы, суффикс „ол”, а также локанты и названия заместителей. В радикально-функциональной номенклатуре названия спиртов состоят из названия радикала с суффиксом „овый” и слова „спирт”. Для простейших спиртов употребляются также названия древесный спирт (метанол) и винный спирт (этанол).

НЕКОТОРЫЕ ВАЖНЫЕ ВЕЩЕСТВА, СОДЕРЖАЩИЕ СПИРТОВУЮ ГРУППУ

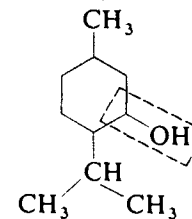
Многие полезные и распространенные вещества содержат спиртовую группу. Ниже приведены формулы некоторых из них.



Гераниол (компонент розового масла)

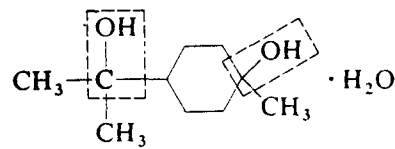


Адреналин*

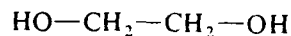


Ментол (вызывает ощущение холода, применяется при заболеваниях верхних дыхательных путей)

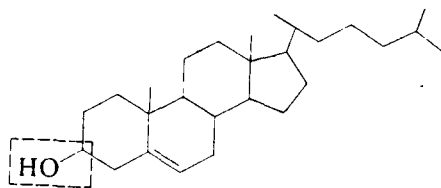
* Гидроксильные группы, присоединенные к ароматическому кольцу, называются фенольными. Поскольку они присоединены к sp^2 , а не к sp^3 -гибридизованным атомам углерода, их свойства отличаются от свойств спиртовых гидроксильных групп. — Прим. авт.



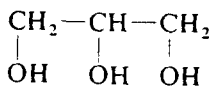
Терпингидрат
(применяется как отхаркивающее
и противокашлевое средство)



1,2-Этандиол
(этиленгликоль,
применяется как антифриз)



Холестерин

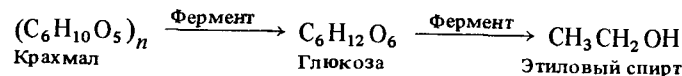


1,2,3-Пропантриол
(глицерин)

ЭТИЛОВЫЙ СПИРТ. ПРОИЗВОДСТВО СПИРТНЫХ НАПИТКОВ

Спиртные (алкогольные) напитки содержат этиловый спирт (этанол, винный спирт), который является одним из самых широко применяемых человеком веществ. Этанол менее токсичен, чем метанол и пропанола. Всего 10 мл метанола, принятого внутрь, вызывают слепоту, а доза в 100 мл является смертельной.

Этиловый спирт, идущий на изготовление спиртных напитков, получают ферментативным брожением крахмала или сахара, содержащихся в зерне и фруктах. Подробно процесс спиртового брожения будет рассмотрен в гл. 14.



Когда концентрация этанола достигает 15 %, ферменты дезактивируются и процесс брожения прекращается. Получить этиловый спирт более высокой концентрации можно путем фракционной перегонки. Этанол имеет температуру кипения 78 °С, а вода (другой летучий компонент смеси) 100 °С. Однако при нагревании раствора этанола в воде отгоняется смесь, содержащая 5 % воды и 95 % этанола. Такие смеси, имеющие постоянный состав и постоянную температуру кипения, называются *азеотропными*. Таким образом, используя только перегонку, нельзя получить спирт, концентрация которого превышает 95 %.

Таблица 7-2. Алкогольные напитки

Название	Исходное сырье	Способ получения	Крепость — содержание этанола, %
Пиво	Ячмень	Брожение	5
Вино	Виноград	Брожение	10–15
Виски	Кукуруза или другое зерно	Перегонка	40–50
Ром	Меласса	Перегонка	40–50
Водка	Картофель	Перегонка	40–50
Джин	Рожь, ягоды можжевельника	Перегонка	40–50

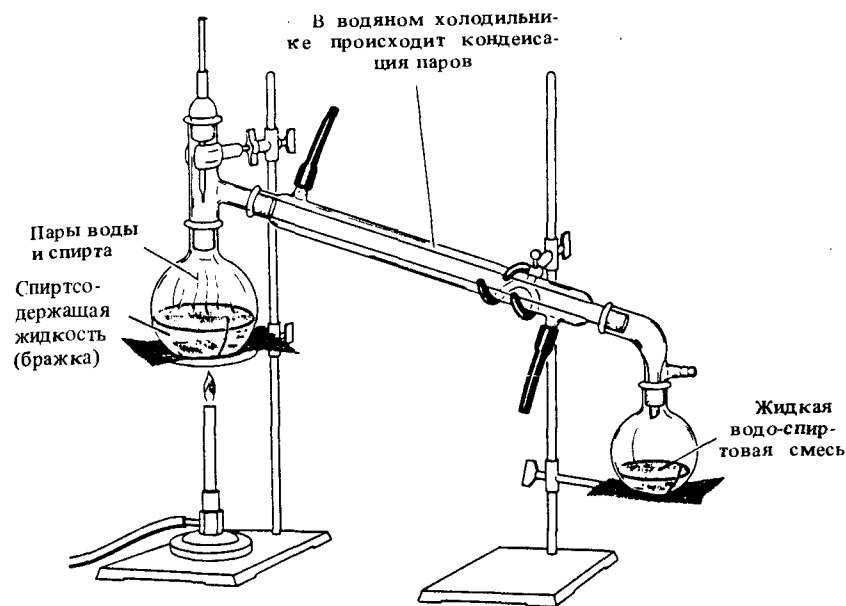


Рис. 7-1. Установка для перегонки спирта и спиртосодержащих жидкостей

В табл. 7-2 перечислены некоторые алкогольные напитки, источники их получения и содержание этанола. На рис. 7-1 показан прибор для перегонки спиртосодержащей жидкости.

Правительство США облагает спиртные напитки очень высоким налогом, который резко увеличивает стоимость этих напитков. Чтобы сделать этанол, предназначенный для технических нужд, непригодным для питья и избежать уплаты высокого налога, в этанол добавляют небольшие количества токсичного вещества с неприятным запахом или вкусом. Этиловый спирт с такими добавками называется *денатурированным*. Он может содержать бензин, метанол, ацетон и многие другие вещества, которые нельзя легко удалить из спирта химическими или физическими методами. Если в качестве денатурирующей добавки был использован метанол, то употребление денатурированного спирта может вызвать слепоту или смерть.

В медицине этанол используется как антисептик. Оказывает он и наркотическое действие. Алкогольные напитки вызывают опьянение, снимают напряжение, ослабляют процессы торможения.

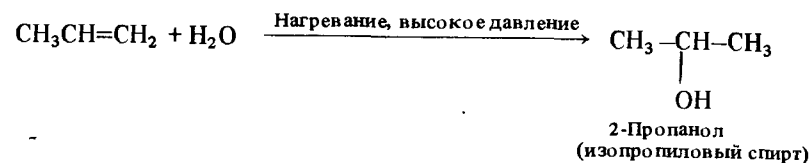
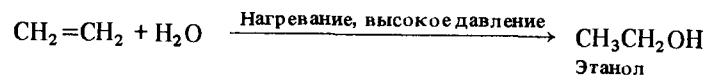
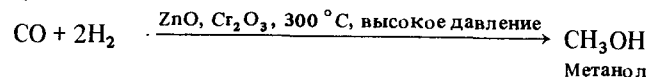
В разделе „Прикладная органическая химия” гл. 9 пойдет речь об опасности управления автомобилем в состоянии опьянения и о средствах, применяемых полицией для обнаружения алкоголя в организме.

Этиловый спирт (этанол), идущий на изготовление алкогольных напитков, получают ферментативным брожением. Концентрированный спирт получают отгонкой азеотропной смеси, содержащей 95 % этанола и 5 % воды (по объему). Добавлением денатурирующих веществ технический этанол делают непригодным для питья.

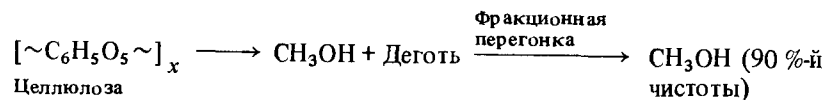
ПОЛУЧЕНИЕ СПИРТОВ

Промышленные синтезы

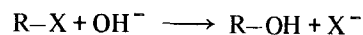
Ниже приведены реакции синтеза трех важнейших спиртов. В промышленности синтез обычно проводится в металлических реакторах при высоких температуре и давлении, которые не могут быть достигнуты в лабораторных условиях. Далее мы увидим, что для того чтобы присоединить воду к алкену в стеклянной лабораторной посуде, необходим катализ кислотой. Если же реакцию проводить при высоком давлении, кислый катализатор не нужен.



До 1923 г., когда немецкие химики создали показанный выше метод синтеза метанола, его получали сухой перегонкой (нагреванием без доступа воздуха) древесины. Отсюда и название метанола — древесный спирт.

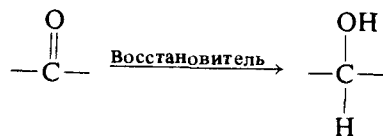


Синтез спиртов из галогеналканов



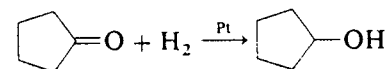
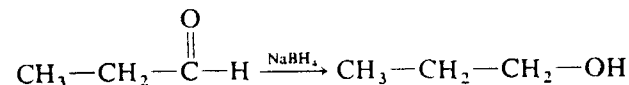
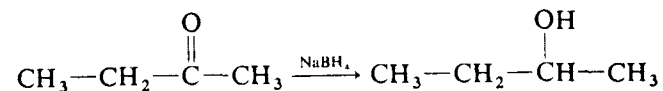
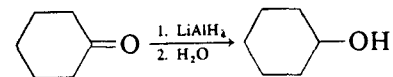
Этот способ превращения галогеналканов в спирты подробно рассматривался в гл. 5.

Восстановление альдегидов и кетонов

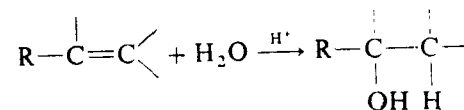


Альдегиды и кетоны могут быть восстановлены соответственно в первичные и вторичные спирты такими восстановителями, как боргидрид натрия NaBH_4 и алюмогидрид лития LiAlH_4 , а также каталитическим

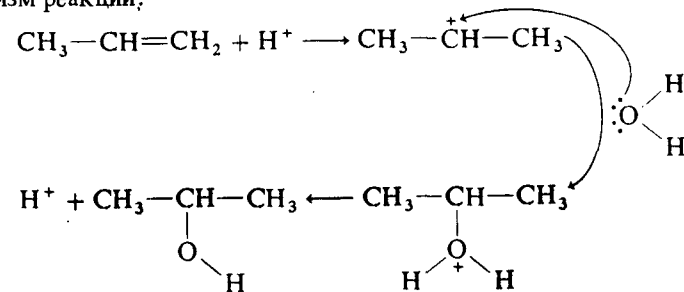
гидрированием. Об использовании этих восстановителей пойдет речь в гл. 8, но некоторые примеры приведем уже сейчас*:



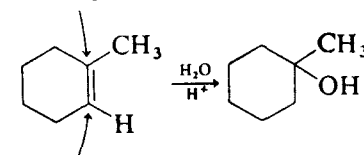
Гидратация алкенов



Эта реакция подчиняется правилу Марковникова. Водород присоединяется к наиболее гидрогенизированному атому углерода. Ниже показан механизм реакции:



Наименее гидрогенизированный атом углерода

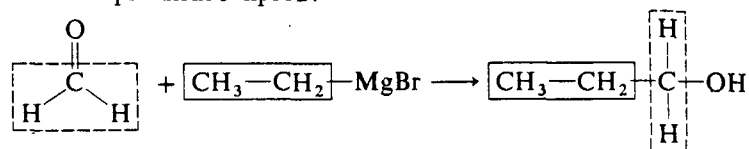


Наиболее гидрогенизированный атом углерода

* Запись „1. LiAlH_4 , 2. H_2O ” означает, что эти реагенты применяются последовательно.

Углеводородный радикал присоединяется к углеродному атому карбонильной группы. При этом образуется магниевая соль спирта, которая при кислотном гидролизе дает спирт. Несколько примеров показывают универсальность этого метода. Для простоты промежуточный алкоксид магния опущен.

Синтез первичных спиртов:

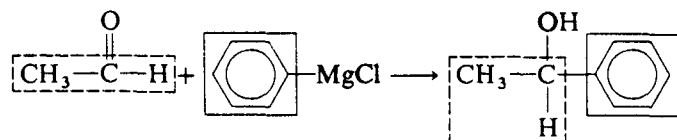


Формальдегид

Реактив Гриньяра

Первичный спирт

Синтез вторичных спиртов:

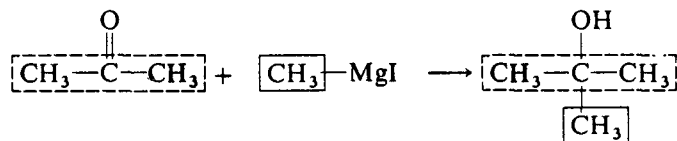


Любой альдегид
кроме формальдегида

Реактив Гриньяра

Вторичный спирт

Синтез третичных спиртов:



Кетон

Реактив Гриньяра

Третичный спирт



Сложный эфир

Реактив Гриньяра

Третичный спирт

+ CH₃OH

Как видно из этих уравнений реакций, первичные спирты получают действием реактива Гриньяра соответствующей структуры на формальдегид. Вторичные спирты образуются из альдегидов и реактивов Гриньяра, причем для получения конкретного спирта обычно можно использовать различные комбинации этих реагентов. Третичные спирты можно получать действием реактива Гриньяра на кетоны или сложные эфиры.

При использовании сложных эфиров требуется два моля реактива Гриньяра, а образующийся спирт будет содержать две одинаковые группы R, входивших в состав реактива Гриньяра. Применение кетонов позволяет получать третичные спирты с тремя различными (или одинаковыми, если это требуется) заместителями. К этому вопросу мы вернемся в гл. 8.

Этиловый и изопропиловый спирты получают в промышленности присоединением воды к алкенам при высоких температурах и давлении. Метилловый спирт получают каталитическим взаимодействием оксида углерода с водородом. В лаборатории спирты получают либо присоединением элементов воды к алкенам, причем в зависимости от структуры желаемого спирта могут использоваться различные реагенты, либо гидролизом галогеналканов, либо восстановлением альдегидов и кетонов. Важным методом синтеза спиртов, включающим построение нового углеродного скелета, является взаимодействие реактивов Гриньяра с альдегидами, кетонами и сложными эфирами.

РЕАКЦИИ СПИРТОВ

Реакции спиртов можно разделить на две группы: реакции с разрывом связи O—H и реакции с разрывом связи C—O. Сначала мы рассмотрим реакции первого типа.

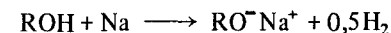
Образование алкоксидов

Водородный атом гидроксильной группы обладает слабокислым характером. Кислотность спиртов ниже кислотности воды, поэтому в водных растворах спирты практически не ионизованы. Тем не менее действием сильного основания спирты могут быть превращены в алкоксид-анионы:

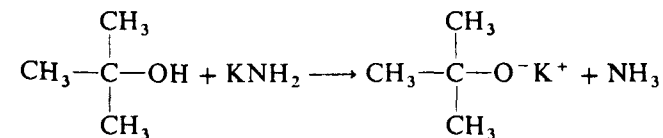
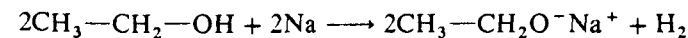


Основание

Активные металлы, например натрий, вытесняют водород из спиртов:



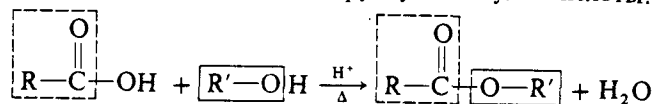
Приведем два конкретных примера:



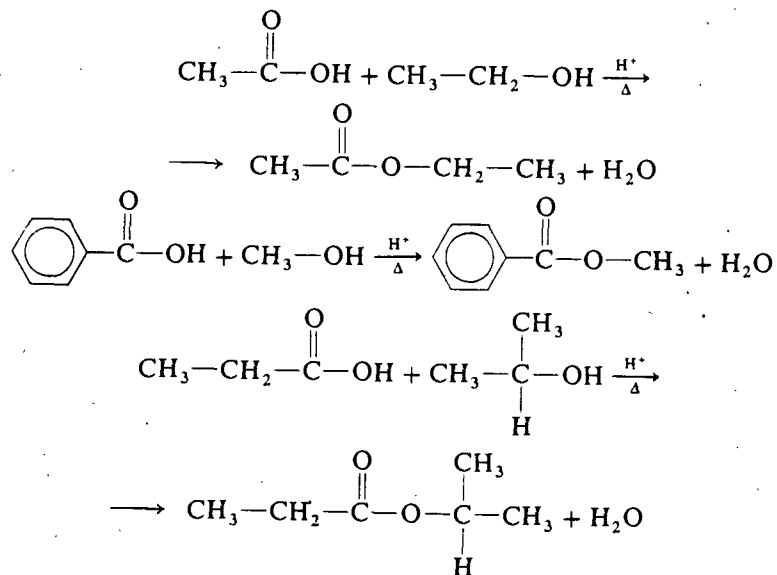
Образующиеся алкоксид-ионы весьма реакционноспособны и используются как сильные основания и нуклеофилы. Одну из реакций алкоксид-ионов — синтез простых эфиров по Вильямсону — мы уже обсуждали в гл. 5 и вернемся к ней еще раз в настоящей главе.

Образование сложных эфиров

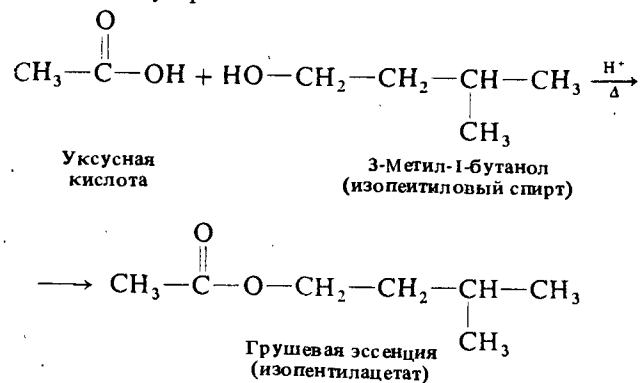
Спирты реагируют с карбоновыми кислотами, образуя сложные эфиры (катализаторы – сильные неорганические кислоты). При этом группа R'-O молекулы спирта замещает OH-группу молекулы кислоты:



Более обстоятельно этот вопрос будет обсуждаться в гл. 12, но несколько примеров приведем уже сейчас:



Таким путем получают грушевую эссенцию, которая широко применяется в пищевой индустрии:

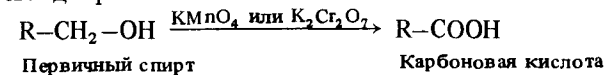


Окисление

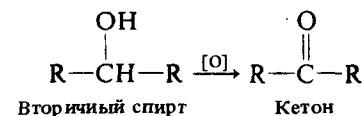
Окислители превращают спирты в альдегиды, карбоновые кислоты или кетоны. Альдегиды получают из первичных спиртов действием оксида хрома (VI) в присутствии гетероциклического соединения пиридина:



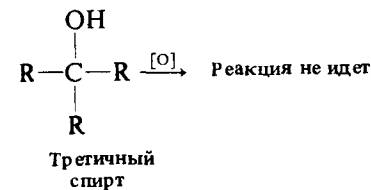
Карбоновые кислоты получают, окисляя первичные спирты перманганатом или дихроматом калия:



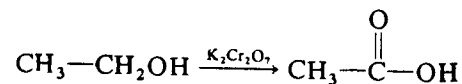
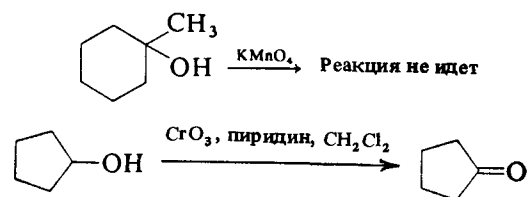
Окисление вторичных спиртов приводит к образованию кетонов:



Здесь символом [O] обозначен любой подходящий окислитель.



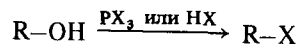
При взаимодействии первичных спиртов с мягкими окислителями образуются альдегиды. Удобным реагентом является раствор оксида хрома (VI) и пиридина в метилхлориде. Использование более сильных окислителей, таких, как дихромат калия K₂Cr₂O₇, приводит к образованию карбоновых кислот. Вторичные спирты могут быть превращены в кетоны действием любого из этих окислителей. Часто используется дихромат калия в кислой среде. Третичные спирты в обычных условиях устойчивы к действию окислителей. Ниже приведено несколько примеров этих реакций. Постарайтесь вникнуть во все аспекты этой проблемы с тем, чтобы суметь правильно ответить на вопросы в конце главы. В отношении каждой реакции отдайте себе отчет в том, какой спирт, первичный, вторичный или третичный, подвергается окислению и какой тип органического соединения образуется.



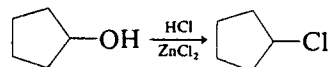
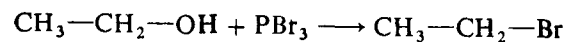
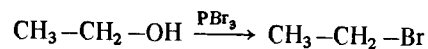
Превращение спиртов в галогеналканы

Теперь мы обратимся к рассмотрению двух реакций спиртов с разрывом связи С—О.

Гидроксильная группа в молекулах спиртов может быть заменена атомом галогена. В гл. 5 уже были перечислены реагенты, используемые для таких превращений, поэтому сейчас мы остановимся на них очень кратко.



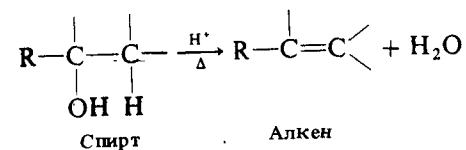
Например:



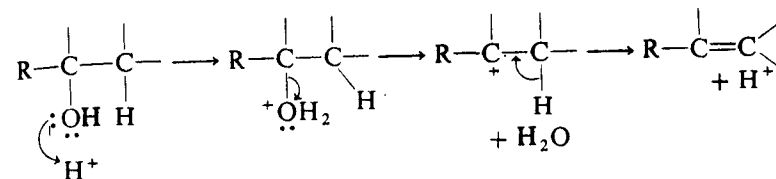
Раствор хлорида цинка в концентрированной соляной кислоте называется *реактивом Лукаса*.

Дегидратация спиртов

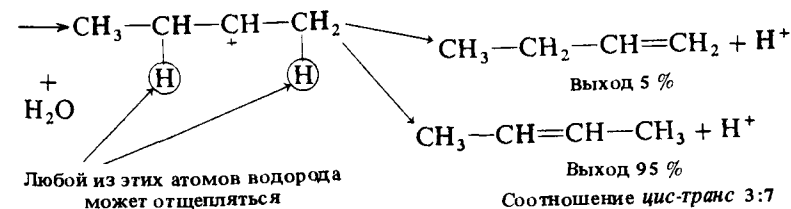
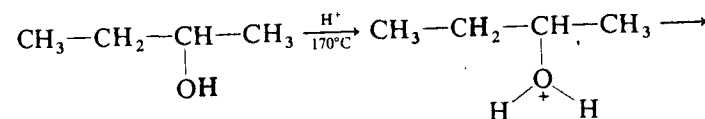
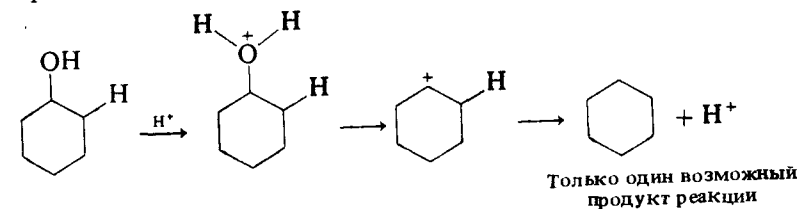
В гл. 6 мы уже обсуждали возможность получения алкенов дегидратацией спиртов. Если при этом имеется возможность образования нескольких алкенов, то с наибольшим выходом получается наиболее замещенный алкен (так же, как при дегидрогалогенировании галогеналканов, см. гл. 5). Поскольку эта реакция протекает через стадию образования промежуточного карбкатиона, она может сопровождаться перегруппировками, в которых возникают наиболее стабильные катионы. Ниже приведена общая схема реакции, ее механизм и несколько примеров, в которых рассмотрено образование всех возможных алкенов:



Механизм реакции:



Примеры:

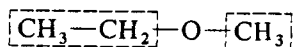


Более замещенный алкен образуется с бóльшим выходом.

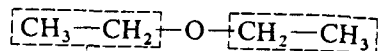
При изучении этих реакций записывайте их поэтапно, чтобы правильно предсказать структуру конечного продукта. На первых порах не старайтесь делать это в уме. Изобразив строение карбкатиона, подумайте, не может ли он претерпеть перегруппировку с тем, чтобы образовался более стабильный катион. В следующей реакции вторичный катион перегруппировывается в третичный путем миграции атома водорода с парой электронов. (Ион H^- называется *гидрид-ионом*, а его миграция — *гидридным сдвигом*.) Записав схему перегруппировки, подумайте, может ли из получившегося карбкатиона образоваться один алкен или несколько.

Номенклатура простых эфиров

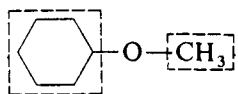
Простые эфиры называют обычно по правилам радикально-функциональной номенклатуры, добавляя к названиям двух радикалов слово „эфир“:



Метилэтиловый эфир

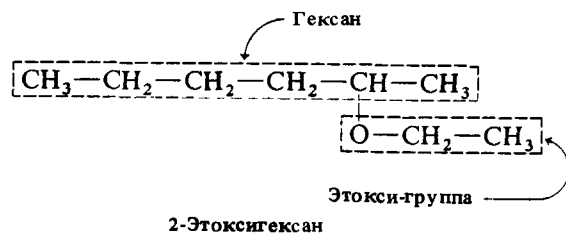


Диэтиловый эфир



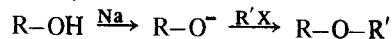
Метилциклогексильный эфир

В более сложных случаях используют номенклатуру ИУПАК и рассматривают алкокси-группу как заместитель. Например, метилциклогексильный эфир будет иметь название метоксициклогексан. Другой пример:

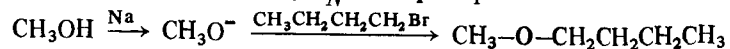


Получение простых эфиров

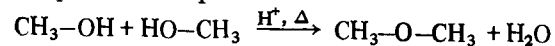
Удобным общим методом получения простых эфиров является синтез Вильямсона (см. гл. 5).



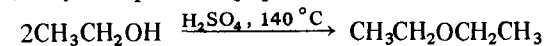
Один из двух радикалов R переходит в эфир из молекулы спирта. Второй R' переходит из молекулы галогеналкана. Наилучшие выходы простого эфира достигаются, если R' — первичный радикал. В этом случае реакция идет по механизму S_N2 . Например:



Симметричные простые эфиры можно получить межмолекулярной дегидратацией первичных спиртов:

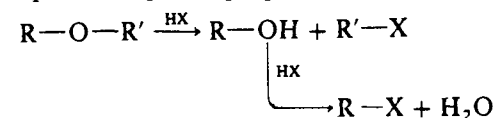


Для других спиртов с этой реакцией конкурирует образование алкенов, но иногда можно подобрать условия, при которых основным продуктом реакции будет простой эфир:



Реакции простых эфиров

Простые эфиры — довольно инертные соединения. Они устойчивы к действию восстановителей, оснований и большинства кислот. Простые эфиры горят на воздухе, образуя воду и диоксид углерода. Они реагируют с бромоводородом и иодоводородом с расщеплением эфирной связи и образованием галогеналкана и спирта. Спирт при этом тут же реагирует со второй молекулой бромоводорода, превращаясь также в галогеналкан:



Например:



Инертность простых эфиров делает их удобными растворителями.

Простые эфиры обычно получают из алкоксид-анионов и первичных галогеналканов (синтез Вильямсона). Другой способ синтеза — межмолекулярная дегидратация первичных спиртов. Простые эфиры довольно инертны, но расщепляются галогеноводородами.

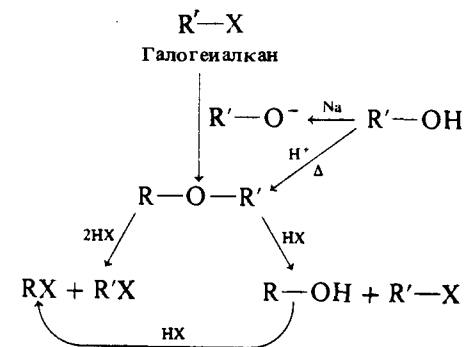


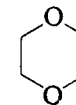
Схема 7-2. Получение и реакции простых эфиров

Практически важные простые эфиры

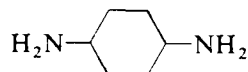
Диэтиловый эфир и два циклических простых эфира, которые показаны ниже, широко применяются как растворители:



Тетрагидрофуран (ТГФ)

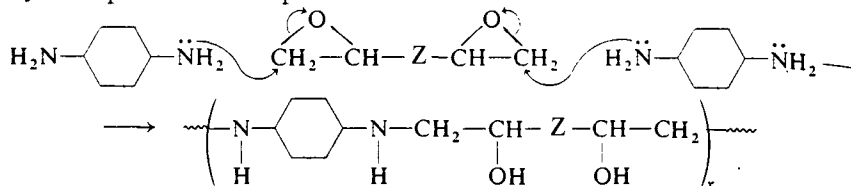


Диоксан



Отвердитель 1,4-диаминоциклогексан (нуклеофил)

При смешении этих двух веществ начинается полимеризация и образуется прочный полимер:



СВОДКА ОСНОВНЫХ ПОЛОЖЕНИЙ ГЛ. 7

1. Физические свойства соединений определяются их строением. Значительная *полярность спиртов* и образование *водородных связей* являются причиной высоких температур кипения этих веществ и растворимости их в воде. В ряду соединений одного класса выполняется правило: чем больше молекулярная масса, тем выше температура кипения и тем ниже растворимость в воде.

2. В соответствии с правилами номенклатуры IUPAC названия спиртов состоят из названия углеводорода, к которому присоединена гидроксильная группа, суффикса „ол”, локанта гидроксильной группы, а также локантов и названий заместителей. Радикально-функциональная номенклатура предусматривает прибавление к слову „спирт” прилагательного, образованного от названия радикала, соединенного с гидроксильной группой. Используются также тривиальные названия.

3. Этиловый спирт входит в состав алкогольных напитков. Для этих целей его получают из зерна *ферментативным брожением*. Крепкий спирт получают *фракционной перегонкой* бродильной смеси. В некоторых случаях этанол сознательно *денатурируют*, добавляя токсичные вещества, чтобы сделать его непригодным для питья.

4. Многие спирты получают в промышленности гидратацией соответствующих алкенов. Метанол синтезируют взаимодействием оксида углерода и водорода. В лаборатории спирты получают восстановлением альдегидов и кетонов, гидратацией алкенов и взаимодействием реактивов Гриньяра с альдегидами, кетонами и сложными эфирами.

5. Спирты могут быть превращены в целый ряд других соединений, таких, как алкоксиды металлов, сложные эфиры, альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты, алкены, галогеналканы.

6. Названия простых эфиров строятся из названий групп, соединенных с атомом кислорода, и слова „эфир”. Можно также называть простые эфиры как алкоксизамещенные алканы.

7. Простые эфиры получают по реакции Вильямсона или межмолекулярной дегидратацией спиртов.

8. Простые эфиры весьма инертны, но под действием бромоводорода и иодоводорода подвергаются расщеплению.

9. *Оксираны*, трехчленные простые эфиры, в отличие от других простых эфиров, реагируют с различными реагентами, образуя продукты раскрытия трехчленного цикла. На основе оксиранов получают эпоксидные смолы и клеи.

Ключевые слова

Азеотропная смесь
Алкоксид-ион
Брожение
Винный спирт
Водородная связь
Денатурация
Древесный спирт
Карбинол

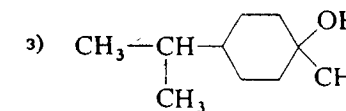
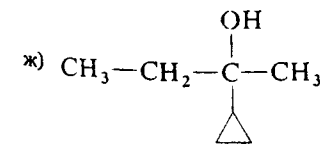
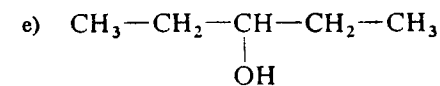
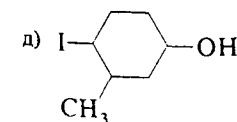
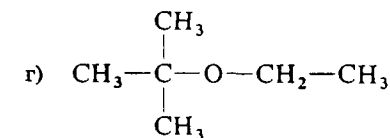
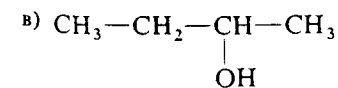
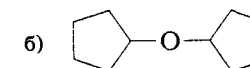
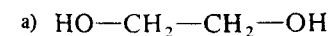
Краун-эфир
Окисление
Оксиран
Перегруппировка карбокатионов
Простой эфир
Реактив Гриньяра
Синтез Вильямсона
Спирт

ВОПРОСЫ ДЛЯ РАЗВИТИЯ НАВЫКОВ

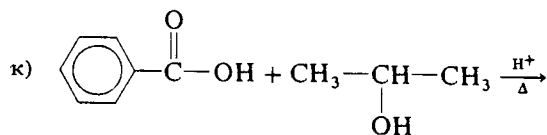
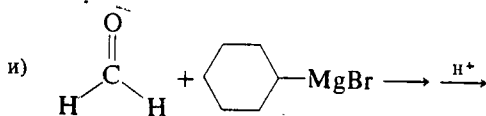
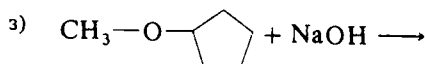
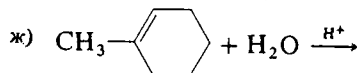
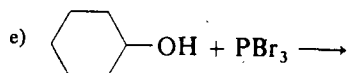
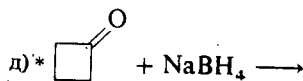
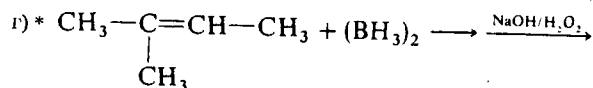
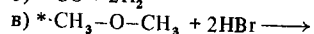
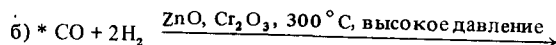
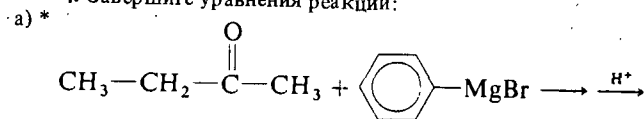
1. Почему простые эфиры не образуют водородных связей?

2*. Изобразите структурные формулы: а) ментола; б) циклогексилового спирта; в) фенилэтилового эфира; г) ТГФ; д) 3-метил-3-хлор-2-пентанола; е) изобутилового спирта; ж) 2,3-диметил-4-октанола; з) ди-*трет*-бутилового эфира; и) циклобутанола; к) древесного спирта.

3. Назовите соединения, используя как номенклатуру IUPAC, так и радикально-функциональную номенклатуру:



4. Завершите уравнения реакций:

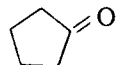


5*. Как из циклогексена получить циклогексанол?

6. Как получить этил-трет-бутиловый эфир из этилового и трет-бутилового спиртов?

7*. Предложите метод синтеза 1-пропанола из бромэтана и формальдегида.

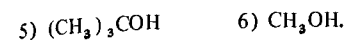
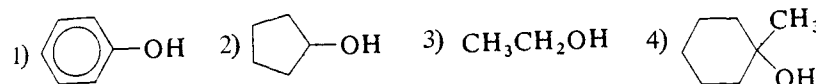
8. Как из циклопентена получить циклопентанон



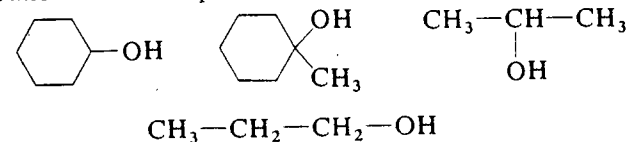
9. Вспомните, как связана температура кипения вещества с разветвленностью углеродной цепи (об этом шла речь в гл. 3). Основываясь на этой информации, скажите, какое из веществ имеет более высокую температуру кипения, бутиловый спирт или трет-бутиловый?

10. Определите значение следующих терминов: а) алкоксид-ион; б) деацетилированный спирт; в) антимагковниковская ориентация; г) сухая перегонка; д) дегидратация; е) оксиран.

11. Из шести приведенных ниже структур выберите структуры (одну или несколько), удовлетворяющие требованиям а)–к): а) спирт, который может быть окислен до циклопентанона; б) соединение, не являющееся спиртом; в) спирты, которые не могут быть окислены; г) циклопентанол; д) первичные спирты; е) спирт, который может быть получен из метилмагнийбромида и формальдегида; ж) трет-бутиловый спирт (триметилкарбинол); з) винный спирт; и) самое низкокипящее соединение из этих шести; к) соединение, которое может быть получено из реактива Гриньяра и сложного эфира:



12*. Какой из следующих спиртов после протонирования и отщепления воды образует наиболее стабильный карбокатион?



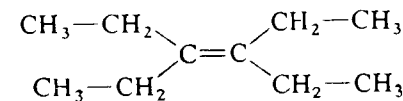
Какие из образующихся катионов будут подвергаться перегруппировке?

13. Какой источник углеводов используется при производстве водки? Каковы два основных этапа этого производства?

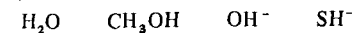
14*. Изобразите структуру эфира 15-краун-5.

ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОВТОРЕНИЯ

15. Назовите соединение:



16*. Какая из частиц является наиболее сильным нуклеофилом?



17*. Каков механизм взаимодействия циклопентана с бромом при освещении? Запишите стадии этой реакции.

18. Определите понятия мезо-изомер и хиральность.

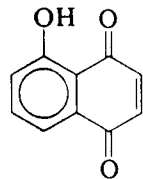
Прикладная органическая химия:

Вещества, обладающие аллелохимическим действием. Феромоны

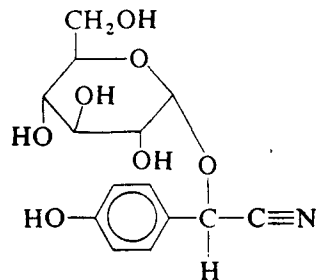
Уже более пятидесяти лет известно, что некоторые растения выделяют вещества, ингибирующие развитие других, растущих неподалеку, растений. Это явление называется аллелопатией. Вещества, обладающие

аллелохимическим действием, могут выделяться корнями, листьями или гниющими плодами. Многие такие вещества летучи или растворимы в воде. Явление аллелопатии создает значительные проблемы для фермеров, так как оказывается очень трудным или вовсе невозможным выращивать одни растения рядом с другими. Например, малина и помидоры не растут рядом с деревом грецкого ореха (*Juglones nigra*). Это происходит потому, что грецкий орех выделяет вещество, которое называется юглон.

Интерес к явлению аллелопатии вызван возможностью использования веществ, обладающих аллелохимическим действием, для борьбы с сорняками. Растения, вырабатывающие вещества, которые препятствуют росту сорняков, помогут уменьшить потребность в ядовитых пестицидах. Например, сорго после своей гибели выделяет дуррин, который тормозит развитие многих сорных растений. При этом некоторые полезные растения, например бобы, развиваются нормально.



Юглон



Дуррин

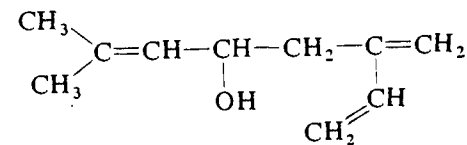
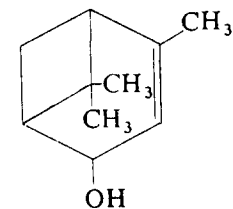
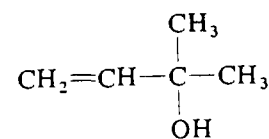
Некоторые довольно простые органические вещества, такие, как уксусная кислота, образуются при гниении остатков растений и препятствуют прорастанию семян некоторых сорняков.

Все эти вопросы требуют еще самых серьезных исследований. Вещества, обладающие аллелохимическим действием, необходимо выделять из растений, устанавливать их химическую структуру и изучать их биологическое действие. Можно надеяться, что эти исследования окажут серьезную помощь в решении проблем сельского хозяйства и экологии.

Другая группа природных соединений, которую мы обсудим, это феромоны. Феромоны — вещества, выделяемые некоторыми видами насекомых для того, чтобы сообщить определенную информацию другим особям данного вида. Один из видов феромонов — половые феромоны. Эти вещества выделяются самками для привлечения самцов своего вида (у некоторых видов наоборот) в период спаривания. Если вещество, являющееся половым феромоном, поместить в ловушку, то туда соберется множество самцов (самок) данного вида. После этого насекомые могут

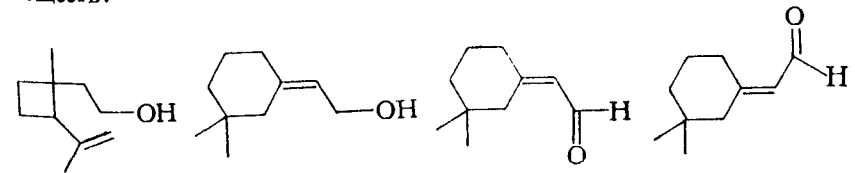
быть уничтожены без нанесения ущерба окружающей среде. Немногие уцелевшие особи одного из полов не смогут обеспечить размножение вида, и популяция насекомых резко уменьшится. Поскольку при таком способе борьбы с вредными насекомыми не используются какие-либо ядовитые вещества, этот путь предпочтительнее, чем применение инсектицидов. Кроме того, в отличие от инсектицидов, феромоны действуют весьма селективно. В этой области также предстоят еще значительные исследования по поиску феромонов всех тех видов насекомых, численность которых желательно контролировать.

Например, в Скандинавии для борьбы с жуком-короедом используют следовые количества трех соединений, формулы которых показаны ниже:

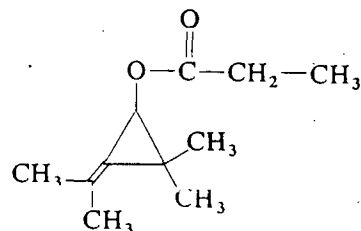


Смесь, в которой обязательно должны присутствовать все три соединения, привлекает жуков в специальные ловушки. Обратите внимание, что все три вещества, как и многие феромоны, являются непредельными спиртами довольно сложной структуры. Все эти вещества приходится синтезировать, так как в природе они встречаются лишь в ничтожных количествах. Однако их использование позволяет избежать громадных убытков в лесной промышленности. Очень важно, что при этом не используются токсичные вещества, не наносится ущерба природе и сохраняются все другие виды насекомых.

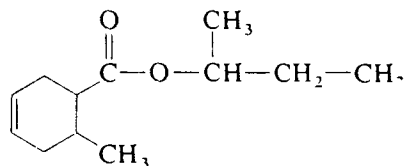
Половым аттрактантом для долгоносика является смесь следующих веществ:



Половым феромоном для североамериканского таракана является такое соединение:



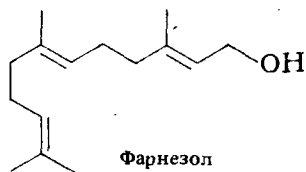
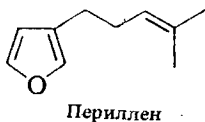
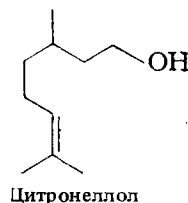
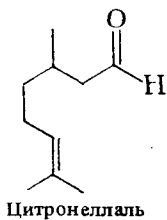
Упомянутые выше вещества являются естественными, природными феромонами. В некоторых случаях не удается обнаружить природных феромонов какого-либо вида насекомых. Тогда испытывают различные соединения, изучая их способность привлекать насекомых. Ниже изображена формула одного из таких соединений, которое является искусственным феромоном средиземноморской плодовой мушки:



Кроме половых феромонов, существует множество других: феромоны тревоги, феромоны следа (ими насекомые метят дороги), феромоны для метки территории, агрегационные феромоны (они побуждают насекомых собираться в стаи) и др.

Термин феромоны относится только к веществам, служащим для внутривидового общения. Существуют вещества, которые применяются насекомыми для межвидовой передачи информации, например отпугивающие вещества (репелленты). Такие соединения не называют феромонами, хотя и в этом случае принцип переноса информации точно такой же.

Приведем формулы некоторых репеллентов, найденных у муравьев. Эти вещества могут использоваться в сельском хозяйстве, а также туристами для отпугивания нежелательных насекомых.

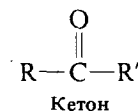
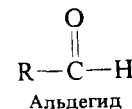


Глава 8 АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

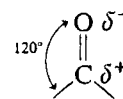
ЦЕЛИ ИЗУЧЕНИЯ

1. Освоить составление названий альдегидов и кетонов.
2. Познакомиться с некоторыми альдегидами и кетонами, которые имеют практическое значение.
3. Изучить методы синтеза альдегидов и кетонов.
4. Изучить некоторые из множества реакций альдегидов и кетонов.
5. Познакомиться с понятием защиты функциональной группы в ходе многостадийного синтеза.

Альдегиды и кетоны очень похожи друг на друга и, за несколькими исключениями, о которых будет сказано, вступают в одни и те же реакции. Молекулы обоих классов соединений включают двойную связь углерод=кислород. Этот фрагмент называется *карбонильной группой*. Поскольку свойства альдегидов и кетонов близки, мы будем рассматривать эти соединения вместе:



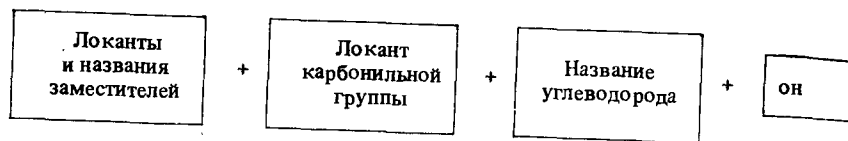
В альдегидах атом углерода карбонильной группы соединен хотя бы с одним водородным атомом, тогда как в кетонах карбонильный атом углерода соединен с двумя углеродными атомами. Поскольку кислород намного более электроотрицательный элемент, чем углерод, связь C=O полярна. Атом углерода несет частичный положительный заряд, а атом кислорода — частичный отрицательный. Двойная связь C=O более полярна, чем простая связь C-O и именно благодаря высокой полярности карбонильной группы альдегиды и кетоны вступают во многие реакции и растворимы в воде лучше, чем алканы или простые эфиры со сходной структурой. Карбонильная группа и соединенные с ней атомы лежат в одной плоскости, а валентные углы составляют примерно 120°:



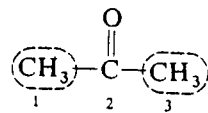
Карбонильный атом углерода имеет sp^2 -гибридизацию. На рис. 8-1 показано электронное строение карбонильной группы формальдегида.

жение заместителей в этом случае указывается греческими буквами, начиная от атома углерода соседнего с карбонильным.

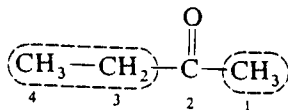
Названия кетонов строятся путем прибавления суффикса „он” к названию углеводорода. В отличие от альдегидов, в которых карбонильная группа всегда находится на конце цепи, в кетонах она может быть расположена в любом месте цепи. Поэтому положение карбонильной группы в молекуле кетона необходимо указывать. Атомы углерода нумеруются таким образом, чтобы карбонильный атом получил наименьший из возможных номеров. Названия кетонов составляются в соответствии со следующей схемой:



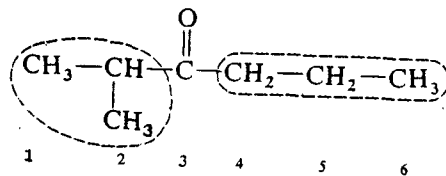
В радикально-функциональной номенклатуре к слову „кетон” добавляют спереди названия радикалов, соединенных с карбонильной группой. Ниже дано несколько примеров.



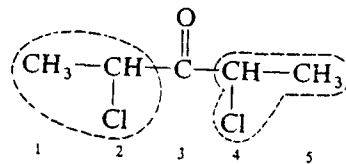
Пропанон (ацетон, диметилкетон)



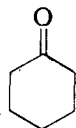
Бутанон (метилэтилкетон)



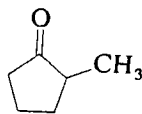
2-Метил-3-гексанон (пропилизопропилкетон)



2,4-Дихлор-3-пентанон (α,α'-дихлордиэтилкетон)



Циклогексанон



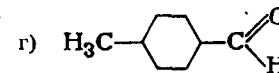
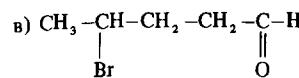
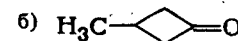
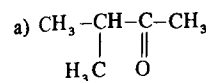
2-Метилциклопентанон

В соответствии с номенклатурой IUPAC названия кетонов состоят из названия углеводорода, локанта карбонильной группы и суффикса „он”. Указываются также положения и названия заместителей. В радикально-функциональной номенклатуре на-

звания кетонов строятся из названий радикалов, соединенных с карбонильной группой, и слова „кетон”.

УПРАЖНЕНИЯ

Упражнение 1. Назовите соединения:

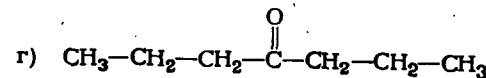
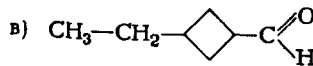
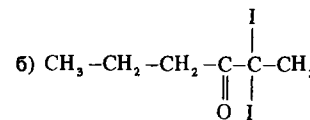
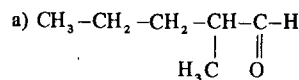


Ответы:

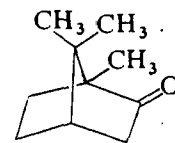
а) 3-Метил-2-бутанон или метилизопропилкетон; б) 3-метилциклобутанон; в) 4-бромпентаналь или γ-бромвалериановый альдегид; г) 4-метилциклогексанкарбальдегид.

Упражнение 2. Изобразите структурные формулы: а) α-метилвалерианового альдегида; б) 2,2-диiod-3-гексанона; в) 3-этилциклобутанкарбальдегида; г) дипропилкетона.

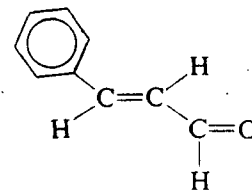
Ответы:



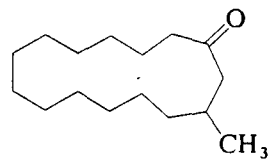
Кратко упомянем некоторые альдегиды и кетоны природного происхождения, а также те, которые находят практическое применение. Ацетон и метилэтилкетон широко используются как растворители. Формальдегид применяется для консервации биологических объектов.



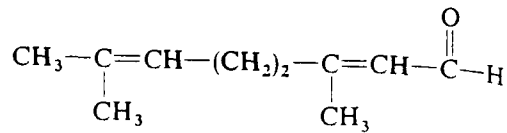
Камфора (местный стимулятор)



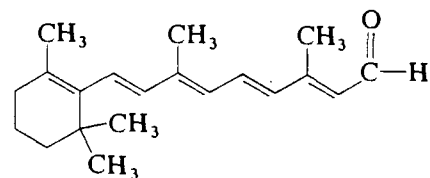
транс-Коричный альдегид (запах корицы)



Мускон
(мускусный запах)



Цитраль
(запах и вкус лимона)

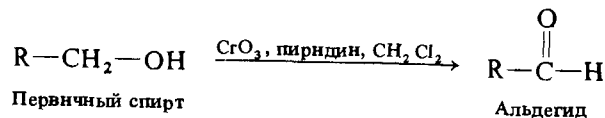


Ретиналь
(светочувствительное вещество, содержится в тканях глаза млекопитающих)

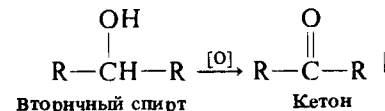
ПОЛУЧЕНИЕ АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ

Окисление спиртов

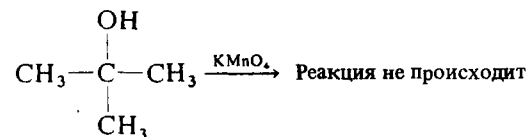
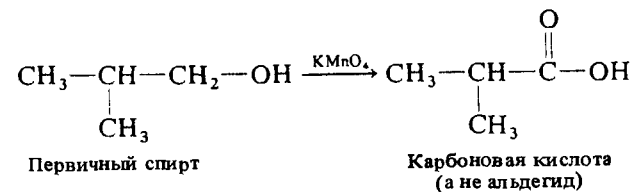
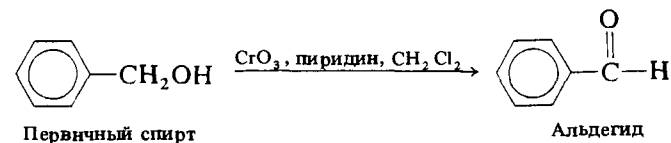
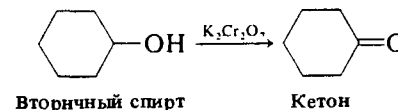
Альдегиды получают окислением первичных спиртов. Поскольку альдегиды легко окисляются дальше, до карбоновых кислот, очень важно, чтобы условия окисления были достаточно мягкими. Один из лучших реагентов для этой цели — раствор оксида хрома (VI) и пиридина в дихлорметане (см. гл. 7). Синтез проводят при комнатной температуре. Часто используемый в качестве окислителя перманганат калия не годится для получения альдегидов, так как окисляет их до карбоновых кислот:



Вторичные спирты также могут окисляться. При этом образуются кетоны. Поскольку кетоны окисляются только с очень большим трудом, для их синтеза могут быть использованы самые разнообразные окислители. Символом [O] обозначается окислитель, в качестве которого могут быть взяты оксид хрома (VI) CrO_3 , дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, перманганат калия KMnO_4 , оксид серебра Ag_2O , пероксид водорода H_2O_2 .

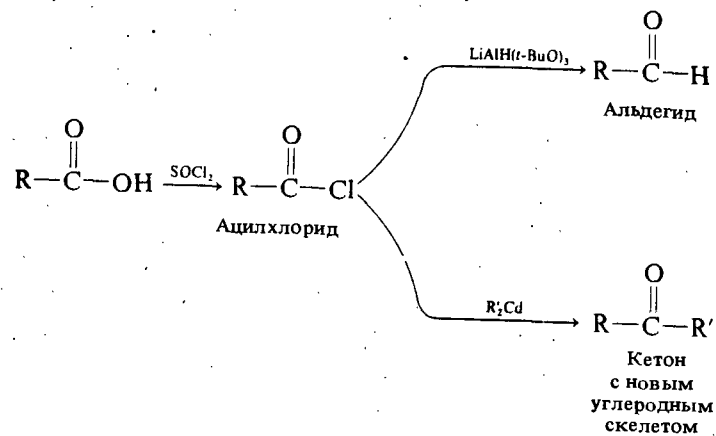


Третичные спирты в обычных условиях не окисляются
Примеры окисления спиртов:

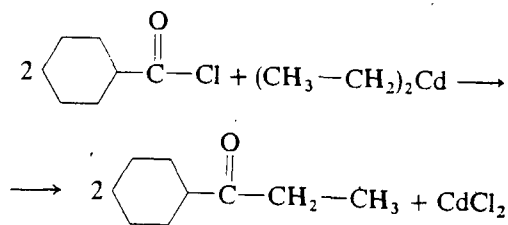
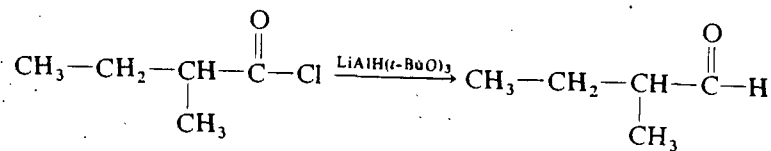


Синтез альдегидов и кетонов из ацилгалогенидов

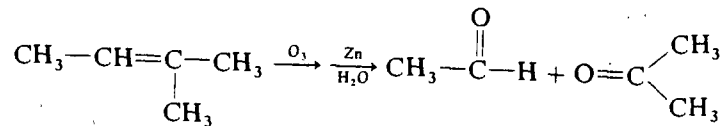
Ацилгалогениды являются производными карбоновых кислот, в которых гидроксильная группа замещена на атом хлора. Их называют еще хлорангидридами карбоновых кислот. О методах синтеза этих соединений будет рассказано в гл. 12. Ацилгалогениды можно восстановить до альдегидов, используя трис-*трет*-бутоксисиланолития. При взаимодействии ацилгалогенидов с диалкилкадмием образуются кетоны:



Например:



В гл. 6 говорилось об озонлизе алкенов. Эта реакция также может быть использована для синтеза альдегидов и кетонов:

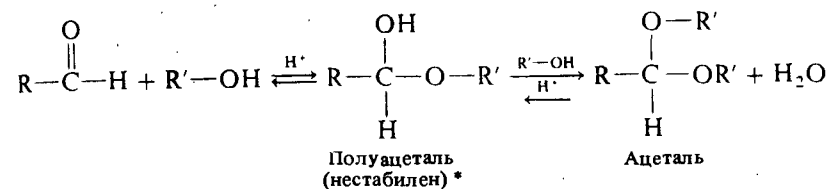


Альдегиды получают мягким окислением первичных спиртов или восстановлением ацилгалогенидов. Кетоны получают окислением вторичных спиртов или реакцией ацилгалогенидов с диалкилкадмием.

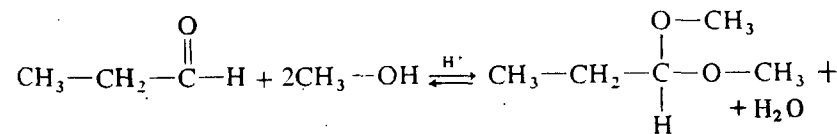
РЕАКЦИИ АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ

Реакции со спиртами

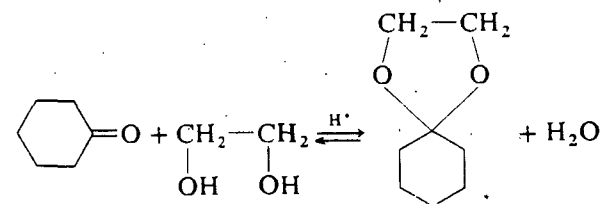
В присутствии минеральных кислот альдегиды и кетоны реагируют с одним или двумя молями спирта:



Если взять карбонильное соединение и избыток спирта, то равновесие будет смещено вправо и будет образовываться ацеталь или кеталь. Напротив, при нагревании ацеталей и кеталей с избытком воды в кислой среде происходит гидролиз с образованием альдегида или кетона:



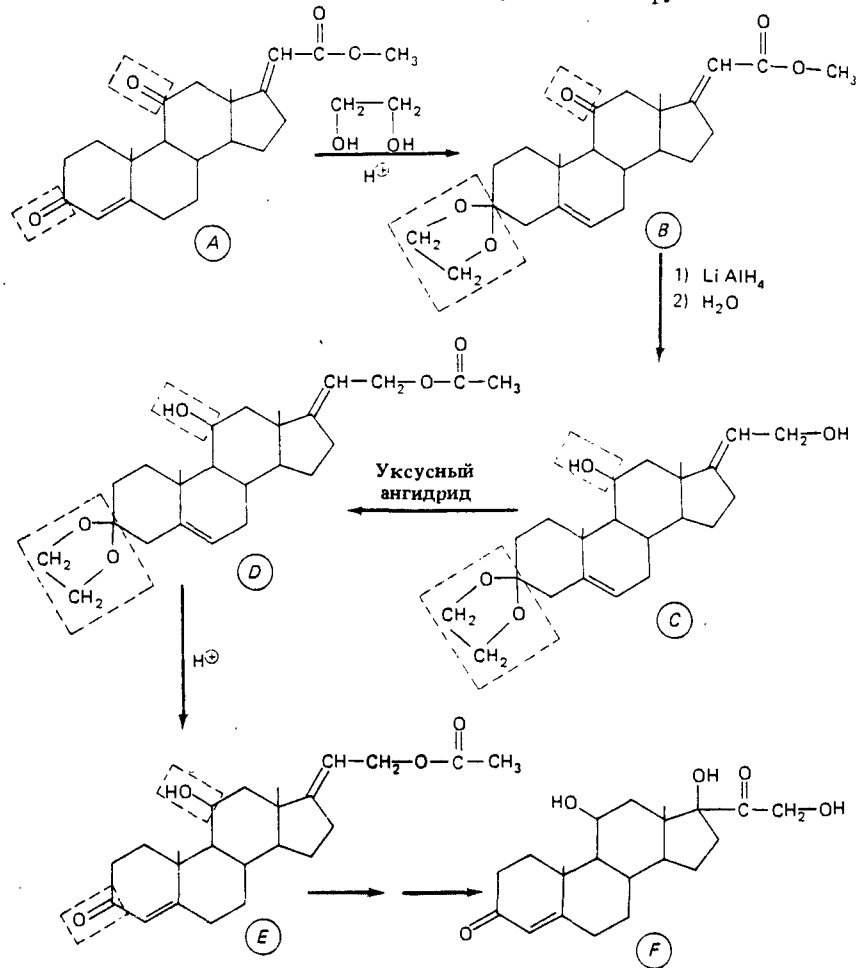
Диметилацеталь пропаналя



Во втором примере обе гидроксильные группы, участвующие в образовании кеталей, находились в одной молекуле спирта (1,2-этандиола), поэтому кеталь имеет циклическое строение.

* Хотя большинство полукеталей и полуацеталей нестабильны, молекулы некоторых углеводов представляют собой стабильные полуацетали (см. гл. 14).

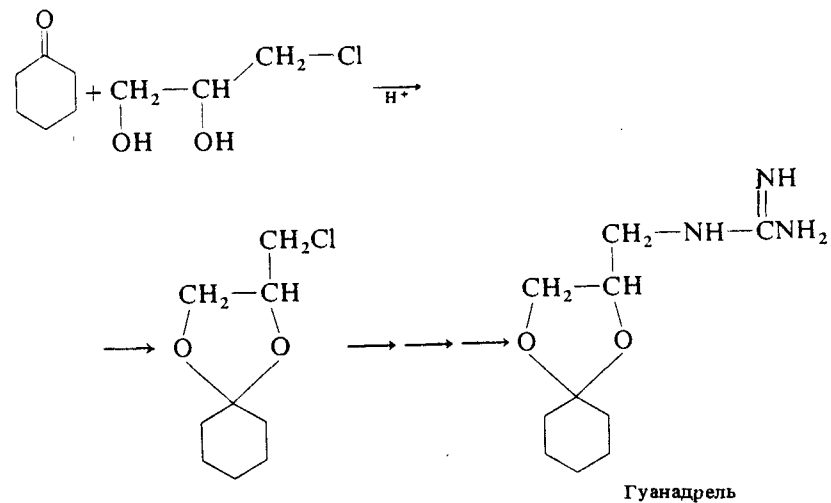
Сравнительно инертные ацетаты и кетали используются как защитные группы для защиты карбонильной группы от нежелательных реакций в ходе многостадийного синтеза. Ниже показан фрагмент многостадийного синтеза, включающий защиту карбонильной группы:



Исходное соединение А имеет две карбонильные группы, а в конечном продукте F – гидрокортизоне одна из кетонных групп должна быть восстановлена в спиртовую. Алюмогидрид лития восстановит обе кетонные группы, причем та, которую желательно сохранить неизменной, будет восстанавливаться даже быстрее, поскольку подход реагента к другой группе затруднен из-за стерических препятствий. Чтобы устранить эту трудность, проводят реакцию вещества А с одним молем 1,2-этандиола (этиленгликоля). При этом кеталь образует стерически

более доступная карбонильная группа, которая, таким образом, оказывается защищенной от действия восстановителей или других реагентов, взаимодействующих с кетонами. Теперь можно восстановить свободную карбонильную группу алюмогидридом лития и получить соединение С. Обратите внимание, что алюмогидрид также восстанавливает сложную эфирную группу до спиртовой, но не затрагивает двойную углерод-углеродную связь. Далее, проведя необходимое для дальнейших превращений ацилирование спиртовой группы боковой цепи и получив соединение D, снимают защитную группу действием кислоты. Требуется еще несколько стадий, чтобы превратить вещество E в гидрокортизон F, который применяется в медицине при артрите, ревматизме и воспалительных процессах.

Другим примером использования реакции образования кеталей является синтез гуанадреля, обладающего гипотензивным действием (способностью понижать давление):

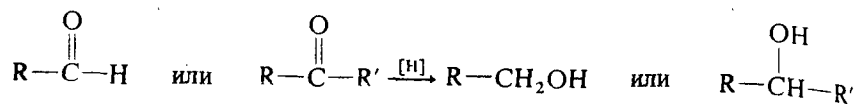


(Некоторые детали этого и предыдущего синтезов опущены, чтобы сосредоточиться на обсуждаемой проблеме.)

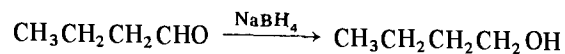
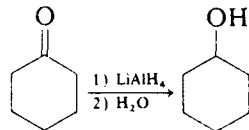
Восстановление

Альдегиды и кетоны восстанавливаются соответственно до первичных и вторичных спиртов. Можно использовать газообразный водород в присутствии катализатора, однако в лаборатории это неудобно, так как работа с газами требует специального оборудования и навыков работы.

Гораздо чаще применяются комплексные гидриды, такие, как алюмогидрид лития и боргидрид натрия. Символом [H] обозначают любой восстановитель (H₂, NaBH₄ или LiAlH₄).

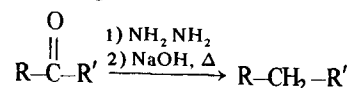


Конкретные примеры:

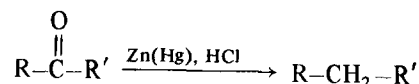


Боргидрид натрия можно использовать в виде водного или спиртового раствора, алюмогидрид лития можно растворять только в эфире. С помощью одного из двух показанных ниже методов карбонильные соединения можно восстановить до алканов:

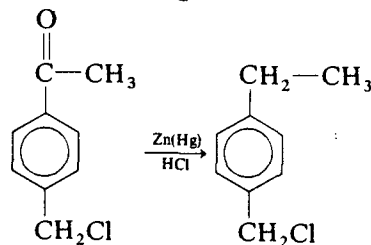
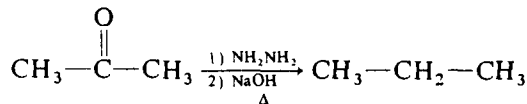
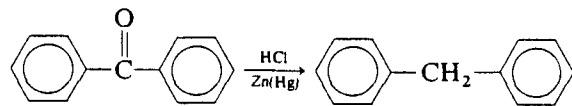
реакция Вольфа – Кижнера



реакция Клеменсена



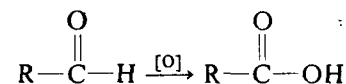
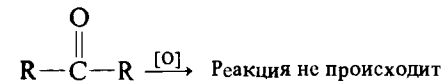
Оба эти метода применимы для большинства карбонильных соединений, но если в молекуле имеются группы, чувствительные к действию кислоты, следует использовать реакцию Вольфа – Кижнера (восстановление гидразином в присутствии щелочи), а если соединения неустойчиво к действию оснований, следует предпочесть восстановление по Клеменсену амальгамой (раствором в ртути) цинка в соляной кислоте:



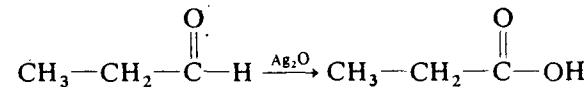
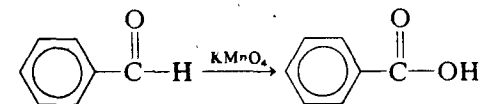
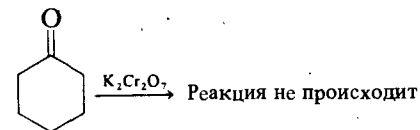
В последнем примере применение гидразина и основания нежелательно, так как при этом произойдет замещение атома хлора. Лучше использовать реакцию Клеменсена.

Окисление

В то время как кетоны не подвергаются окислению, альдегиды окисляются до карбоновых кислот очень легко. При этом могут быть использованы самые разные окислители (мы уже упоминали об этом в гл. 7 и в настоящей главе):



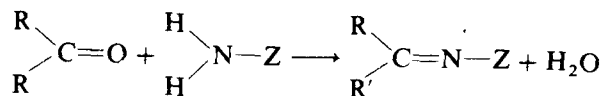
Примеры:



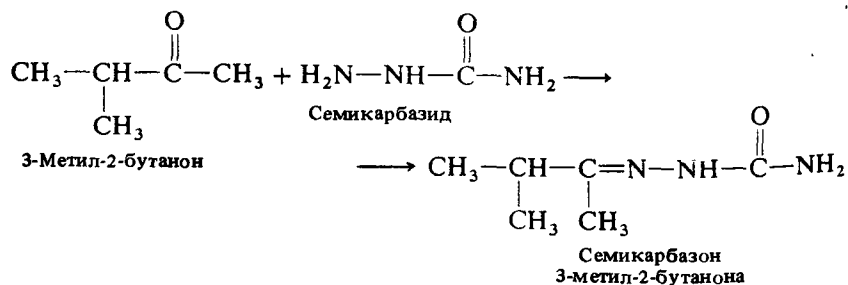
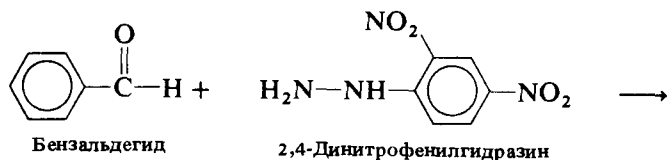
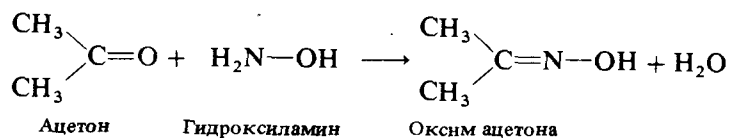
При взаимодействии с двумя молями спирта или одним молем диола альдегиды и кетоны образуют соответственно ацетали и кетали. Альдегиды и кетоны могут быть восстановлены до спиртов с помощью самых различных восстановителей. Восстановлением карбонильных соединений по Вольфу – Кижнеру или по Клеменсену получают алканы. Альдегиды легко окисляются до карбоновых кислот, кетоны в тех же условиях не реагируют.

Реакции с производными аммиака

Производные аммиака часто используются для идентификации альдегидов и кетонов. При взаимодействии этих соединений происходит следующее:



Карбонильный атом углерода образует двойную связь с атомом азота и отщепляется молекула воды. Многие азотистые производные карбонильных соединений – твердые вещества, тогда как сами альдегиды и кетоны в большинстве своем жидкости. Получив твердое производное альдегида или кетона, сравнив его температуру плавления с табличными значениями, можно определить, какой альдегид или кетон был взят. Три наиболее распространенных типа соединений, используемых для этой цели, показаны ниже. Особенно удобны 2,4-динитрофенилгидразоны, окрашенные в яркий желтый, оранжевый или красный цвета, что также помогает идентифицировать альдегид или кетон:



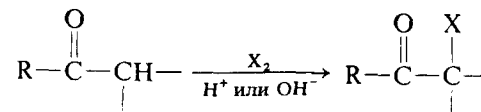
Ниже приведены температуры плавления азотистых производных некоторых альдегидов и кетонов, °С (температуры плавления определены с точностью $\pm 3^\circ\text{C}$):

	2,4-ДНФГ	Оксимы	Семикарбазоны
Ацетальдегид	168	47	163
Пентаналь	107	52	Масло
Пропаналь	149	40	89
Коричный альдегид	255	64	215
Бензальдегид	237	35	222
4-Бромбензальдегид	257	111	228
Ацетон	126	59	190
Циклопентаион	122	149	209
2-Пентанон	144	58	111
3-Пентанон	156	69	138
Бензофенон	238	142	164

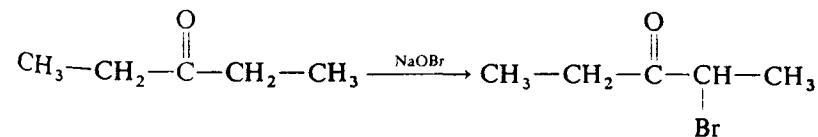
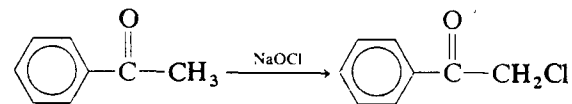
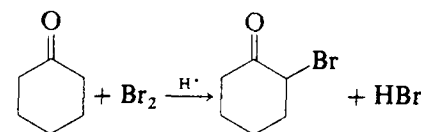
Например, если Вы получили 2,4-динитрофенилгидразон неизвестного альдегида или кетона с температурой плавления 256°C , следовательно, неизвестное карбонильное соединение – это, вероятно, коричный альдегид или 4-бромбензальдегид. Если в дальнейшем Вы установили, что оксим имеет температуру плавления 110°C , значит Ваше соединение – 4-бромбензальдегид. Поскольку имеются данные по производным практически всех альдегидов и кетонов, они могут быть идентифицированы получением одного или нескольких азотистых производных и сравнением экспериментально найденных температур плавления с табличными значениями.

Галогенирование

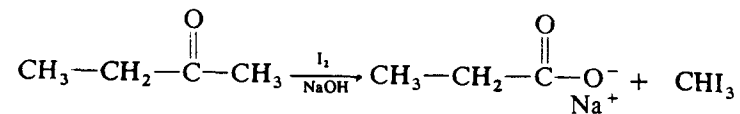
Альдегиды и кетоны реагируют с галогенами (Cl_2 , Br_2 , I_2) в присутствии кислоты или основания, а также с гипогалогенитами, образуя α -галогенированные соединения:



Например:



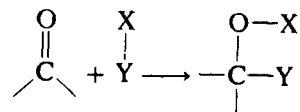
Для метилкетонов характерна *галоформная реакция*. При обработке этих соединений избытком галогена в щелочной среде происходит трехкратное галогенирование метильной группы и отщепление тригалогенметана* с образованием аниона карбоновой кислоты:



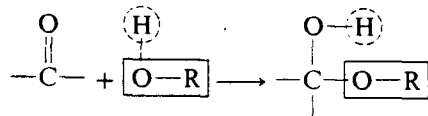
Если в качестве галогена использовать йод, образуется *йодоформ*, представляющий собой желтое кристаллическое вещество с температурой плавления 119 °С. Эта реакция является пробой на метилкетоны. Образование желтого осадка при обработке образца избытком йода в щелочной среде свидетельствует о присутствии в образце метилкетона.

Реакции присоединения

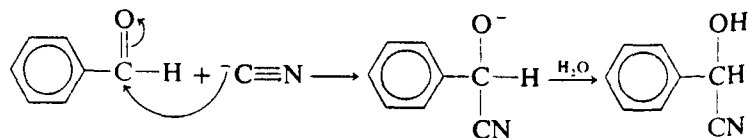
Наличие в карбонильной группе π -связи между атомами углерода и кислорода делает возможным присоединение различных веществ к альдегидам и кетонам:



К этой группе реакций относится уже обсуждавшееся образование полуацеталей и полукеталей:

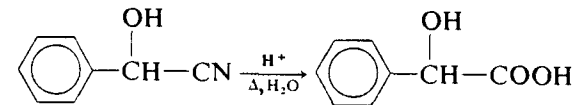


Большинство реакций присоединения относится к нуклеофильному типу. Поскольку атом углерода карбонильной группы несет частичный положительный заряд, на первой стадии нуклеофил присоединяется к атому углерода. Типичная реакция нуклеофильного присоединения — взаимодействие альдегидов и кетонов с цианидами:

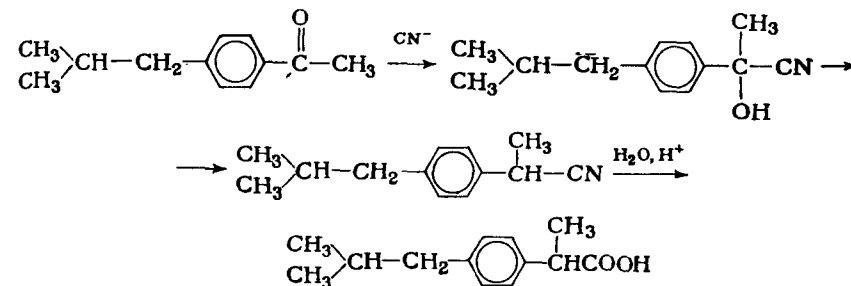


* Тригалогенметаны называют *галоформами*.

