24.2
Н55

А.Н. НЕСМЕЯНОВ, Н.А. НЕСМЕЯНОВ

НАЧАЛА ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

I

НАЧАЛА ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

В ДВУХ КНИГАХ

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ»

А. Н. НЕСМЕЯНОВ, Н. А. НЕСМЕЯНОВ

24
Н-55

НАЧАЛА ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

КНИГА ПЕРВАЯ

17846

01

АБОНЕМЕНТ

БИБЛИОТЕКА № 4
Инв. №
г. Самарканд

МОСКВА 1969

УДК 547 (075.8)
Н 55

Несмеянов А. Н., Несмеянов Н. А.
Начала органической химии

Руководство предназначено для первоначального систематического изучения органической химии. Его объем несколько шире программы химических специальностей университетов. Первая часть руководства построена по «классической схеме»; вторая часть, скорее, предназначена для внимательного прочтения, чем для глубокого изучения. В книгу I вошли разделы первой части — введение, алифатический ряд и алициклы, в книгу II — ароматический ряд, гетероциклы и вся вторая часть. Элементарные сведения по тем разделам, которые во второй части развиты в целые главы, имеются и в первой части книги, в которую включены также сведения о методах физического исследования и понятия о химической связи.

Материал изложен в порядке нарастающей трудности, вначале достаточно просто и подробно, затем все более лаконично.

«Начала органической химии» могут служить как для самостоятельного знакомства с предметом, так и для изучения его в университетах и химических вузах. Книга будет несомненно интересна и для аспирантов, преподавателей, молодых ученых и инженеров, работающих в области органической химии.

2-5-3
БЗ-34-69-32

ПРЕДИСЛОВИЕ

Данный курс органической химии предназначен для химических факультетов университетов и химических втузов. Он основан на лекциях, которые один из нас читает для студентов-химиков Московского университета, и включает элементы материала теоретических основ органической химии — лекционного курса, который в МГУ читают акад. О. А. Реутов и второй из авторов этой книги. Этим определяется порядок изложения материала, более близкий к привычному классическому, чем к принятому во многих новых курсах — Неницеску, Робертса и Касерио, Крама и Хэммонда и др. Этот привычный порядок — введение (с элементами истории органической химии и развития основных понятий, с методами индивидуализации, анализа, определения молекулярной формулы, теорией строения), затем систематическое изложение материала в последовательности: алифатический ряд, алициклы, ароматический ряд, гетероциклы. Все это составляет первую, бо́льшую по объему, часть книги.

Теоретические разделы — элементы учения о химической реакции, учение о химической связи, классическая стереохимия и динамическая стереохимия, конформация — вкраплены отдельными разделами в те места курса, где они необходимы и где уже накопился материал для усвоения этих разделов.

Также мы поступили и с физическими методами исследования органических веществ.

Такой порядок, по нашему убеждению и опыту, позволяет осуществить менее крутой подъем на высоты органической химии.

Все изложенное составляет часть I курса, которую мы рассматриваем как обязательную для усвоения. Часть II, почти вдвое меньшая по объему, чем первая, и потому помещенная в одну книгу с ароматическим рядом, написана гораздо более концентрированно и труднее для учащегося. Она состоит из отдельных разделов, частично обобщающих и развивающих понятия, связанные с механизмом реакций, которые в более элементарном виде были вкраплены в материал части I. Это —

разделы, посвященные карбанионам, свободным радикалам, карбенам, карбкатионам, перегруппировкам, элиминации, переходному состоянию. Кроме того, в часть II вошли более сложные разделы систематической органической химии, такие, как элементоорганические соединения, небензоидная ароматика, изопреноиды, включая терпены и стероиды, алкалоиды, белки, ферменты, нуклеиновые кислоты. Самое первоначальное понятие о металлоорганических соединениях, изопреноидах, алкалоидах, белках имеется и в части I курса.

Мы считаем, что все это — материал, обязательный для внимательного прочтения и получения общего представления, но не обязательный для усвоения студентом-химиком. Опыт показывает, что основательное усвоение этих разделов систематической органической химии все равно не достигается в общем курсе. Специализирующиеся по органической химии смогут глубже усвоить этот материал уже на старших курсах.

Таким образом, объем обязательной части курса не так велик, тем более что мы не боялись в нем некоторых повторений (на новой расширенной основе), облегчающих труд студента.

Оба автора участвовали в написании всех главных разделов и обеих частей книги. Наша работа вряд ли могла бы быть выполнена, если бы не широкая помощь товарищей, которым мы приносим глубокую благодарность за их немалый труд. Он выразился в том, что проф. Д. А. Бочвар написал главу, посвященную современной теории химической связи, проф. А. И. Китайгородский — главу о дифракционных методах структурного анализа, акад. М. И. Кабачник, чл.-корр. Н. К. Кочетков, акад. В. А. Энгельгардт, акад. А. Е. Браунштейн, проф. М. М. Ботвинник, доц. З. А. Шабарова, заведующие лабораториями ИНЭОС т. В. Т. Алексанян и Э. И. Федин прочли отдельные разделы книги, внесли ряд ценных исправлений и сделали много критических замечаний, принятых во внимание авторами при дальнейшей работе.

Акад. М. М. Шемякин, проф. Н. С. Вульфсон, чл.-корр. Н. К. Кочетков, доценты Ю. А. Арбузов, Ю. А. Устынюк снабдили нас данными, вошедшими в книгу. Принося нашу горячую благодарность, мы никоим образом не хотим сделать всех товарищей, вложивших тот или иной вклад в нашу книгу, в какой-либо мере ответственными за нее в целом, тем более что сознаем, как много недостатков и недоделок содержит наша книга несмотря на немалый труд, на нее потраченный.

Стоило ли предпринимать издание этого курса, после появления прекрасных книг Робертса и Касерио, Крама, Ницеску, переведенных и изданных у нас? Ответ на это состоит, прежде всего, в том, что наша книга пишется уже более шести лет и, следовательно, начата задолго до появления у нас этих переводных книг. Во-вторых, каждая из этих книг по ряду причин мало приспособлена для нашего студента, прежде всего по объему. Великолепная монография Ницеску слишком обширна. Книга Крама не содержит всего необходимого в соот-

ветствии с нашими программами материала и в то же время в известной мере трудна. Учебник Робертса и Касерио в этом отношении ближе к нашим требованиям и прельщает систематическим и глубоким использованием физических методов исследования органического вещества. Однако обе последние книги написаны внеисторично, что представляется нам крупным недостатком учебника, и авторы их мало знакомят читателя (если вообще знакомят) с весьма значительным вкладом русских химиков в органическую химию.

За неоценимую помощь в технической работе над рукописью наша горячая благодарность М. А. Виноградовой, Э. И. Кан и В. А. Венцковской.

АВТОРЫ

КНИГА 1

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

Введение
Ациклические соединения
  Предельные соединения
  Непредельные соединения
  Гетерофункциональные соединения
Алициклические соединения
  Алициклические углеводороды и их производные

КНИГА 2

Ароматические соединения
  Бензол и его производные
  Многоядерные ароматические соединения
Гетероциклические соединения

ЧАСТЬ ВТОРАЯ

Элементоорганические соединения
Небензоидные ароматические системы
Карбанионы
Свободные радикалы
Карбены
Карбониевые ионы (карбкатионы)
Механизмы химических реакций
Реакции элиминации
Перегруппировки
Изопреноиды
Алкалоиды гетероциклического ряда
Белки (протеины)
Нуклеотиды и полинуклеотиды. Синтез белка в организме
Ферменты

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

ВВЕДЕНИЕ

ПРЕДМЕТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ. ИСТОРИЧЕСКИЙ ОБЗОР

Основным объектом изучения химии являются химические индивидуумы — химические соединения и их превращения. Обособившаяся ветвь химической науки — органическая химия изучает соединения углерода с другими элементами. Особенно большое число соединений углерод образует с элементами *органогенами* — H, O, N, S, P, галоидами. Эти соединения шире распространены в природе и бóльшее число их изучено и получено искусственно — синтезом.

Некоторые органические соединения в более или менее чистом состоянии известны человеку с незапамятных времен (уксус — водный раствор уксусной кислоты, многие органические красители). Ряд органических соединений, как, например, мочевина, этиловый эфир («серный эфир»), были получены еще алхимиками. Очень многие вещества, особенно органические кислоты (щавелевая, лимонная, молочная и др.) и органические основания (алкалоиды), были выделены из растений и объектов животного происхождения во второй половине XVIII века и первых годах XIX века. Это время и следует считать началом научной органической химии, соответствовавшей двум последним ветвям тогдашней химии, разделявшейся на минеральную химию, химию растений и животных (название «органическая химия» возникло позднее).

В XVIII веке и в первой четверти XIX века господствовало убеждение, что химия живой природы принципиально отлична от химии мертвой природы (минеральной химии) и что организмы строят свои вещества с участием особой жизненной силы (*виталистические воззрения*), без которой искусственно, в колбе, их создать нельзя. Поскольку с начала XIX века стало обнаруживаться все больше веществ, общих для мира животных и мира растений (начиная от кислот, таких, как щавелевая и муравьиная, кончая жирами и белками), грани между химией растений и животных постепенно стирались. Когда стало ясно, что химия растений и химия животных должны быть слиты, образовавшуюся ветвь химической науки стали называть *органической химией*. Этим слиянием мы обязаны замечательному шведскому химику Берцелиусу (1779—1848). Вслед за Лавуазье он широко использовал в своих исследованиях количественный анализ, открыл ряд новых элементов, установил атомные веса многих элементов, обнаружил явление изомерии и создал дуалистическую электрохимическую теорию.

К органической химии были отнесены не только вещества, непосредственно выделяемые из объектов растительного или животного происхождения (которые, по убеждению того времени, нельзя было получить синтезом), но и продукты их химического преобразования. В 1824 г. немецкий химик Велер гидролизом дицианa, считавшегося представителем минеральной химии, получил щавелевую кислоту, относившуюся к органическим веществам. Критической датой считается, однако, 1828 г., когда тот же Велер осуществил превращение «неорганического» циановокислого аммония в хорошо известное органическое вещество — мочевину:

$$NH_4CNO \longrightarrow NH_2{-}CO{-}NH_2$$

Именно это открытие проломило брешь в стене предубеждений, разделявших органическую и минеральную химию, и убедило химиков, что и органические вещества могут быть получены искусственно, без участия гипотетической жизненной силы. Насколько прочно все же держалось это предубеждение, следует из высказывания французского химика Жерара, установившего некоторые основные понятия органической химии, например понятие гомологии, и являющегося одним из авторов закона Авогадро — Жерара. Жерар в 1842 г., когда многие простые органические соединения были уже получены искусственным путем, высказал мнение, что синтез столь сложного вещества, как сахар, никогда не сможет быть осуществлен. Это скептическое предсказание было опровергнуто в 1861 г., когда А. М. Бутлеров впервые получил синтетически сахаристые вещества (из формалина). Наряду с этим быстро росло число синтезированных углеродсодержащих веществ, не встречающихся в природе. Так, в 1825 г. Фарадей получил бензол, еще ранее стали известны этилен, бромистый этилен, а также ряд производных бензола. В 1842 г. Зинин из нитробензола получил анилин, а в 50-х годах того же столетия из анилина были синтезированы первые «анилиновые красители» — мовеин Перкина и фуксин.

Уже в 30-х годах прошлого века стало ясно, что для органической химии нужно искать иное определение, чем химия веществ органического происхождения. Тогда Гмелиным было дано определение органической химии как химии соединений углерода, принятое и в настоящее время.

При таком определении органической химии возникает, однако, вопрос, почему же из всей сотни известных элементов именно углерод имеет такое преимущественное положение? Что это особое положение закономерно, ясно из сопоставления некоторых фактов из областей органической и неорганической химии. Прежде всего число известных в настоящее время соединений углерода примерно в 10—20 раз больше числа соединений всех остальных элементов, образованных не углеродом. Но даже 1—2 миллиона изученных в настоящее время органических соединений никак не исчерпывают безграничных возможностей конструирования органических молекул.

В органической химии чрезвычайно важное значение имеет открытое Берцелиусом явление *изомерии*, общее для всей химии, но широчайшим образом распространенное именно в органической химии. Явление это состоит в том, что может существовать несколько (а в органической химии — много) отличных друг от друга веществ, имеющих один и тот же состав и один и тот же молекулярный вес, но различающихся построением молекулы из одного и того же набора атомов. Среди простых соеди-

нений неорганической химии привести случай изомерии не так легко (изомерами, например, являются кислый сернокислый аммоний NH_4HSO_4 и бисульфит гидроксиламина NH_3OHSO_2H). Но в органической химии, даже в веществах простейшего состава, образованных только из углерода и водорода, явление изомерии приводит к существованию огромного числа различных химических индивидуумов. Достаточно указать, что составу $C_{20}H_{42}$ должно соответствовать 366 319 разных химических индивидуумов — углеводородов, изомерных друг другу, а составу $C_{30}H_{62}$ — 4 111 846 768 разных веществ, что в тысячи раз превышает число известных органических соединений.

Вторым фактором, обеспечивающим огромное число органических соединений, служит установленное Жераром явление *гомологии*. Оно состоит в существовании химически сходных между собой рядов веществ, состав последовательных членов которых разнится друг от друга на группу CH_2 — *гомологическую разность*.

Третий фактор — это существование *изологических рядов* соединений, т. е. рядов веществ, построенных из того же числа углеродных атомов, но отличающихся по составу таким образом, что каждый следующий член содержит на два атома водорода меньше, чем предыдущий (например, этан C_2H_6, этилен C_2H_4, ацетилен C_2H_2). Даже для углеводородов, простейших по составу органических соединений, благодаря этим факторам имеются строго систематизированные ряды, образующие в принципе безграничное множество веществ.

Добавим к этому, что все кислородные, азотсодержащие и другие органические соединения могут рассматриваться как вещества, родственные каждому определенному углеводороду. Можно представить себе, что они происходят из соответствующего углеводорода путем замещения одного или нескольких его водородных атомов на группировки, содержащие атомы кислорода, азота и т. д. Это обстоятельство позволило Шорлеммеру дать определение органической химии как химии углеводородов и их производных.

Если в неорганической химии явление изомерии встречается крайне редко, то гомология и изология ей вовсе не присущи. Какова же причина такого различия? Для того чтобы лучше понять эту причину, полезно вкратце рассмотреть, как она постепенно выявлялась в истории науки.

В 90-х годах XVIII века Лавуазье вскрыл важную роль незадолго перед тем открытого кислорода. Рассматривая вещества, содержащие кислород (окислы), он обозначал остальную часть окисла как основание или радикал. Окислы делились на основные и кислотные, образующие при взаимодействии соли. Берцелиус, принимая во внимание установленную в то время связь между химическими и электрическими явлениями (открытие вольтова столба, генерировавшего электричество за счет химической реакции; использование Дэви этого химического источника тока для разложения солей), развил ставшую знаменитой *электрохимическую теорию* химического сродства (дуалистическая теория). По Берцелиусу, атом элемента соединяется с кислородом вследствие того, что он электроположителен, а кислород электроотрицателен; при соединении заряды нейтрализуются. Однако эта нейтрализация не полная: вследствие бо́льшей заряженности металла по сравнению с кислородом в основных окислах остается общий итоговый положительный заряд, а в кислых окислах —

отрицательный. Поэтому основные и кислотные окислы соединяются между собой, образуя соли. Таким образом, «сернокислый натрий состоит не из серы, кислорода и натрия, но из серной кислоты и едкого натра, каждый из которых в свою очередь может быть разложен на электроположительную и электроотрицательную часть» (Берцелиус). В грубой форме дуалистическая теория предвосхищала ионную теорию другого шведского ученого — Аррениуса (1887 г.).

Берцелиус считал, что его теория приложима и к органической химии, с той разницей, что в органических соединениях радикалы в окислах сложные, например углеводородные (а не элементы).

Общее признание такой точки зрения было поколеблено, когда французский химик Дюма открыл реакцию *металепсии*. При действии хлора на органические соединения хлор вступает в вещество так, что на каждый вступивший эквивалент хлора из вещества удаляется один эквивалент водорода в виде хлористого водорода. При этом химический характер соединения существенно не изменяется, например при хлорировании уксусной кислоты последовательно получаются монохлоруксусная, дихлоруксусная и трихлоруксусная кислоты — такие же одноосновные кислоты, как и уксусная. Это дало право Лорану утверждать (1835 г.), что хлор, входя в результате реакции металепсии в вещество, занимает то место, которое занимал водород. Тем самым начинала осознаваться определяющая роль расположения атомов в молекуле: важно не качество атомов в молекуле, а тип соединения.

Такова была старая *теория типов* Лорана. Противоречие с теорией Берцелиуса, столь удовлетворявшей фактам неорганической химии (химии кислот, оснований и солей, т. е. химии электролитов), было разительным: хлор — «отрицательно заряженный элемент» — входил на место положительно заряженного водорода, и молекула не только сохранялась, но и не изменялся ее химический характер. Далее выяснилось, что хлор не является исключением. Оказалось возможным заменять водород (прямо или обходным путем) на другие электроотрицательные элементы — галоиды, кислород, серу и т. д., и электрохимическая дуалистическая теория Берцелиуса рухнула. Преобладающей стала «унитарная» точка зрения. Еще раньше радикалы постепенно стали рассматривать как неизменные составные части органических веществ (подобные элементам в неорганических соединениях), которые переходят в реакциях из одного соединения в другое. Многие исследования, особенно немецкой школы (Велер, Либих), вдохновленные открытием серии новых элементов, направлялись идеей отыскания новых радикалов. Такими неизменными, переходящими из соединения в соединение радикалами оказывались во многих случаях кислородсодержащие образования, например радикал бензоил C_6H_5CO или C_7H_5O (фигурировавший в бензойной кислоте C_6H_5COOH, хлористом бензоиле C_6H_5COCl, бензальдегиде C_6H_5COH и т. д.) и радикал ацетил CH_3CO или C_2H_3O. Берцелиус оспаривал включение кислорода в радикал, считая это бессмыслицей и с позиции существовавшего тогда понятия о радикале как части вещества, соединенной с кислородом (Лавуазье), и с позиций электрохимической теории. Он предлагал, например, считать радикалом бензойной кислоты остаток C_7H_5, а радикалом уксусной кислоты C_2H_3. Однако более правильным оказалось определение радикала как неизменной в реакциях части соединения, данное немецкой школой химиков. Кислород переходил из соединения в соединение вместе с остальной

ной частью радикала, очевидно составляя с ней одно целое. Вместе с тем в нахождении кислорода, а также хлора и др. в радикале (на месте водорода!) были заложены зерна унитарной теории.

Многочисленные попытки выделить радикалы в свободном состоянии оказывались неудачными или приводили к ошибочным результатам. Так, до установления закона Авогадро — Жерара этан, выделенный по реакции Вюрца

$$2CH_3Br + 2Na \longrightarrow CH_3{-}CH_3 + 2NaBr$$

считался сначала радикалом — метилом CH_3 и лишь последующее определение молекулярного веса показало его удвоенную величину. Кроме того, все очевиднее становилось, что неизменных радикалов не существует и что в одних реакциях радикалы переходят во вновь образующиеся молекулы целиком, а в других подвергаются изменениям. Понятие радикал было вытеснено понятием остатка (Жерар), т. е. части молекулы, которая сохранилась в данной реакции, но может быть иной в других реакциях.

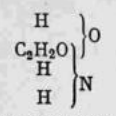
Попытки найти что-то общее в природе органических молекул заставили отказаться от безуспешных поисков неизменяемой части молекулы и перейти к наблюдениям за ее наиболее изменяемой частью, которую мы теперь называем функциональной группой. Эти наблюдения привели к новой *унитарной теории типов* Жерара, являвшейся развитием старой теории типов Лорана. В спиртах и кислотах Жерар увидел аналоги воды, в хлорпроизводных углеводородов — аналоги хлористого водорода, во вновь открытых Вюрцем аминах — аналоги аммиака. Таким образом были установлены типы H_2O, HCl, H_3N, H_2. Введение в эти неорганические типические молекулы на место водорода органических остатков (прежних радикалов) с их гомологическим и изологическим разнообразием и создавало разнообразие органических соединений, которые стали располагать в следующие ряды:

$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O$
вода	метиловый спирт	этиловый спирт	уксусная кислота
$\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}CH_3\\Cl\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\Cl\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Cl\end{matrix}\right\}$
хлористый водород	хлористый метил	хлористый этил	хлористый ацетил
$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}$
водород и т. д.	метан	этан	ацетальдегид

Друг по отношению к другу такие ряды называются *гетерологическими*.

Вильямсон в 1851 г. ввел понятие о так называемых многоатомных радикалах, т. е. о радикалах, способных заместить в «типе» два и более атомов водорода. Тем самым стало возможным относить вещества сразу

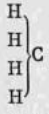
к двум и более типам, например аминоуксусная кислота может быть отнесена к типам воды и аммиака:



аминоуксусная кислота

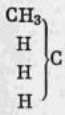
Такие вещества мы теперь называем гетерофункциональными соединениями.

Важный шаг был сделан немецким химиком Кекуле, который прибавил к уже известным типам новый тип метана.



метан

Кекуле систематически использовал в органической химии органогенов введенное английским ученым Франкландом понятие валентности (сам термин введен А. В. Гофманом), установленное им путем исследования состава и молекулярного веса летучих металлоорганических соединений. В 1857 г. Кекуле распространил понятие валентности и на сам углерод. Признание четырехвалентности углерода вскоре привело Кекуле к необходимости принять связь углеродных атомов между собой. Например, формула этана записывалась следующим образом:

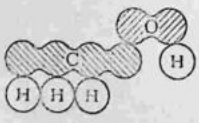


этан

Углерод оказался способным образовывать и длинные цепи атомов, включающие десятки и, как мы теперь знаем, сотни и тысячи атомов углерода.

Чтобы соблюсти постоянство валентности углерода и кислорода, оказалось необходимым также принять существование двойной связи в таких соединениях, как этилен (связь C=C), альдегиды и кетоны (связь C=O).

Формулы Кекуле выглядели так:

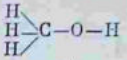


метиловый спирт

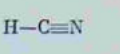


синильная кислота

Рано умерший шотландский химик Купер предложил современное изображение формул, в которых знак элемента снабжался числом черточек, равным его валентности. Формулы Купера имели уже такой вид:



метиловый спирт



синильная кислота

Однако и Кекуле и Куперу еще чужда была идея неразрывной связи химических (и физических) свойств молекулы с ее строением, выраженным формулой, идея единственности этого строения. Кекуле допускал описание одного и того же соединения посредством нескольких разных формул, в зависимости от того, какую совокупность реакций данного вещества хотели выразить формулой. По существу это были так называемые *реакционные формулы*. Установление теории строения (и самый термин строение, или структура) принадлежит А. М. Бутлерову и относится к 1861 г.

Химическим строением Бутлеров назвал последовательность связи атомов в молекуле. Он указал, каким путем на основании изучения химических реакций данного вещества можно установить его структуру и написать структурную формулу, которая для каждого химического индивидуума является единственной адэкватной. В соответствии с этой формулой можно и синтезировать данное соединение. Свойства определенного атома в соединении прежде всего зависят от того, с каким атомом он связан. Так, свойства водорода, связанного с кислородом, иные, чем водорода, связанного с углеродом, и, зная эти свойства, можно установить, с каким атомом связан интересующий нас атом. Например, атом водорода, связанный с кислородом, как в спиртах, способен замещаться на натрий при действии металла (так же как водород в воде — неорганическом прототипе с тем же характером связи), а водород, связанный с углеродом, обычно инертен по отношению к натрию. На свойства данного атома влияют и другие его соседи, непосредственно с ним не связанные. Хотя это влияние более слабое, но оно также должно быть учтено при установлении химического строения.

17846

Теория строения включила и растворила в себе теорию радикалов, поскольку любая часть молекулы, переходящая в реакции из одной молекулы в другую, являлась радикалом (остатком), но уже не обладающим прерогативой неизменности. Она вобрала в себя и теорию типов, ибо присутствующие в молекуле неорганические или содержащие углерод группы, ведущие свое начало от воды (гидроксил OH), аммиака (аминогруппа NH_2), угольной кислоты (карбоксил $-C\begin{matrix}=O\\-OH\end{matrix}$) и т. д., в первую очередь определяли химическое поведение (функцию) молекулы и делали это поведение сходным с поведением прототипа. При этом уже снимался вопрос о том, замещает ли, например, в метиловом спирте CH_3OH метильный радикал место атома водорода в воде или гидроксильная группа замещает место водорода в метане CH_4.

Следует отметить, что установление структуры вещества химическим путем осуществляют каждый раз индивидуально, и этому вопросу посвящена значительная часть курса органической химии. Для установления структуры необходимо быть предварительно уверенным в том, что выделено индивидуальное вещество, знать его количественный элементар-

БИБЛИОТЕКА № Инв. №

ный состав и молекулярный вес. Если известен состав и молекулярный вес, то, как это будет показано ниже, можно вывести *молекулярную формулу* соединения, т. е. формулу, выражающую число атомов каждого элемента в молекуле. Как конкретно химическим путем решается вопрос о строении соединения, можно предварительно показать на нескольких простых примерах. Пусть нам даны два индивидуальных вещества: газ с т. кип. —24° С и жидкость с т. кип. 78° С, обладающие одной и той же молекулярной формулой C_2H_6O, т. е. являющиеся изомерами. Как установить последовательность связей атомов в их молекулах, т. е. вывести структурные формулы? Необходимо изучить реакции обоих веществ.

Жидкое вещество с натрием реагирует по типу воды, выделяя один атом водорода на один атом натрия, причем натрий занимает место ушедшего водорода:

$$2C_2H_6O + 2Na \longrightarrow H_2 + 2C_2H_5ONa$$

В полученное твердое натриевое производное уже не удается ввести второй атом натрия. Это доказывает, что один из атомов водорода находился в иной форме связи, чем остальные, и группировка атомов, в которую он входил, принадлежала к типу воды. Таким образом, мы легко приходим к выводу, что жидкое вещество содержало гидроксильную группу и, выделяя ее, можно формулу соединения написать так: C_2H_5OH. Подтверждением этого вывода служит то, что при действии на исходное жидкое вещество трехбромистого фосфора гидроксильная группа уходит из молекулы как целое, переходя к атому фосфора и заменяясь на бром:

$$3C_2H_5OH + PBr_3 \longrightarrow 3C_2H_5Br + P(OH)_3$$

Далее, если на C_2H_5Br в водно-спиртовом растворе подействовать цинковой пылью, то выделится газ этан C_2H_6, в котором два атома углерода связаны между собой. Его структуру, принимая во внимание валентность углерода 4, а водорода — 1, нельзя написать иначе, как



Тогда веществу C_2H_5Br следует приписать структуру



, а для исходного жидкого вещества с т. кип. 78° С устанавливается структурная формула

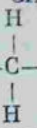


, т. е. структура этилового спирта. Изомерное ему газообразное вещество, как установлено, не реагирует с металлическим натрием, а при взаимодействии с иодистым водородом разлагается по уравнению (в молекулярных формулах):

$$C_2H_6O + HI \longrightarrow CH_3I + CH_4O$$

Из этого можно сделать вывод, что в газообразном веществе два атома углерода не связаны друг с другом, так как иодистый водород не способен

разрывать углерод-углеродные связи. В нем нет и особого атома водорода, способного замещаться на натрий. После разрыва молекулы этого вещества при действии иодистого водорода образуются CH_4O и CH_3I.



Последнему нельзя приписать иной структуры, чем H—C—I, поскольку

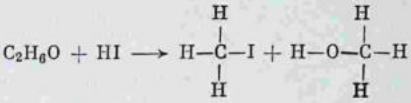


и водород и иод одновалентны. Второе из образовавшихся веществ CH_4O ведет себя в реакциях с натрием и трехбромистым фосфором подобно этиловому спирту:

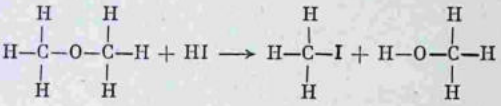
$$2CH_4O + 2Na \longrightarrow 2CH_3ONa + H_2$$

$$3CH_4O + PBr_3 \longrightarrow 3CH_3Br + P(OH)_3$$

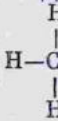
Таким образом, это — спирт, содержащий метильную группу, связанную с гидроксильной. Реакцию исходного газообразного вещества с HI можно, следовательно, написать так:



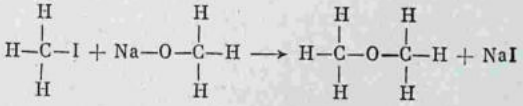
Естественно предположить, что HI разорвал связь двух метильных групп, осуществлявшуюся атомом кислорода:



Действительно, при действии одного из продуктов этой реакции



на натриевое производное другого



удается осуществить синтез первоначального газообразного вещества, изомерного этиловому спирту, и тем подтвердить принятую для него структуру простого диметилового эфира.

Для более сложных молекул путь установления строения оказывается гораздо более длинным. Стремятся, во-первых, качественными и количественными реакциями определить наличие тех или иных функциональных групп в молекуле. Следующая задача — выяснение последовательности связи между углеродными атомами, т. е. углеродного скелета молекулы. Эта задача решается путем постепенной *деградации* молекулы —

расщепления ее (обычно путем окисления) на меньшие молекулы — куски предыдущей, с последующим установлением строения продуктов деградации *. Зная строение кусков, можно попытаться представить себе строение целой молекулы. Такую гипотетическую формулу надо затем проверить при помощи иных процессов деградации, приводящих к иным кускам. Завершающей стадией вывода структурной формулы является синтез соединения. Примеры установления строения сложных соединений можно найти на всем протяжении книги.

Созданная в 1861 г. теория строения служила и служит стержнем развития органической химии и в настоящее время. В помощь чисто химическим методам установления структуры органических веществ были разработаны многочисленные физические методы, о которых речь будет идти далее. Однако и сейчас главными остаются значительно усовершенствованные химические методы.

Таким образом, великое разнообразие органических соединений, возможность образования гомологических рядов и широкое проявление изомерии вызваны способностью атомов углерода образовывать цепи (практически бесконечные) взаимосвязанных атомов и вступать в прочные связи как с электроположительными (например, водород), так и с электроотрицательными (галоиды, кислород, сера, азот и т. д.) элементами, причем атомы одних элементов могут заменяться другими без нарушения общего характера молекулярной структуры. Кроме углерода известны лишь немногие элементы, способные образовать цепи, и то очень непрочные, всего из нескольких одинаковых атомов (таковы азот, сера, кремний). В большинстве же случаев дело ограничивается двумя атомами (H_2, O_2, N_2, HO—OH, $H_2N—NH_2$ и т. д.).

На основании всего только что сказанного, с учетом исторического хода развития химической мысли с ее великими достижениями и разочарованиями, подобными крушению электрохимической теории Берцелиуса, можно упрощенно дать следующую характеристику неорганической и органической химии.

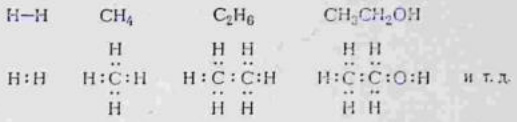
Неорганическая химия — по преимуществу химия полярных соединений и полярных химических связей, *органическая химия* — по преимуществу химия неполярных соединений и неполярных химических связей. В том и состоит особенность углерода, что он легко образует прочные неполярные связи как с электроположительными, так и с электроотрицательными элементами.

Таким образом, мы снова подошли к вопросу о природе химической связи, заброшенному со времени Берцелиуса и возникшему вновь в 20-е годы нынешнего столетия.

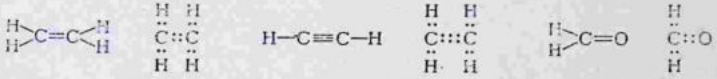
Теория электролитической диссоциации заложила основу ионной теории строения солей и других электролитов. Открытие электрона, явившееся логическим завершением установленных Фарадеем количественных законов электролиза, было следующей предпосылкой для создания *теории электровалентности*. Наиболее характерным химическим актом стало представляться образование катионов и анионов,

* В 1920 г. физик Астон ввел новый метод исследования — масс-спектрометрический, при помощи которого были открыты изотопы стабильных элементов. С начала второй половины текущего столетия масс-спектрометрия используется в органической химии как мощный метод деградации и установления строения органических веществ (см. стр. 589 сл.).

связанных простым электростатическим притяжением. Катионы получаются из атомов металлов, потерявших электроны, захваченные другими атомами, образующими анионы. Наиболее полно и последовательно это представление было использовано Косселем (1917 г.) в применении к соединениям и процессам неорганической химии. Однако и Косселю было ясно, что неполярные (или гомеополярные) вещества (например, двухатомные молекулы таких элементов, как водород или азот, углеводороды и др.) следует рассматривать с других позиций. Этот другой подход был развит к 1916 г. Льюисом, однако, вследствие разразившейся в то время первой мировой войны, его теория не сразу стала повсеместно известной. Основное положение теории Льюиса, сохранившееся незыблемым для громадного большинства органических веществ, — образование химической связи в неионно построенных соединениях (так называемой *ковалентной связи*) за счет пары электронов, выделяемых по одному каждым из связываемых атомов. Таким образом, обычным формулам соответствуют следующие льюисовские формулы:



Каждой черте (связи) структурной теории соответствуют две точки, символизирующие пару электронов связи. В случае двойной связи связующими являются две пары электронов, в случае тройной — три *. Так, этилен, ацетилен и формальдегид будут изображаться следующим образом:



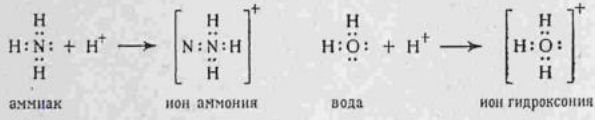
Углерод при этом всегда окружен восемью электронами — октетом — той же наиболее устойчивой группой электронов, что и во внешней оболочке ближайшего благородного газа — неона, а водород — двумя электронами, что соответствует электронной оболочке атома гелия. Согласно теории Льюиса, все другие элементы органогены также окружены электронной оболочкой ближайшего благородного газа (Ne или Ar) — октетом. Однако в то время как в благородном газе октет полностью принадлежит атому элемента, в углероде электроны октета полностью обобщены (попарно) углеродом и связанными с ним атомами. В других элементах (O, N, S, галоиды) из четырех электронных пар октета часть

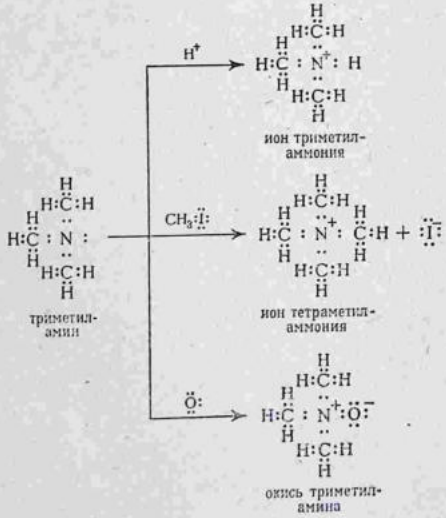
* Как будет показано впоследствии, в двойной (и тройной) связи различают первую, более прочную связь, так называемую σ-связь, эквивалентную обычной простой связи, и вторую, так называемую π-связь, образующуюся с меньшим выделением энергии и более лабильную в физическом и химическом отношении (см. стр. 261).

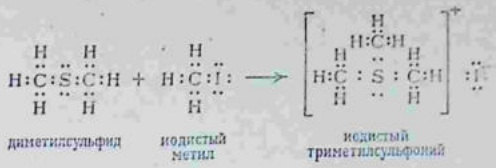
обобщена и образует ковалентные связи, а часть находится в виде свободных пар, как видно из следующих формул:



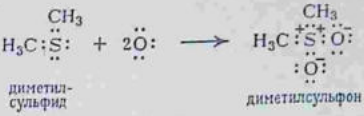
Предельный характер октета (невозможность для атома, окруженного октетом электронов, захвата или принятия в совместное обладание новых электронов) и наличие свободных пар электронов позволили Льюису сделать важный вывод о новом типе проявления валентности атомами подобных элементов. Атом, имеющий свободные пары электронов, например атом кислорода, серы и особенно азота, может предоставить их в совместное обладание другому атому с неполным октетом или какому-либо иону и образовать таким путем химическую связь, например:







диметилсульфид иодистый метил иодистый триметилсульфоний



диметил-сульфид диметилсульфон

Следует различать две разновидности такого нового способа образования химической связи за счет одностороннего предоставления пары электронов. Во-первых, ион (в наших примерах H^+ или $\overset{+}{C}H_3$ из CH_3I) может присоединиться к свободной паре электронов. Поскольку ион привносит свой заряд, образуется катион так называемого *ониевого* (аммониевого, оксониевого, сульфониевого) соединения. Заряд теперь находится уже не на присоединившемся ионе, а на центральном атоме ониевого катиона. Присоединившаяся же частица — бывший катион — присоединена теперь обычной *ковалентной связью* — парой электронов. В ионе аммония все атомы водорода (или, соответственно, в ионе тетраметиламмония — метильные группы) находятся в совершенно одинаковой связи с центральным атомом.

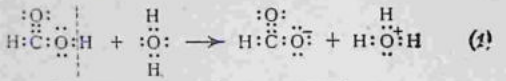
Во-вторых, к свободной паре электронов может присоединиться нейтральный атом, у которого недостает до октета одной пары электронов, т. е. атом, обладающий секстетом электронов, например кислород, как в вышенаписанной окиси триметиламмония. Тогда на атоме, отдающем свою свободную пару электронов, возникает один положительный заряд, а атом, принимающий пару (кислород), приобретает один полный отрицательный заряд. В результате эти два атома оказываются связанными двояко: ковалентной связью — посредством электронной пары, и электровалентной связью — посредством противоположных полных зарядов. Такой вид химической связи называется *семиполярной связью*. В классической структурной теории семиполярная связь изображалась так же, как и двойная связь, например $(CH_3)_3N{=}O$. Впоследствии стали чаще писать более точно $(CH_3)_3\overset{+}{N}{-}\bar{O}$ или изображать такую связь прямой стрелкой $(CH_3)_3N{\rightarrow}O$.

Наличие семиполярной связи в молекуле резко сказывается на физических свойствах: такие вещества имеют более высокую температуру кипения, высокую диэлектрическую проницаемость и т. д.

Отметим, что Льюис преувеличил диапазон применимости правила октета и распространенности семиполярных связей. Правило октета строго соблюдается только для элементов периодической системы от бора до фтора (и неона) включительно. Кремний, фосфор и сера могут расширять свой октет до 12 электронов (дуодецет), что явствует из существования таких ковалентно построенных соединений, как SF_6 или анион SiF_6^{2-}.

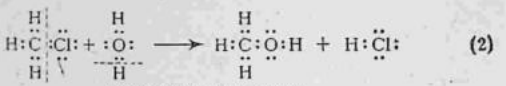
Уже из представлений Льюиса вытекает классификация реакций и реагентов, понятие о которой проще всего дать на примерах. Так, в реакциях (1—3, 5) химические связи разрываются таким образом, что пара

электронов, принадлежавшая ранее двум связываемым атомам, целиком отходит к одному из них:



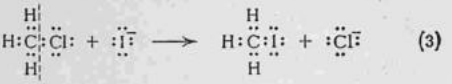
(1)

диссоциация муравьиной кислоты на ионы



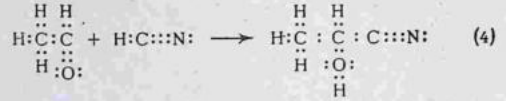
(2)

гидролиз хлористого метила



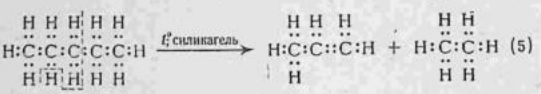
(3)

обмен Cl на I в галоидном метиле



(4)

присоединение синильной кислоты к ацетальдегиду



(5)

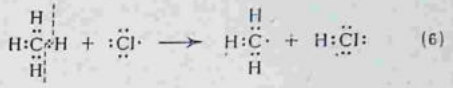
каталитический крекинг

Подобный разрыв связи называется *гетеролитическим* или *гетеролизом*. Ионизация является частным случаем гетеролиза. Та часть молекулы каждого реагента, к которой отходит пара электронов связи и которая, следовательно, несет отрицательный заряд, в итоге объединяется с противоположно (положительно) заряженной частью молекулы партнера. Часть молекулы, с которой отошла электронная пара, ранее образовывавшая связь, называется *нуклеофильной* (от греческого «нуклеус» — ядро; ядро атома положительно заряжено), так как она способна атаковать положительный заряд, соединяться с положительной заряженной частицей. В частности, любой анион в разной степени нуклеофилен. Противоположная часть молекулы, обладающая атомом с секстетом электронов и несущая положительный заряд, *электрофильна*. Все катионы в большей или меньшей степени электрофильны.

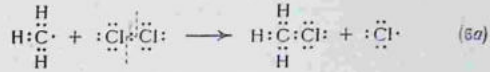
Названия нуклеофильный и электрофильный прилагаются и к реагирующим нейтральным молекулам, хотя нейтральная молекула при гетеролизе образует и нуклеофильную и электрофильную части и, значит, объективно ее в целом нельзя отнести к той или другой категории. В таких случаях руководствуются смыслом реакции. Так, смысл реакции (3), очевидно, не в том, что катион натрия из иодистого натрия атакует анион хлора, а, наоборот, в том, что анион иода атакует углерод хлористого метила и, устанавливая с ним ковалентную связь, образует иодистый метил. В этом смысле о иодистом натрии в целом говорят как о нуклеофильном реагенте (сокращенно нуклеофиле), а хлористый метил в данной реакции называют в целом электрофильным реагентом (электрофилом). Аналогично для реакции (4), где синиль-

ная кислота (циан-ион) атакует положительный карбонильный углерод альдегида, молекулу синильной кислоты называют нуклеофильной (хотя, по сути, это название принадлежит CN^-), а молекулу альдегида — электрофильной (хотя, по сути, это название относится к карбонильному углероду). Таким образом, при взаимодействии двух нейтральных молекул по гетеролитическому механизму в сущности сочетаются действия двух электрофильных и двух нуклеофильных частей обеих реагирующих молекул, но смысл и значение процесса определяют один из двух электрофилов и один из двух нуклеофилов, и по ним строится название обеих молекул как реагентов.

Совершенно другой тип реакций, с *гомолитическим* разрывом связей, может быть представлен примерами:

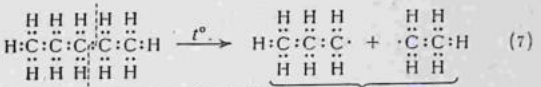


(6)



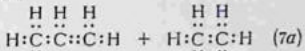
(6а)

хлорирование метана на свету

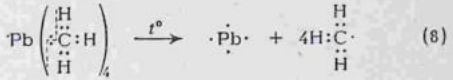


(7)

термический крекинг

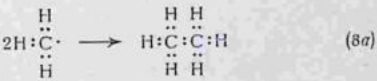


(7а)



(8)

пиролиз тетраметилсвинца



(8а)

При гомолизе пара электронов связи разъединяется и образуются *свободные радикалы*, соответствующий атом которых несет нечетный, *неспаренный электрон*. Такие свободные радикалы * обычно очень неустойчивы и тотчас превращаются в следующей фазе реакции (часто цепной реакции, см. стр. 77) в устойчивые молекулы, как это показано в реакциях (6а), (7а), (8а).

Гомолитические реакции идут предпочтительно в газовой фазе или растворителях с низкой диэлектрической проницаемостью, гетеролитические — по преимуществу в растворах, особенно в растворителях

* Свободным радикалом называется реально, хотя бы и весьма кратковременно, существующий незаряженный (и, следовательно, обладающий неспаренным электроном) осколок молекулы, и это понятие не следует смешивать с понятием радикала (или остатка) как мысленно выделяемой части молекулы.

с большой диэлектрической проницаемостью (вода, безводная муравьиная кислота, диметилсульфоксид, диметилформамид и др.).

Приведенные предварительные данные о классификации реакций и реагентов мы связали с теорией Льюиса, из которой она, несомненно, вытекала. Следует указать, что эти понятия и термины в действительности были введены позднее английской школой химиков (Лоури, Р. Робинсон, Ингольд).

Представления Льюиса во многих случаях плодотворно дополняют и расширяют классическую теорию строения. Однако нужно считаться с тем, что представление об электроне как о заряженной точке примитивно. Электрон не только частица, но и волна, и волновые свойства электрона во многом определяют характер химической связи. Этот аспект будет рассмотрен позднее, на стр. 235.

ПОНЯТИЕ О ХИМИЧЕСКОМ ИНДИВИДУУМЕ

Когда понятие о молекуле твердо вошло в науку, под химическим индивидуумом (простым веществом или соединением) стали подразумевать вещество, состоящее из одинаковых молекул.

Практически, разумеется, нельзя достигнуть полной чистоты вещества, и в разных случаях к чистоте вещества предъявляют разные требования. В обычных исследованиях химиков-органиков препарат с содержанием, например, более 99% основного вещества признается химически чистым. Часто довольствуются препаратами более низкой чистоты. Для некоторых целей, напротив, требуются гораздо более чистые вещества.

Обычный элементарный анализ, проводимый для установления эмпирической формулы соединения, дает мало сведений о чистоте вещества. Вещество должно быть сравнительно сильно загрязненным, чтобы отклонение в элементарном анализе превзошло считающуюся допустимой ошибку в 0,2%. Чистоту вещества устанавливают по наступающей в процессе очистки неизменности его физических констант. Константами, служащими для этой цели, являются температура плавления (или застывания), температура кипения при определенном давлении, показатель преломления, плотность, спектральные данные, в некоторых случаях — удельное вращение плоскости поляризации света. Когда очистку вещества проводят в целях его идентификации, обычно довольствуются достижением констант, совпадающих с надежными данными предшествующих исследователей.

Нужно отдавать себе отчет, что пригодность такого критерия зависит от разницы величин данных констант для искомого вещества и примеси. Естественно, что если константы обоих веществ одинаковы, то в процессе очистки вещества константа не изменяется и критерий непригоден. Если предположить, например, что разница в показателях преломления вещества и примеси равна 0,1, то, поскольку обычно считается удовлетворительным совпадение величины этой константы для одного и того же вещества в пределах 0,001, пределом чувствительности метода будет 1% примеси. Конечно, для специальных целей можно безгранично совершенствовать методы очистки (разделения веществ) и точность определения констант.

Следует указать, что ни один из широко применяемых в практике органической химии и описанных далее методов индивидуализации ве-

щества не дает возможности разделить молекулы одинаковой структуры, содержащие разные изотопы, например ^{12}C и ^{13}C или ^{16}O, ^{17}O и ^{18}O. Даже разделение веществ, содержащих водород и дейтерий (такие соединения больше различаются по физическим и химическим свойствам), несравненно труднее разделения разных веществ с близкими свойствами. Поэтому накопившиеся в органической химии сведения относятся к «естественным» смесям веществ одного строения, молекулы которых построены с участием разных изотопов *. Такие смеси для обычных целей органической химии приходится рассматривать как индивидуальные вещества. Это не создает каких-либо неудобств, так как разница в физических и химических свойствах такого рода разных молекул исчезающе мала и много меньше пределов точности обычных измерений. Здесь следовало упомянуть об этом лишь потому, что такие примеси не случайны, а присутствуют неизбежно и при очень точных измерениях должны приниматься во внимание экспериментатором.

В принципе определение понятия «индивидуальное вещество» должно быть пересмотрено и его следует относить лишь к соединениям, все молекулы которых построены одинаково и из одинаковых изотопов.

СПОСОБЫ ВЫДЕЛЕНИЯ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Имеет ли дело химик с живой или мертвой природой или искусственно получает соединение, перед ним всегда стоит задача выделить индивидуальное вещество из смеси веществ, иногда очень сложной. Для этого служат следующие физические методы: различные виды перегонки — фракционная при атмосферном давлении, в вакууме, в высоком вакууме, молекулярная перегонка; фильтрование и отсасывание; кристаллизация; экстракция; хроматография и ее разновидности, в частности распределительная хроматография. Кроме того, имеется много методов очень индивидуальных и не в каждом случае приложимых. Если подлежащее выделению вещество имеет характерную химическую функцию, например является кислотой или основанием, то употребление химических методов чрезвычайно облегчает задачу выделения вещества. Превращение кислоты или основания в соль резко меняет летучесть и растворимость вещества. Если соль нерастворима, удается выделить вещество в виде осадка, отмыть этот осадок от примесей, а затем действием более сильной кислоты или щелочи выделить искомое вещество в свободном виде. Если же соль нелетуча, можно отогнать все летучие примеси и из остатка выделить кислоту. В случаях, когда кислота или основание не образуют нерастворимых

* Наиболее значительная разница в физических константах и константах скорости реакций наблюдается для соединений дейтерия и водорода. Так, дейтеробензол C_6D_6 имеет т. пл. 6,5° С, т. кип. 79,3° С и относительную плотность $d_4^{20} = 0{,}9497$, а соответствующие величины для бензола равны: т. пл. 5,5° С, т. кип. 80,1° С, плотность 0,9417. Для дейтерохлороформа $CDCl_3$ т. пл. —64,15° С, т. кип. 61,15° С, относительная плотность $d_4^{20} = 1{,}5004$; для хлороформа эти величины соответственно равны —63,90; 61,2° С; $d_4^{20} = 1{,}4880$. Однако, поскольку в природе содержание дейтерия по отношению к водороду составляет всего около 0,016%, примесь молекул с этим изотопом гораздо меньше содержания обычных загрязнений и не может отражаться на величинах констант, интересующих химика-органика. Примесь тяжелого углерода ^{13}C к обычному ^{12}C составляет 1,1%; содержание ^{18}O по отношению к ^{16}O в воде 0,2%; ^{15}N в ^{14}N — примерно 0,4%.

в воде солей, можно иногда воспользоваться нерастворимостью этих солей в органических растворителях. Именно вследствие легкости индивидуализации кислот и оснований уже в XVIII столетии и в самом начале XIX столетия был выделен и идентифицирован ряд органических кислот и алкалоидов (последние обладают основными свойствами).

Химические методы индивидуализации, разумеется, требуют одновременного применения тех или иных физических методов: отделения осадка, кристаллизации, перегонки и т. д., но в этом случае очистка совершается гораздо легче и часто обходится без применения фракционных методов разделения.

Перегонка

Перегонка при атмосферном давлении проводится путем нагревания до кипения жидкости, помещенной в колбу с отводом (колба Вюрца) или с дефлегматором, сообщенными с холодильником Либиха (см. рис. 1). В колбу кладут запаянные сверху капилляры или кусочки пористой тарелки (или иной источник воздуха), без которых кипение будет идти толчками вследствие перегревания жидкости. При наличии источника воздуха жидкость закипает при той температуре, при которой давление ее пара станет равным атмосферному давлению. Ясно, что, указывая температуру кипения, надо указывать и атмосферное давление, определяемое по барометру. После перегонки все нелетучие примеси остаются в колбе, а в приемник переходит жидкость, конденсирующаяся во внутренней трубке (форштоссе) холодильника. Способ этот применим, если только одно подлежащее индивидуализации вещество летуче, т. е. когда величина давления пара примеси незначительна при температуре кипения вещества, подлежащего индивидуализации. Термометр, шарик которого омывается парами кипящего вещества непосредственно перед попаданием паров в холодильник, показывает пределы температуры кипения вещества. Чистое вещество кипит при определенной температуре — «в точке».

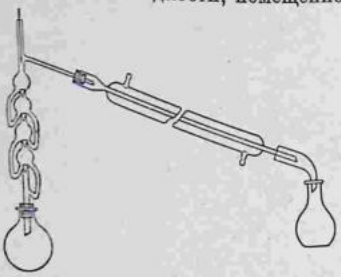


Рис. 1. Прибор для перегонки с дефлегматором Лебеля — Генигера.

Перегонка в вакууме. Если вещество при атмосферном давлении кипит при такой высокой температуре, что частично разлагается, его перегоняют при пониженном давлении, откачивая из системы воздух водоструйным насосом (остаточное давление 10—20 *мм рт. ст.*) или масляным насосом (остаточное давление может составить десятые или сотые доли миллиметра ртутного столба). Вещество помещают в колбу Клайзена (рис. 2). В один рог колбы вводят стеклянный капилляр, на внешнем конце которого надет отрезок толстостенной резиновой трубки, зажатой винтовым зажимом, а нижний (капиллярный) конец его опущен до дна колбы. Для равномерного кипения жидкости по этому капилляру подают во время перегонки непрерывную тонкую струю воздуха. Во втором роге колбы Клайзена укрепляют термометр так, чтобы весь его шарик омывался паром, поступающим по отводу в холодильник. Приемник с отводом

присоединен герметично к нисходящему концу холодильника. Отвод приемника соединен с насосом. Весь прибор собран герметично (на шлифах или резиновых пробках).

Если необходима, как это обычно бывает, фракционная перегонка (см. ниже), то употребляют приемник Брюля (рис. 3) или «паук» (рис. 4), позволяющие путем поворота, не выключая вакуума, менять приемники и отбирать отдельно фракции, кипящие при постоянной температуре.

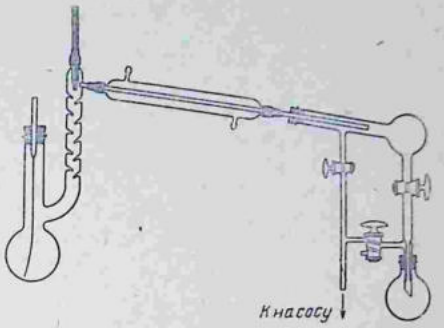


Рис. 2. Прибор для перегонки в вакууме.

Перегонка в вакууме применяется к веществам, кипящим выше 200° С при атмосферном давлении. При остаточном давлении 20 *мм рт. ст.* температура кипения понижается примерно на 100° С.

Высоковакуумную перегонку применяют к еще более высококипящим веществам (300° С и выше) или к полностью разлагающимся при нагревании без вакуума веществам. При остаточном давлении 0,02—0,05 *мм рт. ст.* температура кипения веществ понижается примерно на 200° С.

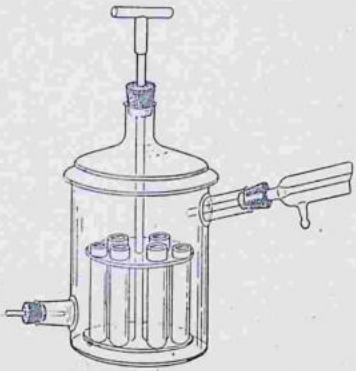


Рис. 3. Приемник Брюля.

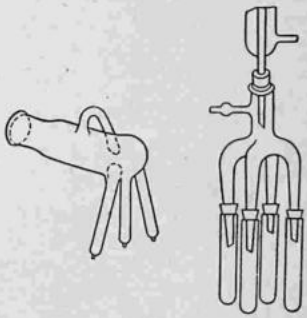


Рис. 4. Типы насадок («пауков») для перегонки в вакууме.

Молекулярная перегонка. Для веществ, которые разлагаются при температуре кипения даже в высоком вакууме, применяют «молекулярную перегонку». Принцип ее состоит в том, что при сильном разрежении (10^{-5}—10^{-8} *мм рт. ст.*) при температурах 50—300° С с нагретой поверхности подлежащего перегонке расплавленного вещества срываются и переходят без кипения в газовую фазу молекулы, пробег которых в этих условиях так велик, что если поместить холодную поверхность на расстоянии, меньшем длины свободного пробега молекул, молекулы из газовой фазы

будут конденсироваться на этой поверхности. Так удается очистить вещества с сравнительно большим молекулярным весом и хрупкой структурой. Показанный на рис. 5 прибор поясняет применение метода. В данном случае холодной поверхностью служит просто стеклянная стенка реторты.

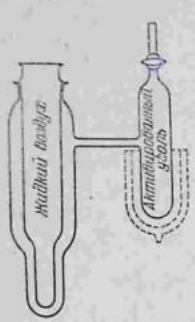


Рис. 5. Прибор для молекулярной перегонки.

Перегонка с водяным паром. Вещество кипит при той температуре, при которой его давление пара становится равным атмосферному. Если нагревать две несмешивающиеся жидкости, они закипят при той температуре, при которой сумма давлений пара обеих жидкостей сравняется с атмосферным давлением. В качестве второй жидкости берут обычно воду. Таким образом, перегонку такой смеси жидкостей можно осуществить при температуре ниже 100° С. Конечно, вода не должна при этом взаимодействовать или смешиваться с индивидуализируемой жидкостью. Практически операцию осуществляют так, что пар, получаемый кипячением воды в металлическом сосуде (паровике), снабженном предохранительной трубкой, подводят на дно специальной длинногорлой колбы. Колбу устанавливают наклонно, чтобы бурно кипящая жидкость не перебрасывалась в холодильник, с которым колба соединена отводом. В приемнике собираются два слоя жидкости, вода и перегонявшееся вещество, которые разделяют в делительной воронке. Количество обоих веществ определяется соотношением произведения давлений пара каждого вещества (при температуре кипения смеси) на его молекулярный вес.

Для перегонки высококипящих веществ вместо воды можно взять этиленгликоль или глицерин, которые как растворители похожи на воду и с большинством органических веществ не смешиваются. При употреблении глицерина лучше вести перегонку при пониженном давлении.

Фракционное разделение веществ, основанное на фазовом равновесии

Многие методы разделения смесей и получения индивидуальных веществ основаны на равновесном разделении обоих компонентов между двумя фазами — жидкой и газообразной (фракционная перегонка, газожидкостная хроматография), твердой и жидкой (дробная кристаллизация, адсорбционная хроматография), двумя жидкими (экстракция из жидкости, распределительная хроматография).

Разделение двух веществ заключается в проведении (раздельном или непрерывном) последовательной серии операций, каждая из которых состоит в установлении равновесия между двумя фазами, включающими в свой состав оба разделяемых вещества в разном соотношении; таким образом, в состоянии равновесия фазы А и В будут включать молярные доли первого компонента c_1 и второго компонента c_2 и фактор разделения α выразится:

$$\alpha = \frac{\left(\frac{c_1}{c_2}\right)_A}{\left(\frac{c_1}{c_2}\right)_B} \qquad (1)$$

Отсюда состав фазы А можно выразить через состав фазы В и фактор разделения:

$$\left(\frac{c_1}{c_2}\right)_{A,\,1} = \alpha \left(\frac{c_1}{c_2}\right)_{B,\,1} \qquad (2)$$

(В знак того, что эти обозначения касаются однократной операции разделения, они снабжены еще индексом 1.) Последовательность таких равновесий (с индексами 1, 2, 3. . .) можно выразить приведенной ниже схемой (рис. 6).

Для процесса ректификации, рассмотренного в следующем разделе, жидкая фаза B_1 находится в равновесии с паром A_1, конденсируемым в жидкую фазу B_2, состав которой, очевидно, тот же, что у пара A_1. Жидкая фаза B_2 находится в равновесии со своим паром A_2, конденсируемым в жидкость B_3 того же состава, что пар A_2, и т. д.

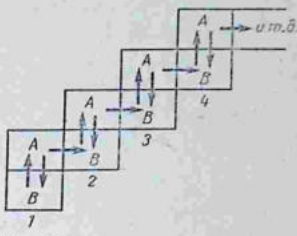


Рис. 6.

В случае экстракции из раствора жидкостью картина та же: жидкая фаза B_1 (растворившая разделяемую смесь веществ) находится в равновесии с жидкой фазой A_1, извлекающей эту смесь с коэффициентом распределения α. Заключенное в извлекающей фазе вещество по удалении растворителя снова растворяют в фазе В (по схеме с индексом 2) и снова извлекают жидкостью A_2 и т. д.

Аналогично идет дробная кристаллизация смеси двух и т. д. веществ.

Ввиду того что всегда

$$\left(\frac{c_1}{c_2}\right)_{A\,(n)} = \left(\frac{c_1}{c_2}\right)_{B\,(n+1)}$$

и принимая во внимание соотношение (2), можно написать уравнение для второй схемы процесса разделения:

$$\left(\frac{c_1}{c_2}\right)_{A\,(n)} = \alpha^{n-1} \left(\frac{c_1}{c_2}\right)_{A,\,1}$$

Фракционная перегонка (ректификация). Если две смешивающиеся друг с другом жидкости обладают заметным давлением пара, характер кривых, выражающих зависимость температуры кипения смеси от состава жидкости, и состав пара над жидкостью данного состава при температуре кипения может быть трояким (Д. П. Коновалов) (рис. 7, *а*, *б*, *в*).

Если жидкости не взаимодействуют, но неограниченно смешиваются (например, два углеводорода), получается кривая, изображенная на рис. 7, *а*. Ординаты в точках *A* и *B* (чистые жидкости) представляют температуры кипения жидкостей. Нижняя кривая (испарения) — это кривая температуры кипения жидкости в зависимости от состава, отложенного на горизонтальной прямой. Верхняя кривая (конденсации) выражает состав пара, находящегося при каждой данной температуре в равновесии с кипящей жидкостью. Таким образом, смесь состава, определяемого точкой X_1, закипит при температуре t_1 и выделит пар состава X_1', соответствующего проекции точки p_1 на горизонтальную ось (из точки c_1).

Если этот пар (в холодильнике) сконденсировать в жидкость (того же состава) и снова нагреть до кипения, то она закипит при температуре, определяемой ординатой точки c_2 (t_2), и выделит пар состава, соответствующего проекции точки p_2, который снова можно сконденсировать в жидкость, кипящую уже при температуре, равной ординате точки c_3, и выделяющую пар состава, определяемого проекцией точки p_3 на горизонтальную ось. Продолжая операцию и идя по подобной лестнице справа налево вниз в сторону более низкокипящей жидкости, мы в конце концов выделим чистую жидкость A. Если так же проследить за составом каждой раз остающейся в перегонной колбе жидкости, то окажется, что она обогащается жидкостью B, и в остатке будет чистая высококипящая жидкость B. Все сказанное, строго говоря, относится к равновесиям, установление которых требует времени и которые в процессе перегонки

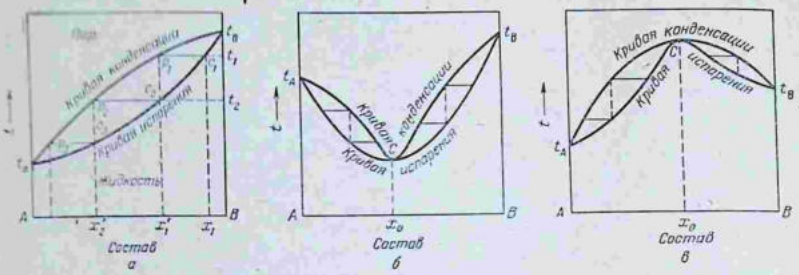


Рис. 7. Диаграммы температура кипения — состав смеси:

а — смеси жидкостей с неограниченной смешиваемостью, для которых температура кипения возрастает правильно; *б* — смеси, дающие минимум температуры кипения; *в* — смеси, дающие максимум температуры кипения.

не достигаются. Чтобы по возможности приблизиться к достижению равновесий, употребляют различные приборы для фракционной перегонки или ректификации — дефлегматоры и колонки (рис. 8, см. также рис. 1). В этих вертикально поставленных над перегонной колбой приборах происходит частичная конверсия пара, который, прорываясь через флегму (стекающий обратно конденсат), направляется в вертикально поставленный холодильник.

В колонках и других более совершенных ректификационных приборах конденсация пара в флегму происходит в обратном холодильнике выше колонки, причем кран позволяет направлять желаемую часть флегмы в приемник (см. рис. 8). Стекающая обратно жидкость (флегма), полученная за счет конденсации пара и потому обогащенная легкокипящей составной частью, в нижних узких местах шаров дефлегматора, или на тарелках крупных колонн, или на «насадке» малых колонок, приходит в соприкосновение с новой порцией пара, прорывающегося через флегму, что способствует приближению к равновесию и, следовательно, к работе прибора в соответствии с «ходом по лестнице», которая только что была описана.

Существенно, чтобы ректификационный прибор работал в адиабатических условиях, т. е. чтобы не было (или был минимальным) теплообмена пара и флегмы с окружающей средой.

Различные дефлегматоры и современные ректификационные лабораторные приборы имеют разную разрешающую способность, которая выражается числом «теоретических тарелок» или теоретических ступеней разделения. Пользуясь кривой состав пара — состав жидкости (для всего интервала температуры кипения), можно рассчитать число теоретических тарелок (ч. т. т.), необходимое для обогащения ректифицируемой смеси от данного состава до другого данного состава при выбранной скорости ректификации. Эта скорость измеряется так называемым флегмовым числом v:

$$v=\frac{R}{E} \qquad (1)$$

где R — количество жидкости («флегмы»), возвращающейся вниз по колонке, а E — количество жидкости, отбираемой за то же время в дистиллят.

Чем выше флегмовое число, тем лучше разделение и тем медленнее идет разгонка. Существует для каждой системы указанного только что рода «минимальное флегмовое число», при котором разделение уже невозможно.

Количество выходящих из колонны паров (они все конденсируются в жидкость D) складывается из количества флегмы R, возвращаемой в колонку, и количества флегмы E, отбираемой (по нашему произволу) в приемник (дистиллят):

$$D=R+E \qquad (2)$$

Обозначим через Y мольную долю более легкокипящей компоненты в паре, а через X и X_E мольные доли той же компоненты в кубовой жидкости и дистилляте. Тогда и для этой легкокипящей компоненты справедливо равенство (3), подобное равенству (2):

$$DY=RX+EX_E \qquad (3)$$

Подставив значение D в уравнение (3), получаем:

$$Y=\frac{RX}{R+E}+\frac{EX_E}{R+E} \qquad (4)$$

Разделив числители и знаменатели правой части уравнения на E и приняв во внимание соотношение (1), приходим к уравнению «рабочей линии колонны»:

$$Y=\frac{vX}{v+1}+\frac{X_E}{v+1} \qquad (5)$$

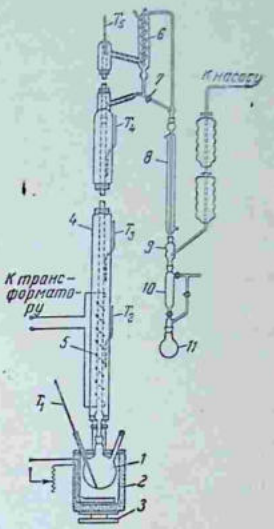


Рис. 8. Прибор для перегонки (эффективность 80 теоретических тарелок):

1 — перегонная колба; *2* — электрический нагреватель; *3* — подставка; *4* — колонна; *5* — обмотка (спираль сопротивления одного из греющих сегментов); *6* — головка; *7* — кран; *8* — холодильник; *9* — воронка; *10* — приемник Перкина; *11* — круглодонная колба; T_1—T_5 — термометры.

где при заданном значении X_E мольные доли X и Y являются переменными.

«Рабочая линия» колонны выражает зависимость состава пара Y от состава ректифицируемой жидкости X при выбранном флегмовом числе v и заданном составе дистиллята X_E. Отложим теперь на оси абсцисс состав жидкости X, а на оси ординат состав пара Y в мольных долях одной (например, более легкокипящей) из составных частей смеси при нормальном давлении и меняющейся температуре, каждый раз соответствующей температуре кипения смеси данного состава X.

Определим теперь из уравнения (5) флегмовое число как функцию состава пара Y при определенном выбранном значении X, равном X_1:

$$Y=\frac{v}{v+1}X_1+\frac{1}{v+1}X_E \qquad (6)$$

Откуда

$$v=\frac{X_E-Y}{Y-X_1} \qquad (7)$$

Уравнение рабочей линии (5) для выбранного состава пара Y_E соответствует семейству прямых (с разными v). При бесконечном флегмовом числе $v = \infty$ уравнение рабочей линии будет $Y = X$. Совместное решение этого уравнения и уравнения (5) дает точку пересечения D любой рабочей линии (с разными v) с рабочей линией при $v = 0$. Это точки с координатами X_E, Y_E, причем $X_E = Y_E$, поскольку точка лежит на рабочей линии с $v = \infty$. Все семейство рабочих линий для данного X_E заключено между двумя крайними линиями, одна из которых — биссектриса с $v = \infty$ и $X = Y$, а другая соответствует минимальному флегмовому числу $v_{мин.}$:

$$v_{мин.} = \frac{X_E - Y_1}{Y_1 - X_1}$$

Минимальное флегмовое число — функция не только выбранного состава дистиллята (выражаемого через X_E), но и исходного состава перегоняемой жидкости (выражаемого через X_1). Для исходного состава жидкости X_1 и находящегося с ней в равновесии состава пара Y_1 (в мольных долях более легколетучего вещества) рабочая линия (прямая) с минимальным флегмовым числом проходит через точку X_1Y_1 кривой и через общую точку пересечения семейства рабочих линий для состава дистиллята X_E.

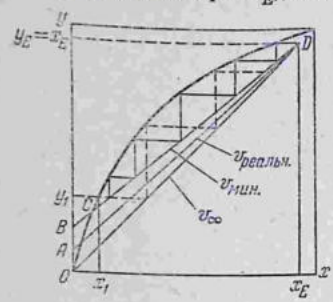


Рис. 9. Рабочие линии перегонки:
OD — при бесконечном флегмовом числе (v_∞); BD — при минимальном для X_1 флегмовом числе ($v_{мин}$); AD — реальная рабочая линия.

При приближении к бесконечному флегмовому числу разделение компонентов наилучшее, но процесс становится бесконечно медленным и отбор дистиллята приближается к нулю. Минимальное флегмовое число представляет собой другую границу, по достижении которой уже невозможно выделение пара заданного состава *.

Все рабочие линии, соответствующие реально возможным для достижения цели рабочим линиям, находятся между этими крайними. На схеме (рис. 9) даны три рабочие линии: $v_{мин}$, v_∞ и средняя между ними $v_{реальн}$. Лесенка ступеней от рабочей линии до кривой состав пара — состав жидкости и изображает количество теоретических тарелок, необходимое, чтобы подняться от исходного состава жидкости X_1 до состава дистиллята X_E при выбранном флегмовом числе v. Чем ближе рабочая линия будет лежать к рабочей линии с v_∞, тем меньшее число теоретических тарелок нужно для разделения, как это видно из рис. 9 (пунктирные и сплошные ступени), но тем медленнее процесс.

Экспериментально легко установить ч. т. т. данного ректификационного прибора и, таким образом, целесообразно выбрать прибор и режим его работы (флегмовое число).

Рассмотрим равновесные кривые температура кипения — состав смеси (рис. 7, *б* и *в*, стр. 32), соответствующие случаю слабого взаимодействия образующих смесь жидкостей (сольватации или ассоциации). Эти графики имеют два вида: с минимумом температуры кипения и с максимумом, в которых кривые состава пара и жидкости касаются друг друга. Точка максимума или минимума температуры кипения делит весь график на две половины, из которых каждая подобна кривым на рис. 7, *а*, и к ней могут быть отнесены все те же рассуждения. Из графика с минимумом температуры кипения следует, что, какой бы исходный состав жидкости

* Графически это выражается в том, что от кривой состав жидкости — состав пара нельзя начать строить лесенку, откладывая горизонталь от отправной точки XY направо до пересечения с рабочей линией, ибо кривая и рабочая линия (с минимальным флегмовым числом) именно в этой точке пересекаются.

мы ни взяли, мы будем в процессе фракционирования получать жидкость того состава, который соответствует минимуму температуры кипения, а в остатке будет чистая жидкость A или B, в зависимости от того, исходили ли мы из состава, соответствующего левой или правой от минимума части кривой. В случае кривой с максимумом температуры кипения картина сходная, только отгон по мере фракционирования будет обогащаться чистой жидкостью A или B, в зависимости от того, соответствовал ли исходный состав левой или правой части кривой (считая от максимума); останется жидкость, все более приближающаяся к составу, соответствующему максимуму температуры кипения. Составы жидкостей, соответствующие минимуму и максимуму кривой, называются постоянно кипящими или *азеотропными смесями*. Они не разделимы фракционной перегонкой.

Чтобы их разделить, надо употребить какой-либо другой физический метод разделения или прибегнуть к химическим методам. Или, наконец, добавляя третью жидкость, получить иную азеотропную смесь с минимумом температуры кипения, в состав которой входила бы одна из двух дававших первый азеотроп жидкостей, тогда другой оставшийся компонент, не входящий в азеотропную смесь, мог бы быть отделен перегонкой. Этот прием применяется часто. Приводим несколько примеров азеотропных бинарных смесей с минимумом и максимумом температуры кипения (табл. 1).

Таблица 1. Азеотропные бинарные смеси с минимумом и максимумом температуры кипения

Компоненты		Азеотропные смеси	
название	температура кипения °С	состав объемн. %	температура кипения °С
С минимумом температуры кипения			
Гексан	69,0	73,1	50,0
Метанол	64,65	26,9	
Гептан	98,43	48,5	59,1
Метанол	64,65	51,5	
Циклогексан	81,4	63,0	54,2
Метанол	64,65	37,0	
Циклогексан	81,4	69,5	64,9
Этанол	78,5	30,5	
Бензол	80,1	60,5	58,3
Метанол	64,65	39,5	
Бензол	80,1	67,6	67,8
Этанол	78,5	32,4	
С максимумом температуры кипения			
Ацетон	56,5	20	64,7
Хлороформ	61,2	80	
Метилэтилкетон	79,6	83,0	79,9
Хлороформ	61,2	17,0	

Примером постоянно кипящей смеси с минимумом температуры кипения может служить смесь из 95,5% этилового спирта и 4,5% воды (спирт 96 объемн. % или иначе 96°), кипящая при 78,15° С. Вода кипит при 100° С, а безводный этиловый спирт при 78,3° С. Чтобы обезводить спирт 96°, приходится химически связывать воду, например, негашеной известью.

Кристаллизация. Для очистки твердых веществ их перекристаллизовывают, подбирая такой растворитель или смесь растворителей, в котором разница растворимости вещества при нагревании и на холоду была бы большой. Смысл операции в том, что примеси, которых, конечно, меньше, чем основного вещества, остаются в маточном растворе и не выкристаллизовываются. При более быстрой кристаллизации (быстром охлаждении

нагретого раствора) выпадают более чистые мелкие кристаллы (мелкие кристаллы содержат меньше включений внутри кристалла). Маточный раствор отделяют отсасыванием на воронке Бюхнера или других подобных приспособлениях и промывают кристаллы холодным растворителем. Если нужно разделить кристаллизацией два и более вещества, содержащиеся в смеси в сравнимых количествах, применяется дробная (или фракционная) кристаллизация.

Экстракция. Во многих случаях, по крайней мере для первоначальной грубой очистки выделения веществ из сложной смеси, применяется экстрагирование растворителем, который растворяет данное вещество и не



Рис. 10. Экстрактор Сокслета для твердых тел:

1 — круглодонная колба; *2* — гильза; *3* — паропроводная трубка; *4* — трубка для экстракта.

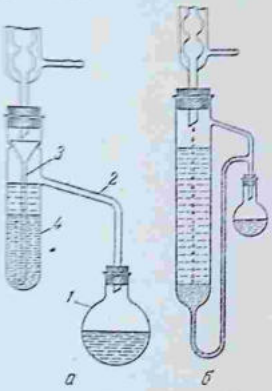


Рис. 11. Экстракторы для экстракции жидкостей:

а — жидкостью легче воды; *б* — жидкостью тяжелее воды; *1* — колба с экстрагирующей жидкостью; *2* — трубка для отвода пара и возврата экстрагента; *3* — воронка.

растворяет другие присутствующие вещества. Простейший прибор для экстракции (из раствора) — делительная воронка, применяющаяся очень часто в лабораторной практике. Это круглый, грушеобразный или цилиндрический, достаточно толстостенный сосуд с краном внизу и пришлифованной пробкой сверху. Из раствора смеси веществ (например, в воде) встряхиванием с несмешивающимся с раствором растворителем (обычно эфир или какой-либо легкокипящий углеводород или хлороформ) извлекают все, что переходит (по закону распределения) в этот растворитель, и после расслаивания отделяют его от исходного раствора, сливая жидкость через кран. Экстракцию новыми порциями растворителя повторяют. Существуют специальные экстракторы для извлечения из твердой (рис. 10) и жидкой фазы (рис. 11). Последние в свою очередь подразделяются на приборы для применения экстрагирующей жидкости легче воды (рис. 11, *а*) и тяжелее воды (рис. 11, *б*).

Особенно важны приборы для экстракции жидкости жидкостью, сыгравшие огромную роль для извлечения и индивидуализации органических

веществ из сложных природных смесей растительного или животного происхождения.

На рис. 12 показан такой прибор, состоящий из 12 экстракционных трубок, принцип работы которых понятен из рис. 13. Пусть, для примера, речь идет о разделении двух веществ, находящихся в водном растворе. Ставят прибор в положение, как показано на рис. 13, наливают в каждую экстракционную трубку, кроме трубки № 1, воду, насыщенную эфиром так, чтобы при повороте системы на 90° вода заняла объем до перетола экстракционной трубки. В трубку № 1 вводят раствор подлежащей разделению смеси двух веществ, тоже до перетока. Затем сюда же (горизонтальное положение экстракционных трубок) вводят примерно равный объем насыщенного водой эфира. Прибор покачивают 20—30 раз и, дав

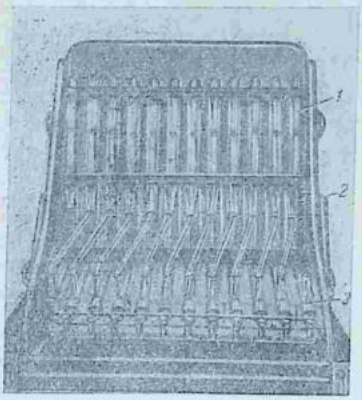


Рис. 12. Прибор для многократной фракционной экстракции на 12 трубок:

1 — резервуар; *2* — шарнир; *3* — 1-я экстракционная трубка.

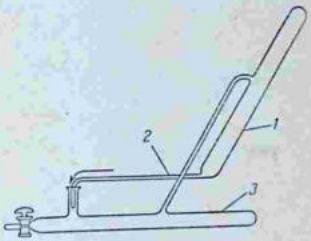


Рис. 13. Секция прибора для многократной фракционной экстракции:

1 — экстракционная трубка № 1; *2* — переток в следующую трубку; *3* — экстракционная трубка № 2.

отстояться, поворачивают на 90°, причем эфирный экстракт переливается в экстракционную трубку № 2, а в трубку № 1 вводят новую порцию эфира и повторяют операцию, пока в трубку № 12 не попадет эфирный экстракт. Наиболее полное разделение достигнуто в 1-й и 12-й трубках, но уже и во 2-, 3-, 4- и 9-, 10-, 11-й обычно разделение происходит достаточно полно и лишь в средних трубках оба слоя содержат смесь веществ. Начальные трубки содержат в обоих слоях лучше растворимый в воде компонент, конечные — лучше растворимый в эфире компонент.

Количественная сторона процесса экстракции такова. Возьмем единицу массы каждого из веществ. Пусть объемы растворителей и коэффициент распределения данных двух веществ между этими растворителями будут таковы, что после каждого встряхивания в верхней эфирной фазе находится доля p одного из данных веществ, а в нижней водной фазе доля $q = (1 - p)$. Распределение выбранного вещества по трубкам (для аппарата из 12 трубок) после каждой операции приведено в табл. 2.

Доли величин p и q зависят от коэффициента распределения между фазами. Чем больше разница в коэффициентах распределения обоих веществ, тем скорее и полнее пройдет разделение.

Таблица 2. Количество растворенного вещества в каждой фазе при многократной стадиях фракционирования при работе на аппарате из 12 трубок; В — верхняя фаза;

Трубки	1		2		3		4	
	В	Н	В	Н	В	Н	В	Н
Начальное состояние		1	—	—	—	—	—	—
Равновесие после встряхивания	p	q	—	—	—	—	—	—
1-й перенос	—	q	p	—	—	—	—	—
Равновесие после встряхивания	pq	q^2	p^2	pq	—	—	—	—
2-й перенос	—	q^2	pq	pq	p^2	—	—	—
Равновесие после встряхивания	pq^2	q^3	$2p^2q$	$2pq^2$	p^3	p^2q	—	—
3-й перенос	—	q^3	pq^2	$2pq^2$	$2p^2q$	p^2q	p^3	—
11-й перенос		q^{11}	pq^{10}	pq^{10}	p^2q^9	p^2q^9	p^3q^8	p^3q^8
Равновесие после встряхивания	pq^{11}	q^{12}	p^2q^{10}	pq^{11}	p^3q^9	p^2q^{10}	p^4q^8	p^3q^9

Коэффициент распределения K каждого из веществ между обеими фазами равен

$$K = \frac{\text{г/л в верхней фазе}}{\text{г/л в нижней фазе}}$$

или

$$K = \frac{p/v_э}{(1-p)/v_в} = \frac{pv_в}{(1-p)v_э}$$

Откуда

$$p = \frac{Kv_э}{Kv_э + v_в}$$

где $v_э$ — объем эфира; $v_в$ — объем воды.

Подставляя это значение в выражение распределения n-ной операции (см. табл. 2), мы можем концентрацию каждого из веществ в водной и эфирной фазах в экстракционных трубках в зависимости от коэффициента распределения.

Хроматография

Открытый в начале текущего столетия русским ученым М. С. Цветом способ разделения смеси веществ путем адсорбции приобрел в последние десятилетия огромное значение. Без него немыслима теперь работа в лаборатории. В настоящее время способ дифференцировался в следующие главнейшие способы:

Хроматография на колонке.

Распределительная хроматография на бумаге.

Тонкослойная хроматография (на пластинке).

Газо-жидкостная хроматография.

Хроматография на колонке (адсорбционная). Работают со стеклянной трубкой, наполненной порошкообразным адсорбентом. Чаще всего применяют окись алюминия (специальная марка — для адсорбции), силика-

экстракции (теоретическое распределение растворенного вещества на различных
Н — нижняя фаза)

5		6		7		8		9		10		11		12	
В	Н	В	Н	В	Н	В	Н	В	Н	В	Н	В	Н	В	Н
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
p^4q^7	p^4q^7	p^5q^6	p^5q^6	p^6q^5	p^6q^5	p^7q^4	p^7q^4	p^8q^3	p^8q^3	p^9q^2	p^9q^2	$p^{10}q$	$p^{10}q$	p^{11}	
p^5q^7	p^4q^8	p^6q^6	p^5q^7	p^7q^5	p^6q^6	p^8q^4	p^7q^5	p^9q^3	p^8q^4	$p^{10}q^2$	p^9q^3	$p^{11}q$	$p^{10}q^2$	p^{12}	$p^{11}q$

гель, крахмал, сернокислый барий. В принципе можно применять любой адсорбент, химически индифферентный к разделяемым веществам и растворителям.

Перед наполнением колонки приготовляют взвесь адсорбента в наиболее индифферентом растворителе и выливают ее в трубку, снабженную снизу фильтром, или в трубку, укрепленную на пробке в маленькой воронке с фильтрующим дном, и очень медленно отсасывают. В наполненную таким способом колонку, в которой сверху оставляют свободный от адсорбента объем, вливают раствор разделяемых веществ в том же индифферентном растворителе и дают ему профильтроваться через колонку. Вещества адсорбируются частично в одной и той же зоне, частично происходит разделение, причем менее адсорбирующееся вещество спускается несколько ниже по адсорбенту в колонке. После этого начинается промывка (элюирование) тем же или одним из следующих по силе растворителей, причем хроматографическая колонка работает в общем подобно ректификационной, с распределением разделяемых веществ между твердой фазой адсорбента и жидкой фазой растворителя. Оба вещества разделяются постепенно по длине колонки, опускаясь вниз с разной скоростью. При этом зона поглощения каждого из веществ занимает цилиндрический слой с максимумом концентрации по среднему сечению этого слоя. За продвижением окрашенных веществ (откуда и слово хроматография) можно следить глазом. Разделение бесцветных, но люминесцирующих веществ наблюдают в свете ртутной лампы. При исследовании всех других веществ производят перемещение вниз (вплоть до вымывания в раствор) сначала нижней зоны адсорбции с менее адсорбируемым, а затем второй зоны адсорбции с более адсорбируемым веществом (элюирование). За элюированием можно следить, отбирая капли вытекающего раствора на часовое стекло и выпаривая их. Сначала идет чистый растворитель, затем появляется первое вещество, потом снова чистый растворитель, затем второе вещество. Можно автоматически собирать в разные сосуды порции элюата и следить за содержанием в них вымытого вещества по

показателю преломления раствора (проточным рефрактометром Обреимова). На рис. 14 показан прибор для адсорбционной хроматографии.