Образующийся на первой стадии анион отрывает протон от молекулы растворителя. В итоге образуется органический цианид — нитрил. Нитрил можно гидролизовать до карбоновой кислоты:

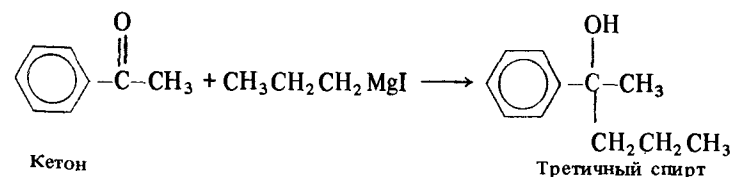
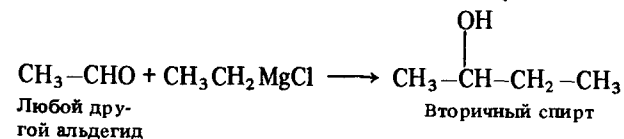
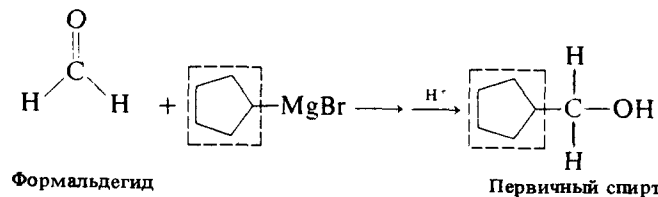


Реакция такого типа используется в синтезе важного ненаркотического анальгетика ибупрофена:



Ибупрофен

К реакциям нуклеофильного присоединения относится и реакция альдегидов и кетонов с реактивами Гриньяра (см. гл. 7). Приведем еще несколько примеров, давая сразу продукт гидролиза:

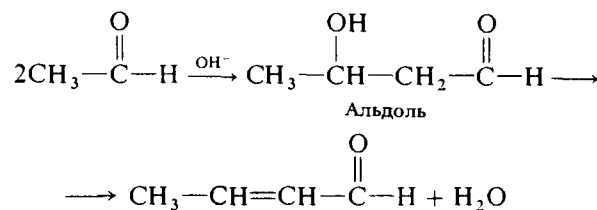


Все эти реакции позволяют создавать новый углеродный скелет и синтезировать практически любые спирты. Из формальдегида образу-

ются первичные спирты, из других альдегидов – вторичные, а из кетон – третичные спирты.

Альдольная конденсация

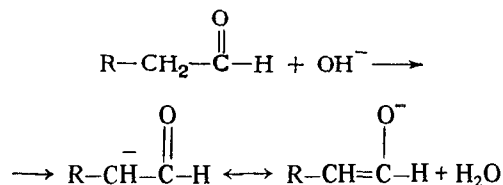
Альдегиды, имеющие α -водородные атомы (атомы водорода при углеродном атоме, соседнем с карбонильным), в щелочной среде вступают в реакцию конденсации, которая является важным методом создания нового углеродного скелета. Например, при обработке ацетальдегида щелочью происходит следующее:



На первой стадии образуется β -гидроксиальдегид, имеющий тривиальное название альдоль, поэтому все реакции этого типа имеют общее название *альдольная конденсация*. β -Гидроксиальдегиды легко дегидратируются с образованием α,β -непредельных альдегидов. В итоге образуется соединение, содержащее вдвое больше углеродных атомов, чем исходный альдегид.

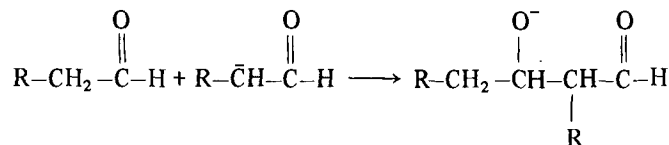
Общий механизм альдольной конденсации таков:

1. Гидроксид-ион отщепляет α -протон у небольшой части молекул альдегида. α -Водородные атомы имеют слабокислый характер из-за резонансной стабилизации образующегося аниона:

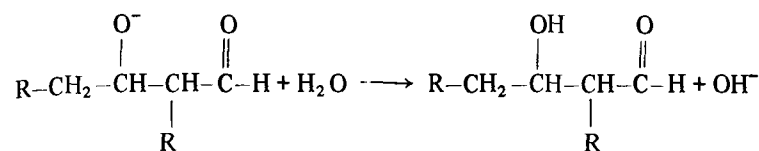


Две резонансные структуры

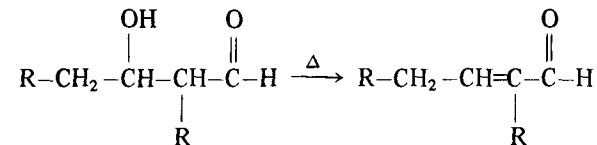
2. Образовавшийся анион, выступая как нуклеофил, атакует карбонильную группу другой молекулы альдегида, образуя новую углерод-углеродную связь:



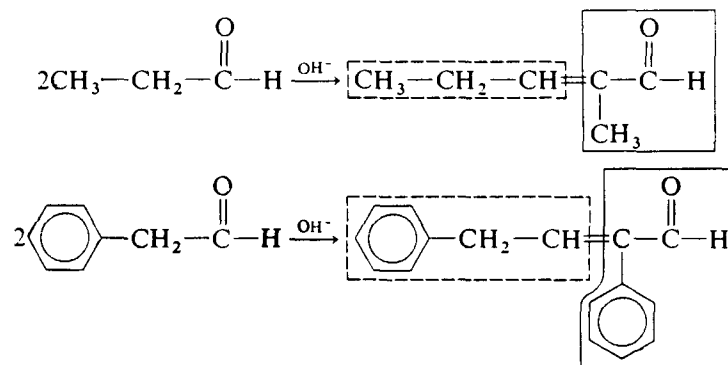
3. Новый анион отрывает протон от молекулы воды, регенерируя катализатор – гидроксид-ион:



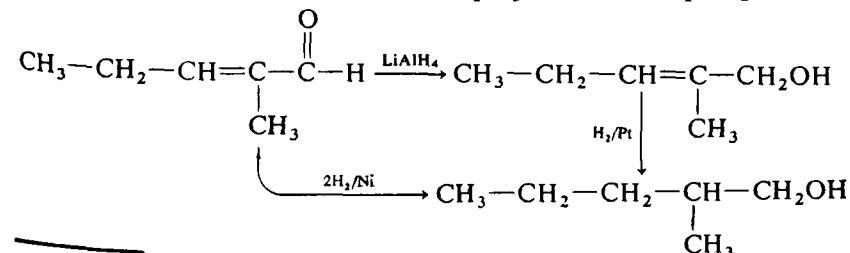
4*. β -Гидроксиальдегид легко (часто самопроизвольно) теряет воду, превращаясь в α,β -непредельный альдегид:



В результате карбонильный атом углерода одной молекулы альдегида оказывается связанным двойной связью с α -углеродным атомом другой молекулы. В приведенных ниже примерах части разных исходных молекул обведены в рамку:



* α,β -Непредельные альдегиды могут служить исходными веществами в синтезе самых разных органических соединений с новым углеродным скелетом, поскольку как карбонильная группа, так и двойная углерод-углеродная связь способны ко многим превращениям. Например:



* Под альдольной конденсацией понимают образование альдоля. Если реакция идет дальше и происходит дегидратация альдоля, то применяют термин *кетоновая конденсация*. – Прим. пер.

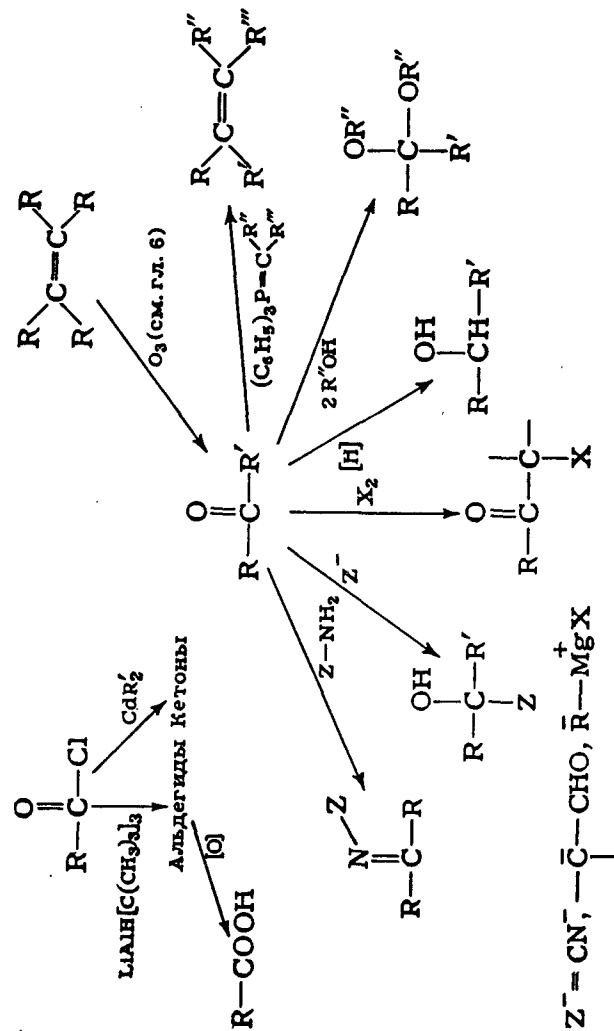


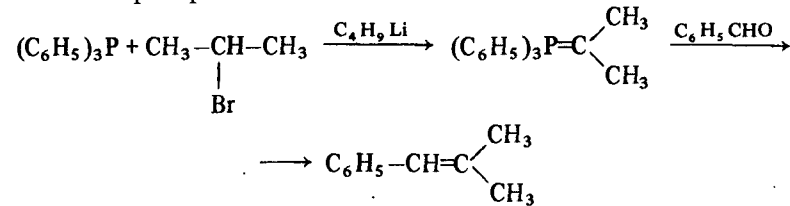
Схема 8-1. Получение и реакции альдегидов и кетонов

Реакция Виттига

Альдегиды и кетоны реагируют с так называемыми *илидами* фосфора с образованием веществ, имеющих новый углеродный скелет. Илиды предварительно получают из триалкилфосфинов, галогеналканов и сильного основания, например, бутиллития $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$:



Обратите внимание, что полученный алкен содержит углеродные фрагменты карбонильного соединения и галогеналкана, а двойная связь соединяет атомы углерода, ранее соединенные с атомами кислорода и галогена. Например:



С целью идентификации альдегиды и кетоны превращают в твердые производные. Оба типа карбонильных соединений в условиях кислого или щелочного катализа галогенируются в α -положение. Метилкетоны при обработке иодом в щелочной среде образуют иодоформ, что является качественной реакцией на метилкетоны. Альдегиды и кетоны в водной среде взаимодействуют с цианидами, давая нитрилы, которые можно гидролизовать до карбоновой кислоты, содержащей на один углеродный атом больше, чем исходное соединение. При взаимодействии альдегидов и кетонов с реактивами Гриньяра образуются спирты. Альдольная конденсация и реакция Виттига позволяют создавать новый углеродный скелет.

СВОДКА ОСНОВНЫХ ПОЛОЖЕНИЙ ГЛ. 8

1. В соответствии с номенклатурой IUPAC названия *альдегидов* и *кетонов* строятся путем добавления суффиксов „аль” или „он” соответственно к названиям углеводов. Альдегиды

имеют тривиальные названия, совпадающие с названиями карбоновых кислот. Названия кетонов в радикально-функциональной номенклатуре состоят из названий радикалов, соединенных с карбонильной группой, и слова „кетон”.

2. Альдегиды и кетоны получают окислением первичных и вторичных спиртов. Восстановление ацилгалогенидов приводит к образованию альдегидов, тогда как взаимодействие ацилгалогенидов с диалкилкадмием дает кетоны. В результате озонлиза алкенов также образуются альдегиды и (или) кетоны.

3. Альдегиды и кетоны реагируют со спиртами, давая ацетали и кетали. Эта реакция используется для защиты карбонильной группы. Восстановление альдегидов и кетонов водородом или гидридами дает спирты. При восстановлении по Клеменсену или по Вольфу – Кижнеру образуются углеводороды. Альдегиды легко окисляются до карбоновых кислот. Для идентификации карбонильные соединения переводят в твердые производные, имеющие характеристические температуры плавления. При галогенировании альдегидов и кетонов галогены селективно направляются в α -положение. При обработке метилкетонов иодом в щелочной среде образуется иодоформ CHI_3 . Карбонильные соединения реагируют с цианидами, образуя нитрилы (которые можно гидролизовать до карбоновых кислот), и присоединяют реактивы Гриньяра, давая спирты. Построение нового углеродного скелета достигается с помощью альдольной конденсации и реакции Виттига.

Ключевые слова

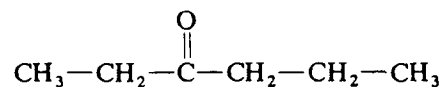
Альдольная конденсация
Амальгама
Ацеталь
Восстановление
Восстановление по Вольфу – Кижнеру
Восстановление по Клеменсену
Диалкилкадмий
2,4-Динитрофенилгидразон (2,4-ДНФГ)

Защита функциональной группы
Иодоформ
Карбонильная группа
Кеталь
Нитрил
Окисление
Оксим
Полуацеталь
Полукеталь
Семикарбазон

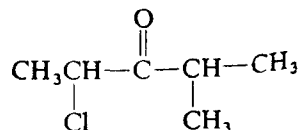
ВОПРОСЫ ДЛЯ РАЗВИТИЯ НАВЫКОВ

1. Назовите соединения:

а)

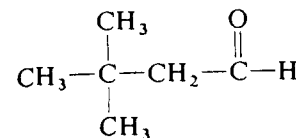


б)*

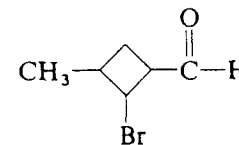


в) CH_3CHO

д)

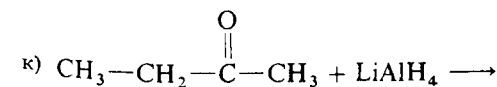
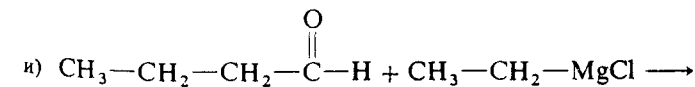
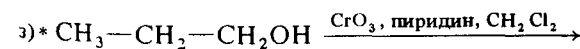
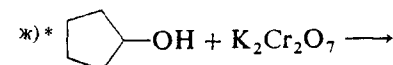
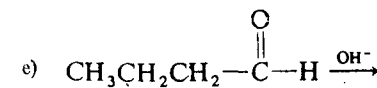
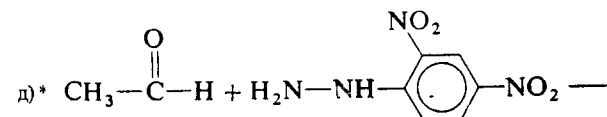
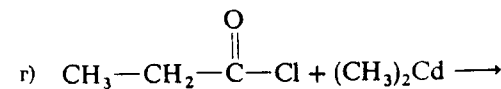
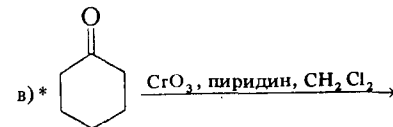
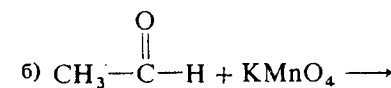
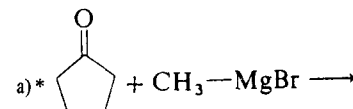


е)*



2. Изобразите структурные формулы следующих соединений: а) коричный альдегид; б) * 3,3-диметилциклогексанкарбальдегид; в) 2,2-дихлорпентаналь; г) * 4-этилциклогексанон; д) камфора; е) * дибутилкетон; ж) 3-гексанон.

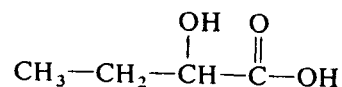
3. Завершите уравнение реакций:



4*. Оксим неизвестного карбонильного соединения имеет температуру плавления $54-56^\circ\text{C}$, а 2,4-динитрофенилгидразон – $124-125^\circ\text{C}$. С помощью приведенных на стр. 225 данных определите, какое соединение было взято.

5*. Как получить циклогексанон из циклогексана и любых неорганических веществ?

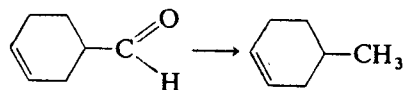
6. Как из 1-пропанола и неорганических веществ получить изображенное ниже соединение?



7*. Как из пропилового спирта, бромэтана и неорганических веществ получить диэтилкетон?

8. Для чего используются следующие процессы: а) образование 2,4-ДНФГ; б) защита карбонильной группы путем образования кетала; в) альдольная конденсация; г) использование оксида хрома (VI) в присутствии пиридина и использование перманганата калия для окисления 1-бутанола?

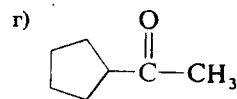
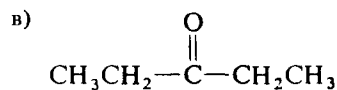
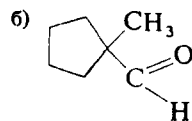
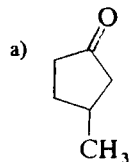
9. Почему для показанного ниже превращения следует предпочесть восстановление по Вольфу – Кижнеру, а не по Клеменсену?



10*. Какова общая эмпирическая формула ациклических альдегидов? Чем отличается эмпирическая формула кетонов от формулы альдегидов?

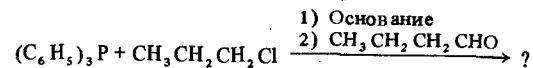
11. Каков механизм реакции в вопросе 3, е)? Запишите стадии этой реакции. Изобразите резонансные структуры аниона, который образуется при отрыве протона в α -положении альдегида.

12. Какие из соединений а) – г) дадут желтый осадок при обработке избытком иода в щелочной среде?

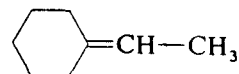


Какие из этих соединений образуют карбоновые кислоты при окислении перманганатом калия?

13. Что образуется в результате следующих реакций?



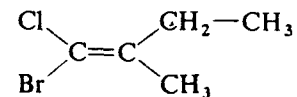
14*. Как можно получить по реакции Виттига показанный ниже алкен?



Что получится а) при гидрировании этого алкена водородом на платиновом катализаторе; б) при озонлизе?

ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОВТОРЕНИЯ

15. Назовите соединение по правилам номенклатуры IUPAC:

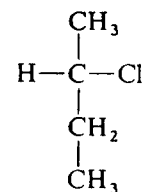


16*. Что получится при взаимодействии метилциклогексана с бромом на свету?

17. Запишите в общем виде реакцию синтеза простых эфиров по Вильямсону.

18*. С помощью какого реагента можно превратить циклогексен в *цис*-1,2-циклогександиол?

19. Обозначьте конфигурацию хирального центра:



Глава 9

АРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

ЦЕЛИ ИЗУЧЕНИЯ

1. Научиться составлять названия ароматических соединений, особенно замещенных бензолов.

2. Познакомиться с концепцией ароматичности и научиться определять, является ли соединение ароматическим.

3. Изучить способы получения и реакции бензола и его производных.

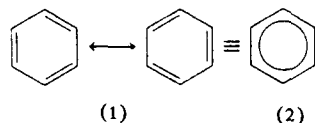
4. Познакомиться с некоторыми имеющими практическое значение ароматическими соединениями и методами их синтеза.

В гл. 6 уже шла речь о двух классах непредельных углеводородов – алкенах и алкинах. Теперь мы обратимся к изучению еще одного, весьма специфического класса непредельных веществ – ароматических соединений.

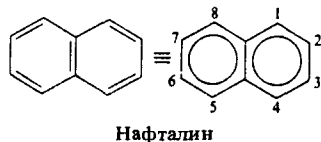
Ароматические соединения имеют циклическую структуру и чередующиеся двойные и простые связи в цикле. Поскольку большинство из них является производными бензола, основное внимание будет уделено именно этому веществу, хотя мы коснемся и других, более сложных ароматических соединений. Необходимо подчеркнуть, что термин ароматичность не имеет никакого отношения к запаху веществ.

СТРУКТУРНЫЕ ФОРМУЛЫ АРОМАТИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Для изображения бензола обычно используют один из двух вариантов (1) или (2):



В молекуле бензола имеется шесть π -электронов, что эквивалентно трем двойным связям. Однако из-за делокализации этих электронов (см. ниже) структуры (1) не совсем точно описывают строение бензола. Делокализованные электроны символизирует кольцо внутри бензольного цикла (2). В случае бензола это кольцо изображает шесть π -электронов, равномерно распределенных по шести связям цикла. В формулах более сложных ароматических соединений, содержащих несколько циклов, таких, как нафталин, кольцо означает просто делокализованные электроны, число которых может быть не равно шести. В нафталине каждый цикл имеет шесть π -электронов, но одна пара электронов общая для двух циклов и общее число π -электронов равно десяти:

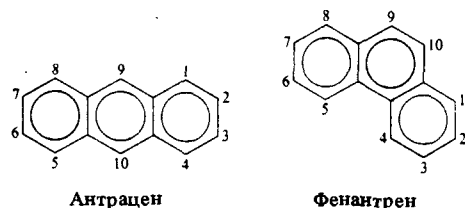


В этой книге мы будем обычно использовать второй способ изображения ароматических соединений.

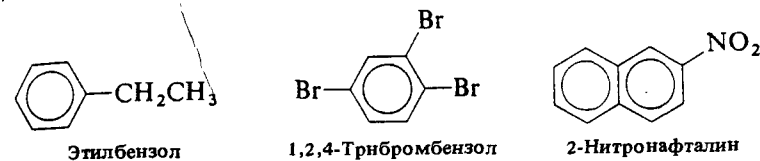
В настоящей книге ароматические соединения, как правило, изображаются с помощью многоугольников с кольцами внутри. Кольцо символизирует группу (чаще всего шесть) делокализованных по циклу π -электронов.

НОМЕНКЛАТУРА АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

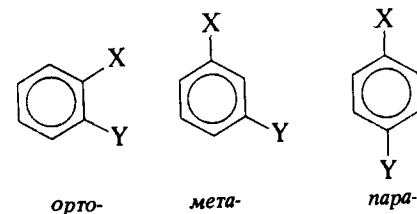
В дополнение к бензолу и нафталину, формулы которых уже были представлены, познакомим читателя с еще двумя важными ароматическими углеводородами. Ниже показаны их формулы и нумерация атомов:



В соответствии с номенклатурой IUPAC названия и положения заместителей показываются, как и для других циклических соединений. Полициклические ароматические соединения имеют фиксированную нумерацию атомов углерода, которая показана выше. Для иллюстрации приведем несколько примеров названий ароматических веществ:



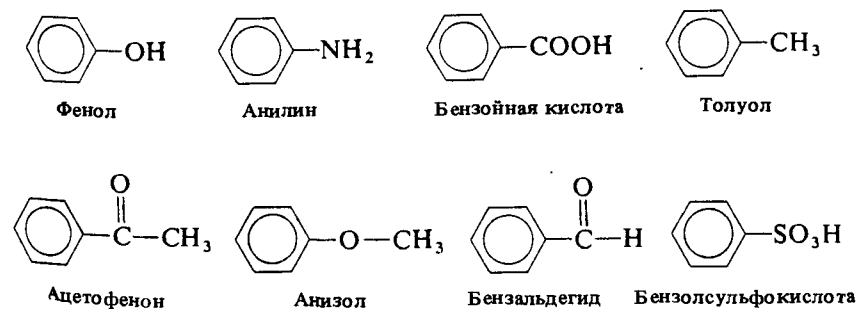
Для дизамещенных бензолов (и только для них) применяются приставки *орто*- (*o*-), *мета*- (*m*-) и *пара*- (*p*-), которые показывают взаимное положение двух заместителей в бензольном кольце.

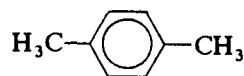


Например:

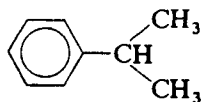


Многие монозамещенные бензолы имеют употребительные тривиальные названия:

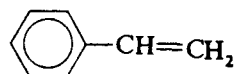




p-Ксилол
(1,4-диметилбензол)

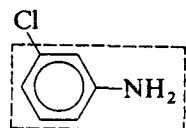


Кумол
(изопропилбензол)

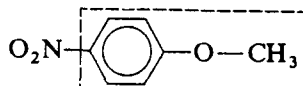


Стирол
(винилбензол)

Названия этих веществ используются как основа при составлении названий более сложных соединений:

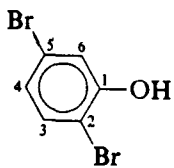


3-Хлоранилин

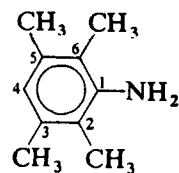


p-Нитроанизол

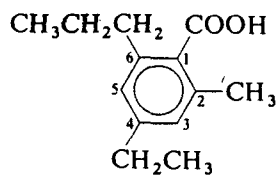
Приведем еще несколько примеров, иллюстрирующих правила номенклатуры IUPAC для ароматических соединений:



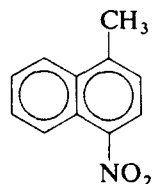
2,5-Дибромфенол



2,3,5,6-Тетраметиланилин



2-Метил-6-пропил-4-этил-бензойная кислота

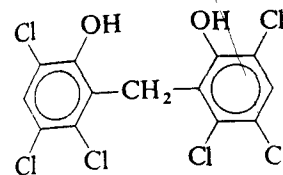


1-Метил-4-нитронафталин

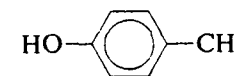
В соответствии с правилами номенклатуры IUPAC названия ароматических соединений состоят из названия ароматической циклической системы и предшествующих ей локантов и названий заместителей. Некоторые производные бензола имеют тривиальные названия, которые необходимо запомнить. Эти названия используются как основа при составлении названий более сложных веществ. Для обозначения расположения заместителей в дизамещенных бензолах применяются приставки *орто*-, *мета*- и *пара*-.

ПРИМЕНЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ И В БЫТУ

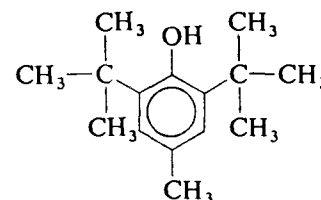
Огромное количество практически важных веществ содержит в своих молекулах ароматические структуры. Перечислять их все нет никакой возможности. Приведем лишь несколько примеров:



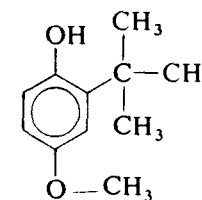
Гексахлорофен
(применяется для дезинфекции)



p-Крезол (креозот, раньше применялся для пропитки изделий из дерева, в настоящее время его применение в США запрещено из-за вредного воздействия *p*-крезола на окружающую среду)

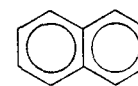


Бутилированный гидрокситолуол

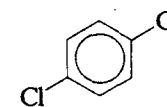


Бутилированный гидроксанизол

Эти вещества применяются как антиоксиданты в пищевой промышленности.



Нафталин



p-Дихлорбензол

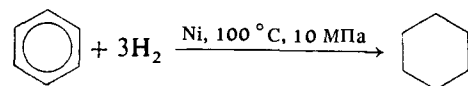
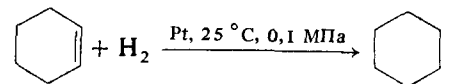
Применяются для борьбы с молью.

АРОМАТИЧНОСТЬ

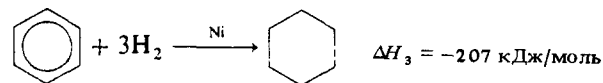
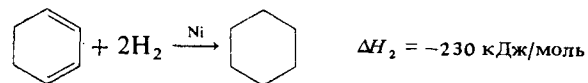
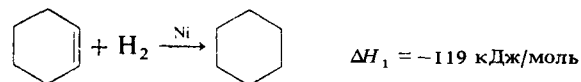
Бензол, который мы уже классифицировали как ароматическое соединение, обладает специфическими свойствами, характерными и для других ароматических веществ. Ароматичность сообщает молекулам этих соединений *необычную стабильность*. В связи с этим нам необходимо рассмотреть понятие *ароматичности* более подробно как со структурной точки зрения, так и с точки зрения влияния на химические свойства.

Например, бензол, в сравнении с алкенами, — весьма инертное вещество. В гл. 3 говорилось о том, что алкены легко реагируют с водородом

на платиновом катализаторе, образуя алканы, а в гл. 6 было представлено множество других реакций алкенов. Бензол, напротив, *инертен* по отношению к большинству веществ, реагирующих с алкенами. Бензол, если и вступает в реакцию, то в гораздо более жестких условиях, чем алкены. Одним из примеров, иллюстрирующих различие в реакционной способности бензола и алкенов, является реакция гидрирования. Циклогексен легко реагирует с водородом в присутствии катализатора, тогда как бензол присоединяет водород лишь при высоких температуре и давлении:



Изменение энтальпии ΔH в ходе какой-либо реакции может иногда служить мерой стабильности того или иного вещества. Сравним энтальпии гидрирования трех циклических алкенов. Если несколько веществ дают один и тот же продукт гидрирования, то количество выделяющейся при этом теплоты является мерой различия внутренней энергии исходных веществ:



Можно ожидать, что при взаимодействии двух молей водорода с двумя двойными связями будет выделяться вдвое больше теплоты, чем при реакции одного моля водорода с одной двойной связью. Аналогично, в третьей реакции должно выделяться втрое больше теплоты. На схеме 9-1 показаны ожидаемые теплоты гидрирования циклогексена, 1,3-циклогексадиена и бензола в сравнении с экспериментально найденными.

Поскольку во всех трех реакциях образуется одно и то же вещество, разница тепловых эффектов реакций соответствует разнице энергий реагентов. Здесь можно для наглядности провести аналогию с ситуацией, когда несколько человек прыгают с парашютами с самолетов, летящих на разной высоте, и приземляются в одном месте. Расстояние, которое каждый из них пролетел с парашютом, является мерой высоты,

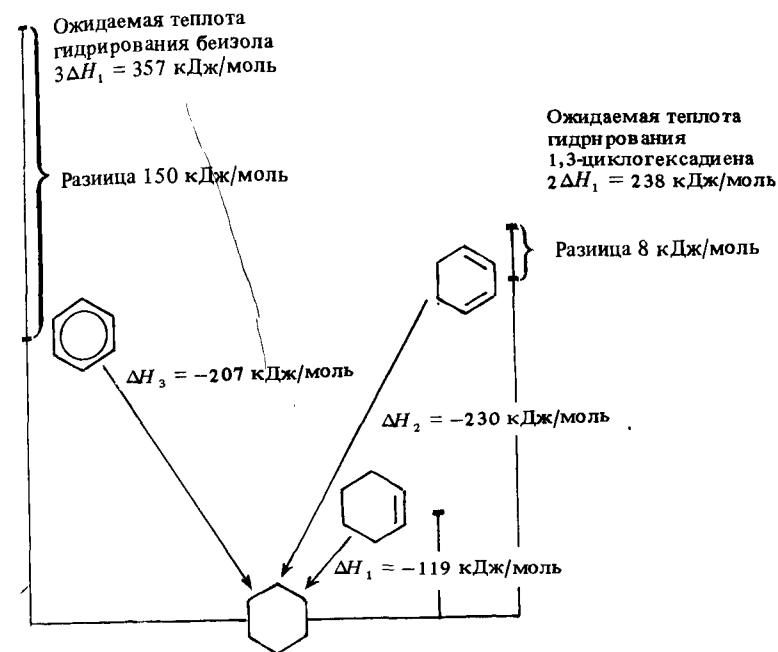


Схема 9-1. Ожидаемые и экспериментально найденные теплоты гидрирования циклических ненасыщенных углеводородов

с которой совершен прыжок, так как точка приземления общая для всех парашютистов. На схеме показаны значения ΔH_1 , ΔH_2 и ΔH_3 для трех обсуждаемых реакций, а также ожидаемые значения ΔH этих реакций, кратные ΔH_1 . Величина ΔH_2 близка к ожидаемой, но энтальпия гидрирования бензола на 150 кДж/моль отличается от ожидаемой. Таким образом, бензол на 150 кДж/моль стабильнее, чем он был бы, если бы три двойные связи в кольце были локализованы. Эта разница в 150 кДж/моль называется *энергией резонанса*.

Эта необычная стабильность бензола объясняется тем, что π -электроны в бензольном кольце полностью делокализованы, т. е. в молекуле бензола отсутствуют чередующиеся двойные и простые связи. Электроны равномерно распределены по кольцу, образуя два облака электронной плотности, имеющие форму бублика (см. рис. 2-2).

Именно делокализация электронов является причиной того, что бензол чаще изображают в виде шестиугольника с кольцом внутри, а не с чередующимися двойными и простыми связями, о чем уже говорилось в начале главы.

Химики установили, что и некоторые другие частицы, например, циклические катионы или анионы, также могут быть ароматическими. В этом случае они имеют повышенную стабильность, и некоторые заряженные ароматические частицы выделены в виде солей.




Таблица 9-1. Условия ароматичности

Условие	Каким образом условие выполняется
1. Соединение должно быть циклическим	Атомы углерода (или кислорода, азота, серы) должны образовывать цикл
2. Молекула соединения должна быть плоской	Все циклы от трех- до семичленных, удовлетворяющие остальным условиям, являются плоскими
3. На каждом атоме цикла должна быть <i>p</i> -орбиталь	Каждый атом цикла должен быть либо связанным двойной связью, либо иметь неподеленную пару электронов, либо иметь неспаренный электрон, либо нести положительный или отрицательный заряд
4. В молекуле должно быть $4n + 2\pi$ -электронов. Если $n = 0$, то $4n + 2 = 2$	Число π -электронов можно сосчитать исходя из следующего: Двойная связь C=C содержит 2π -электрона
1	Атом Z: * 2
2	C· 1
3	C ⁺ 0
	C ⁻ 2

* Символом Z обозначен гетероатом, такой, как N или O, имеющий неподеленную электронную пару. — Прим. авт.

Каким же образом можно предсказать является ли соединение ароматическим? Ароматическими, т. е. имеющими систему делокализованных π -электронов, являются соединения, удовлетворяющие следующим четырем условиям (они сведены также в табл. 9-1). Чтобы иметь ароматический характер, соединение должно быть циклическим, его молекула должна быть плоской, иметь замкнутое облако π -электронов и число π -электронов должно быть равно 2, или 6, или 10, или 14 и т. д. Послед-

Таблица 9-2. Примеры определения ароматичности

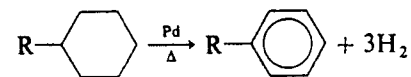
Соединение	Выполнение условий ароматичности
	<ol style="list-style-type: none"> 1. Соединение циклическое 2. Молекула плоская 3. Один из атомов имеет sp^3-гибридизацию, поэтому замкнутая π-электронная система образоваться не может 4. Число π-электронов равно 4 ($2 + 2$) <p>Это не ароматическое соединение</p>
	<ol style="list-style-type: none"> 1. Соединение циклическое 2. Молекула плоская 3. Имеется <i>p</i>-орбиталь на каждом атоме цикла 4. Число электронов равно 4 ($2 + 2$) <p>Это не ароматическое соединение</p>
	<ol style="list-style-type: none"> 1. Соединение циклическое 2. Молекула плоская 3. Имеется <i>p</i>-орбиталь на каждом атоме цикла 4. Число π-электронов равно 2 ($2 + 0$) <p>Это ароматическое соединение</p>

нее условие называется *правилом Хюккеля* *. Примеры определения ароматичности приведены в табл. 9-2.

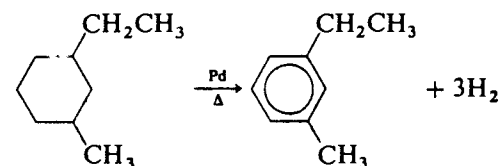
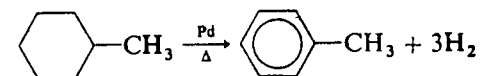
Циклическое соединение является ароматическим (т. е. особенно стабильно и имеет облако делокализованных π -электронов), если оно удовлетворяет четырем условиям. Наиболее часто встречающимися ароматическими соединениями являются бензол, нафталин, другие углеводороды и их производные. Некоторые заряженные частицы также имеют ароматический характер и поэтому весьма стабильны.

ПОЛУЧЕНИЕ АЛКИЛБЕНЗОЛОВ

Существует очень немного способов создания ароматических колец. Мы ограничимся рассмотрением реакции синтеза алкилбензолов из алкилциклогексанов. Циклогексан и его замещенные можно превратить в их ароматические аналоги с помощью каталитического дегидрирования в жестких условиях:



Например:

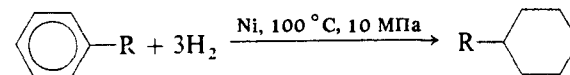


РЕАКЦИИ БЕНЗОЛА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

Гидрирование

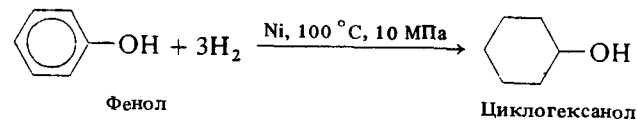
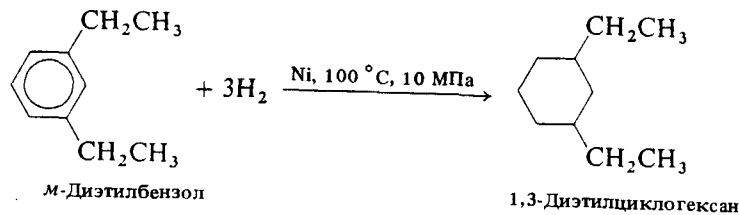
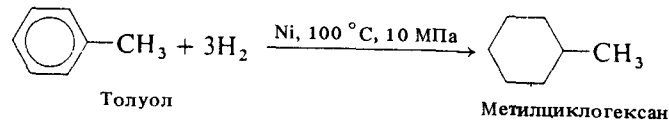
Уже говорилось, что бензол является весьма стабильным соединением благодаря наличию в его молекулах делокализованных π -электронов. Бензол не вступает во многие реакции, характерные для алкенов, а если и вступает, то только в очень жестких условиях.

Бензол и его производные можно гидрировать. При этом образуется циклогексан или замещенные циклогексаны:



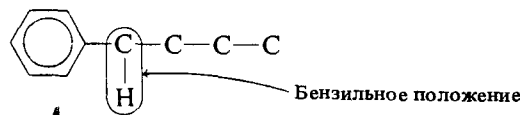
* Правилом Хюккеля обычно называют совокупность всех четырех условий. — Прим. пер.

Эта реакция обратна только что рассмотренной в предыдущем разделе. При температуре 100 °С и давлении 10 МПа реакция протекает за несколько часов. Ее проводят в специальном толстостенном стальном сосуде, рассчитанном на высокое давление и снабженном линией подвода газообразного водорода, устройством для перемешивания реакционной смеси, нагревателем и манометром. Приведем несколько примеров гидрирования ароматических соединений:

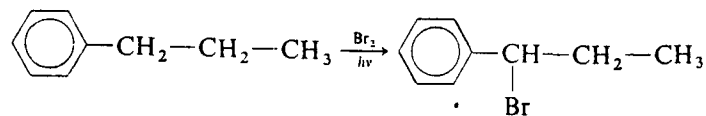


Галогенирование боковой цепи

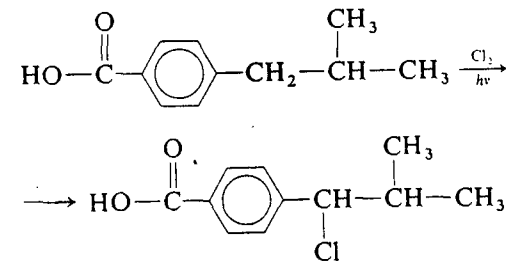
В условиях свободнорадикального замещения алкилбензолы легко вступают в реакцию. Замещение происходит при углеродном атоме, непосредственно соединенном с ароматическим кольцом. Замещается преимущественно так называемый *бензильный** атом водорода, который является наиболее реакционноспособным. Его реакционная способность даже выше, чем у третичного атома водорода.



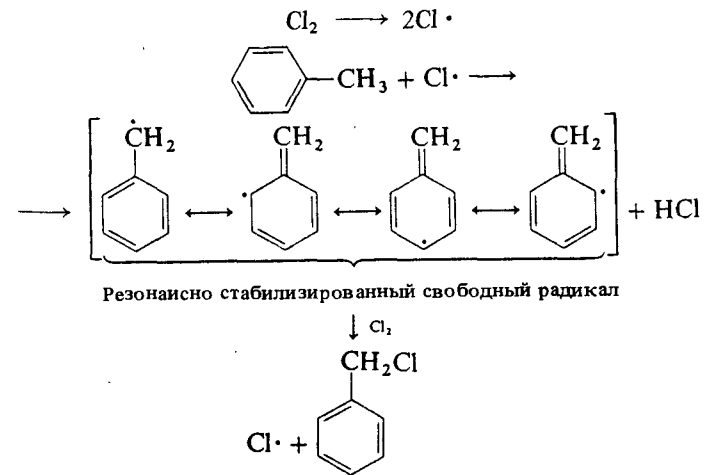
Примеры:



* Радикал $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\cdot$ носит название бензил. — Прим. пер.

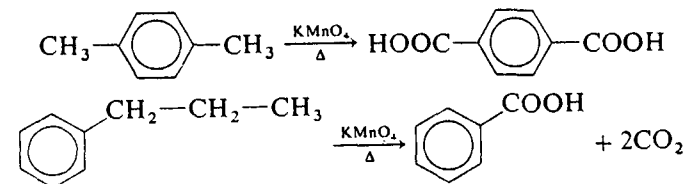


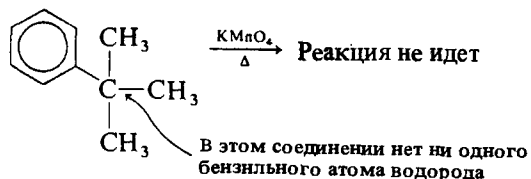
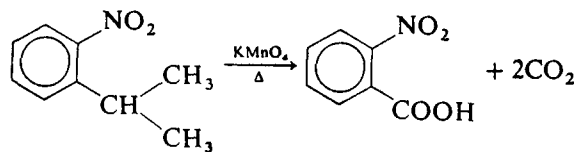
Причиной того, что свободнорадикальное замещение направляется в бензильное положение, является *резонансная стабилизация* промежуточно возникающего бензильного свободного радикала. В этом случае в делокализации неспаренного электрона принимает участие ароматическое кольцо. Благодаря делокализации значительно повышается устойчивость свободного радикала. В гл. 3 механизм свободнорадикального галогенирования уже рассматривался. Напомним его еще раз на примере хлорирования толуола:



Окисление боковой цепи

Если алкильная группа, присоединенная к ароматическому кольцу, имеет хотя бы один бензильный атом водорода, то такой сильный окислитель, как перманганат калия, превращает боковую цепь любой длины в карбоксильную группу. Например:



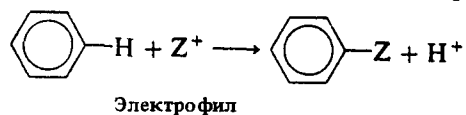


Эта реакция позволяет в ходе синтеза легко создавать карбоксильную группу.

Бензол и его производные могут быть превращены гидрированием в соответствующие циклогексаны. Боковая цепь алкилбензолов может быть окислена до карбоксильной группы или подвергнута селективному галогенированию в бензильное положение.

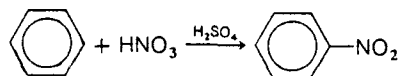
АРОМАТИЧЕСКОЕ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ

Наиболее широко применяемой реакцией бензола является реакция замещения одного или нескольких атомов водорода на какую-либо электрофильную группу. Многие важные вещества синтезируют именно таким способом. Выбор функциональных групп, которые таким образом можно вводить в ароматические соединения, весьма широк, а кроме того, некоторые из этих групп можно трансформировать в другие группы уже после введения в бензольное кольцо. Общее уравнение реакции таково:

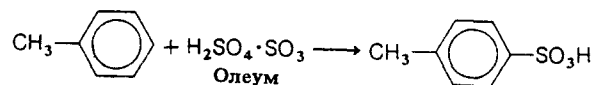


Ниже приведены пять наиболее употребительных реакций этого типа и примеры их использования.

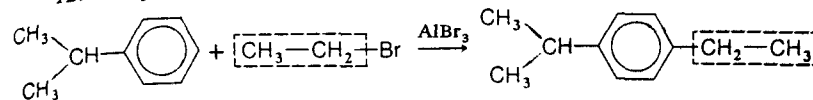
Нитрование:



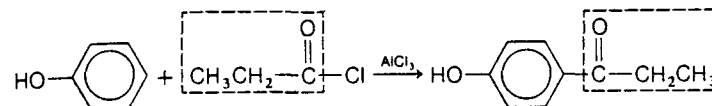
Сульфирование:



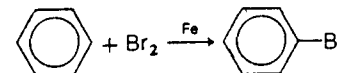
Алкилирование по Фриделю – Крафтсу:



Ацилирование по Фриделю – Крафтсу:

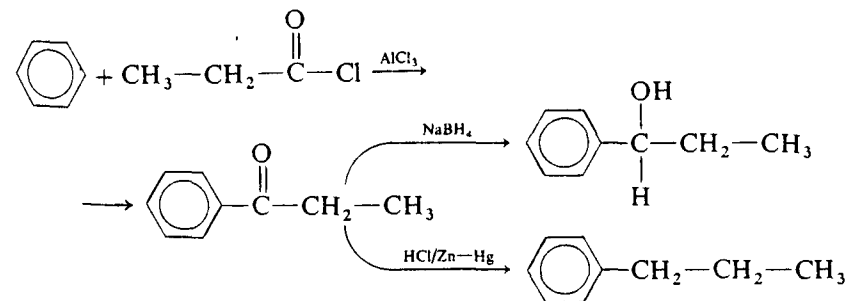
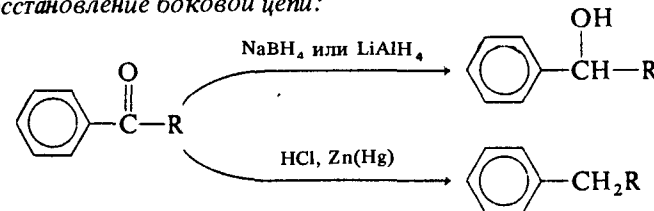


Галогенирование (только хлорирование и бромирование):

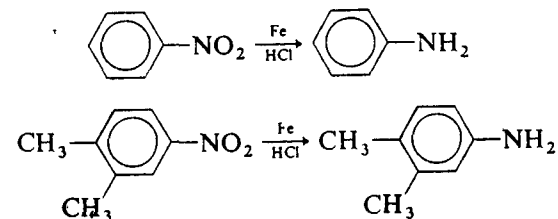


Для дальнейшей трансформации соединений, полученных в результате ароматического электрофильного замещения, часто используются следующие реакции.

Восстановление боковой цепи:

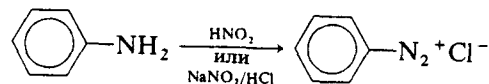


Восстановление нитрогруппы:



Диазотирование и дальнейшие превращения

Анилин и его замещенные можно превращать в весьма реакционно-способные соединения, носящие название *дiazониевых солей*:



Диазониевые соли служат исходными веществами для синтеза самых разнообразных ароматических соединений (схема 9-1). Во многих случаях метод синтеза через диазониевые соли является единственным путем введения какой-либо функциональной группы в ароматическое соединение.

Замена диазониевой группы на атомы хлора и брома, а также на цианогруппу достигается взаимодействием солей диазония с солями меди(I). Атомы иода и фтора не могут быть введены в ароматическое кольцо прямым галогенированием. Ароматические иодиды и фториды получают, обрабатывая соли диазония соответственно иодидом калия и бромфтористоводородной кислотой.

Ароматические карбоновые кислоты можно получить либо гидролизом нитрильной группы, либо действием диоксида углерода на реактив Гриньяра (подробнее об этой реакции речь пойдет в гл. 12). Фенолы в лаборатории чаще всего получают гидролизом диазониевых солей.

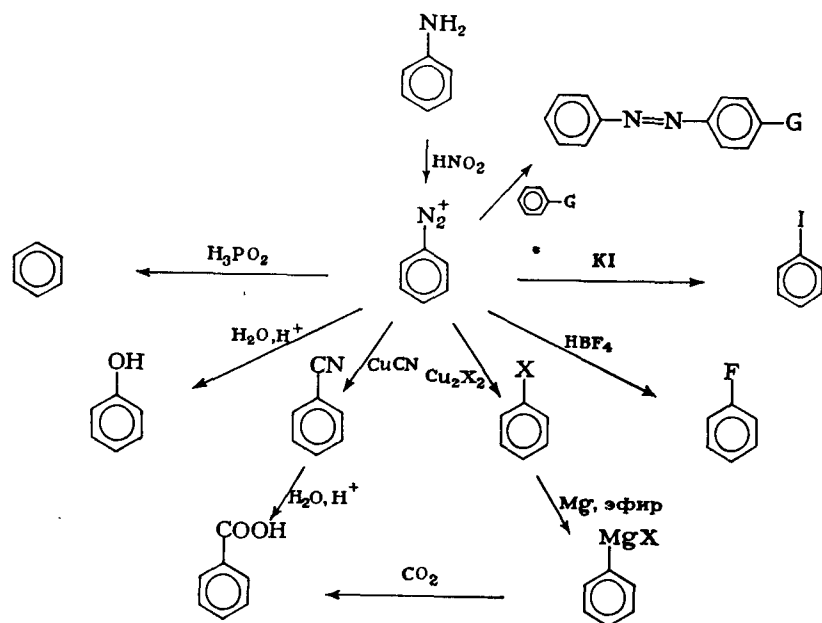
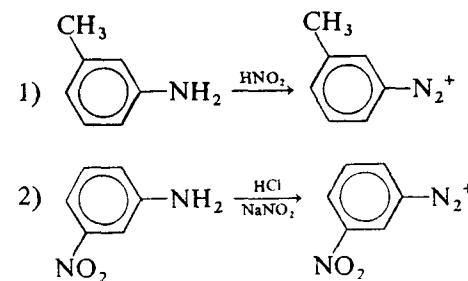


Схема 9-2. Реакции диазониевых солей

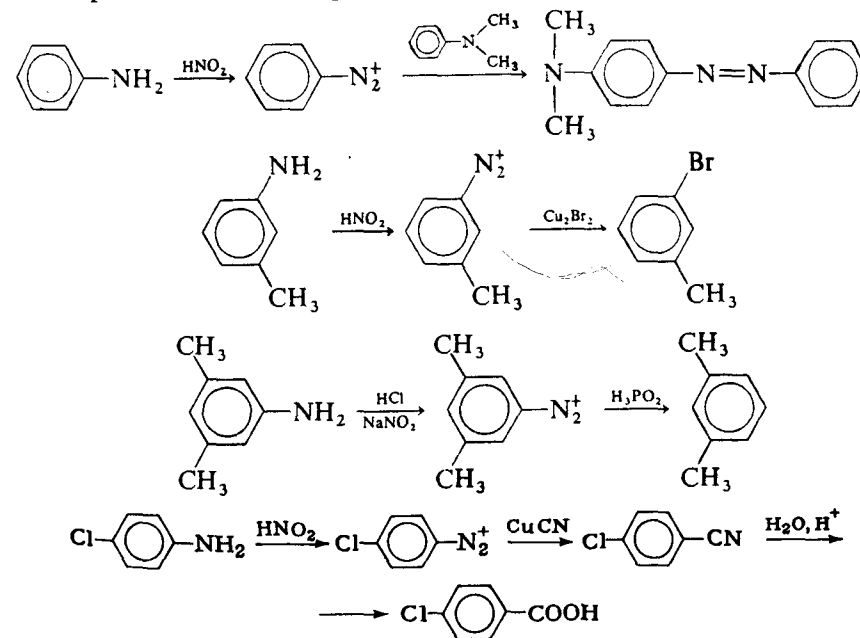
Диазониевая группа (а значит, также аминогруппа и нитрогруппа) может быть удалена (т. е. заменена атомом водорода) при действии на диазониевые соли фосфорноватистой кислоты H_3PO_2 .

И наконец, взаимодействие диазониевых солей с активированными ароматическими соединениями приводит к образованию азокрасителей. Красители могут быть самого разного цвета в зависимости от природы заместителей в обоих ароматических кольцах.

Азотистая кислота, которая используется для получения солей диазония, является малостабильным веществом и готовится *in situ* (т. е. прямо в реакционном сосуде) из нитрита натрия NaNO_2 и соляной кислоты. На схеме реакции обработки азотистой кислотой можно показывать одним из двух способов, которые применены ниже:

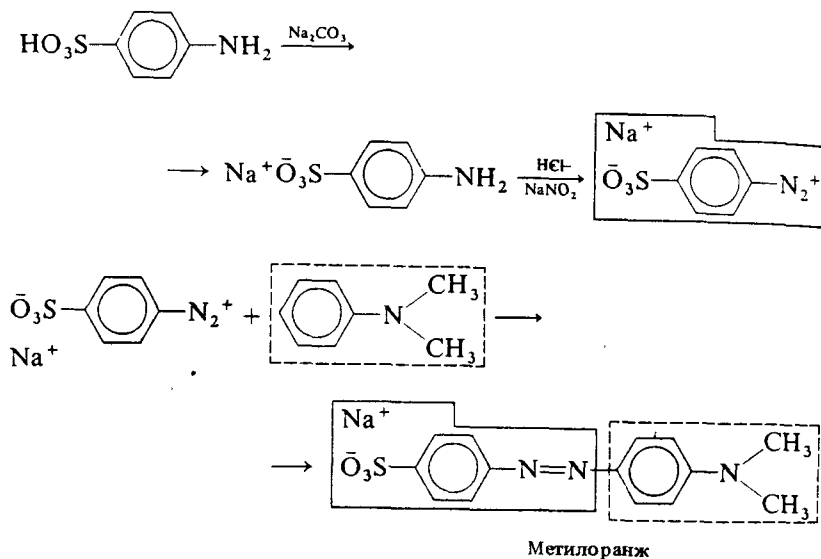


Приведем несколько примеров реакций диазониевых солей:

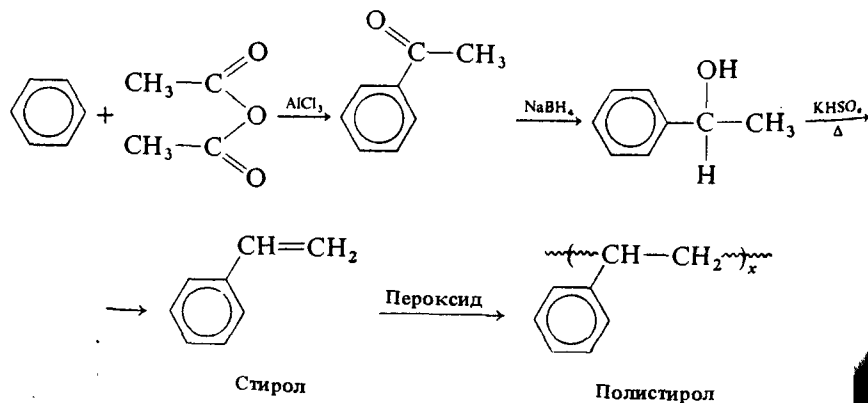


Получение практически важных веществ с помощью реакций электрофильного замещения

Красители. Ниже показан синтез метилоранжа. Если взять исходные соединения с другими заместителями в ароматических кольцах, то цвет красителя будет другим.



Полимеры. Полистирол получают полимеризацией стирола (см. гл. 6), который, в свою очередь, можно синтезировать следующим образом. Бензол ацилируют по Фриделю – Крафтсу, используя уксусный ангидрид вместо ацetylхлорида, полученный кетон восстанавливают до спирта, который затем дегидратируют, применяя гидросульфат калия в качестве кислого катализатора:



Лекарственные препараты. В синтезе сульфаниламида (стрептоцида) первые две стадии представляют собой реакции, с которыми мы уже встречались. Третья стадия – защита аминогруппы. Это необходимо, чтобы предотвратить взаимодействие хлорсульфоновой кислоты с аминогруппой. После того как группа $-\text{SO}_2\text{Cl}$ прореагирует с аммиаком, защитная группа может быть снята.

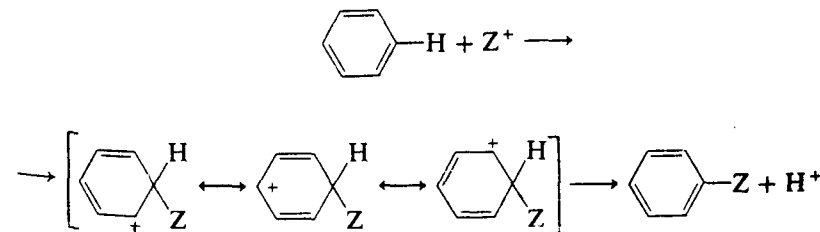


Стрептоцид был одним из первых противомикробных препаратов группы сульфаниамидов. Применяется он и сейчас.

Реакции электрофильного замещения позволяют вводить в ароматическое кольцо множество различных групп. Многие из этих групп могут быть затем трансформированы в ходе синтеза.

Механизм ароматического электрофильного замещения

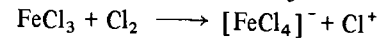
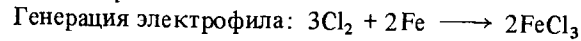
Установлено, что электрофильное замещение в ароматических соединениях протекает в две стадии. Сначала электрофил Z^+ (который можно генерировать различными методами) присоединяется к бензольному кольцу. При этом образуется *резонансно стабилизированный карбокатион* (ниже в скобках). Затем этот катион теряет протон H^+ и превращается в ароматическое соединение.



Здесь для наглядности формулы ароматических соединений показаны с двойными связями. Но Вы, конечно, помните, что на самом деле существует облако делокализованных электронов.

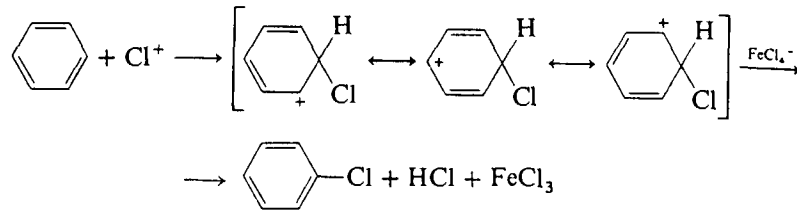
Ниже приведены механизмы двух реакций, включая стадию генерации электрофила.

Галогенирование



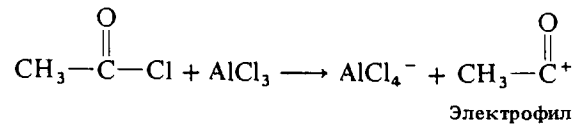
Электрофил

Замещение:



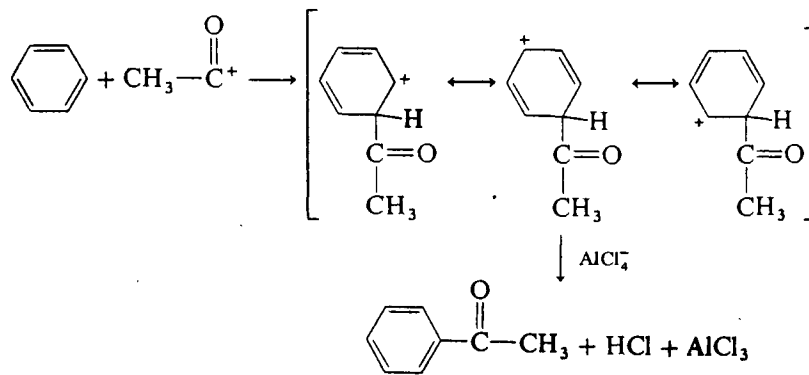
Ацилирование по Фриделю – Крафтсу

Генерирование электрофила:



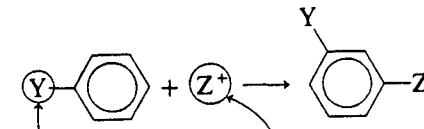
Электрофил

Замещение:



Влияние заместителей

Когда замещенный бензол реагирует с каким-либо электрофилом, строение уже имеющегося в бензольном кольце заместителя оказывает существенное влияние на ориентацию замещения и на его скорость.



Группа Y определяет, в каком положении кольца окажется группа Z и с какой скоростью пойдет процесс

Группа Z – новая группа, вступающая в бензольное кольцо

По своему влиянию на скорость и ориентацию электрофильного замещения все возможные заместители можно разделить на три группы.

1. *Активирующие орто-, пара-ориентанты.* При наличии заместителя этой группы в ароматическом соединении оно реагирует быстрее, чем незамещенный бензол, а электрофил направляется в *орто-* и *пара-*положения к заместителю и образуется смесь *орто-* и *пара-*дизамещенных бензолов. К этой группе относятся следующие заместители:

$-\ddot{\text{N}}\text{H}_2$, $-\ddot{\text{O}}\text{H}$ – сильно ускоряют реакцию,

$-\ddot{\text{O}}\text{--}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C--R}$, $-\ddot{\text{N}}\text{H--}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C--R}$ – умеренно ускоряют реакцию,

$-\text{R}$, – относительно слабо ускоряют реакцию.

2. *Деактивирующие мета-ориентанты.* Эти заместители замедляют реакцию по сравнению с бензолом и направляют электрофил в *мета-*положение. К этой группе относятся:

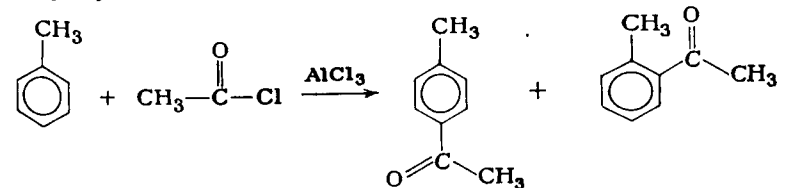
$-\text{NO}_2$, $-\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3$ – сильно замедляют реакцию,

$-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C--R}$, $-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C--O--R}$, $-\text{SO}_3\text{H}$ – умеренно замедляют реакцию.

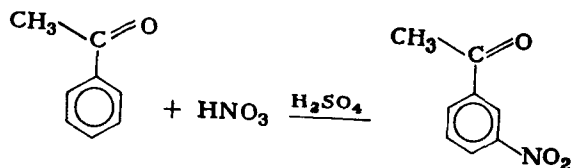
3. *Деактивирующие орто-, пара-ориентанты.* К этой группе относятся атомы галогенов.

Примеры ориентации при электрофильном замещении:

орто-, пара-ориентант



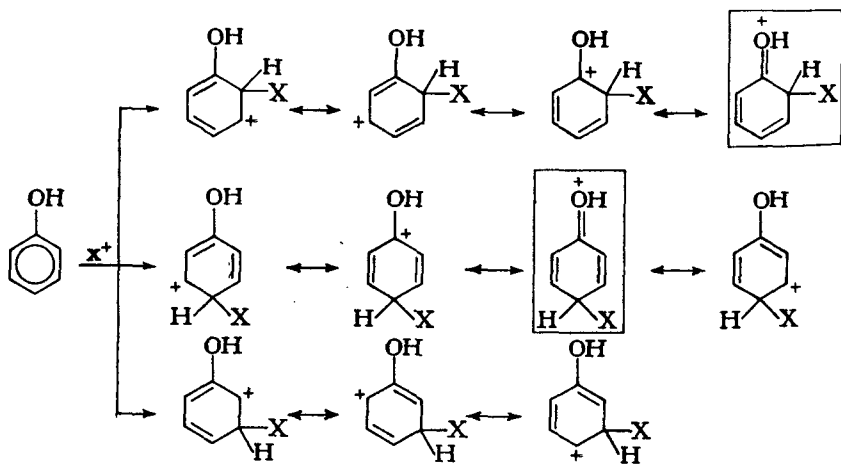
мета-ориентат



Объяснение влияния заместителей

Почему же различные заместители оказывают столь различное влияние на характер электрофильного замещения? Ответ на этот вопрос можно получить, анализируя стабильность интермедиатов, образующихся в каждом случае. Некоторые из этих промежуточных карбокатионов окажутся более стабильными, другие – менее стабильными. Напомним, что, если соединение может реагировать несколькими путями, реакция направится по тому пути, в котором образуется наиболее стабильный интермедиат.

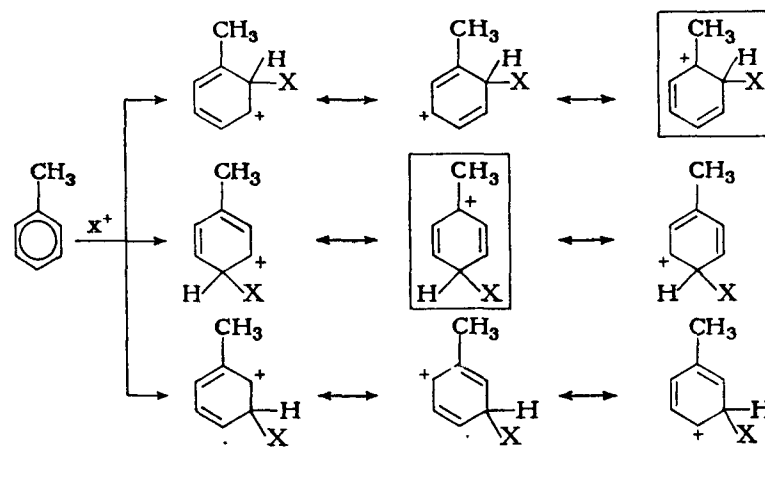
Ниже показаны резонансные структуры промежуточных частиц, образующихся при электрофильной атаке катиона Z^+ в *орто*-, *мета*- и *пара*-положения фенола, имеющего мощный активирующий заместитель – *орто*-, *пара*-ориентант, толуола, имеющего заместитель с такими же, но гораздо слабее выраженными свойствами, и нитробензола, имеющаяся в котором нитрогруппа является *мета*-ориентантом и дезактивирует кольцо:



При атаке электрофила как в *орто*-, так и в *пара*-положение фенола для возникающего интермедиата можно написать больше резонансных структур, чем для интермедиата при *мета*-замещении. Причем эта „лишняя” структура (обведена в рамку) вносит особенно большой вклад

в стабилизацию катиона, так как в ней все атомы имеют октет электронов. Таким образом, при *орто*- или *пара*-ориентации атаки электрофила возникает более стабильный катион, чем при атаке в *мета*-положение, поэтому замещение идет преимущественно в *орто*- и *пара*-положения. Поскольку возникающий при таком замещении катион стабильнее, чем катион, образующийся из незамещенного бензола, фенол вступает в реакции электрофильного замещения гораздо легче, чем бензол. Обратите внимание, что все заместители, которые сильно или умеренно активируют ароматическое кольцо в реакциях электрофильного замещения, имеют связанный с кольцом атом с неподеленными электронными парами. Эти электроны могут подаваться в кольцо. При этом возникает резонансная структура с положительным зарядом на электроотрицательном атоме (кислорода или азота). Все это стабилизирует интермедиат и увеличивает скорость реакции (*резонансная активация*).

В случае толуола при замещении как в *орто*-, так и в *пара*-положение возникает более стабильный катион, чем при атаке электрофила в *мета*-положение.



В обведенных в рамку резонансных структурах положительный заряд находится на третичных углеродных атомах (третичные карбокатионы, см. гл. 5). При атаке в *мета*-положение третичного карбокатиона не возникает. Здесь опять *орто*- и *пара*-замещение идет через немного более стабильные промежуточные частицы, чем *мета*-замещение и чем замещение в самом бензоле. Поэтому замещение в толуоле направляется в *орто*- и *пара*-положения и протекает несколько быстрее, чем замещение в бензоле (активация за счет индуктивного эффекта).

Все дезактивирующие группы, включая нитрогруппу, обладают свойством оттягивать электроны из ароматического кольца. Результатом этого является дестабилизация промежуточного катиона. Особенно силь-

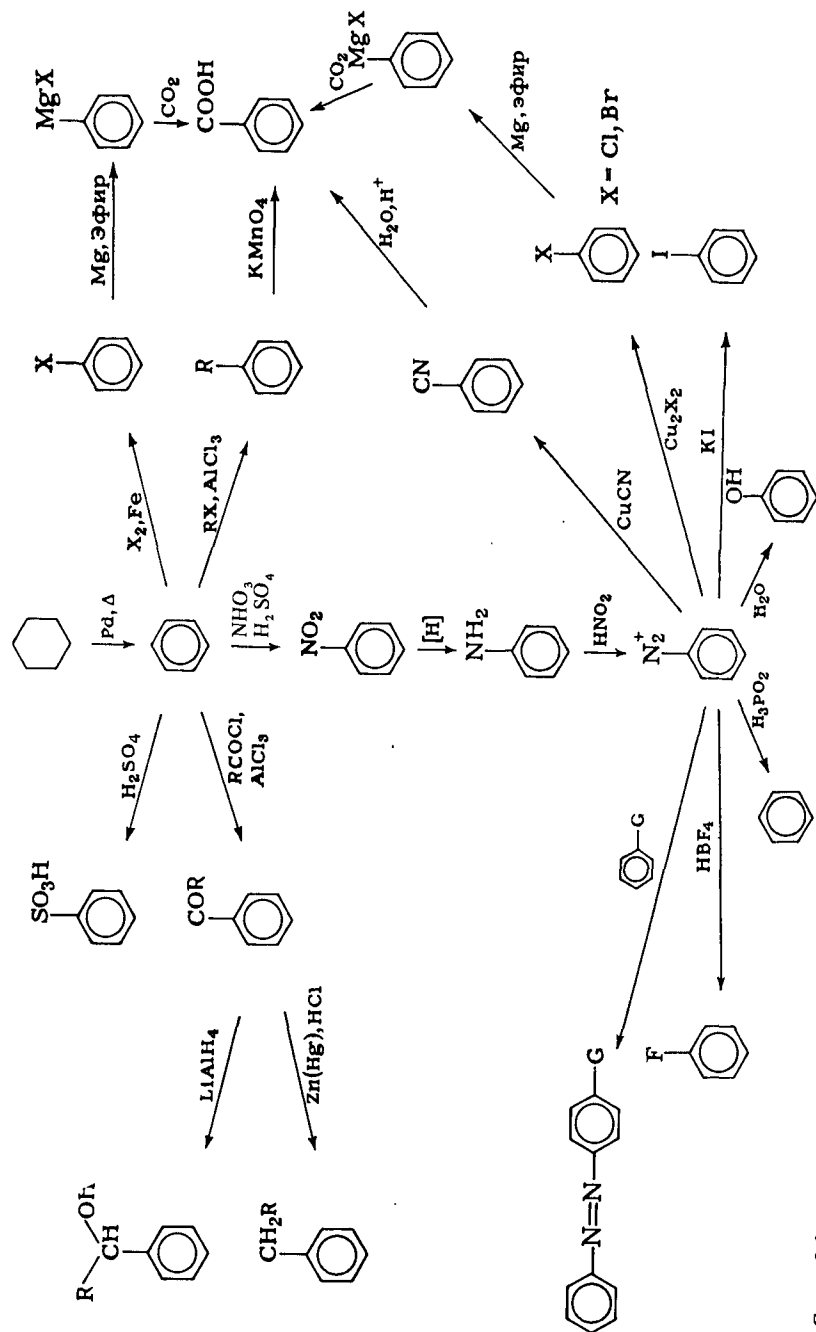
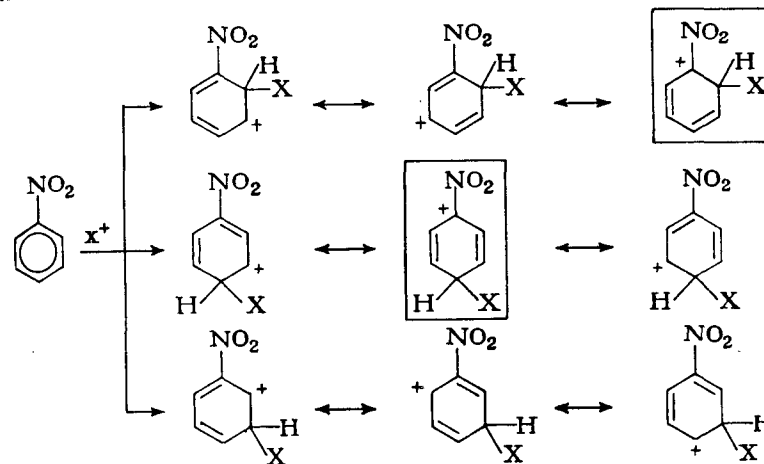


Схема 9-3. Реакции ароматических соединений

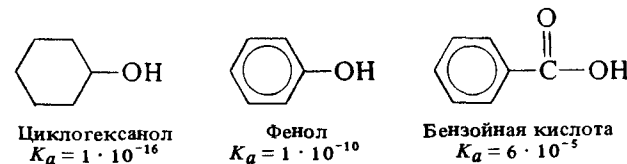
но дестабилизированы интермедиаты, возникающие при атаке в *орто*- и *пара*-положения, поскольку частичный положительный заряд находится непосредственно рядом с нитрогруппой (соответствующие резонансные структуры обведены в рамку). Поэтому *мета*-замещение предпочтительнее, чем *орто*- и *пара*-замещение. Нитробензол подвергается электрофильному замещению значительно труднее, чем бензол, поскольку плотность электронов в кольце понижена и взаимное притяжение ароматического кольца и электрофила ослаблено.



Реакции электрофильного присоединения протекают в две стадии через образование промежуточного катиона. Различные заместители в бензольном кольце по-разному влияют на скорости и ориентации замещения. Это влияние может быть объяснено с учетом стабильности образующихся в каждом случае интермедиатов.

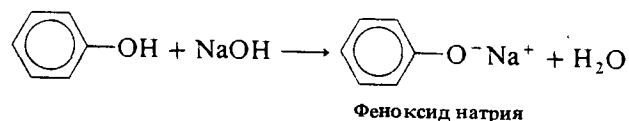
ФЕНОЛЫ

Фенолами называются соединения, в которых гидроксильная группа связана непосредственно с ароматическим кольцом:

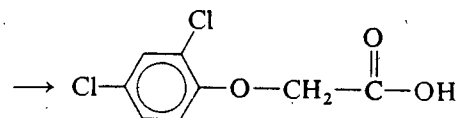
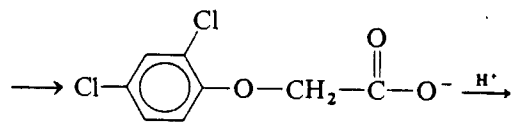
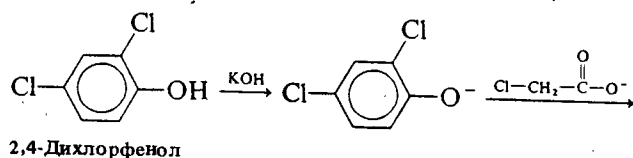
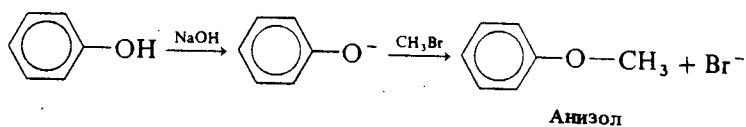


Фенолы – более сильные кислоты, чем спирты, но более слабые, чем карбоновые кислоты. Фенолы, как и спирты, вступают в реакции с раз-

рывом связи O—H, например, при образовании феноксид-ионов и эфиров. В отличие от спиртов, фенолы не подвергаются дегидратации и не окисляются до карбонильных соединений. Они ведут себя как слабые кислоты и реагируют с основаниями:

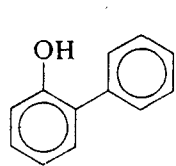


Феноксид-ион может выступать в качестве нуклеофила, реагируя с галогеналканами и образуя простые эфиры. Ниже приведены два примера таких синтезов:

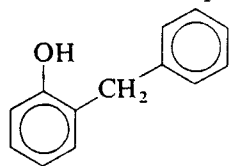


2,4-Дихлорфеноксиуксусная кислота (2,4-Д, гербицид)

Сам фенол обладает сильным бактерицидным действием даже при концентрации его в растворе менее 1%. Концентрированные растворы фенола могут вызвать сильные ожоги кожи. Фенол и некоторые замещенные фенолы используются для дезинфекции и обеззараживания:

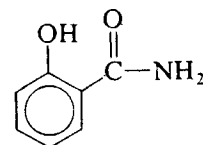


o-Фенилфенол



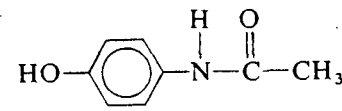
2-Бензил-4-хлорфенол

Ниже показано еще несколько фенолов, находящихся практическое применение:

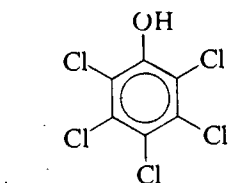


Салициламид

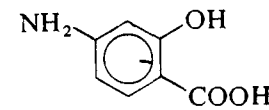
(ненаркотические анальгетики)



Парацетамол



Пентахлорофен
(предохраняет изделия из
дерева от порчи)



p-Аминосалициловая
кислота
(противомикробный пре-
парат)

СВОДКА ОСНОВНЫХ ПОЛОЖЕНИЙ ГЛ. 9

1. Ароматическую природу цикла обозначают либо с помощью чередующихся простых и двойных связей, либо с помощью кольца, изображаемого внутри многоугольника.

2. В соответствии с правилами номенклатуры IUPAC названия замещенных бензолов состоят из названия основного соединения (бензол, фенол и т. д.) и локантов и названий заместителей. Расположение заместителей в дизамещенных бензолах показывают с помощью приставок *орто*-, *мета*- и *пара*-.

3. Ароматическими являются циклические соединения, молекулы которых плоские и имеют замкнутую π -электронную систему, содержащую $4n + 2$ электронов. Ароматические соединения особенно стабильны. Теплоты их гидрирования заметно ниже ожидаемых и они гораздо менее реакционноспособны, чем алкены.

4. Алкилбензолы можно получить из алкилциклогексанов каталитическим дегидрированием.

5. Для бензола и его производных характерны следующие реакции: гидрирование ароматического кольца, окисление и галогенирование боковой цепи и электрофильное замещение, позволяющее вводить в ароматическое кольцо нитрогруппу, атомы галогена, алкильные и ацильные группы, сульфогруппу.

6. Заместители, уже имеющиеся в бензольном кольце, ускоряют или замедляют реакцию электрофильного замещения

по сравнению с бензолом. Они также определяют направление замещения.

7. Фенолы – соединения, в которых гидроксильная группа непосредственно связана с бензольным кольцом. Фенолы обладают слабокислыми свойствами. Они используются для дезинфекции и обеззараживания.

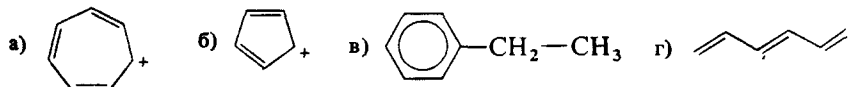
8. Многие ароматические соединения используются как лекарства, полимеры, пестициды, красители, а также в пищевой промышленности.

Ключевые слова

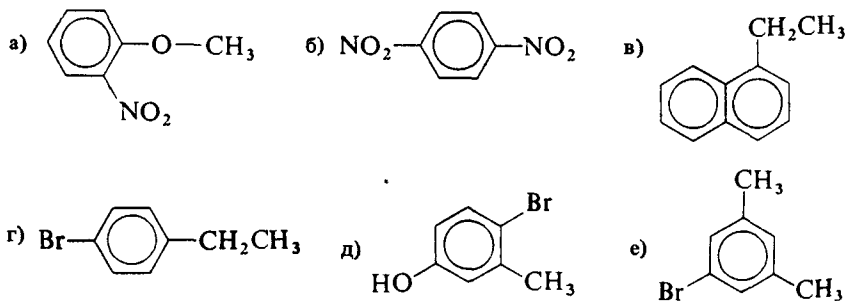
Активирующий заместитель	Нафталин
Алкилирование	Нитрование
Анилин	Правило Хюккеля
Ароматичность	Сульфирование
Ацилирование	Теплота гидрирования
Бензойная кислота	Толуол
Дезактивирующий заместитель	Фенол
Диазониевая соль	Электрофильное замещение
<i>орто</i> -, <i>мета</i> -, <i>пара</i> -Изомеры	Энергия резонанса

ВОПРОСЫ ДЛЯ РАЗВИТИЯ НАВЫКОВ

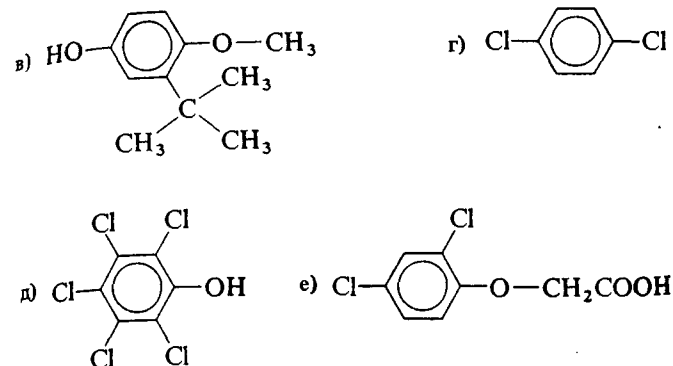
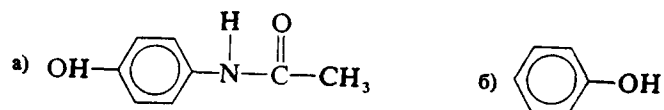
1. Какие из перечисленных соединений являются ароматическими, а какие нет? Почему?



2*. Назовите соединения

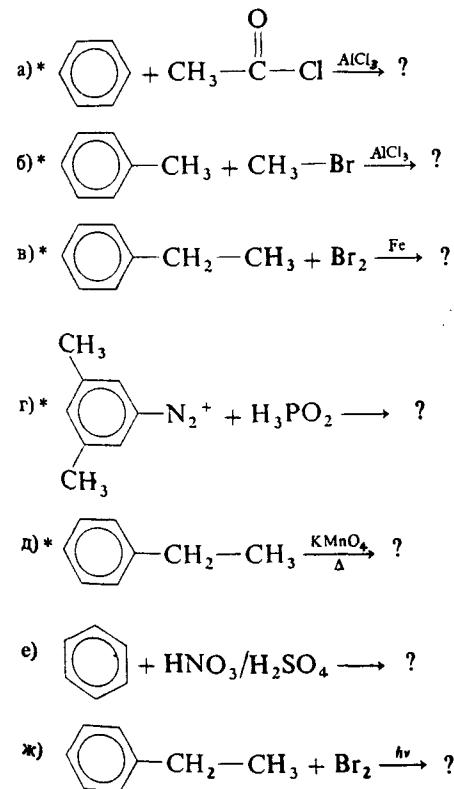


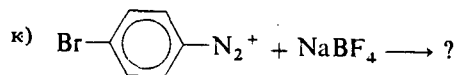
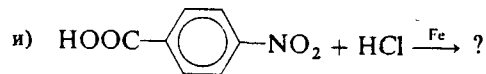
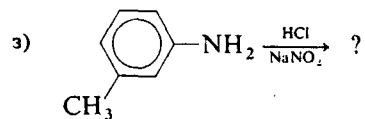
3. Назовите практически значимые вещества а) – е):



4. Изобразите структуры: а) * 2-нитро-3-циклогексилфенола; б) * *о*-хлорбензойной кислоты; в) * 2,4,6-тринитротолуола; г) * 1,3,5-триодбензола; д) * 2-метилантрацена; е) 4-бутил-2-хлортолуола; ж) *п*-метиланилина; з) анизола; и) 1-нитронафталина; к) гексахлорфенола; л) 1,2,3-тринитробензола.

5. Завершите уравнения реакций:

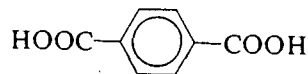




6*. Предложите способ синтеза *p*-нитротолуола из бензола.

7*. Как можно из бензола получить *m*-нитробензойную кислоту?

8. Как из толуола получить терефталевую кислоту?



9. Теплоты гидрирования 1-пентена и *транс*-2-пентена составляют соответственно 125 и 117 кДж/моль. Какое из двух соединений является более стабильным? Как это соотносится с тем, что Вы знаете о стабильности алкенов из гл. 6?

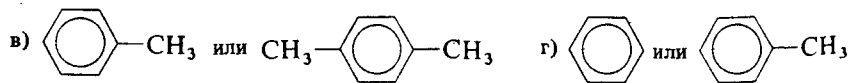
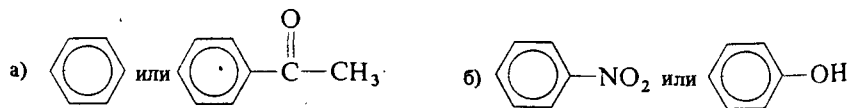
10. Определите значение следующих терминов: а) ароматичность; б) окисление боковой цепи; в) электрофильное замещение; г) бензильное положение.

11*. Основываясь только на статистических соображениях, предскажите соотношение *орто*- и *пара*-изомеров среди продуктов электрофильного замещения в соединении с *орто*- и *пара*-ориентантом. Какие структурные факторы могут вызвать отклонение от этого соотношения?

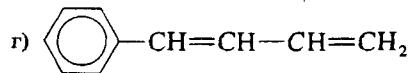
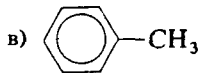
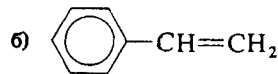
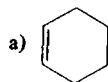
12. Почему фенолы более сильные кислоты, чем спирты? (Примите во внимание резонансную делокализацию заряда.)

13. Назовите на память четыре активирующие и две дезактивирующие группы (речь идет об ароматическом электрофильном замещении).

14. Какое из следующих соединений будет легче нитроваться?

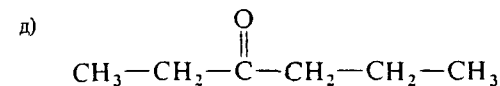
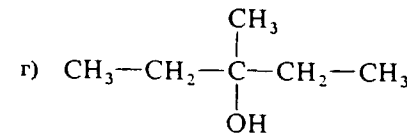
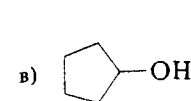
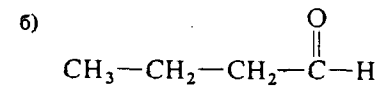
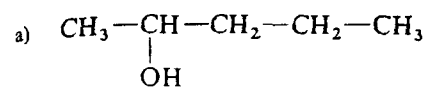


15*. Сколько молей водорода можно присоединить в мягких условиях (комнатная температура и низкое давление) к каждому из соединений а) - г) ?



ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОВТОРЕНИЯ

16. Назовите соединения:



17*. Перечислите известные Вам названия соединения $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$.

18. Изобразите структурные формулы ацетона и диэтилкетона.

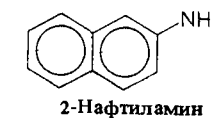
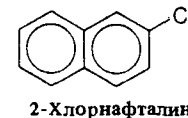
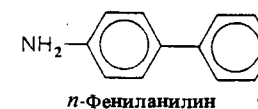
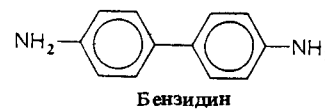
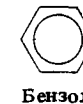
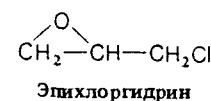
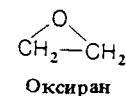
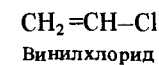
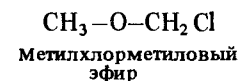
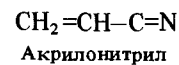
19. Какие из перечисленных соединений образуют иодоформ при соответствующей обработке: а) циклогексанон; б) ацетон; в) дипропилкетон; г) 2-пентанон?

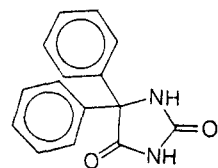
Прикладная органическая химия:

КАНЦЕРОГЕННЫЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

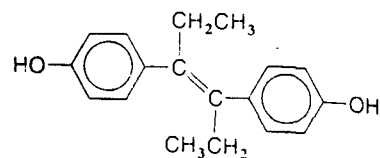
Канцерогенными называются вещества, которые вызывают рак у человека или животных. Многие виды рака возникают, видимо, в результате химического воздействия на организм, поэтому очень важной задачей является обнаружение канцерогенных веществ с тем, чтобы ограничить или вовсе исключить контакты людей с этими соединениями.

Ниже перечислены известные канцерогенные вещества. Обратите внимание, что многие из этих соединений ароматические:

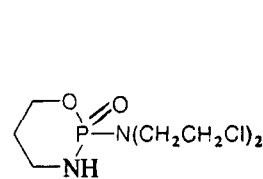




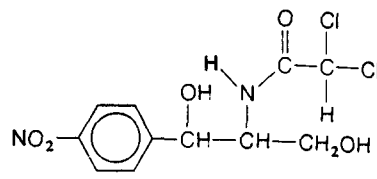
Дифенин



Диэтилстильбэстрол



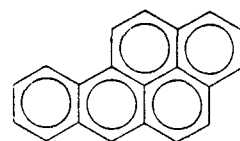
Циклофосфан



Левомицетин



Сарколизин



Бензпирен

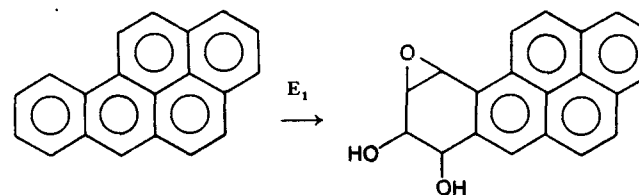
Кроме того, канцерогенными свойствами обладают некоторые неорганические соединения хрома и никеля, а также асбест (неорганические силикаты).

Даже очень небольшие изменения в структуре молекулы часто могут вызвать серьезные изменения физиологических свойств. Например, 1-нафтиламин не обладает канцерогенными свойствами, а 2-нафтиламин является сильным канцерогеном.

Обычно на основании аналогий с другими соединениями сходной структуры нельзя сделать никаких заключений о канцерогенных (или иных биологических) свойствах вещества. Каждое соединение должно быть проверено на предмет его канцерогенных свойств.

Особенно сильным и часто встречающимся канцерогеном является бензпирен. Он образуется при горении многих материалов. Наибольшую опасность представляет наличие бензпирена в табачном дыме, однако он выделяется также при горении древесины и листьев, присутствует в мясе, приготовленном на углях.

Ниже показаны превращения бензпирена в организме, с которыми, как полагают, связано возникновение рака:



Бензпирен (I)

II

Безвредные вещества

Поврежденная ДНК

Рак

Под действием определенного фермента (энзима, назовем его E_1) бензпирен превращается в соединение II, которое и является собственно канцерогеном. Это вещество вызывает мутации (повреждение ДНК*). Поврежденная ДНК заставляет клетки расти с неестественной быстротой и образуется злокачественная опухоль.

В организме имеется и другой фермент E_2 , который разрушает соединение II и предохраняет от возникновения рака. Все это наводит на мысль, что именно от соотношения количеств ферментов E_1 и E_2 зависит, заболит курильщик раком или нет. Предполагается, что при значительном количестве фермента E_1 и недостатке фермента E_2 в организме образуется больше соединения II, чем разрушается, и вероятность его взаимодействия с ДНК велика. Если ферменты E_1 и E_2 имеются в сопоставимых количествах, образование соединения II не покрывает его убыли и вероятность рака невелика. Соотношение ферментов E_1 и E_2 , очевидно, определяется генетическими факторами. Все это хорошо объясняет, почему одни курильщики заболевают раком, а другие — нет. Установлено, что около 45% людей имеют благоприятное соотношение ферментов и для них риск заболевания раком в результате курения невелик. Еще у 45% людей количество фермента E_1 в 15 раз превышает количество фермента E_2 . Те из них, кто курит, серьезно рискуют. И наконец, у 10% людей количество фермента E_1 в 30 раз больше, чем количество фермента E_2 . Для них вероятность рака, как следствие курения, очень велика. К сожалению, определение уровня фермента E_1 возможно только в исследовательских лабораториях и не слишком надежно.

* ДНК — дезоксирибонуклеиновая кислота — вещество, определяющее наследственные функции клетки. — Прим. авт.

Оценить свое соотношение ферментов E_1 и E_2 можно, сопоставив заболеваемость раком и привычку к курению своих старших родственников. Но такая оценка весьма приближительна. Единственный способ обезопасить себя от рака — бросить, а еще лучше — не начинать курить.

Глава 10

ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ

ЦЕЛИ ИЗУЧЕНИЯ

1. Научиться использовать знания о многочисленных реакциях при решении вопросов, связанных как с отдельными превращениями, так и с проблемой синтеза.

2. Познакомиться со стратегией решения синтетических проблем и понять логику, которой руководствуется химик-синтетик, планируя органический синтез.

3. Развить навык решения различных задач. Этот навык необходим не только в химии, но и во многих других областях деятельности.

В гл. 2 уже шла речь о роли органического синтеза в получении новых веществ. В следующих главах приводились некоторые реакции и последовательности реакций, которые используются для получения различных полезных веществ.

Теперь мы сделаем перерыв в изучении новых реакций и обстоятельно поговорим о планировании органического синтеза, т. е. о составлении последовательностей реакций, позволяющих перейти от одного вещества к другому. Для развития навыков в этой области читателю будет предложено играть роль химика, занятого решением вопроса о том, как получить необходимое вещество.

На данном этапе мы не будем останавливаться на технических деталях, таких, как температура, растворитель, концентрация реагентов. Мы не будем также заниматься вопросами очистки получающихся веществ и оптимизации выходов продуктов реакции. Все наше внимание будет сосредоточено на соединении нескольких реакций в последовательность шагов, которая позволит получить желаемое вещество. В то же время в тех случаях, когда имеется выбор между двумя методами, один из которых дает смесь продуктов реакции, а второй — чистое вещество, мы будем предпочитать последний, дабы избежать стадии разделения веществ.

КЛАССИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

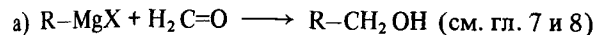
В этом разделе мы обратимся к классификации уже знакомых нам реакций. Обычно химики-органики заинтересованы в решении одной из следующих задач.

1. Построение углеродного скелета.
2. Введение функциональных групп в алканы или ароматические углеводороды.
3. Удаление функциональных групп.
4. Изменение природы функциональных групп.

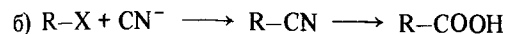
Построение углеродного скелета

Ниже перечислены уже известные нам пути построения нового углеродного скелета. Они разбиты на две группы.

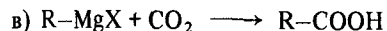
1. Добавление одного углеродного атома:



Образуются только первичные спирты.

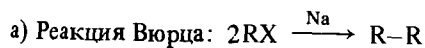


Образуются нитрилы и кислоты.

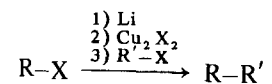
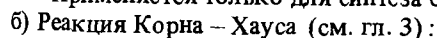


Образуются кислоты.

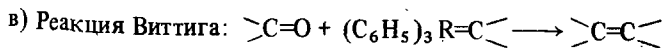
2. Соединение двух углеродных цепей:



Применяется только для синтеза симметричных алканов.

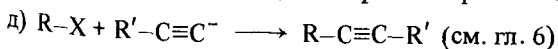


Образуются алканы.



Универсальный метод синтеза алкенов.

г) Альдольная конденсация (см. гл. 8) — метод синтеза непредельных альдегидов и кетонов, которые широко используются в синтезе.



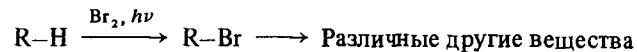
Метод синтеза алкинов, которые могут быть легко превращены во многие другие вещества.

е) Реакция реактивов Гриньяра с альдегидами и кетонами, приводящая к образованию практически любых вторичных и третичных спиртов (гл. 7 и 8).

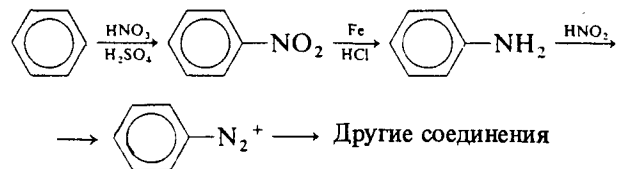
ж) Алкилирование и ацилирование по Фриделю — Крафтсу. Позволяет вводить в ароматическое кольцо углеродсодержащие заместители различной природы.

Введение функциональных групп

Вы знаете только один способ введения функциональной группы в молекулу алкана. Это – *свободнорадикальное галогенирование*. Горение и крекинг не применяются в синтезе, а галогенирование является одной из полезных в синтезе реакций. Обычно бромирование предпочитают хлорированию, так как бромирование более селективно и позволяет получать чистые вторичные и третичные бромиды (см. гл. 3 и 5):



Для введения функциональной группы в ароматическое кольцо обычно применяют нитрование, так как нитрогруппа может быть затем превращена в другие группы:



Удаление функциональных групп

Мы обсуждали уже несколько путей удаления функциональных групп из различных соединений.

1. Из спиртов:

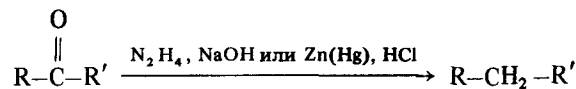


2. Превращение алкенов и алкинов в алканы в результате гидрирования.

3. Из галогеналканов:



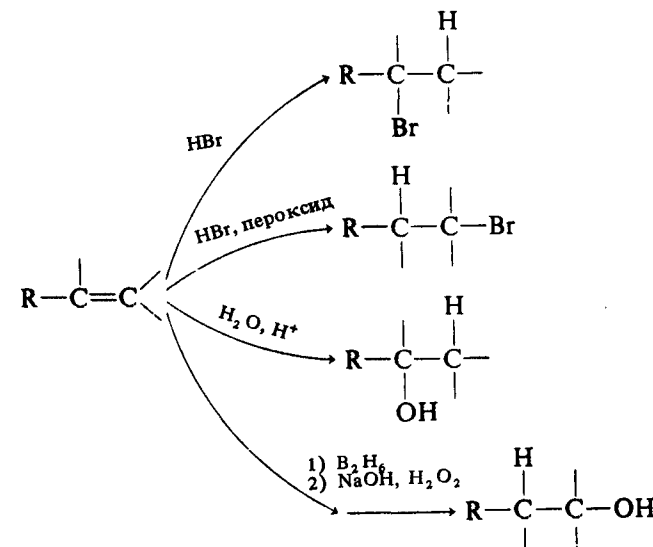
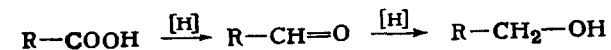
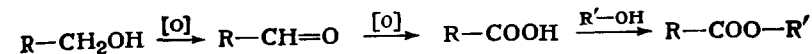
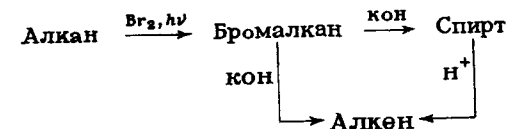
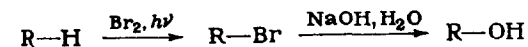
4. Из альдегидов и кетонов:



Изменение природы функциональных групп

Способов превращения одной функциональной группы в другую существует очень много. Большинство изученных нами реакций относятся именно к этой группе. Перечислить их все нет никакой возможности,

поэтому упомянем некоторые часто применяемые последовательности реакций:



СТРАТЕГИЯ РЕШЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ

Общий подход к решению проблем

При решении всех вопросов, как научных, так и возникающих в обыденной жизни, полезно руководствоваться следующими тремя правилами.

1. Запишите суть проблемы, которую Вы пытаетесь разрешить. Человеческий ум часто работает лучше, когда анализируемые факты и их взаимные связи записаны на бумаге, а не удерживаются в памяти.

2. Посмотрите на проблему как можно шире. Примите во внимание даже решения, кажущиеся немыслимыми. В конце концов они могут оказаться правильными или привести Вас к правильному решению.

3. Используйте метод проб и ошибок. Делайте что-нибудь! Даже начав с абсурда, Вы все же сдвинетесь с места. Нельзя управлять машиной, которая стоит на месте! Если имеется ограниченный набор возможностей, переберите их все. Если Вы зашли в тупик, отложите вопрос и вернитесь к нему позже.

Пока Вы не приобрели опыт и не выработали собственный подход к синтетическим проблемам, можно порекомендовать три приема, которые помогут Вам добиться успеха:

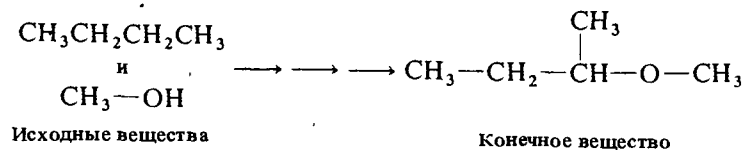
- 1) логический подход к ситуации;
- 2) прямой и обратный анализ;
- 3) метод проб и ошибок.

Теперь проиллюстрируем все вышесказанное на примере такой задачи. Как из бутана и метилового спирта можно получить *втор-*бутилметильный эфир?

Логический подход. Изобразите структуры исходных соединений и желательного продукта. Определите, какие изменения необходимо произвести в структуре молекул, чтобы получить конечный продукт. Составьте список этих изменений и способов, которыми можно их добиться. Запишите соответствующие уравнения реакций и расположите их в необходимой последовательности, чтобы они составили единое целое.

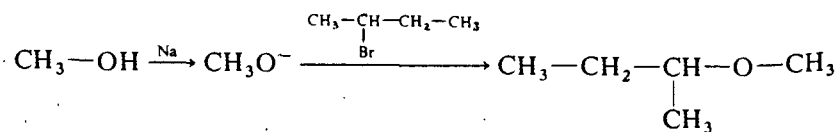
Прделаем все это на примере сформулированной выше задачи.

1. Структуры исходных и конечного веществ таковы:

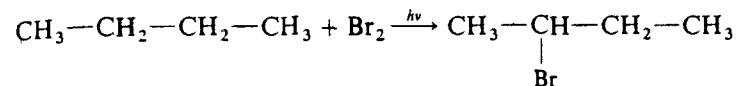


2. Что же теперь необходимо сделать? Поскольку речь идет о синтезе простого эфира, необходимо использовать реакцию Вильямсона (взаимодействие галогеналкана и алкоксида натрия). Алкоксид натрия получают из спирта, в нашем случае из метанола. Бутан же необходимо превратить в галогеналкан.

3. Запишем последовательность реакций:



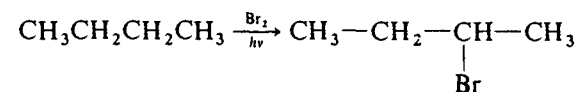
Необходимый галогеналкан — 2-бромбутан. Галогеналканы можно получить различными способами, но, поскольку исходное вещество для синтеза — алкан, следует остановиться на прямом галогенировании:



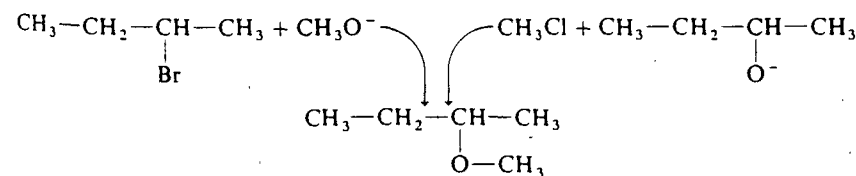
Полученный таким образом 2-бромбутан необходимо ввести в реакцию с метоксидом натрия. Поскольку реакция Вильямсона хорошо протекает только с первичными галогеналканами, наш метод не самый удачный.

Прямой и обратный анализ. Полезно проанализировать вопрос с двух сторон. Подумайте о первой стадии, которая превратила бы исходное соединение в вещество, способное трансформироваться дальше в нужном направлении. Подумайте также о веществе, которое на последней стадии легко превратить в желаемый продукт. Запишите обе эти стадии. Если они выбраны удачно, путь от исходных веществ к конечному сократился на два шага, а шанс увидеть окончательное решение увеличился. Можно попытаться продолжать действовать в том же духе, двигаясь с обеих сторон, пока не будет найдено решение. Например:

1. Бутан можно бромировать (движение вперед от исходного вещества):

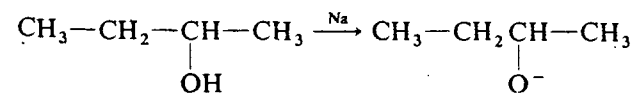


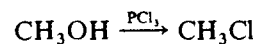
2. Возвращаясь назад от конечного продукта, следует рассмотреть две пары реагентов, из которых можно получить желаемый эфир:



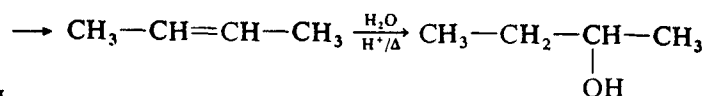
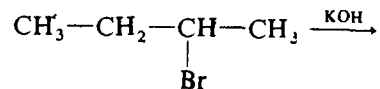
В гл. 7 мы упоминали, что реакция Вильямсона хорошо протекает только с первичными галогеналканами. Следовательно, предпочтение надо отдать второй паре реагентов, где нуклеофильной атаке подвергается галогенметан, а не первой, где участвует вторичный галогенид.

3. Сделаем еще шаг назад и подумаем, как получить хлорметан и *втор-*бутоксид натрия. Это можно сделать, например, так:

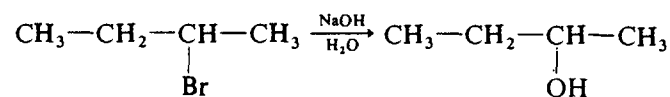




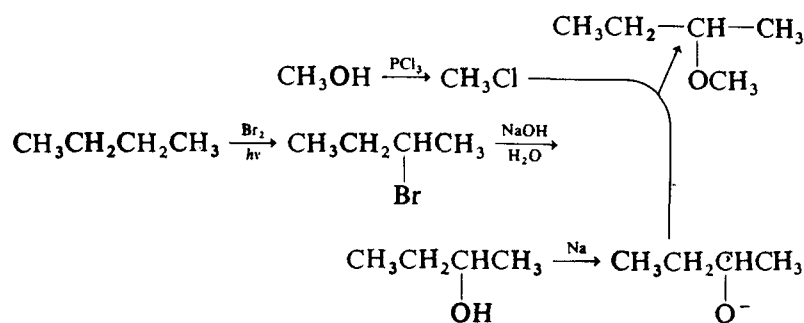
4. Мы уже пришли к метанолу, одному из исходных веществ. Что касается 2-бутанола, то его легко получить из 2-бромбутана:



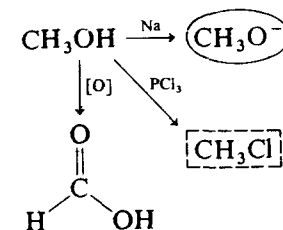
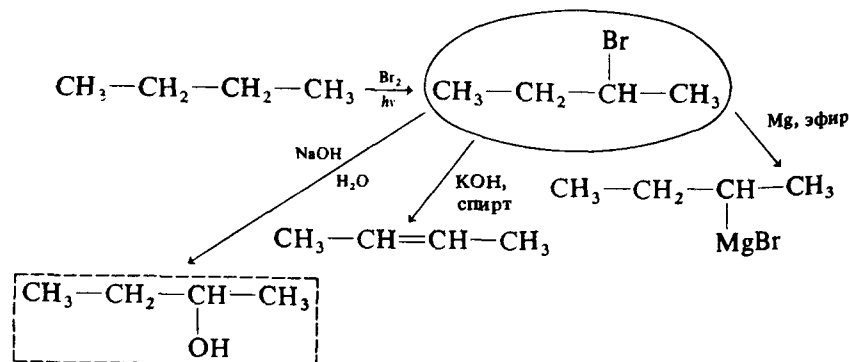
или



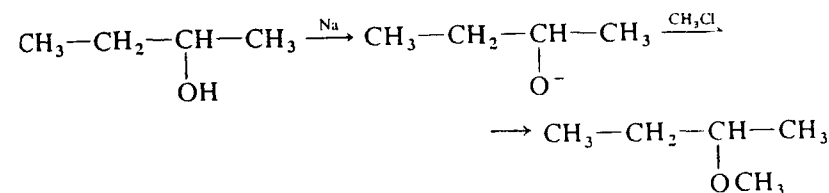
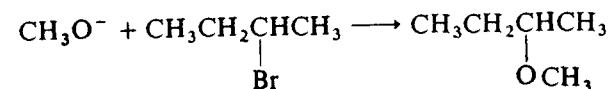
5. Все вместе будет выглядеть следующим образом:



Метод проб и ошибок. Запишите уравнения тех реакций исходных веществ, которые придут Вам в голову:



Среди продуктов этих реакций в конце концов найдутся вещества, с помощью которых можно продвигаться дальше. В данном случае имеется две пары реагентов, из которых можно получить необходимый эфир (эти пары обведены в рамки):



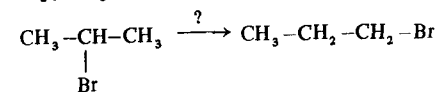
Второй путь предпочтительнее, так как первый включает реакцию Вильямсона со вторичным галогеналканом.

Развитие любого навыка требует практики. Чем больше Вы будете практиковаться, тем легче Вам будет в дальнейшем. Если в начале работы у Вас встретятся трудности, — не отчаивайтесь. Ознакомившись с некоторыми примерами, переходите к решению задач. Помните только, что Вы не сможете составить последовательность из реакций, которых Вы не знаете. Необходимо сначала выучить все реакции и только потом приступать к решению синтетических задач.

ПРИМЕРЫ

Пример 1. Как превратить 2-бромпропан в 1-бромпропан?

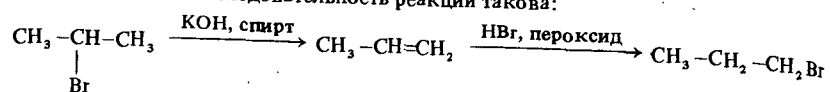
1. Запишите обе структуры:



2. Атом брома необходимо переместить на соседний углеродный атом.

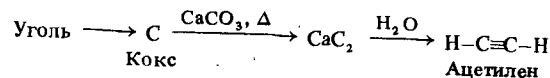
3. Изменить ориентацию присоединения атома брома можно с помощью пероксида при взаимодействии бромоводорода с алкеном. Поэтому начнем с получения алкена.

4. Возможная последовательность реакций такова:



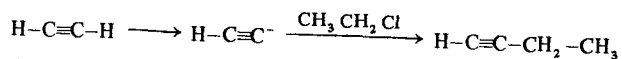
Пример 2. Как получить 1-бутанол из воды, угля и известняка, не используя никаких органических веществ?

1. $\text{C}, \text{H}_2\text{O}, \text{CaCO}_3 \xrightarrow{?} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
2. Необходимо превратить неорганические вещества в органические и соединить четыре атома углерода в цепь.
3. Имеющиеся в нашем распоряжении материалы можно превратить в органическое вещество ацетилен:



(Мы изучали только две реакции превращения неорганических веществ в органические; вторая – получение метанола из оксида углерода и водорода.)

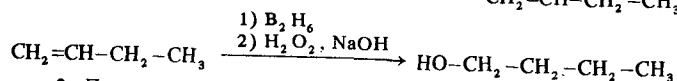
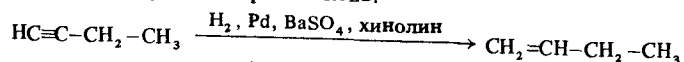
Располагая терминальным алкином, можно подумать о превращении его в анион и о взаимодействии этого аниона с подходящим галогеналканом. Чтобы получить цепь из четырех углеродных атомов, необходимо использовать производное этана, например хлорэтан:



Хлорэтан можно получить из ацетилена последовательным гидрированием и присоединением хлороводорода:

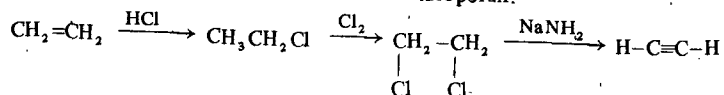


Теперь необходимо превратить алкин (1-бутин) в первичный спирт (1-бутанол). Этого можно достичь гидрированием с последующим присоединением элементов воды против правила Марковникова:

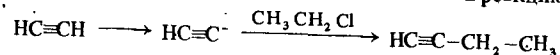


Пример 3. Предложите способ синтеза 3-гексанола из этилена и любых неорганических веществ.

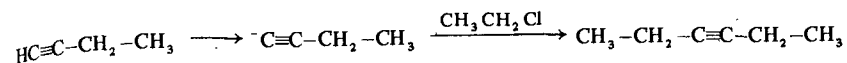
1. $\text{CH}_2=\text{CH}_2 \xrightarrow{?} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
2. Необходимо соединить в одну цепь три двухуглеродных фрагмента и создать кетонную группу.
3. Из этилена можно получить ацетилен и хлорэтан:



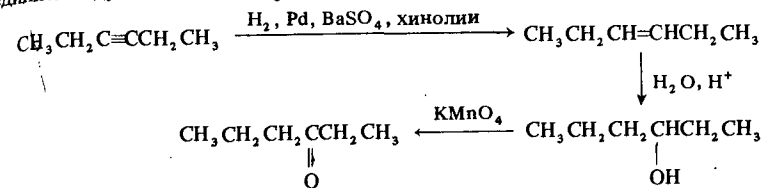
Ацетилен необходимо превратить в анион и ввести его в реакцию с хлорэтаном:



Повторив эту процедуру, мы получим соединение с нужным нам числом атомов углерода:



Теперь этот углеводород следует прогидрировать, к полученному алкену присоединить воду и окислить спирт в кетон:



СВОДКА ОСНОВНЫХ ПОЛОЖЕНИЙ ГЛ. 10

1. Планирование органического синтеза – это составление последовательности известных Вам реакций, которые обеспечат необходимые изменения в структуре вещества.

2. Все изменения в структуре молекул, которые могут потребоваться, делятся на четыре группы. Все реакции, которые Вы уже знаете, полезно разбить на четыре группы. Так Вам удобнее будет подобрать необходимую для решения задачи реакцию.

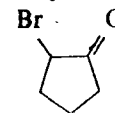
3. Решать синтетические задачи будет проще, если Вы воспользуетесь набором стандартных примеров.

4. Прежде чем обратиться к решению задач по органическому синтезу, необходимо выучить химические реакции, о которых шла речь в предыдущих главах.

5. Для того чтобы владеть планированием синтеза, необходимо как можно больше практиковаться.

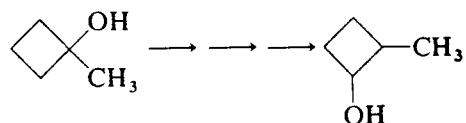
ВОПРОСЫ ДЛЯ РАЗВИТИЯ НАВЫКОВ

1. Как можно получить иодциклопентан из циклопентана и любых неорганических веществ?
- 2*. Предложите способ синтеза 1,2-этандиола из этана.
3. Как, исходя из 1-бутанола, получить 2-этил-1-гексанол?
- 4*. Как, используя в качестве исходных веществ этанол и 1-хлорпентан, получить пентильный эфир уксусной кислоты, обладающий банановым запахом?
5. Предложите способ получения 2-гексанола из любых веществ, содержащих не более пяти углеродных атомов в молекуле.
- 6*. Получите пентан из пропана и ацетилена.
7. Используя циклогексан, 1-бутин и любые неорганические вещества, синтезируйте 2-циклогексил-2-бутанол.
- 8*. Предложите метод синтеза изображенного ниже вещества из циклопентана:



9. Как из циклогексана получить 1,6-дихлоргексан?

- 10*. Синтезируйте гексан из ацетона.
 11*. Как из метана синтезировать диметиловый эфир?
 12. Как можно осуществить следующее превращение?



- 13*. Предложите путь превращения 1-пентанола в 1-бутанол.
 14. Как можно получить иодбензол из бензола и любых неорганических веществ?
 15*. Как, используя в качестве исходного вещества толуол, получить *n*-аминобензойную кислоту?

Глава 11

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

ЦЕЛИ ИЗУЧЕНИЯ

1. Уяснить природу электромагнитного излучения.
2. Познакомиться с механизмом поглощения молекулами инфракрасного и радиоизлучения.
3. Приобрести навыки интерпретации инфракрасных спектров и спектров ядерного магнитного резонанса.
4. Получить общее представление об ультрафиолетовой спектроскопии и масс-спектрометрии.
5. Познакомиться с принципами использования молекулярной спектроскопии для установления строения органических веществ.

Структура молекул — один из важнейших вопросов в химии. Особенно большое значение имеет он в органической химии. Молекулярной структуре веществ посвящена и большая часть этой книги.

Задумывались ли Вы о том, как химики определяют строение новых веществ, которые они синтезируют или выделяют из природных источников? Как химик-исследователь узнает, что он получил? Наиболее надежный и удобный метод выяснить это — *молекулярная спектроскопия*. Метод основан на взаимодействии *электромагнитного излучения* с молекулами вещества, строение которого надлежит установить. Прежде чем переходить к обсуждению различных видов спектроскопии, мы кратко остановимся на природе электромагнитного излучения и вспомним, что такое электромагнитный спектр.

ВВЕДЕНИЕ В СПЕКТРОСКОПИЮ

Свет представляет собой распространение электромагнитных волн в пространстве. Человек ощущает свет и цвет, когда зрительные нервы и мозг реагируют на электромагнитные колебания. Свет, как и любое

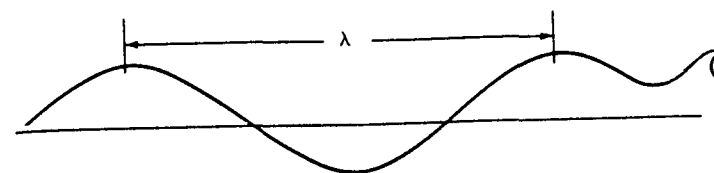


Рис. 11-1. Волны на воде

электромагнитное колебание, распространяется в пространстве со скоростью 300 000 км/с и характеризуется длиной волны λ и частотой ν . *Длина волны* — это расстояние между гребнями двух соседних волн, а *частота* — число волн, проходящих в единицу времени через данную точку.

Чтобы лучше представить себе все это, обратимся к простой аналогии. На рис. 11-1 изображен берег и морской прибор. Расстояние между гребнями волн (длина волны) $\lambda = 4$ м. Волна ударяется о берег 5 раз в минуту. Эта цифра характеризует частоту ν . Рисунок 11-2 иллюстрирует аналогичную ситуацию со световыми волнами, которые взаимодействуют с человеческим глазом. И в этом случае длина волны равна расстоянию между соседними максимумами, а частота равна числу волн, попадающих в глаз за 1 с.

Каждый цвет видимого глазом спектра характеризуется определенными значениями частоты и длины волны. Поскольку скорость света одинакова для лучей любого цвета, увеличение длины волны означает уменьшение частоты и наоборот. В качестве наглядной модели, поясняющей ситуацию, представьте двух человек, идущих рядом. Один из них делает большие шаги, второй — маленькие. Чтобы не отставать от первого (идти с той же скоростью), второй человек должен чаще (с большей частотой) переставлять ноги. То же справедливо и для двух лучей света. Чтобы их скорости были одинаковы, луч, имеющий меньшую длину волны, должен характеризоваться более высокой частотой. Как видно из рис. 11-3, красный свет имеет большую длину волны и более низкую частоту, чем голубой свет, который характеризуется меньшей длиной волны и более высокой частотой. Таким образом, *цвет* — это реакция человеческого глаза на электромагнитное излучение различной частоты.

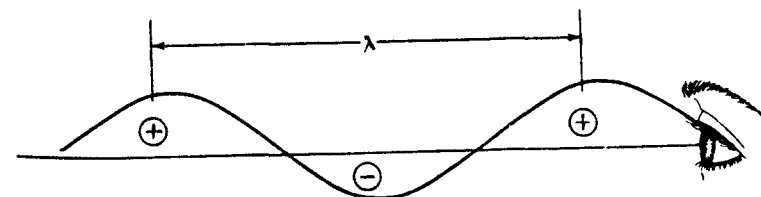


Рис. 11-2. Световые волны

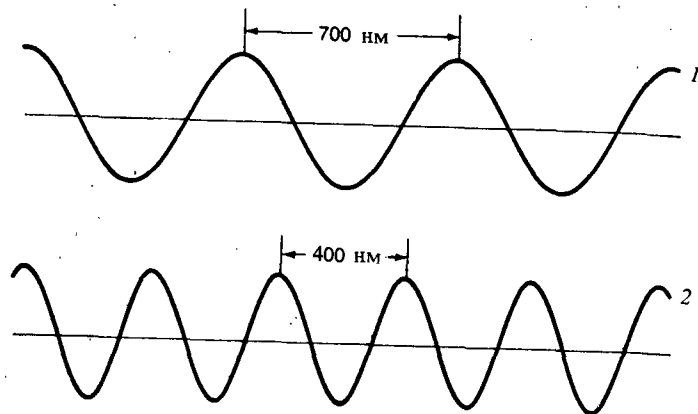


Рис. 11-3. Различие в длинах волн между красным (1) и голубым (2) светом

Когда Вы смотрите на красный предмет, идущий от него свет, имеющий низкую частоту, взаимодействует с чувствительными тканями глаза и воспринимается мозгом как красный свет. Каждый цвет в спектре характеризуется собственными значениями частоты и длины волны. При движении от красного к фиолетовому концу спектра длина волны уменьшается, а частота возрастает (рис. 11-4).

Другое важное свойство света состоит в том, что энергия фотонов* зависит от частоты. С возрастанием частоты возрастает и энергия фотонов. Квант фиолетового света имеет большую энергию, чем квант красного света.

Видимый свет представляет собой лишь небольшую часть электромагнитного спектра. Существуют излучения с длиной волны большей, чем у красного и меньшей, чем у фиолетового света. Хотя человеческий глаз и не воспринимает этих видов излучения, их существование — реальность. Они распространяются в пространстве и различным образом взаимодействуют с веществом. На рис. 11-5 показан полный электромагнитный спектр.

* Фотон — это кванты света. Мы познакомились с волновыми свойствами света, но в некоторых случаях свет ведет себя как поток частиц, которые называются фотонами. — Прим. авт.

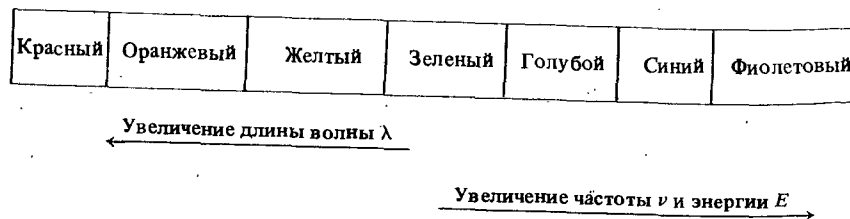


Рис. 11-4. Видимый спектр

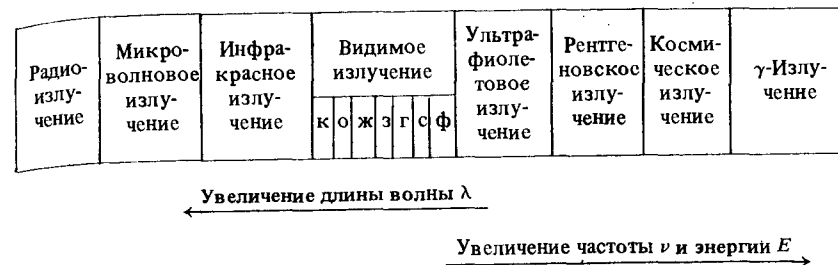


Рис. 11-5. Электромагнитный спектр

Ниже приведены некоторые уравнения, связывающие длину волны λ , частоту ν , скорость света c и энергию E . С помощью постоянной Планка ($h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж \cdot с) можно, зная частоту, вычислить энергию фотона. Заметьте, что энергия пропорциональна частоте и обратно пропорциональна длине волны [уравнения (1) и (2)].

Молекулярная спектроскопия использует поглощение электромагнитного излучения изучаемым веществом. Соотношение (4), связывающее оптическую плотность A , коэффициент поглощения ϵ , концентрацию вещества c и длину поглощающего слоя l , называется *законом Бера*.

$$E = h\nu; \quad (1) \quad E = hc/\lambda; \quad (2)$$

$$c = \lambda\nu; \quad (3) \quad A = \epsilon cl. \quad (4)$$

Молекулярная спектроскопия используется для установления молекулярной структуры. В ее основе лежит взаимодействие электромагнитного излучения с веществом. Каждой области электромагнитного спектра соответствуют свои длины волн, частоты и энергии.

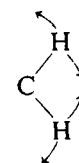
ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Одним из старейших видов молекулярной спектроскопии является спектроскопия в инфракрасной области (ИК-спектроскопия).

Мы уже говорили о волновых свойствах света. Для того чтобы понять принципы, на которых основана ИК-спектроскопия, необходимо познакомиться с внутренним движением атомов в молекулах. Молекулы представляют собой динамические системы. Ковалентно связанные атомы не остаются неподвижными друг относительно друга, как в наших формулах, а непрерывно совершают колебания различного типа, важнейшие из которых — валентные и деформационные:



Валентные колебания



Деформационные колебания

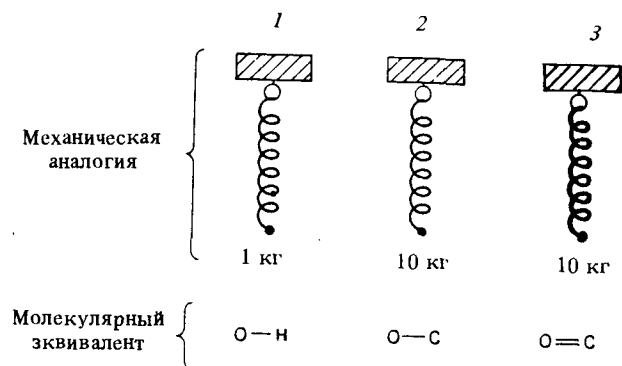


Рис. 11-6. Гири, подвешенные на пружинах, — модели атомов и химических связей

При валентных колебаниях связь попеременно то растягивается, то укорачивается. Деформационные колебания представляют собой изменение валентного угла между двумя связями одного атома.

Каждому типу колебаний соответствует собственная частота, которая определяется массой связанных между собой атомов и силовой постоянной (прочностью) связи.

Чем больше масса атомов (т. е. чем менее они подвижны), тем ниже частота их колебаний и тем прочнее связь. Ситуацию иллюстрирует рис. 11-6.

В первом случае гиря с небольшой массой подвешена на длинной свободной пружине. Колебания гири будут происходить с частотой, допустим, 50 раз в минуту. Во втором случае на той же пружине подвешена гиря с большей массой. Здесь частота будет ниже, скажем, 25 колебаний в минуту. И наконец, третий случай. На тугой пружине висит такая же большая гиря, как и во втором случае. Частота колебаний окажется выше, чем во втором случае, и составит, допустим, 40 колебаний в минуту.

Для молекул и ковалентно связанных атомов действуют сходные закономерности. Частота колебаний связи O—H выше, чем частота колебаний связи C—O, поскольку в первом случае средняя масса атомов меньше, чем во втором. Частота колебаний связи C=O также больше, чем частота колебаний связи C—O, так как в первом случае мы имеем дело с более прочной двойной связью.

Органические молекулы поглощают ИК-излучение, частота которого совпадает с собственной частотой колебаний атомов молекулы. При этом происходит усиление колебательного движения (увеличивается амплитуда, но не частота колебаний) и энергия молекулы возрастает, т. е. происходит превращение энергии излучения во внутреннюю энергию молекулы, или поглощение молекулой электромагнитного излучения. ИК-излучение поглощает только молекулы, в которых содержатся полярные ковалентные связи. Ниже показано изменение амплитуды деформационных колебаний молекулы диоксида углерода:



Каждый тип связей имеет индивидуальную комбинацию атомных масс и прочности связи и, следовательно, собственную частоту колебаний и поглощает ИК-излучение определенной, характерной для данного типа связи частоты (длины волны).

Соединения, в молекулах которых имеются полярные кратные связи, поглощают электромагнитное излучение в инфракрасной области спектра. Каждый тип связи поглощает излучение характерной для него частоты (длины волны).

Спектры поглощения

С помощью прибора, который позволяет облучать вещество ИК-светом разной длины волны, можно определить длины волн, на которых происходит поглощение. Зависимость поглощения от длины волны (частоты) может быть изображена графически. Типичный ИК-спектр показан на рис. 11-7.

Зная положение полос поглощения различных связей и групп в ИК-спектре, можно с помощью этого спектра установить, имеются ли в исследуемом веществе те или иные фрагменты структуры. Большая часть спектральной информации, позволяющей обнаружить функциональные группы, расположена в длинноволновой части ИК-спектра, которую часто называют *областью функциональных групп*. Положение полос поглощения важнейших функциональных групп приведено в табл. 11.1.

Интерпретировать коротковолновую часть спектра труднее. Здесь обычно не удается соотносить каждую полосу поглощения с каким-либо определенным фрагментом молекулярной структуры. Однако контур спектра в этой области индивидуален для каждого вещества. Два различных соединения не могут иметь в точности одинаковые спектры, поэтому ИК-спектры можно использовать для идентификации веществ так же, как отпечатки пальцев для идентификации людей. Если ИК-спектры двух соединений совпадают, значит, эти соединения идентичны.

Как Вы можете увидеть из табл. 11-1, многие функциональные группы дают несколько полос поглощения благодаря наличию нескольких типов связей, а также из-за возможности различных по характеру колебаний. Например, функциональная группа спиртов содержит связи O—H и C—O, которым соответствуют полосы поглощения около 3400 см^{-1} и в области $1150\text{--}1050 \text{ см}^{-1}$ соответственно*. По положению полосы

* В ИК-спектроскопии положение полос поглощения принято определять с помощью *волнового числа* — величины, обратной длине волны и пропорциональной частоте. Волновое число измеряется в обратных сантиметрах (см^{-1}). — Прим. авт.

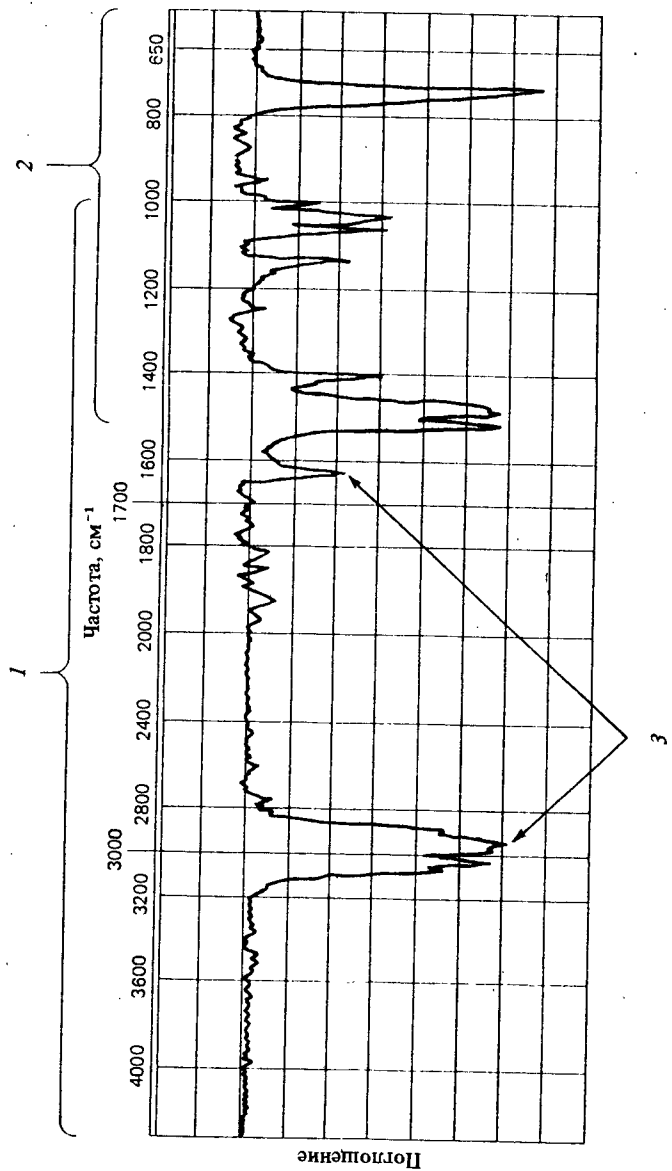


Рис. 11-7. Типичный ИК-спектр:

1 — область функциональных групп; 2 — область отпечатков пальцев; 3 — полосы поглощения определенных функциональных групп

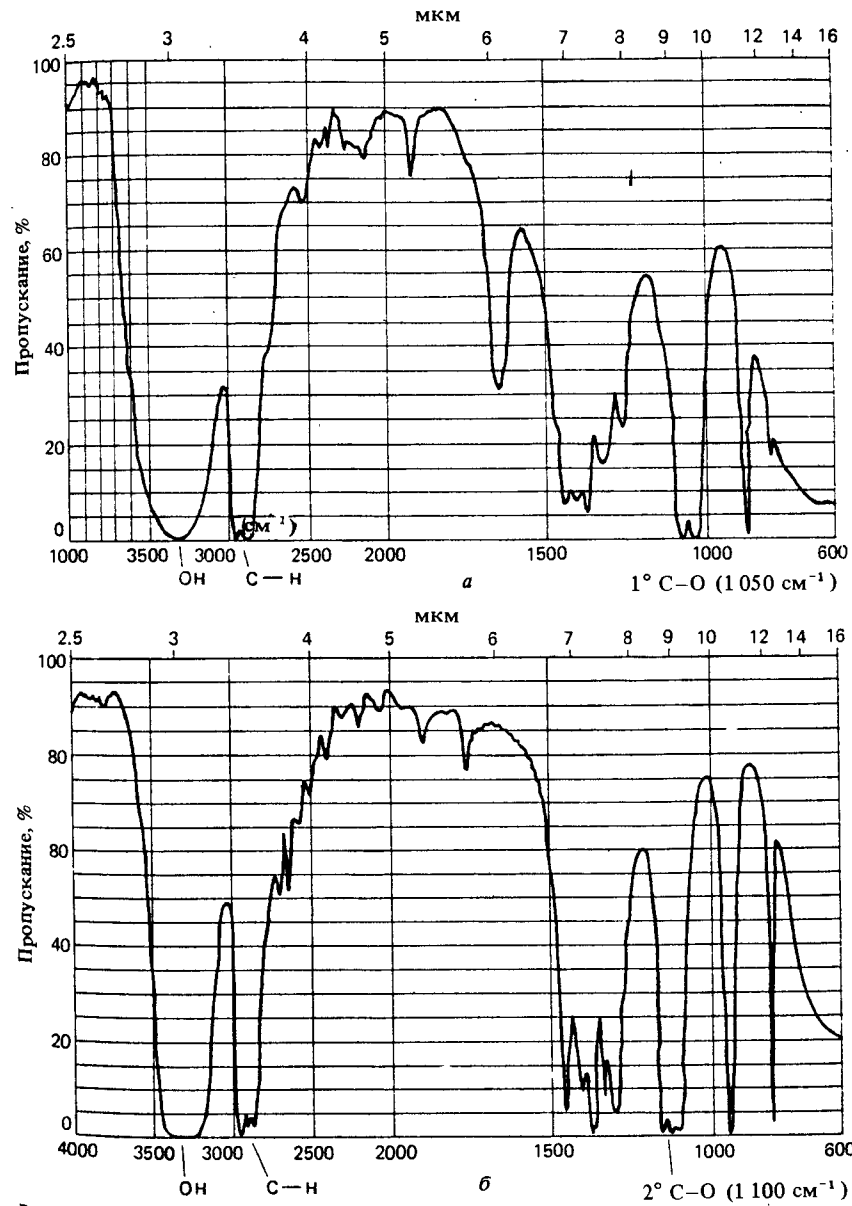


Рис. 11-8. ИК-спектры этилового (а) и изопропилового (б) спиртов

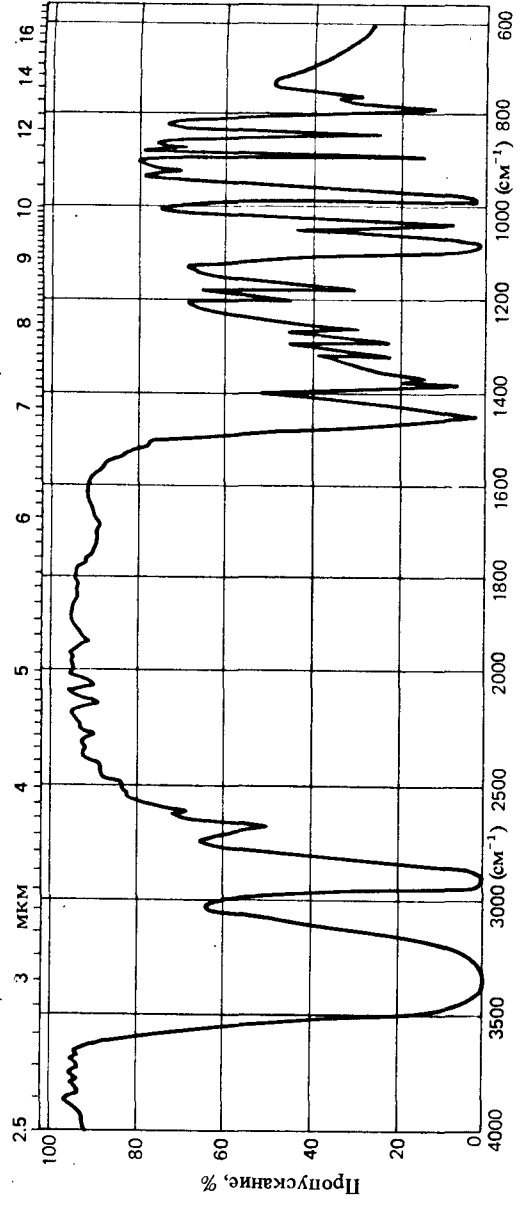


Рис. 11-9. ИК-спектр неизвестного соединения

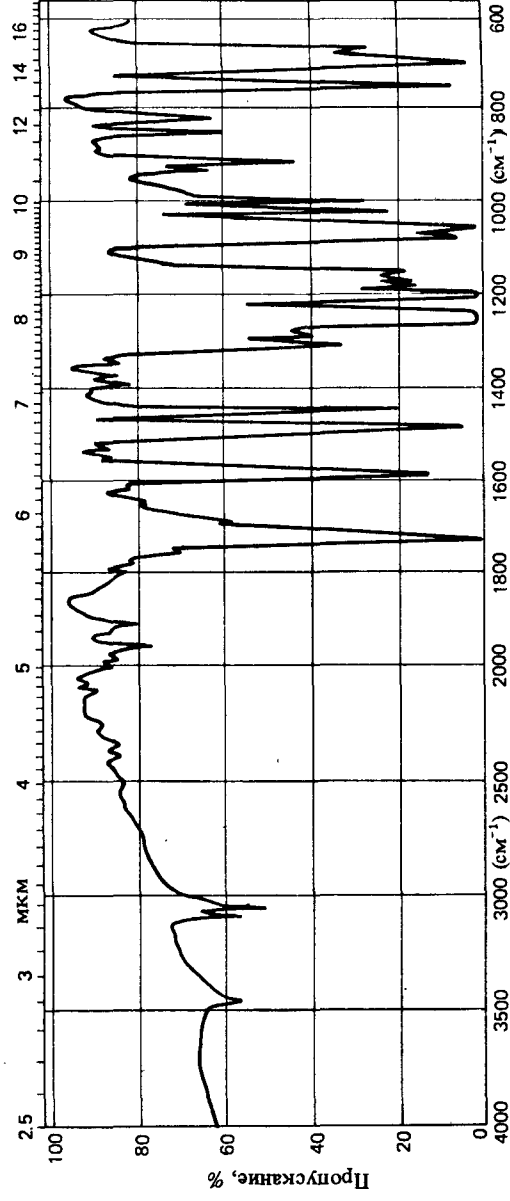


Рис. 11-10. ИК-спектр неизвестного соединения

освоиться с этой информацией и иметь под рукой удобный графический материал, рекомендуется сделать следующее. На стандартном или изготовленном самостоятельно бланке для записи ИК-спектров изобразите полосы поглощения важнейших классов соединений. Например, для альдегидов нанесите зеленым карандашом слабую полосу при 2700 см^{-1} и интенсивную полосу при 1725 см^{-1} . Для амидов используйте желтый карандаш и изобразите среднюю полосу при 3400 см^{-1} и интенсивную — при 1690 см^{-1} . Это поможет Вам привести в систему и запомнить кажущийся сложным массив данных.

УПРАЖНЕНИЯ

Упражнение 1. Определите, какие функциональные группы имеются в соединении, ИК-спектр которого изображен на рис. 11-11. Сделайте заключение, не заглядывая в решение.

Решение.

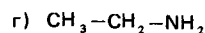
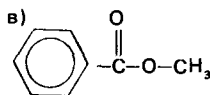
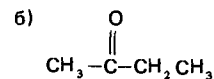
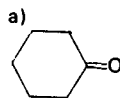
1. Отнесение полос в спектре:

3050 см^{-1} — C—H ароматических колец; 2900 см^{-1} — C—H алкильных групп; 1900 см^{-1} — ароматическое кольцо; 1470 см^{-1} — CH_2 , CH_3 ; 1370 см^{-1} — CH_3 ; 1200 см^{-1} — C—O эфира.

2. Поскольку полоса поглощения около 1750 см^{-1} отсутствует, это простой, а не сложный эфир.

3. Вероятнее всего, это простой эфир, в молекуле которого имеются и ароматические кольца, и алкильные группы.

Упражнение 2. Выберите из соединений а)–г) то, строение которого согласуется с ИК-спектром на рис. 11-12:



Решение.

1. Отнесение полос в спектре:

2900 см^{-1} — C—H алкильных групп; 1710 см^{-1} — C=O кетона; 1470 см^{-1} — CH_2 , CH_3 ; 1370 см^{-1} — CH_3 .

2. Это — кетон, имеющий метильную группу. Таким условиям удовлетворяет только соединение б).

3. Соединение а) не имеет метильной группы, соединение в) должно иметь в спектре полосы ароматического кольца при 3050 и 1900 см^{-1} и полосу около 1200 см^{-1} (C—O). Соединение г) вообще не имеет карбонильной группы и должно иметь в спектре полосу около 3400 см^{-1} (N—H).

СПЕКТРОСКОПИЯ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) является наиболее мощным инструментом выяснения структуры органических веществ. В этом виде спектроскопии исследуемый образец помещают в магнитное поле и облучают радиочастотным электромагнитным излу-

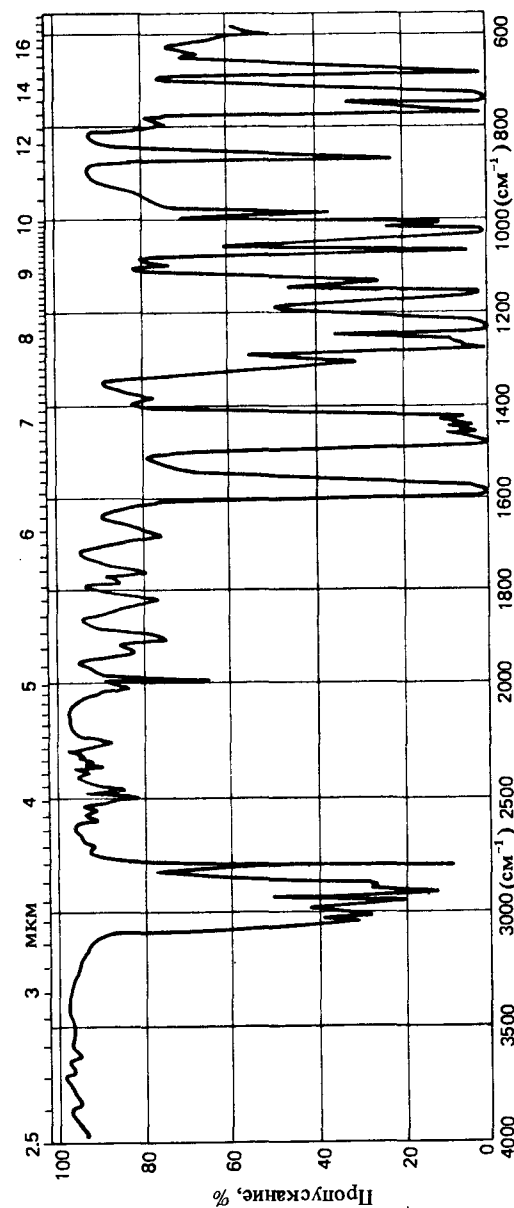


Рис. 11-11. ИК-спектр неизвестного соединения

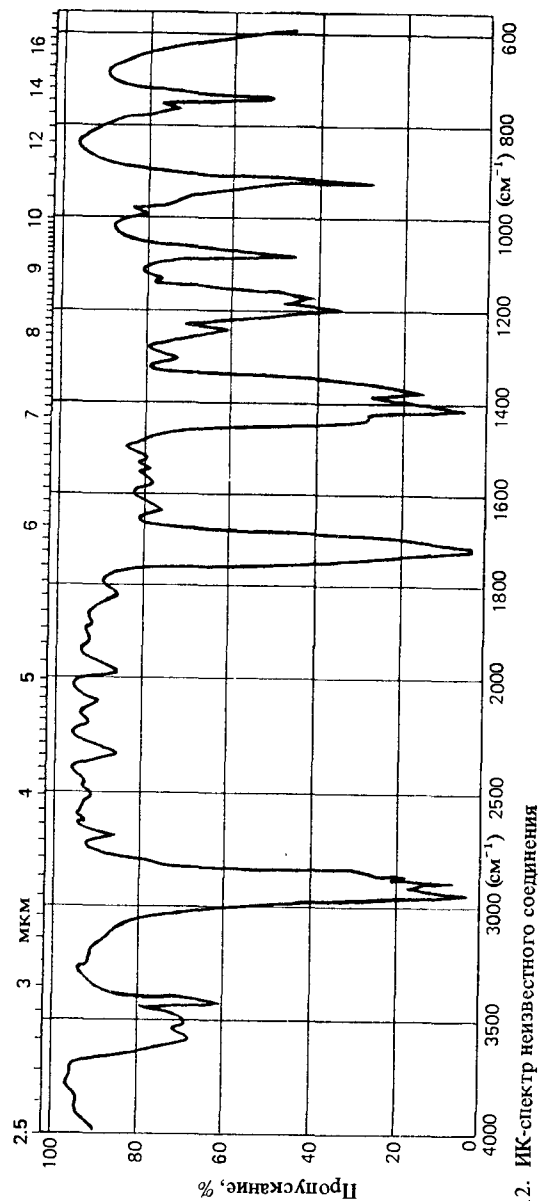


Рис. 11-12. ИК-спектр неизвестного соединения

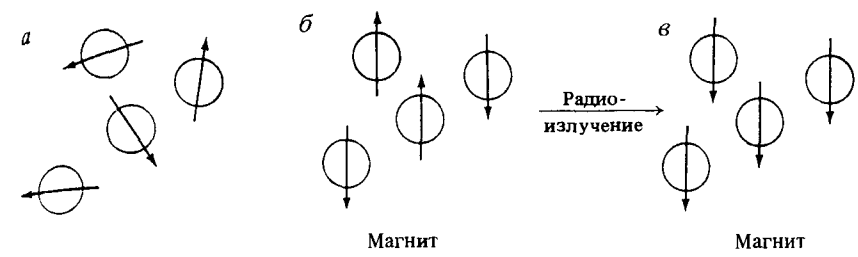


Рис. 11-13. Протоны в магнитном поле:
a – в отсутствие магнитного поля; *б* – во внешнем магнитном поле; *в* – во внешнем магнитном поле после поглощения радиочастотного излучения" (спины занимают более высокий энергетический уровень)

чением. Атомы водорода в разных частях молекулы поглощают излучение различной длины волны (частоты). В определенных условиях другие атомы также могут поглощать радиочастотное излучение, но мы ограничимся рассмотрением *спектроскопии на атомах водорода* как наиболее важного и распространенного вида спектроскопии ЯМР.

Ядро атома водорода состоит из одного протона. Этот протон вращается вокруг своей оси и, как всякий вращающийся заряженный объект, представляет собой магнит. В отсутствие внешнего магнитного поля спины протонов ориентированы беспорядочно, но в магнитном поле возможны лишь две ориентации спина (рис. 11-13), которые называются *спиновыми состояниями*. Спиновые состояния, в которых магнитный момент (показан стрелкой) ориентирован по полю, имеют несколько меньшую энергию, чем спиновые состояния, в которых магнитный момент ориентирован против поля. Энергетическая разница двух спиновых состояний соответствует энергии фотона радиочастотного излучения. При воздействии этого излучения на исследуемый образец протоны переходят с более низкого энергетического уровня на более высокий, происходит поглощение энергии.

Атомы водорода в молекуле находятся в различном химическом окружении. Одни входят в состав метильных групп, другие соединены с атомами кислорода или бензольным кольцом, третьи находятся рядом с двойными связями и т. д. Этой небольшой разницы в электронном окружении оказывается достаточно для изменения разности энергий между спиновыми состояниями и, следовательно, частоты поглощаемого излучения.

Спектр ЯМР возникает как результат поглощения радиочастотного излучения веществом, находящимся в магнитном поле. Спектроскопия ЯМР позволяет различить атомы водорода в молекуле, находящиеся в различном химическом окружении.

Спектры ЯМР

При сканировании частоты излучения при некоторых значениях частот наблюдается поглощение излучения атомами водорода в молекуле. Конкретное значение частоты поглощения зависит от окружения атомов

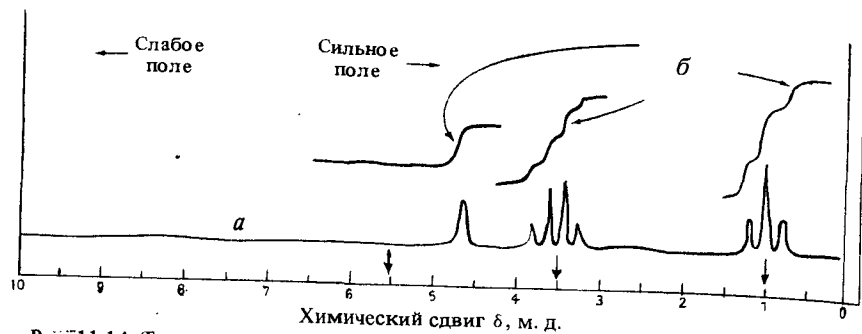


Рис. 11-14. Типичный спектр ЯМР:
а — спектр; б — интегральная кривая, дающая площадь пиков

водорода. Зная, в какой области спектра находятся пики поглощения тех или иных типов атомов водорода, можно сделать определенные заключения о структуре молекулы. На рис. 11-14 изображен типичный спектр ЯМР вещества, в котором имеется три типа атомов водорода. Положение сигналов в шкале химического сдвига δ измеряется в миллионных долях (м. д.) от частоты радиоизлучения. Обычно все сигналы расположены в области 0–10 м. д. На рис. 11-14 химические сдвиги сигналов равны 1,0, 3,5 и 4,6 м. д. Правая часть спектра называется сильнополевой областью, а левая — слабополевой. В спектрах ЯМР по традиции пики изображают направленными вверх, а не вниз, как в ИК-спектрах.

Для интерпретации спектра и получения из него структурной информации имеют значение три типа спектральных параметров:

- 1) *положение сигнала в δ -шкале* (характеризует тип атома водорода);
- 2) *площадь сигнала* (характеризует число атомов водорода данного типа);
- 3) *мультиплетность (форма) сигнала* (характеризует число близко расположенных атомов водорода других типов).

Познакомимся подробнее с этими параметрами на примере спектра хлорэтана (рис. 11-15). Прежде всего обратим внимание на положение сигналов в спектре, или, иначе говоря, на значения химических сдвигов. Сигнал *а* (протоны группы CH_3) находится при 1,0 м. д., что свидетель-

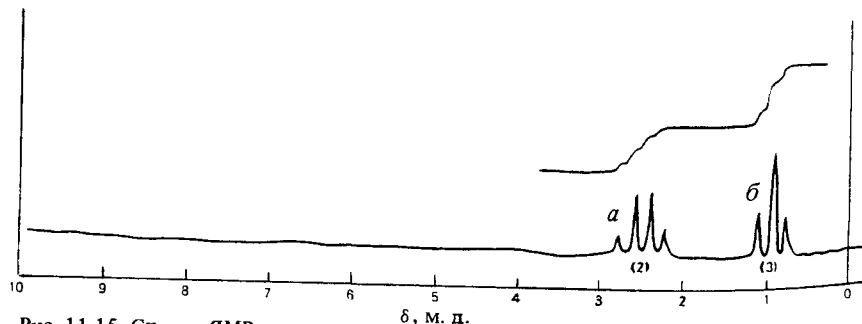


Рис. 11-15. Спектр ЯМР хлорэтана

Таблица 11-2. Значения химических сдвигов некоторых важнейших групп*

Группа	Структура	Химический сдвиг, м. д.
Метильная Метиленовая Метиновая	$\text{C}-\text{CH}_3$ (перв.)	0,9
	$\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}$ (втор.)	1,2
	$\text{C}-\text{CH}-\text{C}$ (трет.)	1,5
Аллильная Бензильная	$\text{C}=\text{C}-\text{CH}$ 	1,7–2,2
		2,2–3,0
Соседняя с электроотрицательным атомом (X = O, N, F, Cl, Br, I)	$-\text{CH}-\text{X}$	2–4
	Спиртовая $\text{O}-\text{H}$	2–5
	Соседняя с карбонильной группой $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{O} \end{array}$	2
Винильная Ароматическая	$-\text{C}=\text{C}-\text{H}$ 	5–6
		6,5–8
Альдегидная	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C} \\ \\ \text{H} \end{array}$	9–10
Карбоксильная	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	10–12

* Если соседний углеродный атом соединен с атомом галогена, значение химического сдвига увеличивается на 0,5 м. д. на каждый атом галогена. Каждый атом галогена на том же атоме углерода, что и атом водорода, увеличивает химический сдвиг на 2 м. д.

Таблица 11-3. Строение мультиплетов

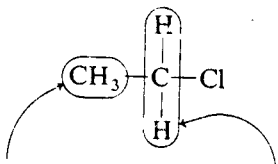
Название мультиплета	Число пиков	Число атомов водорода у соседнего углеродного атома
Синглет	1	0
Дублет	2	1
Триплет	3	2
Квартет	4	3
	$x + 1$	x

стует о том, что эти атомы водорода не расположены рядом с электроотрицательным атомом, тогда как сдвиг сигнала δ (протоны группы CH_2) составляет 3,5 м. д. Значения химических сдвигов часто встречающихся групп необходимо запомнить так же, как частоты полос поглощения в ИК-спектрах. Важнейшие химические сдвиги приведены в табл. 11-2.

Затем анализируем площадь пиков, которая пропорциональна числу атомов водорода данного типа. На рис. 11-15 относительные площади указаны цифрами в скобках. Они определены с помощью интегральной кривой, расположенной выше спектра. Площадь сигнала пропорциональна высоте „ступеньки” интегральной кривой. В обсуждаемом спектре отношение площадей сигналов составляет 2 : 3, что соответствует отношению числа метиленовых протонов (CH_2) к числу метильных (CH_3).

И наконец, рассмотрим форму или структуру сигналов, которую обычно называют *мультиплетностью*. Сигнал метильной группы ($\delta = 1,0$ м. д.) представляет собой *триплет* (три пика), тогда как сигнал метиленовой группы ($\delta = 3,5$ м. д.) состоит из четырех пиков (*квартет*). Мультиплетность дает информацию о том, сколько атомов водорода связано с соседним атомом углерода. Число пиков в мультиплете всегда на один больше числа атомов водорода у соседнего углеродного атома (табл. 11-3).

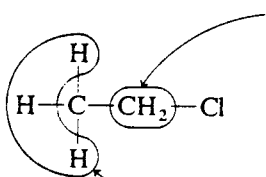
Таким образом, если в спектре имеется синглетный сигнал, это означает, что молекула вещества включает группу атомов водорода, по соседству с которой нет других водородных атомов. В спектре на рис. 11-15 сигнал метильной группы представляет собой триплет. Это значит, что при соседнем углеродном атоме имеется два атома водорода.



Метильная группа $\delta = 1,0$ м. д., триплет

Два атома водорода на соседнем с метильной группой атоме углерода расщепляют сигнал метильной группы в триплет

Аналогично, сигнал метиленовой группы представляет собой квартет, потому что по соседству имеется три атома водорода.



Метиленовая группа $\delta = 3,5$ м. д., квартет

Три соседних атома водорода расщепляют сигнал метиленовой группы в квартет

Полезно научиться предсказывать ожидаемый спектр ЯМР, исходя из структурной формулы вещества. Освоив эту процедуру, легко перейти к решению обратной задачи — установлению структуры вещества по его спектру ЯМР. Ниже Вы увидите примеры предсказания спектров, исходя из структуры. Затем Вам будет предложено интерпретировать спектры с целью установления строения неизвестного вещества.