Вещества с разными функциональными группами располагаются в следующий ряд по своей способности адсорбироваться (при прочих равных условиях):

$$RH < ROCH_3 < RNO_2 < RN(CH_3)_2 < R{-}CO{-}OCH_3 < RNH{-}CO{-}CH_3 < RNH_2 < ROH < R{-}CO{-}NH_2 < R{-}CO{-}OH$$

Ароматические углеводороды адсорбируются сильнее, чем жирные предельные — алифатические; непредельные — сильнее, чем предельные.



Рис. 14. Прибор для адсорбционной хроматографии:

1 — капельная воронка (100 *мл*); *2* — резиновая пробка; *3* — трубка (28 × 1,7 *см*); *4* — неплотная пробка из ваты; *5* — приемник (250 *мл*).

Растворители по их десорбирующей (элюирующей, вымывающей) способности располагаются в ряд, почти параллельный их диэлектрической проницаемости (величины в скобках): вода (81), метанол (31,2), этанол (25,8), ацетон (21,3), этилацетат (6,1), этиловый эфир (4,4), хлороформ (5,2), бензол (2,3), четыреххлористый углерод (2,2), циклогексан (2), петролейный эфир (1,9).

Элюирование производится растворителем, расположенным в этом ряду выше первого примененного растворителя.

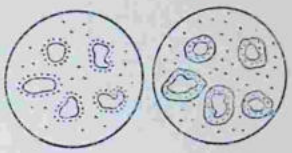
Распределительная хроматография на бумаге. Отношение между только что описанной адсорбционной и распределительной хроматографией можно понять из приведенной схемы (рис. 15, *а* и *б*):

Как видно из рис. 15, *б*, в распределительной хроматографии зерна адсорбента адсорбировали один растворитель, а промывка происходит другим, не смешивающимся с первым, растворителем и распределение веществ идет между обоими этими растворителями. Наибольшее применение этот тип хроматографии получил в виде бумажной хроматографии. Волокна бумаги адсорбируют воду, и распределение разделяемых веществ идет между не смешивающимся с водой растворителем и водным слоем волокон бумаги. Мы ограничимся разбором именно этого наиболее важного случая.

Для проведения распределения лист специальной фильтровальной бумаги размером, например, 20 × 25 *см* зажимают между двумя стеклянными пластинками так, чтобы узкий край (20 *см*) выдавался из стекла на 3,5 *см*. На этот край из капиллярной пипетки на расстоянии 2,5 *см* от края листа и 2 *см* друг от друга наносят пятнами испытуемый раствор в количестве не более 0,005 *мл*. В числе этих пятен наносят для сравнения и растворы заведомо известных веществ. Растворителю дают высохнуть, если нужно, слегка подогревая инфракрасной лампой. Затем для равномерного увлажнения лист пропаривают под колпаком водяным паром и помещают его вертикально в закрытую камеру, насыщенную при данной температуре парами того растворителя, которым будет производиться проявление. В руководствах по хроматографии указывается, какого рода растворители лучше подходят для тех или иных типов веществ. Во всяком случае это должен быть растворитель (или смесь растворителей), не смешивающийся с водой и ею насыщенный. Роль этого растворителя будет

состоять в том, чтобы из водной фазы, адсорбированной на волокнах бумаги, в результате капиллярного продвижения фракционированно извлечь и разделить вещество, не растворив водной фазы бумажных волокон. В качестве таких растворителей применяют, например, насыщенные водой бутанол-1, бутанол-2, гексанол-1, циклогексанол, циклогексанон, фенол, бутилацетат и др.

Затем нижний край листа (ниже нанесенных пятен) погружают в лоток с насыщенным водой выбранным растворителем и оставляют в камере на несколько часов (до 2 суток), пока фронт растворителя не поднимется, немного не доходя до верха листа. После этого лист вынимают из камеры и делают переместившиеся вверх пятна адсорбированных веществ видимыми посредством какой-либо цветной реакции. Перемещение пятна исследуемого вещества на то же расстояние, что и известного, считается достаточным для его идентификации. В случае применения стандартной бумаги, постоянной температуры и определенных, установленных методикой, растворителей такая идентификация может быть произведена и по измеренной величине R_f пятна исследуемого вещества путем сравнения его с величинами, приведенными в справочных таблицах или оригинальных работах. Величина R_f определяется как отношение расстояний, пройденных исследуемым веществом и фронтом растворителя за одно и то же время, и является характерной константой для вещества. В случае необходимости (когда разделяемых веществ много или когда R_f в данном растворителе близки) применяют двухмерную распределительную хроматографию. Для этого обработанный указанным образом и высушенный, но не подвергнутый цветной реакции лист снова пропаривают и помещают в камеру на лоток длинной стороной. В лоток залит уже новый растворитель, тоже насыщенный водой. Остальная обработка та же. В этом случае получается хроматограмма типа приведенной на рис. 16.



а *б*

Рис. 15. Сечение колонки:

а — для адсорбционной хроматографии; *б* — для распределительной хроматографии.

Бумажная хроматография обычно применяется для идентификации веществ в смеси, но может быть использована и для грубого количественного определения, например фотометрически — по цвету или по площади пятен или вырезыванием пятна до обработки цветным реактивом (его положение может быть определено по положению соседнего пятна, подвергнутого действию реагента) и элюированием из него подходящим растворителем исследуемого вещества. Эту пробу можно затем подвергнуть любому виду количественного микроанализа. Для препаративных целей получаемые таким способом количества вещества слишком малы.

Тонкослойная хроматография. Все большее значение получает предложенная Н. А. Измайловым и М. С. Шрайбером тонкослойная хроматография, которая в принципе может быть и адсорбционной и распределительной, но обычно применяется ее адсорбционный вариант. Она совмещает преимущества хроматографии в колонке (широкий выбор адсорбента, возможность препаративного применения) и бумажной хроматографии (быстрота, пригодность для аналитических целей). По приемам работы этот вид хроматографии более похож на бумажную хроматографию.

Адсорбент (окись алюминия той или иной марки, кизельгур, крахмал, целлюлоза, порошкообразный полиамид и др.) замешивают с жидкостью (обычно с водой) в пасту и наливают на обезжиренную стеклянную пластинку размером ~10 × 20 или ~20×20 *см* или, что лучше, в специальную камеру такого же размера с закраинами определенной высоты (рис. 17). Излишек пасты сверх нужной толщины слоя снимают, прокатывая вальком, и слой высушивают при 100—150° С. Такой слой (иногда с подмесью связующего — гипса) называют закрепленным слоем. Чаще работают с незакрепленным слоем адсорбентов, лишь притрамбовав их к стеклу прокатыванием цилиндром. Для аналитических целей наносят слой в 0,25 *мм*, для препаративных — от 0,75 до 2 *мм*. Для ориентировки на пасту опускают из микропипетки 0,001 *см* раствора изучаемой смеси, дают ему растечься, а затем в центр пятна — различные растворители (элюэнты) и выбирают подходящий. После этого на пластинку со свежим слоем на линию, параллельную краю пластинки и находящуюся на расстоянии 1 *см* от него (стартовая линия), наносят такое же, как и в предварительном опыте, количество раствора испытуемой смеси (содержащей доли миллиграмма вещества) и рядом на той же стартовой линии, на расстоянии ~2 *см* от этой точки, известное вещество и через 2 *см* по стартовой линии — остальные контрольные вещества. Пластинку краем, ближайшим к стартовой линии и параллельным ему, опускают

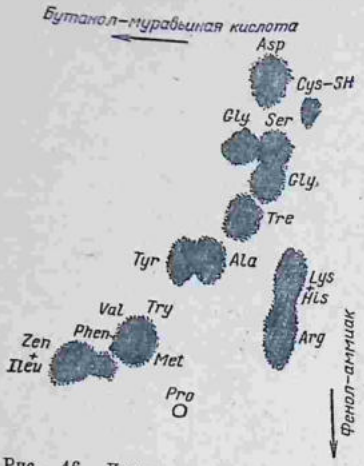


Рис. 16. Двухмерная хроматограмма смеси аминокислот после проявления нингидрином.

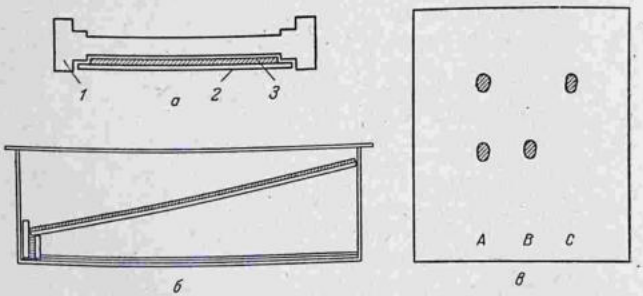


Рис. 17. Прибор для тонкослойной хроматографии:

а — устройство для прокатывания слоя адсорбента, *б* — камера для хроматографирования с растворителем (элюэнтом) на дне; *в* — пластинка с разделенной смесью А из двух известных веществ В и С; *1* — цилиндр для прокатывания; *2* — пластинка; *3* — адсорбент.

в наклонном положении в выбранный растворитель — элюэнт, налитый на дно замкнутой стеклянной камеры, насыщенной его парами. Стенки камеры и ее дно оклеены полосами фильтровальной бумаги). Строгого термостатирования не требуется, но примерное постоянство температуры необходимо. Еще лучше, если растворитель подается на край адсорбента через капиллярную щель. Через 10—30 *мин* пластинку вынимают и высушивают элюэнт. Вслед за этим «проявляют» невидимые пятна веществ, пробег которых может составить до 10 *см*. Если речь идет об окрашенных веществах, пятна видны и проявление не требуется. Отпадает оно и для веществ, люминесцирующих в ультрафиолете. «Проявляют» или парами иода, растворимыми во многих веществах, или раствором перманганата, дающим пятна двуокиси марганца, или другим реагентом, взаимодействующим с исследуемыми веществами с образованием окраски. Эти приемы обеспечивают сравнение длины пробега компонентов разделяемой смеси и контрольных веществ и идентификацию веществ смеси по величине R_f. «Проявление», очевидно, служит только для того, чтобы сделать видимым пятно идентифицируемого вещества. Определив из этих опытов длину пробега и, следовательно, положение пятна каждого вещества смеси, можно отделить уже без проявления соответствующие участки адсорбента и раздельно элюировать каждое вещество.

Тонкослойная хроматография — ныне необходимое подсобное средство каждого химика-синтетика, помогающее ему быстро разобраться в смеси веществ, полученных при синтезе.

Газо-жидкостная хроматография. Газо-жидкостная хроматография является частным случаем распределительной хроматографии. Этот метод приобрел огромное значение для аналитических целей, но его все больше приспосабливают и для препаративного разделения веществ. Как и в бумажной, в газо-жидкостной хроматографии фракционирование разделяемых веществ происходит между двумя фазами — стационарной и движущейся, но в качестве движущейся фазы применяется индифферентный газ — обычно азот. Стационарной фазой для разделения высококипящих веществ служат высококипящие и достаточно стойкие при нагревании растворители — парафины, низкоплавкие многоядерные ароматические углеводороды типа бензилдифенила, эфиры фталевой кислоты и чаще всего полисилоксаны. Для разделения газов или низкокипящих веществ применяют, например, формамид. Стационарную жидкую фазу наносят на твердый носитель — обычно кизельгур (на 1 *г* кизельгура 0,5 *г* жидкости), пористый SiO_2 или дробленый силикатный кирпич. Схема прибора приведена на рис. 18.

Разделительная колонна *4* представляет собой длинную (от нескольких десятков сантиметров до нескольких метров) тонкую (4—6 *мм*) трубку, тщательно и равномерно заполненную зернами кизельгура равной величины, смоченными стационарной жидкой фазой. Трубка изогнута так, чтобы она помещалась в термостате *5*, обогреваемом парами кипящей жидкости (в других конструкциях — нагревателем сопротивления). Мощность таких колонок эквивалентна мощности перегонных колонн в сотни и иногда даже в тысячи теоретических тарелок. В емкость *3* вводят исследуемую смесь. Через систему пропускают чистый азот (аргон или гелий). Газы, выходящие из колонки, вводят в анализатор той или иной конструкции (которых много) с автоматической записью. Различные типы хроматограмм показаны на рис. 19 и 20.

По горизонтальной оси отложено время, по вертикальной — концентрация вещества, элюируемого азотом, пропорциональная сигналу детектора. По площади, ограниченной пиком, можно судить об общем количестве вещества. При хорошем разделении пики не налагаются друг на друга. На основании опыта с известным веществом устанавливают место

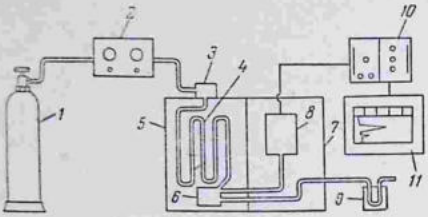


Рис. 18. Принципиальная схема газового хроматографа для полупрепаративных целей:

1 — баллон с газом-носителем; *2* — стабилизатор давления и регулировки расхода газа-носителя; *3* — емкость; *4* — колонка; *5* — термостат; *6* — делитель потока газа, выходящего из колонки; *7* — термостат для детектора; *8* — детектор; *9* — сборник фракций анализируемой пробы; *10* — блок питания и усиления сигнала детектора; *11* — самописец.

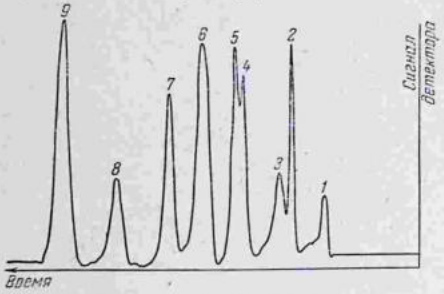


Рис. 19. Хроматограмма смеси альдегидов и кетонов на целите с 10% α-оксидипропионитрила (температура 50° С; скорость газа-носителя 140 *мл/мин*):

1 — уксусный альдегид; *2* — пропионовый альдегид; *3* — изомасляный альдегид; *4* — ацетон; *5* — н-масляный альдегид; *6* — изовалериановый альдегид; *7* — метилэтилкетон; *8* — н-валериановый альдегид; *9* — метил-н-пропилкетон.

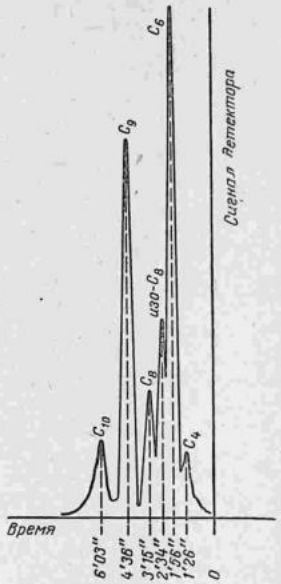


Рис. 20. Хроматограмма смеси жирных кислот по теплопроводности (стеклянная колонка длиной 2 *м*; твердая фаза — стекло; стационарная фаза — кремнеорганический эластомер; газ-носитель — азот, температура 120° С):

C_4 — масляная; C_6 — капроновая; C_8 — этилкапроновая; C_8 — каприловая; C_9 — пеларгоновая; C_{10} — каприновая.

(или, правильнее, время) появления пика, что дает возможность идентифицировать вещество. С помощью анализаторов можно определить наличие и количество элюируемой примеси, разлагая основное вещество, что допустимо в анализах, либо не разлагая — для препаративных целей. В первом случае элюат сжигают и непрерывно измеряют теплопроводность азота с примесью образовавшегося CO_2, что и служит мерой коли-

чества элюата. Во втором случае также часто применяют термоанализатор, непрерывно измеряя теплопроводность выходящей смеси газов либо плотность выходящего газа и сравнивая ее с плотностью «чистого» азота в параллельно поставленном контрольном опыте. Чувствительность метода такова, что можно определять 0,01—0,001% вещества в азоте.

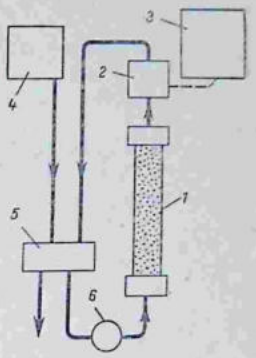


Рис. 21. Схема циркуляционной аппаратуры для гель-хроматографии (чтобы гель не слеживался, поток подается снизу вверх):
1 — колонка; *2* — спектрофотометр на потоке; *3* — самописец; *4* — сосуд с растворителем; *5* — кран; *6* — насос.

Газо-жидкостная хроматография широко вошла в практику с начала 50-х годов этого столетия и стала одним из незаменимых и главных методов разделения малых количеств веществ — газов и любых веществ, способных давать давление пара в несколько миллиметров ртутного столба

Гель-хроматография. Еще более новым приемом разделения веществ и их индивидуализации служит использование гелей. Опишем здесь кратко гель-хроматографию (гель-фильтрацию). Примерная схема установки приведена на рис. 21.

Отличительной особенностью гель-хроматографии является то, что в «сшитых» макромолекулах (стр. 300) гелей имеются заполненные растворителем молекулярного размера поры определенных габаритов, в которые входят меньшие из разделяемых молекул и не входят большие. Поэтому, в отличие от адсорбционной хроматографии, в гель-хроматографии первыми проходят сквозь колонку (и первыми элюируются растворителем) молекулы большего размера, а последними — самые малые. Поскольку поры имеют разную величину, то выделяются и средние фракции разделяемых веществ.

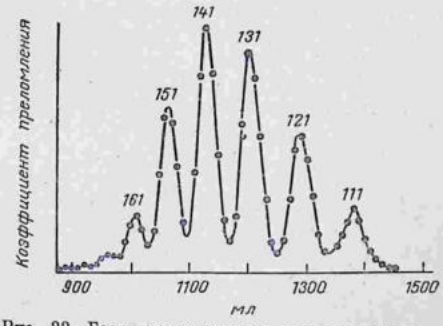


Рис. 22. Гель-хроматограмма смеси глюкозы, целлюлозы и других олигосахаридов, вплоть до целлогексаозы в водном растворе на сефадексе G-25.

Разделительная колонка наполняется зернами лиофильного или гидрофильного геля. Примером первого могут служить природные гелеобразователи — агар, декстраны, например продажные препараты сефадекс G-25 и G-50 (о декстранах см. стр. 482), или синтетические — полиакриламид, «сшитый» полистирол.

Раствор разделяемых веществ медленно просасывают нагнетательным насосом через колонку снизу вверх и концентрацию раствора контролируют на выходе по какому-либо физическому показателю, например измерением показателя преломления или спектрофотометрически. В случае надобности раствор

разделяемых веществ заставляют некоторое время циркулировать и лишь затем элюируют растворителем.

В качестве примера приводим кривую гель-хроматографии смеси глюкозы и соответствующих олигосахаридов (см. стр. 468) вплоть до целлогексаозы в водном растворе на геле сефадекс G-25 (рис. 22). На оси ординат отложены в качестве индикатора концентрации показатели преломления, по оси абсцисс — объемы элюирующего растворителя.

АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Качественный анализ

Обнаружение в образце органического вещества элементов органогенов не представляет затруднений.

Углерод. При нагревании смеси образца исследуемого вещества с избытком порошка окиси меди образуется двуокись углерода, которую поглощают баритовой водой [раствор $Ba(OH)_2$], защищенной от попадания CO_2 из воздуха. Выпадающий осадок $BaCO_3$ указывает на присутствие углерода в пробе.

Водород. Водород всегда содержится в органических веществах и поэтому редко прибегают к его качественному открытию. Его можно обнаружить косвенно при проведении пробы на углерод в удлиненной пробирке, верх которой снаружи охлаждается. В присутствии водорода на стенке ее конденсируется вода, что можно констатировать, например, по посинению бесцветного порошка безводного сульфата меди.

Кислород. Так как надежных качественных реакций для обнаружения кислорода нет, то о его присутствии судят по результатам количественного анализа.

Азот. Проще всего азот определять количественно по способу Дюма (см. ниже). Однако, если почему-либо требуется качественное обнаружение, можно открыть азот по реакции Лассеня. В открытой пробирке к пробе вещества примерно в 0,01 *г* прибавляют кусочек металлического натрия примерно в 0,05 *г*. По окончании реакции (если реакция идет) пробирку нагревают, сначала осторожно, потом докрасна, невзирая на горение натрия. Когда горение окончено, дно раскаленной пробирки опускают в фарфоровую чашку, в которую налито 3—5 *мл* воды. Конец пробирки лопается и сплав попадает в воду. После того как остаток натрия прореагирует с водой, полученный раствор, содержащий цианистый натрий, образованный азотом, фильтруют и добавляют к нему каплю разбавленного раствора железного купороса, подкисляют соляной кислотой до кислой реакции, затем прибавляют каплю раствора хлорного железа. Посинение вследствие образования берлинской лазури указывает на наличие азота. Эта проба очень чувствительна и дает положительный результат с большинством типов азотистых соединений, но не со всеми. Легко разлагающиеся ароматические диазосоединения выделяют азот в газообразном состоянии и не образуют в описанных условиях цианида. Поэтому часто заменяют качественную пробу на азот количественным определением по Дюма (или Дюма — Преглю, см. ниже).

Сера. В результате сплавления пробы вещества с натрием, как это описано при реакции на азот, в присутствии серы образуется сернистый

натрий, который открывают в растворе нитропруссидной реакцией или по реакции с солями свинца или меди (II) (черный осадок).

Можно также провести разложение по Карпусу (см. ниже пробу на фосфор) и открыть серу, окисленную до серной кислоты, по образованию осадка сернокислого бария.

Галоиды. Толстую проволоку (~3 *мм*) красной меди прокаливают в окислительном пламени газовой горелки до тех пор, пока пламя не перестанет окрашиваться в зеленый цвет. По охлаждении проволоки на конец ее наносят капельку (или кристаллик) испытуемого вещества. При внесении в пламя горелки пламя окрашивается в зеленый цвет за счет образования летучей галоидной меди. Это очень чувствительная проба на Cl, Br и I, но гораздо менее чувствительная на F. Органические цианиды и при отсутствии галоидов тоже дают эту реакцию.

Фосфор и другие элементы. Каплю (кристаллик) вещества запаивают вместе с 3—5 каплями дымящей азотной кислоты ($d = 1{,}52$) в толстостенной трубке хорошего стекла (тугоплавкое стекло не обязательно), оттягивая в толстостенный капилляр подлежащий запаиванию конец. Постепенно нагревая трубку в специальной печи, доводят температуру до 300—350° С и поддерживают эту температуру в течение 3—5 *ч*. После этого выключают печь и дают пробе остыть. Осторожно вынимают трубку, заматывая ее, по мере выдвижения из печи ее конца, в полотенце так, чтобы незамотанным остался только капилляр, который осторожно вводят в пламя паяльной горелки (*очки*!). По размягчении стекла капилляра газы прорывают его и обращение с трубкой становится безопасным. Конец трубки надрезают напильником, прикасаются к надрезу раскаленной стеклянной палочкой, после чего появляется трещина и легко отламывается конец трубки с капилляром. Азотнокислый раствор разбавляют водой.

При нагревании в запаянной трубке органическое вещество полностью сгорает до CO_2 и H_2O; фосфор превращается в фосфорную кислоту, сера — в серную, другие элементы в соответствующие кислоты или азотнокислые соли. Их можно открыть, используя обычные приемы качественного анализа, в частности фосфорную кислоту обнаруживают по образованию желтого осадка с молибденовокислым аммонием.

Количественный анализ

Углерод и водород. Принципы количественного определения углерода и водорода были разработаны Либихом. Эти методы сохранились до настоящего времени. Однако чаще в настоящее время применяют базирующийся на тех же принципах микроанализ, основание которому положил Прегль. Для микроанализа требуется в 50 раз меньше вещества и выполняется он в три раза быстрее. Приводим очень удобный метод микроанализа сожжением в пустой трубке, разработанный М. О. Коршун и Н. Э. Гельман. За подробностями мы отсылаем к книге указанных авторов *.

Прибор для микроопределения углерода и водорода приведен на рис. 23.

---

* М. О. Коршун, Н. Э. Гельман. Новые методы элементарного микроанализа, Госхимиздат, 1949; В. А. Климова, Основные микрометоды анализа органических соединений, Изд. «Химия», 1967.

Взвешивают в длинном, узком кварцевом стаканчике 3—5 *мг* вещества с точностью до 0,002 *мг*. Вносят его в пустую кварцевую трубку *6* для сожжения и при включенной (900° С) электропечи *8* пропускают 3 *мин* медленный (35—50 *мл/мин*) ток кислорода, очищенного от водорода, воды и CO_2.

Кислород очищают от водорода и органических примесей пропусканием через накаленный до 800° С платиновый контакт. Грубое отделение образовавшейся воды осуществляется конденсацией в змеевике *3*,

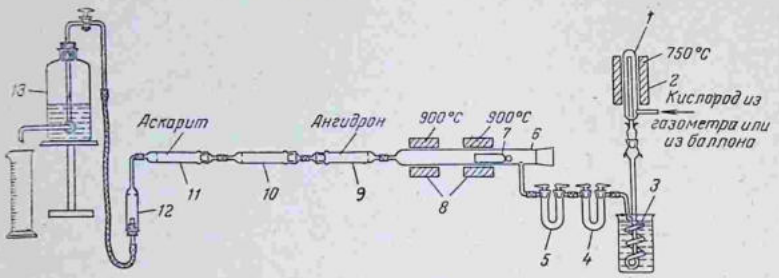


Рис. 23. Прибор для микроопределения углерода и водорода пиролитическим сожжением в пустой трубке:

1 — платиновый контакт; *2, 8* — электропечи; *3* — змеевик; *4, 5* — поглотители; *6* — трубка для сожжения; *7* — стаканчик; *9* — поглотительный аппарат для воды; *10* — поглотительный аппарат для окислов азота; *11* — поглотительный аппарат для CO_2; *12* — заключительная трубка; *13* — аспиратор.

полная очистка от воды и CO_2 — поглотителями *4* и *5*, каждый из которых наполнен безводным перхлоратом магния (ангидроном) и аскаритом (асбестом, пропитанным расплавом едкого натра) таким образом, чтобы ангидрон являлся первым и последним наполнителем на пути прохождения газа. Трубка для сожжения соединена с двумя последовательно

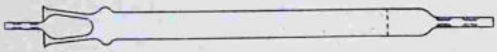


Рис. 24. Поглотительная трубка Прегля.

присоединенными взвешенными на микровесах поглотителями *9* — для воды и *11* — для CO_2.

Устройство поглотительной трубки изображено на рис. 24. Первый поглотитель наполнен ангидроном (безводным перхлоратом магния), а второй — аскаритом. Эти трубки взвешивают и присоединяют непосредственно перед сожжением.

Для регулирования давления в системе пользуются аспиратором (так называемой склянкой Мариотта).

Процесс сожжения занимает 10 *мин*. Его начинают с прокаливания открытого конца трубки для сожжения, в которую помещен кварцевый стаканчик с навеской. После завершения сожжения 2—3 *мин* продувают воздухом поглотительные аппараты, снимают их и с обычными предосто-

рожностями взвешивают на микровесах. Привес первого поглотителя соответствует количеству воды, по которому вычисляют содержание водорода в навеске вещества; привес второго поглотителя дает коли-

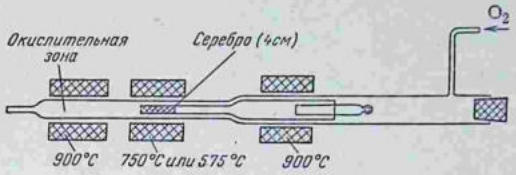


Рис. 25. Трубка для одновременного определения углерода, водорода, галоидов и серы.

чество двуокиси углерода, по которому вычисляют содержание углерода в навеске вещества.

Расчет ведется по формуле:

$$\%C = \frac{f_C \cdot \text{вес } CO_2 \cdot 100}{\text{навеска}} \qquad \%H = \frac{f_H \cdot \text{вес } H_2O \cdot 100}{\text{навеска}}$$

где $f_C = \frac{C}{CO_2} = 0{,}2729$, а $f_H = \frac{H}{H_2O} = 0{,}1119$.

При наличии в сжигаемом веществе галоидов и серы после трубки для сожжения перед поглотителем для воды ставят дополнительную трубку-поглотитель с металлическим серебром в виде стружки, нагреваемый специальной печью. При нагревании до 450° С поглощаются галоиды, а при нагревании до 750° С — окислы серы. На рис. 25 изображена трубка для одновременного определения С, Н, галоидов и серы.

Если вещество содержит азот, образовавшиеся при сожжении окислы азота должны быть окислены в азотную кислоту и поглощены, для чего после поглотителя с ангидроном для воды включают поглотитель (рис. 26) с раствором перманганата калия в крепкой серной кислоте (осторожность при растворении!), за ним еще один поглотитель с ангидроном для воды и уже затем поглотитель для CO_2 (см. рис. 23).

Азот. Определение азота производят по способу Дюма — Прегля.

Кварцевую трубку, наполненную медью и отрезками проволоки из окиси меди, соединяют с микроазотометром, наполненным 40%-ным раствором едкого кали (рис. 27). С другого, входного, конца в трубку поступает CO_2 из аппарата Киппа, загруженного мрамором, прокипяченным в воде и разбавленной соляной кислоте. Аппарат должен давать чистую двуокись углерода, что проверяют по полноте поглощения CO_2 щелочью в микроазотометре (допустим лишь остаток микропузырьков, практически не увеличивающий объема газа в азотометре). Всыпав навеску вещества (2—3 *мг*), отвешенную в узком стеклянном

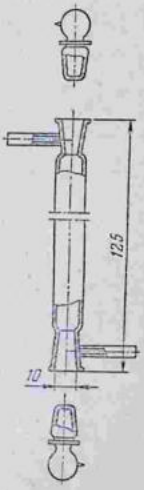


Рис. 26. Поглотительная трубка для окислов азота.

стаканчике, в трубку для сожжения, в которой уже имеется слой меди и окиси меди, два-три раза «смывают» туда же порошком чистой окиси меди остатки навески со стенки трубки и пропускают ток CO_2. Включают печь, обогревающую часть трубки с окисью меди, и открывают кран азотометра, предварительно наполненного доверху с помощью груши едким кали, и начинают сожжение, передвигая печь в сторону навески и под конец накрывая навеску печью.

Слой металлической меди, находящийся в ближнем к азотометру конце трубки, служит для восстановления образовавшихся при сожжении окислов азота до азота.

Когда сожжение уже закончено и током углекислого газа весь азот вытеснен в азотометр, дают выравняться температуре газа в азотометре

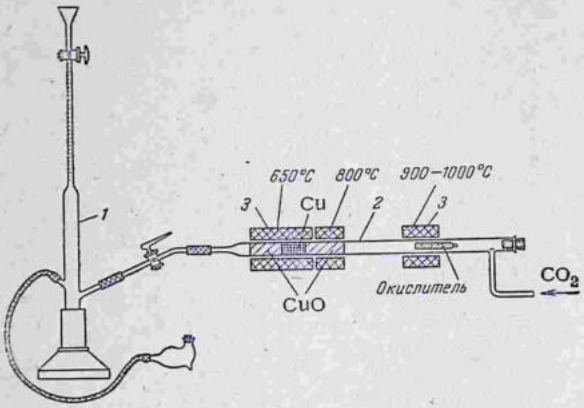


Рис. 27. Микроопределение азота по способу Дюма — Прегля:
1 — азотометр; *2* — трубка для сожжения; *3* — электрические печи.

и, записав температуру и атмосферное давление, измеряют объем азота над едким кали (при этом не надо вводить поправки на давление водяного пара — над 40%-ным раствором КОН оно незначительно). Так как едкое кали смачивает стенки узкой измерительной трубки азотометра, приходится вводить эмпирическую поправку на это кажущееся увеличение объема, для чего уменьшают измеренный объем газа на 2,0%. Полученный таким путем объем азота приводят к нормальным условиям, пользуясь соответствующими таблицами, и определяют его весовое количество.

Другие элементы. Лишь вкратце скажем о количественном определении других элементов органогенов. Для кислорода долгое время не было хорошего метода определения и по традиции обычно его не определяют, а судят о его присутствии и количестве по разности после определения других элементов. Количественное определение кислорода сводится к прокаливанию навески в кварцевой трубке в токе очень чистого азота и пропускании образовавшихся газов через гранулированную сажу при 1150° С. Весь кислород превращается в окись углерода, которую оки-

сляют до CO_2 над порошкообразным I_2O_5. Далее CO_2 поглощают аскаритом во взвешенном поглотительном аппарате (см. стр. 48).

Галоиды и серу можно определять, разложив вещество по Карнусу — постепенным нагреванием навески до 300—350° С в толстостенной запаянной трубке с чистой азотной кислотой ($d = 1{,}52$). Для микроопределения отвешивают 2—3 *мг* вещества и добавляют 1—2 капли азотной кислоты, для макроопределения берут 0,2—0,3 *г* вещества и приливают 2 *мл* азотной кислоты. Навеску, взятую в маленькой короткой пробирке, помещают в трубку так, чтобы она до запаивания трубки не соприкасалась с азотной кислотой. При определении галоида в трубку предварительно добавляют отвешенное количество (в небольшой пробирке) азотнокислого серебра. Запаивают трубку так, чтобы запаянный конец был оттянут в толстостенный капилляр. Постепенно нагревая трубку в специальной печи, доводят температуру до 300° С и поддерживают ее в течение 5—8 *ч*, затем печь выключают. По охлаждении капилляр осторожно вставляют в пламя паяльной горелки — по размягчении газы прорывают его. Верхний конец трубки обрезают, смывают содержимое трубки в стаканчик и определяют галоидное серебро либо весовым способом, либо оттитровывая избыток азотнокислого серебра одним из известных методов. Серу определяют обычными способами — в виде сульфата.

Вывод эмпирической формулы вещества

Результаты количественного анализа выражают в процентном содержании данного элемента в веществе. Для того чтобы перейти от процентных отношений к атомарным, необходимо числа, выражающие процентное содержание каждого элемента, разделить на соответствующий атомный вес и полученный ряд чисел — на наименьшее из них. Эти числа и будут обозначать минимальное возможное число атомов в молекуле.

Пример расчета. При анализе мочевины определено следующее содержание элементов (точность анализа 0,2%):

С 19,93%; Н 6,62%; N 46,70% (сумма 73,25%); О 26,75% (по разности).

Делим на атомный вес:

С 19,93 : 12 = 1,66;
N 46,0 : 14 = 3,33;
Н 6,62 : 1 = 6,62*;
О 73,25 : 16 = 1,66

Разделив все полученные частные на наименьшее из них (1,66), получаем:

С 1,66 : 1,66 = 1;
N 3,33 : 1,66 = 2;
Н 6,62 : 1,66 = 3,98;
О 1,66 : 1,66 = 1

Таким образом, эмпирическая формула мочевины на основании этого анализа соответствует $C_1H_4O_1N_2$.

Конечно, подойдет и любая кратная формула, например $C_2H_8O_2N_4$. Для того чтобы установить молекулярную формулу, т. е. формулу,

* Расчет здесь упрощен: атомный вес водорода вместо 1,008 принят равным 1.

указывающую действительное число атомов в молекуле, необходимо знать молекулярный вес. Определив одним из описанных способов молекулярный вес мочевины и найдя его равным 60, из всех возможных кратных эмпирических формул избираем одну молекулярную, именно первую CH_4ON_2.

Определение молекулярного веса

Для установления молекулярного веса органических веществ лишь редко используют методы, основанные на законе Авогадро — Жерара. Обычно пользуются методами эбуллиоскопии и криоскопии, основанными на законе Рауля, известном, так же как и закон Авогадро — Жерара, из курса общей химии.

При криоскопическом определении молекулярного веса навеску вещества p растворяют в навеске P одного из растворителей, применяющихся для этой цели, чаще всего это бензол или ледяная уксусная кислота. Навеску выбирают так, чтобы на 100 *г* растворителя приходилось примерно 0,005—0,02 *г* исследуемого вещества. Для определения применяют аппарат Бекмана (криоскоп) (рис. 28), снабженный термометром Бекмана (рис. 29) с делениями в 0,01° С. Пользуясь этим термометром, сначала определяют температуру застывания чистого растворителя, а затем раствора исследуемого вещества в этом растворителе. Понижение температуры застывания раствора прямо пропорционально числу молекул вещества, растворенного в данной массе растворителя.

Зная понижение температуры застывания раствора, полученного при растворении 1 *моль* какого-либо известного вещества в 1000 *г* примененного растворителя, можно вычислить молекулярный вес растворенного вещества. Эта криоскопическая константа K, одинаковая для растворов всех веществ в данном растворителе, называется *молекулярной депрессией* данного растворителя; она является экстраполированной величиной, так как в криоскопическом методе работают с более разбавленными растворами.

Таким образом, молекулярный вес М вычисляют по формуле:

$$M = K \frac{1000p}{P \Delta t^\circ}$$

где Δt° — наблюденное понижение температуры застывания раствора по сравнению с температурой застывания растворителя.

Приводим величины K для некоторых растворителей:

Вода	1,86
Уксусная кислота (ледяная)	3,90
Бензол	5,07
Фенол	7,2
Камфора	40

Необычайно высокая молекулярная депрессия камфоры позволила Расту предложить ныне широко применяющийся упрощенный метод криоскопии, не требующий ни криоскопа, ни термометра Бекмана, а лишь термометр с делениями 0,1° С. Для этого осторожно расплавляют навеску p вещества, тщательно перемешивают с навеской P камфоры, сплавляют и дают сплаву затвердеть. Обычным образом, как при определении тем-

пературы плавления, набивают размельченным сплавом капилляр и, прикрепив последний к шарику термометра, определяют температуру плавления (она равна температуре застывания) сплава. Пользуясь тем же термометром, определяют температуру плавления чистой камфоры

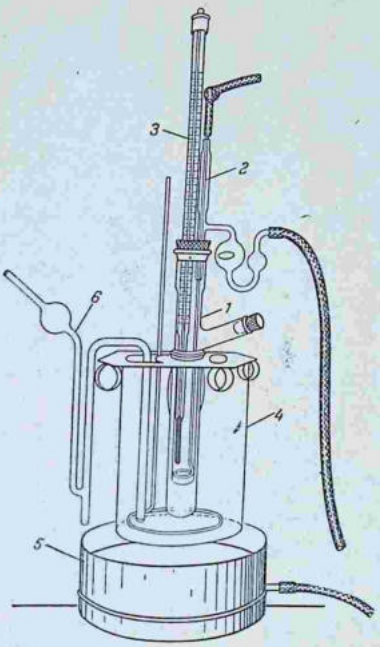


Рис. 28. Прибор Бекмана:

1 — трубка для замораживания; *2* — мешалка; *3* — термометр Бекмана; *4* — термостат; *5* — баня; *6* — терморегулятор.

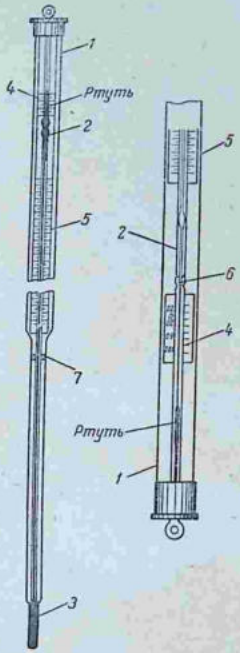


Рис. 29. Термометр Бекмана:

1 — дополнительный резервуар; *2* — капилляр; *3* — шарик термометра; *4* — вспомогательная шкала; *5* — основная шкала, градуированная до 0,01° С; *6* — конец капилляра, из которого вытекает ртуть; *7* — пробковая прокладка. (Количество ртути, заполняющей капилляр между концом основной шкалы и концом капилляра, эквивалентно длине столбика ртути на основной шкале, соответствующей 7° С.)

178,6° С). Разность температур плавления $\Delta t°$ входит в формулу для определения молекулярного веса, которая теперь, очевидно, принимает следующий вид:

$$M = 40 \cdot \frac{1000p}{P\,\Delta t°}$$

где p и P — выражены в граммах.

Единственное неудобство исключительно простого и быстрого в исполнении метода Раста — это высокая температура плавления камфоры, то исключает ее применение для определения легко разлагающихся или

летучих при этой температуре веществ. Для определения молекулярного веса такого рода веществ можно применить другое вещество с высокой криоскопической константой. Таковы, например, циклогексанол (т. пл. 24,7° С, $K = 42{,}5$), камфен (т. пл. 49° С, $K = 31$). Камфен, однако, непредельное вещество и надо быть уверенным, что исследуемое соединение с ним не реагирует.

В эбуллиоскопическом методе измеряют температуру кипения чистого растворителя термометром с делениями 0,01° С, затем вносят в определенное количество растворителя P навеску исследуемого вещества p и измеряют повышение температуры кипения раствора $\Delta t°$. Закон, управляющий повышением температуры кипения раствора, тот же, что и для понижения температуры застывания раствора, и формула для вычисления молекулярного веса аналогична:

$$M = K_{эб.} \frac{1000p}{P\,\Delta t°}$$

Приводим эбуллиоскопические константы $K_{эб.}$ наиболее часто употребляемых растворителей:

Вода	0,51
Бензол	2,61
Этиловый эфир	2,16
Хлороформ	3,59

Оба метода, основанные на законе Рауля, утрачивают свою точность по мере увеличения молекулярного веса растворенного вещества. Для веществ обычного молекулярного веса, т. е. с молекулярным весом, равным нескольким десяткам или нескольким сотням, точность определения составляет 5—10%, что достаточно для уверенного выбора молекулярной формулы из серии кратных эмпирических. Причина этого очевидна: величина понижения температуры застывания (или повышения температуры кипения) для раствора той же весовой концентрации становится все меньше, а влияние неизбежных примесей с относительно малым молекулярным весом возрастает.