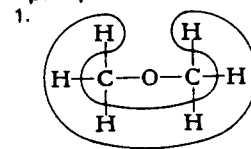
Предсказание спектров ЯМР, исходя из структурной формулы

Для предсказания спектров ЯМР сделайте следующие процедуры.

1. Изобразите полную структурную формулу вещества.
2. Обведите в рамку эквивалентные атомы водорода. Определите число атомов водорода каждого типа.
3. При помощи табл. 11-2 (или Вашей памяти) определите примерные значения химических сдвигов сигналов атомов водорода каждого типа.
4. На бланке спектра ЯМР, на который нанесена шкала химических сдвигов, стрелками отметьте положение каждого сигнала.
5. Определите мультиплетность каждого сигнала:
 - а) определите число эквивалентных атомов водорода на соседних углеродных атомах;
 - б) сосчитайте число линий в мультиплете, оно на единицу больше, чем число соседних водородных атомов;
 - в) сделайте то же для каждой группы эквивалентных атомов водорода.
6. Изобразите спектр. Сигналы должны быть правильного размера (пункт 2), находиться на должном месте (пункт 3) и иметь мультиплетность в соответствии с пунктом 5.

ПРИМЕРЫ

Пример 1. Как выглядит спектр ЯМР диметипового эфира?



Все атомы водорода находятся в одинаковом окружении, следовательно, они эквивалентны.

2. Значение химического сдвига должно находиться в интервале 2-4 м. д. (табл. 11-2, тип $>\text{CH}-\text{X}$).

3.



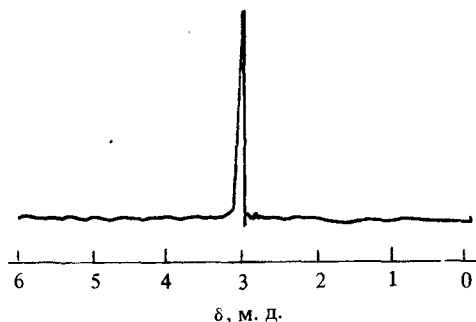
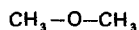


Рис. 11-16. Спектр ЯМР диметилового эфира

4. По соседству с метильными группами не имеется атомов водорода иного типа, поэтому сигнал будет представлять собой синглет.

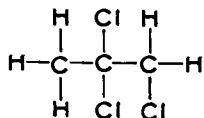


По соседству с метильными группами находится атом кислорода, при котором нет водородных атомов

5. Спектр ЯМР диметилового эфира изображен на рис. 11-16.

Пример 2. Предскажите спектр ЯМР 1,2,2-трихлорпропана.

1. Структурная формула:



2. Группы эквивалентных атомов углерода таковы:

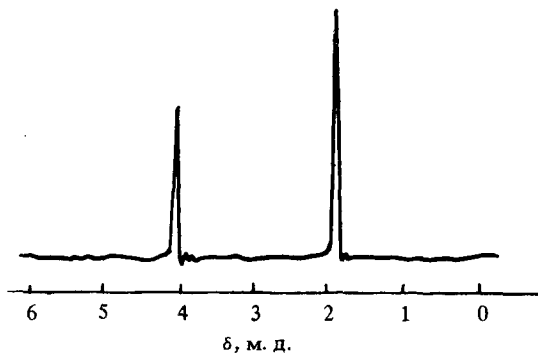
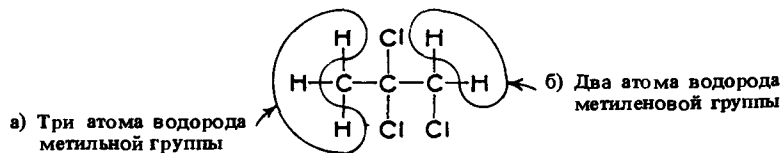
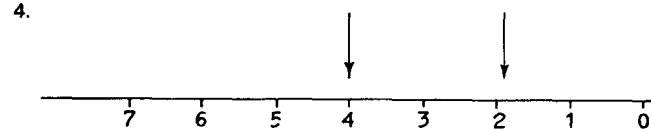


Рис. 11-17. Спектр ЯМР 1,2,2-трихлорпропана

3. Химический сдвиг сигнала атомов водорода метильной группы обычно составляет 0,9 м. д. (табл. 11-2). Учитывая, что рядом находятся два атома хлора, к этому значению надо прибавить $2 \cdot 0,5 = 1,0$ м. д. Таким образом, этот сигнал будет находиться около 1,9 м. д. Химический сдвиг сигнала метиленовых атомов водорода может быть оценен следующим образом. Сигнал протона $\text{H}-\text{C}-\text{X}$ находится обычно в области 2-4 м. д. Возьмем среднее значение 3 м. д. и прибавим к нему $2 \cdot 0,5 = 1$ м. д. (рядом находятся два атома хлора). Сигнал будет расположен около 4 м. д.



5. Рядом с обеими этими группами не имеется атомов водорода иного типа, поэтому оба сигнала будут представлять собой синглеты.

6. Спектр изображен на рис. 11-17. Интенсивность сигнала метиленовой группы составляет $\frac{2}{3}$ интенсивности сигнала метильной группы.

Пример 3. Как выглядит спектр ЯМР 2-метил-2-хлорбутана?

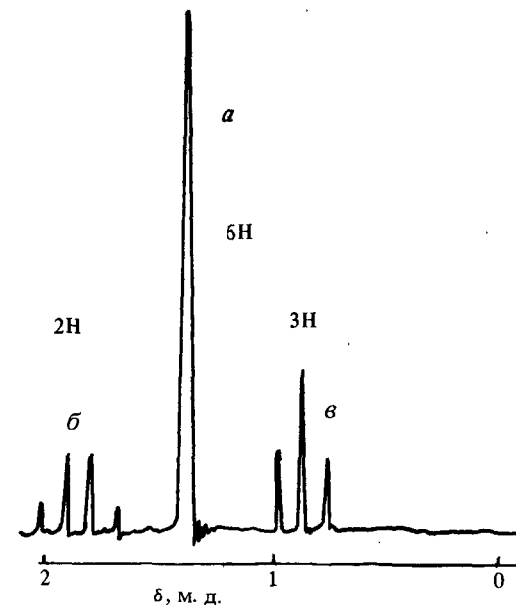
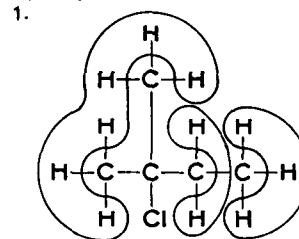


Рис. 11-18. Спектр ЯМР 2-метил-2-хлорбутана

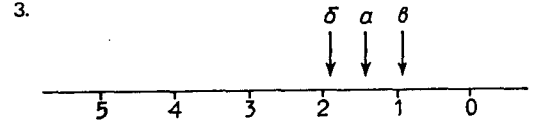
2. а) Группа CH_3 с соседним атомом хлора:

$$0,9 + 0,5 = 1,4 \text{ м. д.}$$

б) Группа CH_2 с соседним атомом хлора:

$$1,2 + 0,5 = 1,7 \text{ м. д.}$$

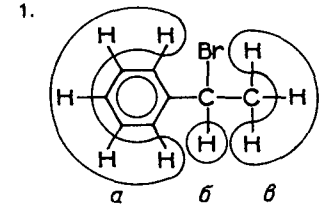
в) Группа CH_3 0,9 м. д.



4. Рядом с группами CH_3 (а) нет других атомов водорода. Сигнал — синглет. Рядом с группой CH_2 (б) три атома водорода. Сигнал — кватрет. Рядом с группой CH (в) два атома водорода. Сигнал — триплет.

5. Спектр изображен на рис. 11-18.

Пример 4. Изобразите спектр ЯМР 1-бром-1-фенилэтана.



2. а) Ароматические атомы водорода: среднее значение сдвига 7,0 м. д.

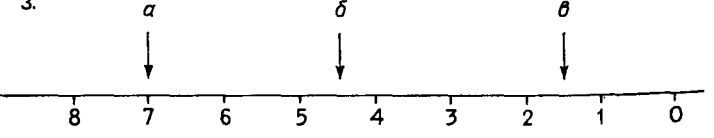
б) Бензильный атом водорода с присоединенным к тому же углеродному атому атомом галогена:

$$2,5 + 2,0 = 4,5 \text{ м. д.}$$

в) Метильная группа с соседним атомом галогена:

$$0,9 + 0,5 = 1,4 \text{ м. д.}$$

Замечание. Поскольку в табл. 11-2 даны интервалы значений химического сдвига, точность наших вычислений составляет $\pm 0,5$ м. д.



4. Все ароматические атомы водорода (а) являются почти эквивалентными. Наличие по соседству эквивалентного атома водорода не вызывает расщепления сигнала. Поэтому сигнал ароматических атомов водорода представляет собой синглет. По соседству с бензильным атомом водорода (б) находятся три других атома водорода, поэтому его сигнал имеет форму кватрета. По соседству с метильной группой (в) имеется один атом водорода иного типа, поэтому ее сигнал имеет форму дублета.

5. Спектр изображен на рис. 11-19.

Пример 5. Предскажите спектр ЯМР 3-бромбутанала.

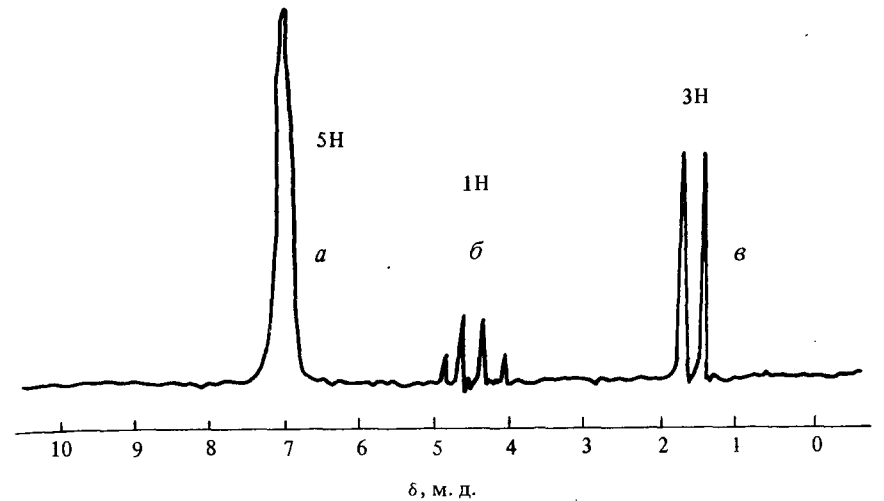
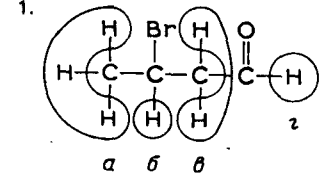


Рис. 11-19. Спектр ЯМР 1-бром-1-фенилэтана

2. а) Метильная группа с соседним атомом брома:

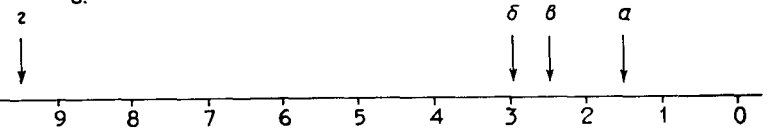
$$0,9 + 0,5 = 1,4 \text{ м. д.}$$

б) $\text{H}-\text{C}-\text{X}$ 3,0 м. д.

в) Атомы водорода в α -положении к карбонильной группе и по соседству с атомом брома:

$$2,0 + 0,5 = 2,5 \text{ м. д.}$$

г) Альдегидный атом водорода 9,5 м. д.



4. а) Один атом водорода рядом — дублет.

б) Три атома водорода с одной стороны и один — с другой.

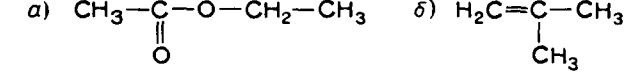
Замечание. Если рядом (на соседних атомах углерода) имеется более одного типа неэквивалентных атомов водорода, мультиплетность сигнала вычисляют как произведение мультиплетностей, определенных независимо, с учетом числа атомов водорода каждого типа. В данном случае два атома водорода расщепляют сигнал в триплет, а три атома — в кватрет. $3 \cdot 4 = 12$. Сигнал столь высокой мультиплетности называется *сложным мультиплетом* и обычно выглядит как широкий, низкий, зубчатый горб.

в) Рядом с двух сторон расположены два неэквивалентных атома водорода. Сигнал представляет собой два дублета.

г) Рядом расположены два атома водорода. Сигнал — триплет.

5. Спектр изображен на рис. 11-20.

Упражнение. Изобразите спектры ЯМР следующих веществ:



Проделайте это, не заглядывая в ответы (на рис. 11-21).

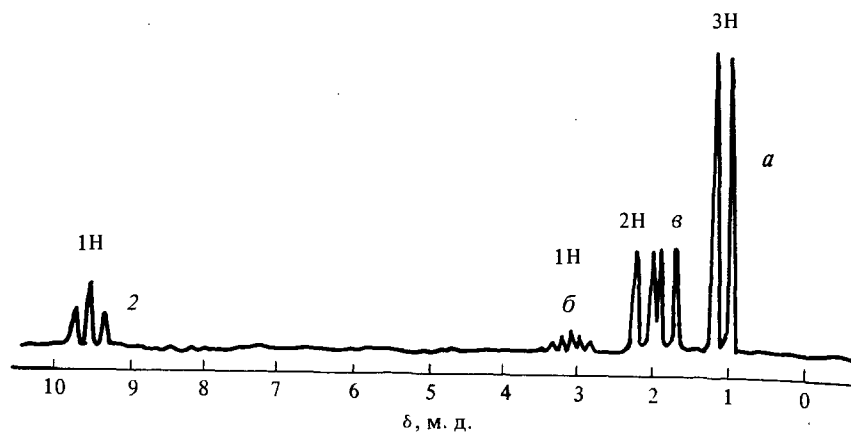


Рис. 11-20. Спектр ЯМР 3-бромбутанала

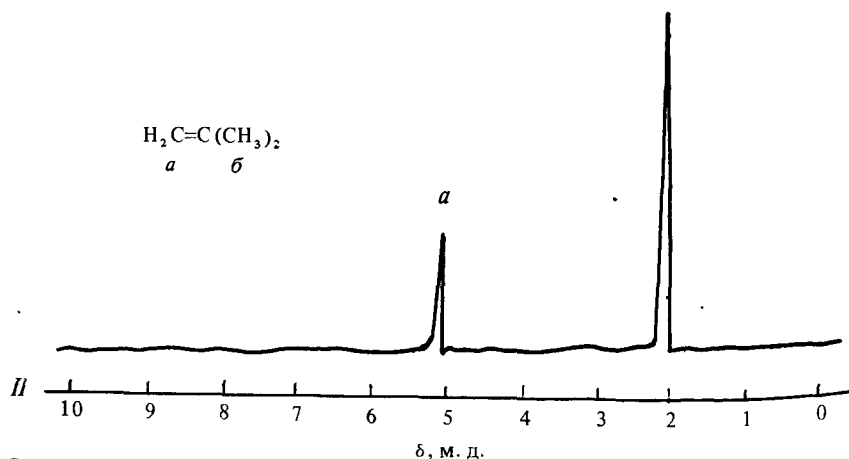
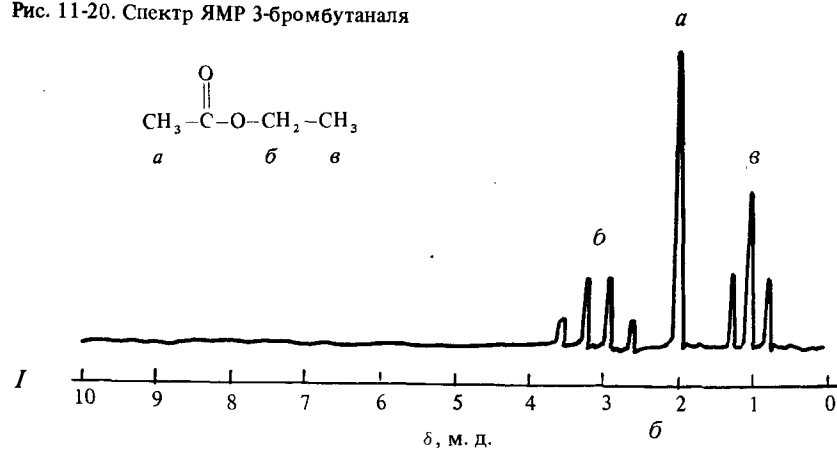


Рис. 11-21. Спектры ЯМР этилацетата (I), 2-метилпропена (II)

УЛЬТРАФИОЛЕТОВАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Два других вида спектроскопии, часто применяемые в органической химии, — ультрафиолетовая (УФ) спектроскопия и масс-спектрометрия (МС). В этой книге мы не будем подробно на них останавливаться и не будем заниматься интерпретацией спектров, а ограничимся лишь знакомством с основными принципами и характером информации, которую дают эти типы спектроскопии.

Ультрафиолетовая (УФ) спектроскопия изучает поглощение органическими веществами света в ультрафиолетовой области спектра (длина волны от 200 до 400 нм). Излучение с такой длиной волны поглощают только соединения, содержащие π -связи (например, группы $C=O$ или $C=C$). Поглощение вызвано *электронными переходами* внутри молекулы. Для молекул, имеющих π -связи, энергетическая разница между основным и возбужденным электронными состояниями соответствует энергии фотонов УФ-излучения. УФ-Излучение вызывает переход электронов на более высокую по энергии молекулярную орбиталь. При этом световая энергия переходит в энергию молекулы.

УФ-Спектр обычно состоит из одной широкой полосы поглощения, положение которой указывает на окружение двойной связи в молекуле. Чем большее число двойных связей в молекуле образует цепь сопряжения, тем больше длина волны поглощаемого света. Термин *сопряжение* означает, что две двойные связи разделены одной простой связью. В табл. 11-4 показано положение максимумов поглощения некоторых типичных структур. На рис. 11-22 изображен УФ-спектр 1,3-циклогексадиена.

Из табл. 11-4 видно, что появление в цепи сопряжения новой двойной связи увеличивает длину волны поглощаемого УФ-излучения примерно

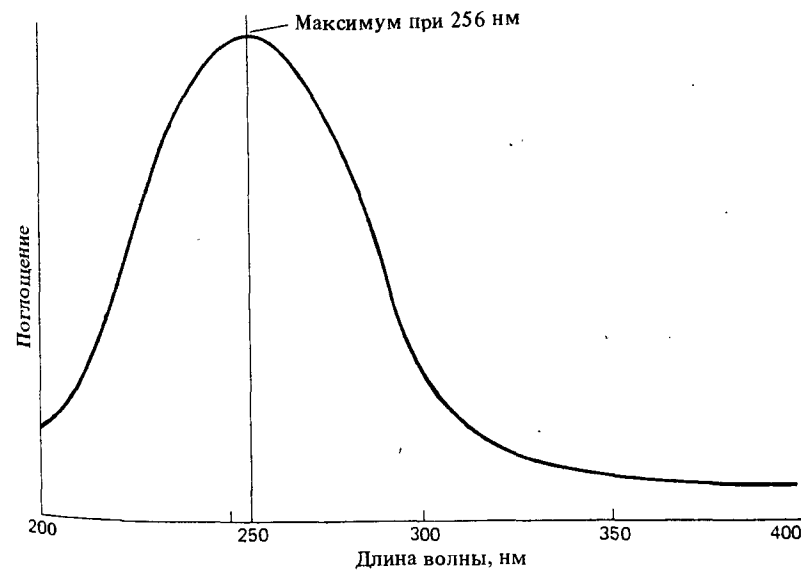
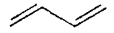
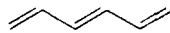

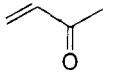
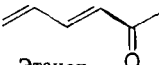


Рис. 11-22. УФ-Спектр 1,3-циклогексадиена

Таблица 11-4. Положение максимумов поглощения УФ-излучения для некоторых соединений

Соединение	Максимум поглощения, нм
$H_2C=CH_2$	165
	217
	253
	256
	219
	249
Этанол Гексан	Поглощения не наблюдается, так как в молекулах нет π -связей

на 30–50 нм. Обратите также внимание, что вещества, не имеющие двойных связей, не поглощают УФ-излучения.

Если в молекуле имеется цепь сопряжения, состоящая из семи или более двойных связей, то такое вещество поглощает видимый свет (длина волны 400–700 нм) и является окрашенным благодаря избирательному поглощению некоторых цветов.

Ультрафиолетовая спектроскопия позволяет определять число сопряженных углерод-углеродных и углерод-кислородных двойных связей в молекуле. Поглощение возникает вследствие электронных переходов.

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ

Масс-спектрометрия изучает распад (фрагментацию) молекул в результате бомбардировки их пучком электронов высокой энергии (электронного удара). Из масс-спектра можно получить значения масс исходной молекулы и каждого из фрагментов, образовавшихся в результате распада, а также относительное содержание этих фрагментов. Масс-спектрометрия – единственный вид спектроскопии, в котором не используется поглощение электромагнитного излучения веществом. На рис. 11-23 изображен масс-спектр и указаны его элементы, несущие полезную для химика информацию. Эту информацию можно разделить на три основных типа.

1. Молекулярная масса соединения.

2. Массы фрагментов. Эта информация позволяет выявить некоторые детали строения молекулы. Например, наличие фрагмента с массой 77

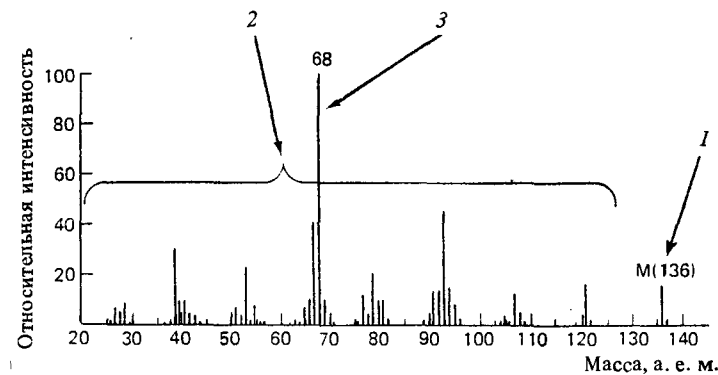


Рис. 11-23. Типичный масс-спектр:

1 – пик, соответствующий исходной, нефрагментированной молекуле (молекулярный ион); 2 – пики фрагментов молекулы; 3 – пик основного фрагмента

атомных единиц массы (а. е. м.) свидетельствует о том, что в молекуле, вероятно, имеется фенильная группа. Если имеется фрагмент с массой на 15 а. е. м. ниже, чем масса молекулы, значит, в соединении, по всей видимости, имеется метильная группа.

3. Полные спектры могут использоваться как „отпечатки пальцев” соединений. Масс-спектр любого соединения индивидуален и с его помощью можно идентифицировать вещество, если известен его масс-спектр*.

Масс-спектрометрия позволяет определить массу молекулы и фрагментов, образующихся при ее распаде. С помощью масс-спектра можно установить молекулярную массу, природу отдельных частей молекулы, а также осуществить идентификацию соединения.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ ОРГАНИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ

Установление строения вновь синтезированного или выделенного из природных источников соединения представляет серьезную экспериментальную и логическую задачу. Некоторая информация может быть получена, исходя из метода синтеза соединения, его химических реакций, приводящих к известным соединениям, с помощью качественных реакций и тестов на наличие функциональных групп. В последние десятилетия исследователи все шире используют спектроскопические методы, особенно ИК- и ЯМР-спектроскопию.

УФ-Спектроскопия в некоторых случаях может быть использована для получения информации о наличии в молекуле двойных связей и их числе в цепи сопряжения. Масс-спектрометрия позволяет определить молекулярную массу и дает некоторую информацию о фрагментах молекулы.

* При этом следует иметь в виду, что масс-спектры близких по строению изомеров могут быть очень похожими. – Прим. пер.

Ниже дается анализ типичного набора данных о неизвестном веществе.

Информация о неизвестном веществе

Качественный состав: углерод, водород, кислород.

Молекулярная масса: 60 а. е. м.

ИК-Спектр (см^{-1}): 2 900, 1 400, 1 370, 1 200.

Спектр ЯМР (δ , м. д.): 3,5 (квартет 2H), 3,0 (синглет 3H), 1,0 (триплет 3H).

Интерпретация ИК-спектра

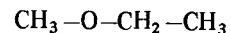
Прежде всего необходимо сделать отнесение полос ИК-спектра, чтобы выявить имеющиеся в молекуле функциональные группы: 2900 см^{-1} — СН алкильных групп; 1470 см^{-1} — CH_2 , CH_3 ; 1370 см^{-1} — CH_3 ; 1200 см^{-1} — простой или сложный эфир. Поскольку в спектре отсутствуют полосы групп С=О (около 1750 см^{-1}) и ОН (3400 см^{-1}), мы можем исключить из рассмотрения сложные эфиры, спирты, кетоны и альдегиды. Можно сделать вывод, что неизвестное соединение является простым эфиром.

Интерпретация спектра ЯМР

Данные спектроскопии ЯМР помогут выявить углеводородные фрагменты молекулы. Сигнал при 3,0 м. д. соответствует метильной группе, по соседству с которой нет других атомов водорода, поскольку интенсивность сигнала соответствует трем атомам водорода, а по форме сигнал представляет собой синглет. Квартет должен соответствовать группе CH_2 , рядом с которой имеется три других атома водорода, а триплет следует отнести к группе CH_3 , соседствующей с двумя атомами водорода.

Установление строения вещества

После анализа спектральной информации необходимо творчески осмыслить полученные данные. В некоторых случаях может быть полезен метод проб и ошибок: можно изобразить несколько структурных формул, а затем исправлять их. В обсуждаемом примере удобнее всего начать с перечисления элементов структуры, которые мы уже выявили: CH_3 — (рядом нет атомов водорода); —О—; CH_2 — (два атома водорода на соседнем углеродном атоме); — CH_2 — (три атома водорода на соседнем углеродном атоме). Из этого перечня легко видеть, что группы CH_2 и CH_3 должны быть соединены между собой, образуя этильную группу CH_3 — CH_2 —. Поскольку молекула простого эфира содержит две алкильные группы, легко прийти к выводу, что одна из них этильная, а другая метильная. Таким образом, мы установили строение соединения:



Нетрудно убедиться, что все имеющиеся данные действительно соответствуют предложенной структуре. Окончательным доказательством явилось бы полное совпадение ИК-спектров образца заведомого метилэтилового эфира и изучаемого соединения.

СВОДКА ОСНОВНЫХ ПОЛОЖЕНИЙ ГЛ. 11

1. *Электромагнитное излучение* можно рассматривать как распространение электромагнитных волн в пространстве. Разные области спектра характеризуются различными значениями *длины волны, частоты и энергии*. Излучение можно также рассматривать как поток частиц — *фотонов*, несущих световую энергию.

2. Вещества, молекулы которых включают *полярные ковалентные связи*, поглощают *инфракрасное (ИК) излучение*, частота которого совпадает с собственной частотой колебаний атомов в молекуле.

3. Различные функциональные группы поглощают в различных областях спектра. ИК-Спектр представляет собой график зависимости интенсивности поглощения от волнового числа. Зная длины волн излучения, поглощаемого различными *функциональными группами*, химик с помощью ИК-спектра может определить, какие из них имеются в молекуле изучаемого вещества. ИК-Спектр любого вещества индивидуален, что позволяет отождествлять вещества, используя ИК-спектр как „отпечатки пальцев”.

4. Ядра атомов водорода во внешнем магнитном поле могут находиться в одном из двух спиновых состояний. Поглощение радиочастотного электромагнитного излучения вызывает переход в спиновое состояние с более высокой энергией. Разница в электронном окружении приводит к тому, что различные атомы водорода в молекуле поглощают электромагнитное излучение различной частоты. Графическое изображение интенсивности поглощения от частоты образует *спектр ядерного магнитного резонанса (ЯМР)*.

5. С помощью спектров ЯМР можно определить число *типов атомов водорода* в молекуле (оно равно числу сигналов в спектре) и относительное количество атомов водорода каждого типа (площадь сигнала пропорциональна числу атомов водорода). Форма (мультиплетность) сигнала содержит информацию о числе атомов водорода при *соседнем углеродном атоме*. Таким образом, данные спектроскопии ЯМР дают возможность определить строение тех частей молекулы, в которых имеются атомы водорода, в первую очередь, алкильных групп.

6. Вещества, молекулы которых содержат *двойные связи*, поглощают *ультрафиолетовое (УФ) излучение*. Чем большее число двойных связей включено в цепь сопряжения, тем больше длина волны поглощаемого света. Зная положение максимума полосы поглощения, можно определить число сопряженных двойных связей.

7. *Масс-спектрометрия* используется для определения *молекулярной массы* вещества. Масс-спектры также содержат информацию об *осколках молекулы*, образовавшихся в результате фрагментации.

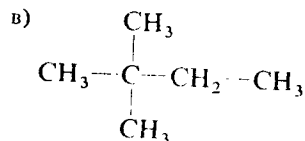
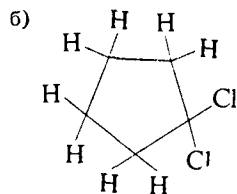
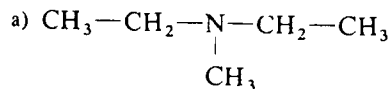
8. Комплексное использование различных видов спектроскопии позволяет определить строение веществ и устанавливать идентичность соединений.

Ключевые слова

Волновое число	Сопряжение
Длина волны	Спектр
Дублет	Спиновое состояние
Инфракрасная (ИК) спектроскопия	Триплет
Квартет	Ультрафиолетовая (УФ) спектроскопия
Масс-спектрометрия	Фотон
Мультиплетность сигналов	Химический сдвиг
„Отпечатки пальцев”	Частота
Поглощение	Электромагнитное излучение
Синглет	Электронный переход
Собственная частота колебаний	Ядерный магнитный резонанс (ЯМР)

ВОПРОСЫ ДЛЯ РАЗВИТИЯ НАВЫКОВ

- Какова цель получения ИК-спектров и спектров ЯМР неизвестного соединения?
- Какая группа имеет более высокую собственную частоту колебаний: а) С-О или С-S; б) С≡С или С=N; в) С-С или С=C?
- Более высокая собственная частота колебаний соответствует более высокому или более низкому волновому числу?
- Не заглядывая в таблицу, приведите волновые числа (см⁻¹) для полос поглощения следующих групп: а) ОН; б) NH₂; в) СН (три возможных значения); г) С-О; д) С=О.
- Не заглядывая в таблицу, назовите примерные химические сдвиги протонов в следующих группах и соединениях: а) -CH₂-Br, б) винильная группа; в) ацетон; г) ароматическое кольцо; д) метильная группа; е) циклогексан.
- Обведите группы эквивалентных протонов в следующих соединениях:



7. Изобразите ожидаемые спектры ЯМР следующих соединений:

а) трет-Бутилбензол,

б) Изопропиловый спирт,

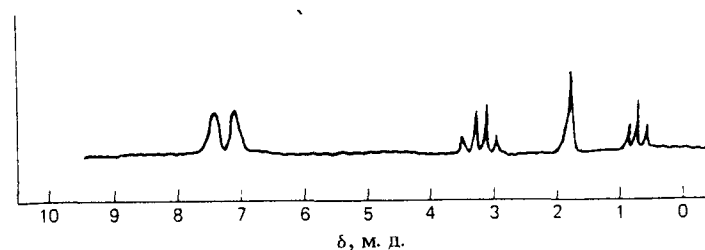
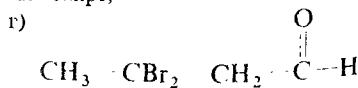
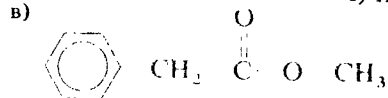
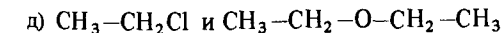
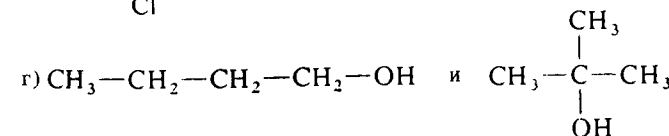
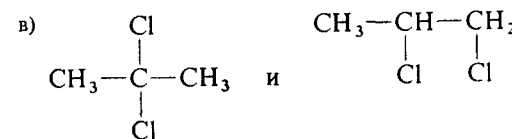
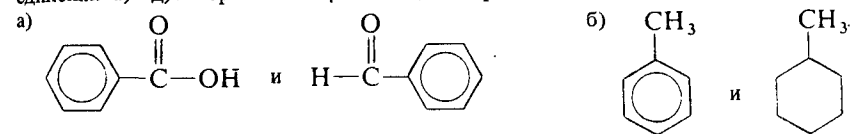


Рис. 11-24. Спектр ЯМР соединения состава C₁₀H₁₂O₂

8*. Какова структура соединения состава C₁₀H₁₂O₂, спектр ЯМР которого изображен на рис. 11-24?

9. Один из способов определения состояния алкогольного опьянения у человека включает использование специально сконструированного ИК-спектрометра для измерения интенсивности поглощения, вызванного присутствием спирта. Какая область ИК-спектра наиболее удобна для этой цели? (Вернитесь к рис. 11-18.)

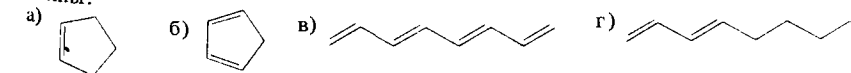
10*. Назовите виды спектроскопии, которые позволят Вам различить пары соединений а)–д). Перечислите различия, которые будут наблюдаться в спектрах.



11. В ИК-спектре неизвестного соединения имеется интенсивная полоса при 1710 см⁻¹, а также полосы при 2900 см⁻¹, 1470 см⁻¹, 1370 см⁻¹. В спектре ЯМР наблюдается синглет при 2,0 м. д., триплет при 1,0 м. д. и квартет при 2,5 м. д. Молекулярная масса этого соединения, определенная масс-спектрометрически, составляет 76 а. е. м. Предложите структуру соединения.

12*. В ИК-спектре соединения состава C₈H₁₀O₂ имеются полосы поглощения при 3050 см⁻¹, 2900 см⁻¹, 1470 см⁻¹, 1370 см⁻¹ и 1200 см⁻¹. Спектр ЯМР состоит из двух синглетов при 7,2 м. д. и 3,0 м. д. Предложите структуру соединения.

13. Какое из соединений а)–г) будет поглощать УФ-излучение большей длины волны?



14*. Пользуясь табл. 11-4 и принимая во внимание тот факт, что удлинение цепи сопряжения на одну двойную связь приводит к сдвигу максимума поглощения примерно на 30 нм, предскажите положение максимума поглощения в УФ-спектре следующего соединения:



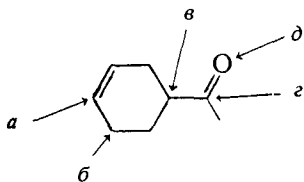
15. Какую информацию можно получить из масс-спектра соединения?

16*. Предложите структурную формулу алкана с молекулярной массой 84 а. е. м., в спектре ЯМР которого имеется, наряду с другими сигналами, дублет при 0,9 м. д.

17. Каково строение спирта $C_5H_{12}O$, в ИК-спектре которого имеется полоса при 1050 см^{-1} , а в спектре ЯМР – синглет при 1,0 м. д. (наряду с другими сигналами)?

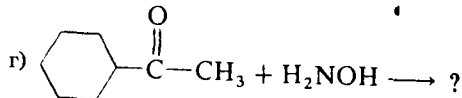
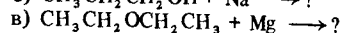
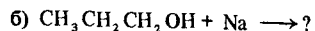
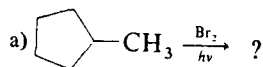
ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОВТОРЕНИЯ

18*. Какова гибридизация атомов, обозначенных буквами а–д?



19. Придумайте пример реакции дегидратации спирта. Будьте внимательны при выборе реагентов и при написании структурных формул продуктов реакции.

20*. Завершите уравнения реакций:



21. Назовите органический реагент, использованный в вопросе 20г.

Прикладная органическая химия:

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ АЛКОГОЛЯ В КРОВИ

Злоупотребление алкоголем создает множество социальных проблем. Особую опасность представляет управление автомобилем в нетрезвом состоянии. В последние годы в США половина всех жертв дорожных происшествий (около 25 000 человек в год) гибнет по вине пьяных водителей. Можно надеяться, что принятие более строгих законов и ужесточение штрафов помогут уменьшить число погибших.

В печени человека под действием ферментов этанол превращается в другие вещества (подвергается метаболизму). У большинства людей

этот процесс идет со скоростью примерно 30 мл/ч. 30 мл этанола содержится примерно в одной кружке пива, стакане вина или стопке водки. Если в течение часа человек употребляет это количество алкоголя, то заметного снижения его физических и умственных способностей не происходит. При большей скорости потребления алкоголя наступает опьянение. При содержании в крови 0,05 % этанола человек делается веселым и развязным, при уровне этанола в крови 0,1 % у большинства наступает заметное опьянение. Однако уровень алкоголя в крови, который вызывает одни и те же последствия, у разных людей может сильно различаться. Это зависит от биохимических особенностей конкретного человека, его привычки к употреблению алкоголя и других факторов. Некоторые люди не в состоянии управлять автомобилем при уровне этанола в крови 0,08 %, другие уверенно сидят за рулем и при 0,15 %.

Существует несколько простых тестов, которые используются полицейскими для определения опьянения водителей. Подозреваемому могут предложить простое задание, например, пройти по прямой. Если водитель не в состоянии этого сделать, значит уровень алкоголя в его крови слишком высок для безопасного управления машиной. Полиция может определить уровень алкоголя точно, чтобы доказать в суде факт опьянения. В большинстве штатов человек с уровнем алкоголя 0,1 % и больше юридически считается пьяным, а в некоторых штатах размер штрафа повышается, если содержание алкоголя превышает 0,15 %. Для определения таких концентраций этанола создан ряд удобных аналитических методов. Одним из этих методов состоит в точном спектроскопическом определении содержания этанола в выдыхаемом человеком воздухе. Если в крови человека имеется алкоголь, он через легкие попадает в выдыхаемый воздух. Содержание этанола в этом воздухе пропорционально его содержанию в крови.

Существует несколько типов ИК-спектрометров, специально предназначенных для определения концентрации этанола в воздухе. Эти приборы измеряют интенсивность поглощения ИК-излучения в области около 2900 см^{-1} . Здесь находится интенсивная полоса поглощения групп, содержащих связи С–Н. Поскольку молекула этилового спирта включает связи С–Н, увеличение концентрации этанола приводит к росту интенсивности поглощения в соответствующей области спектра. Прибор автоматически пересчитывает интенсивность поглощения в процентное содержание этанола в воздухе или крови. Полученная величина либо выводится на специальную шкалу или цифровой индикатор, либо печатается с помощью принтера. Таким образом, спектроскопия используется не только для установления структуры веществ и их идентификации, но и помогает решать социальные проблемы.

Второй способ определения концентрации этанола в крови включает отбор пробы выдыхаемого воздуха в специальную трубку из металлического индия, которую герметизируют путем сплющивания в четырех точках. (Металлический индий – наиболее подходящий материал для этой процедуры.) Получается три ампулы с образцами воздуха объемом около 0,25 мл каждая. Эти ампулы отсылают в судебную лабораторию, где

концентрацию этанола определяют методом газовой хроматографии. Две ампулы используют для двух анализов, а третью сохраняют для анализа в независимой лаборатории, если в этом есть необходимость. При анализе используют стандартный образец, эквивалентный содержанию 0,160 % этанола в крови, и сравнивают площади пиков этанола из стандартного и исследуемого образцов.

И наконец, третий способ состоит в прямом анализе крови на этанол методом газовой хроматографии. У подозреваемого водителя берут на анализ кровь и после разбавления вводят в газовый хроматограф параллельно с калибровочным стандартом.

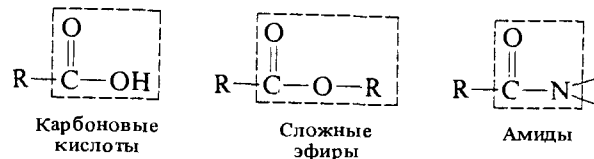
Глава 12

КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

ЦЕЛИ ИЗУЧЕНИЯ

1. Научиться называть карбоновые кислоты, их эфиры, амиды, соли, ангидриды и галогенангидриды.
2. Уяснить связь кислотности и молекулярной структуры карбоновых кислот.
3. Познакомиться с методами получения карбоновых кислот и путями превращения их в сложные эфиры, амиды, хлорангидриды и ангидриды.
4. Изучить реакции карбоновых кислот, амидов и сложных эфиров.
5. Познакомиться со строением карбоновых кислот и их производных, обладающих биологической активностью или применяемых в быту и технике.

В этой главе мы будем заниматься изучением *карбоновых кислот* и некоторых родственных им соединений. Эти соединения обычно получают из карбоновых кислот и потому называют *производными кислот*. Мы подробно остановимся на следующих трех классах соединений:



Еще три класса производных кислот будут рассмотрены довольно бегло:

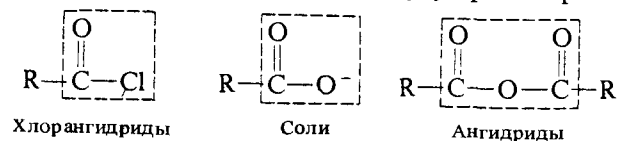


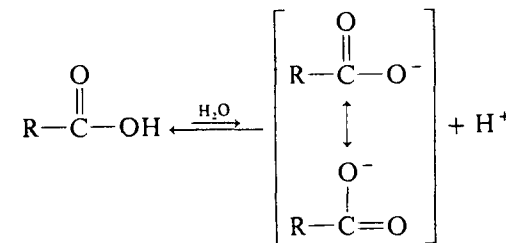
Таблица 12-1. Определение кислот и оснований

Соединение	Определение		
	по Аррениусу	по Бренстеду	по Льюису
Кислота	Донор протонов (H ⁺)	Донор протонов	Акцептор пары электронов
Основание	Донор гидроксид-ионов (OH ⁻)	Акцептор протонов	Донор пары электронов

Поскольку эти шесть функциональных групп имеют много общих черт, поначалу Вы можете испытывать некоторые трудности в том, чтобы отличить один класс производных кислот от другого. Поэтому, прежде чем двигаться дальше, потратьте некоторое время на то, чтобы запомнить строение функциональных групп, обведенных в рамку, и названия соответствующих классов соединений.

КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Карбоновые кислоты называются кислотами потому, что при растворении в воде они диссоциируют с образованием ионов H⁺. В соответствии с определениями Аррениуса и Бренстеда кислотами называются соединения, являющиеся в водном растворе *донорами протонов*. Табл. 12-1 напомнит Вам различные определения кислот и оснований.

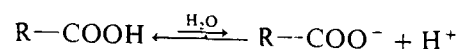


Карбоновые кислоты — более слабые кислоты, чем сильные неорганические, такие, как соляная, азотная или серная, но они являются самыми кислыми соединениями среди обычно встречающихся органических веществ. Причиной легкой диссоциации карбоновых кислот является *резонансная стабилизация* карбоксилат-аниона (показан выше в прямых скобках). Если частица может быть представлена в виде нескольких резонансных форм, это свидетельствует о ее относительно высокой стабильности, а чем более устойчивы продукты, тем легче протекает химическая реакция.

Сравнительная кислотность карбоновых кислот

Карбоновые кислоты различаются по своей *кислотности*. Более сильные из них легче диссоциируют и соответственно имеют более высокое численное значение *константы кислотности* K_a. Величина K_a

представляет собой константу равновесия кислотной диссоциации:

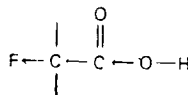


$$K_a = \frac{[R-COO^-][H^+]}{[R-COOH]}$$

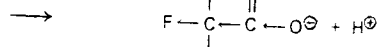
Чем выше равновесная концентрация продуктов по отношению к концентрации реагентов, тем больше значение константы равновесия. В случае, когда продуктом реакции являются ионы H^+ , величина K_a характеризует способность кислоты образовывать протоны в водном растворе.

Сила кислоты определяется природой радикала R . Если в качестве радикала R выступает группа, способная оттягивать электроны и дополнительно стабилизировать анион, то такая кислота является сравнительно более сильной и ей соответствует большее значение K_a . Электроноакцепторные группы должны иметь в своем составе электроотрицательные атомы, например атомы галогенов, или функциональные группы с такими атомами, например группы $-OH$, $-NH_2$, $-NO_2$. Чем ближе к карбоксильной группе $-COOH$ находится электроотрицательный атом, тем заметнее его влияние на силу кислоты, и чем больше таких атомов имеется в молекуле кислоты, тем выше ее кислотность.

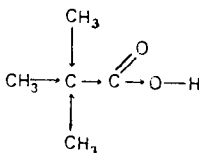
Наоборот, алкильные группы, обладающие электронодонорными свойствами, уменьшают силу кислоты, поскольку они подают электроны на карбоксильную группу $-COOH$ и дестабилизируют карбоксилат-анион. Действие такого индуктивного эффекта показано ниже:



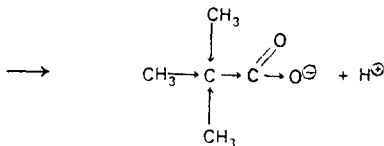
Электроны оттянуты в сторону электроотрицательного атома фтора



Отрицательный заряд не находится полностью на атоме кислорода, а делокализован по всей молекуле. Тем самым карбоксилат-анион дополнительно стабилизирован. В результате кислота диссоциирует легче, чем уксусная (более сильная кислота)

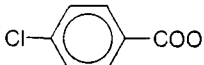
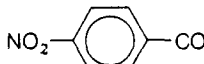

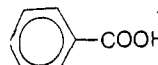


Алкильные радикалы подают электроны в сторону карбоксильной группы



В результате смещения электронов заряд на атоме кислорода возрастает, что дестабилизирует карбоксилат-анион. В результате кислота диссоциирована в меньшей степени, чем уксусная (более слабая кислота)

Таблица 12-2. Константы кислотности некоторых карбоновых кислот

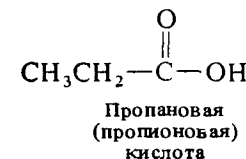
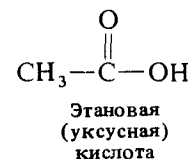
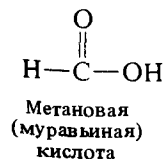
Кислота	K_a	Кислота	K_a
CH_3COOH	$1,8 \cdot 10^{-5}$		$1,0 \cdot 10^{-4}$
CH_3CH_2COOH	$1,4 \cdot 10^{-5}$		$3,9 \cdot 10^{-4}$
$CH_3CH_2CH_2COOH$	$1,5 \cdot 10^{-5}$		$4,3 \cdot 10^{-5}$
$CH_3-CH(CH_3)COOH$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$HOOC-COOH (K_{a1})$	$5,9 \cdot 10^{-2}$
$CH_3-CH(CH_3)-COOH$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$CH_3-CH(NH_2)-COOH$	$4,6 \cdot 10^{-3}$
$ClCH_2COOH$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$Cl-CH_2-CH_2-COOH$	$1,0 \cdot 10^{-4}$
$Cl_2CHCOOH$	$3,3 \cdot 10^{-2}$		
Cl_3CCOOH	$2,0 \cdot 10^{-1}$		
	$6,5 \cdot 10^{-5}$		

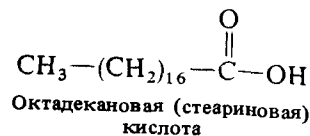
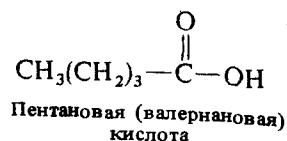
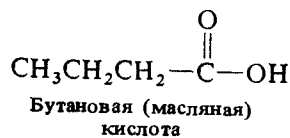
В табл. 12-2 приведены данные о кислотности некоторых карбоновых кислот, иллюстрирующие тенденции, о которых шла речь выше. Посмотрите внимательно на эту таблицу, обращая внимание на зависимость кислотности от структуры. Вы найдете в таблице подтверждение основных закономерностей, но найдете и исключения.

Карбоновые кислоты являются слабыми кислотами. Однако это наиболее кислые вещества среди обычных органических соединений. Кислотность карбоновых кислот определяется свойствами заместителей, имеющих в молекуле кислоты. Алкильные группы ослабляют кислотность, тогда как введение электроотрицательных атомов усиливает кислые свойства.

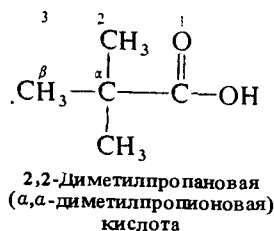
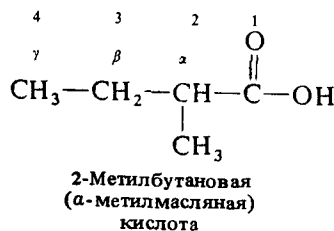
Номенклатура

В соответствии с правилами номенклатуры IUPAC названия карбоновых кислот строятся путем добавления окончания „овая кислота” к названию углеводорода. Широко используются также тривиальные названия (ниже приведены в скобках):

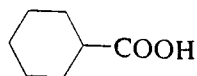




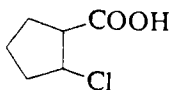
Нумерация в номенклатуре IUPAC начинается с карбоксильного атома углерода. При составлении полутривиальных названий для обозначения положения заместителей используют греческие буквы. Оба типа названий показаны ниже:



Названия *циклических карбоновых кислот* образуются путем добавления окончания „карбоновая кислота” к названию циклического углеводорода:

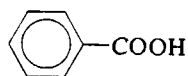


Циклогексанкарбоновая кислота

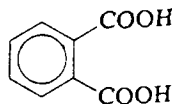


2-Хлорциклопентанкарбоновая кислота

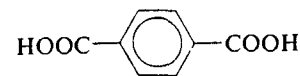
Ароматические карбоновые кислоты называют так же, как и другие циклические кислоты. В этом случае тривиальные и полутривиальные названия особенно употребительны.



Бензолкарбоновая (бензойная) кислота

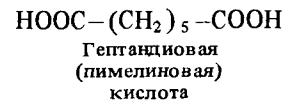
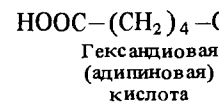
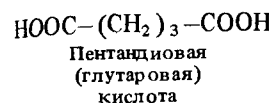
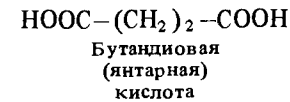
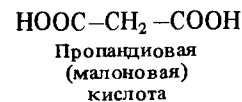
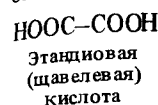


1,2-Бензолдикарбоновая (фталевая) кислота



1,4-Бензолдикарбоновая (терефталевая) кислота

Названия *ациклических дикарбоновых кислот* строятся путем добавления окончания „диовая кислота” к названию углеводорода:

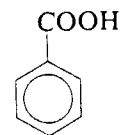
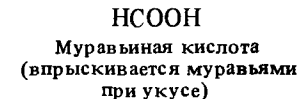
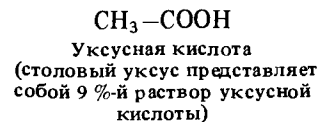


Наиболее часто встречающаяся дикарбоновая кислота — щавелевая — сильно ядовита. Она встречается в вялых вишневых листьях. Поедание таких листьев домашним скотом может вызвать гибель животных. Щавелевая кислота образуется в организме при ферментативном окислении 1,2-этандиола (антифриза), что и обуславливает токсичность последнего. Щавелевую кислоту используют для удаления ржавчины и чернильных пятен с ковров, одежды и дерева.

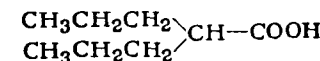
В соответствии с правилами номенклатуры IUPAC карбоновые кислоты получают названия алкановых кислот. Широко применяются и тривиальные названия. Положение заместителей указывается цифровым локантом (нумерация начинается от карбоксильного атома углерода) или греческими буквами (α-атомом считается атом углерода, соседний с карбоксильной группой).

Практически значимые карбоновые кислоты

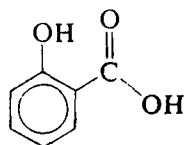
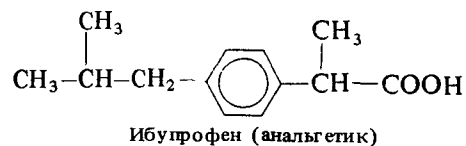
Ниже приведены некоторые кислоты, находящие практическое применение или встречающиеся в природе:



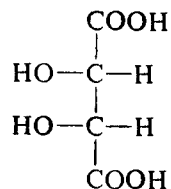
Бензойная кислота (пищевой консервант)



Вальпроевая кислота (противосудорожное средство)



Салициловая кислота
(используется при
производстве аспирина)

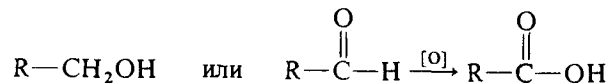


Винная кислота
(используется
в хлебопечении)

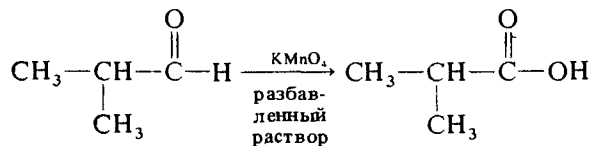
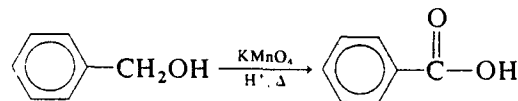
ПОЛУЧЕНИЕ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Окисление альдегидов и первичных спиртов

Как уже было сказано в гл. 8, сильные окислители, такие, как перманганат калия, превращают первичные спирты в карбоновые кислоты. Альдегиды окисляются еще легче, чем спирты:

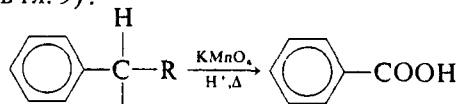


Например:

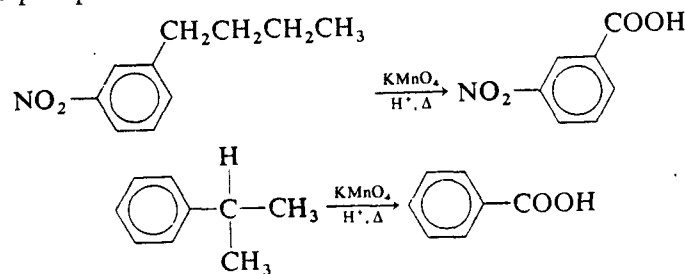


Окисление боковой цепи ароматических соединений

Ароматические соединения, имеющие в боковой цепи атом водорода в α -положении к бензольному кольцу, в жестких условиях окисляются до карбоновых кислот. При этом боковая цепь, независимо от числа атомов углерода, превращается в карбоксильную группу COOH (подробнее об этом речь шла в гл. 9):

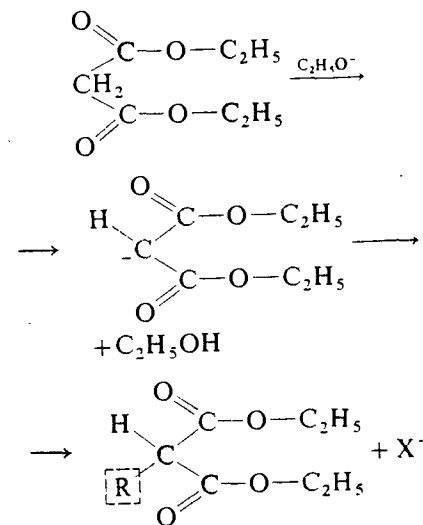


Например:

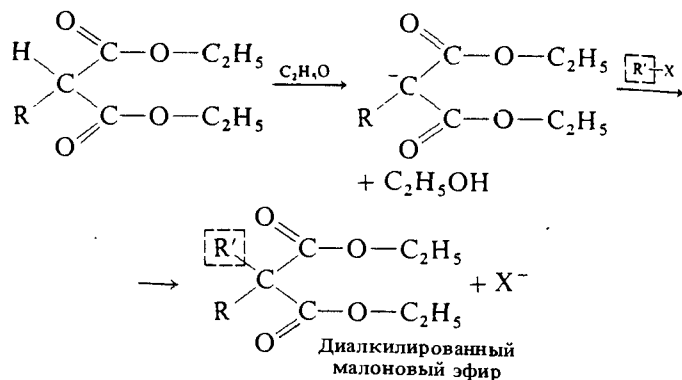


Синтезы с участием малонового эфира

Широкое применение в синтезе карбоновых кислот и построении нового углеродного скелета находят реакции с участием малонового эфира. Последовательность реакций состоит из алкилирования диэтилового эфира малоновой кислоты (его часто называют просто малоновым) с последующим декарбосилированием. Первая стадия синтеза такова:



Основание ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$) используется для отрыва протона из α -положения диэтилмалоната. При этом образуется нуклеофил, способный взаимодействовать с галогеналканом RX . В результате реакции замещения радикал R оказывается соединенным с атомом углерода, который несет отрицательный заряд. При необходимости эту процедуру можно повторить, введя в малоновый эфир второй заместитель R' :

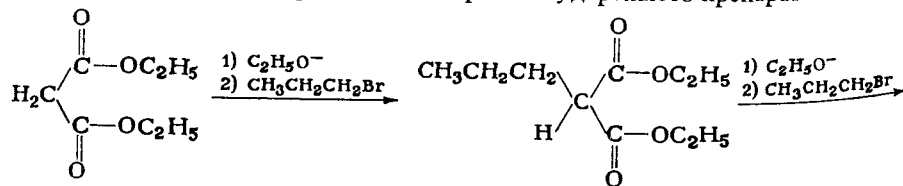


После введения в малоновый эфир одного или двух заместителей полученное вещество может быть подвергнуто различным превращениям. Ниже показан интересующий нас путь получения монокарбоновых кислот:



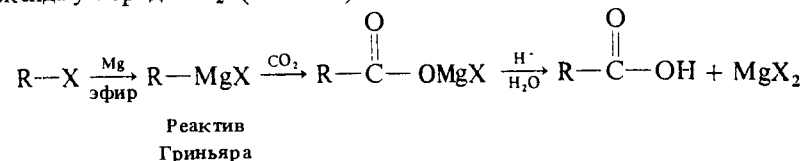
Алкилированный малоновый эфир гидролизуют до соответствующей дикарбоновой кислоты. (Подробнее о гидролизе сложных эфиров речь пойдет ниже.) При нагревании дикарбоновая кислота легко теряет молекулу диоксида углерода CO_2 и превращается в монокарбоновую кислоту. Процесс удаления карбоксильной группы называется *декарбоксилированием*.

Примером такого синтеза карбоновых кислот является синтез вальпроовой кислоты – эффективного противосудорожного препарата:



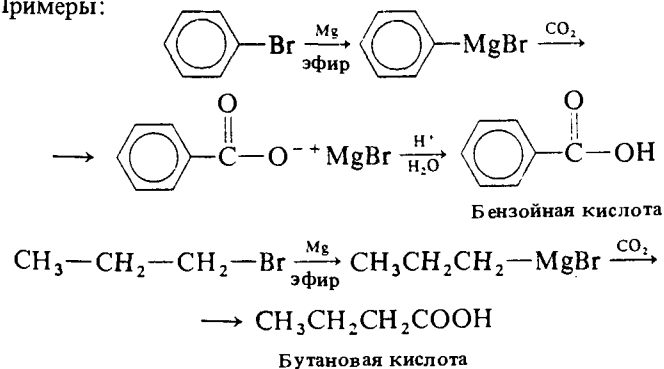
Карбоксилирование реактивов Гриньяра

Карбоновые кислоты можно получать из реактивов Гриньяра и диоксида углерода CO_2 (см. гл. 3):



В этой реакции образуется кислота, в молекуле которой имеется на один углеродный атом больше, чем в исходных галогеналканы и реактиве Гриньяра.

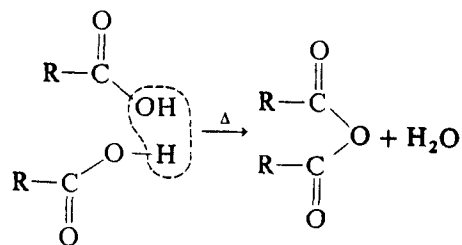
Примеры:



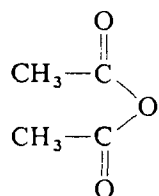
Карбоновые кислоты получают окислением первичных спиртов или альдегидов, энергичным окислением алкилбензолов или карбоксилированием реактивов Гриньяра. Синтезы с малоновым эфиром используют для получения карбоновых кислот с более длинным углеродным скелетом, чем у любого из исходных соединений.

АНГИДРИДЫ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

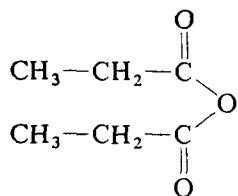
Ангидриды карбоновых кислот получают при отщеплении молекулы воды от двух молекул карбоновой кислоты. В некоторых случаях дегидратация протекает при простом нагревании карбоновой кислоты:



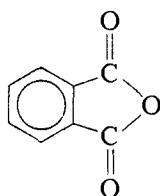
Ангидриды легче реагируют с большинством реагентов, чем сами кислоты. Названия ангидридов образуются от названий кислот путем замены слова „кислота” на слово „ангидрид”. Например, уксусная кислота образует уксусный ангидрид:



Уксусный
(этановый)
ангидрид



Пропановый
ангидрид

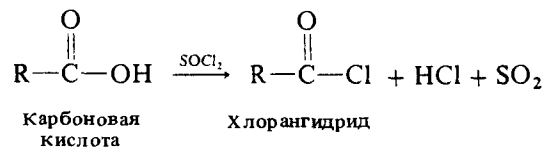


Фталевый
ангидрид

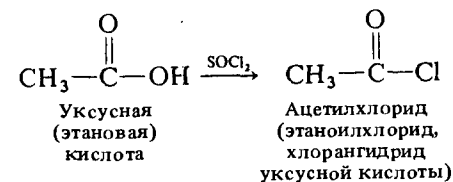
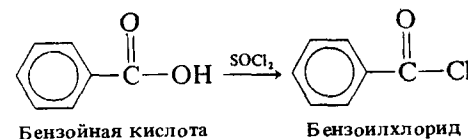
Ангидриды представляют собой дегидратированные карбоновые кислоты. Ангидриды более реакционноспособны, чем соответствующие кислоты.

ГАЛОГЕНАНГИДРИДЫ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

В этой книге Вы уже неоднократно встречались с хлорангидридами карбоновых кислот, иначе называемыми ацилхлоридами. Хлорангидриды — наиболее распространенные представители галогенангидридов карбоновых кислот. Их получают взаимодействием кислот с тионилхлоридом:



Примеры:

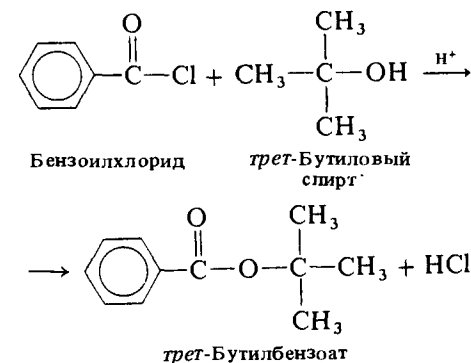
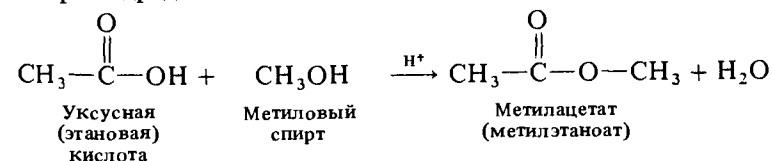


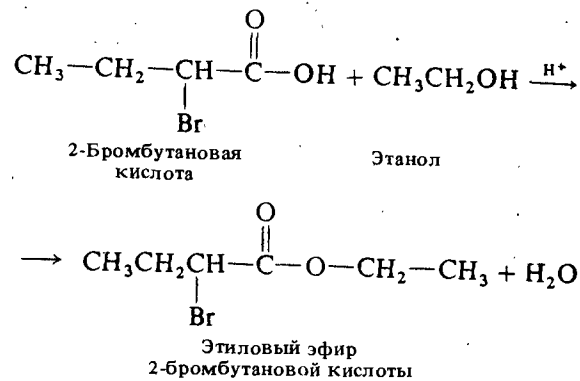
Образование названий хлорангидридов из названий кислот иллюстрируется приведенными выше примерами. Как и ангидриды, хлорангидриды используются как реакционноспособные промежуточные продукты в синтезе других веществ. Они не находят непосредственного применения и не встречаются в природе.

Хлорангидриды — чрезвычайно реакционноспособные производные карбоновых кислот. Их получают взаимодействием кислот с тионилхлоридом.

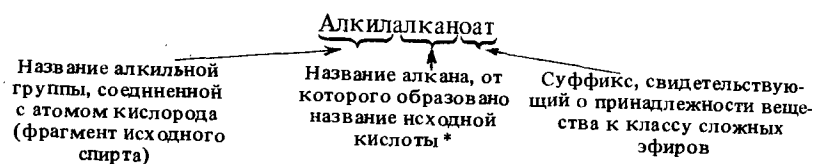
СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ

Сложные эфиры получают взаимодействием карбоновых кислот со спиртами. Вместо карбоновых кислот можно использовать ангидриды или хлорангидриды:



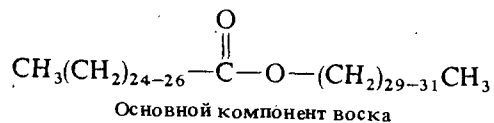
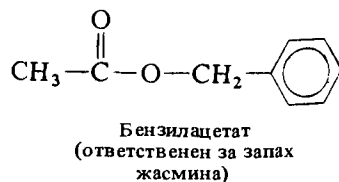
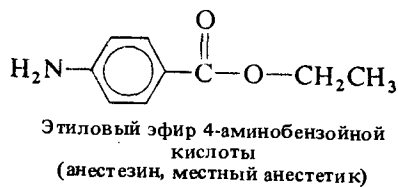


Названия сложных эфиров строятся из названий исходных кислоты и спирта. Общая форма названия сложного эфира *алкилалканоат*.



Практически значимые сложные эфиры

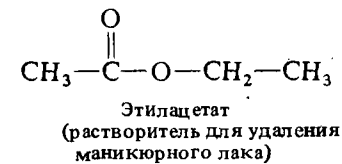
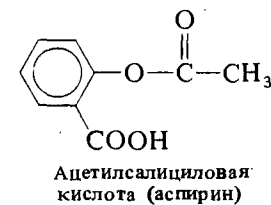
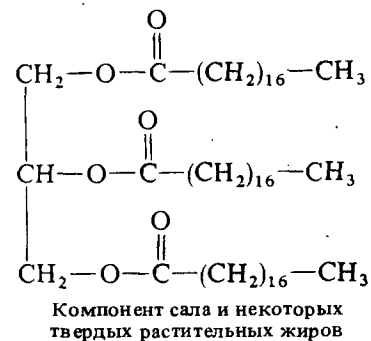
Большинство сложных эфиров имеют приятный запах и многие из них используются в пищевой и парфюмерной промышленности. В табл. 12-3 представлены некоторые эфиры, обладающие фруктовым запахом. Ниже показаны другие эфиры, имеющие практическое значение:



* Для обозначения остатка карбоновой кислоты, входящего в состав молекулы сложного эфира, часто используют латинские названия кислот. Например, эфиры метановой (муравьиной) кислоты называют формиатами, а эфиры этановой (уксусной) – ацетатами. – Прим. пер.

Таблица 12-3. Сложные эфиры, имеющие фруктовый запах

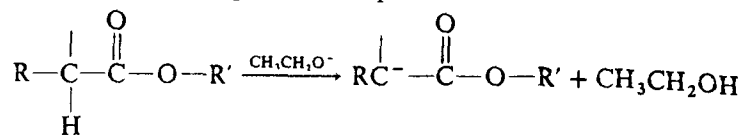
Название эфира	Запах	Исходные кислота + спирт	Строение
Пентилацетат	Банановый	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{OH}$	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_3$
Октилацетат	Апельсиновый	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{OH}$	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$
Метилантрацилат	Виноградный	$\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{NH}_2}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH} + \text{HO}-\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{NH}_2}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_3$
Этилбутират	Ананасовый	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$
Изопентилацетат	Грушевый	$\text{CH}_3\text{COOH} + (\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3$



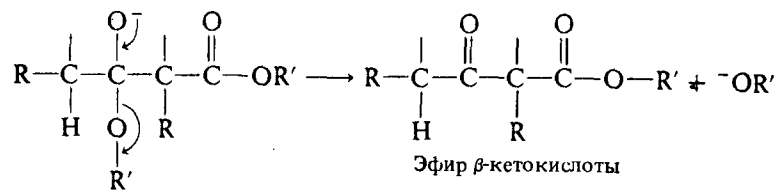
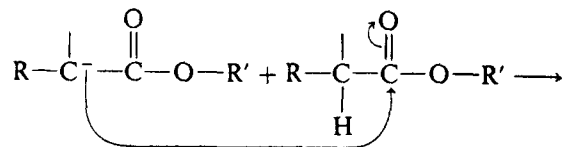
Конденсация Клайзена

Сложные эфиры, имеющие α -водородные атомы, в сильноосновной среде претерпевают конденсацию, механизм которой показан ниже. Первые две стадии механизма напоминают альдольную конден-

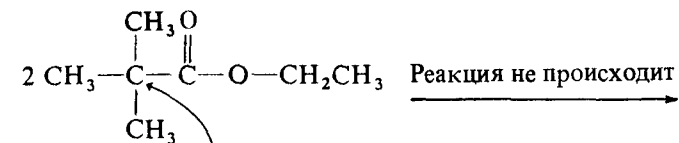
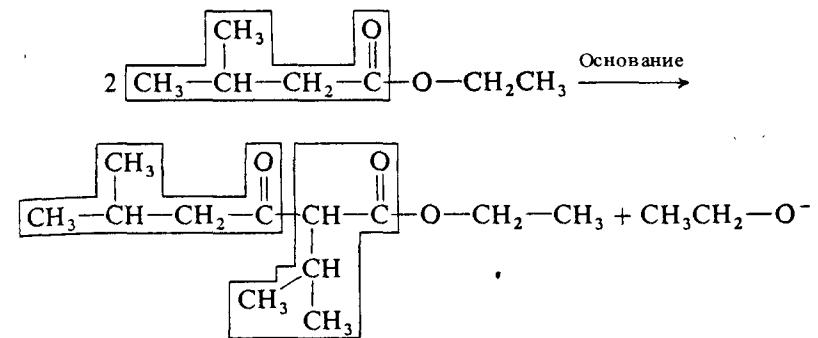
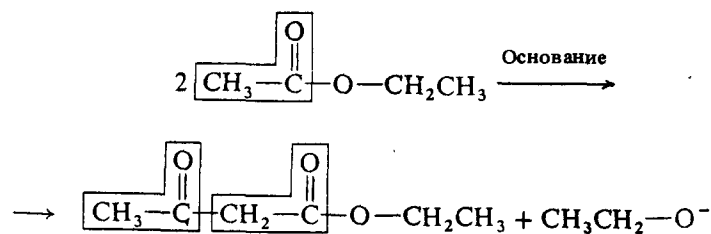
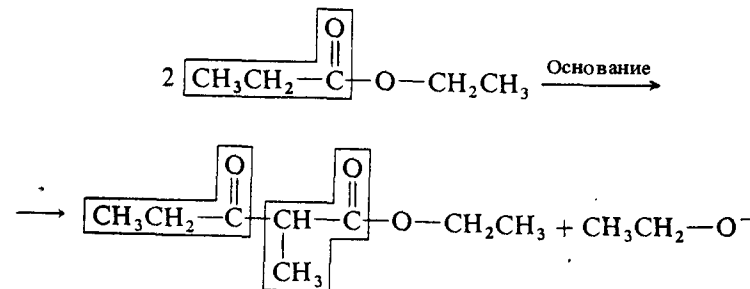
сацию альдегидов, о которой мы говорили в гл. 8.



α -Атом водорода



Таким образом, две молекулы сложного эфира конденсируются, образуя большую молекулу с новым углеродным скелетом. α -Углеродный атом одной молекулы соединяется с карбонильным атомом углерода другой.
Примеры:

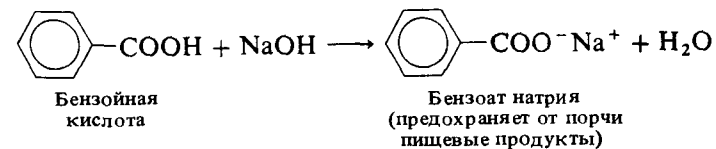
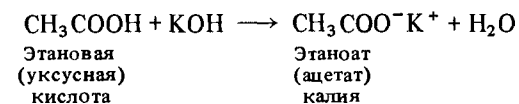


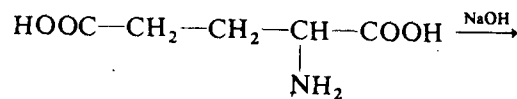
Нет α -атомов водорода

Сложные эфиры (алкилалканоаты) получают из карбоновых кислот и спиртов. Многие из них имеют приятный фруктовый запах. Фрукты содержат небольшие количества сложных эфиров, что и обуславливает их запах. Сложные эфиры в присутствии оснований претерпевают конденсацию Клайзена, что позволяет получать вещества с новым углеродным скелетом.

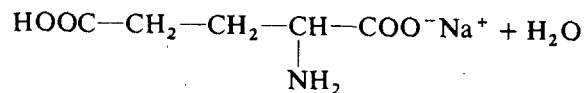
СОЛИ

Кислоты реагируют со щелочами с образованием солей и выделением воды. Точно так же получают и соли карбоновых кислот. Обычно используют сильные щелочи — гидроксиды натрия или калия. Образующиеся при этом натриевые или калиевые соли карбоновых кислот, как правило, хорошо растворимы в воде. Сами карбоновые кислоты, имеющие в молекуле более четырех атомов углерода, в воде нерастворимы. Названия солей состоят из названия кислоты с суффиксом „ат” и названия металла (или катиона):





Глутаминовая кислота

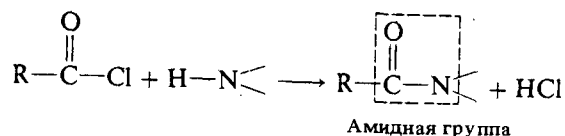


Глутамат натрия
(вкусовая добавка к пище)

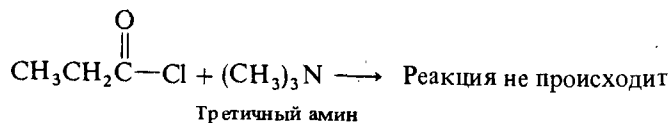
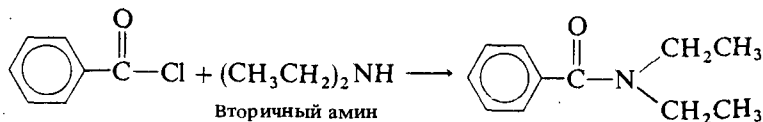
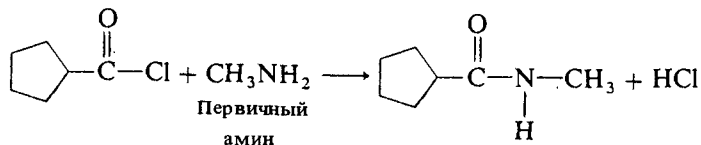
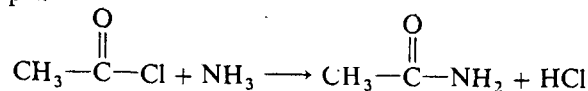
Соли карбоновых кислот (алканоаты металлов) получают взаимодействием кислот со щелочами. Большинство солей растворимы в воде.

АМИДЫ

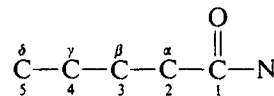
Амиды получают взаимодействием карбоновых кислот, их ангидридов или хлорангидридов с аммиаком, первичными или вторичными аминами. Хлорангидриды кислот реагируют легче, чем другие производные и дают наиболее высокие выходы амидов:



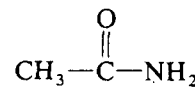
Примеры:



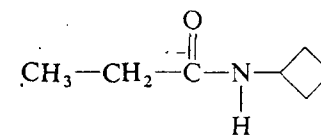
Называют амиды, используя корень названия кислоты (опуская окончание „овая” или „ойная”) и добавляя к нему слово амид. Положение заместителей в кислотном фрагменте обозначается как в самих кислотах. Если же заместитель находится на атоме азота, его положение обозначается буквой N.



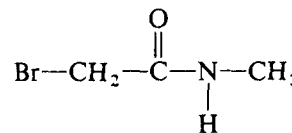
Примеры:



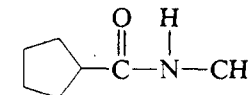
Этанамид
(ацетамид)



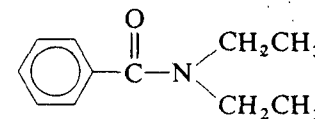
N-Циклобутилпропанамид



2-Бром-N-метилэтанамид
(α-бром-N-метилацетамид)



N-Метилциклопентанкарбоксамид

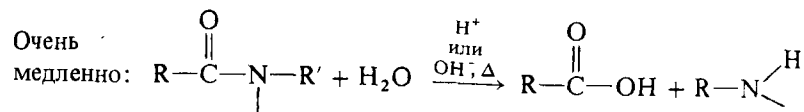
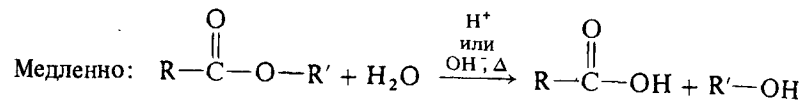
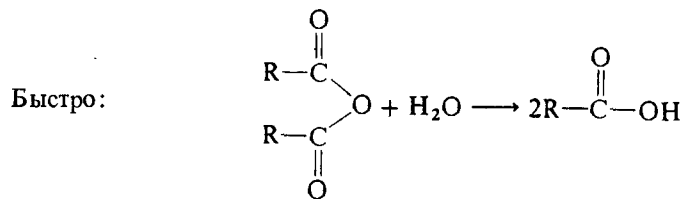
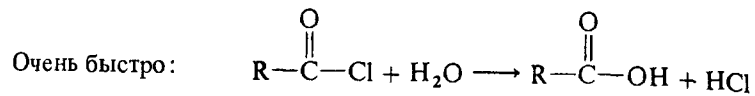


N,N-Диэтилбензамид

Амиды получают взаимодействием хлорангидридов карбоновых кислот с аммиаком, первичными и вторичными аминами.

ГИДРОЛИЗ ПРОИЗВОДНЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Все производные карбоновых кислот могут быть при действии воды превращены в исходную кислоту. Эта реакция называется гидролизом. Молекула производного карбоновой кислоты расщепляется на две части, в результате присоединения к ним элементов воды. Гидролиз сложных эфиров и амидов требует жестких условий, включая кислотный или щелочной катализ, тогда как ангидриды и хлорангидриды реагируют с водой самопроизвольно в мягких условиях.



Примеры:

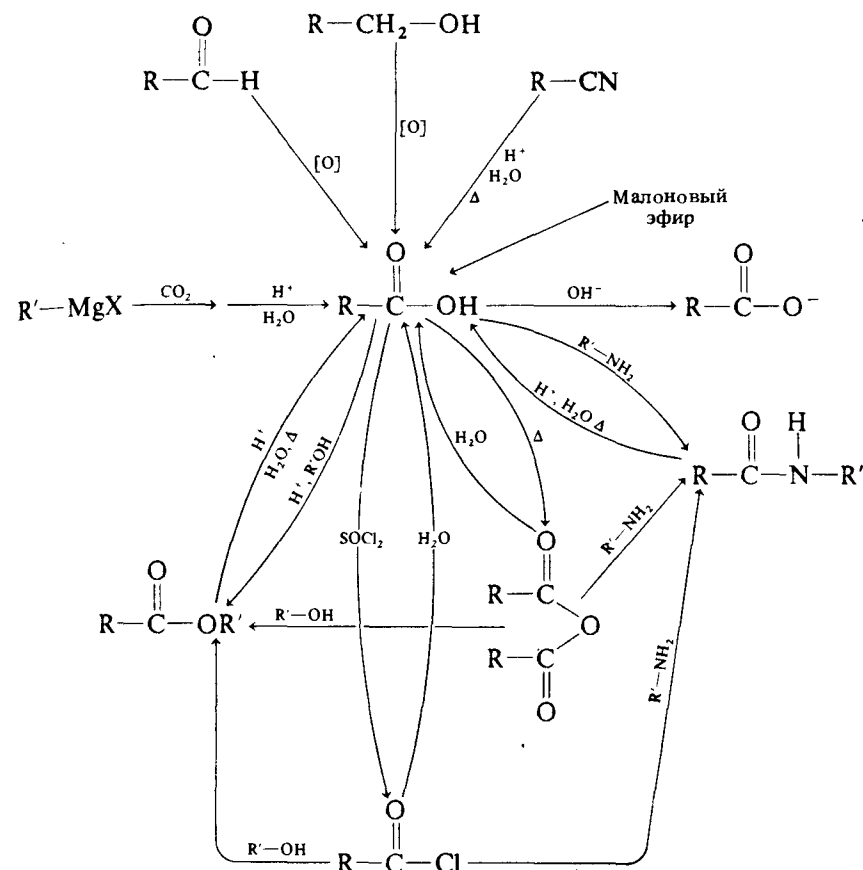
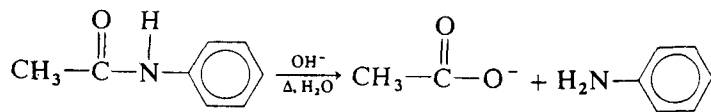
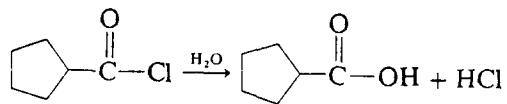
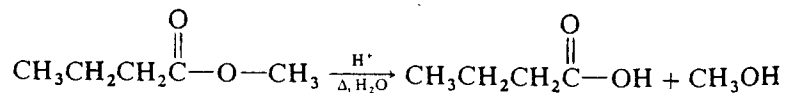
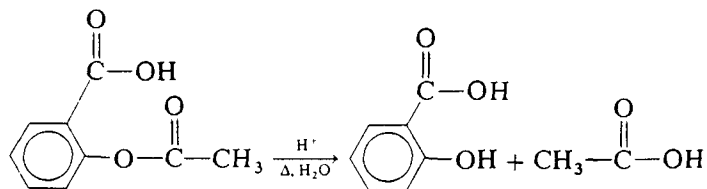


Схема 12-1. Карбоновые кислоты и их производные

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА

В гл. 6 мы уже обсуждали полимеры, получаемые из алкенов. Вы помните, что при соединении большого числа мономерных звеньев в одну макромолекулу возникает вещество с необычными физическими свойствами. Синтетические волокна представляют собой полимеры, являющиеся различными производными карбоновых кислот. Наиболее распространенные полимеры этого типа — полиэфиры и полиамиды. Здесь мы рассмотрим строение этих полимеров, а также исходных мономеров.

Полиэфиры

Полиэфирные волокна, из которых делают немнущиеся ткани, являются одним из самых широко используемых типов синтетических волокон. Торговое название полиэфирного волокна, идущего на изготовление

1. Названия карбоновых кислот строятся путем добавления окончания „овая кислота” к названию углеводорода. Названия сложных эфиров состоят из одного слова, включающего название алкильного радикала исходного спирта, название алкана, от которого образовано название кислоты, и суффикса „оат”. Названия амидов образуются из корня названия кислоты и окончания „амид”.

2. Сила (кислотность) карбоновых кислот определяется природой заместителей во фрагменте, соединенном с карбоксильной группой. Наличие электроотрицательных атомов вызывает увеличение кислотности, а введение алкильных групп ослабляет силу кислоты.

3. Карбоновые кислоты получают окислением первичных спиртов или альдегидов, окислением боковой цепи ароматических соединений, карбоксилированием реактивов Гриньяра или с помощью синтезов на основе малонового эфира.

4. Хлорангидриды карбоновых кислот образуются при обработке кислот тионилхлоридом; ангидриды карбоновых кислот получают путем дегидратации кислот или при взаимодействии их солей с хлорангидридами.

5. Сложные эфиры и амиды можно получать действием карбоновых кислот, их ангидридов или хлорангидридов на спирты и амины (или аммиак) соответственно.

6. Все производные карбоновых кислот могут быть гидролизованы до исходной кислоты.

7. Многие пахучие вещества и лекарственные препараты представляют собой сложные эфиры. Полиэфиры и полиамиды являются наиболее широко распространенными типами искусственных волокон. Мыла представляют собой соли длинноцепных карбоновых кислот.

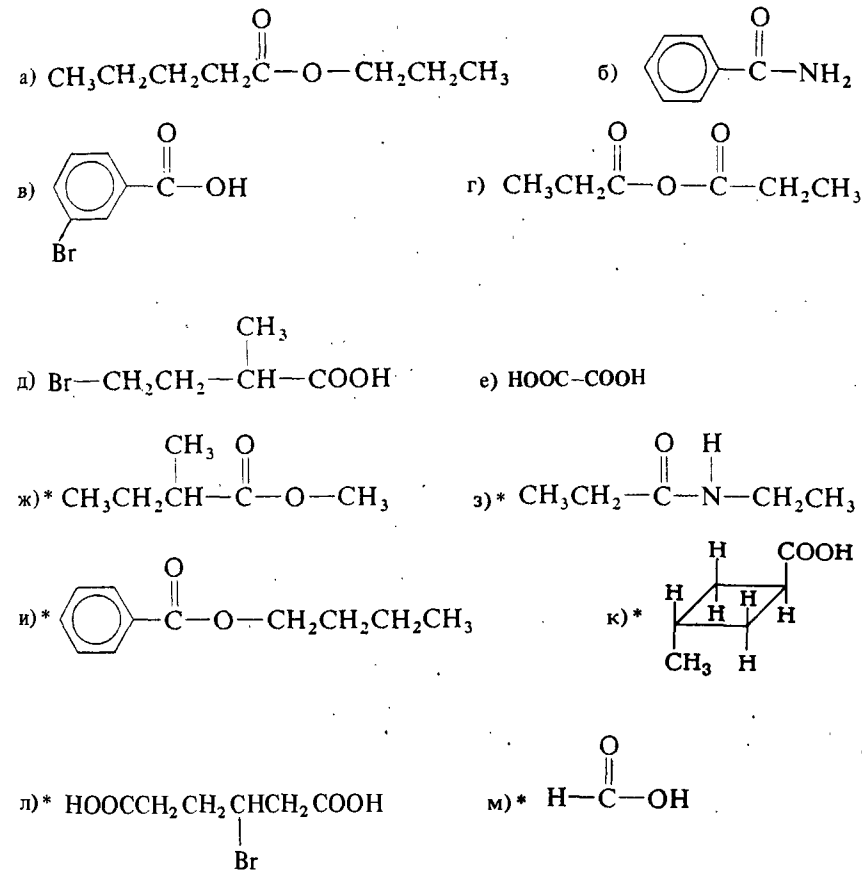
Ключевые слова

Амид
Ангидрид
Галогенангидрид
Гидролиз
Декарбоксилирование
Индуктивный эффект
Карбоновая кислота
Кислотность
Конденсация Клайзена

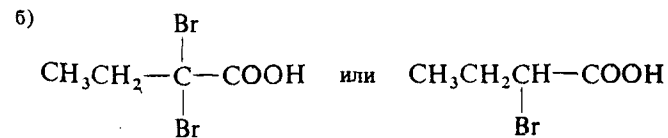
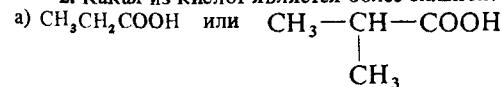
Малоновый эфир
Мицелла
Мыло
Окисление боковой цепи
Поверхностно-активное вещество
Полимер
Сложный эфир
Соль

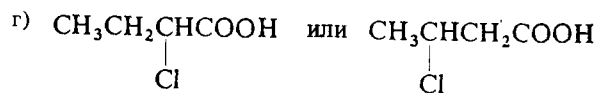
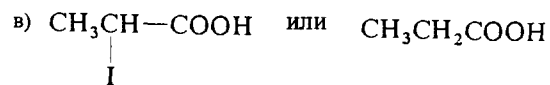
ВОПРОСЫ ДЛЯ РАЗВИТИЯ НАВЫКОВ

1. Назовите соединения:

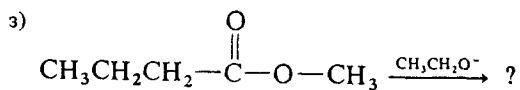
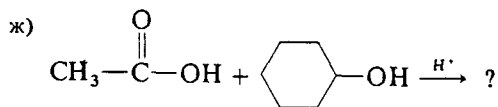
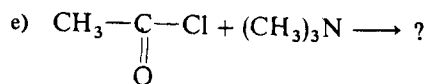
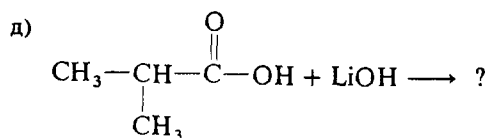
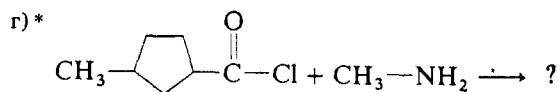
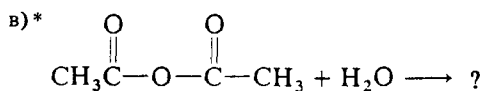
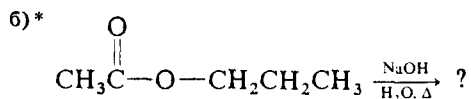
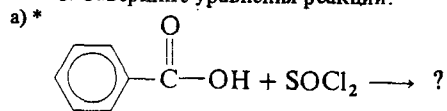


2. Какая из кислот является более сильной?

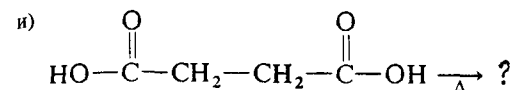




3. Завершите уравнения реакций:



336



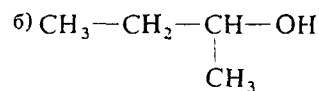
4*. Предложите способ получения 2,3-диметилбутановой кислоты из маленового эфира.

5. Где применяются следующие вещества: а) винная кислота; б) бензоат натрия; в) уксусная кислота; г) метилсалицилат; д) валериановая кислота; е) этил-4-аминобензоат?

6*. Как можно получить пропанамид из 1-пропанола?

7. Каковы продукты взаимодействия 2-метилпропановой кислоты со следующими веществами:

а) SOCl_2

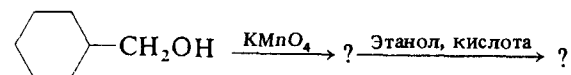


в) RbOH .

8*. Какую карбоновую кислоту можно получить из маленового эфира и 2 моль бромэтана?

9. Какое соединение можно получить, если бензойную кислоту обработать тионилхлоридом, а на продукт реакции подействовать анилином? Назовите конечный продукт этих превращений.

10*. Каковы продукты реакции?



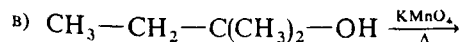
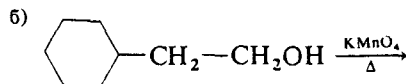
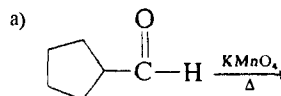
Назовите конечный продукт.

11. Каково строение полиэфира, который можно получить из щавелевой кислоты и 1,4-бутандиола?

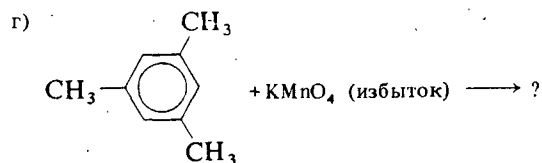
12*. Каково строение полиамида, который можно получить из маленовой кислоты и 1,2-диаминоэтана?

13. Какая кислота, маленовая или щавелевая, диссоциирована сильнее? Обоснуйте свой ответ.

14. Завершите уравнения реакций:



337



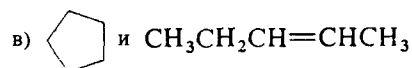
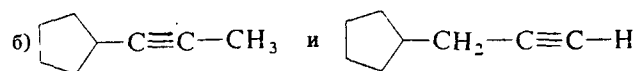
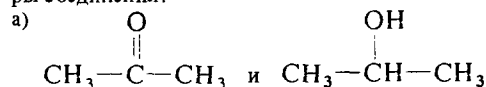
15. Каков продукт конденсации Клайзена метилпентаноата?

ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОВТОРЕНИЯ

16*. Предскажите спектр ЯМР 3,3-диметилбутановой кислоты.

17. Какие Вы знаете методы получения алкенов?

18*. С помощью каких качественных реакций можно различить следующие пары соединений:



Прикладная органическая химия: СВОЙСТВА ВОЛОКОН

Все мы знаем, что многие ткани из синтетических волокон, такие, как полиэфирные, не мнутся при носке, тогда как хлопчатобумажные ткани мнутся очень легко. В то же время хлопчатобумажная ткань гигиенична и не раздражает кожу, а ткани из полиэфиров часто бывают недостаточно теплыми и при соприкосновении с кожей создают неприятные ощущения. Все эти свойства, как и другие физические и химические свойства, определяются *молекулярной структурой веществ*. В этом разделе мы рассмотрим вопрос о связи свойств хлопка и полиэфиров со строением этих веществ.

О строении полиэфиров шла речь выше в гл. 12. Структура целлюлозы, из которой состоит хлопок, будет обсуждаться в гл. 14. Целлюлоза содержит по три гидроксильные группы в каждом мономерном звене. Поскольку гидроксильные группы полярны и охотно образуют водородные связи (см. гл. 7), хлопковое волокно легко поглощает воду. Таким образом, хлопчатобумажная ткань впитывает воду, которую выделяет человек при потении. При этом ткань даже не кажется влажной, так как

вода оказывается внутри волокон. Напротив, полиэфирная ткань вследствие неполярности и гидрофобности быстро промокает и кажется холодной и влажной. Ткань, состоящая из 60 % хлопка и 40 % полиэфира, имеет полезные качества обоих компонентов. Хлопок придает такой ткани способность впитывать воду, а полиэфир делает ткань немнущейся.

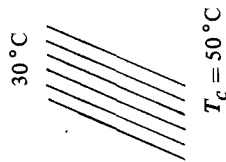
Чтобы объяснить разницу в сминаемости хлопчатобумажных и полиэфирных тканей, необходимо учесть агрегатное состояние вещества, которое до сих пор мы не принимали во внимание. Большинство веществ могут находиться только в газообразном, жидком или твердом состоянии. Для многих чистых веществ не существует никакого промежуточного состояния между жидкой и твердой фазами. Вода, например, при замерзании переходит непосредственно в твердый лед. С полимерами дело обстоит иначе. Они могут существовать в твердом каучукоподобном состоянии. Например, полиэтилен при низкой температуре становится хрупким и ломким, как и большинство твердых органических веществ. При повышении температуры полиэтилен размягчается, становится эластичным и переходит в каучукоподобное состояние. Температура, выше которой полимер является гибким и эластичным, а ниже которой представляет собой твердое стеклообразное вещество, называется *температурой стеклования* T_c . Температура стеклования является характеристической величиной для любого полимера — полиэфира, нейлона, хлопка, шелка, так же, как температурами плавления и кипения характеризуются другие органические вещества.

Температура стеклования целлюлозы, из которой состоит хлопок, 50 °С, а температура стеклования полиэфира 100 °С. При температуре ниже температуры стеклования ткань не сминается. Если ее смять, она восстанавливает прежнюю форму. Выше температуры стеклования (но ниже температуры плавления) полимер ведет себя как медная проволока или кусок глины: если его смять или изогнуть, он сохраняет новую форму. При увлажнении полимера его температура стеклования уменьшается (до 20 °С для целлюлозы и до 80 °С для полиэфира).

Когда человек в хлопчатобумажной рубашке сидит в кресле, откинувшись на спинку, пот, выделяющийся на спине, увлажняет целлюлозу и уменьшает температуру стеклования до 20 °С. При этом температура рубашки равна температуре тела (37 °С). Целлюлоза переходит в каучукоподобное состояние, и естественные изгибы ткани превращаются в складки. Когда человек поднимается из кресла, его рубашка охлаждается, а вода испаряется. Целлюлоза переходит в стеклообразное состояние, складки „закрепляются”, и рубашка оказывается мятой. Температура стеклования полиэфира всегда значительно выше температуры человеческого тела, поэтому полиэфирная ткань, будучи смятой, затем легко восстанавливает форму.

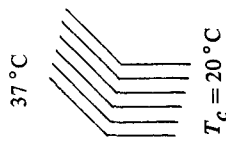
На этих же свойствах хлопчатобумажной ткани основано глажение горячим утюгом. Чтобы разгладить ткань, необходимо нагреть ее выше температуры стеклования, которая может быть уменьшена увлажнением ткани.

Температура
ткани:



Хлопковые нити
находятся при комнат-
ной температуре

Человек откинулся
на спинку кресла



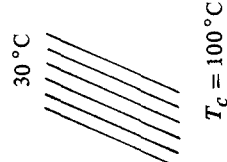
Температура стекловани-
понижена из-за увлажне-
ния. Нити стали эластич-
ными и изогнулись по
форме тела

Человек встал
с кресла



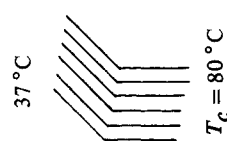
Температура стеклова-
ния вновь увеличилась
из-за высыхания нитей.
Складки „закрылись”

Температура
ткани:



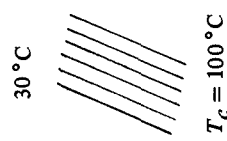
Полиэфирные нити
при комнатной тем-
пературе

Человек откинулся
на спинку кресла



Хотя температура стекло-
вания понижена, она все
равно выше температуры,
при которой находится
ткань. Нити изогнулись,
но остаются упругими

Человек встал
с кресла



Нити распрямились

Правила IUPAC требуют строить название амина как производного углеводорода, к названию которого добавляют окончание „амин”. При

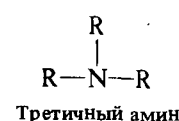
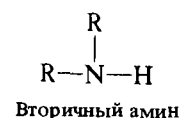
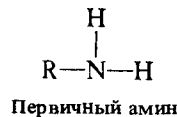
Глава 13

АМИНЫ

ЦЕЛИ ИЗУЧЕНИЯ

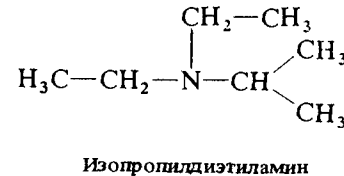
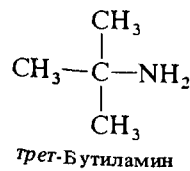
1. Уяснить определения первичных, вторичных и третичных аминов. В применении к аминам эти термины имеют иной смысл, чем для соединений других классов
2. Научиться пользоваться номенклатурой аминов.
3. Познакомиться с основными свойствами аминов и понять связь основности со структурой амина.
4. Изучить методы получения аминов и их важнейшие реакции.
5. Познакомиться со строением аминов, обладающих биологической активностью или имеющих практическое значение.

Аминами называются соединения, имеющие атом азота, который связан простыми связями с одним, двумя или тремя атомами углерода (ни один из этих углеродных атомов не должен быть карбонильным). Амины можно рассматривать как производные аммиака, имеющие алкильные или арильные (ароматические) заместители. В зависимости от числа алкильных (арильных) групп, связанных с атомом азота, амины делятся на первичные, вторичные и третичные. Строение алкильных групп при этой классификации не учитывается.

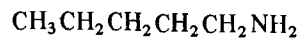


НОМЕНКЛАТУРА АМИНОВ

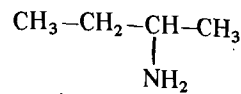
Радикально-функциональная номенклатура предусматривает перечисление в названии амина всех радикалов, связанных с атомом азота с добавлением окончания „амин”. Например:



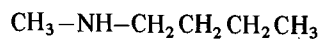
этом, как всегда, выбирают наиболее длинную цепь и указывают положение в ней атома азота. Названия аминов при этом напоминают названия спиртов, только вместо суффикса „ол” используется окончание „амин”.



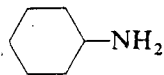
1-Пентамин



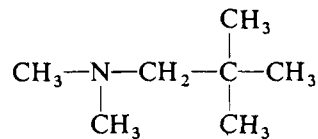
2-Бутанамин



N-Метил-1-бутанамин

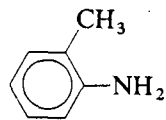


Циклогексанамин

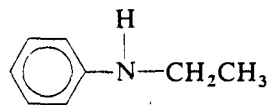


2,2,N,N-Тетраметил-1-пропанамин

Амины, в которых атом азота связан с бензольным кольцом, называют как производные анилина:



2-Метиланилин

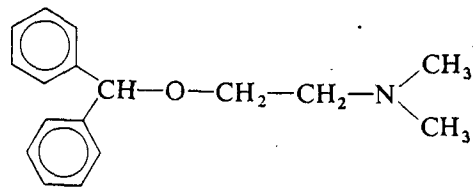


N-Этиланилин

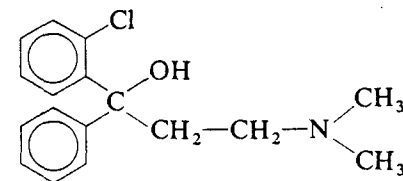
Амины, особенно простейшие, обычно называют по правилам радикально-функциональной номенклатуры ввиду ее простоты и удобства. Впрочем, это утверждение справедливо и для простейших соединений других классов.

Амины называют как моно-, ди- и триалкиламины или как замещенные алканаминны. Ароматические амины называют как производные анилина.

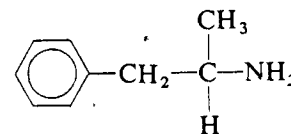
БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ АМИНЫ



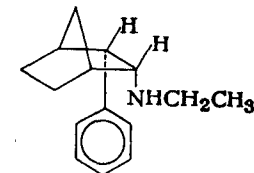
Димедрол (антигистаминный препарат)



Хлорфеднаол (средство от кашля)

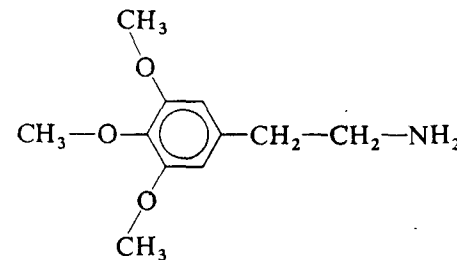


Фенамин (амфетамин, стимулятор центральной нервной системы)

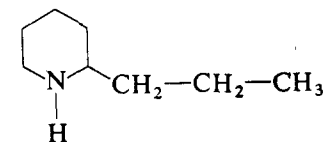


Фенкамфамин (стимулятор центральной нервной системы)

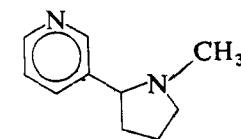
Кроме этих и других синтетических веществ, имеется большое число природных (выделенных из растений) биологически активных аминов, которые называются *алкалоидами*. Некоторые из них показаны ниже:



Мескалин (галлюциноген, выделен из кактусов)

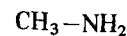


Кониин (яд, выделенный из болиголова. Этим веществом был отравлен Сократ)



Никотин (содержится в табаке)

Запах аминов обычно напоминает характерный запах аммиака. Многие амины пахнут очень неприятно.



Метиламин (имеет запах аммиака)

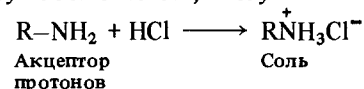


1,5-Пентаднамин (кадаверин, имеет запах гниющего мяса)

ОСНОВНОСТЬ АМИНОВ

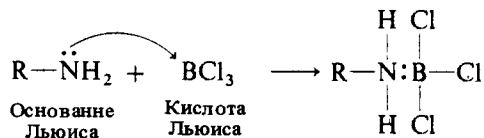
Амины являются единственным классом органических соединений, обладающих заметной основностью. Однако амины – слабые основания. Теперь будет полезным вернуться к табл. 12-1, чтобы вспомнить три определения кислот и оснований. В соответствии с тремя определениями основности можно выделить три аспекта химического поведения аминов.

1. Амины реагируют с кислотами, выступая как акцепторы протонов:

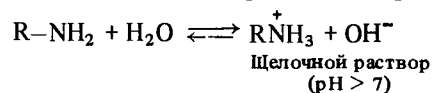


Поэтому амины являются основаниями Бренстеда.

2. Амины являются донорами электронной пары (основаниями Льюиса):



3. Водные растворы аминов имеют $\text{pH} > 7$, следовательно, амины при взаимодействии с водой способны генерировать гидроксид-анионы OH^- :



Поэтому амины являются основаниями Аррениуса.

Хотя все амины являются слабыми основаниями, их основность зависит от природы и числа углеводородных радикалов, связанных с атомом азота. Алкиламины гораздо основнее, чем ароматические амины. Среди алкиламинов наиболее основными являются вторичные, несколько менее основны первичные, затем идут третичные амины и аммиак. В целом основность убывает в ряду:

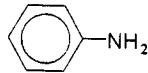


Мерой основности вещества является константа основности K_b , которая представляет собой константу равновесия взаимодействия амина с водой (см. выше определение основности по Аррениусу). Поскольку вода присутствует в большом избытке, ее концентрация не фигурирует в выражении константы основности:

$$K_b = \frac{[\text{RNH}_3^+][\text{OH}^-]}{[\text{RNH}_2]}$$

Чем сильнее основание, тем большее число протонов будет оторвано от молекул воды и тем выше будет концентрация гидроксид-ионов в растворе. Таким образом, более сильные основания характеризуются

большими значениями K_b . Значения K_b для некоторых аминов приведены ниже:

Вторичный амин	$\text{CH}_3-\text{NH}-\text{CH}_3$	$5,2 \cdot 10^{-4}$
Первичный амин	CH_3-NH_2	$4,4 \cdot 10^{-4}$
Третичный амин	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{N}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$5,5 \cdot 10^{-5}$
Аммиак	NH_3	$1,8 \cdot 10^{-5}$
Ароматический амин		$3,8 \cdot 10^{-10}$

Эти величины иллюстрируют ту связь основности аминов с их строением, о которой шла речь выше. Наиболее сильным основанием является вторичный диметиламин, а наиболее слабым – ароматический амин анилин.

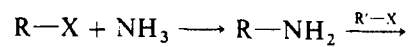
Ароматические амины являются весьма слабыми основаниями, поскольку неподеленная электронная пара атома азота (которая и определяет основные свойства аминов) взаимодействует с π -электронным облаком ароматического ядра и вследствие этого менее доступна для протона (или другой кислоты). Более высокая основность вторичных аминов по сравнению с первичными объясняется тем, что алкильные группы, благодаря наличию у них *положительного индуктивного эффекта*, подают электроны по σ -связям на атом азота, что облегчает обобществление неподеленной электронной пары. Две алкильные группы подают электроны на атом азота сильнее, чем одна, поэтому вторичные амины являются более сильными основаниями. Исходя из этого, можно было бы ожидать, что третичные амины – еще более сильные основания, чем вторичные. Однако это предположение оправдывается только для газовой фазы, а в водном растворе основность третичных аминов не столь велика. Вероятно, это объясняется эффектами сольватации.

Амины являются слабыми органическими основаниями. Их основность определяется числом и природой органических заместителей, соединенных с атомом азота. Наличие ароматического кольца резко понижает основность (величину K_b) аминов. Вторичные амины являются более сильными основаниями, чем первичные и третичные.

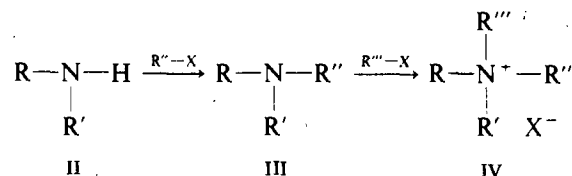
ПОЛУЧЕНИЕ АМИНОВ

Реакция галогеналканов

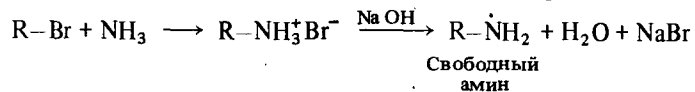
Первичные и вторичные алкилгалогениды реагируют с аммиаком, образуя первичные амины. Чаще всего реакция идет по механизму S_N2 . Первичный амин (I) может реагировать с еще одной молекулой галогеналкана, давая вторичный амин (II). Аналогично, вторичные амины можно превратить в третичные (III). И наконец, третичные амины дают с галогеналканами ионные соединения, которые называют *четвертичными аммониевыми солями* (IV). Эта последовательность реакций показана ниже:



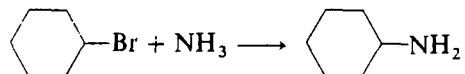
I



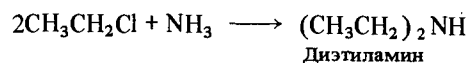
Таким образом можно получать первичные, вторичные и третичные амины, а также четвертичные соли, используя соответствующее количество галогеналкана. При синтезе аминов первоначально образуются соли, которые для получения свободного амина необходимо нейтрализовать. Общая схема такого синтеза выглядит следующим образом:



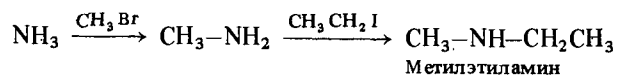
Далее, в уравнениях реакций, мы не будем изображать образование соли, а сразу будем писать формулу конечного амина. Нижеследующие примеры иллюстрируют тот факт, что, варьируя число молей и природу галогеналканов, можно получать самые разнообразные амины:



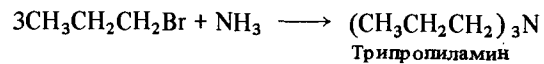
Циклогексиламин



Диэтиламин



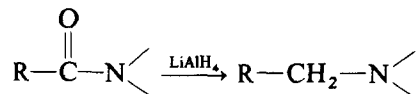
Метилэтиламин



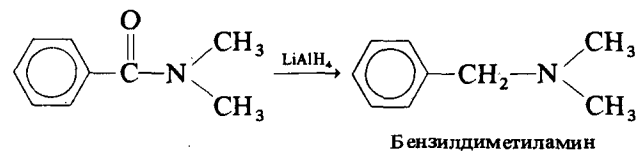
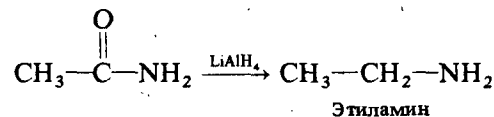
Трипропиламин

Восстановление амидов и нитрилов

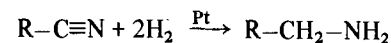
Сильные восстановители, такие, как алюмогидрид лития $LiAlH_4$, восстанавливают амиды до аминов, превращая карбонильную группу $C=O$ в группу CH_2 . Таким путем можно получать первичные, вторичные и третичные амины, в том числе ароматические:



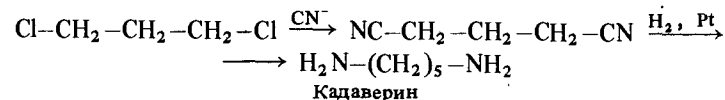
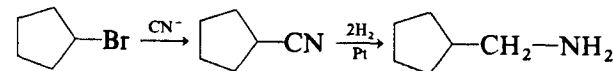
Примеры:



Первичные амины можно синтезировать каталитическим гидрированием нитрилов, которые, как Вы помните, получают из галогеналканов и цианидов:



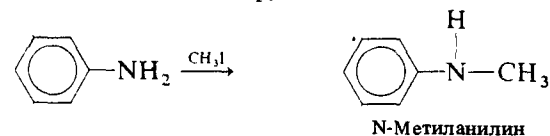
Например:



Ароматические амины (замещенные анилины) удобно получать из соответствующих нитросоединений, восстанавливая их железом или оловом в присутствии соляной кислоты. О методах получения ароматических нитросоединений и их восстановлении уже шла речь в гл. 9.



Полученные таким образом ароматические амины можно алкилировать по атому азота так же, как и другие амины:

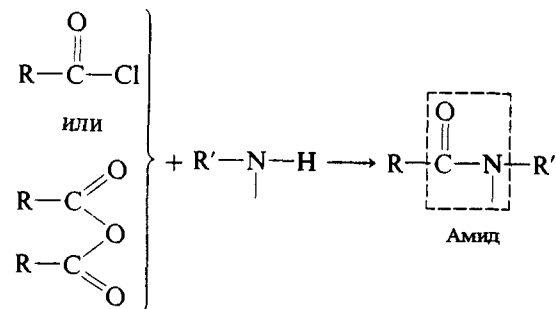


Амины получают алкилированием аммиака галогеналканами, используя различные соотношения реагентов. Применяется также восстановление амидов и нитрилов. Ароматические амины получают восстановлением соответствующих нитросоединений.

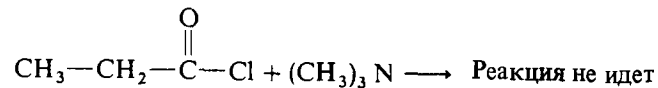
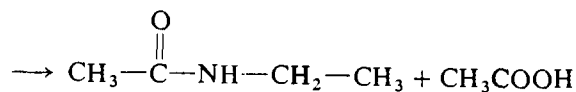
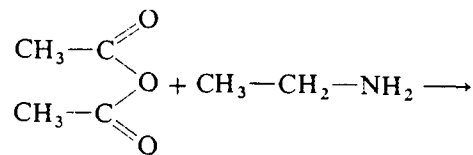
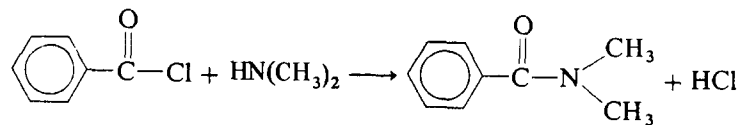
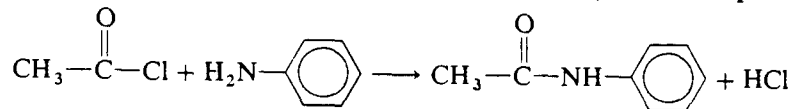
РЕАКЦИИ АМИНОВ

Образование амидов

Первичные и вторичные амины взаимодействуют с реакционноспособными производными карбоновых кислот (ангидридами и хлорангидридами) с образованием амидов:

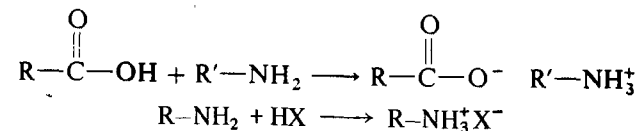


Ниже приводятся несколько примеров. Обратите внимание, что третичные амины не реагируют с производными кислот (последний пример):

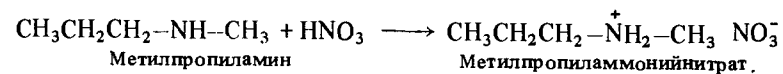
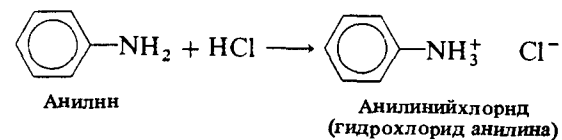
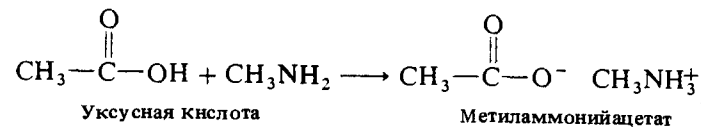


Реакции с кислотами

Как уже говорилось, все типы аминов реагируют с кислотами, образуя соли. В этих реакциях могут участвовать как сильные неорганические, так и карбоновые кислоты:

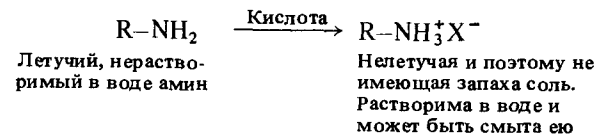


Примеры:

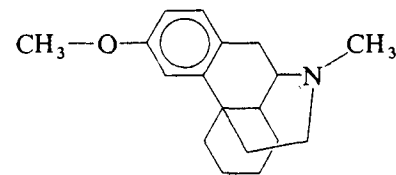


Соли аминов называют *солями замещенного аммония*.

Соли аминов, как и другие соли, хорошо растворимы в воде. В то же время свободные амины, имеющие в молекуле более четырех углеродных атомов, в воде не растворяются. В отличие от самих аминов, их соли нелетучи. Реакция метиланилина с уксусной кислотой иллюстрирует процесс, происходящий при вымачивании рыбы в уксусе. Амины, сообщающие рыбе специфический запах, при этом превращаются в нелетучие соли, и поэтому не пахнут; рыбный запах исчезает или сильно ослабевает. Слабым раствором уксуса рекомендуется споласкивать руки для удаления неприятного запаха после приготовления рыбы. Амины при этом превращаются в растворимые соли, которые легко смываются водой:

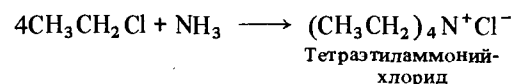
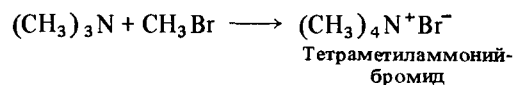


Образование солей используется и для увеличения растворимости в воде аминов, являющихся лекарственными веществами. Соединение, формула которого изображена ниже, применяется как средство от кашля:

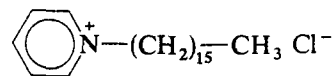


Этот амин в виде свободного основания нерастворим в воде, поэтому используется его бромоводородная соль.

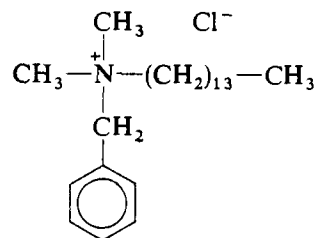
Особой группой родственных аминам соединений являются *четвертичные аммониевые соли*. Как уже говорилось, они образуются при взаимодействии третичных аминов с галогеналканами. Четвертичные аммониевые соли, как и соли аминов, представляют собой ионные, нелетучие, растворимые в воде вещества.



Некоторые четвертичные аммониевые соли, молекулы которых имеют в своем составе длинноцепные алкильные радикалы, являются детергентами и обладают бактерицидным действием:



Гексадецилпиридинийхлорид
(моющее средство)



Бензилдиметилтетрадециламмонийхлорид
(антисептик)

Амины реагируют с галогеналканами, образуя новые амины более высокой степени замещенности и четвертичные аммониевые соли. При обработке минеральными и карбоновыми кислотами амины образуют соли, которые лучше растворимы в воде и гораздо менее летучи, чем свободные амины. При взаимодействии с реакционноспособными производными карбоновых кислот (ангидридами и хлорангидридами) амины дают амиды.

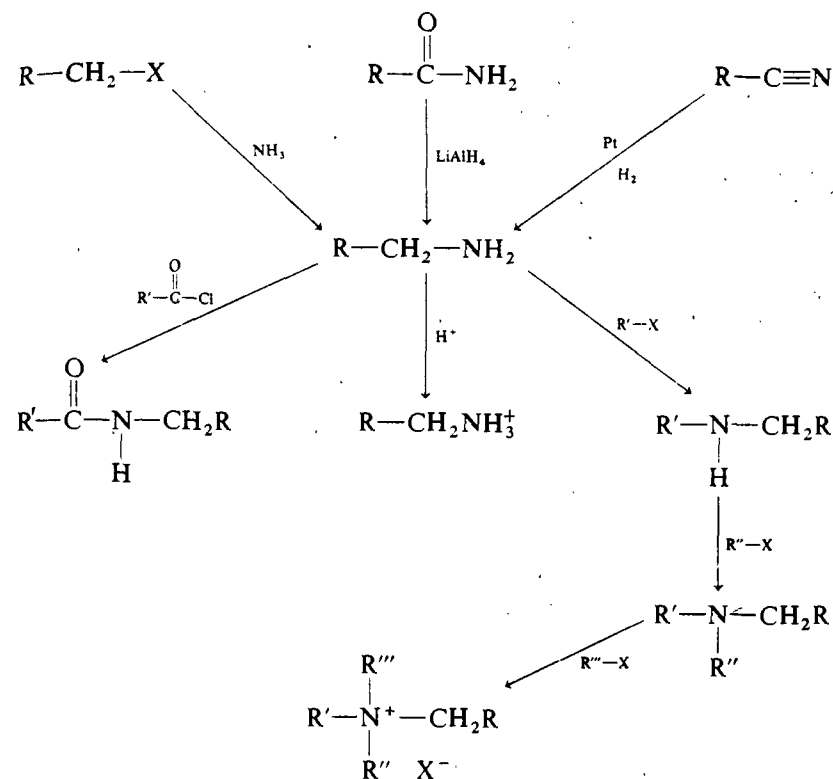


Схема 13-1. Реакции и методы синтеза аминов

СВОДКА ОСНОВНЫХ ПОЛОЖЕНИЙ ГЛ. 13

1. Амины делятся на *первичные, вторичные и третичные* в зависимости от *числа органических заместителей*, связанных с атомом азота. Строение заместителей при этом не учитывается. Этим классификация аминов отличается от классификации других веществ.

2. Амины называют как алкил-, диалкил- и триалкиламины или как замещенные алканамины. Ароматические амины называют как замещенные анилины.

3. Амины являются *слабыми основаниями*. Их основность уменьшается в ряду: вторичные алкиламины, первичные алкиламины, третичные алкиламины, ароматические амины.

4. Амины получают взаимодействием аммиака или другого амина с галогеналканами, а также восстановлением амидов и нитрилов.

5. Амины реагируют с кислотами, образуя соли, с ангидридами и хлорангидридами с образованием амидов и с галоген-

алканами, давая амины более высокой степени замещенности и четвертичные аммониевые соли.

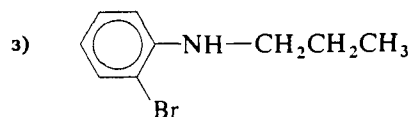
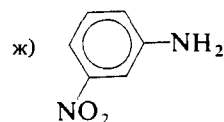
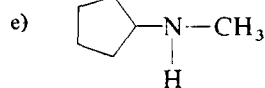
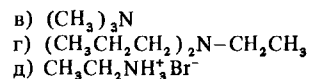
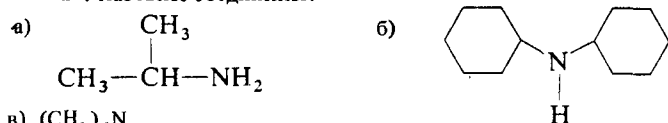
Ключевые слова

Алкалоид	Соль амина
Амид	Третичный амин
Амин	Хлорангидрид карбоновой кислоты
Вторичный амин	Кислоты
Основание	Четвертичная аммониевая соль
Первичный амин	

ВОПРОСЫ ДЛЯ РАЗВИТИЯ НАВЫКОВ

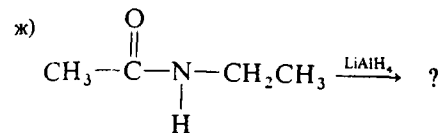
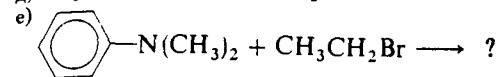
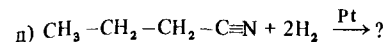
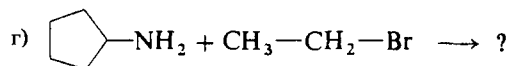
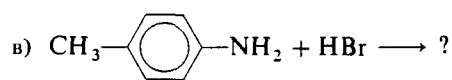
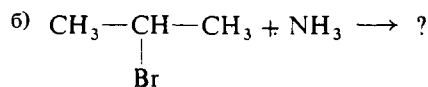
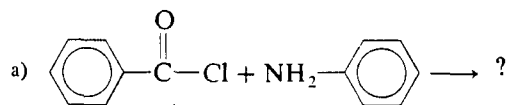
1. Определите значение следующих терминов: а) соль амина; б) алкалоид; в) вторичный амин; г) вторичный спирт; д) четвертичная аммониевая соль.

2*. Назовите соединения:



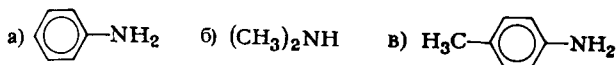
3. Укажите, какие из соединений, упомянутых в предыдущем вопросе, являются: а) первичными аминами; б) вторичными аминами; в) третичными аминами; г) четвертичными аммониевыми солями.

4*. Завершите уравнения реакций:

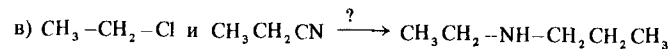
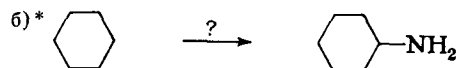
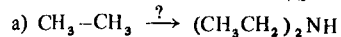


5. Предложите способ синтеза фенамина из метилмагнийбромида CH_3MgBr и бензилуксусного альдегида $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CHO}$.

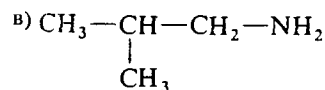
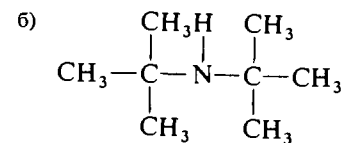
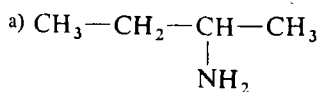
6*. Какой из аминов а) - в) наиболее основен? Какой наименее основен?



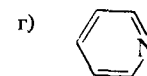
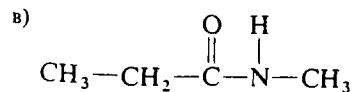
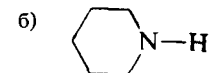
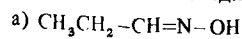
7. Как осуществить следующие превращения:



Для каждого из этих превращений может потребоваться несколько стадий. 8*. Назовите амины а) - г) по правилам радикально-функциональной номенклатуры:



9*. Какие из соединений а) - г) являются аминами?

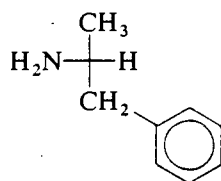


ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОВТОРЕНИЯ

10. Предложите структурную формулу амина с молекулярной массой 73, имеющего в ИК-спектре полосу поглощения при 3400 см^{-1} , а в спектре ЯМР - один сигнал со сдвигом 1,0 м.д.

11*. Какие из биологически активных аминов, формулы которых приведены в начале главы, являются оптически активными?

12. Обозначьте конфигурацию хирального центра фенамина:



13*. Обладают ли биологической активностью энантимеры соединений, упомянутых в вопросе 11?

14. Что можно сказать об оптической активности и биологических свойствах фенамина, синтезированного в лаборатории (вопрос 5) и фенамина, выделенного из природных источников?

Прикладная органическая химия: ПОЛИМЕРЫ, ПОДВЕРГАЮЩИЕСЯ БИОЛОГИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ

Большинство полимерных материалов совершенно инертны и в естественных условиях окружающей среды не изменяются в течение очень длительного времени. Это свойство оказывается полезным, если речь идет о предметах длительного пользования. Однако стабильность полимеров оказывается нежелательным свойством, когда дело касается упаковочных материалов или изделий одноразового пользования. Возникает проблема загрязнения окружающей среды. Например, упаковочный полиэтилен (см. гл. 6), который в большом количестве выбрасывается на обочины дорог, остается там весьма длительное время. Полиэфиры и полиамиды (гл. 12) также инертны и также засоряют окружающую среду. В связи с этим актуальной является задача синтеза полимеров, которые в природной среде подвергались бы биологической деструкции. Пакеты, изготовленные не из полиэтилена, а из такого полимера, будучи выброшенными, просто гнивали бы за неделю или две.

Существуют весьма интересные идеи применения *биоразрушаемых полимеров*. Одна из них уже осуществлена в лесном хозяйстве. Биоразрушаемые полимеры используются для изготовления контейнеров с саженцами деревьев. Саженцы сбрасывают с самолета, а устройство контейнеров таково, что они при падении с высоты зарываются в землю. Затем полимер разлагается, давая возможность корням дерева расти. Такой способ посадки деревьев обходится дешевле, чем посадка вручную.

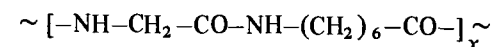
В настоящее время ученые активно работают над разработкой биоразрушаемых полимеров для различных целей, но пока еще нет реальной возможности начать применение таких полимеров. Однако несомненно, что у биоразрушаемых полимеров большое будущее.

Особенно полезными такие полимеры окажутся в сельском хозяйстве. Из биоразрушаемых полимеров можно будет делать, например,

пленку для временного укрытия почвы. Сейчас для этого используется полиэтилен. Полиэтиленовые листы кладут между рядами культурных растений, чтобы предотвратить рост сорняков и задержать влагу в почве. Но полиэтилен инертен, и эти листы приходится затем собирать с полей. Если бы они были изготовлены из биоразрушаемого полимера, они до следующей весны просто гнивали бы.

Биоразрушаемые полимеры дадут возможность медленного и непрерывного внесения удобрений и пестицидов. Мелкораздробленный полимер, содержащий удобрение (или пестицид), в земле будет медленно разрабатываться, выделяя полезное вещество. При этом можно будет ограничиться однократным внесением удобрений и пестицидов.

Точно так же биоразрушаемые полимеры можно будет использовать для медленного освобождения лекарств в организме. Образец такого полимера разработан в университете Мэриленда Вильямом Дж. Бейли. Возглавляемая им лаборатория занимается разработкой биоразрушаемых полимеров для конкретных прикладных целей. Созданное в лаборатории вещество представляет собой сополимер (полимер, состоящий из мономерных звеньев различных типов) глицина и 6-аминогексановой кислоты:



Остаток
глицина

Остаток
6-аминогексановой
кислоты

В то время, как нейлон, также имеющий строение полиамида, инертен и не разрушается в окружающей среде, новый полимер подвергается полной биологической деструкции за две недели.

Глава 14

УГЛЕВОДЫ

ЦЕЛИ ИЗУЧЕНИЯ

1. Получить общее представление о биохимии.
2. Познакомиться со строением некоторых простых сахаров и усвоить термины, которые используются для описания их строения.
3. Изучить типы связей, образующихся между мономерными звеньями углеводов в ди- и полисахаридах, и понять, какое влияние оказывает тип соединения сахаров на строение и свойства углеводов.

Химия углеводов — это раздел *биохимии*, поэтому мы начнем изучение углеводов с краткого обзора вопросов биохимии. Затем мы перейдем к рассмотрению строения и свойств углеводов, а в трех последующих главах обсудим материал еще трех разделов биохимии.

БИОХИМИЯ. КРАТКИЙ ОБЗОР

Человеческий организм можно представить себе как чрезвычайно сложную химическую систему. В нем непрерывно происходят сложнейшие биохимические процессы, затрагивающие разнообразные вещества. Представим себе простой процесс – Вы кладете себе в рот кусок пищи. Прежде всего этот кусок пищи необходимо увидеть. Для этого лучи света должны попасть на глазное дно и вызвать там определенные химические изменения. Эти химические изменения, в свою очередь, приведут к целой цепи химических реакций в нервных клетках. В итоге сигналы придут в Ваш мозг. Мозг идентифицирует эти химические сигналы как „вид пищи”. Затем новые химические процессы в мозгу приведут Вас к решению съесть пищу. Мозг пошлет затем новые сигналы, также имеющие химическую природу, которые заставят Ваши мускулы сжаться, причем ровно настолько, чтобы Ваши пальцы взяли ложку и поднесли ее ко рту. Таким образом, простое движение оказывается следствием многих тысяч сложнейших химических реакций, протекающих за несколько секунд. Все это происходит настолько естественно, что человек даже не задумывается о природе этих явлений. Любые процессы жизнедеятельности, в том числе относительно малоактивные, например, чтение (и понимание!) этой главы, необыкновенно сложны. Биохимия является наименее завершенной наукой из всех химических дисциплин и, хотя строение и функции многих биохимически важных веществ были в последние годы установлены, еще очень многое только предстоит выяснить. Ученые еще только начали вникать в тонкие детали химии жизни и многие представления еще остаются весьма поверхностными.

В то время как основные принципы биохимии применимы ко всем живым организмам, многие важные детали для разных видов живых существ значительно различаются. В этой книге мы сконцентрируем наше внимание на биохимии человека.

Существуют четыре основных класса биомолекул: углеводы, белки (протеины), жиры (липиды) и нуклеиновые кислоты. Ниже показано место биохимии в химии и биологии, а также предметы изучения каждой из этих наук (четыре класса биомолекул, являющиеся предметом изучения биохимии, будут рассмотрены в этой и трех последующих главах):

Неорганическая химия	Элементы Неорганические вещества	C, H, O, N, P, S CO ₂ , H ₂ O, NH ₃ , H ₃ PO ₄ , H ₂ S			
Органическая химия	Органические соединения	Аминокислоты	Жирные кислоты	Азотистые основания, фосфаты	Сахара
Биохимия	Полимерные биомолекулы Компоненты клетки	Белки	Жиры Органеллы	Нуклеиновые кислоты	Углеводы
Биология			Живые клетки Организмы		

Сложность молекул возрастает сверху вниз. Неорганические молекулы состоят из элементов. Органические молекулы сложнее неорганических. Биомолекулы образуются в результате соединения простых органических молекул в длинные полимерные цепи. Сочетания биомолекул образуют элементы живых клеток, которые, в свою очередь, являются основой многоклеточных организмов.

Потребность человека в питательных веществах

Человек должен получать с пищей следующие шесть категорий веществ: жиры, углеводы, белки, витамины, минеральные соли и воду. На схеме 14-1 показана судьба всех этих соединений в человеческом организме. Пищевые жиры идут на получение энергии, синтез гормонов и образование жировых отложений. Большинство усвояемых углеводов превращается в глюкозу. Глюкоза служит источником энергии, а излишки ее превращаются в жиры или гликоген. Неусвояемые вещества (в основном углеводы клетчатки) помогают процессам пищеварения. Белки, попадающие в организм с пищей, разрушаются до аминокислот. Часть этих аминокислот включается затем в молекулы белков человека, которые входят в состав различных тканей: мускулов, сухожилий, костей и др. Белками являются также ферменты (энзимы) – катализаторы всех биохимических процессов. Витамины – это органические вещества, которые необходимы человеку в следовых количествах. Потребность человека в неорганических веществах также невелика по сравнению с потребностью в жирах, белках и углеводах. Витамины и неорганические вещества выполняют самые различные функции, но часто они бывают нужны для нормальной работы ферментов, чтобы катализируемые ферментами

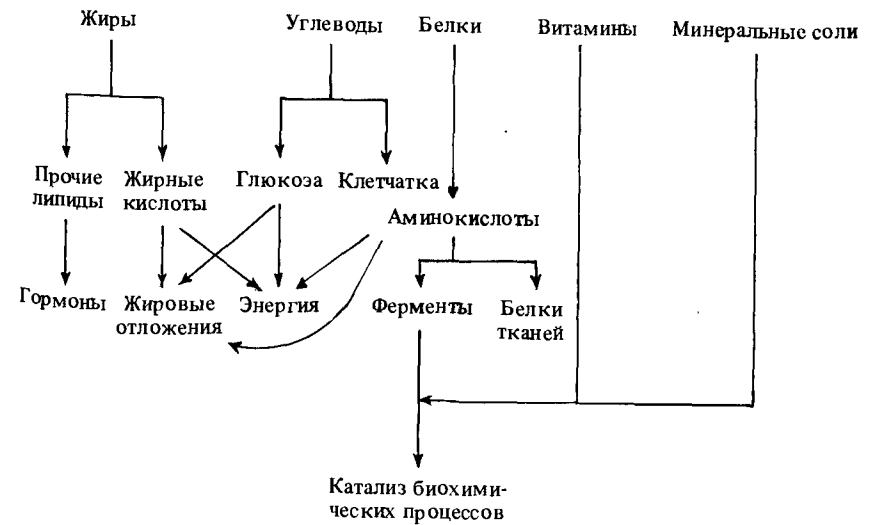


Схема 14-1. Превращения питательных веществ в человеческом организме

процессы происходили с должной скоростью. Вода выполняет в организме роль растворителя, среды, в которой происходят биохимические реакции, а также выступает во многих процессах в качестве реагента.

Живая клетка

Примерный состав живой клетки показан ниже:

	Содержание, %	Число известных соединений этого типа
Вода	70–80	1
Белки	13–17	3 000
Нуклеиновые кислоты	6–9	1 000
Углеводы	3–5	50
Липиды	1–10	40
Неорганические соли	1	10
Другие вещества	2	500

Конечно, клетки разных органов несколько различаются по составу, но обычно содержание тех или иных веществ в клетке находится в указанных пределах. Существенно, что в клетке содержится несколько тысяч различных соединений. Белки, например, по мере необходимости синтезируются внутри клетки, причем ровно в тех количествах, которые необходимы клетке в данный момент. Как мы увидим позже, молекулы белков имеют очень сложное строение и для их синтеза обычно необходимо 50–100 стадий. Тем не менее синтез всех необходимых клетке белков занимает считанные минуты. Поразительно, что клетка синтезирует белки с выходами почти 100 % и при этом не образуется никаких побочных продуктов.

Ферменты — это белки, которые служат катализаторами всех биохимических процессов. Каждая стадия биохимического синтеза требует участия строго определенного фермента, который способен катализировать именно эту стадию. Поэтому клетке постоянно требуется большое число ферментов, которые тоже необходимо синтезировать.

Этот краткий обзор биохимии должен создать у Вас ощущение невероятной сложности процессов жизнедеятельности. Взаимосвязь биохимических явлений в каждой клетке каждого органа человеческого организма поистине представляет собой химическое чудо.

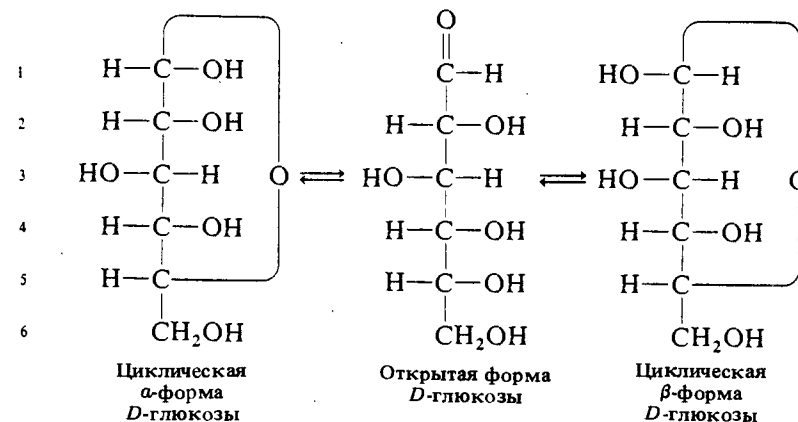
Целью биохимиков является выделение компонентов клетки, установление их структуры и выяснение их роли в биохимических процессах. Однако до сих пор множество вопросов еще остаются открытыми. Пока непонятными являются даже многие процессы, происходящие в здоровом организме. Разобраться в сущности патологических процессов обычно бывает еще труднее. В конце концов люди смогут понять химические принципы работы своего организма, найдут причины возникновения различных заболеваний и научатся предотвращать и лечить их. Знание биохимии болезней позволит создать эффективные лекарства и другие

средства решения проблем медицины. Но пока до этого еще далеко и нельзя даже сказать, что видны перспективы решения этих вопросов в обозримом будущем.

Биохимия — это химия живых организмов. Биохимики изучают строение биологически важных веществ и пытаются понять роль, которую эти вещества играют в живом организме. Белки, жиры, углеводы и нуклеиновые кислоты составляют четыре важнейших класса биомолекул. Живая клетка построена в основном из этих веществ и воды. Все биохимические процессы катализируются ферментами. Ввиду чрезвычайной сложности биохимических процессов и строения участвующих в них молекул люди находят еще только в самом начале пути к познанию биохимии.

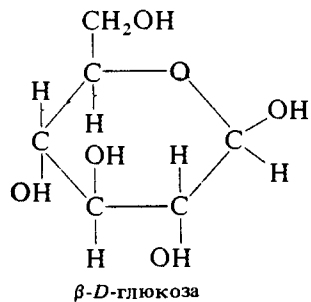
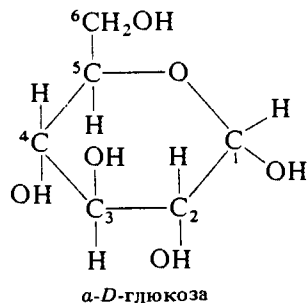
МОНОСАХАРИДЫ

Все углеводы состоят из углерода и элементов воды, т. е. из гидратированного углерода. Этот факт отражен в названии „углеводы”. Важнейшим представителем этого класса соединений является глюкоза $C_6H_{12}O_6$. Формулу глюкозы можно записать иначе: $C_6(H_2O)_6$. В таком виде она иллюстрирует наличие в составе молекулы глюкозы шести атомов углерода и шести „молекул” воды. Глюкоза является составной частью многих более сложных углеводов. Строение глюкозы таково:

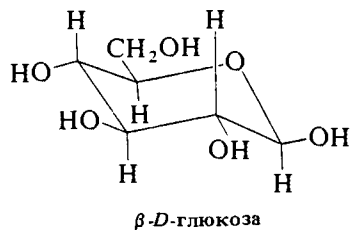


Изображенные выше формулы носят название *проеctionных формул Фишера*. Это старый и не самый удобный способ изображения сахаров, еще довольно часто используемый в химической литературе. Первая (самая левая) из трех формул показывает открытую, а не циклическую формулу глюкозы. Однако в водном растворе глюкозы равновесная концентрация открытой формы не превышает 1 %. В основном глюкоза существует в циклических α- и β-формах.

Циклические формы сахаров гораздо удобнее изображать с помощью *формул Хеурса*. Заместители, направленные вправо в формулах Фишера, в формулах Хеурса изображают направленными вниз:



Конформации циклических форм глюкозы очень похожи на кресловидную конформацию циклогексана. В β-изомере все группы, по объему большие, чем атом водорода, находятся в экваториальном положении:



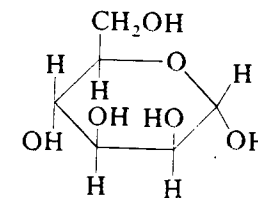
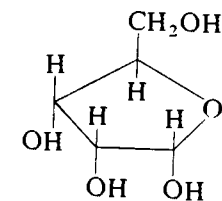
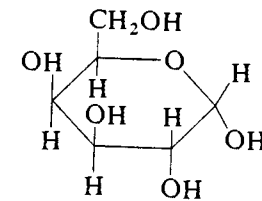
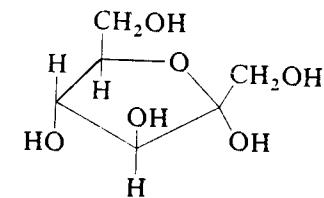
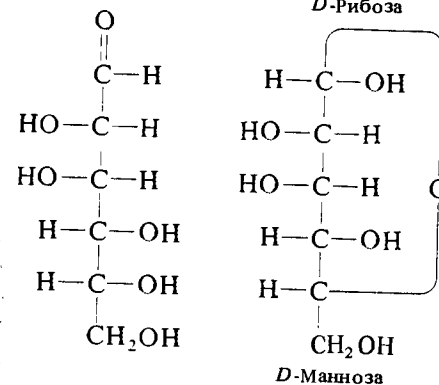
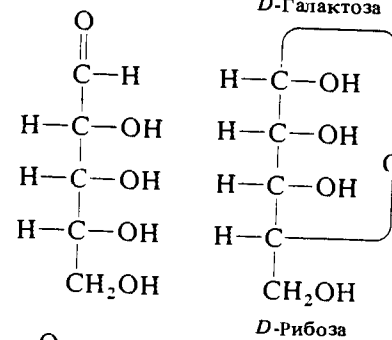
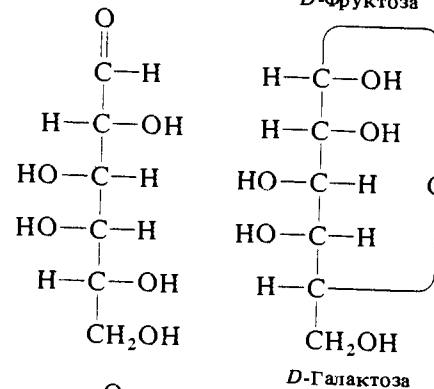
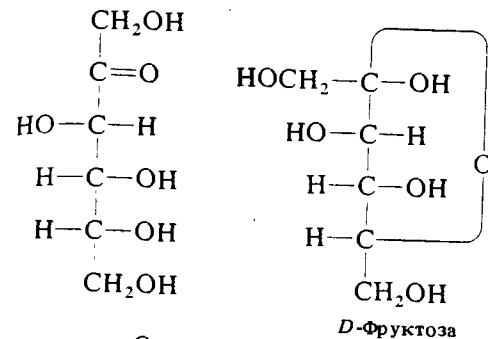
В молекуле глюкозы имеется пять асимметрических центров, поэтому глюкоза оптически активна (см. гл. 4). Первый углеродный атом в циклических формах называется *аномерным*, а формы α и β называются *аномерами* (аномеры — один из типов стереоизомеров).

Сtereoхимия моносахаридов обозначается буквами *D* или *L* в зависимости от конфигурации „опорного“ асимметрического атома углерода, максимально удаленного от карбонильной группы C=O. В молекуле глюкозы это пятый углеродный атом. Если гидроксильная группа при этом атоме направлена в формуле Фишера вправо, то стереоизомер называют *D*-изомером, а если влево — *L*-изомером.

Все природные сахара принадлежат к *D*-ряду, хотя знак вращения плоскости плоскополяризованного света может быть любым, поскольку оптическое вращение зависит от конфигурации всех хиральных центров в молекуле.

Напомним, что величину и знак оптического вращения практически невозможно предсказать, исходя из молекулярной структуры. Их можно определить только экспериментально.

Глюкоза является *моносахаридом*, представляя собой мономерное звено более сложных полисахаридов. Другие важные моносахариды показаны ниже:



Обратите внимание, что все моносахариды являются *альдегидами* или *кетонами*. В соответствии с этим их называют *альдозами* или *кетозами*. Кроме того, в обобщенном названии содержится указание на число углеродных атомов. Сахара, молекулы которых включают шесть атомов углерода, называют *альдогексозами* или *кетогексозами*, а сахара с пятью углеродными атомами в молекуле — *альдо-* или *кетопентозами*. Рибоза, например, является альдопентозой, а фруктоза — кетогексозой. Для обозначения конкретных форм сахаров используются полусистематические названия, например, α -форму глюкозы называют α -D-(+)-глюкопиранозой. Отдельные части этого названия несут следующую смысловую нагрузку:

α — гидроксильная группа при аномерном углеродном атоме направлена в формуле Хеурса вниз;

D — конфигурация опорного атома углерода такая же, как в D-глицериновом альдегиде;

(+) — вещество вращает плоскость поляризации плоскополяризованного света по часовой стрелке;

глюко — форма глюкозы;

пиран — молекула представляет собой шестичленный циклический эфир, сам пиран имеет следующее строение:



оза — окончание, свидетельствующее о принадлежности вещества к классу сахаров.

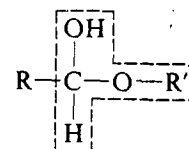
Полные названия показанных выше циклических форм некоторых сахаров приведены ниже:

Тривиальное название моносахарида	Полусистематическое название циклической формы
D-Фруктоза	α -D-(-)-Фруктофураноза
D-Галактоза	α -D-(+)-Галактопираноза
D-Рибоза	α -D-(+)-Рибофураноза
D-Маниоза	α -D-(+)-Маннопираноза

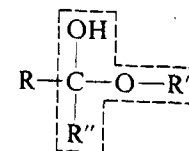
Фуран — это пятичленный ароматический гетероцикл:



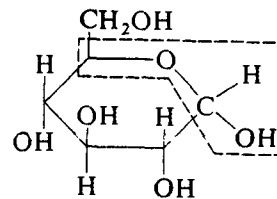
Открытые формы всех этих сахаров представляют собой альдегиды или кетоны, а циклические — *полуацетали* или *полукетали*, образованные карбонильной группой C=O и гидроксильной группой OH при опорном углеродном атоме. Это пятый углеродный атом в глюкозе, четвертый в рибозе и т. д. О простых полуацеталах и полукеталах мы уже говорили в гл. 8.



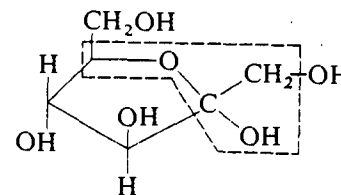
Общая формула полуацетала



Общая формула полукетала



Циклическая форма глюкозы (фрагмент полуацетала обведен в рамку)



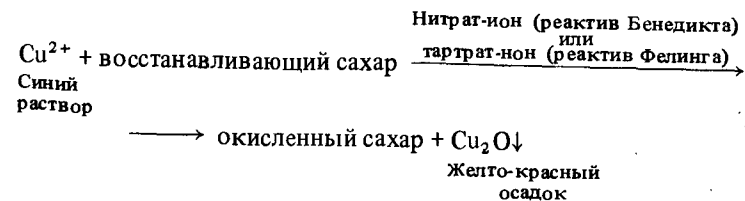
Циклическая форма фруктозы (фрагмент полукетала обведен в рамку)

Моносахариды представляют собой полигидроксиальдегиды или кетоны, которые существуют в открытой и двух циклических формах. Все они оптически активны. Стереохимия моносахаридов определяется их названием (глюкоза, манноза и т. д.) и буквенными обозначениями D или L, которые характеризуют конфигурацию опорного атома углерода. Для изображения молекул моносахаридов используют формулы Фишера и Хеурса.

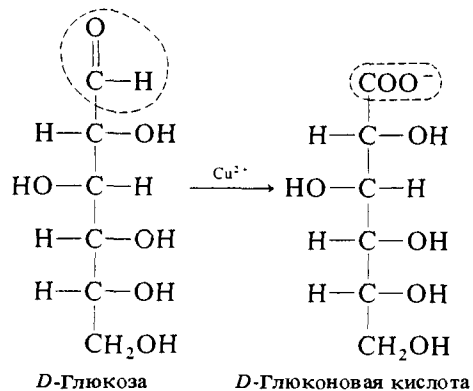
РЕАКЦИИ МОНОСАХАРИДОВ

Окисление

Альдозы, как и все альдегиды, окисляются очень легко. Кетозы в щелочной среде изомеризуются в альдозы и также легко окисляются. Такие сахара называют *восстанавливающими*. Все моносахариды относятся к группе восстанавливающих сахаров. Восстанавливающие сахара определяют с помощью *реактива Фелинга* или *реактива Бенедикта*. В обоих случаях в качестве окислителя используется ион Cu^{2+} . При наличии в растворе восстанавливающих сахаров ион Cu^{2+} восстанавливается до оксида меди (I) Cu_2O , который выпадает в виде желто-красного осадка:



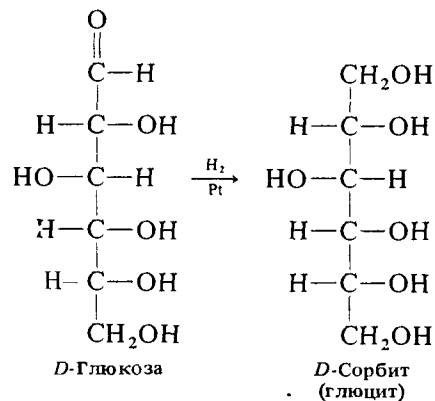
При нагревании реактивов Фелинга и Бенедикта с восстанавливающими сахарами синяя окраска исчезает и выпадает осадок. Невосстанавливающие сахара в реакцию не вступают. При окислении альдегидная группа сахара превращается в карбоксильную. Например:



Сахара окисляются даже в том случае, если они существуют в циклической полуацетальной форме, в которой нет альдегидной группы. Это объясняется тем, что в равновесии всегда имеется хотя бы небольшое количество открытой формы. Дисахариды (см. ниже) также делятся на восстанавливающие и невосстанавливающие, в зависимости от природы заместителей при аномерном атоме углерода. Сахароза (обычный сахар) является единственным распространенным невосстанавливающим дисахаридом.

Восстановление до глицитов

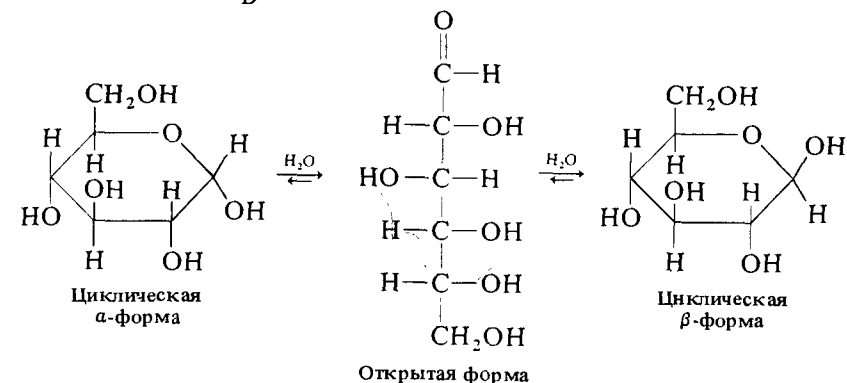
При действии боргидрида натрия NaBH_4 или каталитическом гидрировании карбонильная группа сахаров восстанавливается до гидроксильной. При этом образуются *глициты* – спирты, имеющие гидроксильные группы при всех атомах углерода. При восстановлении глюкозы образуется сорбит, имеющий сладкий вкус, но не усваивающийся организмом. Его используют в кондитерских изделиях для больных диабетом.



Мутаротация

Вы уже знаете, что глюкоза может существовать в трех формах. В растворе они находятся в равновесии, но обе циклические формы можно выкристаллизовать в чистом виде. Равновесное содержание трех форм и их физико-химические характеристики приведены ниже:

Форма глюкозы	Открытая	Циклическая α	Циклическая β
Равновесное содержание в водном растворе, %	1	36	63
Температура плавления, °C	–	146	150
Удельное вращение $[\alpha]_D^{20}$, град	–	+113	+19,7



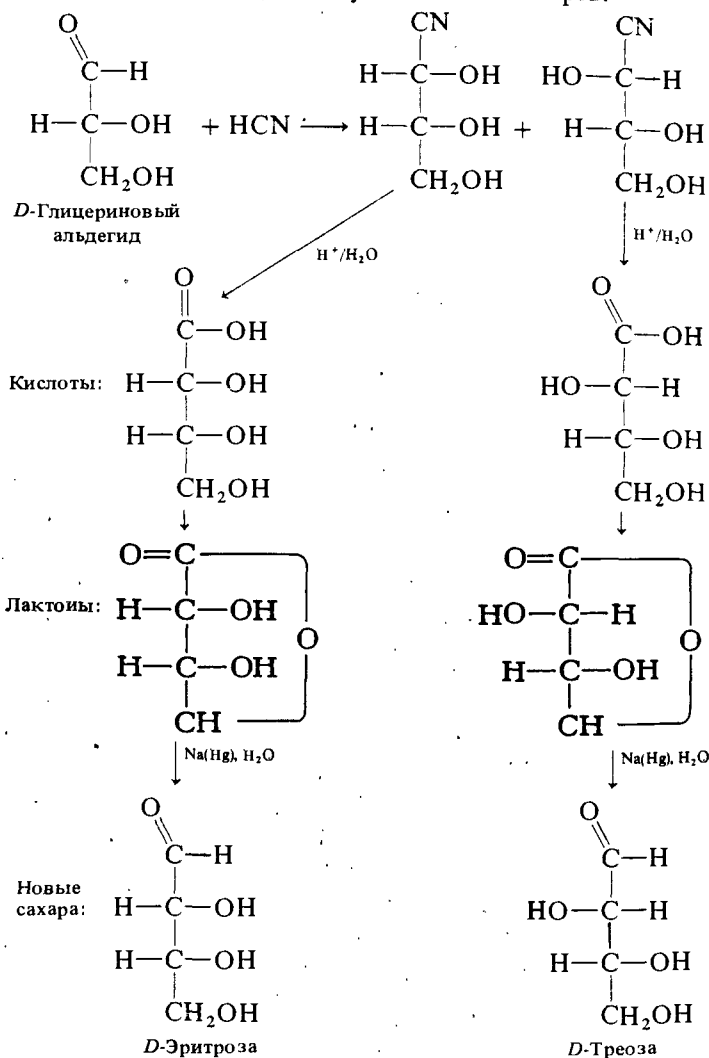
При растворении в воде любой из циклических форм начинает устанавливаться равновесие. Содержание всех форм постепенно меняется, пока не достигнет равновесного соотношения 1 : 36 : 63. Одновременно меняется и удельное вращение раствора, пока не достигнет значения $+52,5^\circ$, которое соответствует равновесной смеси трех форм. Процесс изменения оптического вращения во времени называется *мутаротацией*. Мутаротация характерна не только для глюкозы, но и для других сахаров.