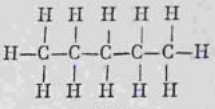
Для высокомолекулярных соединений (полимеров) с молекулярным весом во много тысяч или десятков тысяч описанные выше методы совершенно неприменимы. В этом случае пользуются тремя методами: вискозиметрическим, осмотическим и методом ультрацентрифугирования (седиментационным), которые в свою очередь неприменимы к веществам обычного молекулярного веса.

КЛАССИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Органические вещества классифицируют в соответствии с их структурой, причем основой классификации служит характер углеродного скелета углеводородов, т. е. последовательность связанных друг с другом углеродных атомов. Соединения, содержащие неуглеродные атомы, рассматриваются как производные углеводородов, в которых водородные атомы замещены на эти «гетероатомы». Исключение делается только для таких структур, в которых гетероатом замыкает цепь углеродных атомов в цикл. Эти циклические соединения выделяются в особый класс — *гетероциклы*.

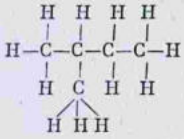
Все органические вещества прежде всего делятся на две большие группы: *ациклические* соединения — с открытой цепью и *циклические* — с замкнутой цепью.

Ациклические соединения называют также жирными или алифатическими (от греческого слова «алейфар» — жир), поскольку жиры и жирные кислоты относятся именно к этому классу. Среди этих соединений могут быть «нормальные», т. е. имеющие неразветвленный скелет, подобный скелету нормального пентана

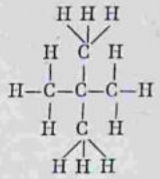


н-пентан

и вещества, содержащие сколь угодно разветвленный скелет, такие, как изопентан и неопентан:



изопентан

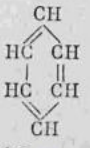


неопентан

Подклассом жирных соединений являются непредельные жирные соединения — изологи предыдущих, называемых предельными. Их характеризует наличие в цепи углеродных атомов одной или нескольких двойных или тройных связей между соседними углеродными атомами.

Циклические соединения делятся на *изоциклические*, в которых имеется замкнутая в цикл группировка из нескольких углеродных атомов, и *гетероциклические*, в которых в замкнутый цикл кроме углеродных атомов входят один или несколько неуглеродных (гетероатомов). Как изоциклические, так и гетероциклические соединения могут быть непредельными, содержащими двойные или тройные углерод-углеродные связи. Среди них особое место занимают так называемые *ароматические* соединения — шестичленные циклы, содержащие чередующиеся три ординарные и три двойные углерод-углеродные связи или связи углерода с гетероатомом.

Родоначальным и наиболее важным ароматическим соединением является бензол.



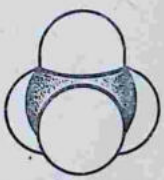
бензол

К ароматическим соединениям относятся также пятичленные циклы, содержащие в цикле две двойные связи и атом (углерод или гетероатом),

несущий два свободных электрона. Такое членение в значительной степени формально, так как вещества всех классов более или менее легко превращаются друг в друга.

Иногда главные родственные связи, например, гетероциклически построенного соединения ведут к ациклическим, а не гетероциклическим веществам. Поэтому последовательность изложения материала в этой книге, в отличие от справочников, будет часто отклоняться от строгой классификационной схемы.

АЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

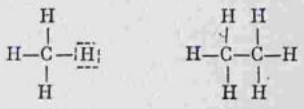


ПРЕДЕЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

УГЛЕВОДОРОДЫ (АЛКАНЫ)

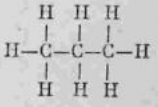
Родоначальным углеводородом этого ряда является *метан* CH_4. Все остальные углеводороды, относящиеся к алканам (или парафинам), — члены гомологического ряда метана, и, поскольку гомологи отличаются друг от друга на гомологическую разность CH_2, состав любого алкана может быть выражен формулой C_nH_{2n+2}. Остатки, или радикалы (т. е. мысленно выделяемые части молекулы), образуемые зачеркиванием одного водородного атома в алканах, называются *алкилами*. Их общая формула C_nH_{2n+1}. Простейший алкил — *метил* CH_3, как и все алкилы, — одновалентный остаток. От метана можно произвести также двухвалентный остаток *метилен* CH_2 и трехвалентный — *метин* CH.

Следующий за метаном член гомологического ряда алканов — этан C_2H_6. Его структуру можно вывести из структуры метана путем замены одного атома водорода на метильную группу:



метан этан

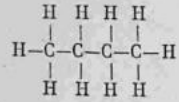
Структуру каждого следующего гомолога можно вывести из предыдущего подобной же операцией — заменой водорода в предыдущем члене на метильную группу (или остаток). Таким образом мы получаем из этана пропан C_3H_8.



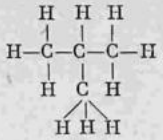
пропан

Желая применить ту же операцию к пропану, мы замечаем, что, в отличие от замены водорода в метане и этане, не безразлично, какой из восьми водородных атомов пропана будет замещен на новый метильный остаток. В то время как в метане и этане все водородные атомы входили в состав метильных групп и были равноценны, в пропане только шесть крайних атомов водорода участвуют в структуре метильных остатков, а два центральных атома водорода входят в метиленовый радикал. Если на метильную группу будет заменен один из шести крайних водородов, получится бутан C_4H_{10} с неразветвленной, или нормальной, цепью атомов углерода — с «нормальным скелетом». Если же подвергнется замене на метил один из двух водородов метиленового звена, то цепь разветвится

и получится углеводород того же состава C_4H_{10} — изобутан, изомерный предыдущему и отличающийся по свойствам.



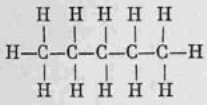
н-бутан



изобутан

Начиная с бутана, гомологический ряд алканов раздвоился и дальше будет ветвиться.

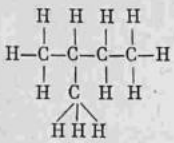
н-Бутан (нормальный бутан) содержит два сорта водородных атомов — шесть водородов метильных групп и четыре водорода метиленовых групп. При замещении в нем на метил одного из водородов метильных групп получится *н*-пентан C_5H_{12}.



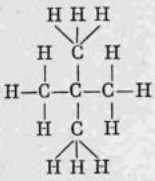
н-пентан

При замещении на метильный остаток водорода метиленовой группы *н*-бутана образуется изопентан — изомер *н*-пентана.

Третий пентан, изомерный двум предыдущим, а именно неопентан, можно получить из изобутана, замещая в нем водород метиновой группы на метил.



изопентан



неопентан

Легко видеть, что в исходном изобутане имеется два сорта водородных атомов: единственный водород метиновой группы, который мы только что подвергли замещению, и девять водородов метильных групп. Если мы заместим один из них на новую метильную группу, то мы не получим четвертого изомера пентана — его не существует. Полученная таким способом структура будет опять структурой изопентана.

Таким образом, ветвление гомологических рядов таково, что ветви эти иногда объединяются. Путем подобного же замещения одного из одинаковых водородных атомов в каждом из изомерных пентанов после вычеркивания одинаковых структур можно прийти к пяти изомерным гексанам. Изучающему органическую химию необходимо поупражняться в выводе всех возможных структур пентанов, гексанов и гептанов.

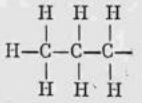
Число структурных изомеров быстро растет с числом углеродных атомов скелета, как это можно видеть из табл. 3. Число структурных изомеров, предсказываемое теорией строения, строго оправдывается на опыте.

Таблица 3. Число изомеров в ряду алканов

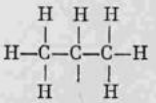
Формула	Название	Число изомеров	Формула	Название	Число изомеров
CH_4	Метан	1	$C_{11}H_{24}$	Ундекан	159
C_2H_6	Этан	1	$C_{12}H_{26}$	Додекан	355
C_3H_8	Пропан	1	$C_{13}H_{28}$	Тридекан	802
C_4H_{10}	Бутан	2	$C_{14}H_{30}$	Тетрадекан	1 858
C_5H_{12}	Пентан	3	$C_{15}H_{32}$	Пентадекан	4 347
C_6H_{14}	Гексан	5	$C_{20}H_{42}$	Эйкозан	366 319
C_7H_{16}	Гептан	9	$C_{25}H_{52}$	Пентакозан	36 797 588
C_8H_{18}	Октан	18	$C_{30}H_{62}$	Триаконтан	4 111 846 763
C_9H_{20}	Нонан	35	$C_{40}H_{82}$	Тетраконтан	62 491 178 805 831
$C_{10}H_{22}$	Декан	75			

Углеродный атом, связанный всего с одним углеродным атомом, как, например, углерод метильной группы в только что рассмотренных углеводородах, называется *первичным*. Углеродный атом, связанный с двумя углеродами (в наших примерах углеродный атом метиленовой группы), носит название *вторичного*. *Третичный* углерод связан с тремя углеродами (например, углерод метиновой группы в изобутане). Наконец, примером *четвертичного* углерода, связанного с четырьмя С, может служить центральный углерод неопентана.

Отметим, что радикалы тоже бывают изомерны между собой. Таковы нормальный пропил и изопропил (вторичный пропил)



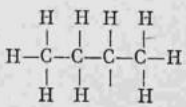
н-пропил



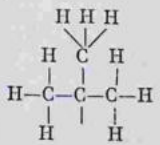
вторичный пропил

которые имеют одинаковый скелет и разнятся положением заменяемого водорода.

Пример радикалов, разнящихся по скелету:



вторичный нормальный бутил



третичный бутил

В табл. 4 приведены некоторые физические свойства представителей гомологического ряда нормальных углеводородов, а в табл. 5 — физические свойства всех изомеров бутана, пентана, гексана и гептана.

Таблица 4. **Нормальные углеводороды**

Формула	Название	Температура плавления °С	Температура кипения °С	Плотность d_4^{20}	Показатель преломления n_D^{20}
CH_4	Метан	—184,0	—161,5	0,4150 (при —164° С)	—
C_2H_6	Этан	—172,0	—88,3	0,5610 (при —100° С)	—
C_3H_8	Пропан	—189,9	—42,17	0,5853 (при —44,5° С)	—
C_4H_{10}	Бутан	—135,0	От —0,6 до —0,3	0,60 (при 0° С)	—
C_5H_{12}	Пентан	—131,6	36,2	0,6260	1,3570 (при 16° С)
C_6H_{14}	Гексан	—94,3	69,0	0,6603	1,3750
C_7H_{16}	Гептан	—90,5	98,4	0,6838	1,3876
C_8H_{18}	Октан	—56,5	125,8	0,7036	1,3975
C_9H_{20}	Нонан	—53,7	150,8	0,7176	1,4054
$C_{10}H_{22}$	Декан	От —30 до —32	174,0	0,7301	1,4120
$C_{11}H_{24}$	Ундекан	—26,5	195,8	0,7410	1,4184
$C_{12}H_{26}$	Додекан	—12,0	214,5	0,7660 (при 0° С)	—
$C_{13}H_{28}$	Тридекан	—6,2	234,0	0,7568	1,4419 (при 17° С)
$C_{14}H_{30}$	Тетрадекан	5,5	252,5	0,7650	1,4459
$C_{15}H_{32}$	Пентадекан	10,0	270,5	0,7689	—
$C_{16}H_{34}$	Гексадекан	20,0	287,5	0,7751	—
$C_{17}H_{36}$	Гептадекан	22,5	303,0	0,7780	1,4370
$C_{18}H_{38}$	Октадекан	28,0	317,0	0,7768 (при 28° С)	1,4349 (при 35° С)
$C_{19}H_{40}$	Нонадекан	32,0	330,0	0,7770 (при 32° С)	1,4360 (при 35° С)
$C_{20}H_{42}$	Эйкозан	36,8	205,0 (при 15 *мм рт. ст.*)	0,7780 (при 37° С)	1,4340 (при 43° С)

В гомологическом ряду метана наиболее закономерно изменяются температуры кипения. У членов этого гомологического ряда, начиная с пентана (первый углеводород, жидкий при комнатной температуре), при переходе от одного гомолога к следующему температура кипения растет каждый раз на 25—30° С, причем эта разность постепенно уменьшается, снижаясь у 18-го члена ряда уже до 13° С, и т. д. Превращению жидкого вещества в газообразное противодействуют слабые силы взаимного притяжения атомов разных молекул. Это притяжение тем больше, чем больше атомов в каждой молекуле и чем сильнее могут сблизиться их атомы. Первый из этих факторов проявляется в равномерном повышении температур кипения гомологов нормального строения, второй — в разных температурах кипения изомерных углеводородов (табл. 5). Нормальные

Таблица 5. **Алканы** *

Формула	Название	Температура плавления °С	Температура кипения °С	Плотность d_4^{20}	Показатель преломления n_D^{20}
CH_4	Метан	—184	—161,5	0,4150 (при —164° С)	—
$CH_3—CH_3$	Этан	—172	—88,3	0,5610 (при —100° С)	—
$CH_3—CH_2—CH_3$	Пропан	—189,9	—42,17	0,5853 (при —44,5° С)	—
$CH_3—CH_2—CH_2—CH_3$	*н*-Бутан	—135,0	От —0,6 до —0,3	0,60 (при 0° С)	—
$(CH_3)_2CH—CH_3$	Изобутан	—145,0	—10,2	0,6030 (при 19° С)	—
$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH_3$	*н*-Пентан	—131,6	+36,2	0,6260	1,3570 (при 16° С)
$(CH_3)_2CH—CH_2—CH_3$	Изопентан	—160,5	28,0	0,6197	1,3550
$(CH_3)_2C(CH_3)_2$	Неопентан	—20	9,5	0,5910	—
$CH_3—(CH_2)_4—CH_3$	*н*-Гексан	—94,3	69,0	0,6603	1,3750
$CH_3—CH_2—CH_2—CH(CH_3)—CH_3$	2-Метилпентан	—	60,0	0,6540	1,3720
$CH_3—CH_2—CH(CH_3)—CH_2—CH_3$	3-Метилпентан	—	64,0	0,6760 (при 15° С)	—
$CH_3—CH_2—C(CH_3)_2—CH_3$	2,2-Диметилбутан	—98,2	49,7	0,6487	1,3675
$CH_3—CH(CH_3)—CH(CH_3)—CH_3$	2,3-Диметилбутан	—135,1	58,1	0,6680 (при 17° С)	1,3783
$CH_3—(CH_2)_5—CH_3$	*н*-Гептан	—90,5	98,4	0,6838	1,3876
$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH(CH_3)—CH_3$	2-Метилгексан	—119,1	90,0	0,6789	—
$CH_3—CH_2—CH_2—CH(CH_3)—CH_2—CH_3$	3-Метилгексан	—119,4	91,85	0,6871	1,3886
$CH_3—CH_2—CH_2—C(CH_3)_2—CH_3$	2,2-Диметилпентан	—125,0	79,2	0,6738	1,3821

* Изомерные гексаны и гептаны здесь обозначены как метильные производные предыдущих членов гомологического ряда. Цифры указывают положение метильной группы — номер углеродного атома главной цепи.

Продолжение табл. 5

Формула	Название	Температура плавления °С	Температура кипения °С	Плотность d_4^{20}	Показатель преломления n_D^{20}
$CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{CH}}-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{CH}}-CH_3$	2,3-Диметилпентан	—	89,8	0,6951	1,3920
$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{CH}}-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{CH}}-CH_3$	2,4-Диметилпентан	—123,4	80,5	0,6727	1,3814
$CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{\vert}{C}}}}-CH_2-CH_3$	3,3-Диметилпентан	—	86,0	0,6933	1,3909
$CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle CH_2-CH_3}{\underset{\vert}{CH}}-CH_2-CH_3$	3-Этилпентан	—94,5	93,5	0,6982	1,3934
$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{CH}}-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{\vert}{C}}}}-CH_3$	2,2,3-Триметилбутан	—25,0	80,9	0,6901	1,3894

углеводороды, молекулы которых лучше всего упаковываются в жидкой фазе, обладают наивысшими температурами кипения и наибольшей плотностью, а наиболее разветвленные — наинизшими величинами температуры кипения и плотности (сравним, например, неопентан с нормальным пентаном и изопентаном).

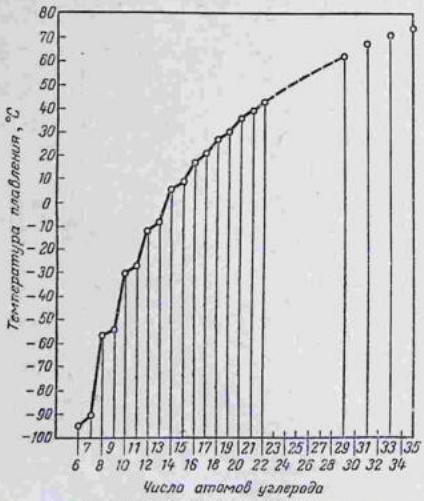


Рис. 30. Зависимость температуры плавления нормальных парафиновых углеводородов от числа атомов углерода в молекуле.

Температуры плавления нормальных членов гомологического ряда постепенно повышаются. Так, $н\text{-}C_{15}H_{32}$ плавится при 10° С, $н\text{-}C_{20}H_{42}$ — при 36,8° С, а $н\text{-}C_{100}H_{202}$ — при 115° С. Приведенная кривая температур плавления (рис. 30) показывает, что температуры плавления растут с альтернирующей и постепенно уменьшающейся разностью.

Твердые алканы кристалличны. Факторы, влияющие на температуру кипения, меньше сказываются на температуре плавления, так как при плавлении силы Ван-дер-Ваальса

лишь незначительно ослабляются. На температуру плавления, отражающую прочность межмолекулярных связей в кристалле, в большой степени влияют геометрические факторы упаковки молекул в кристаллической решетке. Чем симметричнее построена молекула, тем легче и прочнее ее упаковка в кристалл и тем выше температура плавления. Так, симметрично построенный неопентан плавится при —20° С, тогда как линейный *н*-пентан — при —131,6° С. У разветвленных симметричных структур типа неопентана температурная область устойчивости жидкой фазы наиболее узкая.

В случаях парафиновых углеводородов с очень длинной цепью углеродных атомов, например у полиэтилена, получаемого полимеризацией этилена и являющегося смесью высокомолекулярных гомологов метана с молекулярным весом $> 10\,000$, плавление хотя и возможно (пределы т. пл. 105—125° С для разных полиэтиленов), но силы Ван-дер-Ваальса столь прочно удерживают молекулы друг около друга и в расплаве, что легче разорвать химическую связь в цепи углеродных атомов, чем преодолеть межмолекулярные силы. Поэтому при нагревании в любом вакууме вещество разлагается не переходя в пар.

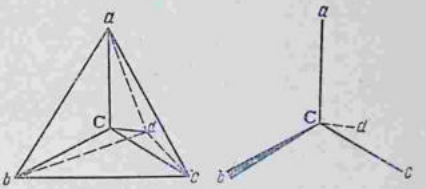


Рис. 31. Модель тетраэдрического атома углерода.

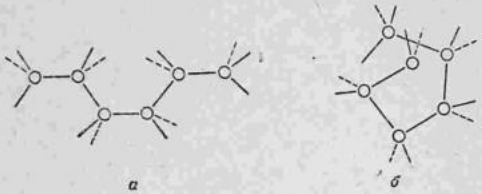
Углеродные цепи нормальных предельных углеводородов, как и всякие углеродные цепи, отнюдь не располагаются по прямой. Позднее в этой книге будут рассмотрены сформулированные Вант-Гоффом (1871 г.) стереохимические доказательства так называемой *тетраэдрической конфигурации углеродного атома*, подтвержденные уже в первой четверти XX века путем исследования дифракции рентгеновых лучей от кристаллов органических веществ.

Углеродный атом предельных соединений удерживает связанные с ним четыре одинаковых атома, например водорода в CH_4 или углерода в $C(CH_3)_4$ так, что направления от центрального атома углерода к связанным с ним атомам идут по осям правильного тетраэдра (рис. 31). В центре этого тетраэдра и расположен центральный атом С. Углы между осями тетраэдра равны 109°28′. Если углеродный атом удерживает четыре разных атома, то углы несколько (но немного) изменяются и тетраэдр перестает быть правильным, но в принципе дело не меняется. Из рентгеноструктурных данных известно также, что центры атомов углерода, связанных между собой в предельных соединениях, расположены на расстояниях 1,54 Å, а расстояния от центра атома углерода до центра атома водорода равны 1,1 Å.

Таким образом, нормальная цепь парафинового углеводорода должна иметь такой вид:



Поскольку, однако, поворот вокруг связи С—С совершается легко и почти не требует затраты энергии, то в результате таких поворотов углеродная цепь может принимать самые различные формы, вплоть до спиральной — разные *конформации* (например, *а* и *б*):



а *б*

Наиболее часто цепь углеродных атомов принимает конформацию *а*, самую бедную энергетически. Наличие разветвлений или заместителей может изменить конформацию цепи.

Конформации легко переходят одна в другую; все они соответствуют одному и тому же химическому индивидууму.

Парафиновые углеводороды нормального строения кристаллизуются совместно с мочевиной из спиртовых или ацетоновых растворов в виде так называемых *клатратных соединений* — кристаллических соединений, в которых молекулы углеводорода заполняют шестигранные каналы, образованные молекулами мочевины в кристалле. Цепи нормальных парафинов с числом углеродов не менее шести как раз входят в эти каналы. Молекулы углеводородов с разветвленными цепями не помещаются в них и поэтому таких кристаллизационных соединений с мочевиной не образуют. Благодаря этому при помощи мочевины можно отделять соединения с нормальными цепями углеродных атомов (не только углеводороды, но и ряд их производных) от соединений с разветвленными цепями или от циклических соединений.

Нахождение алканов в природе

Алканы, наряду с углеводородами других рядов (циклоалканами и ароматическими углеводородами), входят в состав нефтей. Низшие газообразные алканы — метан, этан, пропан — находятся в природном газе, бо́льшая часть которого (до 98%) и состоит из метана. Эти же газообразные углеводороды растворены в нефти. Метан, выделяющийся в угольных шахтах, носит название *рудничного газа*. В результате гниения целлюлозы без доступа воздуха также образуется метан, который выделяется со дна болот (*болотный газ*). При перегонке нефти получаются продукты, представляющие собой смеси углеводородов, более или менее богатые алканами. Таковы петролейный эфир (т. кип. 40—75° С), бензин (70—120° С), керосин (150—300° С), соляровые масла, смазочные масла, вазелин, парафин.

Богаты парафинами северокавказские грозненские нефти. Групповой состав нефтей отечественного происхождения приведен в табл. 6. Твердые, относительно высокоплавкие парафины встречаются в виде залежей так называемого *озокерита*. Очищенный озокерит — *церезин* применяется в тех же областях, что и воск. Наконец, из продуктов сухой перегонки бурых углей и торфа также можно выделить парафины.

Таблица 6. **Групповой углеводородный состав фракций нефтей, кипящих до 300° С** Мангышлакская — высокопарафинистая, смолистая, малосернистая; озексуатская — высокопарафинистая, малосернистая, малосмолистая; ромашкинская — высокосернистая, высокосмолистая, парафинистая; усть-балыкская — высокосернистая, высокосмолистая; марковская — сернистая, малосмолистая, парафинистая; сураханская (нафтеновая) — малосмолистая, малосернистая

Углеводороды	Состав, %								
	Мангышлак		Северный Кавказ	Татария	Сибирь			Баку	
	желтыбайская	узеньская	озексуатская	ромашкинская	усть-балыкская	сосницкая	марковская	сураханский	калинская
Ароматические	11,15	44,53	14,83	18,77	8,0 *	12,0 *	13,0 *	8,6	18,72
Нафтеновые	—	—	23,98	25,48	28,0	36,0	16,0	61,20	41,83
Парафиновые	88,85	55,47	61,17	55,75	64,0	52,0	71,0	30,20	39,45

* От начала кипения до 200° С.

В народном хозяйстве как метан, так и углеводороды нефти играют очень важную роль, являясь наряду с углем основным энергетическим ресурсом современного человечества и главным источником органического химического сырья для промышленности. Особенно большие количества смесей углеводородов в виде фракций нефти идут в качестве моторного топлива для автотранспорта и самолетов старых типов с поршневыми двигателями (бензин), а также для реактивных самолетов и ракет (керосин).

Способы получения алканов

Промышленные способы. Кроме разгонки нефти и выделения таким образом смесей углеводородов применяются следующие промышленные способы получения смесей углеводородов.

1. Гидрогенизация бурых углей (Бергиус). Тонко измельченные бурые угли смешивают с тяжелым маслом, полученным от разгонки продукта гидрогенизации предыдущей порции угля, добавляют в качестве катализатора железо и действуют водородом при температуре 450—500° С и давлении 200—300 *ат*. Жидкий продукт гидрогенизации разгоняют и из него выделяют газы, бензин и более тяжелые погоны, из которых самые тяжелые дополнительно деструктивно гидрогенизуют. Таким путем в Германии, не имевшей своей нефти, получали бензин, смазочные масла и сырье для химического синтеза.

2. Синтез из окиси углерода (Ф. Фишер и Тропш). При пропускании смеси окиси углерода с водородом при температуре 200° С и атмосферном давлении над катализаторами, состоящими из металлического железа и кобальта, образуется смесь алканов — «синтин», состоящая главным образом из нормальных парафинов с примесью разветвленных:

$$n\mathrm{CO} + (2n+1)\mathrm{H_2} \xrightarrow{\text{катализатор}} \mathrm{C}_n\mathrm{H}_{2n+2} + n\mathrm{H_2O}$$

Синтин служит сырьем для органического синтеза и для переработки в моторное топливо.

3. Крекинг нефти (см. стр. 71). При крекинге нефти высшие алканы (и другие углеводороды нефти) дробятся, образуя смесь низших алканов, начиная с метана и представляющих особую ценность олефинов:

$$C_nH_{2n+2} \longrightarrow C_mH_{2m+2} + C_{n-m}H_{2(n-m)}$$

Таким образом, крекинг служит одним из важнейших источников промышленного получения алканов (в смеси с олефинами). Из получаемых алканов особенно ценны как сырье для химической промышленности пропан, бутан и изобутан, а также изопентан.

Лабораторные синтезы. Синтез метана. 1. Действие воды на карбид алюминия:

$$Al_4C_3 + 12H_2O \longrightarrow 4Al(OH)_3 + 3CH_4$$

2. Синтез метана по Бертло из сероуглерода (синтез имеет историческое значение):

$$CS_2 + 2H_2S + 8Cu \xrightarrow{\text{нагревание}} CH_4 + 4Cu_2S$$

3. Прокаливание уксуснокислого натрия со щелочью (декарбоксилирование уксусной кислоты):

$$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-ONa + NaOH \longrightarrow CH_4 + Na_2CO_3$$

Синтез этана. 1. Синтез Вюрца:

$$2CH_3Cl + 2Na \longrightarrow C_2H_6 + 2NaCl$$

2. Синтез Кольбе — электролиз уксуснокислой соли. При этом на аноде анион CH_3COO^- разряжается в неустойчивый незаряженный радикал $CH_3COO\cdot$, который распадается с выделением CO_2 и этана:

$$2CH_3COO\cdot \longrightarrow C_2H_6 + 2CO_2$$

Метод применим и для синтеза других алканов с четным числом углеродных атомов, если исходить из гомологов уксусной кислоты.

Синтез высших алканов. 1. Восстановление при высокой температуре иодистоводородной кислотой разнообразных производных алканов — галоидзамещенных, спиртов, кислот:

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2Cl + 2HI \longrightarrow CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3 + HCl + I_2$$

2. Действие воды на металлоорганические соединения Na, Mg, Zn:

$$C_nH_{2n+1}Br + Mg \longrightarrow C_nH_{2n+1}MgBr$$

$$C_nH_{2n+1}MgBr + H_2O \longrightarrow C_nH_{2n+2} + MgBrOH$$

3. Получение алканов C_nH_{2n+2} из олефинов C_nH_{2n} (подробнее см. в разделе «Олефины», стр. 265).

Химические свойства алканов

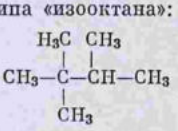
Этот класс углеводородов был назван парафинами (лат. *parum affinitatis* — лишенный сродства) за свою химическую инертность. Она выражается в неспособности присоединять водород (отсюда название предельные углеводороды), вступать в неинициированную (см. ниже) реакцию с хлором и бромом (не говоря о иоде) и окисляться на холоду такими сильными окислителями, как перманганат и хромовая кислота. Наиболее инертны метан и этан.

1. Окисление при высоких температурах. Пламенное окисление приводит к полному сгоранию всех алканов до CO_2 и воды. Эта реакция наиболее широко используется в энергетических, но не в химических целях. Такое сгорание происходит в двигателях всех типов. Окисление начинается уже при предпламенных температурах и идет по типу разветвляющихся цепных реакций (см. ч. II, «Свободные радикалы»).

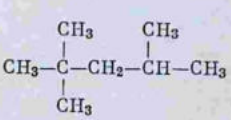
В первой фазе окисления углеводорода RH в качестве малоустойчивых промежуточных продуктов образуются гидроперекиси ROOH, распадающиеся с образованием альдегидов, кетонов, спиртов, кислот, а также мимолетно существующих в реакционной зоне свободных радикалов R·.

В двигателе внутреннего сгорания при сжатии смеси паров бензина с воздухом нормальные углеводороды образуют перекиси, вызывающие преждевременное воспламенение, т. е. воспламенение без участия запальной свечи, дающей искру только в момент наибольшего сжатия поршнем смеси газов. Явление это называется *детонацией* и причиняет вред, так как способствует изнашиванию двигателя и не позволяет полностью использовать его мощность.

Разветвленные парафины лишены этого недостатка. Особенно ценны в качестве моторного топлива углеводороды с неоструктурой (т. е. имеющие четвертичный углеродный атом) и, в частности, углеводороды со структурой типа «изооктана»:



2,2,3-триметилбутан



2,2,4-триметилпентан («изооктан»)

Изооктан был положен в основу условной шкалы оценки моторных топлив по «октановым числам». Ему было приписано октановое число 100, а *н*-гептану — нуль (табл. 7).

Бензин сравнивают со смесью, содержащей a% изооктана и $(100-a)$% *н*-гептана. При одинаковом поведении обеих проб в двигателе бензину приписывают октановое число a. Октановое число несколько меняется при испытаниях на богатых и бедных смесях с воздухом. В последнем случае октановое число ниже.

Качество бензина для поршневых двигателей старых типов самолетов и автотранспорта улучшают добавлением синтетических углеводородов, таких, как изооктан (получение этих углеводородов из олефинов см. стр. 270). Кроме того, октановое число резко повышается при добавлении небольших количеств антидетонаторов. Наиболее известным антидетонатором является смесь тетраэтилсвинца $Pb(C_2H_5)_4$ с бромистым этилом — так называемая *этиловая жидкость*. «Этилированные» бензины,

однако, очень ядовиты. В последнее время открыты содержащие марганец металлоорганические антидетонаторы, еще более эффективные, чем этиловая жидкость. Бензины с этой присадкой неядовиты.

В дизельных и ракетных двигателях, где ценной является способность топлива быстро загораться, наблюдается обратная зависимость: самые ценные топлива состоят из нормальных углеводородов. В оценочной условной шкале «цетановых чисел» точке 100 отвечает углеводород цетан $н$-$C_{16}H_{34}$, а точке 0 — метилнафталин. Поскольку синтин состоит по преимуществу из неразветвленных углеводородов, высококипящая фракция его — *когазин* представляет собой ценное дизельное топливо.

Таблица 7. **Октановые числа некоторых алканов**

Наименование	Октановое число	Октановое число смешения *
$н$-Бутан	92	110
$н$-Пентан	62	87
$н$-Гексан	26 (45)	65
$н$-Гептан	0	52
$н$-Октан	−17 (−20)	35
2,3-Диметилгексан	79	—
2,2,4-Триметилпентан или изооктан	100	113
2,2,3-Триметилбутан	104	115
2,2,3,3-Тетраметилпентан	125	—
$н$-Нонан	−44	—
$н$-Декан	−53	—
Циклогексан	77	90

* Октановые числа смешения экстраполированы из поведения смесей. Некоторые углеводороды показывают в чистом виде более низкое октановое число, чем экстраполируется из их поведения в смесях.

2. Окисление при невысоких температурах. При невысокой температуре и применении солей марганца в качестве катализатора происходит окисление алканов в жидкой фазе, идущее также через стадию образования перекисей. При этом цепи углеродных атомов разрываются и получается смесь предельных кислот и оксикислот. Процесс используется в крупном масштабе для окисления парафинов и производства моющих и поверхностно-активных веществ.

При более высоких температурах можно окислять алканы в газовой фазе в смесь кислородсодержащих продуктов — альдегидов, кетонов, кислот. Реакцию инициируют добавлением радикалоподобных молекул с неспаренным электроном, например NO. Из бутана таким способом можно получить уксусную кислоту CH_3COOH, из метана — формальдегид HCHO.

3. Реакция с водой. При высокой температуре метан реагирует с водяным паром по уравнению:

$$CH_4 + H_2O \longrightarrow CO + 3H_2$$

На этой реакции основан важный путь химического использования метана, так как получаемая смесь газов применяется для промышленного синтеза метанола CH_3OH и служит источником водорода, например, в производстве аммиака.

4. Крекинг алканов. Метан — наиболее термически устойчивый из алканов. Это связано с тем, что энергия образования связи C—H, равная 98,5 *ккал*, значительно выше энергии образования связи C—C, равной 81 *ккал*. Кроме того, и это, вероятно, еще более важно,

чем длиннее цепь атомов, тем более вероятна случайная кумуляция энергии в каком-либо пункте цепи. Поэтому высшие парафины термически менее устойчивы; их термический распад (крекинг) наступает уже при температуре около 450° С. Метан же подвергается термическому распаду при температуре выше 1400° С по уравнению:

$$2CH_4 \longrightarrow C_2H_2 + 3H_2 \qquad \Delta H = +95\ ккал$$

Это эндотермический процесс. Он положен в основу одного из путей промышленного получения ацетилена.

Этан при нагревании до 500—600° С превращается в этилен:

$$C_2H_6 \longrightarrow C_2H_4 + H_2$$

Реакция, возможно, идет через стадии разрыва углеродной цепи на два метила, потери метилами водорода и соединения образовавшихся метиленов в этилен.

Углеводороды, содержащие более или менее длинную цепь атомов углерода, разрываются в любом случайном месте цепи, и осколки (радикалы) перераспределяют водород так, что получается смесь эквимолекулярных количеств алканов и олефинов, например:

$$CH_3(CH_2)_4CH_3 \begin{cases} \longrightarrow CH_3 + CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3 \longrightarrow CH_4 + CH_2{=}CH{-}CH_2CH_2CH_3 \\ \longrightarrow CH_3CH_2 + CH_2CH_2CH_2CH_3 \begin{cases} \longrightarrow C_2H_6 + CH_2{=}CH{-}CH_2CH_3 \\ \longrightarrow CH_2{=}CH_2 + CH_3CH_2CH_2CH_3 \end{cases} \\ \longrightarrow CH_3CH_2CH_2 + CH_2CH_2CH_3 \longrightarrow CH_3CH_2CH_3 + CH_2{=}CHCH_3 \end{cases}$$

Реакция крекинга тяжелых фракций нефти в огромных масштабах используется для получения богатых олефинами более легких фракций — бензинов, обладающих высоким октановым числом, и газообразных углеводородов, из которых особенно ценны с точки зрения химического использования олефины. Крекинг проводят или термически, пропуская нефтепродукты через металлические трубчатки при температуре 500—700° С и различном давлении, или каталитически.

Под действием твердого хлористого алюминия уже при нагревании смеси до невысокой температуры рвутся углеродные цепи, причем высшие парафины, так же как при высокой температуре, превращаются в смесь низших парафинов и олефинов. Высокотемпературный крекинг включает, кроме того, процессы циклизации парафинов в более прочные циклоалканы и в особенно прочные ароматические углеводороды.

Каталитический крекинг на алюмосиликатных катализаторах, введенный в практику Гудри (США, 1934 г.) и все более распространяющийся, дает более высокий, чем термический крекинг, выход низкокипящих фракций, причем бензин получается с очень высоким октановым числом (до 80). В качестве катализаторов применяются природные или искусственные алюмосиликаты при температуре порядка 500° С. Алюмосиликаты действуют в этих условиях как кислотные катализаторы.

Механизмы двух типов крекинга различны: термический крекинг протекает гомолитически (стр. 25), с разрывом цепи на свободные радикалы, каталитический — гетеролитически, с образованием ионов (в приведенной выше схеме не отмечено). Этим объясняется разное соотношение отдельных углеводородов в продуктах термического и каталитического крекинга.

5. Галоидирование. Невозбужденный хлор и бром не реагируют с алканами. Если же хлор или бром возбудить освещением (молекула галоида при этом разрывается на атомы), происходит замещение водорода на галоид. Эта реакция, открытая Дюма, названа им *металепсией*. Итоговые результаты хлорирования метана можно выразить серией уравнений:

$$CH_4 + Cl_2 \longrightarrow \underset{\text{хлористый метил}}{CH_3Cl} + HCl$$

$$CH_4 + 2Cl_2 \longrightarrow \underset{\text{хлористый метилен}}{CH_2Cl_2} + 2HCl$$

$$CH_4 + 3Cl_2 \longrightarrow \underset{\text{хлороформ}}{CHCl_3} + 3HCl$$

$$CH_4 + 4Cl_2 \longrightarrow \underset{\text{четыреххлористый углерод}}{CCl_4} + 4HCl$$

О роли свободного атома галоида и цепном механизме реакции см. в разделе о галоидпроизводных (стр. 77). Здесь можно дать лишь предварительное понятие о цепном механизме реакции:

$$Cl_2 \longrightarrow \underset{\text{(фотолиз молекулы хлора)}}{2Cl\cdot}$$

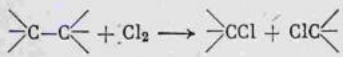
$$CH_4 + Cl\cdot \longrightarrow CH_3\cdot + HCl$$

$$CH_3\cdot + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + Cl\cdot$$

Атомарный хлор, полученный в результате фотолиза молекулярного хлора, в отличие от последнего реагирует с метаном, вырывая атом водорода, с образованием HCl. Освобождающийся свободный радикал — метил — в высшей степени реакционноспособная частица, которая при встрече с молекулой хлора отрывает один атом хлора, образуя хлористый метил. Остающийся свободный второй атом хлора снова реагирует с метаном и т. д.

Хлорирование метана, особенно с целью получения четыреххлористого углерода, производится в промышленном масштабе.

Хлорируются (и бромируются) все алканы, причем хлор вступает в случайные места молекулы. Низшие алканы (до C_3H_8) могут быть полностью прохлорированы (до C_3Cl_8), высшие при этом разрываются по углерод-углеродной связи (*хлоринолиз*):



Иодировать предельные углеводороды не удается. Можно осуществить их прямое фторирование, действуя фтором, выделяющимся при электролизе на катоде, или фторируя при помощи CoF_3, отдающего один атом фтора.

6. Нитрование. При температурах около 500° С метан при действии азотной кислоты, а также двуокиси азота нитруется. Эту реакцию можно выразить итоговым уравнением:

$$CH_4 + HNO_3 \longrightarrow CH_3NO_2 + H_2O$$

Получаемый нитрометан находит применение в синтезе взрывчатых веществ и как растворитель. Этан в этих условиях реагирует по двум направлениям:

$$CH_3{-}CH_3 + HNO_3 \begin{cases} \longrightarrow CH_3CH_2NO_2 \\ \longrightarrow 2CH_3NO_2 \end{cases}$$

При нитровании по Коновалову (разб. HNO_3, 140° С) водородный атом вторичного и особенно третичного углерода замещается на нитрогруппу (NO_2) гораздо легче первичного. Так, например, изопентан образует нитроизопентан:

$$CH_3{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2{-}CH_3 + HNO_3 \longrightarrow CH_3{-}\underset{\displaystyle NO_2}{\underset{|}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}}}{-}CH_2{-}CH_3$$

При высокотемпературном нитровании ($>400°$ С) в газовой фазе такой избирательности нет.

Нитрование углеводородов, содержащих метиленовые и метиновые водороды, можно осуществить действием разбавленной азотной кислоты при температуре 150° С и повышенном давлении (реакция Коновалова).

7. Сульфирование. Серная кислота, в которой растворен серный ангидрид (олеум), при нагревании медленно сульфирует парафины, содержащие метиновую группу:

$$CH_3{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2{-}CH_3 + H_2SO_4 \longrightarrow CH_3{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{\displaystyle SO_3H}{\overset{|}{C}}}}{-}CH_2{-}CH_3$$

8. Сульфохлорирование. При освещении ультрафиолетовым светом алканы вступают со смесью сернистого ангидрида и хлора в реакцию замещения. В промышленности эту реакцию используют для сульфохлорирования когазина (высококипящая фракция синтина, см. стр. 70). Она протекает по цепному механизму, причем инициирует реакцию атомарный хлор, полученный в результате фотолиза молекулы хлора. Ниже изображен механизм реакции сульфохлорирования:

$$Cl_2 \xrightarrow{\text{фотолиз}} 2Cl\cdot$$

$$C_nH_{2n+2} + Cl\cdot \longrightarrow C_nH_{2n+1}\cdot + HCl$$

$$C_nH_{2n+1}\cdot + SO_2 \longrightarrow C_nH_{2n+1}{-}\underset{\displaystyle O}{\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{\underset{\|}{S}}}}\cdot$$

$$C_nH_{2n+1}{-}\underset{\displaystyle O}{\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{\underset{\|}{S}}}}\cdot + Cl_2 \longrightarrow C_nH_{2n+1}{-}\underset{\displaystyle O}{\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{\underset{\|}{S}}}}{-}Cl + Cl\cdot \quad \text{и т. д.}$$

В результате реакции снова образуется атом хлора, инициирующий новое звено цепной реакции. Таким образом, казалось бы, достаточно одного кванта света, рождающего первую пару атомов хлора, чтобы

вся порция алкана прореагировала в результате такой цепной реакции. На деле любая реакционная цепь не может быть бесконечной, а включает лишь немногие (десятки, редко сотни) повторные звенья, так как случайные встречи активных частиц, ведущих цепь (Cl· или C_nH_{2n+1}· или $C_nH_{2n+1}SO_2$·), обрывают реакционную цепь. Такими случайными встречами могут быть:

$$C_nH_{2n+1}\cdot + Cl\cdot \longrightarrow C_nH_{2n+1}Cl$$

или

$$C_nH_{2n+1}SO_2\cdot + C_nH_{2n+1}\cdot \longrightarrow C_nH_{2n+1}-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}}-C_nH_{2n+1}$$

Сульфохлориды из когазина используют для получения моющих веществ.