Моносахариды способны к окислению своей альдегидной группы. Поэтому они называются *восстанавливающими сахарами*. Открытая и циклические формы сахаров в водном растворе легко переходят друг в друга и образуют равновесную смесь. Процесс изменения значения оптического вращения при установлении равновесия называется *мутаротацией*. Альдегидная группа сахаров может быть восстановлена до гидроксильной группы.

СИНТЕЗЫ САХАРОВ

Сахара можно синтезировать в лаборатории, используя в качестве исходного вещества глицериновый альдегид. Показанная ниже последовательность реакций называется *синтезом Килиани – Фишера*. Именно этот путь использовался основоположником химии сахаров Эмилем Фишером.

В результате синтеза образуется смесь диастереомеров, которую необходимо разделить, чтобы получить в чистом виде два сахара, каждый из которых можно снова использовать для получения новых сахаров.



Синтез Килиани – Фишера включает присоединение цианид-аниона по карбонильной группе глицеринового альдегида с образованием циангидрина (см. гл. 8). Нитрил гидролизуют до соответствующей кислоты, которая самопроизвольно превращается в циклический сложный эфир (лактон). Восстановление лактона амальгамой натрия в воде приводит к образованию альдегида. Полученная смесь эритрозы и треозы может быть разделена, поскольку эти вещества являются диастереомерами.

Ту же последовательность реакций можно проделать с эритрозой и треозой, что приведет к образованию четырех альдопентоз. Проведение тех же реакций с четырьмя альдопентозами даст восемь новых альдогексоз. Общая схема таких синтезов приведена на схеме 14-2, где показаны все возможные *D*-альдозы.

Любые моносахариды могут быть получены в лаборатории по методу Килиани – Фишера. В результате синтеза образуется смесь двух диастереомерных сахаров, содержащих на один углеродный атом больше, чем исходный сахар. Эти два диастереомера могут быть разделены и снова введены в реакции Килиани – Фишера.

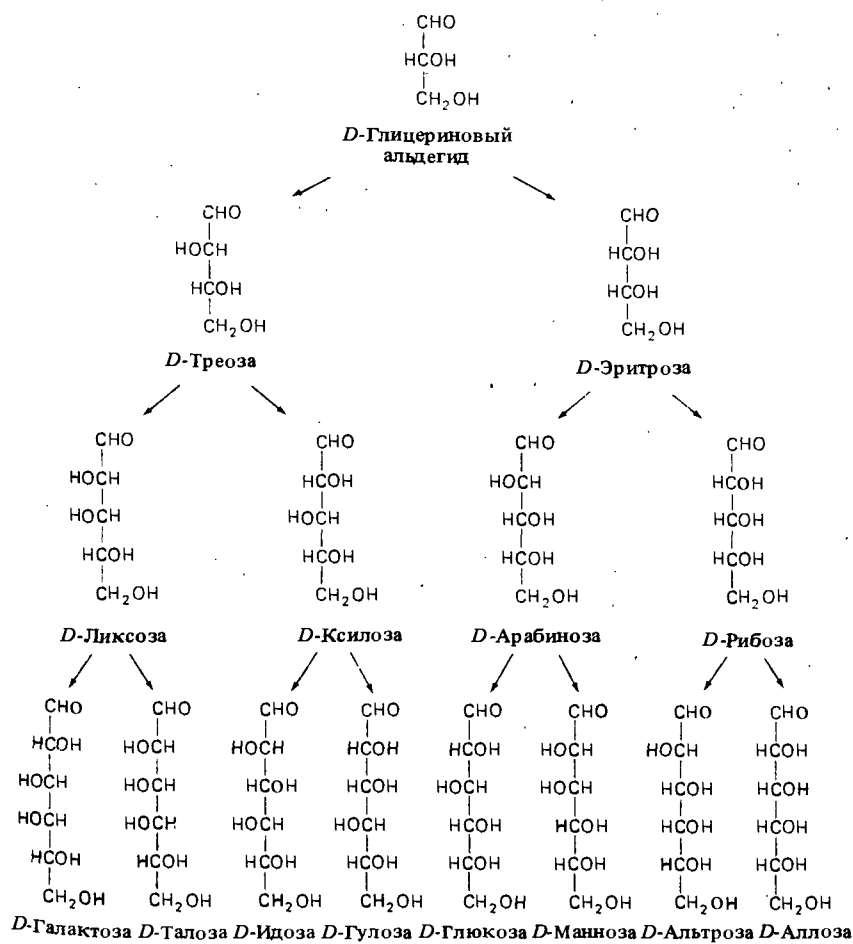
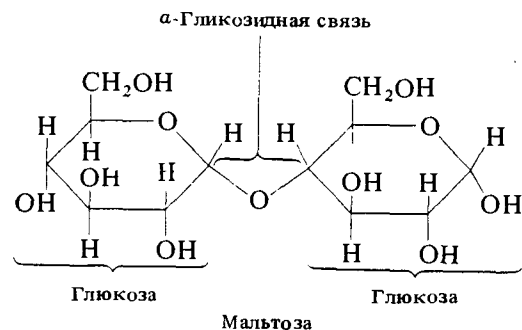


Схема 14-2. Сахара, которые могут быть получены из *D*-глицеринового альдегида по методу Килиани – Фишера

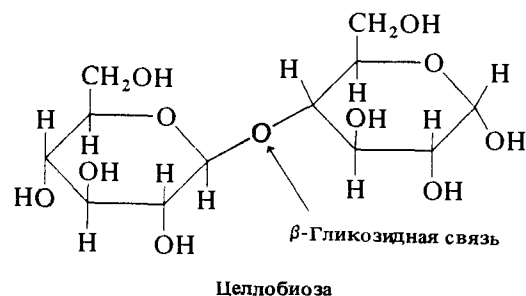
ДИСАХАРИДЫ

Дисахариды — это углеводы, молекулы которых построены из двух соединенных между собой остатков моносахаридов. Дисахариды можно гидролизовать до моносахаридов. Ниже показан дисахарид мальтоза, построенный из двух остатков глюкозы:

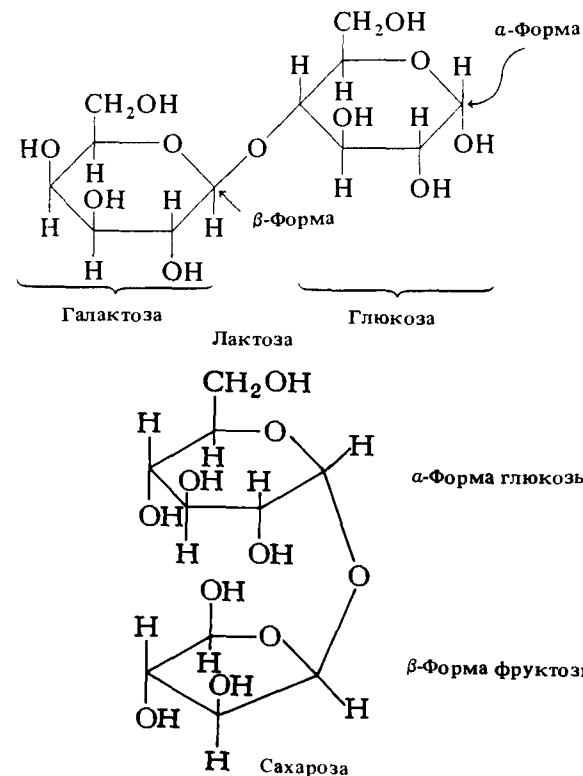


Связь двух остатков сахаров через атом кислорода при аномерном углеродном атоме называется *гликозидной связью*. Различают α- и β-гликозидные связи в зависимости от конфигурации аномерного атома углерода.

В мальтозе имеется α-гликозидная связь. Примером дисахарид с β-гликозидной связью является целлобиоза, также состоящая из двух остатков глюкозы:



Другие важные представители класса дисахаридов — лактоза (молочный сахар), которая в количестве 5–8 % содержится в цельном молоке, и сахароза (обычный столовый сахар), которую получают из сахарного тростника или сахарной свеклы. Лактоза построена из остатков глюкозы и галактозы, а сахароза — из остатков глюкозы и фруктозы:



Более детальная классификация гликозидных связей учитывает номера углеродных атомов двух моносахаридов, соединенных через атом кислорода. В мальтозе, например, связь образована между первым углеродным атомом одного остатка глюкозы и четвертым углеродным атомом другого. Это обозначается как α(1 → 4)-гликозидная связь. Стрелка направлена от аномерного к неаномерному атому углерода, впрочем, она может быть опущена.

Мальтоза является восстанавливающим сахаром, поскольку в правой части молекулы (см. выше) при аномерном атоме углерода имеется гидроксильная группа и, следовательно, возможно обратное превращение правой половины молекулы в альдегид с открытой цепью, равно как и изомеризация в β-форму. Второй остаток глюкозы в молекуле мальтозы не способен к таким превращениям, так как аномерный атом кислорода связан гликозидной связью с еще одним углеродным атомом.

Дисахариды представляют собой углеводы, молекулы которых построены из двух остатков моносахаридов, связанных гликозидной связью. Различают α- и β-гликозидные связи в зависимости от конфигурации аномерного атома углерода, участвующего в образовании этой связи.

ПОЛИСАХАРИДЫ

Полисахариды представляют собой полимерные углеводы, состоящие из большого числа мономерных звеньев моносахаридов, соединенных между собой гликозидными связями. Большинство распространенных в природе полисахаридов является полимерами лишь одного моносахарида — глюкозы. Крахмал, продуцируемый растениями, состоит из двух компонентов — амилозы и амилопектина. Амилоза — это полимер глюкозы, остатки которой соединены между собой $\alpha(1 \rightarrow 4)$ -гликозидными связями. Амилопектин состоит из разветвленных цепей полиглюкозы (схема 14-3). Гликоген, образующийся в организме животных и человека, по своему строению напоминает амилопектин, но содержит большее число разветвлений. Организм запасает гликоген в клетках печени и мускульной ткани в качестве источника энергии и расходует его по мере необходимости. Цепи амилопектина и гликогена также образованы с помощью $\alpha(1 \rightarrow 4)$ -гликозидных связей, однако в местах разветвления первый углеродный атом остатка глюкозы боковой цепи связан гликозидной связью с шестым углеродным атомом остатка глюкозы в главной цепи. Такая связь называется $(1 \rightarrow 6)$ -гликозидной связью.

Целлюлоза, из которой состоит клетчатка, представляет собой неразветвленный полимер глюкозы, в котором остатки моносахарида связаны $\beta(1 \rightarrow 4)$ -гликозидными связями.

Крахмал способен расщепляться ферментами человека и животных и усваивается ими. Сначала ферменты, имеющиеся в слюне человека, расщепляют часть α -гликозидных связей, превращая крахмал в декстрин — полимер со значительно меньшей молекулярной массой. Затем в тонкой кишке амилаза, фермент поджелудочной железы, катализирует расщепление декстрина до мальтозы. Другие ферменты превращают мальтозу и другие пищевые дисахариды (например, сахарозу) в моносахариды, которые разносятся током крови по всему организму. β -Гликозидные связи целлюлозы не расщепляются ферментами человека, поэтому целлюлоза проходит через желудочно-кишечный тракт человека без изменений. Однако клетчатка способствует нормальному пищеварению и является важной составной частью правильно составленного рациона.

Ферменты некоторых бактерий, обитающих в органах пищеварения термитов и жвачных животных, обладают способностью расщеплять β -гликозидные связи целлюлозы. Именно поэтому термиты могут использовать в пищу дерево, а коровы — траву и сено. Целлюлоза, являющаяся основным компонентом древесины и травяной массы, с помощью ферментов бактерий превращается в глюкозу так же, как крахмал в человеческом организме. Этот пример иллюстрирует чрезвычайно высокую специфичность ферментов. Очень небольшое различие в строении целлюлозы и крахмала (гликозидная β -связь вместо α -связи) приводит к тому, что ферменты полностью утрачивают способность расщеплять эту связь. Тем не менее ферменты человека способны расщеплять β -гликозидную связь в лактозе (молочном сахаре). Однако эти ферменты есть не у всех людей.

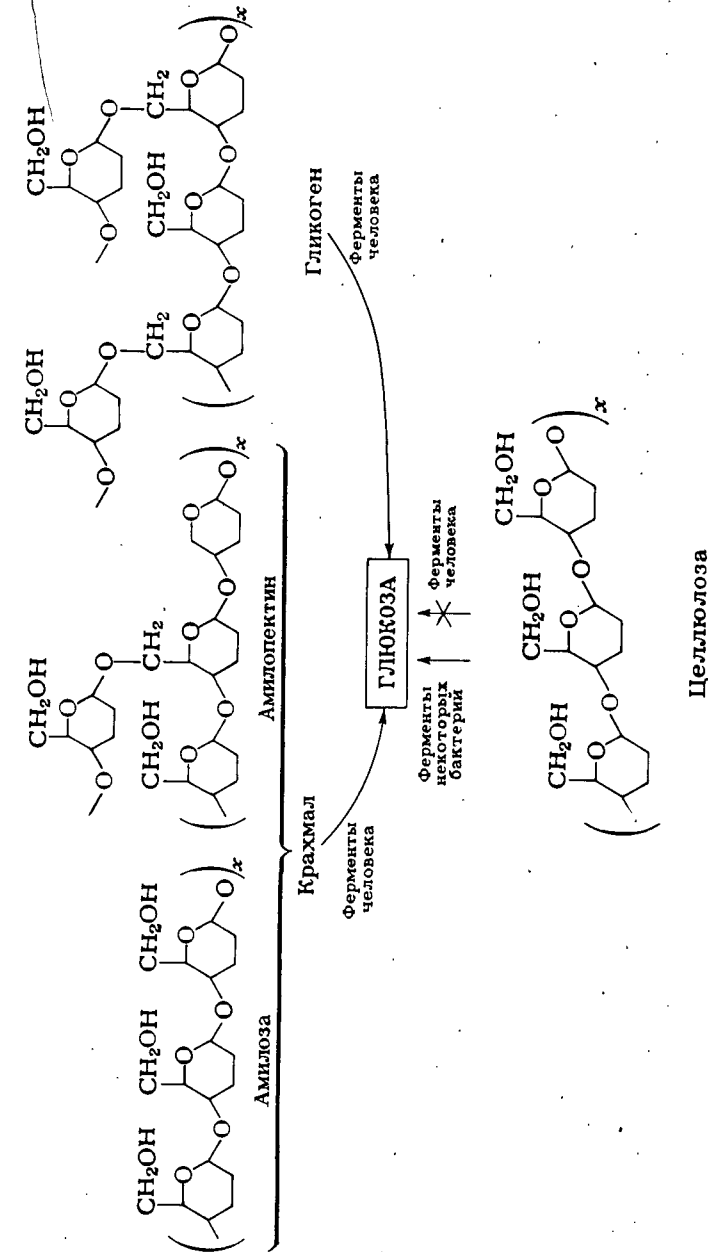


Схема 14-3. Полисахариды и действие на них ферментной системы человека

Некоторые из нас лишены этих ферментов от рождения, у других организм теряет способность продуцировать этот фермент по достижении зрелого возраста.

В состав молекул некоторых сложных углеводов, например пектина, который содержится во фруктах, входят остатки не только глюкозы, но и других моносахаридов.

Многие физические и химические свойства сложных молекул биологического происхождения связаны с наличием *водородных связей*, которые в значительной степени определяют характер межмолекулярных взаимодействий биомолекул. Прочность древесины, например, может быть объяснена образованием водородных связей между соседними цепями целлюлозы. В обычных условиях древесина является жестким, практически негнущимся материалом. Однако мокрая, а еще лучше обработанная горячим водяным паром древесина гнется гораздо легче. Это связано с тем, что при наличии большого количества воды часть гидроксильных групп целлюлозы образует водородные связи с молекулами воды, а не с соседними молекулами полисахарида. В результате приращение между цепями целлюлозы уменьшается, что приводит к увеличению гибкости древесины. Это позволяет изгибать куски дерева, придавая им необходимую форму. Аналогичное изменение свойств древесины наблюдается при обработке ее жидким аммиаком. При этом древесина приобретает гибкость и подвижность каучука, и ей легко можно придать любую форму. После испарения аммиака или высыхания воды кусок дерева сохраняет новую форму, поскольку между цепями целлюлозы образуются новые водородные связи.

Полисахариды состоят из большого числа остатков моносахаридов, связанных между собой гликозидными связями. Природа гликозидных связей (α и β) определяет устойчивость полисахаридов к действию пищеварительных ферментов различных организмов. Обычно полисахариды построены с помощью (1 \rightarrow 4)-гликозидных связей, но в сложных полисахаридах в точках разветвления цепи встречаются также (1 \rightarrow 6)-гликозидные связи.

СВОДКА ОСНОВНЫХ ПОЛОЖЕНИЙ ГЛ. 14

1. *Биохимия* изучает вещества, из которых построены живые организмы, и химические процессы, протекающие в них.

2. Наиболее важными веществами биологического происхождения являются *углеводы, белки, липиды и нуклеиновые кислоты*. Все биохимические процессы катализируются *ферментами*.

3. *Моносахариды* представляют собой хиральные полигидроксиальдегиды или полигидроксикетоны, которые могут существовать в открытой и двух циклических формах. Две циклические формы называются *аномерами*.

4. Молекулы *дисахаридов* состоят из двух остатков моносахаридов, связанных между собой α - или β -гликозидной связью.

5. *Полисахариды* состоят из большого числа моносахаридов, чаще всего глюкозы. Живые организмы используют запасы полисахаридов как источник энергии. Растения для этой цели используют крахмал, животные — гликоген. Другой полисахарид — целлюлоза — является главной составной частью многих растений, обеспечивая механическую прочность растительных тканей.

Ключевые слова

Аномерный атом
Аномеры
Восстанавливающий сахар
Гликозидная связь
Дисахарид
Клетчатка
Лактон
Моносахарид
Мутаротация

Опорный атом углерода
Пиран
Реактив Бенедикта
Реактив Фелинга
Синтез Килиани — Фишера
Формула Фишера
Формула Хеурса
Фуран

ВОПРОСЫ ДЛЯ РАЗВИТИЯ НАВЫКОВ

1. Почему фруктоза, галактоза и рибоза проявляют свойства восстановителей?
2. Что получится при действии реактива Фелинга на *D*-рибозу?
- 3*. *D*-Дезоксирибоза — это *D*-рибоза, в которой гидроксильная группа при втором атоме углерода заменена атомом водорода. Изобразите структурную формулу *D*-дезоксирибозы.
4. Изобразите структурную формулу β -аномера *D*-галактозы.
- 5*. Что получится при восстановлении *D*-маннозы боргидридом натрия?
6. Может ли сахар представлять собой *мезо*-форму и быть оптически не активным? Если не может, объясните, почему. Если может, приведите пример.
- 7*. Изобразите с помощью формулы Хеурса дисахарид, который получится при образовании β (1 \rightarrow 4)-гликозидной связи между двумя остатками маннозы.
8. Если крахмал и целлюлозу гидролизовать до моносахаридов, будет ли разница между моносахаридами, полученными в этих двух реакциях?
- 9*. Сколько циклических форм возможно для каждой из восьми *D*-альдегексоз, показанных на схеме 14-2?
10. Определите значения следующих терминов: а) гликозидная связь, б) мутаротация, в) аномеры, г) кетолентоза, д) пираноза, е) полисахарид.
- 11*. Определите типы гликозидных связей в лактозе и целлобиозе. Являются ли эти сахара восстанавливающими?
- 12*. Используя материал гл. 3, касающийся стабильности циклических форм, объясните, почему β -аномер глюкозы более стабилен, чем α -аномер.
13. Каково строение дисахарида, образованного из двух остатков галактозы с помощью β (1 \rightarrow 4)-гликозидной связи?
- 14*. С помощью формулы Хеурса изобразите β -*D*-рибофуранозу.

Прикладная органическая химия: ПИЩЕВЫЕ СВОЙСТВА УГЛЕВОДОВ

Сейчас появляется множество сообщений о том, что та или иная диета особенно вредна или, наоборот, особенно полезна. Обоснованность многих таких утверждений очень трудно оценить. Рацион каждого человека

состоит из множества разнообразных продуктов, и выделить влияние на организм какого-то одного из них практически невозможно. Например, как сказывается на здоровье человека длительное пристрастие к кофе? Ответить на этот вопрос однозначно довольно трудно. Одни люди едят вместе с кофе яичницу, другие – булочки. Одни любят после кофе съесть кусок арбуза, другие предпочитают шоколад. По всей видимости влияние кофе очень сильно зависит от других компонентов питания. Чтобы выделить эффект кофе „в чистом виде”, необходимо поставить эксперимент на двух больших группах людей с одинаковой наследственностью, которые будут в течение длительного времени одинаково (за исключением кофе) питаться. При этом одна группа будет регулярно пить кофе, а другая – нет. Поставить такой эксперимент невозможно, и поэтому невозможно сделать определенные заключения о влиянии на организм длительного употребления кофе.

В этом разделе мы рассмотрим роль углеводов в питании человека.

Чистые углеводы

Одно из распространенных заблуждений состоит в том, что чистые или специально очищенные углеводы, такие, как белая пшеничная мука и рафинированный сахар, особенно вредны для здоровья. Это утверждение не имеет под собой серьезной основы в виде объективных исследований и его не стоит принимать во внимание. При очистке (рафинировании) сахара-сырца к нему ничего не добавляется. Нет никаких оснований полагать, что удаление посторонних веществ делает сахар вредным. Правда, избыток сахара в пище может привести к неприятному дисбалансу веществ в организме. Средний американец за год съедает около 45 кг сахара. Это больше, чем необходимо организму, и каждый человек должен это понимать. Однако весьма сомнительно, чтобы сравнительно небольшие количества сахарозы могли нанести вред организму. Другое дело, что рацион, состоящий в основном из углеводов и недостаточного количества белков и жиров, может нанести определенный ущерб здоровью.

Сахара как сладкие вещества

Сахара используются в пищу как сладкие вещества. Однако сладость сахаров различна. В табл. 14-1 указана относительная сладость важнейших углеводов и их заменителей. Ниже приведены сахара, составляющие основу некоторых сладких продуктов:

Продукт:	Сахар:
Столовый сахар	Сахароза
Мед	Фруктоза
Фрукт	Фруктоза
Патока	Глюкоза, олигосахариды
Меласса	Сахароза
Сахарная свекла	Сахароза

Таблица 14-1. Относительная сладость важнейших углеводов

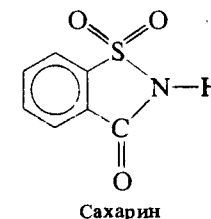
Углевод	Относительная сладость*	Качественная оценка
<i>Моносахариды:</i>		
Глюкоза	69	Сладкая
Галактоза	63	Сладкая
Фруктоза	120	Очень сладкая
<i>Дисахариды:</i>		
Сахароза	100	Очень сладкая
Мальтоза	46	Умеренно сладкая
Лактоза	39	Умеренно сладкая
<i>Полисахариды:</i>		
Крахмал	0	Не сладкий
<i>Заменители сахара:</i>		
Сахарин	300	Чрезвычайно сладкий
Аспартам**	200	Чрезвычайно сладкий
Ацесульфам	10 000	Чрезвычайно сладкий
Тауматин	200 000	Чрезвычайно сладкий

* Для одинаковой массы веществ.

** В России выпускается под названием „сластилин”.

Заменители сахара

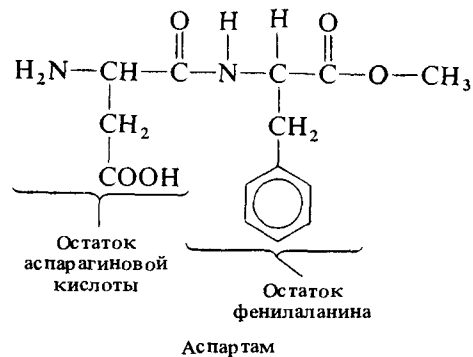
Многие люди из-за медицинских противопоказаний или из-за желания похудеть не едят сахар. Существует множество веществ, имеющих сладкий вкус и служащих заменителями сахара. Долгое время для этой цели использовался *сахарин*, но он является слабым канцерогеном.



Некоторое время в качестве заменителей сахара использовались *цикламаты*, но сейчас их применение запрещено.

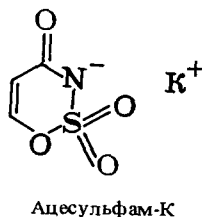


Единственным, разрешенным к использованию в США заменителем сахара (кроме сахараина) является *аспартам*:



Молекула аспартама построена из остатков аспарагиновой кислоты и фенилаланина. Разбавленный раствор аспартама в два раза слаще раствора сахарозы такой же концентрации. Поскольку аспартам состоит из двух природных аминокислот (гл. 17), не удивительно, что он не имеет вредного побочного действия и является совершенно безопасным веществом.

Можно надеяться, что в скором времени начнется применение другого вещества — калиевой соли ацесульфамата:

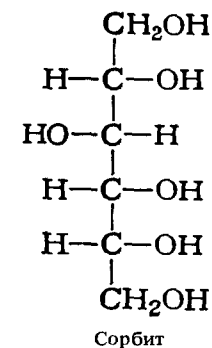


Ацесульфам в 100 раз слаще сахарозы и совершенно безопасен для здоровья человека.

Белок *тауматин*, выделяемый из некоторых африканских растений, в несколько тысяч раз слаще сахара. Молекула тауматина довольно сложна и состоит из остатков 20 аминокислот. Возможность его использования в качестве заменителя сахара в настоящее время изучается.

Сейчас нельзя с определенностью сказать, почему перечисленные выше вещества имеют сладкий вкус. Многие из них сильно отличаются друг от друга по своему строению. С другой стороны, вещества, имеющие большое структурное сходство со сладкими соединениями, иногда совершенно не обладают сладким вкусом.

Другой подход к замене сахара иными сладкими веществами состоит в использовании сорбита:



Сорбит получают восстановлением глюкозы, но он не разрушается бактериями и поэтому не вызывает гниения зубов. Он не способен проникать сквозь клеточную стенку и поэтому не подвергается метаболизму и не увеличивает калорийность продуктов, в которые он добавлен. Сорбит широко распространен в природе, содержится во многих фруктах, его применяют как заменитель сахара в питании больных диабетом.

Роль клетчатки

Известно, что пища, богатая клетчаткой, полезна для большинства людей. Клетчатка состоит из неусвояемого углевода *целлюлозы*. Наличие ее в пище создает ощущение полного желудка, способствует продвижению пищи по кишечнику. Кроме того, наличие клетчатки в рационе в некоторой степени предохраняет от рака толстой кишки. Ниже показано примерное содержание клетчатки в некоторых пищевых продуктах, %:

Отруби	50
Мука (пшеничная)	3-10
Горох	8
Морковь	4
Яблоки	1,5
Овсяные хлопья	1,5

Основным источником клетчатки является пшеница и продукты ее переработки. Несколько меньшие количества клетчатки содержатся в овощах.

При приготовлении пищи клетчатка не изменяется. И сырая, и вареная морковь содержит по 4 % целлюлозы. Тот факт, что вареная морковь мягче сырой, объясняется разрушением клеточной структуры, но не расщеплением β -гликозидных связей целлюлозы при варке. Твердость продукта никак не связана с содержанием в нем клетчатки.

АМИНОКИСЛОТЫ И БЕЛКИ

ЦЕЛИ ИЗУЧЕНИЯ

1. Познакомиться со строением и химическими свойствами аминокислот.

2. Уяснить природу кислотно-основных свойств аминокислот.

3. Получить представление о строении белков и связи между структурой и функциями белков в организме.

4. Познакомиться с природой и значением ферментов.

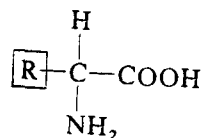
5. Получить представление об экспериментальных методах анализа аминокислот и белков.

Белки составляют один из важнейших классов веществ биологического происхождения. Мускулы, кожа, волосы, ногти, соединительные ткани построены в основном из белков. Ферменты, которые катализируют все биохимические процессы, также являются белками. Белки, входящие в состав клеточных мембран, регулируют движение (транспорт) веществ внутрь клетки и из нее. Белками являются и многие гормоны.

Белки — это сложные полимерные вещества, построенные из остатков *аминокислот*. В этой главе мы познакомимся со строением и химией аминокислот, со строением белковых молекул и с тем, как структура белка способствует выполнению им определенных функций в живой клетке.

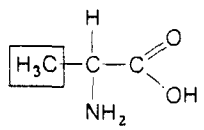
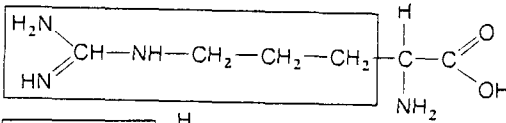
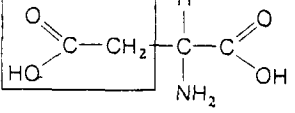
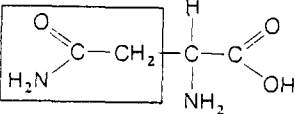
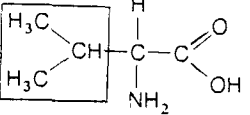
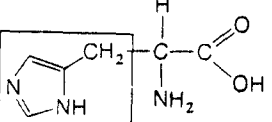
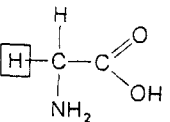
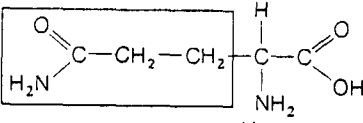
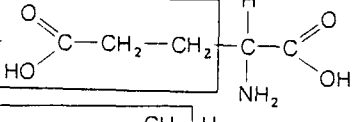
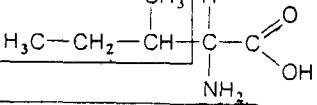
АМИНОКИСЛОТЫ

Молекулы аминокислот содержат *карбоксильную группу* —COOH и *аминогруппу* —NH₂. Общая формула аминокислот такова:

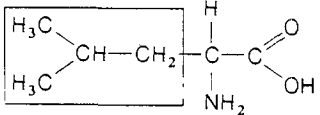
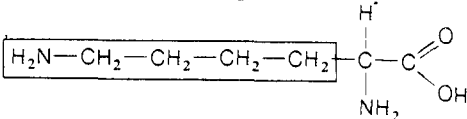
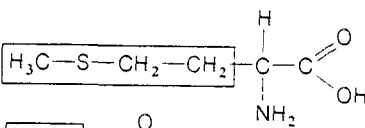
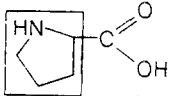
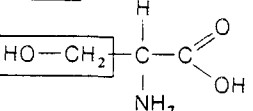
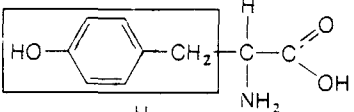
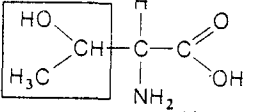
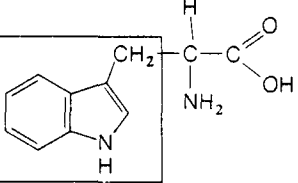
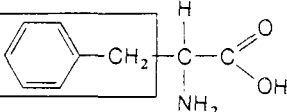
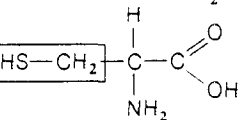


В качестве радикала R в состав важнейших природных аминокислот входит около 20 различных групп. Исключение составляет аминокислота пролин, имеющая несколько иную структуру. В табл. 15-1 показаны 20 важнейших аминокислот, которые входят в состав белков. Кроме них, в природе встречается еще несколько редких аминокислот. Цистеин и гидроксипролин, производные цистеина и пролина, также встречаются в белковых молекулах. Каждая из аминокислот имеет стандартное сокращенное обозначение.

Таблица 15-1. Аминокислоты

Название	Сокращенное обозначение	Формула
Аланин	Ala	
Аргинин	Arg	
Аспарагин	Asn	
Аспарагиновая кислота	Asp	
Валин	Val	
Гистидин	His	
Глицин	Gly	
Глутамин	Gln	
Глутаминовая кислота	Glu	
Изолейцин	Ile	

Продолжение

Название	Сокращенное обозначение	Формула
Лейцин	Leu	
Лизин	Lys	
Метионин	Met	
Пролин	Pro	
Серин	Ser	
Тирозин	Tyr	
Треонин	Thr	
Триптофан	Trp	
Фенилаланин	Phe	
Цистеин	Cys	

Заместители R, входящие в состав различных аминокислот, различаются размерами, формой, полярностью, наличием функциональных групп. Некоторые из этих заместителей полярны, другие нет, в состав некоторых из них входят гидроксильная или карбоксильная группа, ароматическое кольцо или иные фрагменты структуры. В простейшей аминокислоте глицине в качестве группы R присутствует атом водорода, в аланине — метильная группа и т. д. Благодаря этим различиям, аминокислоты сильно отличаются друг от друга по свойствам и могут образовывать белки самого разного состава.

Двенадцать из этих двадцати аминокислот могут быть синтезированы человеческим организмом. Восемь других, называемых *незаменимыми*, человек должен получать с пищей. Для взрослых людей незаменимыми являются:

Валин (Val)	Метионин (Met)
Изолейцин (Ile)	Треонин (Thr)
Лейцин (Leu)	Триптофан (Trp)
Лизин (Lys)	Фенилаланин (Phe)

Дети в возрасте до 6 лет должны получать с пищей еще две аминокислоты:

Аргинин (Arg)	Гистидин (His)
---------------	----------------

Далеко не все белки содержат все незаменимые аминокислоты в достаточном количестве. Животные белки обычно богаче этими аминокислотами, чем растительные. Наилучший источник незаменимых аминокислот — яйца и молоко. Среди источников растительных белков полный и сбалансированный набор незаменимых аминокислот содержат хлеб, арахисовое масло и особенно рис.

Все природные аминокислоты (кроме глицина) имеют в молекуле асимметрический α -углеродный атом и принадлежат к *L*-ряду. Для большинства аминокислот (кроме цистеина) это соответствует *S*-конфигурации хирального центра.

Белки построены из остатков 20 аминокислот. В молекулах аминокислот имеются карбоксильная группа COOH и аминогруппа NH₂ в α -положении. Аминокислоты отличаются друг от друга природой заместителя R. В его состав могут входить дополнительные кислотные и основные группы, а также группы OH, SH или неполярные углеводородные фрагменты. Все природные аминокислоты (кроме глицина) имеют хиральный центр и принадлежат к *L*-ряду.

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА АМИНОКИСЛОТ

Интересным свойством аминокислот является их способность существовать в различных формах в зависимости от pH среды. Изменение структуры аминокислот при изменении pH связано с наличием в их молекулах как кислотных, так и основных групп. На рис. 15-1 показано,

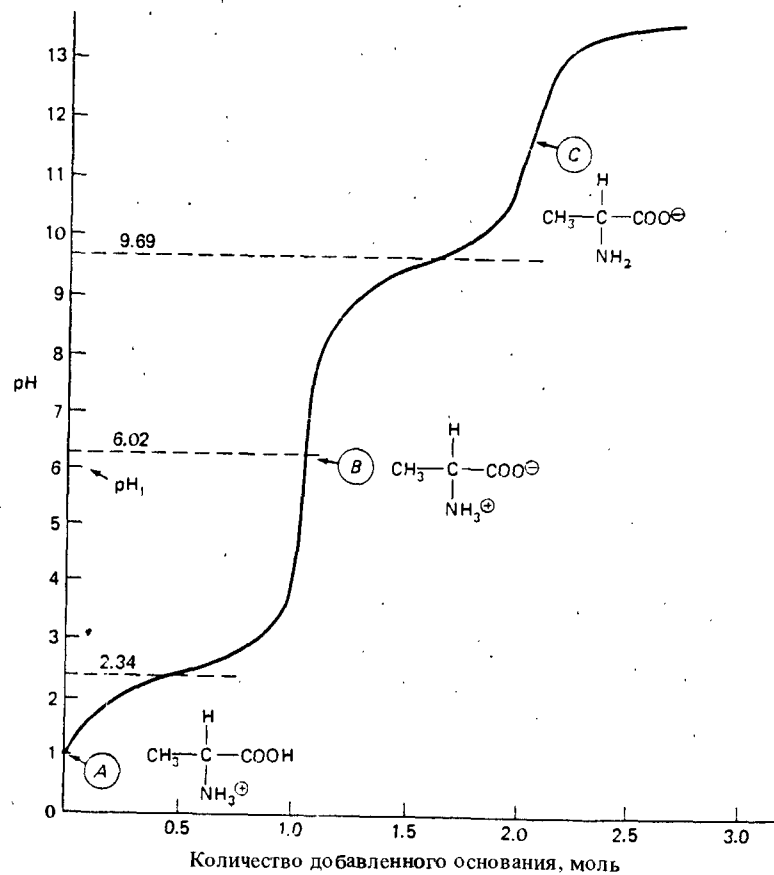


Рис. 15-1. Кривая титрования аланина

что происходит при постепенном изменении среды раствора аланина от сильноокислой ($\text{pH} = 1$) до сильнощелочной ($\text{pH} = 10$).

В точке А карбоксильная группа не диссоциирована, а аминогруппа находится в протонированной форме. Суммарный заряд частицы +1. При постепенном добавлении основания карбоксильная группа переходит в ионизированную форму ($\text{COOH} \rightarrow \text{COO}^-$, см. гл. 12). В точке В молекулы аланина представляют собой биполярные ионы, несущие как положительный, так и отрицательный заряд, и потому электронейтральные. Эти ионы называются *цвиттер-ионами* (в переводе с немецкого — двойные ионы). Цвиттер-ионная структура характерна для аминокислот при pH от 6 до 8. Аминокислоты существуют в виде цвиттер-ионов в чистых водных растворах и в живой клетке, которая имеет pH около 7,4. При добавлении еще большего количества основания аминогруппа депротонируется ($\text{NH}_3^+ \rightarrow \text{NH}_2$) и в точке С возникает ион с зарядом -1 .

Таблица 15-2. Поведение аминокислот при различных значениях pH

Аминокислота	pH_I	Предпочтительная форма	
		$\text{pH} 7,4$	$\text{pH} 5,0$
Лейцин	5,98	Анион	Катион
Аспаргиновая кислота	3,47	Анион	Анион

Значение pH , при котором аминокислоты существуют в виде цвиттер-иона, называется *изоэлектрической точкой* (pH_I). Каждая аминокислота характеризуется собственным значением pH_I , которое определяется структурой и свойствами радикала R. Хотя для большинства аминокислот значение pH_I лежит в пределах 6–8, имеются исключения из этого правила. При значениях pH выше изоэлектрической точки аминокислоты существуют преимущественно в анионной форме, а при значениях pH ниже pH_I — преимущественно в виде катионов. В табл. 15-2 показана эта ситуация на примере двух аминокислот. Таким образом, поведение аминокислот очень сильно зависит от pH раствора.

В зависимости от pH среды аминокислоты могут существовать в различных формах. Электронейтральная форма, несущая как положительный, так и отрицательный заряды, называется цвиттер-ионом. Значение pH , при котором данная аминокислота существует в виде цвиттер-иона, называется изоэлектрической точкой этой аминокислоты.

АНАЛИЗ АМИНОКИСЛОТ

Один из способов определения структуры белка включает его гидролиз, а затем качественный и количественный анализ образовавшейся при этом смеси аминокислот. Ниже обсуждается несколько методов такого анализа.

Тонкослойная хроматография

Смесь известных аминокислот наносится в виде пятна на стеклянную пластину, покрытую тонким слоем оксида кремния или оксида алюминия (рис. 15-2). В качестве пластины можно также использовать специальную бумагу без всякого покрытия. Пластины помещают в стеклянную камеру, на дно которой налито небольшое количество растворителя. Благодаря действию капиллярных сил растворитель начинает постепенно подниматься по пластине, увлекая за собой компоненты нанесенной на пластину смеси. Различные вещества движутся по пластине с различными скоростями. Относительная скорость движения компонентов смеси определяется относительной полярностью вещества, покрывающего пластину (неподвижной фазы), и растворителя (подвижной фазы). Например, если подвижная фаза малополярна, то менее полярные аминокислоты будут

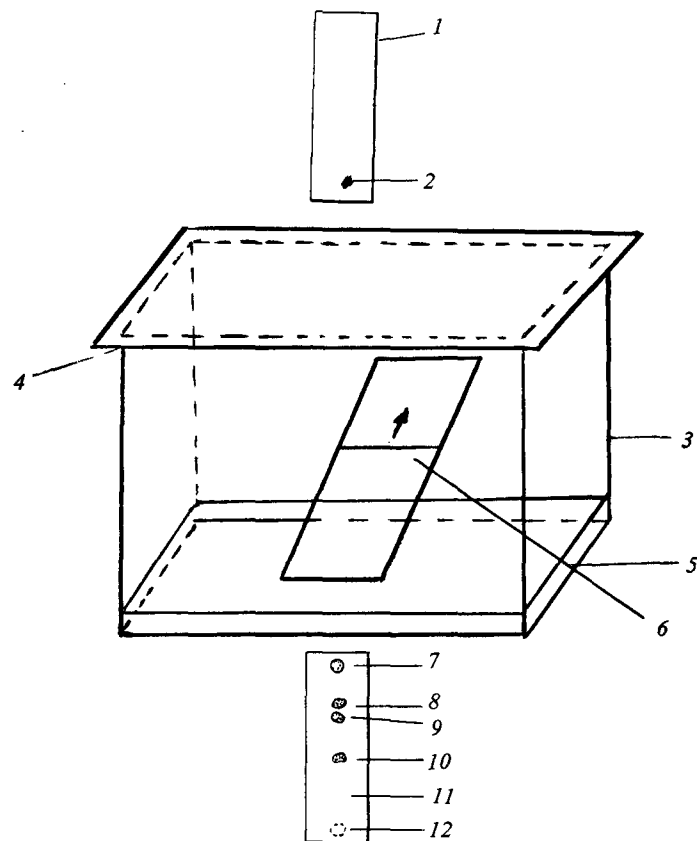


Рис. 15-2. Тонкослойная хроматография:

1 – стеклянная или алюминиевая пластина, покрытая тонким слоем неподвижной фазы SiO_2 или Al_2O_3 ; 2 – нанесенное на точку старта пятно анализируемой смеси; 3 – стеклянная камера; 4 – крышка; 5 – растворитель (подвижная фаза); 6 – растворитель медленно поднимается по пластинке;

фиолетовые (после обработки нингидрином) пятна аминокислот: 7 – лизин; 8 – пролин; 9 – серин; 10 – тирозин; 11 – место, где должно было бы оказаться пятно аланина, которого в анализируемой смеси нет; 12 – точка старта

двигаться по пластине сравнительно быстро, тогда как более полярные аминокислоты будут сильнее удерживаться неподвижной фазой. Различие в скорости движения приводит к разделению смеси на компоненты. После того как фронт подвижной фазы достигнет верхнего края пластины, ее вынимают из камеры, высушивают и опрыскивают раствором специального вещества – *нингидрина*. При этом бесцветные (и потому невидимые) аминокислоты образуют фиолетовые комплексы с нингидрином, что позволяет увидеть пятна аминокислот на пластине. Зная заранее положение на хроматограмме пятен каждой из двадцати аминокислот (при использовании определенных подвижной и неподвижной фаз),

легко определить, какие именно аминокислоты содержатся в исследуемой смеси. На рис. 15-2 показана хроматограмма смеси тирозина, серина, пролина и лизина.

Тонкослойная хроматография (ТСХ) позволяет провести лишь качественный анализ белков или смесей аминокислот. Очень приблизительно относительное содержание аминокислот в смеси можно оценить по интенсивности окраски пятен. Чем темнее пятно, тем выше содержание аминокислоты в изучаемом образце.

Электрофорез

Еще одним методом определения аминокислот служит электрофорез, который имеет значительное сходство с ТСХ. Анализируемую смесь аминокислот помещают в центр расположенного горизонтально бумажного листа, который смочен буферным раствором, обеспечивающим желаемое значение pH. Под действием внешнего электрического поля молекулы аминокислот, в зависимости от знака заряда, начинают двигаться либо к катоду, либо к аноду (рис. 15-3, табл. 15-3). Если значение pH буферного раствора выше pH_I данной аминокислоты, то аминокислота существует в виде аниона и в электрическом поле будет двигаться к аноду. Наоборот, если $\text{pH} < \text{pH}_I$, аминокислота находится в катионной форме и будет двигаться к катоду. Чем больше разница между pH и pH_I , тем быстрее (дальше) будет двигаться аминокислота. В табл. 15-3 приведены значения pH_I и относительные подвижности некоторых аминокислот при pH 7,4.

На рис. 15-4 показана электрофореграмма, полученная после проявления нингидрином.

Электрофорез используется для анализа смесей аминокислот, полученных в результате гидролиза белков. В некоторых случаях электрофоретическое обнаружение необычных аминокислот в плазме крови позволяет поставить больному правильный диагноз.

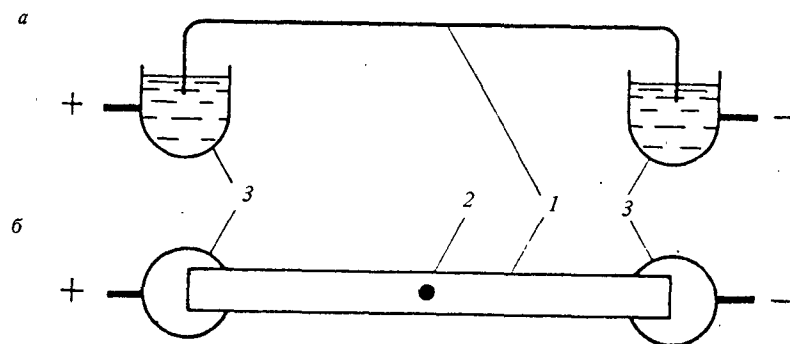


Рис. 15-3. Схема установки для электрофореза:

а – вид сбоку; б – вид сверху; 1 – бумажный лист; 2 – пятно исследуемой смеси; 3 – буферный раствор

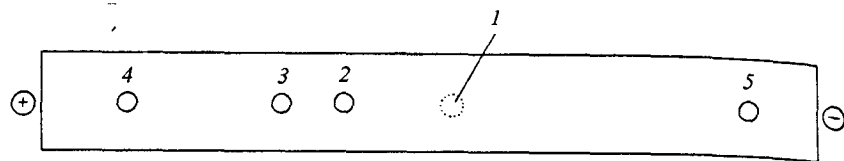


Рис. 15-4. Электрофореграмма:
1 – точка старта; 2 – лейцин; 3 – фенилаланин; 4 – аспарагиновая кислота; 5 – лизин

Анализ аминокислот с помощью автоматического анализатора

На рис. 15-5 показана принципиальная схема аминокислотного анализатора, который позволяет устанавливать как качественный, так и количественный состав смесей аминокислот, полученных в результате гидролиза белка.

Белок, чей аминокислотный состав анализируется, смешивают с соляной кислотой. Нагревание смеси приводит к гидролизу белка до аминокислот. Затем смесь аминокислот пропускают через колонку, заполненную оксидом алюминия или ионообменной смолой. В колонке аминокислоты разделяются и выходят из нее с различной скоростью. Разделенные аминокислоты смешивают с нингидрином и снова нагревают для ускорения образования окрашенного комплекса. Затем раствор проходит через фотометр, который регистрирует наличие и интенсивность окраски и изображает график зависимости оптической плотности раствора от времени. Поскольку время удерживания каждой из двадцати аминокислот в колонке известно, можно установить, какие именно аминокислоты входят в состав исследуемого белка. Площадь пика пропорциональна количеству данной аминокислоты, что позволяет установить относительное содержание аминокислот в белке.

Аминокислотный состав белка может быть установлен несколькими способами. После гидролиза белка до аминокислот смесь последних можно анализировать с помощью тонкослойной хроматографии или электрофореза. Оба эти метода дают только качественный состав смеси аминокислот. С помощью автоматического аминокислотного анализатора можно установить и качественный, и количественный аминокислотный состав белка.

Таблица 15-3. Относительные подвижности некоторых аминокислот в электрическом поле

Аминокислота	Изоэлектрическая точка pH _i	Направление движения при pH 7,4	Относительная подвижность
Лейцин (Leu)	5,98	К аноду	1,42
Аспарагиновая кислота (Asp)	3,47	К аноду	3,93
Лизин (Lys)	9,79	К катоду	2,39
Фенилаланин (Phe)	5,48	К аноду	1,92

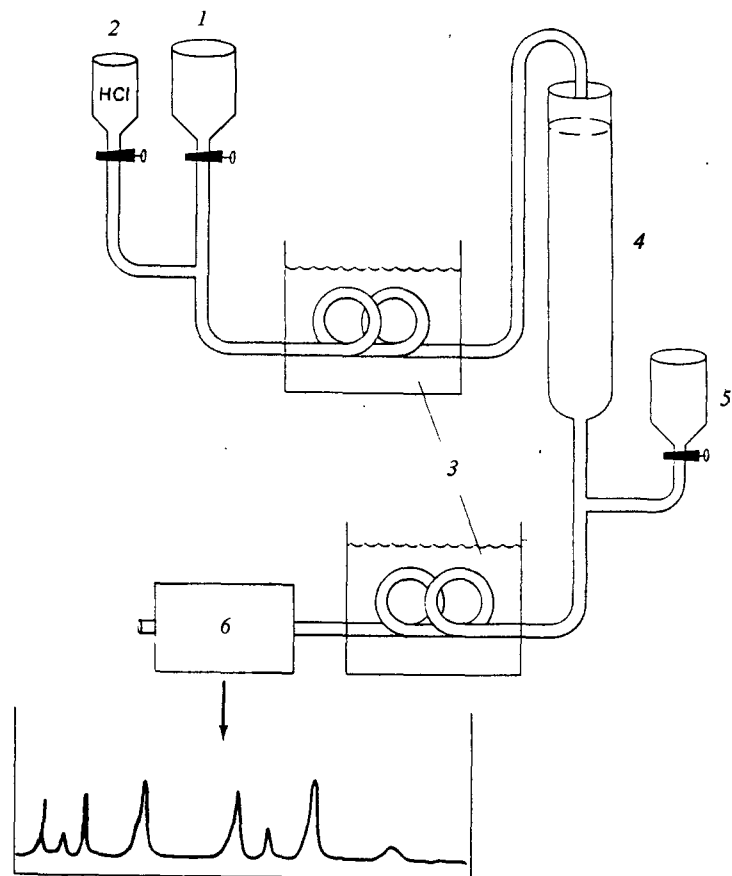
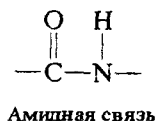


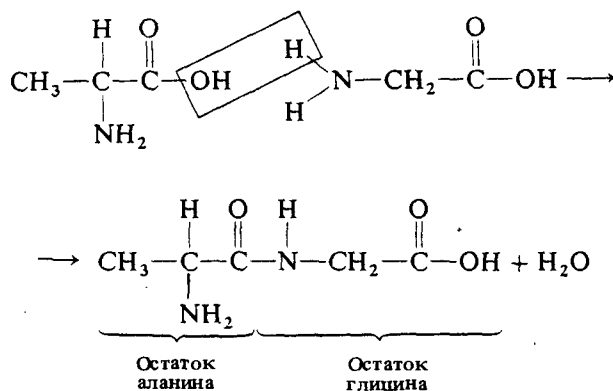
Рис. 15-5. Схема аминокислотного анализатора:
1 – белок; 2 – соляная кислота; 3 – обогрев горячей водой; 4 – колонка с оксидом алюминия или ионообменной смолой; 5 – нингидрин; 6 – фотометр

СТРОЕНИЕ БЕЛКОВ

Молекулы белков — это большие полимерные молекулы, в состав которых входит от 50 до 5 000 аминокислотных остатков, которые соединены между собой амидными связями (см. гл. 12). В белках (пептидах) эти связи обычно называют *пептидными*.



Например, глицин и аланин могут реагировать между собой таким образом, чтобы карбоксильная группа одной аминокислоты взаимодействовала с аминогруппой другой:



Затем образовавшееся соединение может реагировать с третьей аминокислотой и так далее. Число возможных комбинаций из двадцати аминокислот (а следовательно, и число возможных белков) чрезвычайно велико.

Чтобы проиллюстрировать это положение, представим все возможные молекулы, состоящие только из трех аминокислотных остатков всего трех аминокислот — глицина, аланина и серина. Структура этих молекул может быть записана с помощью сокращенных обозначений аминокислот, причем аминокислота со свободной аминогруппой NH₂ (N-концевая аминокислота) записывается в этих формулах слева, а аминокислота со свободной карбоксильной группой COOH (C-концевая аминокислота) — справа:

1 Gly-Gly-Gly
2 Ala-Ala-Ala
3 Ser-Ser-Ser
4 Gly-Ala-Ser
5 Gly-Ser-Ala
6 Ser-Ala-Gly
7 Ser-Gly-Ala
8 Ala-Gly-Ser
9 Ala-Ser-Gly

10 Gly-Gly-Ser
11 Gly-Ser-Gly
12 Ser-Gly-Gly
13 Gly-Gly-Ala
14 Gly-Ala-Gly
15 Ala-Gly-Gly
16 Ala-Ala-Gly
17 Ala-Gly-Ala
18 Gly-Ala-Ala

19 Ala-Ala-Ser
20 Ala-Ser-Ala
21 Ser-Ala-Ala
22 Ser-Ser-Ala
23 Ser-Ala-Ser
24 Ala-Ser-Ser
25 Ser-Ser-Gly
26 Ser-Gly-Ser
27 Gly-Ser-Ser

Важно понимать, что молекулы, изображенные под номерами 4 и 6, не идентичны. В первом случае C-концевой аминокислотой является серин, а во втором — глицин. Аналогично не являются идентичными соединения 10 и 12, 13 и 15, 16 и 18 и др.

Все эти 27 молекул различаются по физическим, химическим и физиологическим свойствам. Число возможных молекул быстро растет с увеличением количества аминокислотных остатков в молекуле и числа используемых аминокислот. Из 20 аминокислот можно построить 10⁶⁵ различных белков, каждый из которых содержит 50 аминокислотных остатков. Это громадное число, которое практически невозможно себе представить. Оно приведено здесь только для того, чтобы показать, что число белковых молекул практически бесконечно велико. Тем не менее живые организмы синтезируют только необходимые им белки, приспособленные для собственных нужд.

Белки можно разделить на два основных класса. Первый класс составляют растворимые в воде *глобулярные белки*. В этих белках аминокислотная цепь многократно изогнута и свернута и напоминает веревочный клубок (рис. 15-6). Конкретная форма белковой молекулы определяется природой групп R в остатках аминокислот. Более полярные группы R обычно расположены на внешней поверхности глобулы. Они обеспечивают растворимость белка в воде. Все ферменты представляют собой глобулярные белки, и их способность катализировать реакции определяется трехмерным строением молекулы и расположением групп R относительно друг друга.

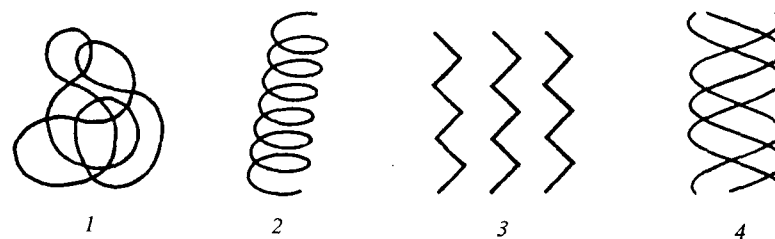


Рис. 15-6. Глобулярные и фибриллярные белки: 1 — глобулярный белок; 2-4 — фибриллярные белки; 2 — α-спираль; 3 — складчатый слой; 4 — тройная спираль

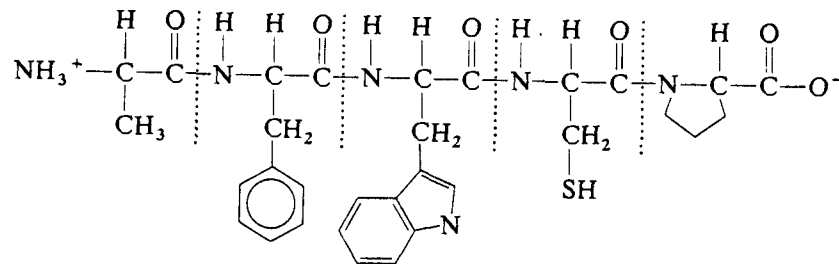
Другой класс белковых молекул — *фибрилярные белки*, которые образуют соединительные ткани живых организмов — сухожилия, костную и мускульную ткань, кожу, волосы, ногти. Цепи фибриллярных белков образуют спирали (напоминающие скрученную проволоку) или слои. Фибриллярные белки нерастворимы в воде, а взаимодействия между соседними цепями придают им механическую прочность.

Несколько параллельно расположенных и связанных между собой спиралей образуют *фибриллу*. Каждый волос состоит из множества параллельных фибрилл. Коллаген, белок, имеющийся в коже, сухожилиях и костях, состоит из тройных спиралей, образованных тремя переплетающимися цепями. Тройные спирали обеспечивают высокую прочность коллагенсодержащих структур.

Способность различных частей тела выполнять свойственные именно им функции определяется молекулярным строением веществ, из которых построены живые ткани. В случае белков последовательность аминокислот в пептидной цепи определяет строение белковой молекулы и ее функции в организме.

Соединения, молекулы которых построены из относительно небольшого числа аминокислотных остатков, называются *пептидами*. *Дипептиды* образованы из двух остатков аминокислот, *трипептиды* — из трех и т. д. Пептиды, содержащие более 10 аминокислотных звеньев, называют *полипептидами*. Термин *белок* применяют в тех случаях, когда число аминокислотных остатков превышает 50.

Ниже показана формула пентапептида Ala-Phe-Trp-Cys-Pro:



Различают *первичную*, *вторичную* и *третичную* структуры белка. Под первичной структурой понимают аминокислотную последовательность в белковой молекуле. Вторичная структура характеризует геометрию аминокислотной цепи, а третичная — общее пространственное строение белковой молекулы. Первичная структура белка определяет его вторичную и третичную структуры, т. е. геометрия и общая форма белковой цепи определяются свойствами и взаимным расположением групп R, входящих в состав аминокислотных фрагментов. Белковая молекула, образованная определенной последовательностью аминокислот, в данных условиях сама примет характерную для нее форму. Однако при изменении внешних условий форма белковой молекулы может меняться.

Например, полиглицин при любых значениях pH имеет форму α -спирали. В то же время полилизин при значениях pH от 1 до 10 образует беспорядочные клубки, а при pH > 12 самопроизвольно сворачивается в спираль. Это связано с тем, что при низких значениях pH положительно заряженные группы $-\text{NH}_3^+$ отталкиваются друг от друга, что препятствует образованию спирали. При высоких значениях pH, когда группы $-\text{NH}_2$ не заряжены, спиральная конформация наиболее выгодна.

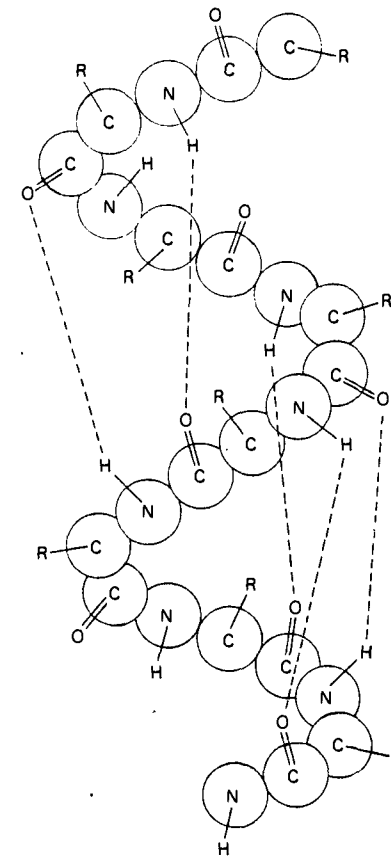
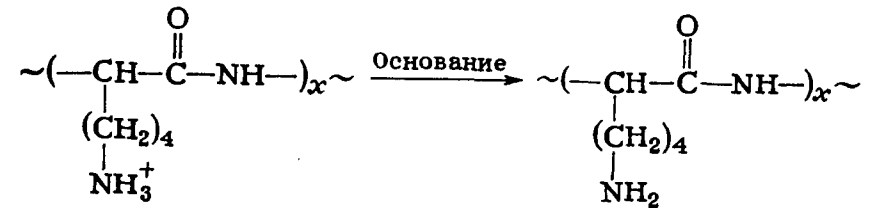


Рис. 15-7. Строение α -спирали. На один виток приходится 3,6 аминокислотных остатка. Пунктиром показаны водородные связи, придающие спирали устойчивость

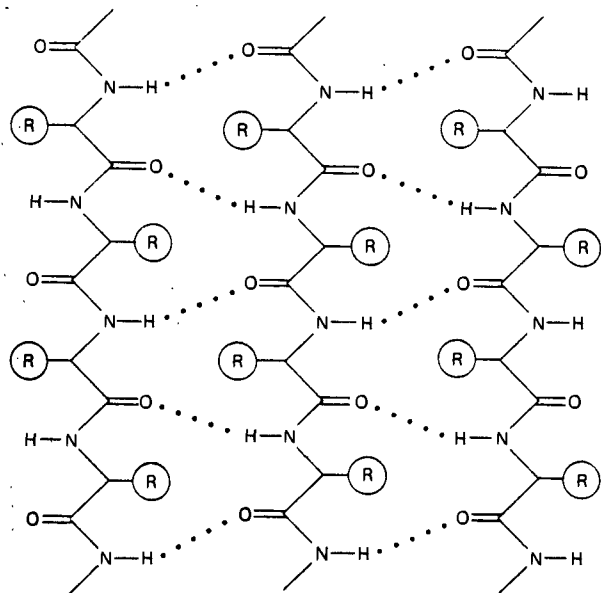


Рис. 15-8. Строение складчатого слоя белка. В образовании водородных связей (...) участвуют все группы N-H и C=O

На рис. 15-7 и 15-8 показано строение α -спирали и складчатого слоя. Обратите внимание на водородные связи, образующиеся в этих структурах между группой N-H одного аминокислотного остатка и группой C=O другого.

α -Спираль и складчатые слои являются примерами вторичной структуры белков. На рис. 15-9 показана третичная структура гипотетического белка, которая включает участки α -спирали и беспорядочного клубка. Форма молекулы сохраняется благодаря водородным связям, притяжению разноименно заряженных групп, гидрофобным и гидрофильным взаимодействиям, а также дисульфидным мостикам, схема образования которых показана ниже:

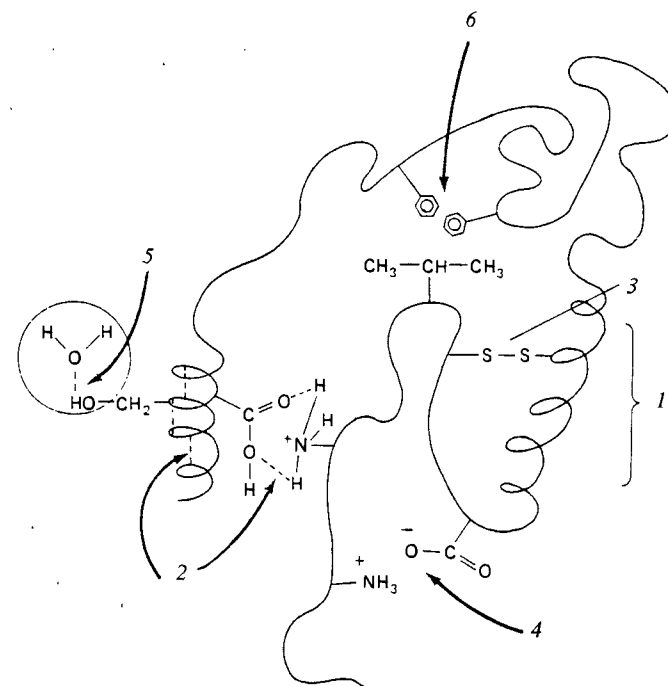
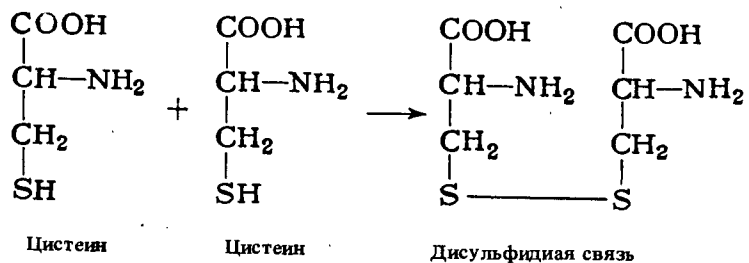


Рис. 15-9. Третичная структура глобулярного белка: 1 - участки α -спирали; 2 - водородные связи; 3 - дисульфидные связи; 4 - полярные взаимодействия; 5 - гидрофильные взаимодействия; 6 - гидрофобные взаимодействия

В глобулярных белках, находящихся в водных растворах, полярные гидрофильные группы обычно располагаются на поверхности глобулы. В число таких групп входят группы R серина, лизина, аспарагиновой кислоты и др. В то же время неполярные группы, входящие в состав остатков лейцина, фенилаланина, триптофана, имеют тенденцию группироваться внутри глобулы. В этом смысле глобула напоминает мицеллу. В целом белковая молекула принимает такую конформацию, в которой реализуется максимальное число стабилизирующих взаимодействий всех типов.

В качестве иллюстрации того, как может меняться структура белка, проследим поведение волос в различных ситуациях (рис. 15-10).

В сухих волосах белковые молекулы образуют параллельные спирали. При намокании волос образуются водородные связи между молекулами воды и группами N-H и C=O белка. Стабилизация спирали нарушается, и волосы легко растягиваются. При этом белковые молекулы переходят в складчатую форму. Если мокрые волосы завить и высушить,

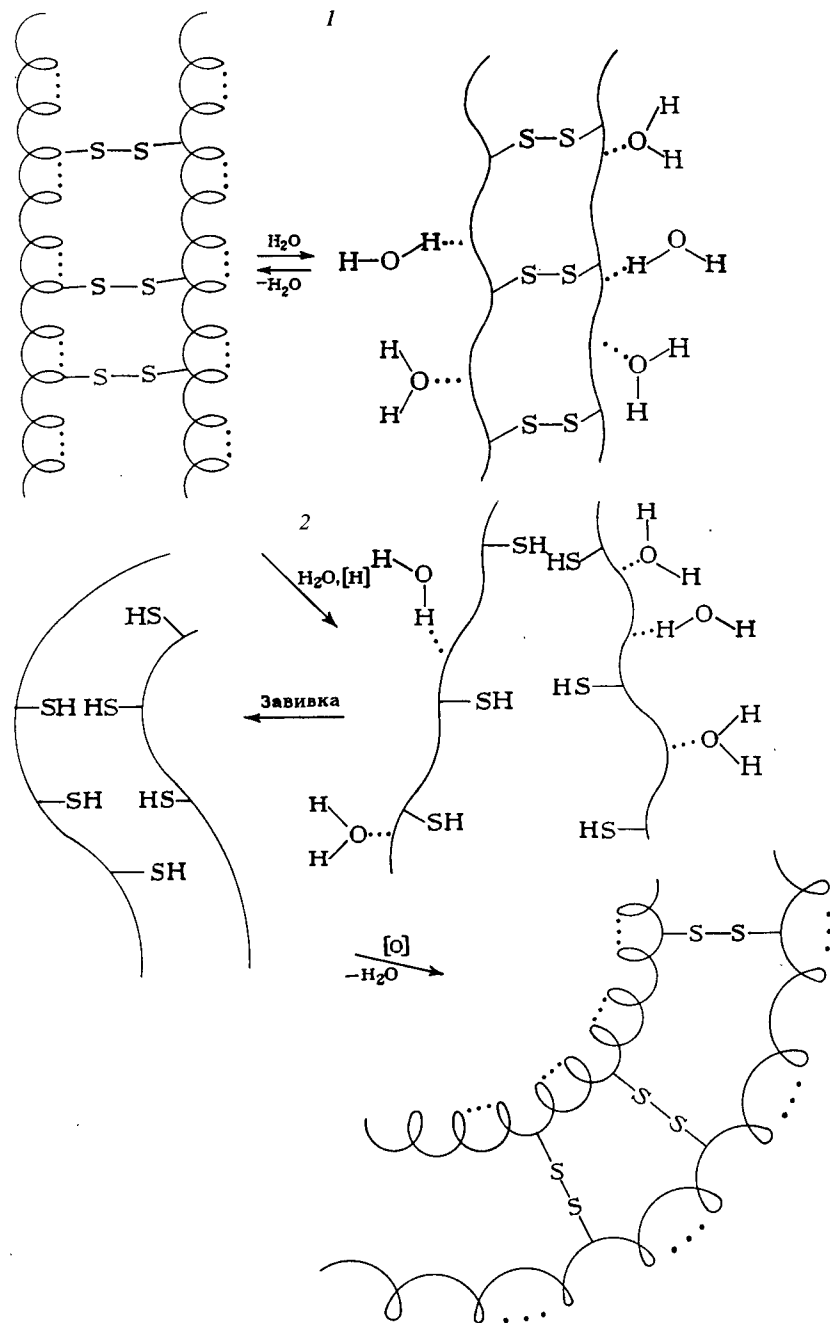


Рис. 15-10. Изменения структуры белка волос:
1 — естественное состояние волос; 2 — завитые волосы

завивка сохранится, так как при высыхании белок опять примет форму α -спирали, но уже новой формы, с новыми водородными связями. Однако, если снова намочить волосы, они распрямляются.

Длительно сохраняющиеся изменения волос (завивка „перманент“) могут быть созданы путем разрыва и повторного образования дисульфидных мостиков $-S-S-$. Между остатками цистеина, находящимися в различных цепях, образуются дисульфидные связи. Они играют важную роль в удерживании белковых спиралей рядом и в сохранении формы фибрилл. При химической завивке дисульфидные связи восстанавливают до меркаптогрупп $-SH$. Затем волосам придают желаемую форму и обрабатывают окислителем. При этом образуются новые дисульфидные связи, которые закрепляют новую форму волос. Поскольку ковалентные связи дисульфидных мостиков гораздо прочнее водородных связей, они не нарушаются под действием воды и форма волос сохраняется в течение длительного времени. Только естественный рост волос и стрижка уже завитых волос приводит к необходимости изредка повторять химическую завивку.

Под первичной структурой белков понимают последовательность аминокислот, связанных между собой пептидными связями. Эту последовательность обычно записывают с помощью сокращенных обозначений, начиная с N-концевой аминокислоты и заканчивая C-концевой аминокислотой. Stereoхимия отдельных участков белковой цепи (вторичная структура белка) определяется главным образом характером водородных связей. Общая форма белковой молекулы (третичная структура) определяется целым рядом факторов, включая водородные связи, гидрофильные и гидрофобные взаимодействия, ионные связи и дисульфидные мостики.

УСТАНОВЛЕНИЕ ПЕРВИЧНОЙ СТРУКТУРЫ БЕЛКОВ

Установление первичной структуры белка имеет важнейшее значение при решении многих биохимических и медицинских проблем. Многие белки, например инсулин, играют важную роль в медицине. Некоторые болезни, например серповидноклеточная анемия, вызываются нарушениями в структуре белка. Для того чтобы наладить получение синтетического инсулина или продвинуться в поисках способов лечения серповидноклеточной анемии, необходимо было установить первичную структуру инсулина (рис. 15-11) и понять различия в строении гемоглобина здоровых людей и больных серповидноклеточной анемией.

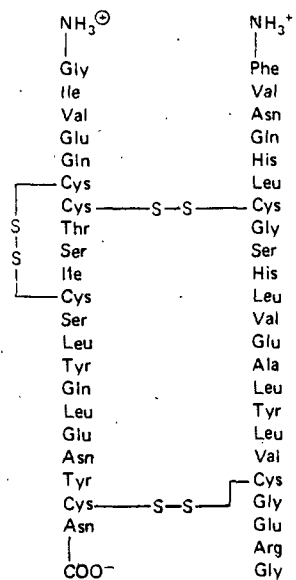


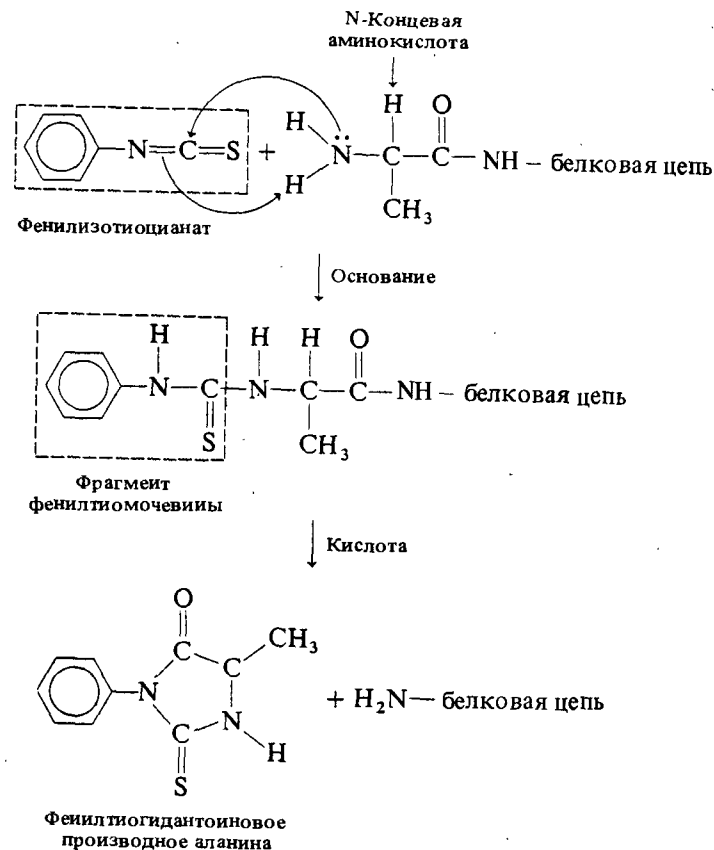
Рис. 15-11. Первичная структура инсулина человека

Обе эти задачи были решены. Были установлены первичные структуры инсулина, нормального гемоглобина и гемоглобина больных серповидноклеточной анемией, а также сотен других глобулярных и фибриллярных белков. Правда, никакого способа лечения серповидноклеточной анемии найти до сих пор не удалось, но синтетический инсулин для лечения диабета, полученный с помощью генной инженерии, выпускается с 1984 г. фирмой Eli Lilly под названием Humulin. Этот инсулин, в отличие от применявшегося ранее бычьего инсулина, не вызывает аллергии у больных диабетом.

Естественно, у читателя возникает вопрос: как удалось установить строение столь сложных молекул? С помощью аминокислотного анализатора удастся лишь выяснить, какие аминокислоты входят в состав белка и каково их процентное содержание. Никакой информации, позволяющей судить о порядке соединения аминокислотных остатков друг с другом, этот прибор не дает. Однако изменение аминокислотной последовательности приводит к кардинальным изменениям во вторичной и третичной структуре белка и, следовательно, резко меняет его свойства и функции.

Последовательность соединения аминокислотных остатков в белковой молекуле можно определить, используя *расщепление белков по Эдману*. Этот метод позволяет отщеплять от белковой молекулы N-концевую аминокислоту. Многократное повторение реакции Эдмана позволяет последовательно получать производные всех аминокислот, имеющих в белковой молекуле, начиная с N-концевой.

Схема расщепления по Эдману показана ниже на примере белка, имеющего аланин в качестве N-концевой аминокислоты. Белок сначала обрабатывают фенилизотиоцианатом в присутствии основания. При этом образуется производное тиомочевины. В кислой среде это соединение расщепляется, образуя тиогидантоин — производное N-концевой аминокислоты — и новый белок, содержащий на один аминокислотный остаток меньше. Фенилтиогидантоин идентифицируют методом ТСХ, а образовавшийся новый белок вновь подвергают расщеплению по Эдману и определяют следующий аминокислотный остаток. Процесс повторяют до тех пор, пока не будут последовательно идентифицированы все аминокислоты белковой цепи:



Если первичная структура белка известна, появляется возможность получить этот белок синтетическим путем. Поскольку первичная структура белка определяет вторичную и третичную, синтетический белок будет во всех отношениях идентичен природному и будет выполнять в организме те же функции.

Самое незначительное изменение структуры белка может вызвать серьезные изменения в биохимических свойствах. На схеме 15-1 показана первичная структура нормального гемоглобина* и гемоглобина больных серповидноклеточной анемией. Замена лишь одного аминокислотного остатка в α-цепи (глутаминовой кислоты на валин) приводит к изменению формы молекулы гемоглобина и способности переносить кислород. Это, в свою очередь, сказывается на состоянии здоровья человека.

* Глобула гемоглобина состоит из четырех белковых цепей — двух идентичных α-цепей и двух идентичных β-цепей, которые ковалентно не связаны друг с другом. — Прим. пер.