9. Каталитическая дегидрогенизация алканов. При температуре 300—400° С парафины, пропущенные в виде газа или пара над окисью хрома, теряют два атома водорода и превращаются в олефины (А. А. Баландин):

$$C_nH_{2n+2} \xrightarrow{Cr_2O_3} C_nH_{2n} + H_2$$

Реакция имеет важное промышленное значение (в производстве синтетического каучука, стр. 289).

Номенклатура алканов

Как мы уже видели, названия членов гомологического ряда метана с нормальным строением цепи (см. табл. 3, стр. 61), начиная с пентана, образуются от греческих числительных прибавлением окончания ан. Для обозначения изомеров тривиальные названия получают приставки «изо», «нео» и т. п. По такой номенклатуре название углеводорода, например пентан, распространяется и на его изомеры, можно сказать — пентаны. Легко видеть, что с ростом числа изомеров невозможно обойтись этой системой номенклатуры.

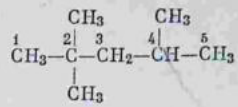
В 1892 г. в Женеве была принята международная научная, «женевская», номенклатура. Основной принцип ее — каждое соединение должно иметь такое название, которое давало бы полное представление о его структуре.

Для нормально построенных углеводородов в женевской номенклатуре приняты те же названия, что и в тривиальной. Для наименования разветвленных углеводородов необходимо выбрать наиболее длинную цепь углеродных атомов («главная цепь»), назвав углеводород, как указано выше, в соответствии с числом углеродов в этой цепи, ответвления же рассматривать как замещающие радикалы и названия этих радикалов ставить перед названием углеводорода. Положение замещающих радикалов в главной цепи обозначают, перенумеровав ее углеродные атомы, начиная с конца, более близкого к разветвлению, и указывая номер перед названием замещающего радикала.

Если разветвления начинаются при углероде, равноудаленном от обоих концов главной цепи, нумерацию ведут с того конца, к которому

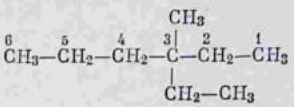
ближе находится «старший радикал», т. е. радикал, имеющий более простое строение. Так, метил старше этила, этил старше пропила, пропил старше изопропила и т. д.

Таким образом, название изооктана по женевской номенклатуре будет 2,2,4-триметилпентан:

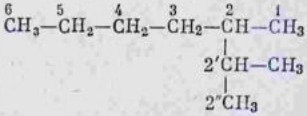


Метилы, углероды которых обозначены цифрами 1 и 5, входят в счет главной цепи.

Название следующего углеводорода будет 3-метил-3-этилгексан:



В случае наличия замещающих радикалов в боковой цепи углеродные атомы последней нумеруются, начиная от соединенного с главной цепью углеродного атома, той же цифрой, которую имеет атом главной цепи, несущий боковую цепь, но со штрихом в верхнем индексе, например 2′, 2″ и т. д.



По женевской номенклатуре предлагается обозначать заместители в боковой цепи приставками мето- (для метила), это- (для этила), пропо- (для пропила) и т. д. Например, приведенный выше углеводород можно назвать 2′-метоэтил-2-гексан. Однако это правило не привилось и теперь принято писать в скобках название боковой цепи с обычными названиями радикалов, например для данного случая 2-(2′-метилэтил)-гексан. В 1947 г. на конгрессе в Лондоне было даже допущено применение в научной номенклатуре тривиальных названий простейших радикалов (изопропил, *трет*-бутил и т. д.). Исходя из этого допущения, приведенный выше углеводород можно обозначить как 2-изопропилгексан.

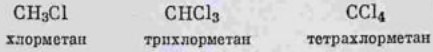
ГАЛОИДПРОИЗВОДНЫЕ ПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Соединения, имеющие структуру алканов, в которых один или несколько водородных атомов замещены галоидом, называются галоидпроизводными алканов или галоидалканами. Примерами их могут служить уже упомянутые производные метана — хлористый метил CH_3Cl, хлористый метилен CH_2Cl_2, хлороформ $CHCl_3$ (он мог бы называться по этой номенклатуре хлористым метином), четыреххлористый углерод CCl_4; производные этана — хлористый этил $CH_3—CH_2Cl$, хлористый этилиден $CH_3—CHCl_2$, изомерный ему хлористый этилен $ClCH_2—CH_2Cl$, гексахлорэтан $CCl_3—CCl_3$. Приведенная номенклатура (за исключением названий

хлороформ и гексахлорэтан) берет начало еще от теории радикалов — названия строятся по названию радикала углеводорода, соединенного с хлором. Построить название сложного соединения так нельзя.

По женевской номенклатуре для обозначения галоидпроизводных алканов перед женевским названием углеводорода вводятся приставки фтор-, хлор-, бром- или иод- с префиксами ди-, три-, тетра,- пента- и т. д. в зависимости от числа атомов галоида в молекуле. Положение галоида обозначается по-прежнему номером углеродного атома, несущего галоид.

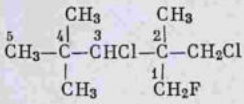
Несколько примеров пояснят сказанное:



хлорметан трихлорметан тетрахлорметан



1,1-дихлорэтан 1,2-дихлорэтан



2-хлорметил-2,4,4-триметил-1-фтор-3-хлорпентан

Получение галоидпроизводных

Фторпроизводные. После 1940 г. химия фторпроизводных начала быстро развиваться.

Фторирование свободным фтором приводит к полной деструкции молекулы углеводорода:

$$C_nH_{2n+2} + (6n + 2)F_2 \longrightarrow nCF_4 + (2n + 2)HF$$

При недостаточном количестве фтора углерод выделяется в виде сажи.

При сильном разбавлении фтора инертным газом уже удается осуществлять реакцию замещения; но лучшими приемами фторирования углеводородов являются следующие.

1. Действие CoF_3. Углеводород пропускают через нагретую выше 200° С трубку, заполненную CoF_3. Последний, восстанавливаясь в CoF_2, отдает фтор для замещения водорода и выведения его в виде HF.

2. Электролиз кислого фторида калия $KF \cdot HF$ с угольным анодом в присутствии фторируемого углеводорода. Фторирование углеводорода идет на аноде.

Оба метода по преимуществу пригодны для получения полифторированных углеводородов, вплоть до перфторированных, т. е. таких, у которых весь водород замещен на фтор. Этими путями удается фторировать даже смазочные масла, имеющие в цепи несколько десятков углеродных атомов.

Монофторпроизводные и фторпроизводные с заданным положением фтора в цепи получают из соответствующих хлор-, бром- и иодпроизводных реакцией обмена галоидов. Для получения монофторпроизводных лучше применять в качестве исходных веществ иодпроизводные и действовать на них фтористым серебром. Для обмена на фтор двух и более атомов галоида у одного углерода применяют хлорпроизводные и трехфтористую сурьму.

Дифторпроизводные с двумя атомами фтора у одного углерода можно получить из кетонов по реакции:

$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!C{=}O + SF_4 \longrightarrow \begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!CF_2 + SOF_2$$

1,1,1-Трифторпроизводные получают действием четрехфтористой серы на карбоновые кислоты:

$$RCOOH + 2SF_4 \longrightarrow RCF_3 + 2SOF_2 + HF$$

Хлор- и бромпроизводные. Реакция хлорирования и бромирования алканов свободным галоидом на свету уже была вкратце рассмотрена на стр. 72. Остается рассмотреть механизм этой реакции. Действие света, необходимое для осуществления реакции, состоит в том, что он вызывает диссоциацию молекулы галоида на два атома. Только атомарный хлор может атаковать инертную молекулу алкана и вырвать из нее атом водорода:

$$Cl\cdot + C_nH_{2n+2} \longrightarrow HCl + C_nH_{2n+1}\cdot$$

Свободный радикал $C_nH_{2n+1}\cdot$, встретив молекулу хлора, отбирает один атом, оставляя другой свободным:

$$C_nH_{2n+1}\cdot + Cl_2 \longrightarrow C_nH_{2n+1}Cl + Cl\cdot$$

Этот атом хлора начинает новое звено цепной реакции, подобное первому. Реакционная цепь, состоящая из таких звеньев, продолжается до тех пор, пока случайная причина не оборвет ее. Реакцией обрыва цепи может быть, например, рекомбинация двух атомов хлора в молекулу:

$$2Cl\cdot \longrightarrow Cl_2$$

Таким образом, обычное уравнение реакции типа

$$C_nH_{2n+2} + Cl_2 \longrightarrow C_nH_{2n+1}Cl + HCl$$

точно отражая стехиометрию реакции, ничего не говорит о ее механизме.

Реакцию хлорирования (и тем более бромирования) алканов используют практически довольно редко *. В лаборатории ее никогда не применяют для препаративных синтезов, так как есть более удобные методы получения индивидуальных галоидпроизводных.

Недостатком реакции металепсии в применении к алканам с цепью в три и более атомов углерода является получение смеси изомеров, так как место замещения водорода определяется главным образом случайностями столкновения реагентов.

Иодпроизводные. Непосредственное иодирование алканов неосуществимо. Иодпроизводные с одним атомом иода (иодистые алкилы или моноиодалканы) лучше всего получать по реакции обмена между соответствующим хлорпроизводным и иодистым натрием в ацетоновом растворе (Финкельштейн):

$$RCl + NaI \longrightarrow RI + NaCl$$

* В промышленном масштабе реакция применяется лишь для хлорирования метана в четыреххлористый углерод (тетрахлорметан), хлороформ (трихлорметан) и хлористый метилен и в ограниченном масштабе — для хлорирования пентановой фракции бензина, подлежащей дальнейшему гидролизу в амиловый спирт.

Иодистый натрий в ацетоне растворяется, а хлористый натрий — нет.

Другие методы синтеза галоидпроизводных. Поскольку в приведенных ниже методах синтеза галоидпроизводных исходят из классов соединений, еще не рассматривавшихся в данной книге, мы приводим лишь краткую сводку методов в виде уравнений. Более подробно эти реакции будут рассмотрены при изложении химических свойств исходных соединений.

1. Синтез из спиртов:

$$ROH + HX \longrightarrow RX + H_2O$$

$$3ROH + PBr_3 \text{ (или } PI_3) \longrightarrow 3RBr + P(OH)_3$$

$$ROH + PCl_5 \text{ (или } PBr_5) \longrightarrow RCl + HCl + POCl_3$$

где R = радикал C_nH_{2n+1}; X = Cl, Br, I.

2. Синтез из оксосоединений (альдегиды и кетоны):

$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R' + PCl_5 \longrightarrow R-\overset{\overset{Cl\ \ Cl}{\diagdown\ \ \diagup}}{C}-R' + POCl_3$$

где R′ = H или алкил.

3. Синтез из олефинов:

$$C_nH_{2n} + HX \longrightarrow C_nH_{2n+1}X$$

$$C_nH_{2n} + X_2 \longrightarrow C_nH_{2n}X_2$$

4. Синтез из карбоновых кислот:

$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OAg + Br_2 \longrightarrow RBr + CO_2 + AgBr$$

Аналогично протекает реакция с хлором.

Физические свойства галоидпроизводных

Физические свойства некоторых галоидпроизводных сопоставлены в табл. 8. Из приведенных данных видно, что введение галоида повышает плотность соединения, причем полииодпроизводные, такие, например, как CH_2I_2, CHI_3, CI_4, являются органическими соединениями, обладающими наибольшей плотностью. Жидкий иодистый метилен CH_2I_2 применяется поэтому в минералогии для определения плотности минералов. Гомологическая разность температур кипения галоидных алкилов с одним и тем же галоидом для членов ряда C_3—C_6 составляет около 30° С, т. е. почти такая же, как и для самих алканов. Иодистые алкилы C_6 кипят примерно на 30° С выше, чем бромистые, а последние примерно на 25° С выше, чем хлористые. Так же как и углеводороды, жидкие галоидные алкилы нерастворимы в воде; они смешиваются между собой, с углеводородами и с эфиром. Иодиды отличаются необыкновенно высоким показателем преломления (атом иода наиболее сильно поляризуется), фториды, напротив, низким. Особенно интересны перфториды алканов C_nF_{2n+2}. Несмотря на огромное возрастание молекулярного веса сравнительно с алканами (примерно вчетверо), их температуры кипения мало отличаются от температуры кипения соответствующих углеводородов. Это указывает

Таблица 8. Физические свойства галоидпроизводных алканов

Галоидпроизводное (X = галоид)	Температура плавления, °С				Температура кипения, °С				Плотность d_4^{20}			
	F	Cl	Br	I	F	Cl	Br	I	F	Cl	Br	I
CH_3X	−141,8	−97,7	−93,6	−66,1	−78,6	−24,22	3.56	42,5	0,877 (d_4^{-79})	0,991 (при −25° С)	1,732 (d_0^0)	2,279
C_2H_5X	−143,2	−138,7	−119	−108,5	−37,7	+12,2	38,0	72,2	0,816 (при −37° С)	0,921 (d_4^0)	1,430	1,993
C_3H_7X	−159	−122,8	−109,8	−101,4	−3.2	47,2	70,9	102,4	0,778 (при −3,2° С)	0,890	1,353	1,747
н-C_4H_9X	—	−123,1	−112,4	−103,5	+32,0	78	101,6	131	0,776	0,884	1,299	1,617
н-$C_5H_{11}X$ (перв.)	<−80	−99	−88,0	−85,6	62,8	108,2	128,9 (при 740 *мм рт. ст.*)	156	0,788	0,883	1,246 (d_4^0)	1,517
н-$C_6H_{13}X$ (перв.)	—	−83	−85	—	93,2	132,4	156	180	—	0,872	1,170	1,441
CH_2X_2	—	−96,7	−52,8	+5—6	−51,6	40,1	98,2	180 (разл.)	—	1,336	2,495	3,325
CHX_3	−163	−63,5	6—7	119	−82,2	61,3	149,5	210 (разл.)	—	1,498 (d_4^{15})	2,890	4,008
CX_4	−184	22,8	−48,4(α) −90,1(β)	171 (разл.)	−128	76,8	189,5	90—100 (возг.)	1,96 (при −184° С)	1,595	3,42	4,32
$CH_2X—CH_2X$	—	−35,3	−9,97	81—82	+10—11	83,7	131,6	Разл.	—	1,257	2,170 (d_4^{20})	2,132 (d_4^{15})
CH_3CHX_2	—	−96,7	—	—	−24,7	57,3	110	179	—	1,174	2,089	2,84 (d_0^0)

на необыкновенно малые силы Ван-дер-Ваальса, проявляемые атомом фтора в органических фторпроизводных, что зависит от его малой поляризуемости. Другими словами, атом фтора, особенно в сравнении с атомом иода, прочно удерживает свою электронную свиту. Этим объясняется и несмачиваемость изделий из полимерных перфторуглеводородов никакими жидкостями и вообще плохая их адгезия. Благодаря этим свойствам высокомолекулярный материал перфторполиэтилен (тефлон), получаемый полимеризацией тетрафторэтилена и представляющий собой смесь высших членов ряда C_nF_{2n+2}, нашел применение, в частности, для изготовления подшипников.

Следует отметить, что межатомные расстояния C—X в галоидпроизводных с несколькими атомами галоида у одного углерода меньше, чем в галоидных алкилах. Особенно ярко это явление выражено для фторпроизводных, у которых расстояние C—F равно 1,39 Å в CH_3F, 1,332 Å в CHF_3 и 1,35 Å в CF_2Cl_2.

С этим связана и бо́льшая химическая инертность такого типа полигалоидпроизводных (см. стр. 83).

Химические свойства галоидпроизводных

Углеводородная цепь галоидных алкилов сохраняет свойства цепи алканов. Наиболее важный тип реакций галоидных алкилов — реакции замещения: обмен атома галоида на другие галоиды или другие одновалентные группы атомов при действии воды, оснований и солей. Примером таких реакций может служить приведенная при рассмотрении методов синтеза галоидпроизводных реакция обмена хлора на иод (действие NaI)

$$C_2H_5Cl + NaI \longrightarrow C_2H_5I + NaCl$$

или реакция обмена иода на фтор (действие AgF).

Формально эти превращения напоминают ионный обмен:

$$KCl + NaI \longrightarrow KI + NaCl$$

Однако огромным и принципиальным отличием таких реакций обмена в органической химии является то, что они идут очень медленно. Механизм реакций этого рода будет рассмотрен позднее (стр. 82 и 94).

Очень медленно протекает и гидролиз галоидпроизводных водой при повышенной температуре, ведущий к замещению галоида на гидроксильную группу воды и к образованию спирта:

$$RX + H_2O \longrightarrow ROH + HX$$

Эта реакция — обратная реакции получения галоидпроизводных из спиртов и галоидоводорода.

Обмен галоида на гидроксил происходит быстрее, если применить влажную окись серебра:

$$2RX + Ag_2O + H_2O \longrightarrow 2ROH + 2AgX$$

При применении едкой щелочи обмен (реакция 1) проходит еще быстрее, но осложняется побочной реакцией отщепления галоидоводорода с образованием олефина (реакция 2):

$$C_nH_{2n+1}X + NaOH \begin{cases} \longrightarrow C_nH_{2n+1}OH + NaX & (1) \\ \longrightarrow C_nH_{2n} + NaX + H_2O & (2) \end{cases}$$

С галоидным метилом, из которого не может образоваться олефин, реакция идет только по схеме (1). В случае галоидпроизводных с галоидом у третичного углерода реакция нацело идет по схеме (2); это же направление преобладает для вторичных галоидпроизводных. Реакция (2) относится к типу реакций *элиминации* (отщепления), противоположному реакциям присоединения.

Известно великое множество реакций обмена галоидпроизводных с солями неорганических и органических кислот, которые идут по типу реакции (1), например:

$$RX + NaCN \longrightarrow \underset{\text{нитрил}}{R{-}C{\equiv}N} + NaX$$

$$RX + NaO{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}CH_3 \longrightarrow \underset{\text{сложный эфир}}{R{-}O{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}CH_3} + NaX$$

$$RX + NaSH \longrightarrow \underset{\text{меркаптан}}{RSH} + NaX$$

$$2RX + Na_2S \longrightarrow \underset{\text{сульфид}}{R_2S} + 2NaX$$

$$RX + 2NH_3 \longrightarrow \underset{\text{амин}}{RNH_2} + NH_4X$$

Эти реакции делают галоидные алкилы незаменимыми в органическом синтезе алкилирующими средствами — реагентами, служащими для введения алкильной группы.

Легче всего подвергается обмену (наиболее подвижен) атом иода, что связано с его большой поляризуемостью, однако алкилиодиды относительно дороги и могут быть использованы поэтому лишь в лабораторных синтезах. Хлориды и бромиды мало различаются по реакционной способности, и поэтому в промышленных синтезах предпочитают использовать более доступные хлористые алкилы. Фтористые алкилы для целей алкилирования не пригодны, так как фтор вследствие малой поляризуемости слишком инертен.

Представляет интерес различие в скорости реакций * обмена галоида, зависящее от того, находится ли он у первичного, вторичного или третичного атома углерода. Это различие обусловлено тем, что механизм реакций первичных, вторичных и третичных галоидпроизводных разный.

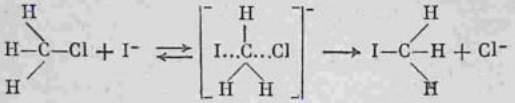
Как было установлено, скорость реакции обмена для *третичного* галоидного алкила не зависит от концентрации второго реагента. Она пропорциональна только концентрации самого третичного галоидпроизводного (реакция первого порядка) и определяется скоростью (очень малой) его электролитической диссоциации, например:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3{-}C{-}Cl \\ CH_3 \end{array} \rightleftarrows \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3{-}C^+ \\ CH_3 \end{array} + Cl^-$$

* Скоростью реакции называется производная количества прореагировавшего вещества по времени.

Образовавшийся катион с положительным зарядом на углероде — *карбониевый катион* очень быстро реагирует с находящимся в громадном избытке анионом второго реагента.

Первичные (и вторичные) галоидпроизводные реагируют иначе, не путем ионизации, а через *переходное состояние*. Процесс может быть изображен следующим образом:



переходное состояние
(реакционный комплекс)

В переходном состоянии ион иода атакует углеродный атом хлористого метила со стороны, противоположной той, которую занимает хлор (последний защищает свою сторону, отталкивая одноименно заряженный I^-). Иону иода необходимо приблизиться к углероду настолько, чтобы между ними начала завязываться химическая связь, а связь хлора с углеродом начала разрываться. Для этого оба реагента в сумме должны обладать некоторым минимально необходимым запасом энергии (энергия активации), иначе они не прореагируют, а лишь столкнутся, как упругие шары.

Водородные атомы метильной группы в переходном состоянии «выплощаются», а затем в иодистом метиле снова располагаются по осям тетраэдра, но теперь они уже направлены в противоположную сторону. Это явление, получившее название *вальденовского обращения*, будет подробно рассмотрено на стр. 394.

Скорость реакций, протекающих через переходное состояние, зависит от концентрации каждого из реагентов — пропорциональна произведению концентраций двух реагентов (реакция второго порядка).

Прямое, а не только кинетическое доказательство существования алкилкарбониевых катионов привел в 1963 г. Олах. Растворяя вторичные и третичные фтористые алкилы в пятифтористой сурьме, он получил твердые устойчивые соли, ионнорастворимые в жидком SO_2:

$$CH_3{-}CHF{-}CH_3 + SbF_5 \longrightarrow (CH_3)_2\overset{+}{C}H\ SbF_6^-$$

$$(CH_3)_3CF + SbF_5 \longrightarrow (CH_3)_3\overset{+}{C}\ SbF_6^-$$

Вторичные галоидпроизводные электролитически диссоциированы меньше, чем третичные (две алкильные группы слабее, чем три группы, «выталкивают» галоид в виде аниона):



вторичное галоидпроизводное — третичное галоидпроизводное

Поэтому скорость нуклеофильного замещения по реакции первого порядка (обозначается символом S_N1)* для вторичных галоидпроизводных

---

* Здесь S — заглавная буква английского слова *Substitution* (замещение); N — заглавная буква слова *Nucleophilic* (нуклеофильный); цифра соответствует порядку реакции.

меньше, чем для третичных. Зато здесь, как и у первичных галоидпроизводных, появляется возможность реакции обмена галоида через переходное состояние (реакция второго порядка S_N2), которая неосуществима для третичных галоидпроизводных вследствие наличия трех объемистых групп, блокирующих противоположную от галоида сторону молекулы. Однако скорость этой S_N2 реакции мала, меньше, чем у первичных галоидпроизводных и сравнима со скоростью реакции S_N1 того же вторичного галогенида. В результате вторичные галогениды замещают свой галоид одновременно по двум соперничающим механизмам S_N1 и S_N2, но более медленно, чем первичные и третичные. Эти отношения выяснены английским ученым Инголдом.

Следует, однако, отметить, что не все первичные галоидпроизводные реагируют быстро. Чрезвычайно интересна недавно открытая полная инертность в реакциях обмена галоидпроизводных углеводородов неоструктуры, например $(CH_3)_3CCH_2Cl$. Их инертность объясняется тем, что в переходном состоянии громоздкой группе $(CH_3)_3C$ невозможно разместиться у углеродного атома одновременно с вступающим и выходящим заместителями и двумя водородами (*пространственные препятствия*). Затрата энергии на это была бы слишком велика.

Особенно важной реакцией галоидных алкилов является реакция образования магнийорганических соединений при действии эфирного раствора галоидного алкила (иодида, хлорида или бромида, но не фторида) на стружку металлического магния:

$$RX + Mg \longrightarrow RMgX$$

Подобным образом идет реакция и с литием:

$$RX + 2Li \longrightarrow RLi + LiX$$

Эти металлоорганические соединения многообразно используются в органическом синтезе.

Полигалоидные соединения не способны к реакциям этого типа, за исключением дигалоидалканов с более или менее длинной углеродной цепью (не менее C_4) и с галоидами у обоих крайних углеродов. В остальные реакции полигалоидалканы с галоидами у разных углеродных атомов вступают аналогично галоидным алкилам. Приводим, как пример, реакции 1,2-дихлорэтана:

$$ClCH_2{-}CH_2Cl + Ag_2O + H_2O \longrightarrow HOCH_2{-}CH_2OH + 2AgCl$$

$$ClCH_2{-}CH_2Cl + 2KCN \longrightarrow N{\equiv}C{-}CH_2{-}CH_2{-}C{\equiv}N + 2KCl$$

Галоидпроизводные алканов с двумя и более атомами галоида у одного углеродного атома значительно более инертны. Они реагируют лишь с очень агрессивными реагентами, подобными концентрированной серной кислоте или едкой щелочи, вызывающими гидролиз таких производных:

$$R{-}CCl_2{-}R' + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4} R{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}R' + 2HCl$$

$$R{-}CCl_3 + 2H_2O \xrightarrow{H_2SO_4} R{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}OH + 3HCl$$

$$R{-}CCl_3 + 4NaOH \longrightarrow R{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}ONa + 3NaCl + 2H_2O$$

Из хлороформа при гидролизе под действием щелочи получается муравьинокислый натрий:

$$HCCl_3 + 4NaOH \longrightarrow H-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-ONa + 3NaCl + 2H_2O$$

Возможно, однако, что механизм превращения хлороформа в муравьинокислую, соль сложнее, чем в приведенном уравнении реакции. Дело в том, что при действии сильнощелочных агентов, например алкоголятов щелочных металлов, на хлороформ (и фторoформ) происходит отщепление галоидоводорода и образуются производные двухвалентного углерода — дигалогенкарбены (*дихлоркарбен* и *дифторкарбен* CCl_2 и CF_2). Эти неустойчивые вещества часто фигурируют как промежуточные продукты в реакциях галоформов в щелочной среде. Возможно, что и в данной реакции промежуточно образуется дихлоркарбен, реагирующий далее со щелочью и теряющий вследствие гидролиза оставшиеся два атома хлора.

В 1964 г. Кёбрих описал реакцию хлористого метилена и хлороформа с бутиллитием при —112° С, приводящую к образованию литиевых производных этих галогенидов:

$$CH_2Cl_2 + C_4H_9Li \longrightarrow LiCHCl_2 + C_4H_{10}$$

$$CHCl_3 + C_4H_9Li \longrightarrow LiCCl_3 + C_4H_{10}.$$

Получаемые металлоорганические соединения обладают некоторой устойчивостью до —60° С и могут при такой температуре применяться для синтезов. Литиевое производное хлористого метилена более устойчиво, чем производное хлороформа. При разложении этих соединений образуются соответствующие галогенкарбены.

Реакции хлористого метилена и хлороформа с бутиллитием демонстрируют возрастущую сравнительно с углеводородами способность водорода галоидпроизводных к протонизации. С этим явлением мы еще встретимся (см. стр. 106, 148).

Перфторалканы $C_n F_{2n+2}$ отличаются поразительной химической инертностью и не вступают ни в какие реакции обмена с самыми агрессивными реагентами даже в жестких условиях. Перфторполиэтилен («тефлон») химически более стойкий материал, чем платина; он не изменяется при нагревании до высокой температуры с любой крепкой кислотой, щелочью или окислителем.

Установление строения галоидпроизводных

Строение скелета галоидпроизводного можно определить, получив из него его родоначальный углеводород. Восстановление галоидпроизводных до углеводорода осуществляется действием магния в эфире и последующим гидролизом магнийорганического соединения или (в случае полигалоидпроизводных) действием иодистого водорода при нагревании в запаянной трубке. Если галоидпроизводное имело два атома галоида, расположенные у соседних атомов углерода, магний отщепляет оба атома галоида и оба углерода соединяются двойной связью. Ее местоположение устанавливается окислением образовавшегося непредельного соединения, сопровождающимся разрывом цепи по месту двойной связи (такие реакции будут рассмотрены в разделе олефинов). В других случаях галоидпроизводное подвергают гидролизу: моногалоидпроизводное превращается при этом в спирт, дигалоидпроизводное в двухатомный спирт (гликоль) или, если оба галоида находятся у одного углерода, в оксосоединение (кетон или альдегид). Все эти соединения легко отличить по их реакциям. Местоположение гидроксильной группы (OH) в этих соединениях или карбонильной группы (CO) устанавливают путем окисления в кислоты (эти реакции будут рассмотрены при спиртах, альдегидах и кетонах).

ХИМИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ

Мы рассмотрели уже много реакций органических веществ — реакции обмена, отщепления (элиминации) и присоединения. Уравнения, которые иллюстрировали эти реакции, были в большинстве случаев ничем иным, как стехиометрическим (т. е. «бухгалтерским») итогом реакций, который может соответствовать разным механизмам реакции, разным промежуточным продуктам и разным скоростям течения реакции. Хотя стехиометрическое уравнение дает лишь минимум знаний о сущности данной реакции, минимум этот совершенно необходим. По стехиометрическому уравнению рассчитывают необходимое количество реагентов, выход продуктов реакции и тепловой эффект реакции, который не зависит от пути превращения, а лишь от начального и конечного состояний.

Учение о химических реакциях состоит из двух больших разделов — учения о химических равновесиях и учения о скорости химических реакций (кинетика). Оба эти раздела являются предметом курса физической химии. Однако некоторые выводы, следующие из этих разделов физической химии, необходимы при изучении курса органической химии, чтобы глубже понять сущность реакций органических молекул.

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

В органической химии многие пары реагентов могут реагировать не в одном направлении, а в нескольких параллельных, конкурирующих направлениях. Например:

$$CH_3CH_2Cl + KOH \begin{cases} \longrightarrow CH_2{=}CH_2 + KCl + H_2O \\ \longrightarrow CH_3CH_2OH + KCl \end{cases}$$

Другие вещества в определенных условиях (в растворах или газовой фазе) реагируют только в одном направлении. При этом реакции могут протекать в этом единственном направлении до конца (необратимые реакции) или в прямом и обратном направлениях (обратимые реакции).

При записи уравнений обратимых реакций знак равенства заменяется двумя стрелками, имеющими противоположное направление:

$$CH_3OH + HCl \rightleftarrows CH_3Cl + H_2O$$

В случае обратимых реакций устанавливается динамическое равновесие, т. е. реакция заканчивается, когда в системе присутствуют в определенных концентрациях и продукты реакции и исходные вещества. Соотношение концентраций определяется законом действия масс, согласно которому при данной температуре отношение произведения концентраций полученных веществ к произведению концентраций исходных веществ (причем каждая концентрация возведена в степень, равную числу молей, которыми данное вещество участвует в реакции) есть величина постоянная:

$$aA + bB \rightleftarrows dD + eE$$

$$K_c = \frac{c_D^d \cdot c_E^e}{c_A^a \cdot c_B^b} \qquad (1)$$

где K_c — константа равновесия, являющаяся функцией температуры; при постоянной температуре в разбавленных растворах она не зависит от исходных концентраций *.

Для более концентрированных растворов в уравнении константы равновесия необходимо заменить концентрации c на активности a:

$$K_a = \frac{a_1^a \cdot a_2^a \cdot \ldots}{a_1^b \cdot a_2^b \cdot \ldots} \tag{2}$$

Активность равна:

$$a = c\gamma$$

где c — концентрация в молях на 1000 $г$ растворителя (или в других единицах); γ — коэффициент активности. Величину его находят экспериментально. В литературе уже имеются специальные таблицы активностей, где можно найти нужную величину. В разбавленных растворах $\gamma \to 1$, и поэтому можно пользоваться величиной K_c.

Коэффициенты активности γ изменяются в зависимости от концентрации и температуры по-разному для разных веществ и представляют собой как бы поправку к концентрации, позволяющую применять закон действия масс к растворам любых концентраций. В этом преимущество K_a перед K_c. Константа равновесия K_a называется *термодинамической константой равновесия*.

Термодинамика показывает, что существует связь между константой равновесия и рядом термодинамических функций. Так, например, связь между убылью изохорно-изотермического потенциала ΔF, максимальной работой реакции при постоянном объеме A_v и константой равновесия K_c выражается уравнением:

$$A_v = -\Delta F = RT \ln K_c - RT \ln \frac{c_{D,0}^b \cdot c_{E,0}^e \cdot \ldots}{c_{A,0}^a \cdot c_{B,0}^b \cdot \ldots} \tag{3}$$

где F — изохорно-изотермический потенциал **; $c_{A,0}^a$, $c_{B,0}^b$ и т. д. — неравновесные концентрации исходных и получаемых веществ.

Если начальные концентрации выбрать равными единице, то максимальная работа при постоянном объеме будет равна $-\Delta F$ при переходе от исходных веществ с концентрациями $c_i = 1$ к конечным веществам с концентрациями $c_i'' = 1$

$$A_v^0 = RT \ln K_c = -\Delta F^0 \tag{4}$$

т. е. будет равна убыли изохорного потенциала.

Изохорным потенциалом F системы называют ту часть энергии системы, которая может быть превращена в работу при изотермическом обратимом процессе:

$$F = U - TS \tag{5}$$

где U — внутренняя энергия; T — абсолютная температура; S — энтропия системы.

---

* Однако выход полезного вещества зависит от концентрации веществ в исходной смеси.

** Иногда эту величину называют свободной энергией при постоянном объеме.

Константу равновесия можно выражать не через концентрации, а через парциальные давления полученных и исходных веществ:

$$K_p = \frac{p_D^l \cdot p_E^e \cdots}{p_A^a \cdot p_B^b \cdots} \tag{6}$$

В данном случае также существует связь между константой равновесия K_p и термодинамическими функциями. Убыль величины G в процессах при постоянном давлении и температуре равна максимальной полезной работе при постоянном давлении A_p, т. е. максимальной работе за вычетом работы расширения:

$$A_p = -\Delta G = RT \ln K_p - RT \ln \frac{p_{D,0}^l \cdot p_{E,0}^e \cdots}{p_{A,0}^a \cdot p_{B,0}^b \cdots} \tag{7}$$

где G — изобарно-изотермический потенциал (или свободная энергия при постоянном давлении); $p_{A,0}^a$, $p_{B,0}^b$ и т. д. — неравновесные парциальные давления исходных и получаемых веществ.

Функция G выражается уравнением:

$$G = F + pv = U - TS + pv = H - TS \tag{8}$$

где $H = U + pv$ — функция состояния системы, называемая энтальпией; U — внутренняя энергия; p — давление; v — объем.

Константы равновесия K_c и K_p для одной и той же реакции между идеальными газами связаны между собой следующим уравнением:

$$K_p = K_c (RT)^{a'+b'+c'-a-b-c \cdots} \tag{9}$$

Очевидно, для реакций, протекающих без изменения числа молекул ($a + b + c \ldots = a' + b' + c'$), константы K_p и K_c равны между собой.

Когда парциальные давления каждого из компонентов исходной смеси равны единице, уравнение (7) принимает следующий вид:

$$-\Delta G = RT \ln K_p \tag{10}$$

Для процесса при постоянной температуре из уравнения (8) получаем:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\,\Delta S^\circ \tag{11}$$

Исходя из уравнений (8) и (10) и переходя к десятичным логарифмам, находим:

$$-2{,}303RT \lg K_p = \Delta H - T\,\Delta S \tag{12}$$

($R = 1{,}986$ *кал/град*)

Величины ΔH и ΔS можно определить из экспериментальных данных; $-\Delta H$ при постоянном давлении равно Q_p — теплоте реакции при постоянном давлении, определяемой калориметрически или вычисляемой по закону Гесса из теплот других реакций; ΔS — алгебраическая сумма энтропий участников реакции, равная:

$$\Delta S = a'S_1' + b'S_2' + c'S_3' + \ldots - aS_1 - dS_2 - cS_3 - \ldots \tag{13}$$

Энтропия каждого участника реакции определяется интегрированием C_p/T от абсолютного нуля с учетом теплот фазовых переходов:

$$S = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT + \sum \frac{L_\phi}{T_\phi} \tag{14}$$

где C_p — теплоемкость при постоянном давлении; L_ϕ — теплота полиморфного перехода, сублимации, плавления, испарения; T_ϕ — соответствующая абсолютная температура.

Путь расчета ΔG (и отсюда — константы равновесия) по уравнениям (11—14) называется расчетом по третьему закону термодинамики, из которого следует уравнение (14). Другой путь расчета — статистический — применим лишь к газовым реакциям. По этому пути энтропия каждого газообразного участника реакции вычисляется методами статистической термодинамики на основе молекулярных параметров вещества, т. е. частот колебаний, момента инерции и потенциалов возбуждения молекулы, которые, в свою очередь, находят из спектроскопических, электронографических и других данных, относящихся к молекуле каждого участника реакции.

В настоящее время имеются таблицы теплот образования веществ из простых веществ и энтропий в стандартных условиях (25° С и 1 *атм*). По табличным данным легко вычислить теплоту реакции $Q_p = -\Delta H$ и ΔS (по уравнению 13), а отсюда и ΔG по уравнению (11). Для пересчета ΔG к иной температуре необходимо знать теплоемкости (см. ниже). Рассчитав ΔG при заданной температуре реакции, можно по уравнению (10) найти K_p или по уравнениям (8) и (4) вычислить ΔF и K_c.

Достаточно изучено лишь небольшое число сравнительно простых органических соединений и только для них можно найти в таблицах необходимые для расчета сведения.

Температурная зависимость константы равновесия выражается уравнениями (15) и (16):

$$\left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial T}\right)_v = \frac{\Delta U}{RT^2} \tag{15}$$

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta H}{RT^2} \tag{16}$$

где ΔU — прирост внутренней энергии, равный теплоте реакции при постоянном объеме, а ΔH — прирост энтальпии, равный теплоте реакции при постоянном давлении.

Интегрирование (при упрощающем предположении, что тепловой эффект реакции не зависит от температуры) приводит к уравнению (17) для процесса при постоянном объеме

$$\ln K_{c_2'} = \ln K_{c_1'} + \frac{\Delta U\,(T_2 - T_1)}{RT_1T_2} \tag{17}$$

и к уравнению (18) для процесса при постоянном давлении:

$$\ln K_{p_2'} = \ln K_{p_1'} + \frac{\Delta H\,(T_2 - T_1)}{RT_1T_2} \tag{18}$$

Переходя к десятичным логарифмам и вводя численное значение газовой постоянной R, получаем:

при постоянном объеме

$$\lg K_{c_2'} = \lg K_{c_1'} + \frac{\Delta U\,(T_2 - T_1)}{4{,}576 T_1 T_2} \tag{17a}$$

при постоянном давлении

$$\lg K_{p_2'} = \lg K_{p_1'} + \frac{\Delta H\,(T_2 - T_1)}{4{,}576 T_1 T_2} \tag{18a}$$

На деле, однако, тепловой эффект реакции обычно зависит от температуры, и зависимость эта выражается законом Кирхгоффа:

$$\Delta U_T = \Delta U_{T_0} + \int_{T_0}^{T_1} \sum_{1}^{K} \nu_i C_{vi}\, dT \tag{19}$$

$$\Delta H_T = \Delta H_{T_0} + \int_{T_0}^{T_1} \sum_{1}^{K} \nu_i C_{pi}\, dT \tag{20}$$

где C_v и C_p — мольные теплоемкости участвующих в реакции веществ соответственно при постоянном объеме и постоянном давлении; ν — соответствующее число молей.

Теплоемкости в свою очередь зависят от температуры; эта зависимость выражается степенным рядом. При интегрировании приходится вводить под знак интеграла указанную степенную зависимость.

Обратимся вновь к уравнению (12):

$$\lg K_p = -\frac{\Delta H - T\,\Delta S}{2{,}303RT} = \frac{T\,\Delta S - \Delta H}{2{,}303RT} = \frac{\Delta S}{2{,}303R} - \frac{\Delta H}{2{,}303RT} \tag{12a}$$

Логарифм константы равновесия реакции при данной температуре — функция разности, написанной в правой части цепи равенств. Напомним, что через $-\Delta H$ обозначается выделяющееся при реакции тепло. Логарифм константы (и тем более константа) будет, следовательно, тем больше, чем более экзотермична реакция при прочих равных условиях. Однако вторым не менее важным слагаемым является член, содержащий приращение энтропии ΔS, который может обеспечить большие значения константы равновесия и в случае эндотермических реакций.

От каких факторов реакций зависит приращение энтропии? От перехода более упорядоченных систем к более хаотическим. Так, циклизация (например, ацетилена в бензол) — процесс с уменьшением энтропии. При крекинге энтропия увеличивается. При гидрировании твердого углерода водородом с образованием смеси алканов нарушение упорядоченности кристалла (например, графита) с переходом к менее упорядоченным цепям алканов (с большим числом степеней свободы) вносит положительное слагаемое в энтропийный член, а превращение газообразного водорода в связанное состояние вносит отрицательное слагаемое.

Следует, однако, помнить, что великое множество реакций органической химии протекает неоднозначно, в соответствии с одним уравнением химической реакции, а представляет собой сложную совокупность последовательных и параллельных реакций, идущих с разной скоростью. Некоторые из параллельных реакций обратимы и протекают до равновесия, другие идут практически до конца. Для очень большого числа реакций нет практической возможности расчленить сложную реакцию на простые и найти для каждой из них в отдельности положение равновесия, кон-

станту равновесия (или величину ΔG). Если это оказывается возможным, то после наступления равновесия можно рассчитать сложный состав реакционной смеси. Нередко это настолько сложная задача, что она может быть решена только с помощью современной вычислительной техники.

СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ

Во многих случаях не имеет смысла даже ставить задачу полного учета равновесия всех реакций, составляющих обычную сложную реакцию органической химии. Дело в том, что конкурирующие реакции идут с весьма различными скоростями и в ограниченный интервал времени некоторые из реакций дойдут до возможного конца, другие же останутся в начальной стадии.

Именно сравнительные величины скоростей отдельных реакций определяют, по какому направлению за данный промежуток времени успеет прореагировать большее количество исходных веществ. Конкуренция скоростей определяет и выход тех или других конечных продуктов за данный промежуток времени.