α -цепь:

Val-Leu-Ser-Pro-Ala-Asp-Lys-Thr-Asn-Val-Lys-Ala-Ala-Trp-Gly-Lys-Val-Gly-Ala-His-Ala-Glu-Glu-Tyr-Gly-Ala-Glu-Ala-Leu-Glu-Arg-Met-Phe-Leu-Ser-Phe-Pro-Thr-Thr-Lys-Thr-Tyr-Phe-Pro-His-Phe-Asp-Leu-Ser-His-Gly-Ser-Ala-Gln-Val-Lys-Gly-His-Gly-Lys-Lys-Val-Ala-Asp-Ala-Leu-Thr-Asn-Ala-Val-Ala-His-Val-Asp-Asp-Met-Pro-Asn-Ala-Leu-Ser-Ala-Leu-Ser-Asp-Leu-His-Ala-His-Lys-Leu-Arg-Val-Asp-Pro-Val-Asn-Phe-Lys-Leu-Leu-Ser-His-Cys-Leu-Leu-Val-Thr-Leu-Ala-Ala-His-Leu-Pro-Ala-Glu-Phe-Thr-Pro-Ala-Val-His-Ala-Ser-Leu-Asp-Lys-Phe-Leu-Ala-Ser-Val-Ser-Thr-Val-Leu-Thr-Ser-Lys-Tyr-Arg

β -цепь:

Val-His-Leu-Thr-Pro-Y*-Glu-Lys-Ser-Ala-Val-Thr-Ala-Leu-Trp-Gly-Lys-Val-Asn-Val-Asp-Glu-Val-Gly-Gly-Glu-Ala-Leu-Gly-Arg-Leu-Leu-Val-Val-Tyr-Pro-Trp-Thr-Gln-Arg-Phe-Phe-Glu-Ser-Phe-Gly-Asp-Leu-Ser-Thr-Pro-Asp-Ala-Val-Met-Gly-Asn-Pro-Lys-Val-Lys-Ala-His-Gly-Lys-Lys-Val-Leu-Gly-Ala-Phe-Ser-Asp-Gly-Leu-Ala-His-Leu-Asp-Asp-Leu-Lys-Gly-Thr-Phe-Ala-Thr-Leu-Ser-Gln-Leu-His-Cys-Asp-Lys-Leu-His-Val-Asp-Pro-Gln-Asp-Phe-Arg-Leu-Leu-Gly-Asn-Val-Leu-Val-His-His-Phe-Gly-Lys-Glu-Phe-Thr-Pro-Pro-Val-Gln-Ala-Ala-Tyr-Gln-Lys-Val-Val-Ala-Gly-Val-Ala-Asp-Ala-Leu-Ala-His-Lys-Tyr-His

Схема 15-1. Первичная структура гемоглобина

Y* = Glu для нормального гемоглобина,

Y = Val для гемоглобина больных серповидноклеточной анемией

В условиях недостатка кислорода красные кровяные клетки приобретают форму серпа, что вызывает затруднения для нормального течения крови через капиллярные сосуды. Из-за этого нарушается снабжение кровью жизненно важных органов. Больные серповидноклеточной анемией обычно погибают в среднем возрасте.

Аминокислотная последовательность белка может быть установлена с помощью расщепления белковой молекулы по Эдману. Этот метод позволяет последовательно отщеплять аминокислоты в виде фенилтиогидантоинов, начиная с N-концевой. Идентификация каждого из полученных таким образом производных дает последовательность аминокислот в молекуле белка. Установление первичной структуры природных белков важно не только с чисто научной точки зрения, но также позволяет приступить к химическому синтезу этих белков и проливает свет на причины некоторых заболеваний.

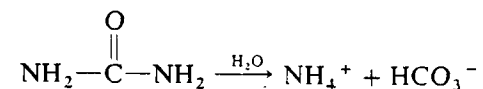
ФЕРМЕНТЫ

Ферменты — это белки, чаще всего глобулярные, которые катализируют биохимические реакции. Благодаря ферментам биохимические процессы протекают со значительными скоростями в мягких условиях. Ферменты, как и все катализаторы, уменьшают энергию активации и тем самым ускоряют реакцию. Все биохимические процессы катализируются ферментами. Поскольку одновременно происходят тысячи биохимических реакций, живая клетка способна синтезировать тысячи различных ферментов. Они необходимы для нормального протекания всех жизненно важных процессов, в том числе и синтеза самих ферментов.

Для того чтобы белок мог выполнять роль катализатора, необходима высокоупорядоченная и строго определенная вторичная и третичная

структуры молекулы. Поскольку вторичная и третичная структуры белка зависят от pH раствора и природы растворителя, даже незначительное (в несколько десятых долей) отклонение pH от нормального для живой клетки значения 7,4 может расстроить работу ферментов и вызвать гибель клетки. Присутствие органического растворителя, например спирта, также может изменить структуру ферментов и лишить их каталитической активности. Такое же действие оказывают на ферменты растворы электролитов, например концентрированные водные растворы неорганических солей.

Удивительную эффективность ферментов можно проиллюстрировать таким примером. Мочевина при комнатной температуре и pH 7 чрезвычайно медленно гидролизуется водой с образованием катиона аммония и гидрокарбонат-аниона:



Скорость этой реакции исчезающе мала. Однако в присутствии фермента уреазы реакция ускоряется примерно в $3 \cdot 10^{17}$ раз и протекает практически мгновенно.

Для того чтобы оказать катализирующее действие, фермент должен образовать с субстратом (молекулой, которая претерпевает биохимические превращения) фермент-субстратный комплекс. В образовании этого комплекса участвует не вся молекула фермента, а лишь ее незначительная часть, которая называется активным центром. Обычно считают, что субстрат связывается с ферментом в трех точках. Образование комплекса происходит с помощью функциональных групп за счет специфических взаимодействий, которые аналогичны тем, которые обеспечивают сохранение трехмерной структуры белка. Отношения субстрата и активного центра фермента можно сравнить с отношением ключа к замку. Поэтому фермент, как правило, катализирует лишь определенные превращения только одного, „своего” субстрата. Поскольку и фермент, и субстрат хиральны, фермент образует комплекс только с одним энантиомером. Изменение pH ведет к деформации белковой молекулы, взаимное расположение групп, образующих активный центр, нарушается, и фермент утрачивает каталитическую активность. Образование фермент-субстратного комплекса показано на рис. 15-12.

Ферменты — это белки, обладающие способностью эффективно катализировать биохимические процессы. Ферменты обычно проявляют каталитическую активность лишь по отношению к одному определенному реагенту. Роль катализатора выполняет участок молекулы фермента, который называется активным центром. Именно на нем происходит трехточечное связывание молекулы субстрата и ее трансформация.

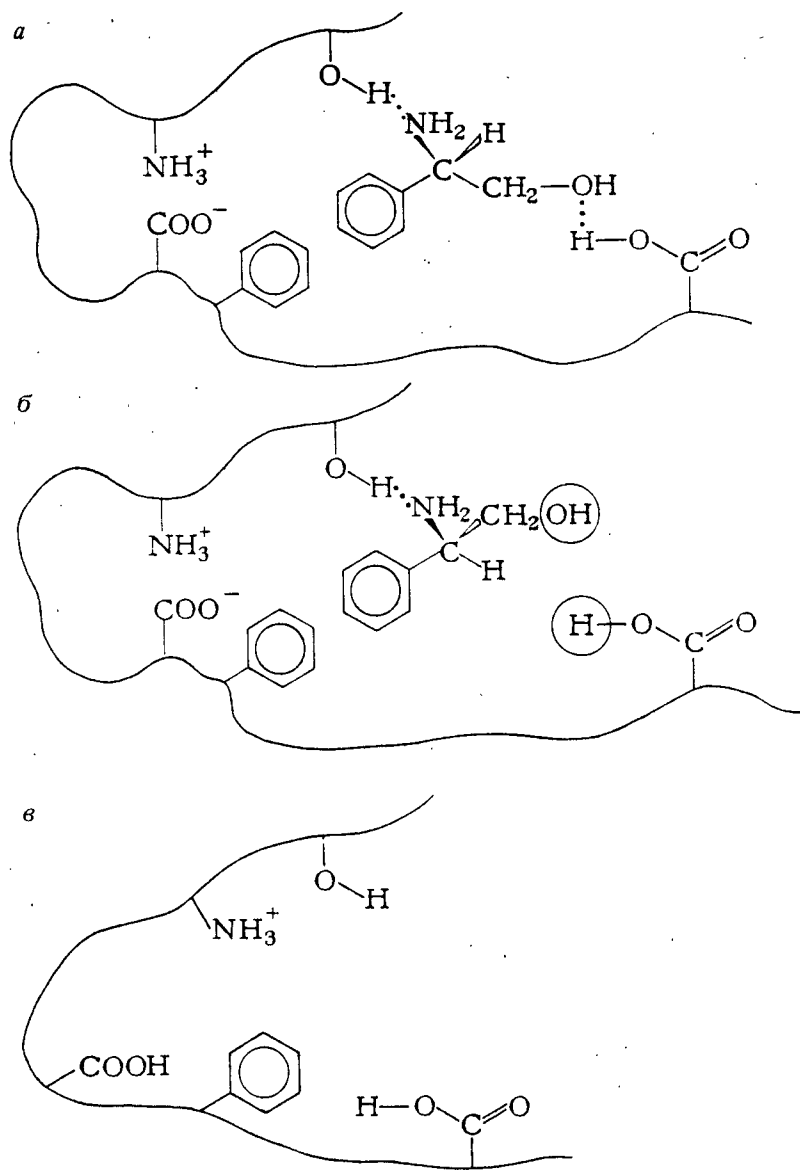


Рис. 15-12. Образование фермент-субстратного комплекса (а). Второй энантиомер не образует комплекса, так как его геометрия не соответствует геометрии активного центра (б). При нарушении третичной структуры фермента комплекс образоваться не может вследствие изменения взаимного расположения групп активного центра (в)

СВОДКА ОСНОВНЫХ ПОЛОЖЕНИЙ ГЛ. 15

1. Аминокислоты являются мономерами, из которых построены молекулы белков.

2. Состояние аминокислоты в растворе определяется значением pH раствора.

3. Смесь аминокислот может быть проанализирована с помощью тонкослойной хроматографии (ТСХ), электрофореза или аминокислотного анализатора, в котором аминокислоты разделяются с помощью колоночной хроматографии.

4. Молекулы белков состоят из большого числа аминокислотных остатков, соединенных пептидными связями. Аминокислотная последовательность (первичная структура) определяет форму белковой молекулы и ее функции в организме.

5. Первичную структуру белка можно установить с помощью реакции расщепления белка по Эдману.

6. Ферменты — это глобулярные белки, которые катализируют биохимические реакции. Субстрат и фермент подходят друг к другу, как ключ к замку. Превращению предшествует образование фермент-субстратного комплекса. Ферменты как катализаторы чрезвычайно эффективны и избирательны.

Ключевые слова

Активный центр	Расщепление белков по Эдману
Аминокислота	Складчатый слой
Аминокислотный анализатор	α -Спираль
Белок	Субстрат
Вторичная структура белка	Тонкослойная хроматография
Глобулярные белки	Третичная структура белка
Дисульфидные связи	Фермент
Изоэлектрическая точка	Цвиттер-ион
Пептидная связь	Электрофорез
Первичная структура белка	
Полипептид	

ВОПРОСЫ ДЛЯ РАЗВИТИЯ НАВЫКОВ

1. Если величина pH_f для какой-то аминокислоты равна 4,9, в какой форме будет находиться эта же аминокислота при следующих значениях pH: а) 2,0; б) 4,9; в) 8,5?

2*. Две аминокислоты имеют значения pH_f 4,8 и 5,5. Какая из них обладает большей электрофоретической подвижностью при pH 6,5? В направлении какого электрода будут двигаться эти аминокислоты при pH 6,5?

3*. Какие из представленных аминокислот являются незаменимыми: а) аланин; б) лейцин; в) глицин; г) пролин?

4. Каково строение группы R валина?

5*. Какие дипептиды можно построить, используя глицин и лейцин?

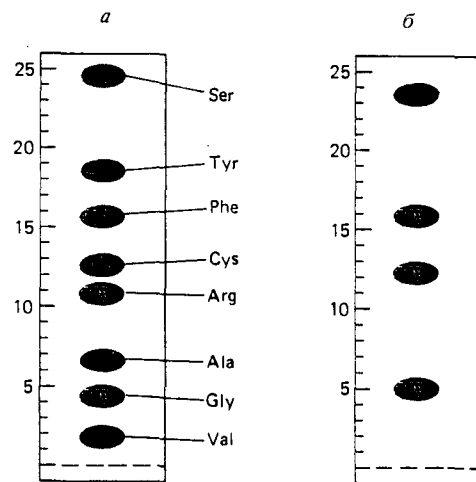


Рис. 15-13. Хроматограммы стандартной смеси аминокислот (а) и смеси неизвестных аминокислот (б)

6. Определите своими словами значения следующих терминов: а) цвиттер-ион; б) изоэлектрическая точка; в) гидрофобность; г) полипептид; д) первичная структура белка; е) пептидная связь; ж) активный центр фермента.

7*. На рис. 15-13 показаны результаты анализа методом ТСХ двух смесей аминокислот – стандартной и смеси неизвестных аминокислот. Определите, какие аминокислоты содержатся во второй смеси.

8. Изобразите полную структурную формулу тетрапептида Tyr-Phe-Gly-Ser.

9. Почему мокрые волосы делаются длиннее?

10*. Используя схему 15-1, определите, чем отличаются молекулы гемоглобина здорового человека и больного серповидноклеточной анемией. В чем основное различие в строении групп R валина и глутаминовой кислоты? Почему замена глутаминовой кислоты валином приводит к изменению строения гемоглобина?

11. Изобразите структурные формулы: а) метионина; б) катиона метионина; в) аниона метионина; г) метионина в цвиттер-ионной форме.

12*. Изобразите структурные формулы гидантоинов, образующихся при расщеплении по Эдману белков, имеющих в качестве N-концевых аминокислот глутамин и изолейцин.

13. Изобразите структурные формулы четырех гидантоинов, которые последовательно образуются, если подвергнуть тетрапептид, упомянутый в вопросе 8, полному расщеплению по Эдману.

14*. Какие факторы способствуют сохранению вторичной и третичной структуры белка?

15. Какие аминокислоты (табл. 15-1) имеют неполярные алкильные группы R?

16*. Какие аминокислоты содержат основные группы в радикале R? Помните, что амидная группа не обладает основными свойствами.

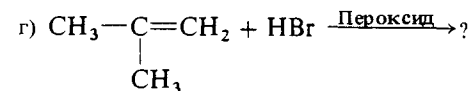
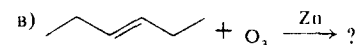
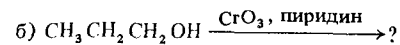
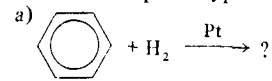
17. Какое соединение является субстратом для фермента уреазы?

18*. Изобразите резонансные структуры амидной группы глицилглицина. При необходимости вернитесь к материалу гл. 1. Следует ли ожидать, что вращение вокруг амидной связи C-N является свободным, или оно заторможено (имеется значительный барьер вращения)?

19. Изобразите схему образования водородной связи между группами R тирозина и треонина.

ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОВТОРЕНИЯ

20*. Завершите уравнения реакций:



21. Используя материал гл. 11, предскажите, какие аминокислоты будут поглощать УФ-излучение.

Глава 16

ЛИПИДЫ

ЦЕЛИ ИЗУЧЕНИЯ

1. Выяснить, какие группы соединений принадлежат к классу липидов.

2. Познакомиться с влиянием структуры остатков жирных кислот на физические свойства и пищевые качества жиров и масел.

3. Научиться составлять названия ацилглицеринов.

4. Изучить некоторые реакции триацилглицеринов.

5. Познакомиться со строением липидов, отличных от триацилглицеринов.

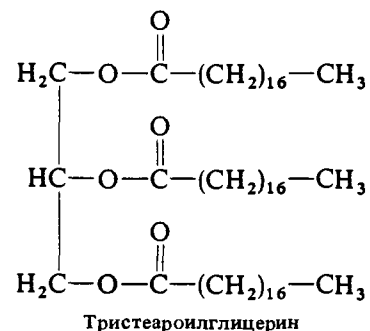
6. Познакомиться с изопреновым правилом.

К классу липидов принадлежат самые разнообразные вещества, в состав молекул которых входят различные функциональные группы. Невозможно дать определение липидов, основанное на классификации веществ по их функциональным группам. Липиды обычно определяют как вещества, растворимые в неполярных растворителях, таких, как гексан и хлороформ. Из этого следует, что сами липиды являются неполярными веществами, а их молекулы помимо функциональных групп включают значительные по размерам углеводородные фрагменты.

В первую очередь мы обратимся к рассмотрению химии триацилглицеринов. К этой группе веществ принадлежат жиры и масла – наиболее распространенный в живых организмах тип липидов. Затем более кратко будут упомянуты другие типы липидов.

ТРИАЦИЛГЛИЦЕРИНЫ

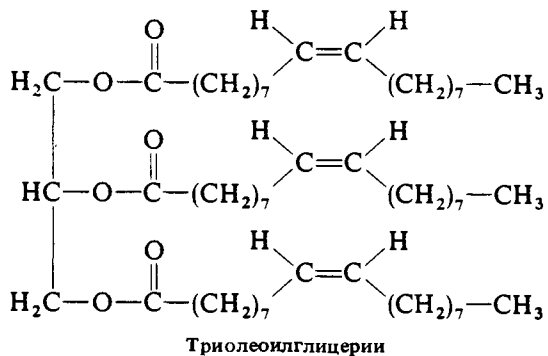
Существует две группы триацилглицеринов — *жиры* (твердые при комнатной температуре) и *масла* (жидкости при комнатной температуре). Ниже показано строение основного компонента свиного сала. Большинство жиров построено сходным образом:



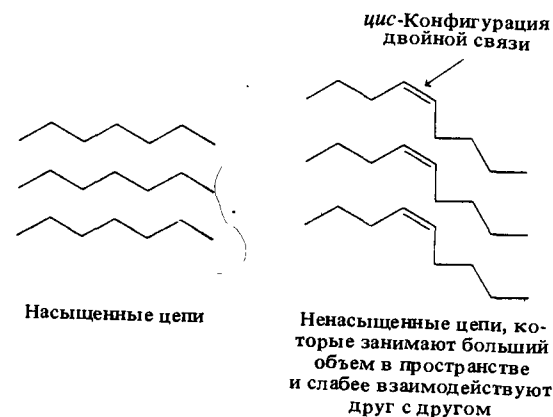
Эта молекула представляет собой триэфир глицерина. Она содержит три сложноэфирные группы и три углеродные цепи, включающие по 18 атомов углерода каждая. Жиры различаются лишь числом углеродных атомов в цепях. Обычно цепи образованы четным числом углеродных атомов. Чаще всего их число составляет 12, 14, 16 или 18.

Масла также представляют собой триэфиры глицерина, но их углеродные цепи содержат от одной до трех двойных связей каждая.

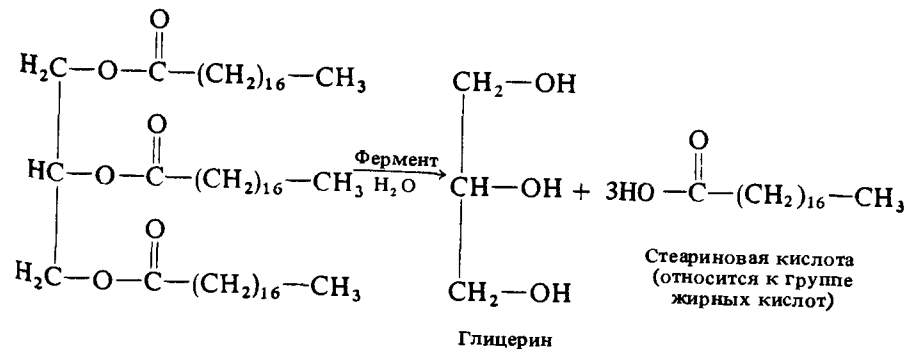
Жиры и масла принадлежат к группе *триацилглицеринов* (или *триглицеридов*). Триацилглицерины, в молекулах которых нет двойных углерод-углеродных связей, называются *насыщенными*, а триацилглицерины, содержащие такие связи, называются *ненасыщенными* и *полиненасыщенными* (при наличии нескольких двойных связей). Растительные масла, например хлопковое, содержат триацилглицерины, имеющие двойные связи в каждой цепи:



Возникает вопрос, почему наличие в цепи триацилглицеринов двойных углерод-углеродных связей понижает их температуру плавления и приводит к тому, что ненасыщенные триацилглицерины представляют собой жидкости. Это объясняется тем, что большинство двойных связей в маслах имеет *цис*-конфигурацию. Вследствие этого молекулы ненасыщенных триацилглицеринов имеют изогнутую форму, что ослабляет межмолекулярные взаимодействия и делает невозможной плотную упаковку молекул. Все это понижает температуру плавления ненасыщенных триацилглицеринов до значений ниже комнатной температуры. Пространственное строение насыщенных и ненасыщенных цепей триацилглицеринов может быть проиллюстрировано следующей схемой:



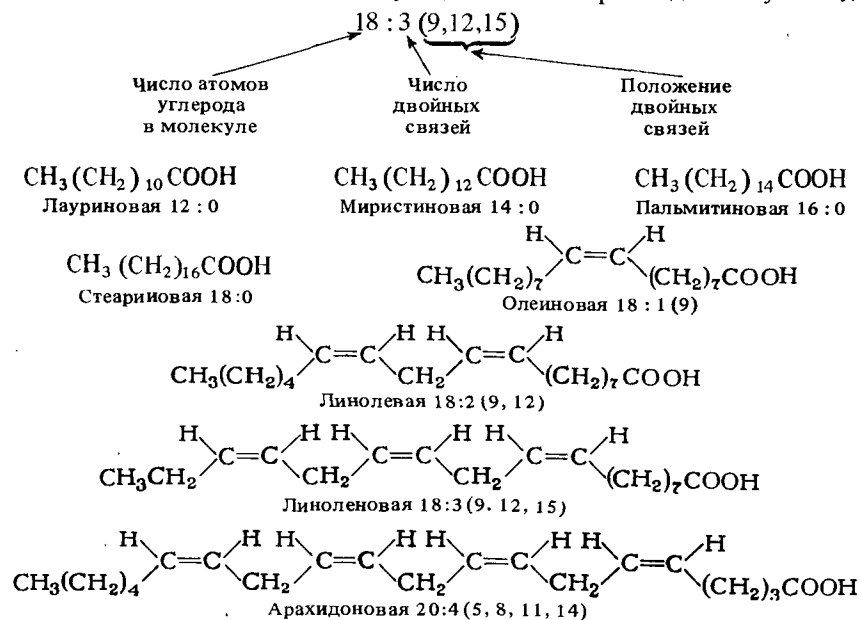
В процессе пищеварения сложноэфирные связи триацилглицеринов разрушаются под действием фермента, который вырабатывается поджелудочной железой. Из одной молекулы триацилглицерина образуется одна молекула глицерина и три молекулы карбоновой кислоты. Длинноцепные карбоновые кислоты называются *жирными кислотами*, поскольку получают из жиров и масел.



Жиры и масла представляют собой триэфиры глицерина и длинноцепных жирных кислот, называемые триацилглицеринами. Триацилглицерины делятся на ненасыщенные и насыщенные в зависимости от наличия или отсутствия в цепях жирных кислот двойных углерод-углеродных связей.

ЖИРНЫЕ КИСЛОТЫ

Жирные кислоты различаются *числом атомов углерода в цепи, числом и положением двойных связей*. Ниже показаны структурные формулы, названия и сокращенные обозначения важнейших жирных кислот. Сокращенные обозначения жирных кислот часто используются биохимиками и построены следующим образом: первая цифра обозначает число углеродных атомов в молекуле, вторая — число двойных углерод-углеродных связей. Если число двойных связей не равно нулю, в скобках указывают их положение. Почти все двойные связи в жирных кислотах имеют *цис*-конфигурацию. Если встречается двойная связь с трансoidalным расположением заместителей, соответствующий локант сопровождается буквой *t*.

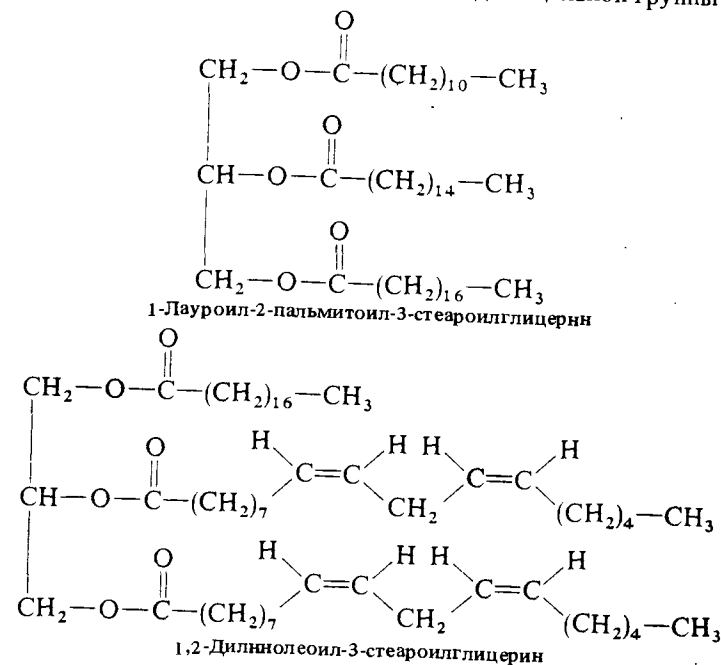


Большинство жирных кислот синтезируется человеческим организмом. Исключение составляют *линолевая* и *линоленовая* кислоты. Эти кислоты человек должен получать с пищей, поэтому они называются *незаменимыми жирными кислотами*. Линолевая и линоленовая кислоты являются предшественниками высших полиненасыщенных жирных кислот, например арахидоновой, которая, в свою очередь, может превращаться в простагландины — очень важные для организма вещества, также относящиеся к классу липидов (см. ниже).

Жирные кислоты — это длинноцепные монокарбоновые кислоты, образующиеся при ферментативном гидролизе жиров и масел. Они делятся на насыщенные и ненасыщенные, в зависимости от наличия в их молекулах двойных углерод-углеродных связей. Человек обязательно должен получать с пищей две незаменимые жирные кислоты — линолевую и линоленовую.

НАЗВАНИЯ ТРИАЦИЛГЛИЦЕРИНОВ

Вещества, входящие в состав жиров, называют как триацилглицерины (триалканоилглицерины), перечисляя названия ацильных групп и добавляя слово „глицерин”. Названия ацильных групп образуются от названий кислот заменой окончания „овая” или „иновая” окончанием „оил”. Если в состав молекулы входят остатки различных кислот, атомы глицерина нумеруют и показывают положение каждой ацильной группы:



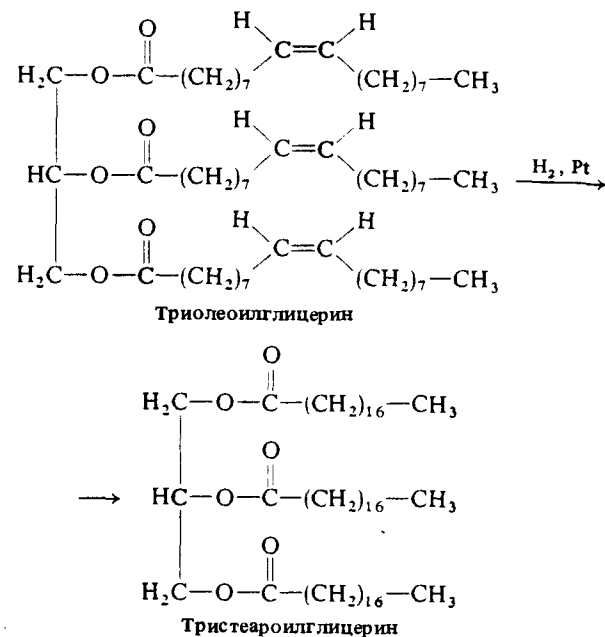
Триацилглицерины называют, перечисляя положения и названия ацильных групп и добавляя слово „глицерин”.

РЕАКЦИИ ТРИАЦИЛГЛИЦЕРИНОВ

Гидрирование

Масла, состоящие из ненасыщенных триацилглицеринов, легко подвергаются каталитическому гидрированию. Водород при этом присоединяется по двойным углерод-углеродным связям. Этот процесс позволяет

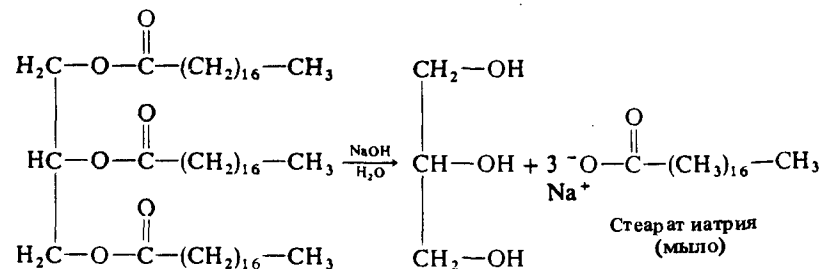
превращать растительные масла, такие, как хлопковое, кукурузное или соевое, в твердые жиры:



При использовании менее 1 эквивалента водорода происходит *частичное гидрирование* и образуются мягкие при комнатной температуре жиры, которые используются в хлебопекарной и кондитерской промышленности. Гидрированием растительных масел получают маргарин, в который добавляют душистые и красящие вещества.

Гидролиз

Другая важная реакция триацилглицеринов — *щелочной гидролиз*, или *омыление*. При этом разрушаются сложноэфирные связи триацилглицерина и образуются глицерин и соли жирных кислот (мыло).



Эта реакция уже подробно обсуждалась в гл. 12.

Полимеризация

Некоторые масла — эфиры ненасыщенных жирных кислот — могут реагировать с кислородом воздуха, образуя полимерные пленки. Такие масла, например льняное и тунговое, используются при изготовлении масляных красок и лаков. Подробнее об этом речь шла в гл. 6.

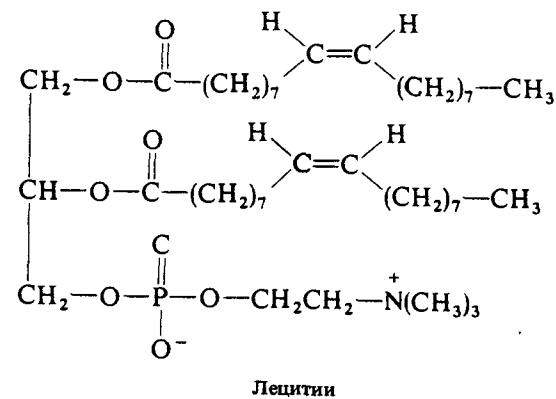
Триацлглицерины гидролизуются под действием водной щелочи, образуя соли жирных кислот (мыла). Двойные связи в остатках ненасыщенных жирных кислот могут быть частично или полностью прогидрированы. При этом из масел образуются твердые жиры. Некоторые масла — эфиры ненасыщенных жирных кислот — на воздухе полимеризуются. Эти масла используются при изготовлении лаков и красок.

ЛИПИДЫ, ОТЛИЧНЫЕ ОТ ТРИАЦИЛГЛИЦЕРИНОВ

Фосфолипиды

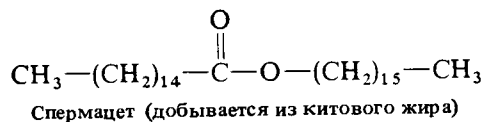
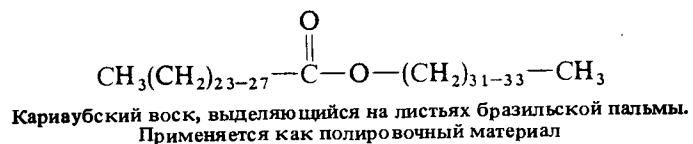
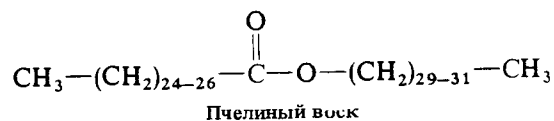
Фосфолипиды, так же, как жиры и масла, представляют собой триэфиры глицерина. Их отличие от жиров состоит в том, что одна из гидроксильных групп глицерина этерифицирована не карбоновой кислотой, а производным фосфорной кислоты. Ниже изображена формула лецитина (диолеоилфосфатидилхолина), одного из самых распространенных фосфолипидов. Лецитин является важным компонентом клеточных мембран и, кроме того, в большом количестве содержится в яйцах. Применяется лецитин в пищевой промышленности в качестве эмульгатора.

Предполагают, что лецитин является предшественником веществ, играющих важную роль в передаче нервных импульсов и в работе мозга. Иногда считают, что лецитин способен повышать умственные способности человека. Однако вопрос о том, какое количество лецитина в пище является оптимальным, до сих пор не решен окончательно.



Воска

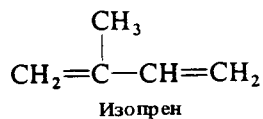
Воска представляют собой сложные эфиры длинноцепных карбоновых кислот и длинноцепных спиртов. Ниже показаны примерные формулы некоторых распространенных восков:



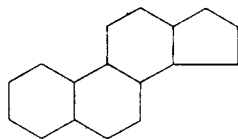
Воска состоят из смеси сложных эфиров, различающихся числом атомов углерода как в кислотном, так и в спиртовом остатках. В большинстве молекул число атомов углерода находится в пределах, обозначенных выше. Поскольку воска — смеси веществ, они не имеют четкой температуры плавления и при нагревании размягчаются постепенно. Аналогичными свойствами обладает и парафин — смесь длинноцепных алканов.

Терпены

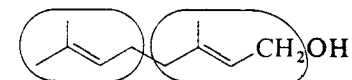
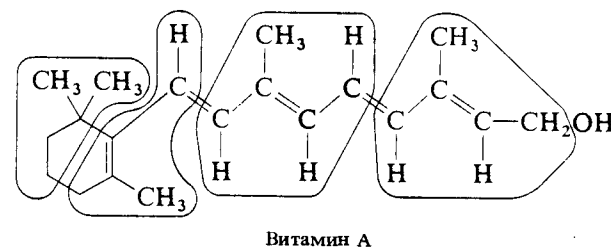
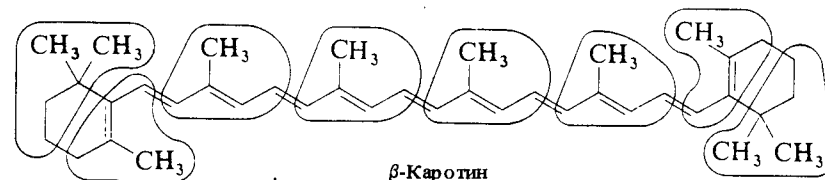
Терпены представляют собой соединения, построенные из нескольких *изопреновых звеньев*, которые могут соединяться между собой различными способами. Разнообразие терпенов определяется также наличием в их молекулах различных функциональных групп. Сам *изопрен* — это 2-метил-1,3-бутадиен:



Соединения, имеющие изображенный ниже тетрациклический скелет, называются *стероидами*:



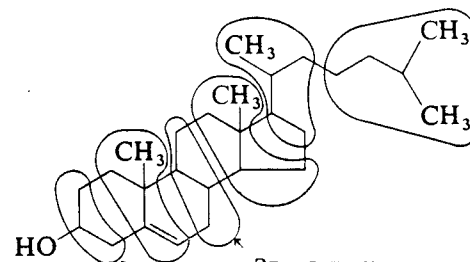
Многообразие терпенов иллюстрируется формулами нескольких важных представителей этой группы веществ:



Гераниол (выделен из масла герани)



Фарнезол (содержится в ландышах, ирисе, сирени)



Эти изопреновые звенья имеют недостающие углеродные атомы
Холестерин

В каждой формуле показаны изопреновые звенья.

β-Каротин содержится в желтых и красных овощах. В организме человека он превращается в витамин А (ретинол), который необходим для нормальной работы глаз. Гераниол и фарнезол обладают сильным приятным запахом и используются в парфюмерии. Холестерин входит в состав

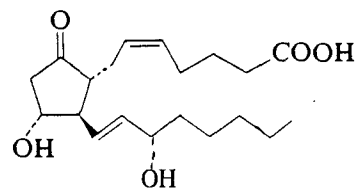
клеточных мембран и необходим для нормальной работы клетки. Человеческий организм синтезирует его в довольно значительных количествах, однако избыток холестерина, наряду с другими факторами, способствует возникновению сердечно-сосудистых заболеваний. Подробнее об этом будет сказано в конце главы в разделе „Прикладная органическая химия“.

Простагландины

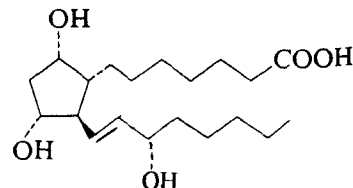
Простагландины были впервые выделены из семенных пузырьков барана в тридцатых годах нашего столетия шведским биохимиком Бергстромом. Он же обнаружил высокую биохимическую активность этих веществ и наблюдал вызываемое простагландинами сокращение гладких мускулов *in vitro*. С тех пор биохимики установили, что простагландины являются важными гормональными регуляторами многих процессов в организме, например процессов, ответственных за возникновение боли. Широко известный анальгетик аспирин уменьшает боль, тормозя синтез вызывающего ощущение боли простагландина.

Простагландины играют также важную роль как регуляторы репродуктивной системы организма. Вообще, простагландины, обладая широким спектром биологической активности, встречаются в небольших количествах почти во всех тканях организма млекопитающих.

Все простагландины имеют сходное строение. Их молекулы состоят из циклопентанового кольца и двух углеродных цепей, присоединенных к кольцу в *транс*-положении друг относительно друга. Различные простагландины имеют разные функциональные группы, соединенные с углеродным скелетом. Ниже показаны формулы двух простагландинов и их общепринятые буквенные обозначения:



Простагландин E₂ (PGE₂)



Простагландин F₁ (PGF₁)

В организме простагландины образуются из арахидоновой кислоты. Молекулы простагландинов (как и арахидоновой кислоты) построены из двадцати углеродных атомов.

Многие разнообразные группы веществ, выделенных из живых организмов, относятся к классу липидов из-за их растворимости в неполярных растворителях. Липидами являются воска, терпены, стероиды, фосфолипиды, простагландины.

СВОДКА ОСНОВНЫХ ПОЛОЖЕНИЙ ГЛ. 16

1. Липиды – это вещества биологического происхождения, растворимые в неполярных растворителях. Разные группы липидов имеют в составе своих молекул различные функциональные группы.

2. Наиболее распространенные липиды – жиры и масла – представляют собой триацилглицерины. Твердые жиры являются сложными эфирами насыщенных жирных кислот. Жидкие масла построены преимущественно с помощью ненасыщенных жирных кислот.

3. При щелочном гидролизе триацилглицеринов образуются глицерин и соли жирных кислот (мыла). Гидрирование ненасыщенных триацилглицеринов (масел) приводит к образованию насыщенных триацилглицеринов (жиров). Некоторые полиненасыщенные масла под действием кислорода воздуха полимеризуются.

4. Кроме триацилглицеринов к классу липидов относятся также воска, фосфолипиды, терпены (такие, как стероид холестерин, β-каротин, витамин А, гераниол) и простагландины.

5. Терпены – это липиды, молекулы которых построены из нескольких изопреновых звеньев.

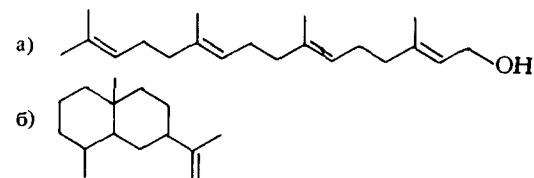
Ключевые слова

Воска
Гидрирование
Гидролиз
Жирные кислоты
Жиры
Изопрен
Липиды
Масла
Насыщенные кислоты

Незаменимые жирные кислоты
Ненасыщенные кислоты
Омыление
Простагландины
Стероиды
Терпены
Триацилглицерины
Фосфолипиды

ВОПРОСЫ ДЛЯ РАЗВИТИЯ НАВЫКОВ

1. Изобразите структурную формулу этилпальмитата.
- 2*. Изобразите структурную формулу олеината калия.
3. Какие из жирных кислот, перечисленных на стр. 406, являются незаменимыми?
- 4*. Обведите в кружок изопреновые звенья в следующих терпенах:



5. Определите своими словами значение следующих терминов: а) насыщенность; б) терпены; в) триацилглицерины; г) фосфолипиды; д) ненасыщенность; е) липиды; ж) воска. С помощью текста гл. 16 проверьте правильность Ваших определений.

6*. Изобразите структурную формулу триацилглицерина, образованного глицерином и тремя молекулами лауриновой кислоты. К какому типу следует отнести это вещество, к жирам или маслам? Будет ли оно твердое или жидкое при комнатной температуре?

7. Ответьте на вопрос 6, взяв линолевую кислоту вместо лауриновой.

8*. Запишите уравнение реакции исчерпывающего гидрирования триацилглицерина из вопроса 7. Что получится, если использовать не избыток водорода, а взять 4 моль водорода на 1 моль триацилглицерина? Что можно сказать о степени насыщенности двух продуктов гидрирования?

9. Дайте названия триацилглицеринов из вопросов 6 и 7.

10*. Разверните структурную формулу арахиновой кислоты таким образом, чтобы можно было наглядно показать путь превращения ее в простагландин.

11. Изобразите структурные формулы жирных кислот, соответствующие следующим сокращенным обозначениям: а) 16 : 2 (9,12); б) 14 : 2 (9,11).

12*. Напишите уравнение щелочного гидролиза сперматца.

13. Сколько хиральных центров имеется в молекуле простагландина E₂?

14*. Почему триацилглицерины нерастворимы в воде и растворимы в неполярных растворителях? Растворим ли лецитин в воде лучше или хуже, чем триацилглицерины? Почему?

15. Какие вещества образуются при ферментативном расщеплении триацилглицерина из вопроса 6?

ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОВТОРЕНИЯ

16*. Каковы продукты взаимодействия олеиновой кислоты со следующими реагентами: а) H₂O + NaOH; б) SOCl₂; в) C₂H₅OH + H⁺; г) SOCl₂, затем NH₃; д) KMnO₄ (разбавленный раствор на холоду); е) O₃, затем Zn + H⁺; ж) H₂ + Pt; з) H₂O + H⁺; и) Br₂; к) HBr.

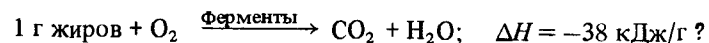
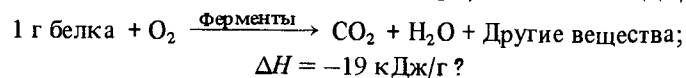
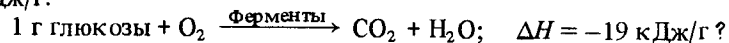
17. Какие из продуктов превращений олеиновой кислоты (вопрос 16) могут существовать в оптически активной форме?

Прикладная органическая химия:

ПИЩЕВЫЕ СВОЙСТВА ЛИПИДОВ

Контроль за массой тела

Проблема диеты, которая позволит сохранять массу тела в желаемых пределах, возникает в нашей жизни достаточно часто. Как Вы помните, горение различных веществ приводит к высвобождению различного количества энергии. Полный метаболизм пищевых веществ в организме до диоксида углерода и воды с энергетической точки зрения эквивалентен сгоранию тех же веществ. Теплота сгорания углеводов и белков составляет около 19 кДж/г, а теплота сгорания жиров и масел около 38 кДж/г.



Вместе с пищей человек получает определенное количество энергии, запасенной в химических связях пищевых веществ. Эта энергия высвобождается при переваривании и метаболизме белков, жиров и углеводов и либо расходуется на синтез необходимых организму веществ, движение мускулов и производство тепла, либо запасается впрок, в основном в виде жиров. Если организм получает с пищей больше энергии, чем ему необходимо, начинается рост жировых отложений (схема 16-1).

Для биосинтеза необходимых организму веществ требуется практически постоянное и небольшое количество энергии. Поддержание нормальной температуры тела также требует постоянного расхода теплоты. Влияние образа жизни человека на массу его тела (количество жировых отложений) в основном может осуществляться через регулирование количества и типа потребляемых пищевых веществ и интенсивности физических упражнений. Поскольку содержание энергии в жирах выше, чем в других видах пищи, сокращение количества жиров в рационе питания серьезно уменьшит поступление энергии в организм. Однако совсем исключать жиры из своего рациона не следует, так как небольшое их количество необходимо, чтобы питание было полноценным. Поскольку жиры перевариваются медленнее, чем белки и углеводы, они дольше задерживаются в пищеварительном тракте и уменьшают аппетит. Это помогает ограничивать себя в еде. Количество углеводов в рационе также должно быть небольшим, но и их не следует исключать полностью. Дело в том, что метаболизм углеводов необходим для использования организмом накопленных жиров. Поэтому, если Вы хотите похудеть, какое-то количество углеводов обязательно должно быть в Вашем рационе. Самый надежный и безопасный способ похудеть — есть немного меньше, а двигаться немного больше. Существуют медикаменты, подавляющие аппетит, но их значение весьма ограничено. Вопреки недобросовестной рекламе не существует пилюль, которые избавляли бы от ожирения. Чтобы похудеть, нужно проявлять волю и настойчивость. Полезно также иметь представление о калорийности тех или иных видов пищи.

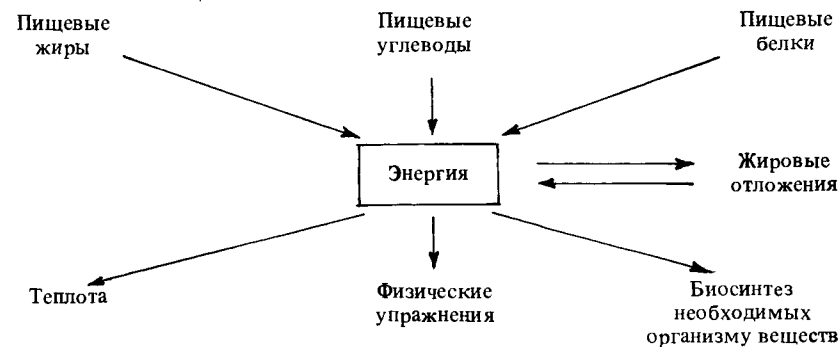


Схема 16-1. Пути получения и расходования энергии организмом

Мы можем произвести весьма поучительные расчеты, касающиеся того, как влияет питание на массу Вашего тела. Будем считать, что для поддержания массы тела на постоянном уровне человеку средних лет каждый день необходимо получать с пищей примерно 8 400 кДж. Это средняя цифра, она может быть немного больше или меньше в зависимости от роста, двигательной активности и скорости метаболизма. Теперь допустим, что человек съедает на 1 % больше пищи, чем ему необходимо, и зададимся вопросом, на сколько потолстеет этот человек за год?

$$1) 8\,400 \text{ кДж} \cdot 0,01 = 84 \text{ кДж.}$$

Это ежедневный избыток энергии.

$$2) 84 \text{ кДж} \cdot 365 \text{ дней} = 30\,660 \text{ кДж/год.}$$

Такое количество избыточной энергии человек получает ежегодно.

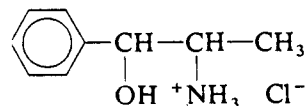
$$3) 30\,660 \text{ кДж/год} : 38 \text{ кДж/г} \approx 800 \text{ г/год.}$$

Каждые 38 кДж избыточной энергии позволяют организму запасти 1 г жиров. За год жировые запасы человека увеличатся на 800 г.

Таким образом, даже столь незначительный избыток пищи (всего 1 %) приводит к отложению почти 1 кг жиров в год. А за 10 лет жировые запасы увеличатся на 8 кг, и человек уже в среднем возрасте будет страдать ожирением. Чтобы этого не произошло, необходимо следить за своей массой и корректировать диету.

Мы можем также сосчитать, к какому уменьшению массы тела приведет голодание. Если не есть совсем ничего и вести обычный образ жизни, организм получит свои 8 400 кДж в день за счет жировых запасов. Тогда за день человек будет терять в массе $8\,400 : 32 \approx 220$ г. Эта цифра представляет собой теоретический предел того, на сколько можно похудеть за один день. Однако ничего не есть и вести нормальный образ жизни очень трудно и вредно для здоровья. Реально за день можно похудеть не более чем на 80–120 г. При этом речь идет только о потерях жировых запасов. Существует множество способов уменьшить массу тела за счет потери организмом воды, но это лишь кажущееся уменьшение.

Существуют препараты, уменьшающие аппетит. К их числу относится фенилпропаноламин, обычно используемый в виде хлорводородной соли:



Таким же действием обладает никотиновая кислота (витамин PP). Пища, богатая этим витамином, помогает ограничивать себя в еде. Использование в пищу высушенной клетчатки приводит к тому, что, попав в пищеварительный тракт и вступив там в контакт с водой, клетчатка набухает и создает впечатление наполненности желудка. Однако все это

лишь помогает воздержаться от получения с пищей избыточного количества энергии. Гораздо эффективнее регулярные физические упражнения, которые не только увеличивают расход энергии организмом, но и ускоряют метаболизм, надежно препятствуя накоплению жировых запасов.

Сердечно-сосудистые заболевания

Как уже упоминалось в гл. 16, липиды (в особенности холестерин) играют значительную роль в возникновении сердечно-сосудистых заболеваний. *Атеросклероз*, заболевание кровеносных сосудов, возникает следующим образом.

1. На внутренней стенке кровеносного сосуда возникает небольшая рана или повреждение. Это может произойти вследствие спазма сосуда, слишком высокого кровяного давления или механического повреждения.

2. При заживлении раны на ее месте образуется грануляционная ткань и возникают так называемые *атеросклеротические бляшки*, состоящие в основном из холестерина. В результате внутренний диаметр сосуда уменьшается, сосуд сужается (рис. 16-1).

3. Кровяной сгусток или бляшка могут закупорить суженный кровеносный сосуд и перекрыть снабжение какого-либо органа кровью. Если лишенным кровоснабжения оказывается сердце, возникает инфаркт. Возникновению инфаркта способствует курение, так как никотин вызывает спазм сосудов.

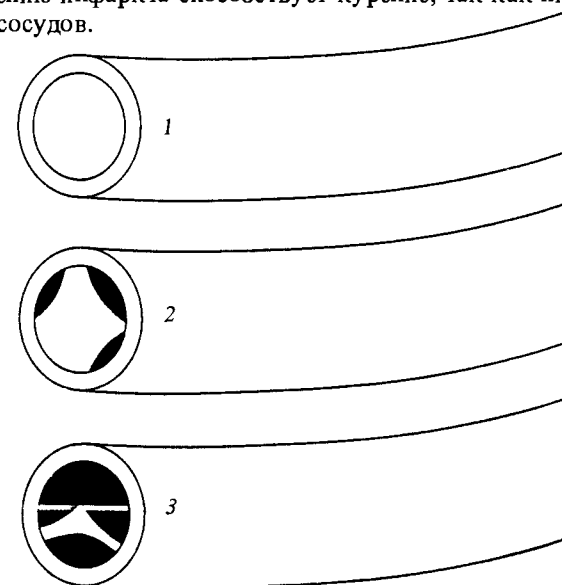


Рис. 16-1. Возникновение атеросклероза: 1 – здоровый кровеносный сосуд; 2 – сосуд с образовавшимися в ям атеросклеротическими бляшками; 3 – сосуд с опасно суженным просветом

Таблица 16-1. Содержание холестерина в некоторых пищевых продуктах

Пищевой продукт	Единица измерения	Содержание холестерина, мг
Мозги	100 г	900
Печень	100 г	400
Устрицы	100 г	300
Яйцо	1 шт	250
Креветки	100 г	115
Говядина	100 г	90
Свинина	100 г	80
Куриное мясо	100 г	80
Рыба	100 г	55
Цельное молоко	1 стакан	30
Снятое молоко	1 стакан	4
Мороженое	100 г	50
Сливочное масло	1 чайная ложка	12
	100 г	270
Свиное сало	1 чайная ложка	4
Растительное масло		0

4. В результате инфаркта развивается омертвление части тканей сердца. Если некроз затронул небольшую часть сердца, омертвевшая ткань постепенно рассасывается и заменяется молодой соединительной тканью. При обширном инфаркте возможна смерть больного.

Вероятность повреждения сосудов и возникновения атеросклеротических бляшек зависит, по меньшей мере, от пяти основных факторов.

1. *Наследственность.* Уровень кровяного давления и склонность к развитию атеросклероза в значительной степени определены генетически.

2. *Физические упражнения.* Регулярные и интенсивные занятия физкультурой препятствуют отложению холестерина на стенках сосудов и повышают концентрацию в крови веществ, растворяющих холестерин.

3. *Наличие холестерина в пище.* Наличие большого количества холестерина в пище, по-видимому, способствует возникновению атеросклероза.

4. *Состав употребляемых в пищу жиров.* Ненасыщенные жиры (масла) уменьшают вероятность развития атеросклероза.

5. *Высокий уровень глюкозы стимулирует синтез холестерина* в организме, поскольку инсулин, необходимый для усвоения углеводов, вызывает также ускоренный синтез холестерина. Однако фруктоза не дает такого эффекта. Поддержание низкого уровня сахаразы помогает понизить и уровень холестерина в крови (сахароза — это дисахарид, в состав которого входит остаток глюкозы).

В табл. 16-1 перечислены пищевые продукты, содержащие много холестерина. Тем, кто имеет наследственную предрасположенность к сосудистым заболеваниям, целесообразно ограничить употребление

продуктов, богатых холестерином. Однако, поскольку организм нуждается в холестерине и сам синтезирует его, не стоит пытаться свести потребление холестерина к нулю (если это не предписано врачом). Оптимальный уровень холестерина в крови — ниже 200 мг в 100 мл. Однако у большинства американцев эта величина лежит в пределах 230–250 мг в 100 мл.

Установлено, что, уменьшая количество холестерина в пищевом рационе, можно снизить его содержание в крови лишь на 5–10%. Однако уменьшение уровня холестерина на 1% снижает риск возникновения инфаркта на 2%.

Лучший способ избежать сердечно-сосудистых заболеваний — не употреблять в пищу богатые холестерином продукты, есть меньше сладкого, предпочитать растительные масла животным жирам, получать удовольствие от занятий спортом и не курить.

Насыщенные и ненасыщенные жиры и жирные кислоты

Мы уже говорили, что употребление в пищу масел (ненасыщенных триацилглицеринов) предпочтительнее употребления жиров (насыщенных триацилглицеринов). Такая диета уменьшает вероятность возникновения атеросклероза. Вы помните, что ненасыщенные триацилглицерины образованы жирными кислотами, в молекулах которых имеются двойные углерод-углеродные связи. Полиненасыщенные жирные кислоты имеют две и более двойные связи C=C в молекуле. В табл. 16-2 приведено относительное содержание остатков насыщенных, ненасыщенных и полиненасыщенных жирных кислот в различных жирах и маслах. В настоящее время можно считать установленным, что чем больше будет в Вашем рационе ненасыщенных жирных кислот, тем меньше риск возникновения у Вас инфаркта.

Таблица 16-2. Относительное содержание различных жирных кислот в некоторых жирах и маслах

Жиры и масла	Содержание кислот, %		
	насыщенных	ненасыщенных	полиненасыщенных
Сливочное масло	60	35	5
Свиное и говяжье сало	50	45	5
Рыбий жир	40	25	35
Куриный жир	35	45	20
Хлопковое масло	25	25	50
Кукурузное масло	20	25	55
Маргарин	20	25	55
Оливковое масло	20	70	10
Соевое масло	20	25	55
Арахисовое масло	10	75	15

НУКЛЕИНОВЫЕ КИСЛОТЫ

ЦЕЛИ ИЗУЧЕНИЯ

1. Познакомиться со строением дезоксирибонуклеиновых кислот (ДНК) и уяснить экспериментальные факты, на которых базируются наши сегодняшние знания о структуре ДНК.

2. Познакомиться со строением рибонуклеиновых кислот (РНК).

3. Усвоить структуру важнейших нуклеотидов, в частности аденозинтрифосфата (АТФ) и аденозиндифосфата (АДФ).

4. Понять значение и роль различных типов РНК в синтезе белка.

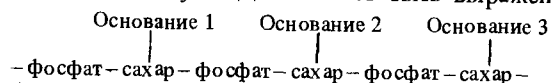
Последний тип веществ биологического происхождения, который мы рассмотрим, — *нуклеиновые кислоты*. Нуклеиновые кислоты делятся на два основных класса — *рибонуклеиновые кислоты* (РНК) и *дезоксирибонуклеиновые кислоты* (ДНК). ДНК являются носителями генетической информации в организме, а РНК участвуют в синтезе всех белков в клетке и переносе информации от молекулы ДНК к месту синтеза белка.

ДЕЗОКСИРИБОНУКЛЕИНОВЫЕ КИСЛОТЫ

В 1944 г. было обнаружено, что существует два штамма пневмококков, один из которых является патогенным (вызывает болезнь), а другой — нет. Если патогенные бактерии убить путем нагревания, а затем ввести в культуру непатогенного штамма, живые бактерии наследуют патогенные свойства мертвых. Позднее была выделена ДНК патогенных бактерий и было установлено, что именно она приводит к наследованию патогенных свойств первоначально непатогенными бактериями. Таким образом было показано, что ДНК является первичным фактором, определяющим *отличительные особенности и наследственность организма*.

В организмах простейших ДНК существует в виде одной большой молекулы. В клетках более сложных организмов молекулы ДНК находятся в хромосомах. Каждая клетка данного организма имеет идентичные ДНК. Однако не существует двух организмов, имеющих ДНК в точности одинакового состава.

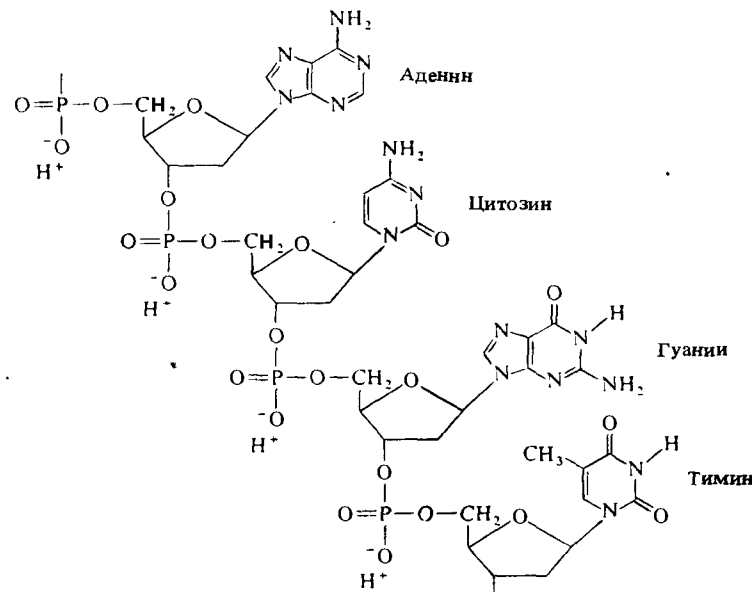
Строение любой молекулы ДНК может быть выражено следующей схемой:



Существует четыре типа оснований, входящих в состав ДНК. В каждом организме эти основания расположены в молекулах ДНК в своей индивидуальной последовательности, которая полностью определяет все

наследуемые признаки организма. Цвет волос, цвет кожи, форма носа и многое другое закодированы в молекуле ДНК с помощью всего четырех различных оснований.

Ниже показано полное строение участка молекулы ДНК. В состав молекулы входят многие тысячи звеньев, состоящих из остатков сахара 2-дезокси-*D*-рибозы, соединенных с основанием и связанных между собой фосфодизфирными мостиками. Четыре основания (азотистые гетероциклические соединения *аденин*, *цитозин*, *гуанин* и *тимин*) различаются формой молекул, полярностью и способностью к образованию водородных связей. Эти различия используются природой для кодирования и хранения информации, которая управляет синтезом молекул РНК, которые, в свою очередь, обеспечивают синтез необходимых клетке белков. Последовательность оснований прямо или косвенно определяет все генетические особенности как вида в целом, так и отдельного организма.



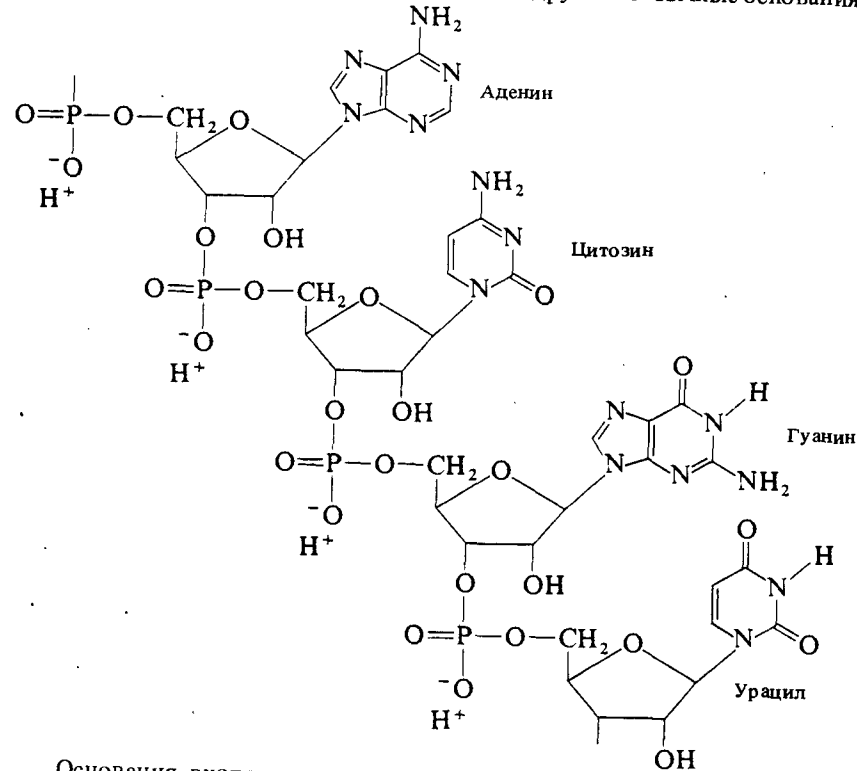
Эта удивительная молекула хранит всю информацию, которая необходима организму для нормальной жизнедеятельности.

Благодаря наличию в молекуле остатков фосфорной кислоты, ДНК обладает сильнокислыми свойствами. Число звеньев в различных молекулах ДНК лежит в пределах от 30 000 до 120 000, а молекулярная масса достигает значений $10^7 - 4 \cdot 10^7$.

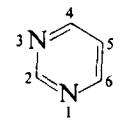
Молекула дезоксирибонуклеиновой кислоты — это высокомолекулярный сополимер 2-дезоксид-рибозы, соединенной с одним из четырех гетероциклических оснований, и фосфорной кислоты. В последовательности расположения оснований закодирована вся генетическая информация организма.

РИБОНУКЛЕИНОВЫЕ КИСЛОТЫ

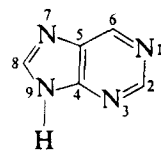
Цепи РНК, как и цепи ДНК, построены из чередующихся остатков сахара и фосфорной кислоты. Однако в РНК вместо 2-дезоксид-рибозы в качестве сахара присутствует *D*-рибоза. В состав РНК, как и в состав ДНК, входят четыре основания. Аденин, цитозин и гуанин являются общими основаниями для ДНК и РНК. Вместо тимина в состав РНК входит урацил. Кроме того, иногда РНК содержит и другие необычные основания.



Основания, входящие в состав нуклеиновых кислот, относятся к группам *пиримидина* и *пурина*:



Пиримидин



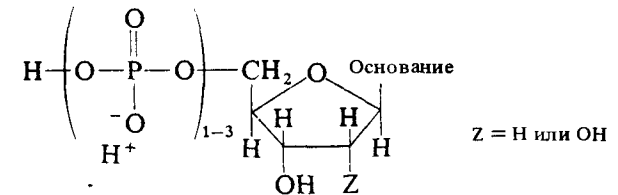
Пурин

Аденин и гуанин называют пуриновыми основаниями, а цитозин, тимин и урацил — пиримидиновыми.

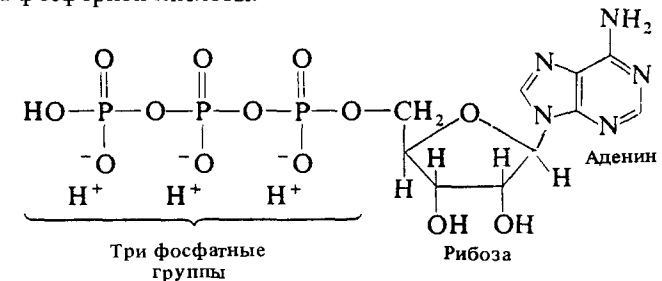
Рибонуклеиновые кислоты (РНК) представляют собой сополимеры *D*-рибозы, соединенной с гетероциклическим основанием, и фосфорной кислоты. Существует несколько типов РНК, каждый из которых играет определенную роль в биохимии клетки.

НУКЛЕОТИДЫ

Некоторые мономерные молекулы биологического происхождения имеют значительное структурное сходство со звеньями нуклеиновых кислот. Такие молекулы состоят из остатка сахара (*D*-рибозы или 2-дезоксид-рибозы), первый углеродный атом которого соединен с основанием, а пятый — с одним, двумя или тремя остатками фосфорной кислоты. Общая структура нуклеотидов такова:



Наиболее важными нуклеотидами являются *аденозинтрифосфат* (АТФ) и *аденозиндифосфат* (АДФ). Единственное различие между ними состоит в том, что молекула АТФ содержит три, а молекула АДФ — два остатка фосфорной кислоты.



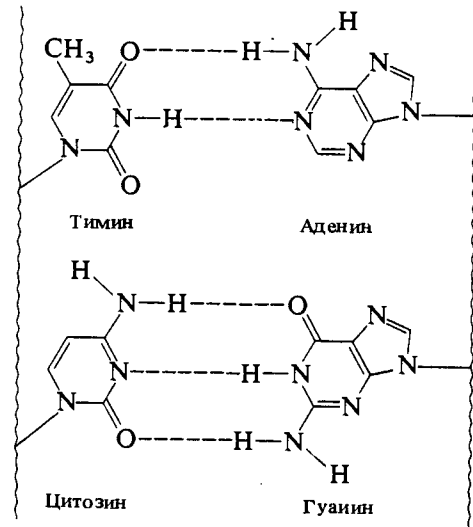
АТФ

Присоединение третьей фосфатной группы к молекуле АДФ приводит к значительному увеличению энергии молекулы. Поэтому организм использует АТФ для хранения и переноса энергии.

Нуклеотиды состоят из остатка сахара, связанного с основанием и одной-тремя фосфатными группами. АТФ используется в живой клетке для хранения и переноса энергии.

ДВОЙНАЯ СПИРАЛЬ ДНК

В начале пятидесятых годов было обнаружено, что существует определенная связь между относительными количествами различных оснований в ДНК. Количество аденина всегда равно количеству тимина, а количество гуанина равно количеству цитозина. Было высказано предположение, что эти основания в молекуле ДНК образуют устойчивые пары. В 1953 г. появилась классическая работа Уотсона и Крика, в которой была предложена структура молекулы ДНК. Эти авторы, основываясь на данных рентгеноструктурного анализа и идеях других ученых, работающих в этой области, пришли к выводу, что молекула ДНК представляет собой двойную спираль. Две полимерные цепи удерживаются рядом с помощью *водородных связей*, образованных парами оснований:



Такие прочные водородные связи могут возникнуть только между тиминном и аденином или между цитозином и гуанином. Это объясняет тот факт, что именно эти пары оснований присутствуют в ДНК в равных количествах. Образование водородных связей между другими возможными парами оснований гораздо менее выгодно. Схематическое изображение двойной спирали и спаривание оснований показано на рис. 17-1.

Молекула ДНК представляет собой двойную спираль, в которой две полимерные цепи удерживаются рядом благодаря образованию водородных связей между ними. Водородные связи образуются между парами оснований аденин — тимин и цитозин — гуанин.

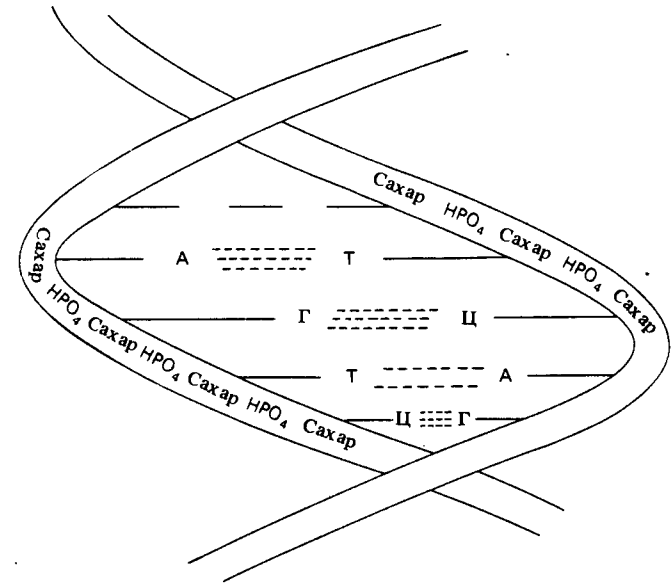


Рис. 17-1. Двойная спираль ДНК

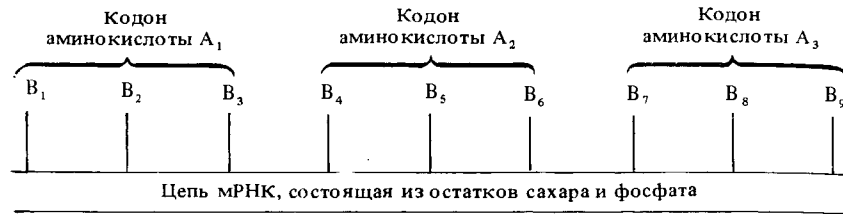
ВТОРИЧНАЯ СТРУКТУРА И ФУНКЦИИ РНК

В отличие от ДНК, молекулы РНК могут иметь различные вторичные структуры и выполнять разные функции в живой клетке. Мы остановимся на строении и роли, которую играют в синтезе белка два типа РНК — матричная (мРНК) и транспортная (тРНК).

Матричная РНК

Матричная РНК состоит из одной полимерной цепочки. Она образуется в ядре клетки и имеет последовательность оснований, соответствующую последовательности определенного участка ДНК. мРНК служит *матрицей* для синтеза белка. Первичная структура любого белка, необходимого клетке, закодирована на определенном участке ДНК. Когда возникает необходимость синтеза этого белка, информация о его структуре „переписывается” с ДНК на мРНК. Каждому типу белка соответствует своя мРНК.

Первичная структура (последовательность оснований) мРНК определяет первичную структуру белка. Каждая аминокислота кодируется с помощью последовательности из трех соседних оснований. Такая группа из трех оснований называется *кодоном*:



Транспортная РНК

Транспортная РНК имеет форму листка клевера (рис. 17-2). Ее задача — доставка аминокислот в *рибосомы*, где происходит синтез белка. Каждой аминокислоте соответствует своя тРНК. При транспортировке аминокислота связывается с гидроксильной группой последнего остатка рибозы в цепи тРНК. Участок тРНК, на котором закодирована природа этой аминокислоты, называется *антикодоном*. Антикодон содержит три основания, соответствующие или, как говорят, комплементарные трем основаниям кодона мРНК. В процессе синтеза белка между кодоном и антикодоном образуются прочные водородные связи, и таким образом происходит „узнавание” той аминокислоты, которая должна занять свое место в аминокислотной последовательности белка.

Схема синтеза белка в клетке показана на рис. 17-3. Процесс начинается с синтеза молекулы мРНК в ядре клетки. При этом информация переписывается (*транскрибируется*) с участка ДНК на мРНК. Затем молекула мРНК перемещается в рибосому, где происходит синтез белка. Туда же попадают из цитоплазмы молекулы тРНК с прикрепленными к ним аминокислотами. Матричная РНК „узнает” необходимую в данный момент аминокислоту благодаря специфическому связыванию кодона и антикодона. После этого происходит отделение аминокислоты от тРНК,

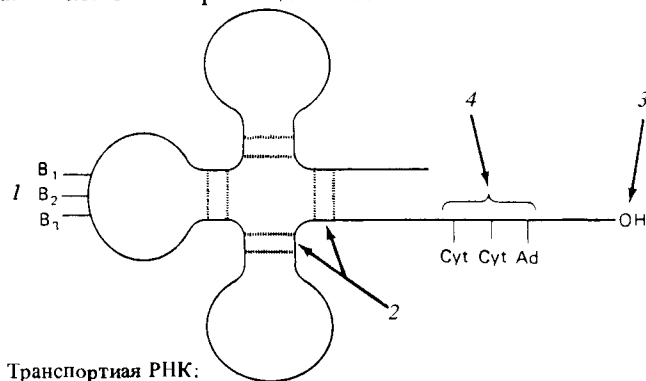


Рис. 17-2. Транспортная РНК:

1 — антикодон; 2 — водородные связи, благодаря которым молекула тРНК сохраняет свою форму; 3 — гидроксильная группа в положении 3 последнего остатка рибозы, с которой связывается молекула аминокислоты; 4 — последние три основания в последовательности у всех тРНК одинаковы

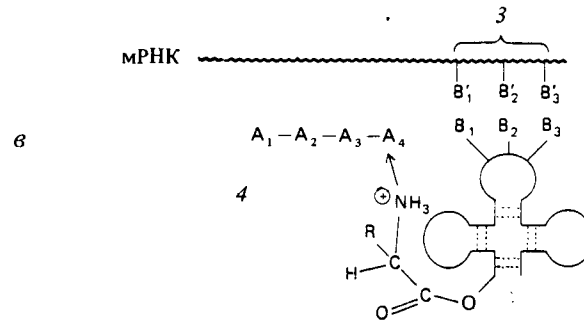
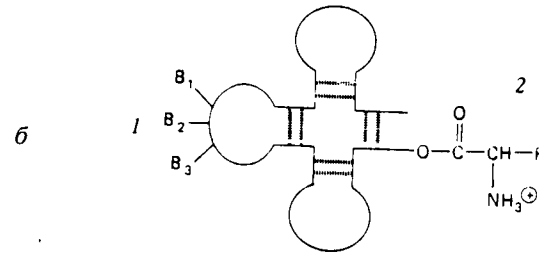
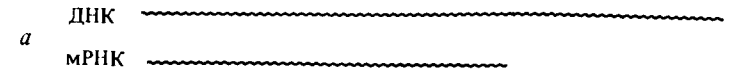


Рис. 17-3. Схема синтеза белка в живой клетке и роль нуклеиновых кислот:

а — синтез мРНК в ядре клетки; транскрибирование информации с участка ДНК на мРНК; б — транспортировка аминокислоты из цитоплазмы в рибосому с помощью тРНК; в — синтез белка в рибосоме; 1 — антикодон; 2 — транспортируемая аминокислота; 3 — кодон; 4 — синтезируемый белок

образование пептидной связи и включение аминокислоты в состав строящейся молекулы белка. Когда все необходимые аминокислоты введены в молекулу белка и синтез закончен, белок отделяется от мРНК, приобретает присущую ему вторичную и третичную структуру и начинает выполнять свои функции в организме.

Эффективность белкового синтеза поразительна. Клетка одновременно синтезирует множество белков, не допуская ни единой ошибки. Синтез молекулы белка, состоящей из 50–100 аминокислотных остатков, занимает всего несколько секунд!

При синтезе белка в живой клетке молекулы тРНК доставляют аминокислоты к месту синтеза в порядке, диктуемом матричной РНК. Программа синтеза переписывается в молекулу мРНК с соответствующего участка молекулы ДНК.

СВОДКА ОСНОВНЫХ ПОЛОЖЕНИЙ ГЛ. 17

1. Молекула *дезоксирибонуклеиновой кислоты* представляет собой сополимер с чередующимися звеньями сахара (2-дезоксид-рибозы) и фосфата. Вся генетическая информация данного организма закодирована в виде *последовательности гетероциклических оснований*, связанных с остатками сахара.

2. Существует несколько разновидностей *рибонуклеиновых кислот* (РНК). Все они построены из чередующихся остатков сахара (D-рибозы), соединенных с гетероциклическими основаниями, и остатков фосфорной кислоты.

3. *Нуклеотиды* – мономерные вещества биологического происхождения, имеющие структурное сходство с нуклеиновыми кислотами. Их молекулы включают остаток сахара, соединенный с основанием и остатками фосфорной кислоты.

4. Молекула ДНК имеет вторичную структуру и представляет собой *двойную спираль*, две цепи которой удерживаются рядом благодаря образованию водородных связей между основаниями.

5. Синтез белка в клетке осуществляется в соответствии с программой, закодированной на определенном участке ДНК. *Матричная РНК*, образующаяся в ядре клетки, служит шаблоном для синтеза белка. *Транспортные РНК* доставляют необходимые аминокислоты к месту синтеза. Правильная последовательность соединения аминокислот достигается благодаря взаимному „узнаванию” кодонов мРНК и антикодонов тРНК.

Ключевые слова

АДФ	Комплементарность оснований
Антикодон	Нуклеотид
АТФ	Рибонуклеиновая кислота
Дезоксирибонуклеиновая кислота	мРНК
Кодон	тРНК
	Транскрипция

ВОПРОСЫ ДЛЯ РАЗВИТИЯ НАВЫКОВ

- Внимательно изучите рис. 17-3 и пояснительный текст к нему. После этого расскажите своими словами, как происходит синтез белка в живой клетке.
- Что определяет характер взаимодействий биомолекул друг с другом?
- Благодаря каким силам сохраняется форма молекулы тРНК?
- Почему аденин, тимин, цитозин, гуанин и урацил называют основаниями?
- Изобразите структурную формулу 5-фторурацила (противораковый препарат).
- Изобразите структурную формулу нуклеотида, образованного 2-дезоксид-рибозой, гуанином и двумя остатками фосфорной кислоты.

ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОВТОРЕНИЯ

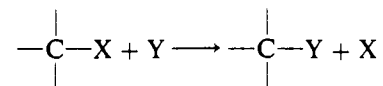
- Напишите уравнение реакции между цитозином и хлороводородом.
- Какие основания содержат кетонную группу? амидную группу?
- Наличие каких полос поглощения следует ожидать в ИК-спектре урацила?