Под скоростью реакции V разумеют производную количества прореагировавшего вещества (т. е. убывшего количества, отсюда знак минус) по времени t:

$$V = -\frac{dc}{dt} \tag{21}$$

Мерой количества вещества служит концентрация веществ c.

В кинетике различают понятия *молекулярности реакции* и *порядка реакции*.

Молекулярность реакции отражает механизм элементарного акта. Так, мономолекулярные реакции — это реакции, протекающие за счет превращения одной молекулы; бимолекулярные — за счет превращений, происходящих при столкновении двух молекул, и т. д. Стехиометрическое уравнение реакции соответствует молекулярности лишь в случае простых реакций (реакции, в которых продукт получается сразу, непосредственно из исходного вещества без каких-либо промежуточных стадий). В этом случае скорость мономолекулярной реакции, т. е. скорость исчезновения исходного вещества, пропорциональна его концентрации:

$$V = -\frac{dc}{dt} = kc \tag{22}$$

где k — коэффициент пропорциональности.

Скорость бимолекулярной реакции выражается уравнением

$$V = -\frac{dc}{dt} = kc'c'' \tag{23}$$

или в случае превращения одного вещества

$$V = -\frac{dc}{dt} = kc^2 \tag{24}$$

т. е. скорость реакции пропорциональна квадрату концентрации (или произведению концентраций).

Из приведенных уравнений видно, что в одном случае (уравнение 22) концентрация входит в выражение для скорости в первой степени, а во втором случае (уравнение 24) — во второй степени. Сумма показателей степеней при концентрациях, входящих в кинетическое уравнение, носит название *порядка реакции* (первого порядка, второго и т. д.). Очевидно, что только в случае простых реакций молекулярность будет совпадать с порядком реакции. Исходя из этого уравнение (22) называют уравнением скорости реакции первого порядка, а уравнения (23) и (24) — уравнениями скорости реакции второго порядка.

Интегрирование уравнения (22) от времени t_1 до времени t_2 дает выражение константы скорости первого порядка:

$$k' = \frac{1}{t_2 - t_1} \ln \frac{c_1}{c_2} \tag{22а}$$

Это закономерность скорости реакций первого порядка; размерность константы скорости первого порядка $сек^{-1}$.

Интегральная форма уравнения (23) в случае равенств $c' = c''$ (для времени от t_1 до t_2) имеет следующий вид:

$$k'' = \frac{1}{t_2 - t_1} \left(\frac{1}{c_1'} - \frac{1}{c_2''} \right) \tag{23а}$$

Это закономерность скорости реакций второго порядка; размерность константы скорости второго порядка $\left(\frac{л}{моль/сек} \right)$.

В общем случае ($c' \neq c''$) интегрирование уравнения (23) приведет к уравнению (23б):

$$k'' (t_2 - t_1) = \frac{1}{c_1'' - c_1'} \ln \frac{c_1' \cdot c_2''}{c_1'' \cdot c_2'} \tag{23б}$$

Примерами мономолекулярных реакций могут служить многие реакции изомеризации, таутомеризации, реакции распада на ионы (т. е. электролитической диссоциации) или гомолитического распада.

Бимолекулярные реакции — наиболее обычный тип реакций. Примерами их могут служить реакции обмена в ряду первичных галоидпроизводных под действием ^-OH, CN^-, RCO^- и др.



Реакции третьего порядка встречаются более редко, так как вероятность одновременного столкновения трех молекул значительно меньше. Их скорость, очевидно, пропорциональна произведению концентраций трех веществ:

$$-\frac{dc}{dt} = k''' c' c'' c''' \tag{25}$$

В случае эквимолекулярных начальных концентраций $k'''c'c''c''$ превращается в $k'''c^3$ или в интегральной форме

$$k''' = \frac{1}{t_2 - t_1} \cdot \frac{1}{2c_1^2} \left[\left(\frac{c_1}{c_2} \right)^2 - 1 \right] \tag{26}$$

Перепишем несколько иначе уравнение константы скорости реакции первого порядка (22а):

$$kt_2 - kt_1 = \ln c_1 - \ln c_2 \qquad (27)$$

Принимая во внимание, что время отсчета t и начальная концентрация c_1 (концентрация в момент начала отсчета времени) постоянны, а переменны только t_2 и c_2, отложим по оси абсцисс t_2, а по оси ординат $\ln c_2$. Мы получим прямую, из которой можно определить величину константы скорости реакции. Для этого удобнее в уравнении (27) перейти от натуральных логарифмов к десятичным:

$$-\lg c_2 = 0{,}4343kt_2 - 0{,}4343kt_1 - \lg c_1 \qquad (28)$$

Так как в этом уравнении t_2 — независимая переменная, $-\lg c_2$ — функция, а остальные члены постоянны, приходим к выводу, что коэффициент $0{,}4343k$ при t_2 является тангенсом угла наклона прямой к оси абсцисс, откуда можно найти и значение k.

Рассуждая подобным же образом об уравнении реакции второго порядка (уравнения 23, 24), мы приходим к выводу: что, откладывая по оси абсцисс время, а по оси ординат $\lg (c_2''/c_2')$, мы должны получить прямую, если константа k сохраняет постоянство.

Действительно, в уравнении (23б) независимой переменной является t_2, а функцией — $\ln (c_2''/c_2')$. Уравнение (23б) можно написать следующим образом:

$$\ln \frac{c_2''}{c_2'} = k''(c_1'' - c_1')\, t_2 + \ln \frac{c_1'}{c_1''} + k''t_1 \qquad (29)$$

а после перехода от натуральных логарифмов к десятичным

$$\lg \frac{c_2''}{c_2'} = 0{,}4343k''(c_1'' - c_1')\, t_2 + \lg \frac{c_1'}{c_1''} + 0{,}4343k''t_1 \qquad (30)$$

Третий и четвертый члены уравнений постоянны. Тангенс угла наклона кривой [абсциссы t_2, ординаты $\lg (c_2''/c_2')$] равен $k''(c_1'' - c_1')\, 0{,}4343$, откуда легко найти значение k'':

$$k'' = \frac{\operatorname{tg} \alpha}{(c_1'' - c_1')\, 0{,}4343} \qquad (31)$$

При огромном избытке одного из реагентов бимолекулярная реакция будет идти по существу по уравнению первого порядка (*псевдомономолекулярная реакция*), так как она не будет зависеть от изменения (исчезающе малого) концентрации избыточного реагента. Такими псевдомономолекулярными реакциями являются часто реакции гидролиза в водном растворе (огромный избыток воды). Любую бимолекулярную реакцию можно провести как псевдомономолекулярную, создавая очень большой избыток одного из реагентов.

Если реакция проходит ряд стадий, то итоговая скорость определяется скоростью наиболее медленной стадии реакции и кинетические измерения позволяют судить только об этой стадии. Примером может служить гидролиз третичных галоидных алкилов, которые при действии воды превращаются в спирты (в каком-либо растворителе) в две стадии:

$$(CH_3)_3CCl \longrightarrow (CH_3)_3C^+ + Cl^-$$

$$(CH_3)_3C^+ + H_2O \longrightarrow (CH_3)_3COH + H^+$$

Первая стадия — ионизация третичного галоидного алкила — совершается медленно. Это, очевидно, мономолекулярный процесс *, и именно его малая скорость измеряется при кинетических измерениях уменьшения во времени концентрации $(CH_3)_3CCl$ или увеличения во времени концентрации H^+. Вторая стадия — бимолекулярная реакция катиона $(CH_3)_3C^+$ с молекулой воды — проходит быстро и поэтому при кинетических измерениях остается незамеченной. Вся суммарная реакция идет по закону скорости реакции первого порядка.

Зависимость скоростей сложных реакций, отдельные стадии которых протекают с соизмеримыми скоростями, обычно не может быть выражена простым кинетическим уравнением. Порядки таких реакций часто являются дробными и даже могут изменяться в процессе реакции.

Для обратимых реакций при наступлении равновесия скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции (иначе не было бы равновесия и реакция шла бы в направлении большей скорости реакции). Исходя из этого константа равновесия должна быть равна отношению констант скоростей прямой и обратной реакции:

$$K_c = \frac{k \text{ прямой реакции}}{k \text{ обратной реакции}} \qquad (32)$$

Зависимость константы скорости реакции от температуры выражается уравнением Аррениуса:

$$k = Ae^{-\frac{E}{RT}} \quad \text{или} \quad k = Pze^{-\frac{E}{RT}} \qquad (33)$$

где k — константа скорости реакции; Pz — предэкспоненциальный множитель, который можно рассматривать как экспериментально определяемую величину A, постоянную для данной реакции и данных условий; e — основание натуральных логарифмов; R — газовая постоянная; T — абсолютная температура; E — энергия активации, т. е. та энергия, на величину которой энергия эффективно сталкивающихся (реагирующих) молекул должна превышать среднюю энергию молекул при данных условиях.

Предэкспоненциальный множитель Pz состоит из двух множителей: z — числа столкновений реагирующих молекул в секунду, вычисляемого на основании кинетической теории, и P — пространственного фактора ($P < 1$). Этот фактор вносит поправку на то, что эффективны лишь столкновения тех молекул, которые имеют определенное благоприятное взаимное расположение.

Уравнение Аррениуса показывает, что при данной температуре реагирует не каждая пара сталкивающихся молекул реагентов, а только та, которая в сумме обладает энергией, на величину E большей, чем средняя величина энергии молекул в данных условиях. Но и из отвечающих этому условию пар молекул прореагируют не все (дробный множитель P), а только те, которые столкнутся геометрически подходящим способом. Чем сложнее строение реагирующих молекул, тем меньше дробная величина P; для простейших молекул величина P близка к 1.

Энергетические отношения реагентов и продуктов реакции иллюстрируются схемой, приведенной на рис. 32.

---

* Вернее, псевдомономолекулярный, так как сольватирующий ионы растворитель (находящийся в огромном избытке) — активный участник ионизации.

Энергию активации можно определить экспериментально, измерив скорость реакции при нескольких температурах и отложив по оси ординат вычисленные значения логарифма константы скорости, а по оси абсцисс $1/T$. Так как из уравнения (33) следует

$$\ln k = \ln Pz - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} \qquad (34)$$

то тангенс угла наклона полученной прямой и будет равен E/R.

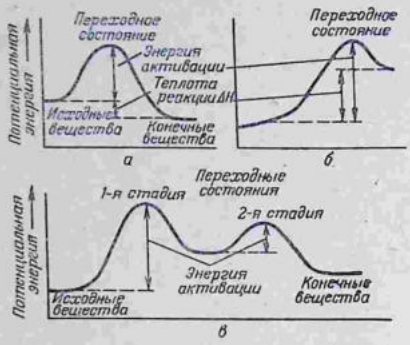
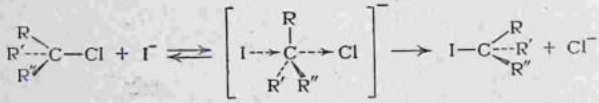


Рис. 32. Энергетические отношения реагентов и продуктов реакции:

а — экзотермическая реакция; *б* — эндотермическая реакция; *в* — двухстадийная реакция с устойчивым промежуточным продуктом и двумя переходными состояниями.

Связь константы скорости реакции с энергетическими параметрами переходного состояния. При химической реакции система реагирующих молекул, состоит ли она из одной (мономолекулярная реакция), двух (бимолекулярная) или трех молекул (тримолекулярная), должна за счет затраты *энергии активации* превратиться в *переходное состояние* (реакционный комплекс). Рассматривая переходное состояние в энергетическом аспекте, можно охарактеризовать его как самую высокую энергетическую точку на пути от исходных продуктов к продуктам реакции, на которую нужно подняться и через которую нужно перевалить, чтобы реакция осуществилась.

Поясним это на примере простейшей бимолекулярной реакции, например обмена хлора на иод при действии иодистого натрия на хлористый алкил (реакция Финкельштейна):



В переходном состоянии углерод как бы пятивалентен, но связь его с обоими галоидами не является настоящей установившейся связью, такой, как в галоидном алкиле. Расстояние от углерода до того и другого галоида на 20—40% больше, чем в начальном и конечном продуктах, а энергия каждой связи меньше. Замещающий галоидный ион атакует молекулу со стороны, противоположной находящемуся в ней галоиду, и в переходном состоянии группировка RR′R″C становится плоской *. На достижение столь неустойчивого и богатого энергией переходного состояния и затрачивается энергия активации.

От переходного состояния имеются два пути — возврат к исходным реагентам или переход к продуктам реакции. Переходное состояние можно

* В конечном продукте эта группировка зеркально вывернута по сравнению с исходным, см. вальденовское обращение на стр. 82.

трактовать как неустойчивое соединение, а реакцию, приводящую к его образованию, как обратимую химическую реакцию (константа скорости k).

В теории переходного состояния (Лондон, Эйринг) для реакции

$$\text{Исходные реагенты} \rightleftarrows \text{Переходное состояние}$$

выведено следующее отношение между константой скорости реакции k и константой равновесия $K^{\star}$

$$k = -\frac{\varkappa T}{h} K^{\star} \tag{35}$$

где $\varkappa$ — константа Больцмана, равная газовой постоянной R, поделенной на число Авогадро N_0; h — универсальная постоянная Планка.

Таким образом, $\varkappa/h$ — постоянная величина. Для любой реакции при постоянной температуре (300° K)

$$\frac{\varkappa}{h} T = 6 \cdot 10^{12}$$

Для константы равновесия $K^{\star}$ действительны те же связи с термодинамическими потенциалами, что и для константы равновесия обычной реакции (см. уравнение 10—12), а именно:

$$\lg K^{\star} = -\frac{\Delta H^{\star} - T\,\Delta S^{\star}}{2{,}303RT} \tag{36}$$

откуда

$$K^{\star} = e^{-\frac{\Delta G^{\star}}{RT}} \tag{37}$$

Подставив в уравнение (35) значение $K^{\star}$, получим соответствующее выражение (38):

$$k = \frac{\varkappa T}{h} e^{-\frac{\Delta G^{\star}}{RT}} \tag{38}$$

Таким образом, константа скорости реакции является функцией работы $-\Delta G^{\star}$, которую нужно затратить для того, чтобы молекулы реагирующих веществ достигли переходного состояния. Зная величину $-\Delta G^{\star}$, можно вычислить скорость реакции.

Аналогично можно выразить $K^{\star}$ через энтальпию и энтропию, подставив соответствующие величины в уравнение (35):

$$k = \frac{\varkappa T}{h} e^{\frac{\Delta S^{\star}}{R}} e^{-\frac{\Delta H^{\star}}{RT}} \tag{39}$$

При обычных температурах ведения органических реакций $\Delta H^{\star}$ незначительно отличается от энергии активации E, достигающей обычно нескольких или многих десятков килокалорий, в то время как величина $RT < 1$ *ккал/моль*. Отсюда можно положить, что

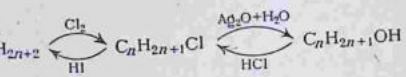
$$\frac{\varkappa T}{h} e^{\frac{\Delta S^{\star}}{R}}$$

равно предэкспоненциальному множителю A (или Pz) в уравнении Аррениуса. Таким образом, предэкспоненциальный множитель выражает вероятность перехода вещества в реакционный комплекс (энтропия пропорциональна логарифму термодинамической вероятности).

ПРЕДЕЛЬНЫЕ СПИРТЫ

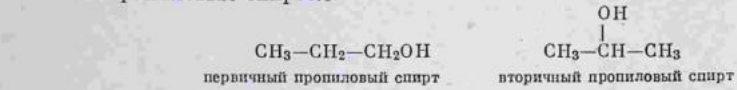
ОДНОАТОМНЫЕ СПИРТЫ (АЛКАНОЛЫ)

Во введении (стр. 18) уже говорилось, каким образом на примере метилового спирта было установлено, что спирты представляют собой гидроксильные производные углеводородов. При рассмотрении галоидпроизводных предельных углеводородов установлены дополнительно родственные отношения алканов, галоидных алкилов и спиртов:



Эти взаимные превращения можно понять, только приняв, что спирты являются гидроксильными производными алканов — алканолами.

Очевидно, что для метана и этана, в которых все атомы водорода равноценны, путем замещения одного водорода на гидроксил можно получать по единственному спирту: это метиловый CH_3OH и этиловый CH_3CH_2OH спирты. У пропана имеются уже две известные нам возможности — замещение на гидроксил одного из водородов крайних метильных групп или одного из двух водородов центральной метиленовой группы. И действительно, существуют два пропиловых спирта: первичный, в котором гидроксил связан с первичным углеродом, и вторичный — с гидроксилом у вторичного углерода, обычно неправильно называемый изопропиловым спиртом:



Таким образом, изомерия спиртов, как вообще изомерия замещенных углеводородов, носит двоякий характер — изомерия скелета, уже знакомая нам по алканам, и изомерия положения гидроксила в данном скелете. Уже для четвертого члена гомологического ряда алканов — бутана спирты придется производить от двух разных скелетов: от *н*-бутана и изобутана.

Спирты, в которых гидроксил связан с первичным углеродом ($—CH_2OH$), называются первичными, с гидроксилом у вторичного углерода ($>CHOH$)— вторичными и с гидроксилом у третичного углерода ($—\overset{|}{C}OH$)— третичными.

Алканолы — члены гомологического ряда метилового спирта — имеют общую формулу $C_nH_{2n+1}OH$. По *карбинольной* номенклатуре первый член ряда — метиловый спирт называется карбинолом. При построении названий его гомологов перед словом карбинол ставят наименование алкильных (или иных) радикалов, замещающих скелетные водородные атомы в метиловом спирте. По *международной женевской* номенклатуре название спирта образуется путем добавления окончания ол к женевскому названию алкана. Нумерация углеродного скелета сохраняется та же, что в родоначальном углеводороде. После наименования ставится цифра, обозначающая номер углеродного атома, несущего гидроксил. Если соединение

является двухатомным спиртом (или гликолем), т. е. имеет две гидроксильные группы, название примет окончание диол, а с тремя — триол. Например, этиленгликоль $HOCH_2—CH_2OH$ называется этандиол-1,2; глицерин $HOCH_2—CH(OH)—CH_2OH$ — пропантриол-1,2,3.

Физические свойства

В табл. 9 приведены физические свойства алканолов, их формулы и названия — тривиальные и образованные по карбинольной и международной женевской номенклатуре.

Из сравнения температур кипения спиртов сходной структуры, например первичных спиртов с нормальным скелетом, ясно, что при переходе от одного члена гомологического ряда к другому, подобному, повышение температуры кипения составляет ~20° С. Разветвление цепи, так же как и при углеводородах, повышает температуру плавления (особенно для третичных спиртов, в которых разветвление примыкает к функциональной группе) и понижает температуру кипения. По сравнению с углеводородами спирты кипят при очень высокой температуре. Так, *н*-бутан кипит при —0,5° С, а первичный *н*-бутиловый спирт — при 117,7° С.

Содержащие гидроксил вещества вообще обладают аномально высокой температурой кипения. Это ясно видно из сопоставления температур кипения водородных соединений кислорода и его соседей по периодической системе:

NH_3	H_2O	HF	H_2S
(—33,3 °С)	(100 °С)	(19,5 °С)	(—60,7 °С)

Связано это с тем, что вода — ассоциированная жидкость, ее молекулы в жидкой фазе в среднем имеют утроенный молекулярный вес $(H_2O)_3$. Следствием являются многочисленные аномалии воды. Из соседних же с ней водородных соединений ассоциирован лишь HF в жидком состоянии, но в меньшей степени.

Спирты и все органические гидроксилсодержащие вещества также ассоциированы, хотя и в меньшей степени, чем вода, и им свойственны некоторые подобные аномалии. Отсюда и их высокие температуры кипения. Ассоциация обусловлена образованием связей типа электростатических дипольных притяжений между водородом гидроксила, являющимся положительным концом диполя, и кислородом второй молекулы спирта, несущим частичный отрицательный заряд. Такая связь носит название *водородной связи* и обозначается тремя точками:

$$R—O—H\cdots O—H$$
$$\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\quad R$$

Водородные связи гораздо менее прочны, чем обычные химические связи, что видно из сопоставления средних теплот образования связей (в *ккал/моль*):

C—C	82,6	O—H	110
C—H	98,7	—H...O<	~6
C—O	85,5		

Таблица 9. **Алканолы**

Формула	Название			Температура плавления °С	Температура кипения °С	Плотность d_4^{20}
	тривиальное	женевское	по «карбинольной» системе			
CH_3OH	Метиловый, или древесный	Метанол	Карбинол	—97,8	64,7	0,7924
$CH_3—CH_2OH$	Этиловый, или винный	Этанол	Метилкарбинол	—117,3	78,5	0,789
$CH_3—CH_2—CH_2OH$	Первичный пропиловый	Пропанол-1	Этилкарбинол	—127	97,2	0,804
$CH_3—\underset{\displaystyle OH}{\underset{\displaystyle |}{CH}}—CH_3$	Вторичный пропиловый, или изопропиловый	Пропанол-2	Диметилкарбинол	—88,5	82,3	0,785
$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2OH$	Первичный *н*-бутиловый	Бутанол-1	*н*-Пропилкарбинол	—89,5	117,7	0,8097
$CH_3—CH_2—\underset{\displaystyle OH}{\underset{\displaystyle |}{CH}}—CH_3$	Вторичный *н*-бутиловый	Бутанол-2	Метилэтилкарбинол	—89	100	0,808
$CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle |}{CH}}—CH_2OH$	Первичный изобутиловый	2-Метилпропанол-1	Изопропилкарбинол	—108	108,4	0,801
$CH_3—\underset{\displaystyle OH}{\underset{\displaystyle |}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}}}—CH_3$	Третичный бутиловый	2-Метилпропанол-2	Триметилкарбинол	+25,5	83	0,788
$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2OH$	Первичный *н*-амиловый	Пентанол-1	*н*-Бутилкарбинол	—78,5	138,0	0,814

$CH_3-CH_2-CH_2-\underset{*}{CH}-CH_3$ $\quad\quad\quad

Чем менее окружен гидроксил алкильными группами, тем беспрепятственнее проявляется ассоциация и тем выше температура кипения вещества. Поэтому первичные спирты кипят при более высокой температуре, чем изомерные им вторичные, а третичные имеют наиболее низкую температуру кипения:

$$CH_2OH > C{-}CH{-}C > C{-}\overset{C}{\underset{OH}{C}}{-}C$$

Температуры плавления наиболее высоки, как всегда, у наиболее симметрично построенных веществ: третичные спирты плавятся выше своих изомеров.

Метанол, этанол и оба пропиловых спирта смешиваются с водой во всех отношениях, бутанол растворим в воде ограниченно (~10%), амиловые спирты — мало растворимы. В водных растворах спиртов устанавливаются водородные связи между водородом воды и кислородом гидроксила спиртов. Так, растворы этанола в воде имеют свои «аномалии» (нарушения аддитивности плотности и др.).

Получение спиртов

Общие способы синтеза. 1. Гидролиз галоидпроизводных (стр. 80).

2. Гидрирование окиси углерода. В разных условиях можно получить как чистый метиловый спирт

$$CO + 2H_2 \longrightarrow CH_3OH \qquad \Delta H = -216 \text{ ккал}$$

так и смесь его первичных гомологов, начиная с этилового спирта (синтол).

Метанол в больших масштабах получают гидрированием окиси углерода водородом примерно при 400° С и 200 *ат* над катализатором, представляющим собой смесь окиси хрома и окиси цинка.

В производстве синтола в качестве катализатора применяют железо и кобальт и процесс ведут при давлении в несколько десятков атмосфер и повышенной температуре. Процесс можно направить в сторону преимущественного образования смеси первичных пропилового и изобутилового спиртов.

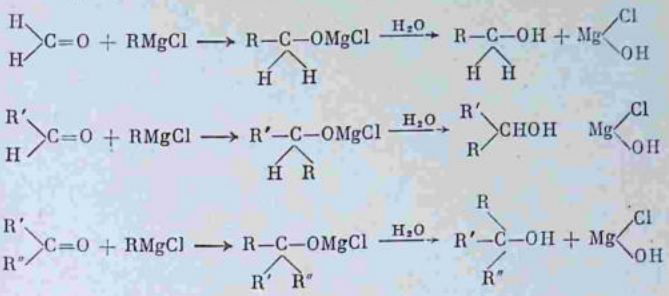
3. Восстановление оксосоединений водородом при участии катализаторов (Ni, Pt) или при помощи других восстановителей. При этом из альдегидов получаются первичные спирты, а из кетонов — вторичные:



4. Восстановление карбоновых кислот и их производных. Особенно известен метод восстановления сложных эфиров карбоновых кислот действием натрия в кипящем спирте (метод Буво):

$$R{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}OC_2H_5 + 4Na + 3C_2H_5OH \longrightarrow R{-}\overset{H}{\underset{H}{C}}{-}OH + 4C_2H_5ONa$$

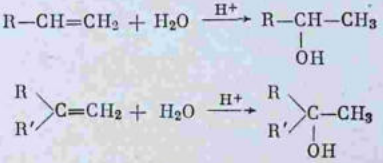
5. Присоединение магнийорганических соединений, а также литийорганических, цинкорганических и часто натрийорганических соединений к альдегидам и кетонам:



Сначала металлоорганическое соединение присоединяется к оксосоединению, а после разложения аддукта водой образуется спирт и основная соль магния.

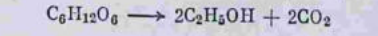
Таким образом, металлоорганический синтез дает возможность получать первичные, вторичные и третичные спирты. Для синтеза первичных спиртов на магнийорганическое соединение (*гриньяров реактив*) действуют формальдегидом, для синтеза вторичных — одним из альдегидов (но не формальдегидом), наконец, для синтеза третичных спиртов применяют кетоны.

6. Присоединение воды к олефинам (гидратация) в присутствии кислот. В зависимости от строения олефина образуются вторичные и третичные спирты (из первичных спиртов таким путем можно получить только этиловый, R=H):



Реакция начинается с атаки ионом водорода того углеродного атома, который связан с бо́льшим числом водородных атомов и является поэтому более электроотрицательным, чем соседний углерод (правило Марковникова; подробнее см. стр. 266). После этого к соседнему углероду присоединяется вода с выбросом H^+. Этим методом в промышленном масштабе готовят этиловый, *втор*-пропиловый и *трет*-бутиловый спирты.

7. Брожение сахаров. Дрожжи сбраживают некоторые виды сахаров (глюкозу, фруктозу, мальтозу и, после предварительного гидролиза, обычный сахар — сахарозу). Суммарное уравнение превращения сахаров в этиловый спирт и двуокись углерода при брожении таково:



Такое уравнение ничего не говорит о механизме реакции, который будет приведен после изучения строения сахаров.

Дрожжи — живые одноклеточные микроорганизмы, грибки. Брожение вызывается несколькими присутствующими в дрожжах ферментами, которые в сумме называют *зимазой*. Зимаза водорастворима и из подсушенных дрожжей ее можно извлечь водой (А. Н. Лебедев). Можно раздавить дрожжи и получить раствор зимазы в клеточном соке (Бухнер). В обоих случаях не содержащий живых клеток раствор зимазы вызывает брожение — каталитический многостадийный распад сахара на спирты и двуокись углерода. Роль зимазы — чисто каталитическая.

Процесс брожения наиболее давно известен в виноделии. Брожению подвергается сок, выдавленный из винограда. Дрожжи специально не добавляют, они присутствуют на кожице винограда, поэтому затравка изюмом, например при получении кваса, равносильна внесению дрожжей. Виноградный сок содержит глюкозу, которая и бродит. Брожением нельзя получить раствор спирта (вина) крепче, чем 12—14° (градус — объемный процент спирта), так как спирт препятствует жизнедеятельности дрожжей. Более крепкие и особенно сладкие (десертные) вина получают креплением: когда в сильно сахаристом соке выбродила еще не вся глюкоза, добавляют спирт — брожение прекращается, а часть глюкозы остается.

Для производства спирта используют более дешевые источники сахаристых веществ — крахмал (из картофеля, кукурузы и др.) или древесину. В первом случае клубни картофеля (или зерно) нагревают с водой выше 100° С под давлением и затем быстро снимают давление. Получается клейстерообразная масса, которую подвергают осахариванию. Для этого применяют солод или специальные микроорганизмы, осахаривающие крахмал. Солод — подсушенные и размолотые проросшие зерна злака (обычно ячменя), накопившие ферменты, необходимые растению для мобилизации запасного крахмала — превращения его в растворимый углевод — мальтозу. Солод содержит очень большое количество этих ферментов, названных диастазом. При температуре около 60° С клейстер осахаривается диастазом в мальтозу, после чего вносят дрожжи и совершается процесс брожения. Полученный спирто-водный раствор отгоняют и подвергают фракционированию, получая спирт желаемой крепости, но не крепче 96 градусов (градус — объемный процент; 96-градусный спирт представляет собой азеотропную смесь спирта с водой, кипящую при 78,15° С).

Абсолютный (безводный) спирт получают, отнимая от 96-градусного спирта воду химическим способом, для чего действуют сначала CaO или безводным $CuSO_4$, а затем металлическим кальцием. Можно также, добавив к абсолютному спирту бензол, отогнать азеотропную тройную смесь воды, спирта и бензола с минимальной температурой кипения, после чего подвергнуть фракционированию оставшуюся смесь этилового спирта с бензолом, не образующую азеотропной смеси и разделяемую фракционной перегонкой.

Для поддержания жизнедеятельности дрожжей требуется добавлять аммониевые соли как источник азота. Дрожжи, размножаясь и увеличивая свою массу, превращают аммониевые соли в аминокислоты (стр. 484) и белки. В процессе брожения некоторая часть аминокислот теряет карбоксильную группу в виде CO_2 и, замещая группу NH_2 на гидроксил, превращается в спирт. Таким образом и образуются спирты *сивушного масла*, являющиеся первичными спиртами:

Пропиловый . . . . . $CH_3-CH_2-CH_2OH$

Изобутиловый (2-метилпропанол-1) . . . $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2OH$

Изоамиловый (3-метилбутанол-1) . . . . $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_2OH$

Оптически активный амиловый (2-метилбутанол-1) . . . . . $C_2H_5-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2OH$

Химические свойства спиртов

Ряд химических свойств спиртов является общим для всех спиртов; имеются также и реакции, по-разному протекающие для первичных, вторичных и третичных спиртов. Рассмотрим сначала общие реакции спиртов.

1. Образование и свойства алкоголятов металлов. При действии на спирты щелочных металлов, в частности натрия, происходит, хотя и менее бурно, взаимодействие, подобное реакции натрия с водой (см. также стр. 18):

$$2ROH + 2Na \longrightarrow 2RONa + H_2$$

$$2HOH + 2Na \longrightarrow 2HONa + H_2$$

Такого типа металлические производные спиртов носят общее название *алкоголяты* (отдельные представители: метилат натрия CH_3ONa, этилат натрия C_2H_5ONa, пропилат, *втор*-пропилат и т. д.). Их называют также *алкоксидами* (метоксид натрия, этоксид и т. д.).

Известны алкоголяты и других металлов, кроме щелочных, но они образуются косвенными путями. Так, щелочноземельные металлы непосредственно со спиртами не реагируют. Но алкоголяты щелочноземельных металлов, а также Mg, Zn, Cd, Al и других металлов, образующих реакционноспособные металлоорганические соединения, можно получить действием спирта на такие металлоорганические соединения. Например:

$$2CH_3OH + Zn(CH_3)_2 \longrightarrow (CH_3O)_2Zn + 2CH_4$$

Можно синтезировать и смешанные алкоголятбромиды:

$$CH_3CH_2OH + CH_3MgBr \longrightarrow CH_3CH_2OMgBr + CH_4$$

Кроме того, алкоголяты можно получить и по реакции обмена алкоголята натрия с хлоридом металла в безводной среде:

$$3CH_3ONa + AlCl_3 \longrightarrow (CH_3O)_3Al + 3NaCl$$

Алкоголяты щелочных металлов — вещества с сильно полярной связью O—Me, электролитически диссоциирующие в растворе в соответствующем спирте с образованием *алкоксид-аниона* (метоксид-, этоксид-, пропоксид-анионы и т. д.):

$$CH_3ONa \longrightarrow CH_3O^- + Na^+$$

Вода — более сильная кислота, чем спирты. Константа диссоциации воды $K_a = 10^{-16}$, метанола $\sim 10^{-17}$, этанола и других первичных спиртов $\sim 10^{-18}$ (т. е. на два порядка ниже воды); вторичные и особенно третичные спирты — еще гораздо более слабые кислоты. Поэтому при действии воды на алкоголяты устанавливается равновесие, сильно смещенное вправо:

$$C_2H_5ONa + H_2O \rightleftarrows C_2H_5OH + NaOH$$

или при записи в ионной форме:

$$C_2H_5O^- + H_2O \rightleftarrows C_2H_5OH + OH^-$$

Алкоксид-анионы легче, чем гидроксильные ионы, связывают ион водорода, поскольку при этом образуется менее диссоциированная молекула спирта. Поэтому алкоксиды щелочных металлов являются еще более сильными основаниями, чем едкий натр или едкое кали. Особенно сильные основания — алкоголяты наименее диссоциированных третичных спиртов, например $(CH_3)_3CONa$.

Спиртовый раствор едкого натра — более сильное основание, чем его водный раствор, именно потому, что в таком растворе присутствует алкоголят натрия, образующийся в результате равновесной реакции:

$$ROH + NaOH \rightleftarrows RONa + H_2O$$

Алкоголяты щелочных металлов — твердые вещества, разлагающиеся при нагревании без плавления. Алкоголяты алюминия можно перегонять — они уже не имеют типичной ионной связи металл — алкоксил.

2. Образование сложных эфиров спиртов (реакция этерификации). При действии кислородных минеральных и органических кислот на спирты происходит реакция, которую можно представить следующими примерами:

$$ROH + \begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix}\!\!>\!SO_2 \rightleftarrows \begin{matrix} RO \\ HO \end{matrix}\!\!>\!SO_2 + H_2O$$

$$2ROH + \begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix}\!\!>\!SO_2 \rightleftarrows \begin{matrix} RO \\ RO \end{matrix}\!\!>\!SO_2 + 2H_2O$$

$$ROH + HONO_2 \rightleftarrows RO{-}NO_2 + H_2O$$

$$ROH + HO{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}CH_3 \rightleftarrows RO{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}CH_3 + H_2O$$

Такого рода взаимодействие спирта с кислотами называется реакцией *этерификации*, а полученные вещества — *сложными эфирами* данного спирта и данной кислоты. Внешне уравнение этой реакции подобно уравнению нейтрализации щелочи кислотой:

$$NaOH + HO{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}CH_3 \longrightarrow NaO{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}CH_3 + H_2O$$

Однако глубоким различием этих реакций является то, что нейтрализация — ионная, неизмеримо быстро протекающая реакция, которая сводится в сущности к взаимодействию ионов:

$$H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O$$

Реакция этерификации идет иным путем. Спирт в большинстве случаев реагирует, отдавая не гидроксил (как щелочь при нейтрализации), а водород гидроксильной группы; кислоты (органические и некоторые, но не все, минеральные) отдают свой гидроксил. Этот механизм был установлен при помощи спирта, меченного изотопом кислорода ^{18}O. Как оказалось, при взаимодействии такого спирта с кислотами RCOOH выделяется обычная вода, а не $H_2{}^{18}O$.

3. Образование сложных эфиров при действии на спирты хлорангидридов неорганических и органических кислот. Приводим примеры взаимодействия хлорангидридов с первичными спиртами:

$$ROH + ClN{=}O \longrightarrow RO{-}N{=}O + HCl$$

$$3ROH + BCl_3 \longrightarrow (RO)_3B + 3HCl$$

$$3ROH + PCl_3 \longrightarrow (RO)_3P + 3HCl$$

$$ROH + Cl{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}CH_3 \longrightarrow RO{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}CH_3 + HCl$$

$$ROH + Cl{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}Cl \longrightarrow RO{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}Cl + HCl$$

При действии неорганических хлорангидридов на третичные и вторичные спирты происходит в основном обмен гидроксила на галоид:

$$3(CH_3)_3COH + PCl_3 \longrightarrow 3(CH_3)_3CCl + P(OH)_3$$

Обмен гидроксила на галоид происходит и при действии PBr_3 и PI_3 на первичные спирты:

$$3C_2H_5OH + PBr_3 \longrightarrow 3C_2H_5Br + P(OH)_3$$

4. Дегидратация спиртов в олефины. Все спирты (кроме метилового) при пропускании их паров над нагретой до ~375° С окисью алюминия отщепляют воду и образуют олефин:

$$CH_3{-}CH_2OH \xrightarrow{Al_2O_3} CH_2{=}CH_2 + H_2O$$

Особенно легко элиминируется вода из третичных спиртов.

Превращение в олефин происходит и при нагревании спиртов с кислотами типа щавелевой, фталевой, а также с серной кислотой. При этом предварительно образуется сложный эфир, который при нагревании до высокой температуры распадается на кислоту и олефин (см. раздел «Сложные эфиры минеральных кислот», стр. 264).

5. Дегидрогенизация и окисление. Образование разных продуктов в реакциях дегидрогенизации и окисления является важнейшим свойством, позволяющим отличить первичные, вторичные и третичные спирты.

При пропускании паров первичного или вторичного, но не третичного спирта над металлической медью при повышенной температуре происходит выделение двух атомов водорода и первичный спирт превращается в альдегид *:

$$RCH_2OH \xrightarrow{Cu} R{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}H + H_2$$

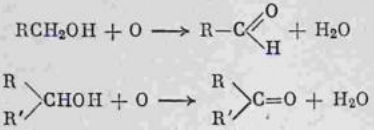
Вторичные спирты дают в этих условиях кетоны:

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!CHOH \xrightarrow{Cu} \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!C{=}O + H_2$$

---

* Отсюда и название этого класса соединений: alcohol dehydrogenatus — обезводороженный спирт.

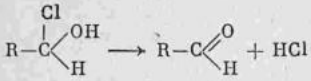
Такое же различие проявляют первичные и вторичные спирты при окислении, которое можно проводить «мокрым» путем, например действием хромовой кислоты, или каталитически, причем катализатором окисления служит также металлическая медь, а окислителем кислород воздуха:



Подобное окисление происходит и при действии галоидов в щелочной среде, но полученный альдегид или кетон претерпевает дальнейшее галоидирование по ближайшему к карбонильной группе углеродному атому.

Галоидзамещенные спирты (галоидгидрины)

Галоид и гидроксил у одного углеродного атома составляют неустойчивую группировку, и такие замещенные тут же распадаются:



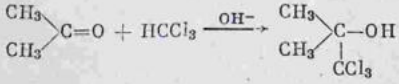
Таким образом, галоидпроизводных метанола не существует. Простейший галоидзамещенный спирт этанола — β-хлорэтанол, или *этиленхлоргидрин* $ClCH_2—CH_2OH$. Он получается из этилена присоединением к нему хлора в водной среде (подробнее об этой реакции см. стр. 267):

$$CH_2=CH_2 + Cl_2 + H_2O \longrightarrow ClCH_2CH_2OH + HCl$$

β-Трихлорэтанол $CCl_3—CH_2OH$ можно получить из хлораля $CCl_3—CHO$ и изопропилового спирта в присутствии изопропилата алюминия $Al[OCH(CH_3)_2]_3$ по реакции Меервейна — Понндорфа (см. стр. 134).

Аналогичным способом полученный β-трибромэтанол (тривиальное название *авертин*) применяется в виде раствора в *трет*-амиловом спирте при операциях как усыпляющее нелетучее наркотизирующее средство (вводится в прямую кишку). β-Трифторэтанол интересен тем, что является довольно сильной кислотой (в воде $pK_a = 12{,}4$). Подобное *ацидифицирующее* действие галоидов и особенно фтора будет еще рассматриваться на стр. 191.

Конденсацией ацетона с хлороформом в присутствии щелочи получают трихлор-*трет*-бутиловый спирт, или *хлорэтон* (реакция Вильгеродта):



Применение спиртов

Спирты — древесный, винный и сивушные масла — долгое время служили главным сырьевым источником для производства ациклических (жирных) соединений. В настоящее время большую часть органического

сырья поставляет нефтехимическая промышленность, в частности в виде олефинов и парафиновых углеводородов.

Метанол, этанол и высшие спирты применяются как таковые и в виде уксусных эфиров в качестве растворителей, а высшие спирты, начиная с бутилового, — в виде эфиров фталевой, себациновой и других двухосновных кислот — как пластификаторы.

Одноатомные спирты используют в разнообразных органических синтезах для введения соответствующих алкильных групп, для чего спирты предварительно превращают в галоидные алкилы и далее, в случае надобности, — в магнийорганические соединения.

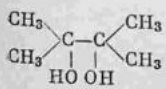
Основную массу метилового спирта превращают окислением воздухом в соответствующий альдегид — формальдегид, нашедший многообразное применение. Метиловый спирт — сильный яд, его смертельная доза при приеме внутрь составляет около 30 *г*, а от меньших количеств человек слепнет. Высшие спирты не столь ядовиты.

До недавнего времени одним из главных промышленных применений этанола было превращение его по процессу Лебедева в бутадиен и далее в синтетический каучук. Значительные количества этилового спирта используются для приготовления разнообразных спиртных напитков.

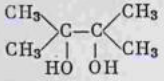
ДВУХАТОМНЫЕ СПИРТЫ, ИЛИ ГЛИКОЛИ (АЛКАНДИОЛЫ)

Двугидроксильные производные алканов (открыты Вюрцем) носят название *гликолей* или *алкандиолов*. Гидроксилы в алкандиолах находятся при соседних (наиболее обычные) или более удаленных друг от друга углеродных атомах. 1,2-Гликоли имеют сладкий вкус, откуда и происходит название класса. Низшие гликоли — смешивающиеся с водой вязкие жидкости большей плотности, чем одноатомные спирты. Кипят при высокой температуре (табл. 10).

Таблица 10. **Гликоли**

Формула	Название		Температура плавления °С	Температура кипения °С	Плотность d_4^{20}
	тривиальное	женевское			
$HOCH_2—CH_2OH$	Этиленгликоль	Этандиол-1,2	—17,4	197,2	1,1155
$CH_3—CH(OH)—CH_2OH$	Пропиленгликоль	Пропандиол-1,2	—	189	1,040
$HOCH_2—CH_2—CH_2OH$	Триметиленгликоль	Пропандиол-1,3	—	214 (разл.)	1,0526 (d_4^{18})
$HOCH_2—CH_2—CH_2—CH_2OH$	Тетраметиленгликоль	Бутандиол-1,4	+16	230	1,020
	Тетраметилэтиленгликоль, или пинакон	2,3-Диметилбутандиол-2,3	38	172,8	0,9672 (при 15° С)

Наиболее важны этандиол-1,2, или этиленгликоль, пропандиол-1,2, бутандиол-1,4 и *пинаконы* (симметрично построенные двутретичные гликоли с гидроксилами у соседних атомов углерода), простейший из которых 2,3-диметилбутандиол-2,3



пинакон

Гликоли с короткой углеродной цепью, и прежде всего этиленгликоль, не растворяются в углеводородах и эфире, но смешиваются с водой и спиртами; как растворители они ближе стоят к воде и метанолу, чем к обычным органическим растворителям.

Способы получения

В принципе гликоли могут быть получены всеми синтетическими способами получения спиртов. Прежде всего надо назвать следующие способы.

1. Гидролиз галоидпроизводных:

$$ClCH_2{-}CH_2Cl + 2H_2O \longrightarrow HOCH_2{-}CH_2OH + 2HCl$$

или

$$ClCH_2{-}CH_2OH + H_2O \longrightarrow HOCH_2{-}CH_2OH + HCl$$

2. Восстановление сложных эфиров двухосновных кислот по Буво (стр. 100):

$$C_2H_5O{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}(CH_2)_n{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}OC_2H_5 + 8Na + 6C_2H_5OH \longrightarrow$$

$$\longrightarrow HO\overset{\overset{H}{|}}{\overset{|}{C}}{-}(CH_2)_n{-}\overset{\overset{H}{|}}{\overset{|}{C}}OH + 8C_2H_5ONa$$

3. Наиболее важны способы получения 1,2-гликолей из олефинов. В лаборатории можно осуществить окисление олефина по Вагнеру водным раствором $KMnO_4$. При этом к обоим углеродам, связанным двойной связью, присоединяется по гидроксилу:

$$3CH_2{=}CH_2 + 4H_2O + 2KMnO_4 \longrightarrow 3HOCH_2{-}CH_2OH + 2KOH + 2MnO_2$$

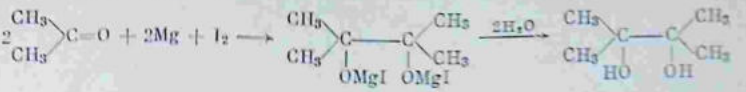
Если олефин циклический, присоединение происходит в *цис*-положение.

4. Получение гликолей через хлоргидрины. Действием хлора и воды на олефин можно получить хлоргидрин (стр. 106 и 267), например $ClCH_2{-}CH_2OH$. Хлоргидрин может быть превращен гидролизом непосредственно в гликоль (см. выше) или сначала действием извести в окись олефина, а затем кислотным гидролизом в гликоль:

$$ClCH_2{-}CH_2OH + Ca(OH)_2 \longrightarrow H_2C\overset{\diagup\,O\,\diagdown}{\text{——}}CH_2 + CaCl_2 + 2H_2O$$

$$H_2C\overset{\diagup\,O\,\diagdown}{\text{——}}CH_2 + H_2O \xrightarrow{H^+} HOCH_2{-}CH_2OH$$

5. Пинаконы получают восстановлением (неполным) кетонов электрохимически или действием магния в присутствии иода:



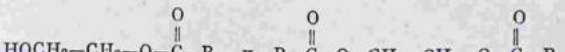
6. Бутандиол-1,4 (важный продукт, являющийся промежуточным продуктом при получении бутадиена и далее синтетического каучука) получают в промышленности гидрированием бутин-2-диола-1,4 ($HOH_2C{-}C{\equiv}C{-}CH_2OH$); последний готовят из ацетилена и формальдегида (см. стр. 289).

Химические свойства гликолей

Так же как и одноатомные спирты, гликоли могут иметь первичные, вторичные и третичные гидроксилы. Этиленгликоль — двупервичный спирт, пропиленгликоль — первично-вторичный, пинакон — двутретичный. Все сказанное о свойствах первичных, вторичных и третичных спиртов приложимо и к соответствующим гликолям.

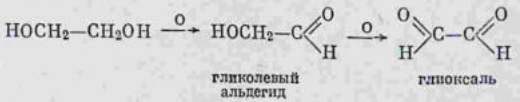
1. Гликоли легко образуют хлоргидрины и бромгидрины при действии HCl или HBr, но второй гидроксил замещается на галоид труднее (лучше действием PCl_5 или $SOCl_2$).

2. При действии кислот гликоли дают два ряда сложных эфиров:

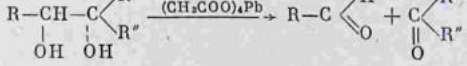


О простых эфирах гликолей см. раздел «Простые эфиры» стр. 124.

3. При окислении первичных гликолей образуются альдегиды. Так, окислением этиленгликоля получают глиоксаль:



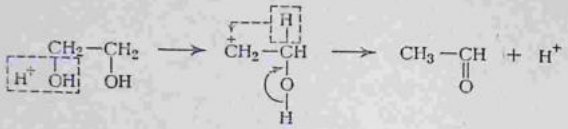
Окисление 1,2-диолов иодной кислотой (по Малапраде) или тетраацетатом свинца (по Криге) приводит к разрыву связи между углеродами, несущими гидроксилы, и превращению каждого из них в альдегидную (или кетонную) группу:



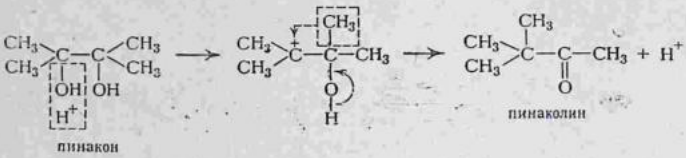
Метод имеет большое значение для установления строения 1,2-гликолей.

4. Дегидратация гликолей (кислотами или хлористым цинком) приводит к образованию альдегидов (или кетонов). По аналогии с пинаколиновой перегруппировкой (см. ниже) считают, что механизм этой дегидратации состоит в том, что сначала путем отрыва одной гидроксильной группы протоном образуется карбониевый катион, а затем атом водорода вместе

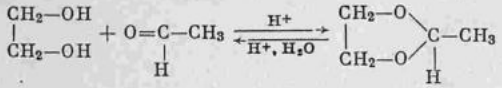
со своей парой электронов (в виде гидрид-иона) перемещается к карбониевому углероду (*гидридное перемещение*):



При дегидратации пинаконов мигрирует не водород, а метильная группа и происходит *пинаколиновая перегруппировка* (см. ч. II, «Перегруппировки»), сопровождающаяся изменением углеродного скелета:

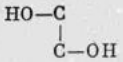


5. Альдегиды в кислой среде *ацеталируют* 1,2-гликоли, образуя циклические ацетали (в кислой, но не щелочной среде в результате гидролиза ацеталя регенерируются исходные вещества):



1,3-Гликоли способны реагировать подобным же образом, давая шестичленные циклические ацетали.

Для осуществления реакций ацеталирования необходима возможность приведения обоих гидроксилов в одну плоскость, т. е. возможность свободного вращения вокруг углерод-углеродной связи:



Это условие соблюдается у гликолей с открытой цепью, но не всегда у циклических.

Этиленгликоль и пропиленгликоль употребляются как антифризы. В смеси с водой ими охлаждают автомобильные двигатели, так как такие смеси не замерзают зимой. Этиленгликоль применяют также для производства растворителей типа диоксана, карбитола (см. раздел «Простые эфиры»). Его сложный эфир с азотной кислотой (динитрат гликоля) — взрывчатое вещество.

МНОГОАТОМНЫЕ СПИРТЫ

Трехатомные спирты — алкантриолы. Единственно важным представителем алкантриолов является глицерин (пропантриол-1,2,3). Он был открыт Шееле и исследован Шеврелем, Пелузом, Бертло и Вюрцем. Это очень вязкая бесцветная сладкая жидкость; т. пл. 17° С, т. кип. 290° С.

Глицерин был получен гидролизом жиров, которые являются сложными эфирами глицерина и высших гомологов уксусной кислоты (и их олефиновых изологов). При гидролизе жиров перегретым паром глицерин остается в водном растворе, который отделяют от слоя расплавленных жирных кислот; после отгонки воды из этого раствора может быть выделен глицерин.

Некоторое количество глицерина образуется при брожении сахаров.

В настоящее время осуществлен промышленный синтез глицерина из пропилена, выделяемого из газов крекинга нефти. Этот синтез является доказательством строения глицерина как пропантриола.

Сначала путем хлорирования пропилена при высокой температуре (500° С) получают хлористый аллил, сохраняющий двойную связь (реакция Львова):

$$\underset{\text{пропилен}}{CH_2{=}CH{-}CH_3} + Cl_2 \longrightarrow \underset{\text{хлористый аллил}}{CH_2{=}CH{-}CH_2Cl} + HCl$$

Затем присоединением хлора и воды хлористый аллил превращают в 1,3-дихлорпропанол-2

$$CH_2{=}CH{-}CH_2Cl + Cl_2 + H_2O \longrightarrow \overset{Cl}{\underset{|}{CH_2}}{-}\overset{OH}{\underset{|}{CH}}{-}\overset{Cl}{\underset{|}{CH_2}} + HCl$$

гидролиз которого дает глицерин:

$$\underset{\text{1,3-дихлорпропанол-2}}{\overset{Cl}{\underset{|}{CH_2}}{-}\overset{OH}{\underset{|}{CH}}{-}\overset{Cl}{\underset{|}{CH_2}}} + 2H_2O \longrightarrow \underset{\substack{\text{пропантриол-1,2,3}\\\text{(глицерин)}}}{\overset{OH}{\underset{|}{CH_2}}{-}\overset{OH}{\underset{|}{CH}}{-}\overset{OH}{\underset{|}{CH_2}}} + 2HCl$$

Первый синтез глицерина (Фридель и Сильва, 1872 г.) похож на только что приведенный, с той только разницей, что пропилен хлорировался на холоду и в результате реакции присоединения получался 1,2-дихлорпропан:

$$CH_2{=}CH{-}CH_3 + Cl_2 \longrightarrow \overset{Cl}{\underset{|}{CH_2}}{-}\overset{Cl}{\underset{|}{CH}}{-}CH_3$$

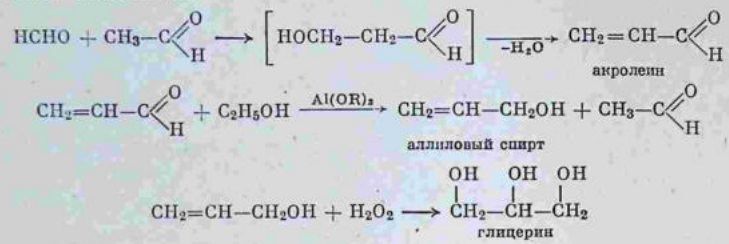
1,2-Дихлорпропан далее хлорировался металептически в 1,2,3-трихлорпропан

$$\overset{Cl}{\underset{|}{CH_2}}{-}\overset{Cl}{\underset{|}{CH}}{-}CH_3 + Cl_2 \longrightarrow \overset{Cl}{\underset{|}{CH_2}}{-}\overset{Cl}{\underset{|}{CH}}{-}\overset{Cl}{\underset{|}{CH_2}} + HCl$$

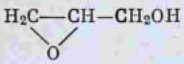
при гидролизе превращающийся в глицерин.

Очень перспективный технический синтез глицерина разработан в последнее время польскими химиками (Бересц и Лидия Якубович). Восстановлением простейшего непредельного альдегида — акроленна по Оппенауэру — Меервейну — Поннндорфу (стр. 134) получают аллиловый

спирт, который гидроксилируют в глицерин перекисью водорода. Схема процесса следующая:



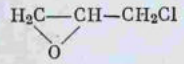
Глицерин дает с кислотами три ряда сложных эфиров: моно-, ди- и триэфиры. Для первых и вторых возможны изомеры: продукты этерификации по первичным и по вторичным группам. При действии хлористого водорода на глицерин получается смесь двух монохлоргидринов глицерина, содержащая больше α-монохлоргидрина $CH_2OH—CHOH—CH_2Cl$ и меньше β-изомера $CHOH—CHCl—CH_2OH$. При обработке щелочью оба изомера дают один и тот же глицидный спирт



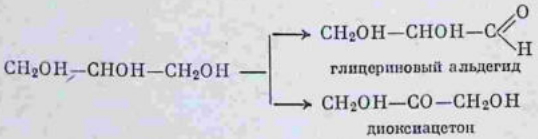
При обработке глицерина хлористым водородом в более жестких условиях образуются два дихлоргидрина

$CH_2Cl—CHOH—CH_2Cl$ $CH_2OH—CHCl—CH_2Cl$

при обработке щелочью дающие *эпихлоргидрин глицерина*



Являясь одновременно первичным и вторичным спиртом, глицерин, нашедший многообразное применение в органическом синтезе, при окислении образует смесь соответствующего альдегида и кетона:



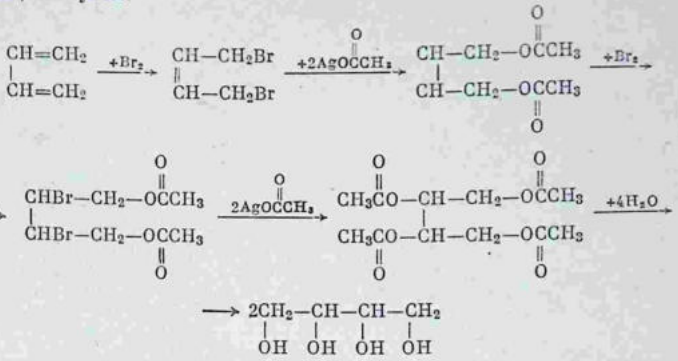
С этими веществами мы встретимся при изучении сахаров, с которыми они находятся в ближайших родственных отношениях.

Диоксиацетон может быть получен хлорированием ацетона в 1,3-дихлорацетон $ClCH_2—CO—CH_2Cl$ и гидролизом последнего. Эта реакция также подтверждает строение глицерина.

Глицерин широко употребляется как мягчительное средство, в частности в парфюмерии. Его применяют для придания густой консистенции и сладкого вкуса ликерам. Большие количества его идут для получения нитроглицерина, применяемого в динамитах и бездымных порохах

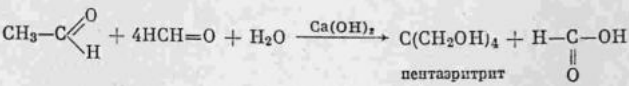
(стр. 117), для получения эпоксидных (через эпихлоргидрин) и глифталевых смол, применяемых как основа для лаков.

Четырехатомные, пятиатомные и шестиатомные спирты (эритриты, пентиты и гекситы). *Эритрит* (бутантетраол-1,2,3,4) встречается в свободном виде и в виде сложных эфиров в водорослях и некоторых плесенях. Синтетически эритрит был получен из бутадиена $CH_2=CH-CH=CH_2$ следующим путем:



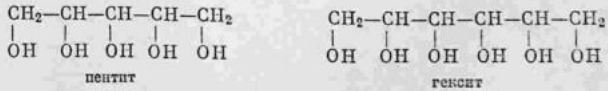
Стереоизомерные эритриты — твердые, отлично растворимые в воде, сладкие на вкус вещества.

Пентаэритрит (тетраоксинеопентан) $C(CH_2OH)_4$ в природе не встречается. Это твердое высокоплавкое (т. пл. 262° С) вещество. Получается синтетически взаимодействием формальдегида с водным раствором ацетальдегида в щелочной среде:



В виде сложного эфира с азотной кислотой пентаэритрит применяется как взрывчатое вещество пентрит (стр. 118).

Пентиты и *гекситы*



твердые, растворимые в воде вещества, сладкие на вкус. Для каждого из спиртов известно много стереоизомеров. Некоторые пентиты и гекситы встречаются в природе, например пентит адонит (в *Adonis vernalis*), стереоизомерные гекситы — маннит, дульцит, сорбит, идит. Все они имеют нормальный углеродный скелет и могут быть получены восстановлением соответствующих сахаров, которые являются их моноальдегидами.

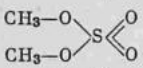
Стереохимия многоатомных спиртов и их родственные отношения с сахарами будут разобраны в разделе углеводов.

СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ

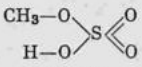
Формально этот класс соединений можно рассматривать как производные кислот, в которых кислотный водород замещен на алкильные (или вообще углеродные) радикалы.

Для многоосновных кислот существуют средние и кислые эфиры:

эфиры серной кислоты

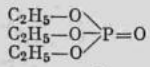


средний

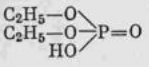


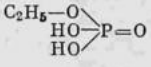
кислый

эфиры фосфорной кислоты



средний





кислые

В отличие от кислот (и спиртов) средние сложные эфиры — совершенно недиссоциированные соединения; кислые эфиры — кислоты.

Называют сложные эфиры или описательно — этиловый эфир азотной кислоты, кислый метиловый эфир серной кислоты, полный метиловый эфир серной кислоты, или, короче, по типу солей — этилнитрат, метилгидросульфат, диметилсульфат. Метилгидросульфат и его этиловый гомолог называют также метилсерной и этилсерной кислотами.

Интересно проследить переход от ионных алкоксидных производных металлов к недиссоциированным средним сложным эфирам кислородных кислот. Для этого сопоставим эти соединения с гидроокисями соответствующих элементов периодической системы:

LiOH	$Be(OH)_2$	$B(OH)_3$	$CO(OH)_2$	$NO_2(OH)$		
NaOH	$Mg(OH)_2$	$Al(OH)_3$	$Si(OH)_4$	$PO(OH)_3$	$SO_2(OH)_2$	ClO_3OH
$LiOCH_3$	$Be(OCH_3)_2$	$B(OCH_3)_3$	$CO(OCH_3)_2$	$NO_2(OCH_3)$		
$NaOCH_3$	$Mg(OCH_3)_2$	$Al(OCH_3)_3$	$Si(OCH_3)_4$	$PO(OCH_3)_3$	$SO_2(OCH_3)_2$	ClO_3OCH_3

Формально все соединения нижних двух рядов представляют собой метилированные (по гидроксильному водороду) аналоги соединений верхних рядов. Однако свойства их при переходе слева направо существенно изменяются. Так, в крайнем левом столбце алкоксиды способны к электролитической диссоциации на ионы Me^+ и OCH_3^- так же, как соответствующие гидроокиси. Алкоксиды средних столбцов уже не диссоциируют на ионы, но при гидролизе более вероятен разрыв по связи элемент — кислород. Находящиеся в правых столбцах сложные эфиры вовсе лишены способности к диссоциации и гидролизуются с разрывом связи C—O в алкоксиле и сохранением связи элемент — кислород. Например, при гидролизе тяжелой водой алкоксиды дают обычный, а сульфаты (фосфаты) — тяжелый спирт:

$$Mg(OCH_3)_3 + 2H_2{}^{18}O \longrightarrow Mg(^{18}OH)_2 + 2CH_3OH$$

$$(CH_3O)_2SO_2 + 2H_2{}^{18}O \longrightarrow H_2SO_4 + 2CH_3{}^{18}OH$$

$$(CH_3O)_3PO + 3H_2{}^{18}O \longrightarrow H_3PO_4 + 3CH_3{}^{18}OH$$

Свойство средних эфиров серной кислоты реагировать с разрывом связи алкил — кислород обусловливает их алкилирующее действие. Так, алкилсульфаты широко применяются как алкилирующие средства. Эфиры азотной и хлорной кислот для этой цели не пригодны вследствие их взрывоопасности.

Способы получения сложных эфиров

1. Реакция этерификации:

$$C_2H_5OH + H_2SO_4 \rightleftarrows \begin{matrix} C_2H_5O \\ HO \end{matrix}\!\!>\!SO_2 + H_2O$$

$$CH_3OH + HNO_3 \rightleftarrows CH_3ONO_2 + H_2O$$

Поскольку реакция этерификации обратима, приходится заботиться об удалении одного из продуктов реакции (или обоих) из сферы реакции. Это достигается посредством отгонки воды или эфира (если это легкокипящее соединение) или путем связывания воды.

Ионы водорода ускоряют установление равновесия (т. е. катализируют и прямую, и обратную реакции). Поэтому при этерификации спиртов слабыми кислотами необходимо добавлять немного сильной, например серной, кислоты. Первичные спирты этерифицируются легче вторичных, а третичные наиболее трудно. Эти закономерности изучены Н. А. Меншуткиным и являются первыми физико-химическими кинетическими исследованиями в области органических соединений.

2. Действие хлорангидридов кислот на спирты (или алкоголяты):

$$CH_3OH + Cl{-}N{=}O \longrightarrow CH_3O{-}N{=}O + HCl$$

$$3CH_3OH + PCl_3 \longrightarrow (CH_3O)_3P + 3HCl$$

$$CH_3OH + SiCl_4 \longrightarrow (CH_3O)_4Si + 4HCl$$

В этом случае для связывания HCl часто добавляют аммиак или органический амин.

Следует напомнить, что некоторые галоидангидриды кислот реагируют со спиртами иначе — с образованием не эфиров, а галоидных алкилов:

$$3CH_3OH + PBr_3 \longrightarrow 3CH_3Br + P(OH)_3$$

$$CH_3OH + PCl_5 \longrightarrow CH_3Cl + POCl_3 + HCl$$

$$3CH_3OH + POCl_3 \longrightarrow 3CH_3Cl + H_3PO_4$$

3. Алкилирование действием галоидных алкилов на соли (серебряные или натриевые) некоторых кислот. Этот способ более применим для получения эфиров сравнительно слабых кислот, т. е. таких, анионы которых легко образуют неионные связи:

$$2CH_3I + Ag_2CO_3 \longrightarrow (CH_3O)_2CO + 2AgI$$

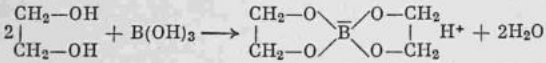
Эфиры борной кислоты. Эфиры борной кислоты — триалкилбораты — легко получаются нагреванием спирта и борной кислоты с добавкой концентрированной серной кислоты. Борнометиловый эфир (триметилборат) кипит при 65° С, борноэтиловый (триэтилборат) — при 119° С. Эфиры борной кислоты легко гидролизуются водой.

Бор как элемент третьей группы периодической системы имеет три валентных электрона. В борных эфирах бор связан с тремя атомами кислорода, каждый из которых предоставил для связи еще по электрону; таким образом, бор имеет вокруг себя секстет и до устойчивой группы электронов — октета ему не хватает пары электронов. В силу этого молекула борного эфира способна присоединять алкоксид-анион алкоголята с образованием солеобразного вещества:

$$(RO)_3B + RONa \longrightarrow (RO)_4B^- Na^+$$

Алкоксид-анион RO^- предоставил бору два электрона, дополнив его электронную оболочку до октета и сообщив ему тем самым отрицательный заряд.

Гликоли, взаимодействуя с борной кислотой на холоду и без добавки серной кислоты, этерифицируются по трем гидроксилам двух молекул, а четвертый спиртовый гидроксил присоединяется по типу алкоксид-аниона; при этом бор приобретает отрицательный заряд, а водород последнего гидроксила протонизируется, и такой эфир функционирует как сильная кислота:



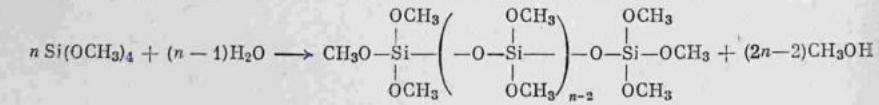
Подобным образом ведут себя глицерин и все многоатомные спирты со свободным вращением звеньев  вокруг оси С—С.

Для многоатомных спиртов с фиксированным положением гидроксильных групп образование сильной кислоты за счет четвертого гидроксила возможно лишь в том случае, если гидроксилы многоатомного спирта направлены в одну сторону и лежат в одной плоскости. Реакция с борной кислотой служит для установления конфигурации многоатомных спиртов и была неоднократно использована при изучении сахаров.

Эфиры ортокремневой кислоты. Эти эфиры получаются при взаимодействии четыреххлористого кремния с алкоголятами или спиртами в присутствии азотистых оснований:

$$SiCl_4 + 4CH_3ONa \longrightarrow Si(OCH_3)_4 + 4NaCl$$

Ортокремневые эфиры — жидкости. Метиловый эфир кипит при 122° С, этиловый при 156° С. Гидролиз водой проходит легко уже на холоду, но идет постепенно и при недостатке воды приводит к образованию высокомолекулярных ангидридных форм, в которых атомы кремния соединены друг с другом через кислород (*силоксановые* группировки):

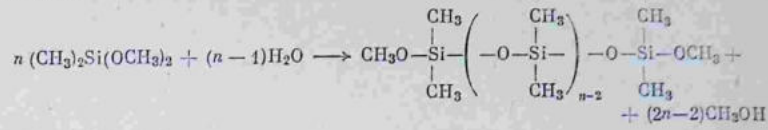


Эти высокомолекулярные вещества (*полиалкоксисилоксаны*) находят применение в качестве связующих, выдерживающих довольно высокую температуру, в частности для покрытия поверхности форм для точной отливки металла.

Аналогично $SiCl_4$ реагируют диалкилдихлорсиланы, например $(CH_3)_2SiCl_2$, образуя диалкоксильные производные:

$$(CH_3)_2SiCl_2 + 2CH_3OH \longrightarrow (CH_3)_2Si(OCH_3)_2 + 2HCl$$

Их гидролиз при недостатке воды дает так называемые *полиалкилсилоксаны*:



Они обладают разным (но очень значительным) молекулярным весом и представляют собой вязкие жидкости, используемые в качестве термостойких смазок, а при еще более длинных силоксановых скелетах — термостойкие электроизоляционные смолы и каучуки. (Об этих соединениях см. ч. II, раздел «Элементоорганические соединения».)

Эфиры ортотитановой кислоты. Их получают аналогично ортокремневым эфирам по реакции:

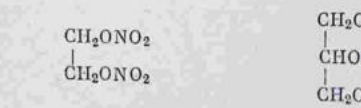
$$TiCl_4 + 4CH_3OH + 4NH_3 \longrightarrow Ti(OCH_3)_4 + 4NH_4Cl$$

Это жидкости, легко гидролизующиеся до метилового спирта и TiO_2, применяются для пропитки тканей с целью придания им водонепроницаемости.

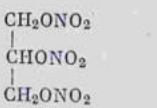
Эфиры азотистой кислоты. Обычно их получают, действуя на спирт N_2O_3 или приливая по каплям серную кислоту к нитриту натрия, залитому спиртом. Метилнитрит CH_3ONO — газ, этилнитрит C_2H_5ONO — жидкость, кипящая при 17° С. Из эфиров азотистой кислоты особенно часто применяют изоамилнитрит $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_2-ONO$, кипящий при 99° С, так как он более удобен в обращении. Изоамилнитрит служит удобным источником азотистой кислоты, образующейся из него при действии кислот непосредственно в реакционной среде. Он применяется в тех случаях, когда нужно иметь гомогенную среду реакции (нитрит натрия — другой обычный источник азотистой кислоты — в органических растворителях нерастворим).

Эфиры азотистой кислоты очень ядовиты; при попадании в организм ускоряют пульс и понижают кровяное давление.

Эфиры азотной кислоты. Их получают действием на спирты смеси азотной и концентрированной серной кислот. Метилнитрат CH_3ONO_2 (т. кип. 60° С) и этилнитрат $C_2H_5ONO_2$ (т. кип. 87° С) при осторожной работе можно перегнать, но при нагревании выше температуры кипения или при детонации они очень сильно взрывают.



нитрат этиленгликоля



нитрат глицерина

Нитраты этиленгликоля и глицерина, неправильно называемые нитрогликолем и нитроглицерином, применяются в качестве взрывчатых веществ. Сам нитроглицерин (тяжелая жидкость) неудобен и опасен в обращении. Для применения в качестве технического взрывчатого вещества им пропитывают кизельгур (пористый SiO_2). Полученный таким образом

«гурдинамит» взрывает только от детонации. Существуют и другие виды динамита — с неиндифферентным носителем; такова гремучая желатина — нитроглицерин, желатинизированный добавкой 10% нитрата целлюлозы («нитроклетчатка»). В некоторые сорта бездымных порохов, приготовляемых из тринитрата целлюлозы, добавляют 20—30% нитроглицерина. Нитроглицерин застывает при довольно высокой температуре (+11° С), становясь при этом менее чувствительным к детонации. Из нитрата гликоля получаются динамиты с низкой температурой застывания (—23° С); в остальном он подобен нитрату глицерина.

Пентрит — тетранитрат пентаэритрита $C(CH_2ONO_2)_4$, получаемый обработкой пентаэритрита смесью азотной и серной кислот, — тоже сильное взрывчатое вещество бризантного действия.

Нитрат глицерина и нитрат пентаэритрита обладают сосудорасширяющим эффектом и применяются как симптоматические средства при стенокардии.

Эфиры азотной кислоты лишь очень медленно гидролизуются водой, но довольно быстро в присутствии кислот или щелочей. Они разрушаются также под действием раствора Na_2S, причем происходит восстановление нитратной группы и отщепление ее от спирта в виде гидроксиламина.

Эфиры кислот фосфора. Эфиры фосфористой кислоты (фосфиты) получают действием треххлористого фосфора на алкоголяты металлов:

$$3RONa + PCl_3 \longrightarrow (RO)_3P + 3NaCl$$

При окислении они переходят в эфиры фосфорной кислоты (фосфаты):

$$(RO)_3P \xrightarrow{O} (RO)_3PO$$

Фосфаты способны образовывать комплексные соединения с хлористой медью $(RO)_3P \cdot CuCl$. При действии галоидного алкила они претерпевают реакцию, называемую *перегруппировкой Арбузова*, в результате которой образуется сложный эфир алкилфосфоновой кислоты:

$$(CH_3O)_3P + CH_3I \longrightarrow \left[\begin{matrix} CH_3{-}O \\ CH_3{-}O \\ CH_3{-}O \end{matrix}\!\!>\!\!P\!\!<\!\!\begin{matrix} CH_3 \\ I \end{matrix}\right] \longrightarrow \begin{matrix} CH_3{-}O \\ CH_3{-}O \end{matrix}\!\!>\!\!P{-}CH_3 + CH_3I \quad (O)$$

Поскольку при перегруппировке иодистый алкил освобождается, уже малого его количества достаточно для превращения любого количества триалкилфосфита в сложный эфир алкилфосфоновой кислоты.

Метилфосфоновая кислота может рассматриваться как фосфорная, в которой один гидроксил замещен на метил.

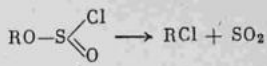
Ортофосфорная кислота дает три ряда эфиров — средние и два ряда кислых. Эфиры фосфорной кислоты можно получать этерификацией спиртов. Чаще, однако, их получают, действуя хлорокисью фосфора на алкоголяты:

$$3RONa + POCl_3 \longrightarrow (RO)_3P{=}O + 3NaCl$$

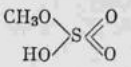
Эфиры фосфорной кислоты — высококипящие жидкости, лишь очень медленно гидролизуемые водой, быстрее щелочами и разбавленными кислотами. Эфиры, образованные этерификацией высших спиртов (и фенолов), находят применение как пластификаторы пластмасс и для извлечения солей уранила из водных растворов.

Эфиры сернистой кислоты. Известны эфиры типа $(RO)_2S = O$, но они не имеют практического значения. При действии хлористого тионила $SOCl_2$

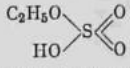
на спирты получается эфир, являющийся также хлорангидридом и распадающийся по схеме:



Эфиры серной кислоты. Получают взаимодействием первичного спирта с концентрированной серной кислотой. Сначала образуется кислый эфир, который называется обычно *алкилсерной кислотой*, например:



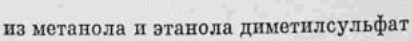
метилсерная кислота



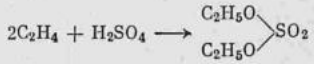
этилсерная кислота

Это сильные кислоты, бариевые и кальциевые соли которых, в отличие от сульфатов бария и кальция, растворимы в воде. Благодаря этому их легко отделить от избыточной серной кислоты.

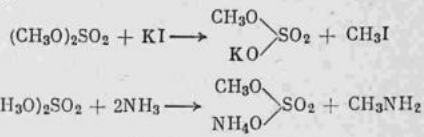
При действии дымящей серной кислоты на избыток спирта получаются средние эфиры — сульфаты:



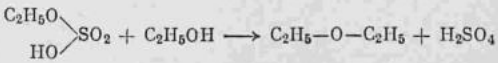
Образующиеся из метанола и этанола диметилсульфат и диэтилсульфат нашли промышленное применение как алкилирующие средства. Диметилсульфат — тяжелая маслянистая жидкость, кипящая при 188° С, очень ядовитая. Диэтилсульфат (т. кип. 208° С) чаще готовят, пропуская избыток этилена в концентрированную серную кислоту:



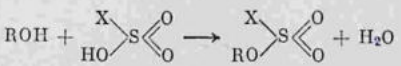
При алкилировании диалкилсульфатами используется только одна алкильная группа:



Кислые эфиры, например этилсерная кислота, при высокой температуре (около 150° С) тоже могут быть использованы как алкилирующие средства. Практически они применяются только для алкилирования спиртов, приводящего к образованию простых эфиров:



Эфиры хлор- и фторсульфоновой кислоты. Их получают этерификацией спиртов хлорсульфоновой и фторсульфоновой кислотами, являющимися галоидангидридами серной кислоты:



Метиловый эфир фторсульфоновой кислоты — сильно действующий яд.

Эфиры хлорноватистой и хлорной кислот. Эфиры хлорноватистой кислоты получают действием хлора в темноте на спиртовой раствор щелочи. Метиловый эфир хлорноватистой кислоты CH_3OCl кипит при 12° С, этиловый — при 36° С. Это неустойчивые, очень взрывчатые вещества, сильные окислители.

Эфиры хлорной кислоты мало изучены, так как они очень взрывчаты.

Эфиры кислородных кислот ванадия, хрома и др. Таковы $(RO)_3VO$, $(RO)_2CrO_2$. Для кислот, являющихся сильными окислителями, например для хромовой кислоты, известны главным образом эфиры третичных спиртов, так как первичные и вторичные спирты окисляются под действием этих кислот в соответствующие альдегиды и кетоны.

ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ

Простыми эфирами называются такие производные спиртов, в которых гидроксильный водород спирта замещен на углеводородный радикал — такой же как в спирте (эфиры типа ROR) или иной (смешанные эфиры типа ROR′). По способу Вильямсона простые эфиры обоих типов можно получать, алкилируя галоидным алкилом алкоголят натрия:

$$RONa + R'Cl \longrightarrow ROR' + NaCl$$

Наиболее важный простой эфир — диэтиловый $C_2H_5OC_2H_5$ известен со времен алхимиков под названием *серного эфира*. Его получают взаимодействием этанола с серной кислотой. Сначала на этиловый спирт действуют избытком серной кислоты, затем образовавшуюся этилсерную кислоту нагревают до 140° С, добавляют новую порцию спирта и из реакционной смеси отгоняют эфир:

$$C_2H_5OH + H_2SO_4 \longrightarrow \begin{matrix} C_2H_5O \\ HO \end{matrix}\!\!>\!SO_2 + H_2O$$

этилсерная кислота

$$\begin{matrix} C_2H_5O \\ HO \end{matrix}\!\!>\!SO_2 + C_2H_5OH \longrightarrow C_2H_5{-}O{-}C_2H_5 + H_2SO_4$$

диэтиловый эфир

Такое течение реакции также разъяснено Вильямсоном. Добавляя во второй фазе реакции другой спирт, он получал смешанные эфиры:

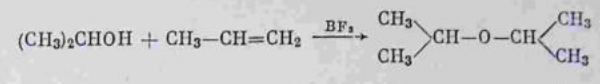
$$\begin{matrix} C_2H_5O \\ HO \end{matrix}\!\!>\!SO_2 + CH_3OH \longrightarrow C_2H_5{-}O{-}CH_3 + H_2SO_4$$

Если пропускать этанол над окисью алюминия (дегидратирующий катализатор), нагретой до 375° С, образуется этилен и вода, но при 300° С дегидратация над Al_2O_3 приводит к простому эфиру:

$$2C_2H_5OH \xrightarrow{Al_2O_3;\ 300^\circ C} C_2H_5{-}O{-}C_2H_5 + H_2O$$

Другой способ синтеза простых эфиров состоит в каталитически ускоряемом присоединении спиртов к олефинам. Так, диизопропиловый

эфир получают в технике, присоединяя *втор*-пропиловый спирт к пропилену в присутствии трехфтористого бора:



Физические свойства простых эфиров сопоставлены в табл. 11.

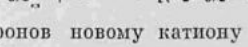
Простые эфиры, несмотря на бо́льший молекулярный вес, кипят при гораздо более низкой температуре, чем соответствующие спирты:

Метиловый, °С		Этиловый, °С	
эфир	−23,7	эфир	+34,6
спирт . . .	+65	спирт . . .	+78,3

Это вызвано тем, что вследствие утраты спиртового гидроксильного водорода молекулы эфира не способны к образованию связывающих их одна с другой водородных связей и к ассоциации (водородные атомы, связанные с углеродом, как правило, не образуют водородных связей) и являются уже нормальными жидкостями. Действительно, молекулярный вес простых эфиров всегда соответствует мономерным молекулам.

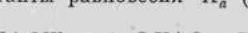
Диэтиловый эфир умеренно растворим в воде (6% при 20° С) и сам растворяет воду (~1,2%); смешивается со спиртами, углеводородами и большинством органических растворителей; не смешивается с этиленгликолем и глицерином. Обладает значительной растворимостью в серной кислоте и в концентрированной соляной.

Растворимость простых эфиров в протонных кислотах обусловлена основными свойствами эфирного кислорода. Как и в случае азота в аммиаке, кислород проявляет основные свойства вследствие наличия в его свите двух свободных электронных пар (у азота одна свободная пара электронов). Эти электронные пары не могут быть использованы для проявления обычной валентности, поскольку в молекуле эфира вокруг кислорода уже имеется восемь электронов (октет). Кислород не может поэтому принять электроны, но может односторонне предоставить одну пару электронов в совместное обладание для осуществления связи, например, с катионом водорода. После присоединения катиона система становится уже заряженной положительно



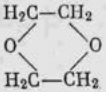
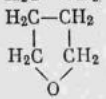
и следующая пара электронов новому катиону предоставлена быть не может.

Основность эфира, как и других слабых оснований, можно охарактеризовать величиной константы равновесия K_a (подробнее см. стр. 157) реакции:

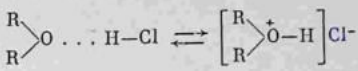


Для этилового эфира $pK_a = -3{,}6$ (pK_a — десятичный логарифм K_a, взятый с обратным знаком). Поскольку вода — сравнимое с эфиром по силе основание (для воды $pK_a = -3{,}42$), эфир из растворов в кислотах вытесняется водой в верхний всплывающий слой. Как показали измерения, электропроводность растворов хлористого водорода в сухом эфире очень мала. Это означает, что лабильные соединения эфира с кислотой

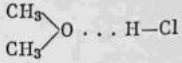
Таблица 11. **Простые эфиры**

Формула	Название	Температура плавления °С	Температура кипения °С	Плотность d_4^{20}	Растворимость в воде г/100 мл	Диэлектрическая проницаемость при 25° С ε
CH_3-O-CH_3	Диметиловый, или метиловый, эфир	—138,5	—23,7	2,091 (г/л)	3700 (при 18° С)	5,02 (под давлением)
$CH_3CH_2-O-CH_2CH_3$	Диэтиловый, или этиловый, эфир	—116,3 (α-форма) —123,3 (β-форма)	+34,6	0,714	7,5 (при 20° С)	4,33 (при 20° С)
$CH_3CH_2CH_2-O-CH_2CH_2CH_3$	Ди-*н*-пропиловый, или пропиловый, эфир	—122	91	0,736	0,25 (при 25° С)	3,39 (при 25,7° С)
$CH_3-CH(CH_3)-O-CH(CH_3)-CH_3$	Ди-*втор*-пропиловый, или диизопропиловый, эфир	—60	67,5	0,726	0,2	3,88
$CH_3CH_2CH_2CH_2-O-CH_2CH_2CH_2CH_3$	Ди-*н*-бутиловый, или бутиловый, эфир	—95,2	142	0,784 (d_4°)	Трудно растворим	—
$CH_3-O-CH_2-CH_2-OH$	Монометиловый эфир этиленгликоля, или метилцеллозольв	—	124,3	0,9660	∞	—
$C_2H_5-O-CH_2CH_2-OH$	Моноэтиловый эфир этиленгликоля, или этилцеллозольв	—	135,1	0,9311	∞	—
$CH_3-O-CH_2CH_2-OCH_3$	Диметиловый эфир этиленгликоля, или 1,2-диметоксиэтан	—58	84,5	0,863	∞	—
$C_2H_5-O-CH_2CH_2-OC_2H_5$	Диэтиловый эфир этиленгликоля, или 1,2-диэтоксиэтан	—	123,5	0,8484	—	—
	1,4-Диоксан	11,7	101,5	1,035	∞	2,21
	Тетрагидрофуран	—	64—66	—	Легко растворим	—

лишь в малой степени имеют характер оксониевых соединений и, по-видимому, образованы главным образом с помощью водородной связи:



При взаимодействии газообразного диметилового эфира с газообразным HCl (в газовой, но не в жидкой фазе) получается «соединение Фриделя» состава $(CH_3)_2O \cdot HCl$, газообразное, как и исходный эфир, но более высококипящее. Оно не может быть солеобразным, в этом случае оно было бы твердым. Действительно, физические исследования соединения Фриделя показали наличие в нем водородной связи (Я. К. Сыркин):



Эфиры образуют комплексные соединения со многими солями, например: $R_2O \cdot MgCl_2$, $R_2O \cdot HgBr_2$, $(R_2O)_2 \cdot SnCl_4$. Очень прочное жидкое соединение образуют эфиры с трехфтористым бором $R_2O \cdot BF_3$.