Приложение 1. ТИПЫ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

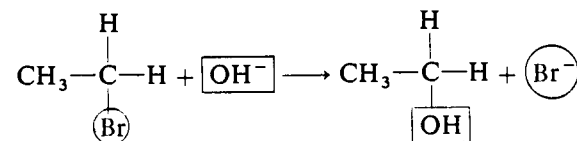
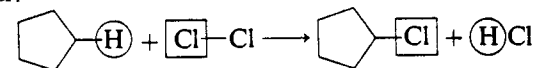
При чтении этой книги Вы постоянно встречались с терминами, характеризующими тип химической реакции. В настоящем Приложении даны определения этих терминов и приведены примеры всех типов реакций.

Органические реакции удобно разделить на восемь типов, которые перечислены ниже. Однако это далеко не единственная из возможных классификаций. Не следует думать, что существует восемь и только восемь типов органических реакций. Предложенная классификация есть не более, чем удобный способ объяснения значений терминов, постоянно используемых в книге.

1. *Замещение*. Один атом или группа атомов удаляются из органической молекулы, а их место занимает другой атом (группа атомов):



Примеры:

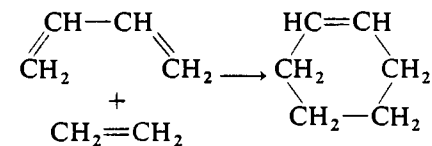
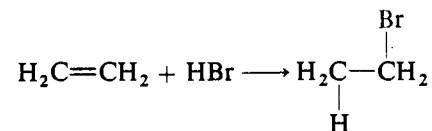


В первом примере атом хлора замещает атом водорода, во втором – гидроксильная группа замещает атом брома.

2. *Присоединение*. Две молекулы соединяются друг с другом, образуя большую молекулу:

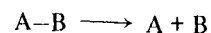


Примеры:

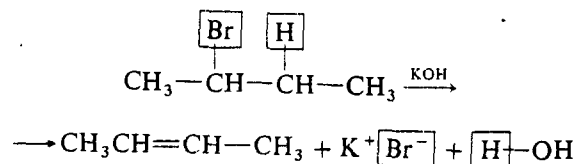
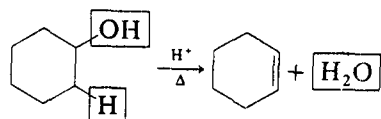


В первом случае небольшая молекула бромоводорода присоединяется к молекуле алкена. Во втором случае две органические молекулы соединяются вместе, образуя большую циклическую молекулу.

3. *Отщепление.* Эта реакция противоположна реакции присоединения: одна молекула расщепляется на две части. Обычно одна из двух образующихся частиц – небольшая неорганическая молекула (H_2O , HCl). В органической молекуле, как правило, возникает двойная связь.

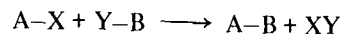


Примеры:

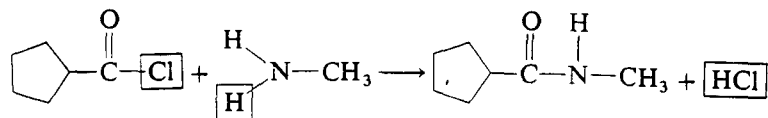
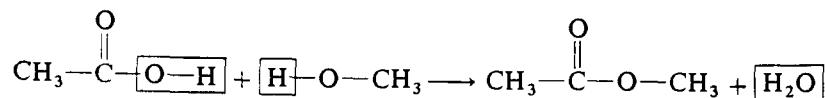


В этих примерах спирт и галогеналкан отщепляют молекулы воды и бромоводорода соответственно.

4. *Конденсация.* Две органические молекулы объединяются в одну, отщепляя небольшую молекулу, такую, как H_2O , HCl или NH_3 :

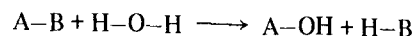


Примеры:



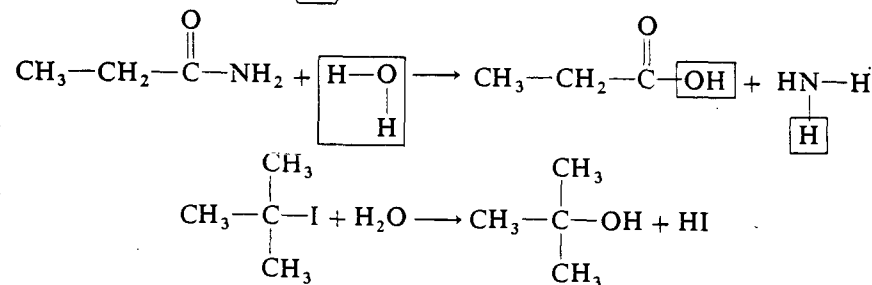
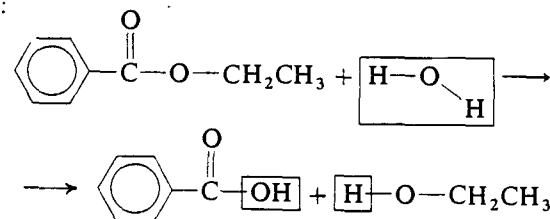
При образовании сложного эфира выделяется вода, а наряду с амидом образуется хлороводород.*

5. *Гидролиз.* Большая молекула расщепляется на две части, присоединяя элементы воды по месту разрыва связи:*

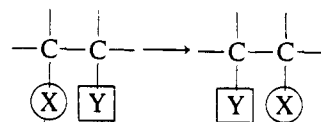


* В русской химической литературе эти реакции принято относить к реакциям замещения. Этот пример показывает условность любой классификации органических реакций. – *Прим. пер.*

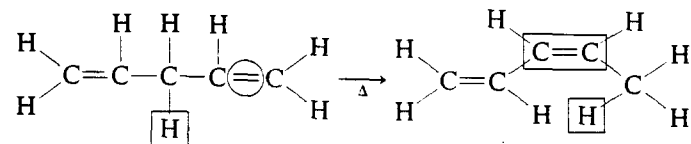
Примеры:



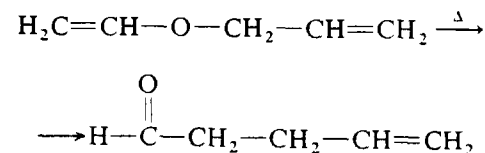
6. *Перегруппировка (изомеризация).* Состав молекулы остается прежним. Изменяется лишь порядок соединения атомов:



Примеры:



Двойная связь смещается к центру молекулы, а атом водорода смещается к концу молекулы на два атома углерода (можно сказать от первого атома к третьему). Поэтому такая перегруппировка называется *1,3-гидридным сдвигом*. Другой пример:



7. *Окисление и восстановление.* При этом изменяется степень окисления одного или нескольких атомов углерода. В некоторых реакциях присоединения, замещения или отщепления степень окисления атомов

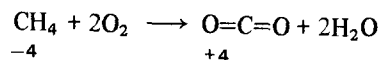
углерода также может меняться. Таким образом, одна и та же реакция часто может быть отнесена к нескольким типам органических реакций.

Ниже показана степень окисления атома углерода в различных классах соединений. Ее можно вычислить, исходя из следующего. Каждая связь атома углерода с атомом водорода уменьшает степень окисления на единицу, а каждая связь с атомом электроотрицательного элемента (O, N) увеличивает ее на единицу. Образование углерод-углеродных связей не сказывается на степени окисления:

Соединение	CH_4	CH_3OH	CH_2Cl	$\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	$\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	CO_2
Степень окисления	-4	-2	-2	0	+2	+4

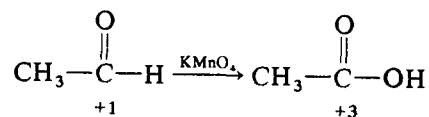
В этом ряду степень окисления возрастает слева направо. *Окисление* — это потеря электронов или замена связей C—H на C—O. *Восстановление* — это, наоборот, приобретение электронов или замена связей с атомами электроотрицательных элементов на связи C—H.

Пример окисления:



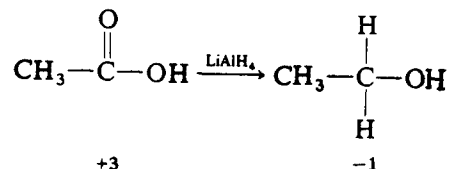
В результате реакции степень окисления атома углерода увеличилась. Вместо связей C—H образовались связи C=O.

Другой пример окисления:



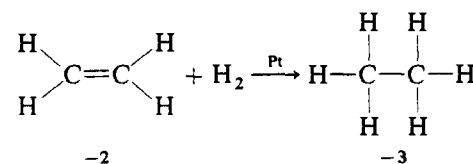
Карбонильный атом углерода увеличил свою степень окисления от +1 до +3. Связь C—H в молекуле альдегида при окислении оказалась заменена связью C—O. Атом углерода метильной группы в ходе этой реакции не изменил степени окисления.

Пример восстановления:



В этой реакции кислота восстанавливается до спирта. Связи C=O заменяются на связи C—H, а степень окисления уменьшается от +3 до -1.

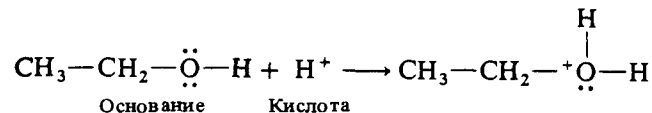
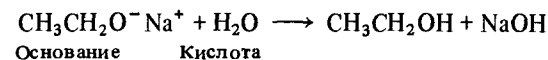
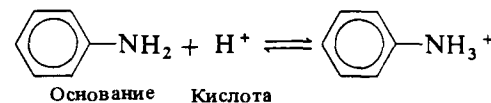
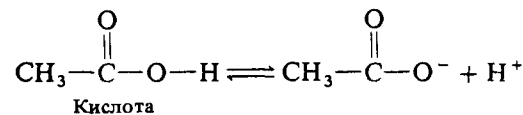
Другой пример восстановления:



В результате этой реакции атомы углерода оказываются связанными с большим числом атомов водорода. Следовательно, происходит восстановление. Обратите внимание, что эта реакция является одновременно и реакцией присоединения.

8. *Кисотно-основные взаимодействия.* Три определения кислот и оснований были даны в табл. 12-1. Наиболее употребительным в органической химии является определение, данное Бренстедом. Эта концепция подробно обсуждалась в главах 12 и 13 применительно к кислотам и аминам. Итак:

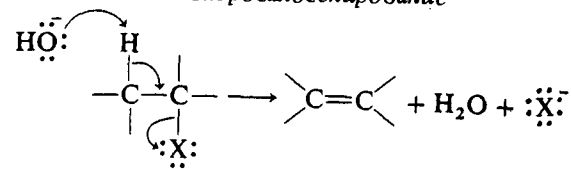
Кислоты — это соединения, являющиеся донорами протонов (H^+). *Основания* — это соединения, являющиеся акцепторами протонов (Бренстед) или донорами пары электронов (Льюис). Например:



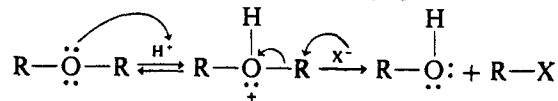
Приложение 2. МЕХАНИЗМЫ НЕКОТОРЫХ РЕАКЦИЙ

В настоящем Приложении приведены механизмы некоторых реакций, которые уже обсуждались в книге, но механизмы которых не рассматривались. В тексте книги механизмы реакций приводятся только в том случае, если они помогают понять какой-либо аспект изучаемой реакции. В Приложении 2 механизмы сгруппированы по главам, в которых говорится о соответствующих реакциях.

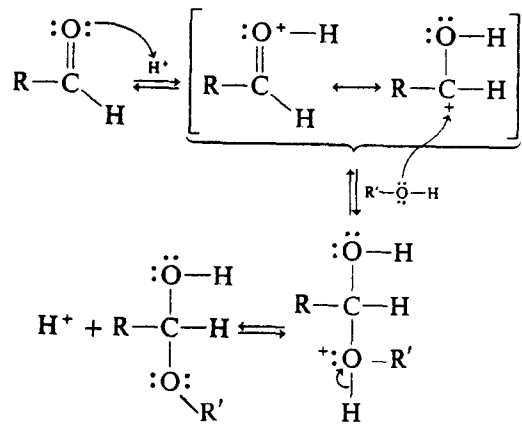
Глава 5. Согласованное дегидрогалогенирование



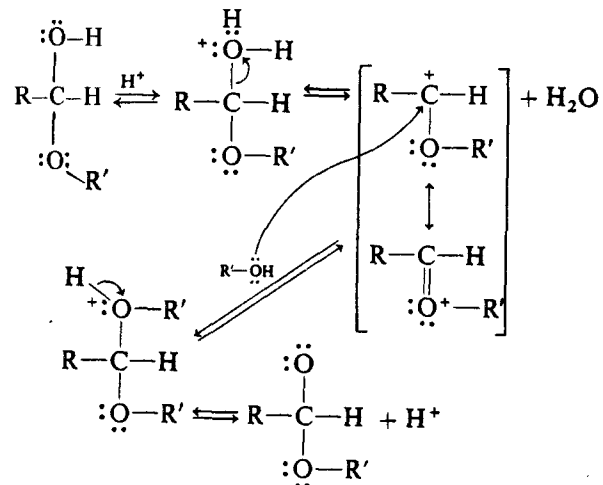
Глава 7. Кислотное расщепление простых эфиров



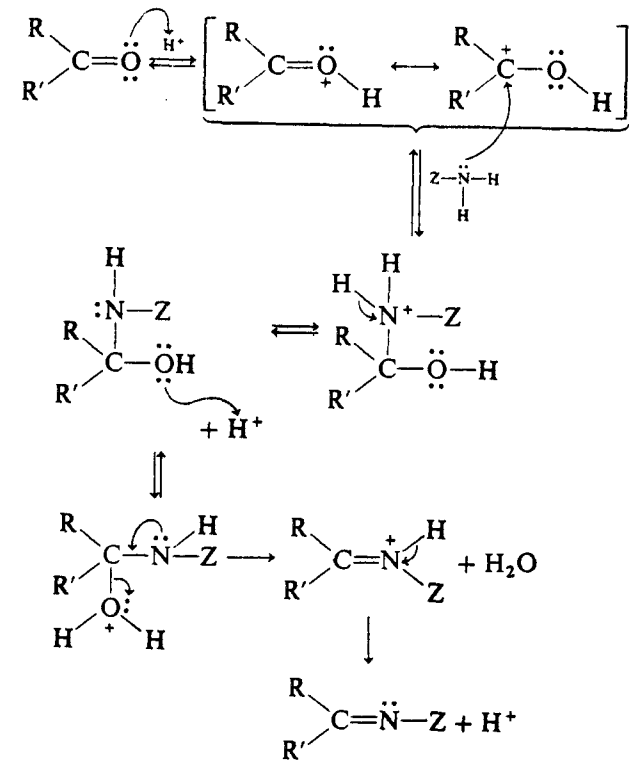
Глава 8. Образование полуацеталей



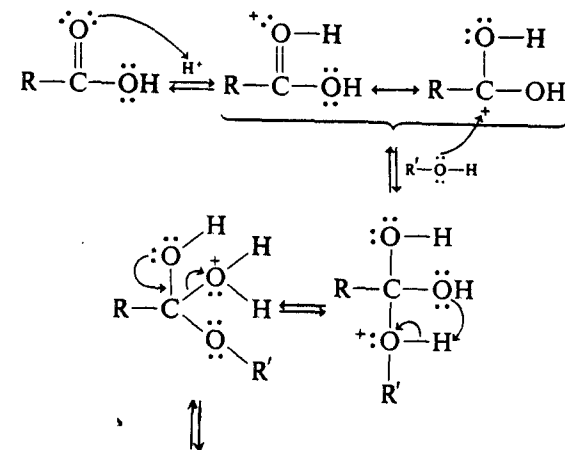
Образование ацеталей

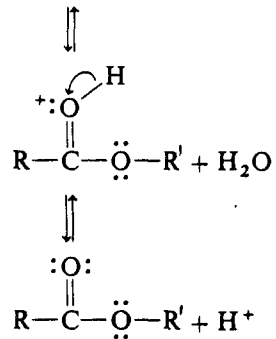


Катализируемое кислотой образование азотистых производных альдегидов и кетонов

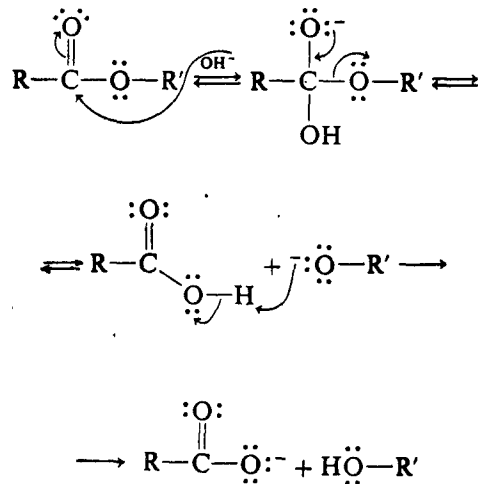


Глава 12. Образование сложных эфиров





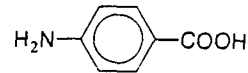
Щелочной гидролиз сложных эфиров



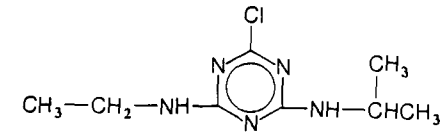
Кислотный гидролиз сложных эфиров представляет собой реакцию, обратную образованию сложных эфиров.

Приложение 3. НЕКОТОРЫЕ ВАЖНЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА

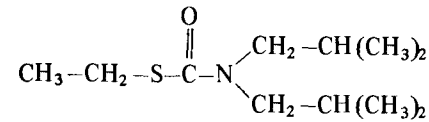
В этом Приложении даны структурные формулы и названия органических веществ, применяемых в медицине, сельском хозяйстве и промышленности, встречающихся в живой природе или иным образом связанных с деятельностью человека.



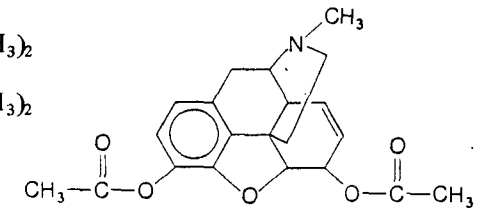
n-Аминобензойная кислота (предохраняет от ожогов солнечными лучами)



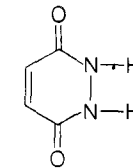
Атразин (гербицид)



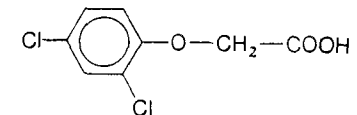
Бутилат (сутан; гербицид)



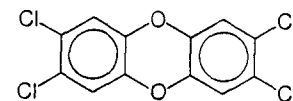
Героин (наркотик)



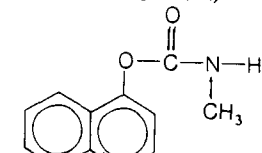
Гидразид малеиновой кислоты (ингибитор роста растений)



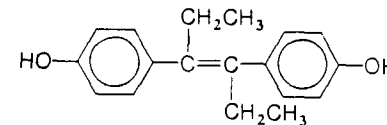
2,4-Д (гербицид)



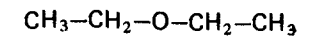
Диоксин (токсичный компонент некоторых гербицидов)



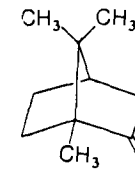
Карбарил (севии; инсектицид)



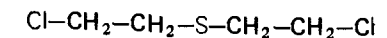
Диэтилстильбэстрол (гормон, в настоящее время не применяется)



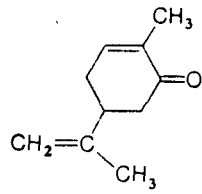
Диэтиловый эфир (растворитель и анестетик)



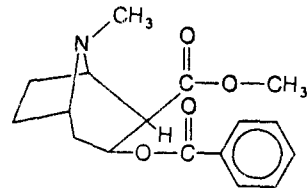
Камфора (анестетик)



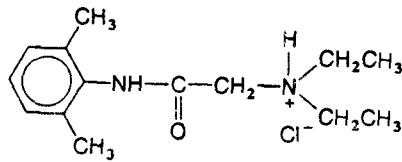
Иприт (отравляющее вещество)



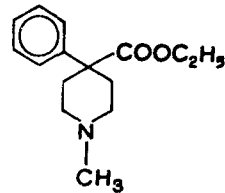
Карвон (компонент масла мяты)



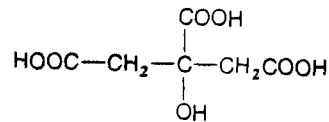
Кокаин (стимулятор, наркотик)



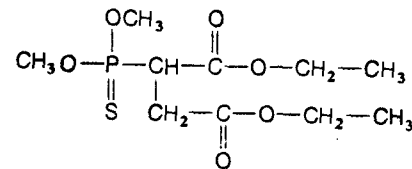
Лидокаин (ксикаин; местный анестетик)



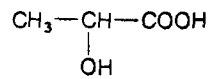
Лидол (анальгетик)



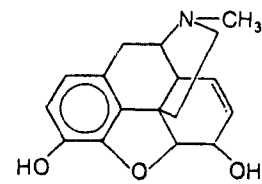
Лимонная кислота (содержится в плодах цитрусовых)



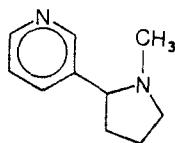
Малатион (инсектицид)



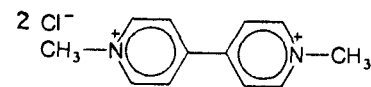
Молочная кислота (компонент кислого молока)



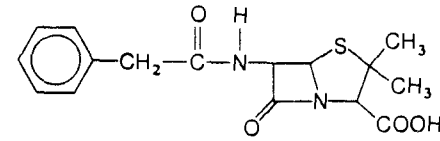
Морфин (наркотический анальгетик)



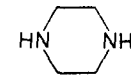
Никотин (ядовитое соединение, содержащееся в табачном дыме)



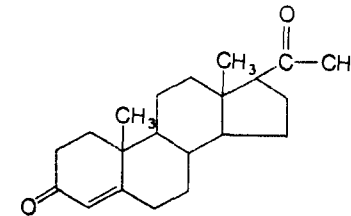
Паракват (гербицид)



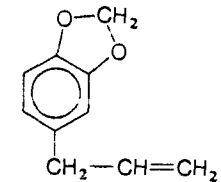
Пенициллин G (антибактериальный препарат)



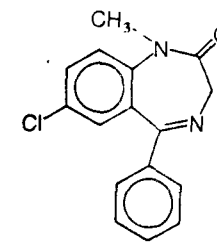
Пиперазин (противоглистное средство)



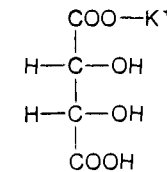
Прогестерон (женский половой гормон)



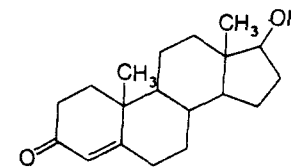
Сафрол (душистое вещество)



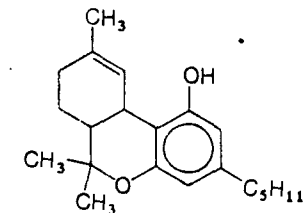
Сибазон (седуксен; транквилизатор и антикоивульсант)



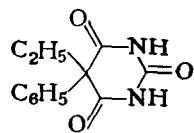
Тартрат калия (используется в хлебопечении)



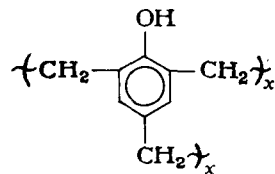
Тестостерон (мужской половой гормон)



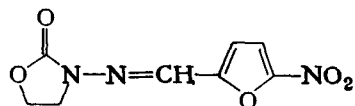
Тетрагидроканнабинол (действующее вещество марихуаны)



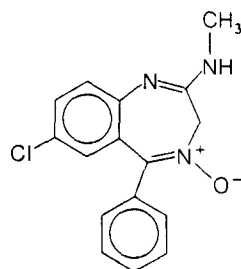
Фенобарбитал (обладает успокаивающим и противосудорожным действием)



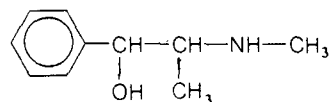
Феиолоформальдегидная смола (дешевая пластмасса)



Фуразолидин (антибактериальный препарат)



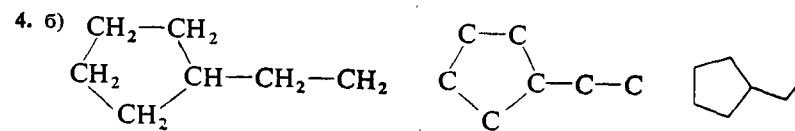
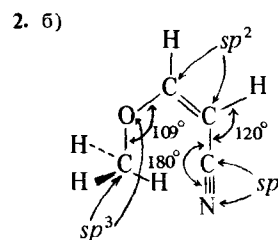
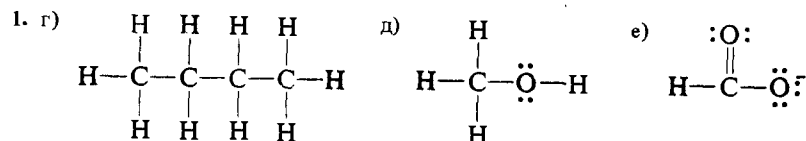
Хлозегид (элейиум; транквилизатор)



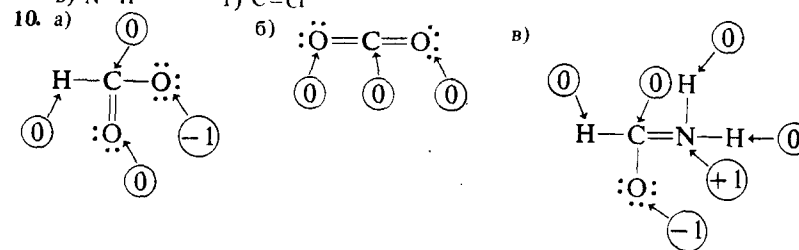
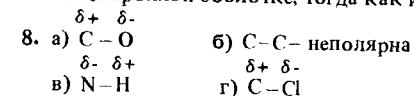
Эфедрин (средство от насморка)

ОТВЕТЫ НА ВОПРОСЫ, ОТМЕЧЕННЫЕ ЗВЕЗДОЧКОЙ

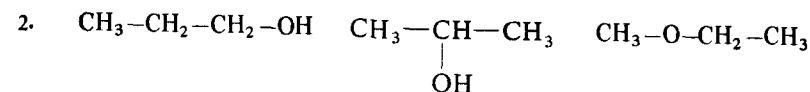
Глава 1



6. Структура б) изображена с ошибками. Атом хлора может образовывать только одну, а не две связи. Атом кислорода имеет только шесть электронов на внешней электронной оболочке, тогда как их должно быть восемь.



Глава 2



3. е) Средство борьбы с широколиственными сорняками; ж) анестетик; з) средство, предохраняющее от ожога солнечными лучами; и) компонент спиртных напитков; к) инсектицид.

5. а) Карбоксильная группа, ароматическое кольцо, аминогруппа; б) карбоксильная группа кетона, ароматическое кольцо, фенольная гидроксильная группа; в) амидная группа, ароматическое кольцо, двойная связь C=C (фрагмент алкена); г) спиртовая гидроксильная группа, атом галогена; д) циклоалкан.

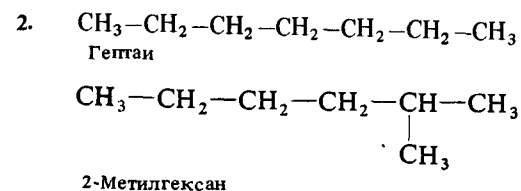
10. а) Амины, амиды; б) спирты, фенолы, простые и сложные эфиры, альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты, амиды.

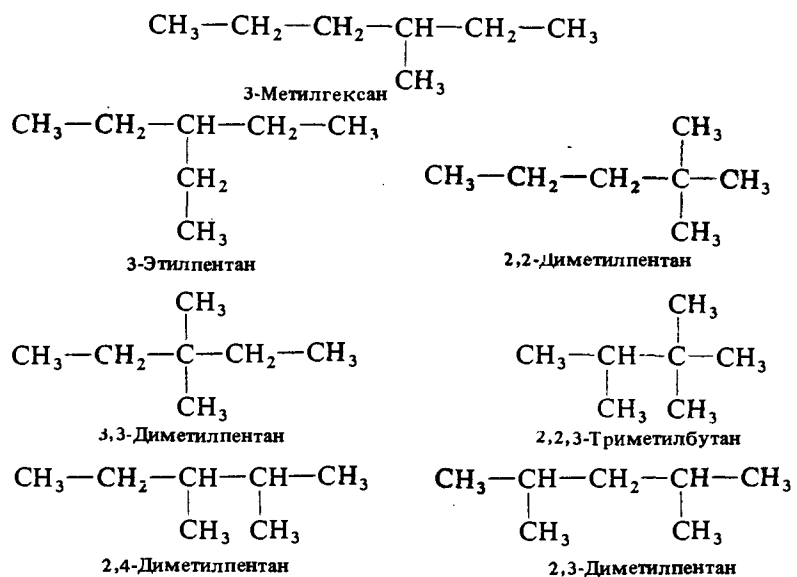
13. Пары соединений б), д), е) являются изомерами. К одному классу принадлежат вещества б).

14. Атом углерода образует четыре связи, а атом кислорода — две.

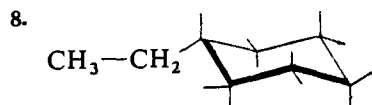
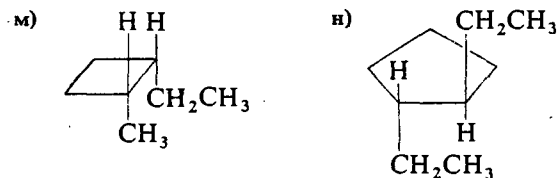
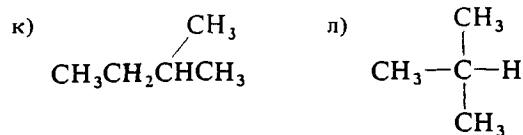
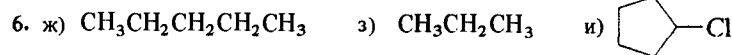
16. Любые функциональные группы, кроме углеводородных, содержат полярные связи.

Глава 3

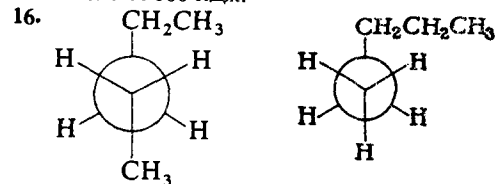




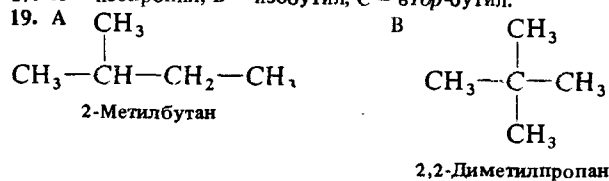
4. В названиях допущены следующие ошибки:
 а) должно быть указано положение обеих метильных групп: 2,2-диметилпропан;
 б) следует выбирать наиболее длинную главную цепь: ионан; в) следует выбирать наиболее длинную главную цепь: 3-метилгексан; г) пропущена умножающая приставка „ди“, нумерацию цикла следует начинать с того атома углерода, к которому присоединено максимальное число заместителей, перечислять заместители следует в алфавитном порядке: 3-метил-1,1-дихлорциклогексан.
 5. е) 3-Бром-2-метилгексан; ж) 2-циклобутилбутан; з) 3,3-диэтилпентан; и) 1,1-дипропилциклопентан; к) 4,5-диметил-3,3-дихлорнонан.



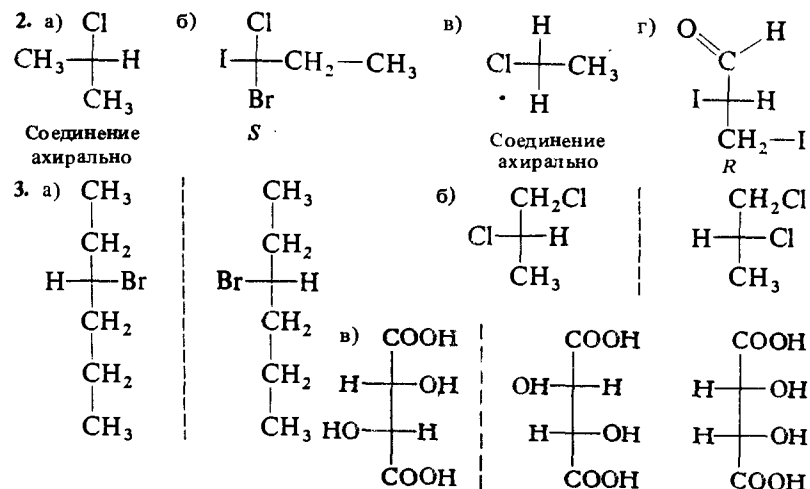
10. а) Бензин; б) природный газ; в) керосин.
 13. Около 40 000 кДж.



17. А – изопропил, В – изобутил, С – втор-бутил.

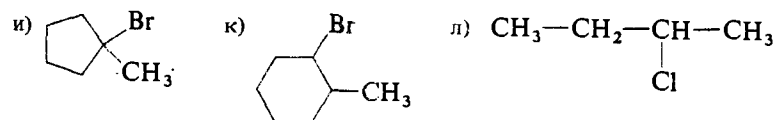
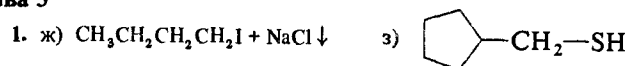


Глава 4

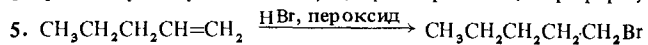


4. а) S; б) R; в) S.
 6. Плотность, температура кипения, показатель преломления, растворимость в воде те же, удельное вращение – 50 °С.
 8. а) (S)-2-бромпентаи; б) (R)-3-метил-3-хлоргексан; в) (S)-2-бром-2,4-дихлорбутан.

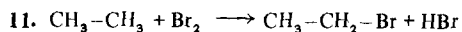
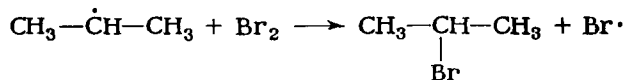
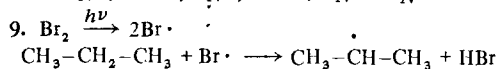
Глава 5



3. а) 1,1-Дихлорэтан; б) 1-иод-1-метил-4-хлорциклогексан; в) 1,2-дихлорэтан; г) 1-фтор-2,3,4-трихлорциклобутан; д) трихлорметан (хлороформ).

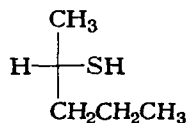


7. а) S_N1 ; б) S_N2 ; в) $S_N1 + S_N2$.



12. г) Подчиняется; ж) не подчиняется.

14. Образуется S-энантиомер:

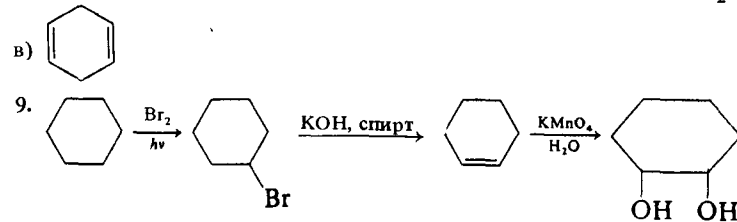
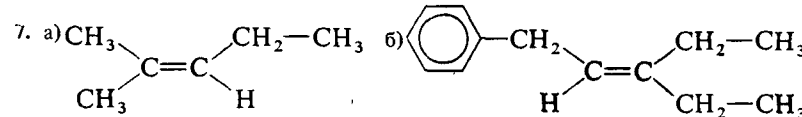
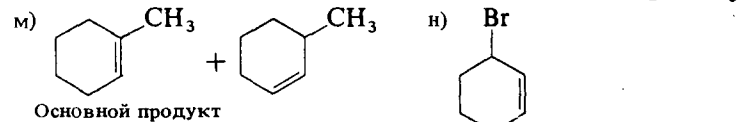
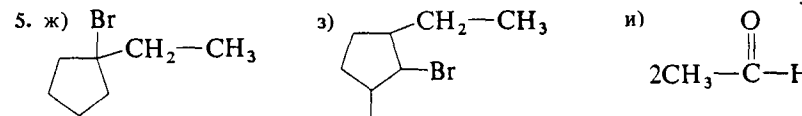
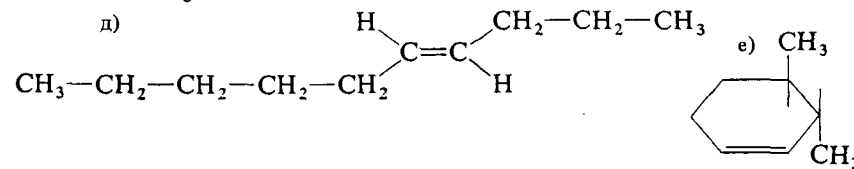
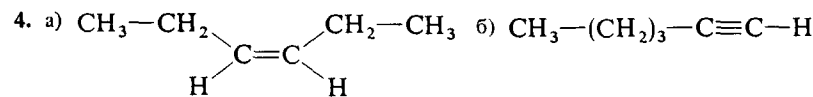
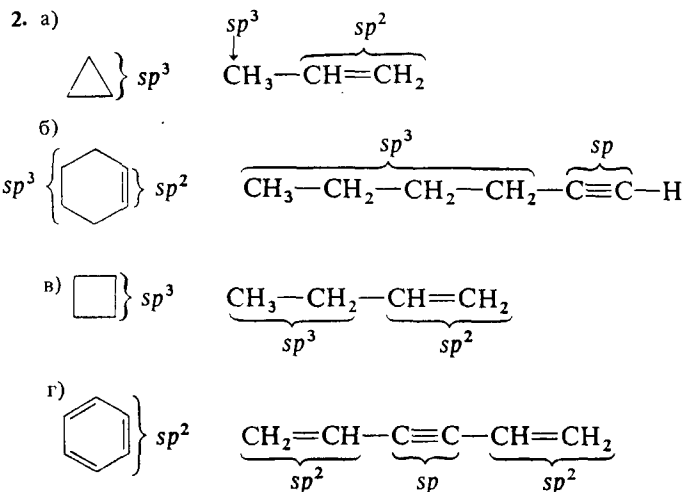


16. Это оптически недействительная мезо-форма.

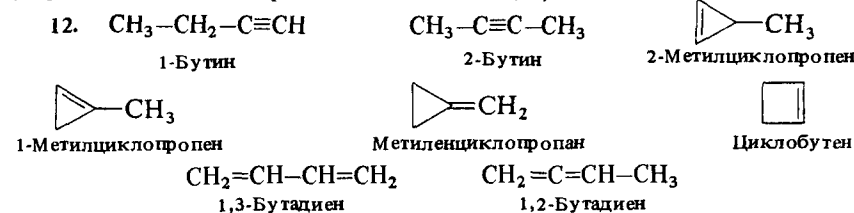
18. Фторметан более полярен, чем бромметан из-за большей электроотрицательности атома фтора.

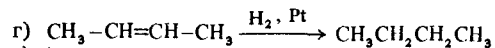
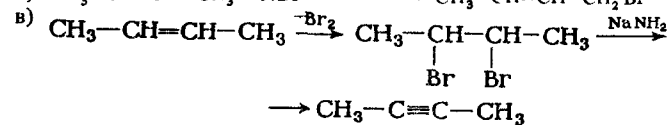
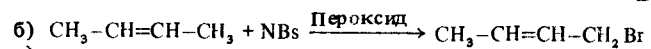
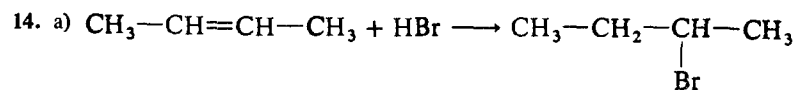
20. В обоих случаях экваториальный конформер будет стабильнее, чем аксиальный. В случае бромциклогексана различие в устойчивости двух конформеров будет более значительным, чем в случае фторциклогексана, так как атом брома имеет большие размеры, чем атом фтора.

Глава 6

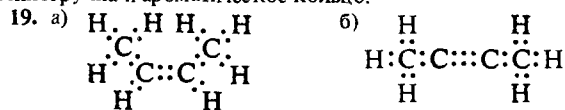


11. а) Проба Байера. Алкен даст коричневое окрашивание; б) соединения серебра (I) дают осадок с терминальными алкинами; в) то же.

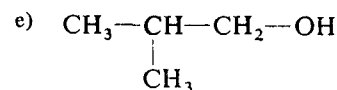
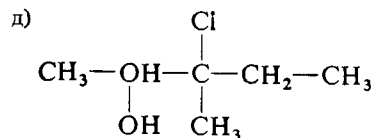
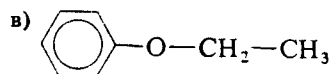
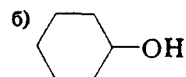
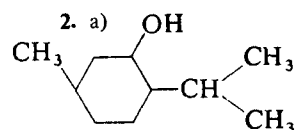




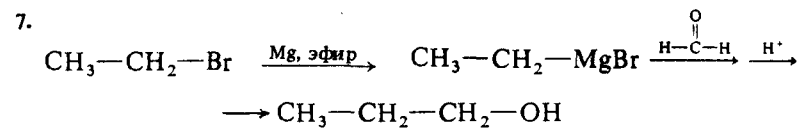
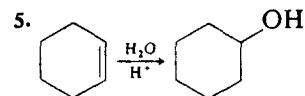
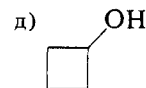
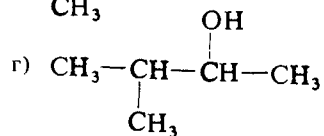
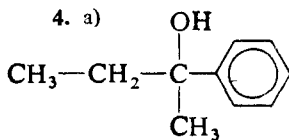
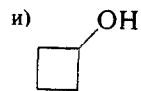
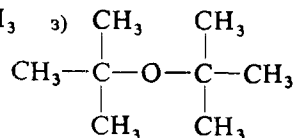
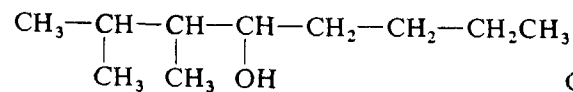
17. а) Амидная группа; б) альдегидная группа; в) карбоксильные группы; г) аминогруппа и ароматическое кольцо.



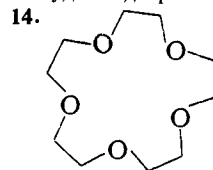
Глава 7



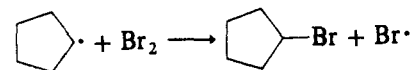
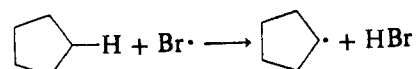
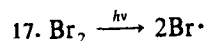
ж)



12. Наиболее стабильный катион образует 1-метилциклогексанол. Перегруппировке будет подвергаться катион, образующийся из 1-пропанола.

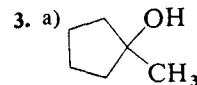
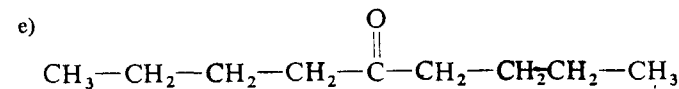
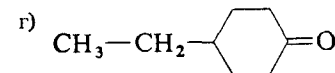
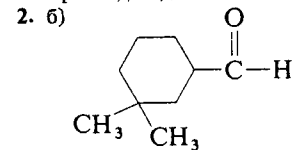


16. SH^-

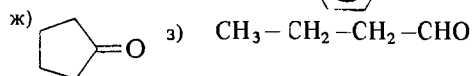
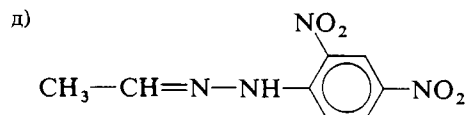


Глава 8

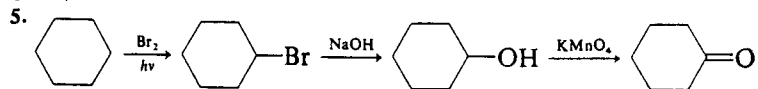
1. б) 2-Метил-4-хлор-3-пентанон; г) циклопропанон; е) 2-бром-3-метилциклопропанкарбальдегид.



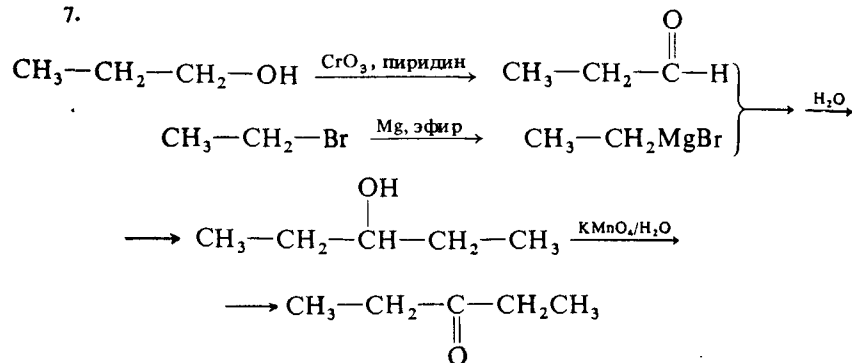
в) Реакция не идет



4. Ацетон.

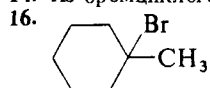


7.



10. $\text{C}_x\text{H}_{2x}\text{O}$. Эмпирическая формула кетонов такая же.

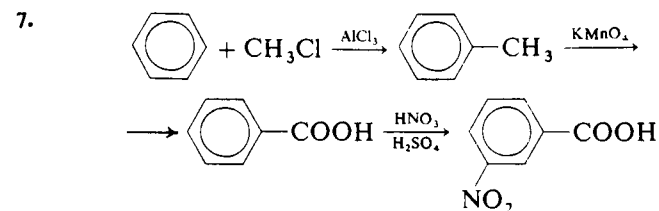
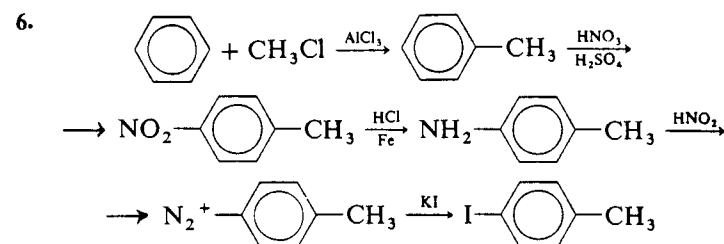
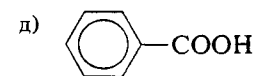
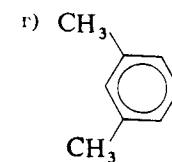
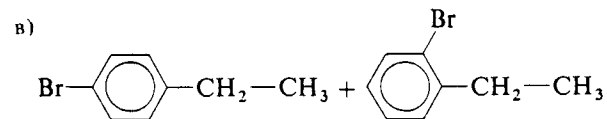
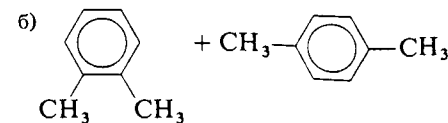
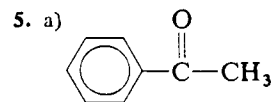
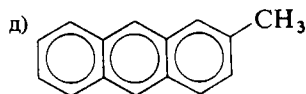
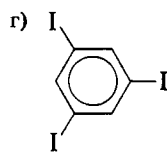
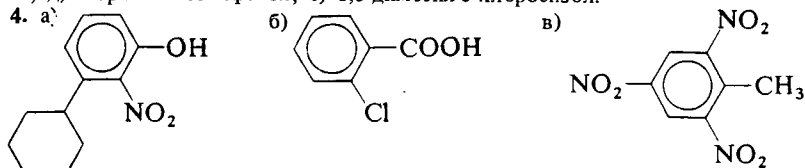
14. Из бромциклогексана и ацетальдегида или из бромэтана и циклогексанона.



18. С помощью разбавленного водного раствора перманганата калия.

Глава 9.

2. а) *o*-Нитроанизол; б) *n*-динитробензол; в) 2-этилнафталин; г) *n*-бромэтилбензол; д) 4-бром-3-метилфенол; е) 1,3-диметил-5-хлорбензол.

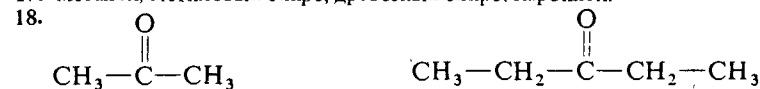


9. *trans*-2-Пентен более стабильное соединение, чем 1-пентен. В гл. 6 уже упоминался тот факт, что более замещенные алкены стабильнее, чем менее замещенные. 2-Пентен является дизамещенным алкеном, а 1-пентен – монозамещенным.

11. На основании только статистических соображений следует ожидать, что *орто*- и *пара*-изомеры будут образовываться в соотношении 2 : 1, поскольку в монозамещенном бензоле имеется два *орто*-положения и лишь одно *пара*-положение. Однако на практике *орто*-изомера образуется меньше из-за отталкивания между двумя близко расположенными заместителями.

15. а) 1 моль; б) 1 моль; в) ни одного; г) 2 моля.

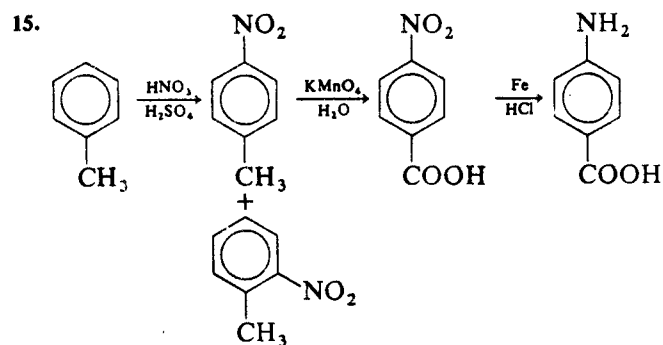
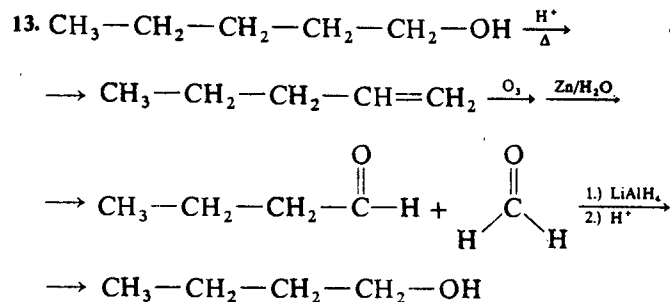
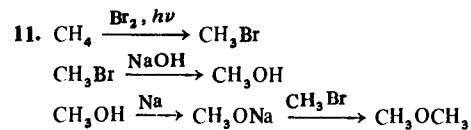
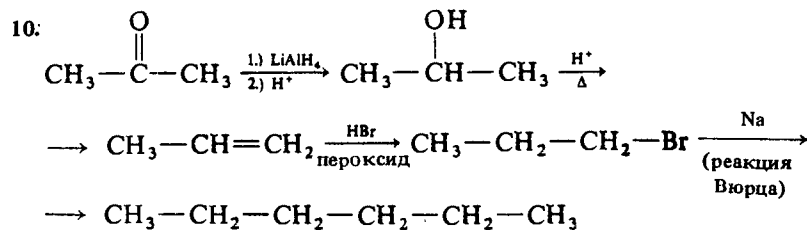
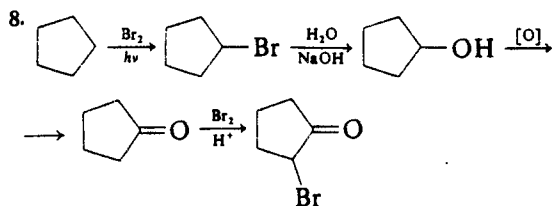
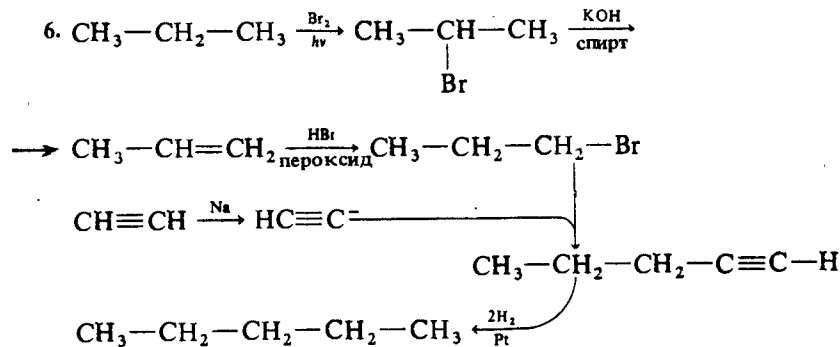
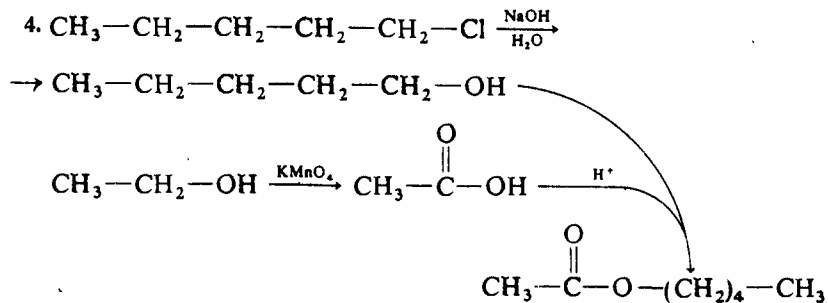
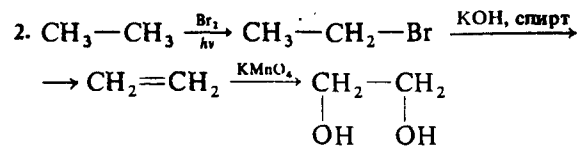
17. Метанол, метиловый спирт, древесный спирт, карбинол.



Ацетон

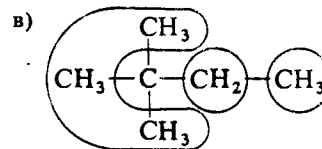
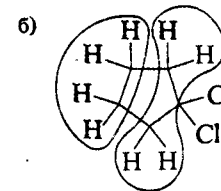
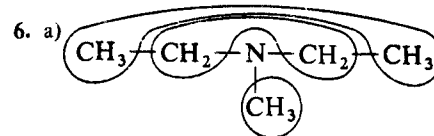
Диэтилкетон

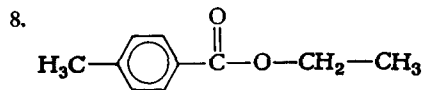
Глава 10.



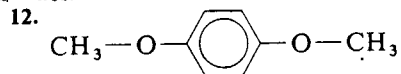
Глава 11

2. а) C-O (имеет меньшую среднюю массу атомов); б) C≡C (имеет меньшую среднюю массу атомов); в) C=C (содержит более прочную связь).

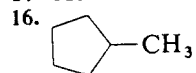




10. а) ИК: Кислота – полоса около 3400 см^{-1} .
Альдегид – полоса около 2700 см^{-1} .
ЯМР: Кислота – широкий сигнал около 12 м. д.
Альдегид – сигнал около 9,5 м. д.
б) ИК: Ароматическое кольцо – полосы около 1900 и 3050 см^{-1} .
Циклогексан – отсутствие полос около 1900 и 3050 см^{-1} .
ЯМР: Ароматическое кольцо – сигнал около 7 м. д.
Циклогексан – сигналы в области 0,9–1,5 м. д.
в) ЯМР: 2,2-Дихлорпропан – синглет около 2,0 м. д.
1,2-Дихлорпропан – три мультиплета.
г) ИК: Первичный спирт – полоса С–О около 1050 см^{-1} .
Третичный спирт – полоса С–О около 1150 см^{-1} .
ЯМР: 1-Бутанол – группа мультиплетов.
2-Метил-2-бутанол – два синглета (9 : 1).
д) ИК: Простой эфир имеет полосу поглощения около 1200 см^{-1} , а хлорид – нет.



14. 313 нм.

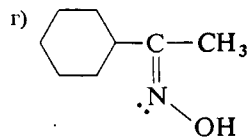


18. а) sp^2 ; б) sp^3 ; в) sp^3 ; г) sp^2 ; д) sp^2 .

20. а)

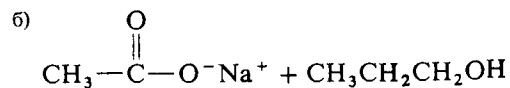
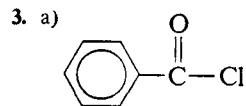
б) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{ONa}$

в) Нет реакции.

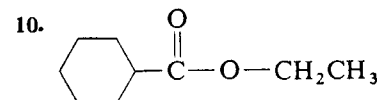
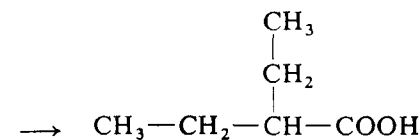
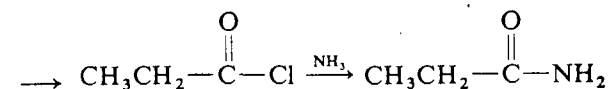
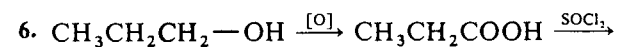
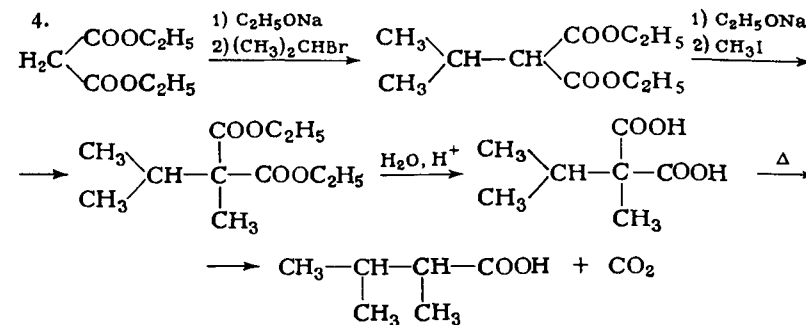
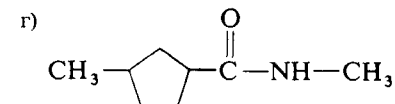


Глава 12

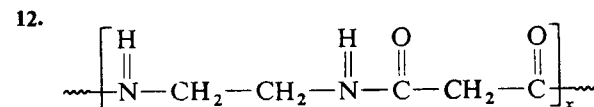
1. ж) Метилловый эфир 2-метилбутановой кислоты; з) N-этилаид пропановой кислоты; и) бутиловый эфир бензойной кислоты; к) *транс*-3-метилциклобутанкарбонвая кислота; л) 3-бромгександиовая кислота; м) метановая (муравьиная) кислота.



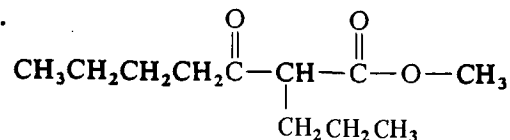
в) $2\text{CH}_3\text{COOH}$



Этиловый эфир циклогексанкарбонвой кислоты



15.



16. Спектр ЯМР состоит из трех синглетов 1,0 (9H, CH₃); 2,5 (2H, CH₂); 12,0 (1H, COOH).

18. а) Кетон дает желтый осадок при обработке раствором 2,4-динитрофенилгидразина. Спирт такого осадка не дает.

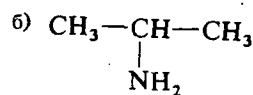
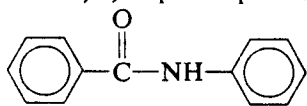
б) При обработке аммиачным раствором оксида серебра осадок дают только алкины с концевой тройной связью (см. гл. 6).

в) Алкен, в отличие от алкана, дает положительную пробу Байера (см. гл. 6).

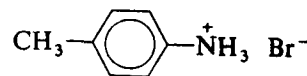
Глава 13

2. а) Изопропиламин; б) дидецилогексиламин; в) триметиламин; г) N,N-дипропил-N-этиламин; д) бромид этиламмония; е) N-метил-N-циклопентиламин; ж) 3-нитроанилин; и) 3-бром-N-пропиланилин.

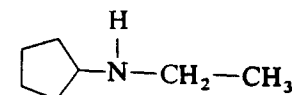
4. а)



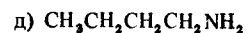
в)



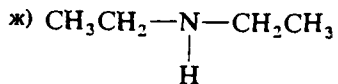
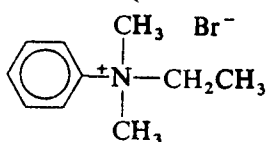
г)



д)

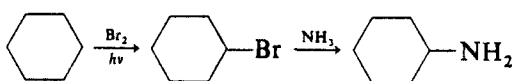


е)



6. Наиболее основен вторичный амин б), наименее основен ароматический амин а).

7. б)



8. а) втор-Бутиламин; б) ди-трет-бутиламин; в) изобутиламин.

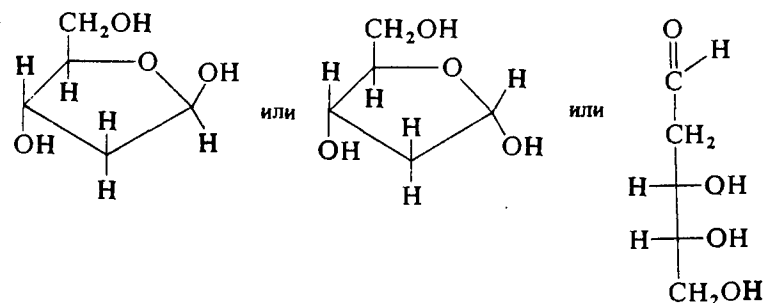
9. Соединения б), г).

11. Хлорфедианол, фенамин, фенкамфамин, конинин, никотин.

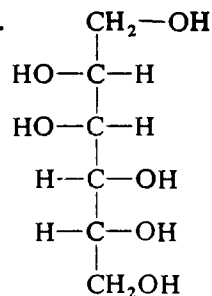
13. Обычно только один энантиомер проявляет биологическую активность.

Глава 14

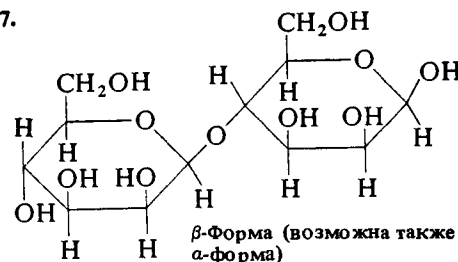
3.



5.



7.

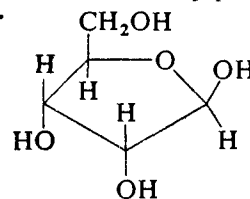


9. По две циклические формы для каждой альдозы, т. е. всего 16.

11. Лактоза: $\beta(1 \rightarrow 4)$. Целлобиоза $\beta(1 \rightarrow 4)$.

12. В β -форме глюкозы гидроксильная группа при аномерном атоме углерода находится в экваториальном положении, а в α -форме — в аксиальном положении. Экваториальная ориентация заместителя предпочтительнее, поскольку при этом отсутствуют дестабилизирующие взаимодействия заместителя с аксиальными атомами водорода. Поэтому β -форма глюкозы стабильнее, чем α -форма.

14.



Глава 15

2. Поскольку $pH > pK_a$ для обеих аминокислот, обе будут находиться в форме анионов и смещаться к аноду. Для первой аминокислоты разность между pH и pK_a больше, поэтому она будет двигаться быстрее.

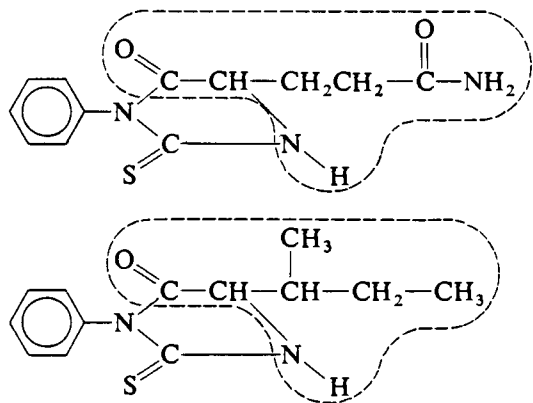
3. Лейцин.

5. Gly-Leu, Leu-Gly, Leu-Leu, Gly-Gly.

7. Глицин, цистеин, фенилаланин, серин.

10. Шестая аминокислота в β -цепи молекулы нормального гемоглобина – глутаминовая кислота. Если место глутаминовой кислоты занимает валин, возникает серповидноклеточная анемия. Валин имеет неполярную группу R, а глутаминовая кислота – полярную. Поэтому замена глутаминовой кислоты на валин приводит к изменению вторичной структуры молекулы гемоглобина.

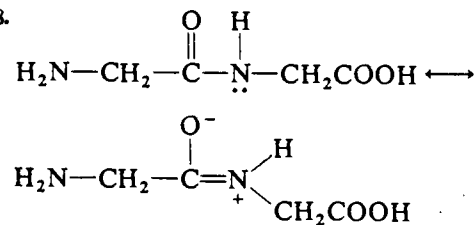
12.



14. Водородные связи, дисульфидные мостики, взаимодействия полярных групп, гидрофильные и гидрофобные взаимодействия.

16. Лизин, гистидин, аргинин. Аспаргин и глутамин не содержат основных функций в группе R, поскольку амиды не являются основаниями.

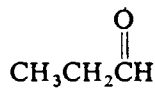
18.



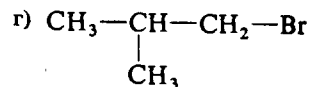
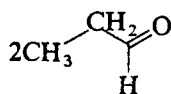
20. а)



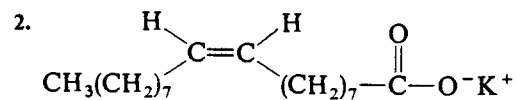
б)



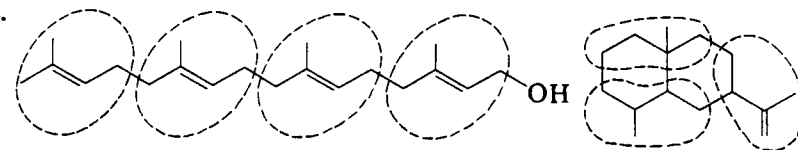
в)



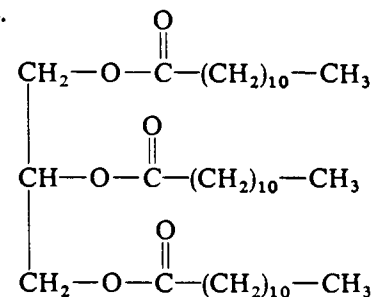
Глава 16



4.

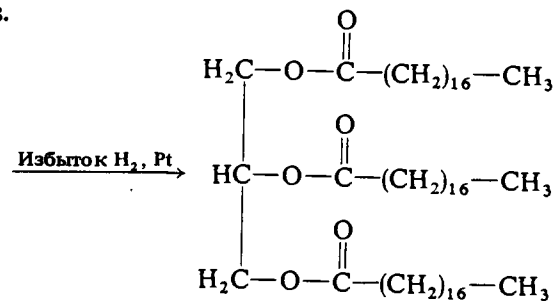


6.



Это вещество относится к группе жиров. При комнатной температуре оно твердое.

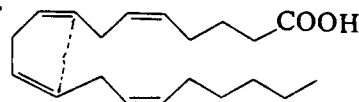
8.



При использовании 4 моль водорода четыре двойные связи прогидрируются, а две сохраняются.

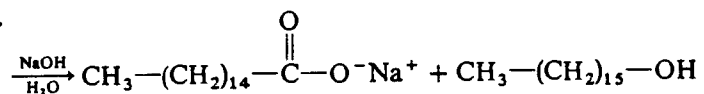
Расположение этих связей в молекулах будет случайным.

10.



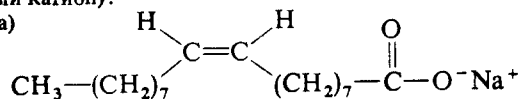
Пунктиром показано образование новой связи C-C при циклизации.

12.

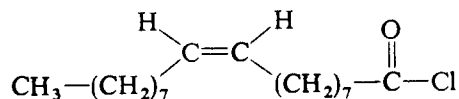


14. Триацилглицерины плохо растворимы в воде и хорошо растворимы в неполярных растворителях, поскольку их молекулы включают протяженные углеводородные фрагменты и относительно маленькие полярные группы. Лецитин растворим в воде гораздо лучше, чем большинство липидов, поскольку в его молекуле имеется ионный фрагмент (анион остатка фосфорной кислоты и четвертичный аммониевый катион).

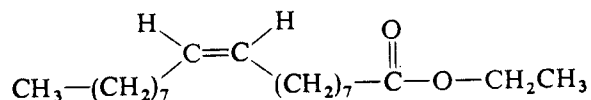
16. а)



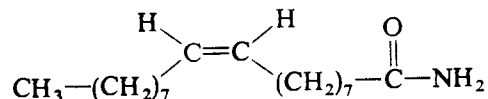
б)



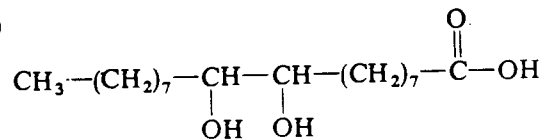
в)



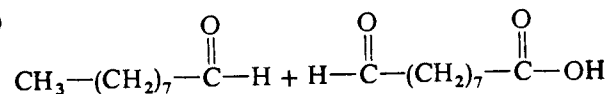
г)



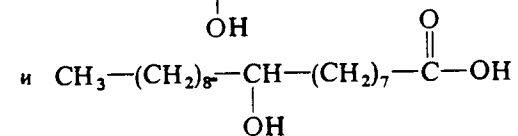
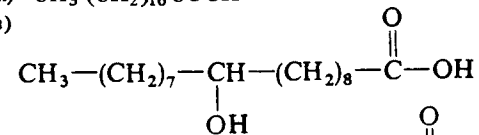
д)



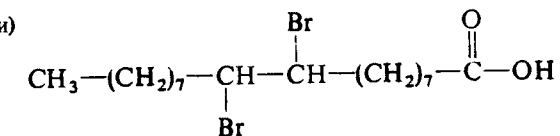
е)

ж) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$

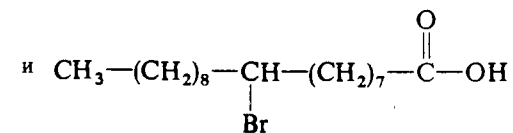
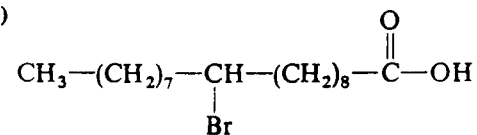
з)



и)



к)

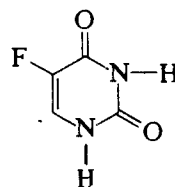


Глава 17

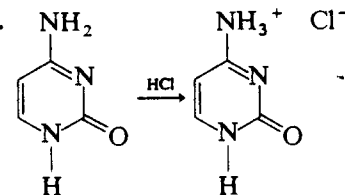
2. Водородная связь.

4. Молекулы этих веществ содержат атомы азота, способные выступать донорами неподеленной электронной пары и образовывать связь с протоном.

5.



7.

9. 3050 cm^{-1} (C-H), 1690 cm^{-1} (C=O), 3400 cm^{-1} (N-H).

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	5	Глава 5. ОРГАНИЧЕСКИЕ ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ	124
Глава 1. КЛЮЧЕВЫЕ ПОНЯТИЯ ХИМИИ	7	Получение галогеналканов	125
Атомная теория	9	Реакции галогеналканов	130
Периодическая система	11	Практически важные галогеналканы	142
Химическая связь	14	<i>Прикладная органическая химия</i> : Органические пестициды	146
Формулы Льюиса	20	Глава 6. НЕНАСЫЩЕННЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ	150
Формальный заряд	24	Кратные связи	150
Резонанс	25	Номенклатура алкенов	152
Геометрия молекул	26	Получение алкенов	155
Гибридизация	28	Основные реакции алкенов	158
Химические формулы	33	Полимеры	164
Советы изучающему органическую химию	35	Номенклатура алкинов	170
Глава 2. ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ	41	Получение алкинов	171
Разделы химии	42	Реакции алкинов	172
Синтетическая органическая химия	42	Написание органических реакций	174
Полезные органические вещества	46	Глава 7. СПИРТЫ И ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ	181
Классификация органических соединений. Функциональные группы	46	Физические свойства спиртов и простых эфиров	182
Изомерия	55	Номенклатура спиртов	183
<i>Прикладная органическая химия</i> : Химический синтез и медицинские исследования	64	Некоторые важные вещества, содержащие спиртовую группу	185
Глава 3. АЛКАНЫ	67	Этиловый спирт. Производство спиртных напитков	186
Номенклатура алканов и замещенных алканов	68	Получение спиртов	188
Физические свойства алканов	80	Реакции спиртов	193
Строение алканов	81	Простые эфиры	199
Получение алканов	85	<i>Прикладная органическая химия</i> : Вещества, обладающие аллелохимическим действием. Феромоны	207
Реакции алканов	89	Глава 8. АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ	211
Химия нефти	95	Номенклатура альдегидов и кетонов	212
Советы изучающему органическую химию. Изучение реакций	97	Получение альдегидов и кетонов	216
Глава 4. СТЕРЕОХИМИЯ И ОПТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ	103	Реакции альдегидов и кетонов	219
Хиральность и оптическая активность	103	Глава 9. АРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ	235
Способы изображения энантиомеров	107	Структурные формулы ароматических веществ	236
Обозначение абсолютной конфигурации	108	Номенклатура ароматических соединений	236
Названия хиральных молекул	116	Применение ароматических соединений в промышленности и быту	239
Изображение молекул с противоположной конфигурацией	116	Ароматичность	239
<i>D, L</i> -Номенклатура энантиомеров	117	Получение алкилбензолов	243
Терминология, применяемая в стереохимии	117	Реакции бензола и его производных	243
Значение оптически активных веществ	120	Ароматическое электрофильное замещение	246
		Фенолы	257
		<i>Прикладная органическая химия</i> : Канцерогенные ароматические соединения	263

Глава 10. ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ	266
Классификация органических реакций	266
Стратегия решения синтетических проблем	269
Глава 11. МОЛЕКУЛЯРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ	276
Введение в спектроскопию	276
Инфракрасная спектроскопия	279
Спектроскопия ядерного магнитного резонанса	288
Ультрафиолетовая спектроскопия	301
Масс-спектрометрия	302
Определение структуры органического соединения	303
<i>Прикладная органическая химия</i> : Определение содержания алкоголя в крови	308
Глава 12. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ	310
Карбоновые кислоты	311
Получение карбоновых кислот	316
Ангидриды карбоновых кислот	320
Галогенангидриды карбоновых кислот	320
Сложные эфиры	321
Соли	325
Амиды	326
Гидролиз производных карбоновых кислот	327
Синтетические волокна	329
Моющие средства	330
<i>Прикладная органическая химия</i> : Свойства волокон	338
Глава 13. АМИНЫ	341
Номенклатура аминов	341
Биологически активные амины	342
Основность аминов	344
Получение аминов	345
Реакции аминов	348
<i>Прикладная органическая химия</i> : Полимеры, подвергающиеся биологической деструкции	354
Глава 14. УГЛЕВОДЫ	355
Биохимия. Краткий обзор	356
Моносахариды	359
Реакции моносахаридов	363
Синтезы сахаров	365
Дисахариды	368
Полисахариды	370
<i>Прикладная органическая химия</i> : Пищевые свойства углеводов	373

Глава 15. АМИНОКИСЛОТЫ И БЕЛКИ	378
Аминокислоты	378
Кислотно-основные свойства аминокислот	381
Анализ аминокислот	383
Строение белков	388
Установление первичной структуры белков	395
Ферменты	398
Глава 16. ЛИПИДЫ	403
Триацилглицерины	404
Жирные кислоты	406
Названия триацилглицеринов	407
Реакции триацилглицеринов	407
Липиды, отличные от триацилглицеринов	409
<i>Прикладная органическая химия</i> : Пищевые свойства липидов	414
Глава 17. НУКЛЕИНОВЫЕ КИСЛОТЫ	420
Дезоксирибонуклеиновые кислоты	420
Рибонуклеиновые кислоты	422
Нуклеотиды	423
Двойная спираль ДНК	424
Вторичная структура и функции РНК	425
<i>Приложение 1. Типы органических реакций</i>	429
<i>Приложение 2. Механизмы некоторых реакций</i>	433
<i>Приложение 3. Некоторые важные органические вещества</i>	436
Ответы на вопросы, отмеченные звездочкой	440

Учебное пособие

Вайзман Ф. Л.

**ОСНОВЫ
ОРГАНИЧЕСКОЙ
ХИМИИ**

Редакторы *Л. Н. Захаров, А. Е. Пинчук*
Технические редакторы *З. Е. Маркова, О. А. Морозова*
Корректоры *М. З. Басина, Л. А. Яшина*
Операторы *И. Б. Каспарова, О. А. Морозова*

Издание подготовлено к печати
с использованием наборно-печатающей техники
в Санкт-Петербургском отделении издательства „Химия”

ИБ № 2746

ЛР № 010172 от 17 января 1992 г.

Подписано в печать 20.03.95. Формат бумаги 60 × 90¹/₁₆.
Бумага офсетная. Печать офсетная. Усл. печ. л. 29,0.
Уч.-изд. л. 29,99. Тираж 5 000 экз. Зак. № 899. С. 26.

Санкт-Петербургское отделение издательства „Химия”
Комитета РФ по печати
191186, Санкт-Петербург, Невский пр., 28

**Тел. коммерческой группы для оптовых покупателей
312-10-63**

Типография имени Володарского Лениздата
191023, Санкт-Петербург, Фонтанка, 57