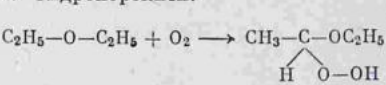
Свободная пара электронов эфирного кислорода может быть предоставлена и алкильному катиону, например по реакции (Меервейн):



(см. стр. 127, раздел «Оксониевые соединения»).

Простые эфиры, в отличие от сложных, не гидролизуются ни водными растворами щелочей, ни разбавленными кислотами. Крепкая иодистоводородная кислота разлагает эфиры:

Хранящийся при доступе воздуха этиловый эфир медленно окисляется, образуя взрывчатые гидроперекиси:



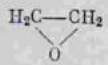
Образование перекисных соединений было причиной многих аварий при перегонке эфира. Поэтому хранившийся при доступе воздуха эфир рекомендуется проверять на наличие перекисей реакцией с KI в присутствии крахмала. В случае положительной реакции (окисление KI до иода) перекиси надо удалить отмыванием эфира водой.

Этиловый эфир широко применяется в лаборатории как обычный растворитель, для экстракций из водных растворов, а также как среда для получения магнийорганических соединений. В технике он используется меньше вследствие своей крайней огнеопасности. В медицине эфир употребляется для общего наркоза и местного охлаждения.

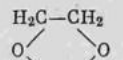
Диизопропиловый эфир — прекрасная антидетонационная добавка к автомобильному топливу. Дибутиловый эфир применяется как растворитель.

ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ МНОГОАТОМНЫХ СПИРТОВ

Если рассматривать простые эфиры как продукты дегидратации спиртов, то для этиленгликоля можно ожидать образования следующих простых эфиров за счет одной или нескольких молекул этиленгликоля:


окись этилена

$HOCH_2CH_2—O—CH_2CH_2OH$
диэтиленгликоль


диоксан

$HOCH_2CH_2—(OCH_2CH_2)_n—OCH_2CH_2OH$
полиэтиленгликоль

Непосредственно дегидратацией этиленгликоля серной кислотой можно получить только диоксан (А. Е. Фаворский). Все другие простые эфиры, так же как и смешанные простые эфиры этиленгликоля типа $RO—CH_2—CH_2—OH$, получаются из окиси этилена. Поэтому с нее удобно и начать рассмотрение.

Окись этилена получают в крупном промышленном масштабе из этилена двумя путями:

1. Через этиленхлоргидрин уже знакомой нам последовательностью реакций:

$$Cl_2 + CH_2{=}CH_2 + H_2O \longrightarrow ClCH_2—CH_2OH + HCl$$

$$2ClCH_2—CH_2OH + Ca(OH)_2 \longrightarrow 2H_2C\!\!<\!\!\begin{matrix}CH_2\\O\end{matrix}\!\!> + CaCl_2 + 2H_2O$$

2. Прямым окислением этилена кислородом воздуха при ~250° С над катализатором из металлического серебра, промотированного небольшим количеством AgCl:

$$2CH_2{=}CH_2 + O_2 \longrightarrow 2H_2C\!\!<\!\!\begin{matrix}CH_2\\O\end{matrix}\!\!>$$

Окись этилена кипит при 10,7° С. По химическим свойствам она мало похожа на простые эфиры. Это химически очень активное вещество, для которого характерно размыкание трехчленного кольца при атаке ионом водорода, направленной на кислородный атом.

Так, в водных растворах кислот цикл окиси этилена размыкается и образуется этиленгликоль:

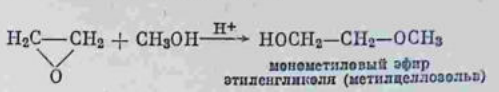
$$H_2C\!\!<\!\!\begin{matrix}CH_2\\O\end{matrix}\!\!> \xrightarrow{H_2O(H^+)} [HOCH_2—\overset{+}{C}H_2] + H_2O \longrightarrow HOCH_2—CH_2OH + H^+$$

В безводных кислотах атака, начинающаяся так же, завершается присоединением аниона кислоты и получением хлоргидрина (реакция 1) или сложных полуэфиров этиленгликоля (реакция 2):

$$H_2C\!\!<\!\!\begin{matrix}CH_2\\O\end{matrix}\!\!> + HCl \longrightarrow HOCH_2—CH_2Cl \qquad (1)$$

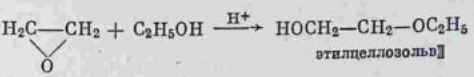
$$H_2C\!\!<\!\!\begin{matrix}CH_2\\O\end{matrix}\!\!> + HO—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—CH_3 \longrightarrow HOCH_2—CH_2—O—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—CH_3 \qquad (2)$$

Если обработку кислотой проводить в спиртовом растворе, получаются смешанные эфиры этиленгликоля:

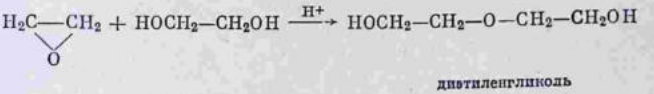


Дополнительным метилированием монометилового эфира, например с помощью диметилсульфата, получают диметиловый эфир этиленгликоля — *моноглим*, находящий все большее применение как лабораторный растворитель, например, в синтезе металлоорганических соединений.

В присутствии этилового спирта получается моноэтиловый эфир:



В качестве спирта может быть взят и сам этиленгликоль:



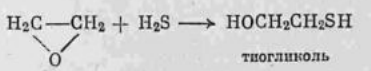
Его полный (диметиловый) эфир называется *диглимом* и применяется также как растворитель.

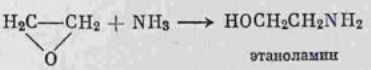
Поскольку продукт реакции тоже спирт, то при избытке окиси этилена образуются и полиэтиленгликоли.

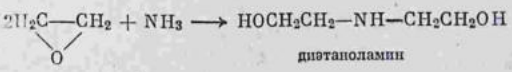
Алкилированием диэтиленгликоля спиртом получают так называемые *карбитолы* $ROCH_2CH_2—O—CH_2CH_2OH$.

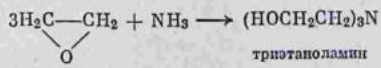
Целлозольвы и карбитолы вырабатываются в промышленном масштабе и применяются как растворители, сочетающие свойства спирта и эфира, например, в лакокрасочной промышленности и вообще для растворения эфиров целлюлозы.

Сероводород и аммиак также размыкают цикл окиси этилена:

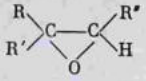






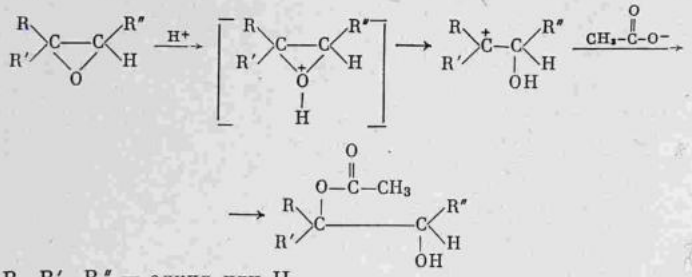


Окиси типа



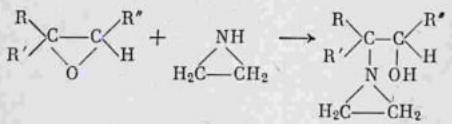
(где R, R′, R″ = алкил или H)

при действии перечисленных реагентов или кислот размыкаются таким образом, что гидроксил оказывается связанным с углеродом, несущим наибольшее число водородных атомов, т. е. преимущественно получается первичная группа $—CH_2OH$, а если это невозможно, то преимущественно вторичная —RCHOH (А. К. Красуский). Это объясняется тем, что промежуточно образующийся карбониевый катион наиболее устойчив, когда положительный заряд несет третичный углерод, и наименее устойчив при положительном заряде на первичном углероде (см. ч. II, «Карбкатионы»)



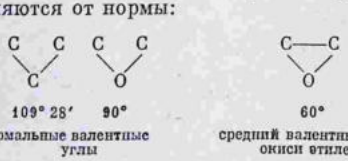
где R, R′, R″ = алкил или H.

Такого рода размыкание цикла, в частности при действии этиленимина (азотного аналога окиси этилена), подробно изучил И. А. Дьяконов, подтвердивший установленную А. К. Красуским закономерность:



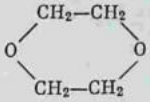
Многие реакции, основанные на размыкании цикла окиси этилена, используются в промышленных синтезах.

Неустойчивость, свойственная окиси этилена, типична для трехчленных циклов и вообще для соединений, в которых углы валентных связей резко отклоняются от нормы:

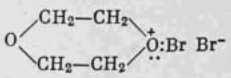


Термическая неустойчивость окиси этилена проявляется в изомеризации ее при 400° С в ацетальдегид (один из промышленных способов синтеза ацетальдегида).

Циклические же простые эфиры с нормальными валентными углами не отличаются по устойчивости от простых эфиров с открытой цепью. Так, вполне устойчив *диоксан*

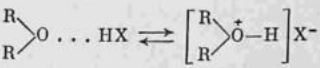


получаемый нагреванием этиленгликоля с серной кислотой (А. Е. Фаворский). Это кипящая при 101,5° С жидкость, смешивающаяся с водой во всех отношениях; превосходный растворитель, широкому применению которого в промышленной практике препятствует некоторая токсичность. Основные свойства у диоксана выражены сильнее, чем у диэтилового эфира (pK_a протонированной формы диоксана равно −3,2). Диоксан образует многочисленные комплексы с солями тяжелых металлов. С бромом он дает твердый дибромид следующего строения:



ОКСОНИЕВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Как уже упоминалось, простые эфиры образуют с сильными кислотами неустойчивые связанные водородной связью соединения, частично существующие в оксониевой форме. Это вторичные оксониевые соединения.

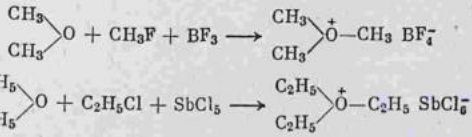


Простейшим неорганическим оксониевым соединением является гидратированный ион водорода — гидроксоний-катион, малоустойчивый аналог более прочного аммоний-катиона:



гидроксоний аммоний

В 1928 г. Меервейн открыл третичные оксониевые соли, которые можно получить из эфиров в результате следующих реакций:



Роль галогенидов BF_3 и $SbCl_5$ состоит в отщеплении галоида галоидного алкила и связывании его в исключительно прочный анион. Триалкилоксониевые соединения с комплексными анионами — твердые вполне устойчивые солеобразные соединения. При попытке заменить анион в этих солях на анион какой-либо обычной кислоты, т. е. при взаимодействии

с кислотами или их солями и даже с водой, оксониевые соли распадаются с образованием простого эфира и алкилированного аниона:

$$(CH_3)_3\overset{+}{O}\ SbCl_6^- + KI \longrightarrow (CH_3)_2O + CH_3I + K^+\ SbCl_6^-$$

$$(C_2H_5)_3\overset{+}{O}\ SbCl_6^- + CH_3{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}OH \longrightarrow (C_2H_5)_2O + CH_3{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}OC_2H_5 + H^+\ SbCl_6^-$$

$$(C_2H_5)_3\overset{+}{O}\ BF_4^- + H_2O \longrightarrow (C_2H_5)_2O + C_2H_5OH + H^+\ BF_4^-$$

Триалкилоксониевые соли являются самыми сильными алкилирующими средствами из рассмотренных до сих пор (сильнее галоидных алкилов и диалкилсульфатов).

ОКСОСОЕДИНЕНИЯ (АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ)

Следующий важный класс кислородных производных алканов — оксосоединения. Как следует из их реакций и способов получения, оксосоединения можно рассматривать как алканы, в которых два водородных атома при одном углероде замещены на двухвалентный атом кислорода. Таким образом, функциональной группой оксосоединений является *карбонильная группа* $>C=O$. Доказательством наличия в оксосоединениях карбонильной группы могут служить, например, следующие реакции.

При действии пятихлористого фосфора кислородный атом карбонила может быть замещен на два атома хлора с образованием дихлоралкана:

$$\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>C=O + PCl_5 \longrightarrow \begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>C\!\!<\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix} + POCl_3$$

То, что при этом строение углеродной цепи никак не меняется, явствует из получения того же оксосоединения при гидролизе образовавшегося дихлоралкана:

$$\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>C\!\!<\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix} + H_2O \longrightarrow \begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>C=O + 2HCl$$

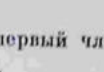
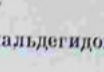
По этой реакции гидролизом иодистого метилена CH_2I_2 А. М. Бутлеров синтезировал простейшее из оксосоединений — формальдегид $CH_2=O$.

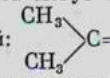
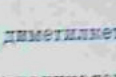
Таким образом, доказано, что кислородный атом обеими валентностями связан с одним и тем же атомом углерода. Наличие в оксосоединениях двойной связи $C=O$ подтверждается также многочисленными приведенными ниже реакциями присоединения. Не менее убедительно свидетельствуют о строении оксосоединений и способы их синтеза.

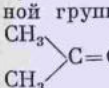
Оксосоединения делятся на две большие подгруппы — *альдегиды* и *кетоны*, в реакциях которых есть много общего, но имеются и существенные различия. Номенклатура этих двух подгрупп строится по-разному.

Тривиальные названия альдегидов связывают их с кислотами, в которые они превращаются при окислении:

$$R{-}C\!\!<\begin{matrix}H\\O\end{matrix} \xrightarrow{O} R{-}C\!\!<\begin{matrix}OH\\O\end{matrix}$$

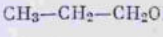
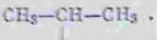
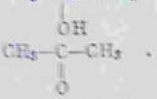
Таким образом, первый член ряда  называется муравьиным альдегидом или формальдегидом, второй  — уксусным альдегидом или ацетальдегидом и т. д.

Тривиальные названия кетонов могут строиться по радикалам, связанным с карбонильной группой:  диметилкетон,  метилэтилкетон и т. д. Кетоны с одинаковыми радикалами иногда называют по латинским названиям кислот, сухой перегонкой кальциевых солей которых их можно получить (см. дальше способы получения), например ацетон от ацетата, бутирон от бутирата, стеарон от стеарата и т. п.

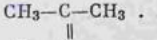
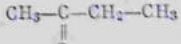
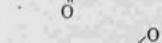
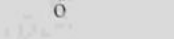
По женевской номенклатуре названия альдегидов (алканалей) производятся от названий углеводородов с тем же числом углеродных атомов путем добавления окончания **аль**: метаналь, этаналь и т. д. Для кетонов (алканонов) женевская номенклатура требует окончания **он**: пропанон, бутанон и т. д. Как всегда, цифрой обозначается положение функциональной группы в цепи. Из строения простейшего представителя кетонов  ясно, что кетон не может иметь менее трех углеродных атомов.

Названия и некоторые физические свойства альдегидов и кетонов приведены в табл. 12 и 13.

Альдегиды и кетоны, в противоположность склонным к ассоциации спиртам, — неассоциированные жидкости. Поэтому они кипят при гораздо более низкой температуре, чем соответствующие спирты, например:

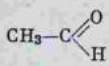
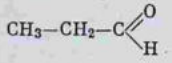
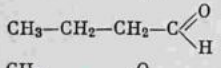
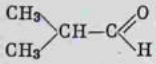
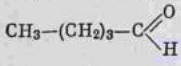
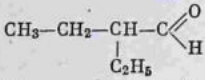
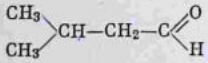
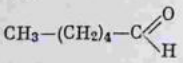
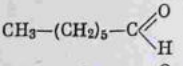
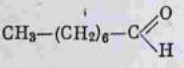
	Т. кип., °С		Т. кип., °С
	97,2		82
	49		56

Обычно кетоны кипят при несколько более высокой температуре, чем изомерные им альдегиды:

	Т. кип., °С		Т. кип., °С
	56		79,6
	49		75,7

Разветвление цепи вызывает, как и в других рядах соединений, понижение температуры кипения и плотности. Дипольный момент альдегидов и кетонов мало различается для разных представителей и составляет

Таблица 12. **Альдегиды**

Формула	Название		Температура плавления °С	Температура кипения °С	Плотность d_4^{20}	Дипольный момент в бензоле при 20° С *D*
	тривиальное	женевское				
	Формальдегид	Метаналь	—92	—21,0	0,815 (d_4^{-20})	2,27 (газ при 147—247° С)
	Ацетальдегид	Этаналь	—123,5	+21,0	0,780	2,49
	Пропионовый	Пропаналь	—81	48,8	0,807	2,54
	Масляный	Бутаналь	—99,0	75,7	0,817	2,57
	Изомасляный	2-Метилпропаналь	—	61,5—63,5	0,794	2,58
	Валериановый	Пентаналь	—91,5	103,4	0,809	2,57
	α-Этилмасляный	3-Этилбутаналь	—	117	0,814	—
	Изовалериановый	2-Метилбутаналь	—51	92,5	0,803 (d_4^{17})	2,60
	Капроновый	Гексаналь	—	131	0,833	—
	Энантовый, или энантол	Гептаналь	—45	155	0,850	2,56 (при 22° С)
	Каприловый	Октаналь	—	163,4	0,821	—

значительную величину: $2{,}7 \cdot 10^{-18}$ эл.-ст. ед., или 2,7*D* *. Из постоянства этой величины следует, что 2,7*D* — дипольный момент карбонильной группы (о дипольном моменте см. стр. 346).

Как показывают рентгеноструктурные исследования, расстояние C=O в карбонильной группе равно 1,22 Å. Если бы карбонильная группа имела строение с семиполярной связью, т. е. $>\overset{+}{C}-\overline{O}$, дипольный момент должен был бы равняться произведению заряда электрона $4{,}8 \cdot 10^{-10}$ на расстояние $1{,}22 \cdot 10^{-8}$ *см*, а именно $5{,}8 \cdot 10^{-18}$ эл.-ст. ед. (5,8*D*), т. е. был бы вдвое больше наблюдаемого (2,7*D*). В то же время наблюдаемый дипольный момент 2,7*D* больше удвоенного дипольного момента простой связи

* *D* — единица Дебая, равная 10^{-18} эл.-ст. ед.

Таблица 13. **Кетоны**

Формула	Название		Температура плавления °С	Температура кипения °С	Плотность $d_4^{t°}$	Дипольный момент в бензоле при 15° С D
	тривиальное	женевское				
$CH_3-C(=O)-CH_3$	Ацетон	Пропанон-2	−95,0	56,5	0,792	2,72 (при 18° С)
$CH_3-C(=O)-C_2H_5$	Метилэтилкетон	Бутанон-2	−86,4	79,6	0,805	2,79
$CH_3-C(=O)-C_3H_7$-*н*	Метилпропилкетон	Пентанон-2	−77,8	101,7	0,809	2,72
$C_2H_5-C(=O)-C_2H_5$	Диэтилкетон	Пентанон-3	−42,0	102,7	0,816 (d_4^{15})	2,72
$CH_3-C(=O)-CH(CH_3)_2$	Метилизопропилкетон	3-Метилбутанон-2	−92	93,0	0,815 (d_4^{15})	2,76 (при 20° С)
н-$C_3H_7-C(=O)-C_3H_7$-*н*	Дипропилкетон	Гептанон-4	−32,6	144	0,8174	2,73
изо-$C_3H_7-C(=O)-C_3H_7$-*изо*	Диизопропилкетон	2,4-Диметилпентанон-3	—	123,7	0,8062	2,74 (при 25° С
$CH_3-C(=O)-C(CH_3)_3$	Метил-*трет*-бутилкетон, или пинаколин	3,3-Диметилбутанон-2	−52,5	106,2	0,8208 (d_4^{20})	2,79

C—O в эфирах (1,2·2=2,4*D*). Следовательно, одна из двух связей в группе C=O более поляризуема, чем другая (π-связь и σ-связь, см. стр. 246), что можно схематически выразить, показывая кривой стрелкой смещение π-электронной пары двойной связи:



Физически поляризуемость π-связи проявляется в высокой молекулярной рефракции* альдегидов и кетонов.

С высоким дипольным моментом карбонила, наличием на его углеродном атоме частичного положительного заряда и особенно со значительной дальнейшей поляризуемостью двойной (>C=O) связи согласуется бóльшая часть химических свойств альдегидов и кетонов. Это сказывается, во-первых, в способности альдегидов и кетонов легко вступать в реакции присоединения, во-вторых, в способности водородных атомов

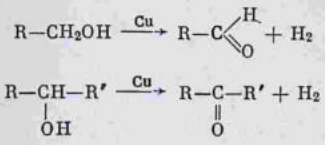
* О молекулярной рефракции см. стр. 350.

соседнего с карбонильной группой звена CH_2 (α-положение) к *протонизации* — удалению из молекулы в виде протона при атаке основными реагентами.

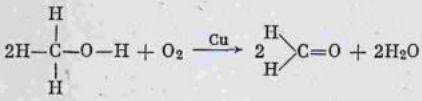
Способы синтеза оксосоединений

1. Получение из спиртов. Из структурного родства альдегидов с первичными спиртами и кетонов с вторичными спиртами вытекает возможность получения как спиртов из оксосоединений (см. стр. 100, 105), так и оксосоединений из этих групп спиртов путем каталитического дегидрирования или окисления.

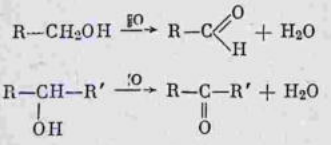
Каталитическое дегидрирование спиртов проводят, пропуская пары спирта над мелкораздробленной медью. При этом происходит отщепление молекулы водорода:



Окисление спиртов можно осуществить каталитически — кислородом воздуха над тем же медным катализатором. Этим путем в промышленном масштабе получают главную массу формальдегида из метанола:



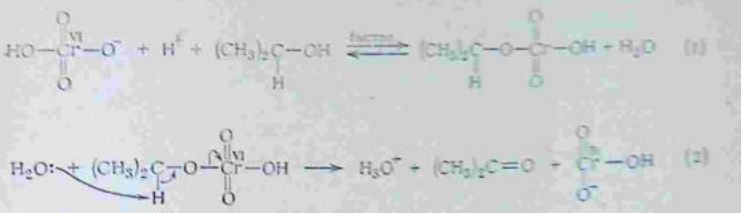
Окисление можно проводить также «мокрым путем», используя такой окислитель, как хромовую смесь ($K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$):



Давно известную реакцию окисления спиртов хромовой кислотой подробно исследовал Уэстгеймер на примере вторичного пропилового спирта.

В пределах умеренной концентрации кислоты скорость реакции пропорциональна концентрации $HCrO_4^-$ и квадрату концентрации иона водорода. Это согласуется с предположением, что $HCrO_4^-$ сначала превращается в недиссоциированную H_2CrO_4, которая этерифицирует спирт. Кислый сложный эфир спирта и хромовой кислоты претерпевает (при участии воды в качестве акцептора протона) внутреннее окисление — восстановление, изображенное на схеме стрелками, показывающими

переходы электронных пар, в результате которых образуется карбонильное соединение *:

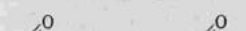


То, что цепь электронных перемещений завершается на атоме хрома, означает, что хром, получив пару электронов, из шестивалентного переходит в четырехвалентное неустойчивое состояние, затем Cr^{IV} диспропорционируется в Cr^{VI} и Cr^{III}. Образование сложных эфиров хромовой кислоты при действии спиртов доказано извлечением их органическим растворителем. Эти эфиры способны разлагаться с образованием оксосоединений.

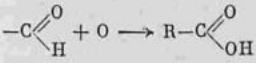
Сравнение скоростей окисления двух спиртов — обычного и меченного дейтерием



указывает на значительно (в несколько раз) более медленное окисление спирта, меченного дейтерием. Такой большой изотопный эффект наблюдается для соединений дейтерия, когда связь D—C непосредственно участвует в реакции, как это происходит в реакции (2). Проверка механизма реакции с использованием $HCrO_4^-$ с меченым кислородом невозможна вследствие равновесия:



При синтезе альдегидов окислением спиртов альдегид следует тотчас удалять из сферы реакции, чтобы не допустить его окисления в кислоту:



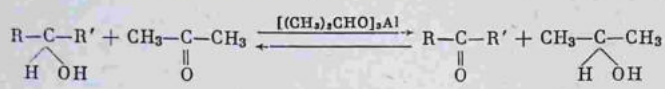
---

* Следует подчеркнуть, что сплошные кривые стрелки всегда применяются для обозначения перемещения пар электронов. Необходимо, однако, строго различать два случая таких перемещений:

1. *Электронный сдвиг* — полное перемещение с образованием новых связей и гетеролитическим разрывом старых, примером чему служат приведенные здесь изображения механизмов реакций. В этом случае кривая стрелка начинается с того атома (или от той связи, т. е. пары электронов), от которого перемещается пара электронов, и направляется на тот атом, к которому она переходит, или указывает на то место между двумя атомами обеих реагирующих молекул, между которыми возникает новая связь. Электронный сдвиг внутри одной молекулы обозначается как таутомерный сдвиг (Т).

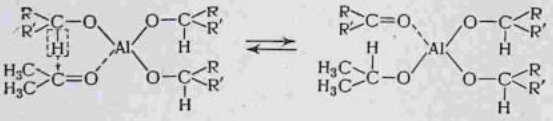
2. *Мезомерный сдвиг* электронных пар (всегда внутри одной молекулы) — это перемещение электронных пар, не идущее до конца, т. е. до разрыва старых и образования новых связей, а останавливающееся, так сказать, на полпути. С мезомерией, мезомерным сдвигом и таким значением символа кривой стрелки мы встретимся впервые на стр. 186 и более подробно на стр. 251.

Чрезвычайно употребительным в лабораторной практике является окисление вторичных спиртов по Оппенауэру избытком ацетона в присутствии алкоголята алюминия, являющегося слабоосновным катализатором, ускоряющим установление равновесия:



Стехиометрическое уравнение реакции не вскрывает ее механизма, включающего «*гидридное перемещение*», т. е. перемещение водородного атома вместе с электронной парой из одной ковалентной связи в другую.

Роль алкоголята * алюминия состоит в координационном связывании кетона. Гидридное перемещение происходит в пределах образующегося координационного соединения, вследствие чего наступает равновесие:



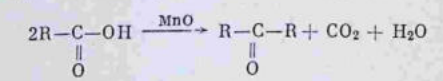
Гидридное перемещение было доказано применением меченного дейтерием исходного вторичного спирта. При этом от группировки >C—OH к ацетону переходит дейтерий и получается дейтерированный изопропиловый спирт $CH_3-\underset{\displaystyle D}{\overset{\displaystyle |}{C}}-CH_3$.



Для смещения равновесия и превращения всего исходного вторичного спирта в кетон равновесную смесь, содержащую избыток ацетона, нагревают так, чтобы отгонялся изопропиловый спирт с частью ацетона, а исходный спирт и образующийся кетон, как менее летучие, оставались в реакционной смеси.

Та же равновесная система используется для реакции, обратной окислению вторичных спиртов по Оппенауэру, — для восстановления кетонов во вторичные спирты по Меервейну — Понндорфу. В этом случае в избытке берут не ацетон, а изопропиловый спирт, а нагревание ведут так, чтобы из равновесной смеси отгонялся весь образующийся ацетон.

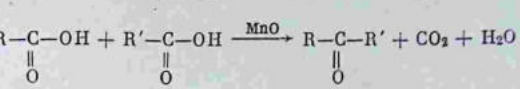
2. Получение из кислот. Пары кислоты пропускают при температуре выше 300° С над катализатором — окисью марганца или окисью тория:



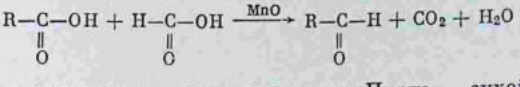
---

* Применяемый обычно *трет*-бутилат или изопропилат алюминия с избытком исходного спирта дает соответствующий вторичный алкоголят.

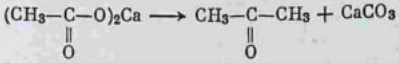
В случае смеси кислот образуется смесь кетонов, в том числе и кетон RCOR′:



Если одна из взятых кислот муравьиная, то главным продуктом реакции будет альдегид:

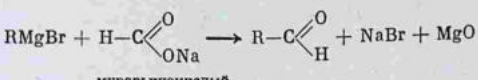


Этот метод развился из старинного метода Пириа — сухой перегонки кальциевой соли кислоты (или смеси кислот). В свое время метод сухой перегонки уксуснокислого кальция был единственным промышленным методом получения ацетона (отсюда и название ацетон):

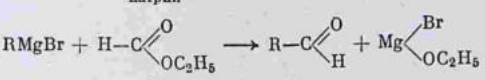


Реакция эта освещает и роль окислов металлов как катализаторов описанного выше способа получения кетонов.

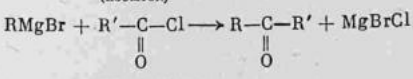
3. Синтезы при помощи гриньярова реактива. При действии на магнийорганические соединения ряда приведенных ниже производных муравьиной кислоты образуются альдегиды (низкая температура), а при действии некоторых производных других кислот — получаются кетоны:



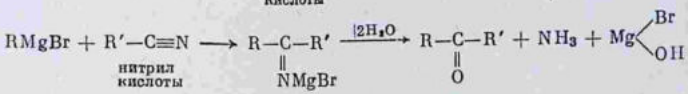
муравьинокислый натрий



этилформиат (избыток)

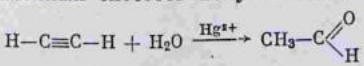


хлорангидрид кислоты



нитрил кислоты

4. Гидратация ацетиленов. Ацетилен и его гомологи при действии воды в присутствии катализатора (солей двухвалентной ртути) превращаются в оксосоединения. При этом только ацетилен образует альдегид, а именно ацетальдегид (реакция Кучерова). Этот способ является одним из главных промышленных способов получения ацетальдегида:



Все гомологи ацетилена образуют кетоны в соответствии с правилом Марковникова (см. стр. 266):

$$R-C\equiv C-H + H_2O \xrightarrow{Hg^{2+}} R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3$$

Ацетальдегид получают из этилена, превращая его в окись и изомеризуя (стр. 126), или действуя водой на комплекс (Шмидт, Я. К. Сыркин, Н. И. Моисеев):

$$Na^+[Cl_3Pd\cdot C_2H_4]^- + H_2O \longrightarrow Pd + 2HCl + NaCl + CH_3-CH=O$$

Синтетические реакции, специфические для альдегидов

1. Восстановление некоторых производных кислот в альдегиды. Здесь будет рассмотрена только реакция Розенмунда — каталитическое восстановление водородом хлорангидридов кислот (катализатор — палладий, осажденный на сернокислом барии):

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-Cl + H_2 \xrightarrow{Pd} R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-H + HCl$$

Реакция демонстрирует структурные отношения альдегида и хлорангидрида кислоты.

2. Оксосинтез. В 1938 г. Реппе открыл важную реакцию синтеза альдегидов из олефинов и смеси окиси углерода с водородом (так называемый водяной газ). Реакция протекает при 200 *ат* и температуре * немного выше 100° С в присутствии катализатора — кобальта. Очевидно, что простейший альдегид, который может быть получен таким способом (исходя из простейшего олефина — этилена), это пропионовый альдегид:

$$CH_2=CH_2 + CO + H_2 \xrightarrow{Co} CH_3-CH_2-CH=O$$

Из гомологов этилена получается смесь альдегидов с нормальной и разветвленной цепью.

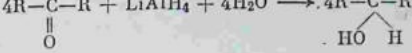
Химические свойства оксосоединений

Реакции присоединения. 1. Восстановление. О восстановлении альдегидов в первичные спирты, а кетонов во вторичные было уже сказано при описании способов получения спиртов. Здесь следует дополнительно привести только важную для лабораторной практики реакцию восстановления альдегидов в первичные спирты по Меервейну — Понндорфу *втор*-пропиловым спиртом в присутствии *втор*-пропилата алюминия

$$R-\underset{\underset{H}{|}}{\overset{\overset{O}{\|}}{C}} + CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_3 \xrightarrow{[(CH_3)_2CHO]_3Al} R-CH_2OH + CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3$$

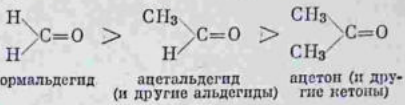
* При более высоких температурах образующиеся альдегиды восстанавливаются в спирты.

и реакцию восстановления альдегидов и кетонов литийалюминийгидридом:



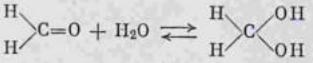
2. Присоединение магнийорганических соединений. Эта типичная и важная реакция была также рассмотрена в разделе спиртов. После гидролиза аддуктов из формальдегида получаются первичные спирты, из других альдегидов — вторичные, а из кетонов — третичные. Из гомологов этилена получается смесь альдегидов с нормальной и разветвленной цепью.

3. Присоединение воды. По активности в реакциях присоединения к карбонильной группе оксосоединения располагаются в следующий ряд:

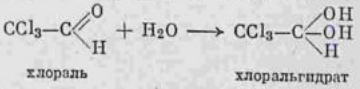


Это связано с тем, что метильная и другие алкильные группы в большей степени, чем водородный атом, способны компенсировать положительный заряд карбонильного углерода (стр. 193). Поэтому из перечисленных оксосоединений самым активным в реакциях присоединения является формальдегид. Еще более активен трихлорацетальдегид (хлораль), поскольку группа CCl_3 не только компенсирует положительный заряд углерода карбонильной группы, а, наоборот, оттягивает от него электроны.

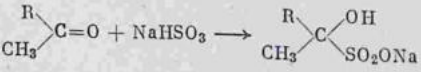
Воду способны присоединять лишь самые активные оксосоединения. Формальдегид в водных растворах находится в гидратированной форме:



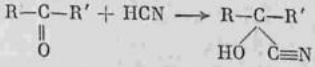
Жидкий хлораль присоединяет воду, образуя кристаллический хлоральгидрат. Такие гидраты в реакциях ведут себя как альдегиды.



4. Присоединение бисульфита натрия. Альдегиды и кетоны (только типа $R—CO—CH_3$) присоединяют бисульфит натрия, образуя так называемые бисульфитные соединения:

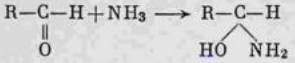


5. Присоединение синильной кислоты. Оксосоединения присоединяют HCN, образуя *оксинитрилы* (*циангидрины*)

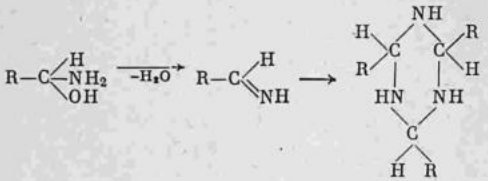


важные промежуточные продукты в синтезе окси- и аминокислот.

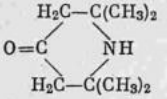
6. Присоединение аммиака. Альдегиды, присоединяя аммиак, образуют *альдегидаммиаки*



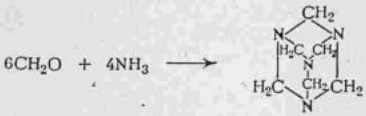
которые легко теряют воду и тримеризируются в гетероциклические соединения:



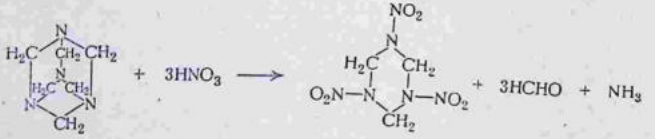
Кетоны также реагируют с аммиаком, но реакция осложняется протекающей в первую очередь конденсацией. В случае ацетона сначала образуется непредельный кетон — форон (стр. 315), к которому и присоединяется аммиак с последующим замыканием в гетероциклическое соединение — *триацетонимин*



Совершенно своеобразна реакция формальдегида с аммиаком, приводящая к *гексаметилентетрамину*, называемому также *уротропином* (А. М. Бутлеров):



При комнатной температуре в водном растворе реакция протекает количественно. Форму молекулы уротропина можно представить себе, если поднять над плоскостью бумаги написанный в центре атом азота вместе с присоединенными к нему метиленовыми группами. Уротропин находит применение в медицине как таковой и в виде комплекса с $CaCl_2$ (кальцекс). Он служит исходным веществом для синтеза важного взрывчатого вещества — гексогена (циклонита), получаемого по реакции:

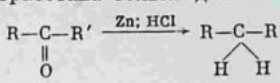


Реакция формальдегида с аммиаком является уже реакцией замещения, точно так же, как и вторая стадия реакции аммиака с другими альдегидами.

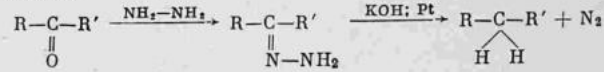
Следует заметить, что реакции замещения кислорода в оксосоединениях весьма часто протекают через стадию присоединения.

Реакции замещения карбонильного кислорода. 1. Реакции замещения кислородного атома оксосоединений на два атома хлора при действии PCl_5 или на два атома фтора при реакции с SF_4 уже рассматривались на стр. 77.

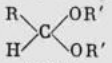
2. Восстановление оксосоединений. При действии амальгамированного с поверхности цинка в присутствии соляной кислоты карбонильный кислород замещается на два атома водорода (восстановление по Клемменсену). Эта реакция разработана только для кетонов:



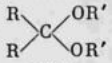
Оксосоединения могут быть также восстановлены до соответствующих углеводородов по методу Кижнера — Вольфа. Для этого получают гидразон оксосоединения (см. стр. 140) и нагревают его со щелочью в присутствии платины:



3. Образование ацеталей и кеталей. Реакции образования важных функциональных производных альдегидов и кетонов — *ацеталей* и *кеталей* можно формально рассматривать как замещение атома кислорода оксосоединений на две алкоксильные группы, а сами продукты — как простые эфиры обычно не существующих 1,1-гликолей $R_2C(OH)_2$:

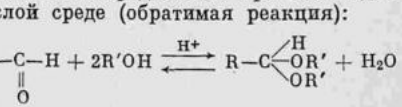


ацеталь

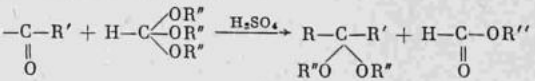


кеталь

Ацетали образуются непосредственно при взаимодействии альдегидов со спиртами в кислой среде (обратимая реакция):

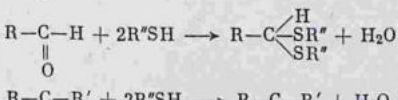


Кетали так не получаются. Проще всего их синтезируют действием на кетоны ортоэфира муравьиной кислоты в присутствии капли концентрированной серной кислоты:



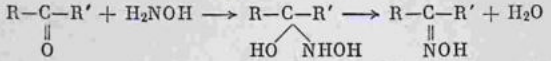
Так же как и ацетали, кетали гидролизуются в кислой водной среде, регенерируя исходное оксосоединение и спирт.

С аналогами спиртов — меркаптанами RSH альдегиды и кетоны реагируют аналогично образованию ацеталей:

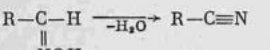


4. Особенно важны и разнообразны реакции замещения кислорода карбонильной группы, протекающие при взаимодействии оксосоединений с азотистыми основаниями. Они представляют собой вторую фазу реакции присоединения, протекающую с отщеплением воды.

а) С гидроксиламином реагируют и альдегиды и кетоны. При этом образуются *оксимы* — альдоксимы и кетоксимы:

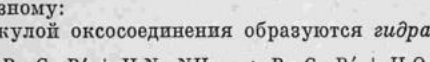


Под действием водоотнимающих средств (P_2O_5) альдоксимы превращаются в нитрилы кислот:

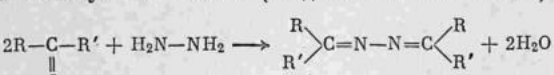


б) С гидразином в зависимости от соотношения реагентов реакция протекает по-разному:

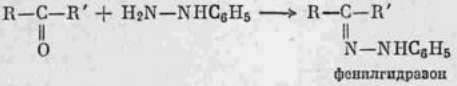
с одной молекулой оксосоединения образуются *гидразоны*:



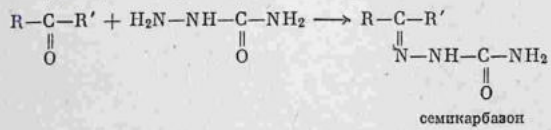
с двумя молекулами — *азины* (альдазины или кетазины):



в) С замещенными гидразинами образование азинов невозможно, так как в реакцию вступают только эквимолекулярные количества реагентов. С фенилгидразином получаются *фенилгидразоны*:



с семикарбазидом (см. стр. 375) — *семикарбазоны*:

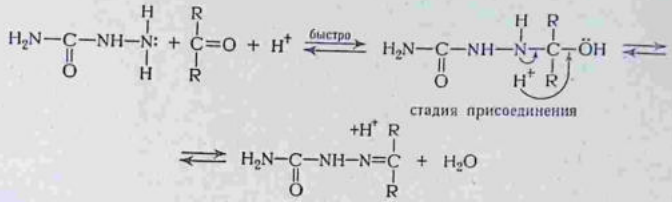


Все эти реакции легко протекают в водных растворах при комнатной температуре в присутствии уксусной кислоты. Оксимы, гидразоны, азины и замещенные гидразоны в кислой среде легко гидролизуются с выделением исходных веществ.

Как уже отмечалось, многие реакции замещения кислорода в оксосоединениях являются только второй стадией реакции присоединения. (см. стр. 138). Кинетическое изучение таких реакций показало, что они уже на первой стадии катализируются кислотами, причем для каждой реакции имеется оптимальное значение pH. Здесь речь идет о реакциях

со слабыми нуклеофилами (такими, как арилгидразины, семикарбазид), так как при реакциях с сильными нуклеофилами (такими, как RSH, CN^- или $NaHSO_3$, атакующий карбонил в виде иона SO_3^{2-}) нет необходимости в протонном катализе, поскольку реагент непосредственно атакует углеродный атом карбонильной группы.

Каталитическое действие водородного иона* можно представить следующим образом (на примере реакции с семикарбазидом):



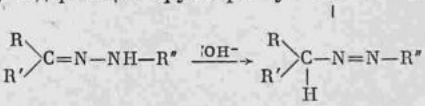
(кривые стрелки указывают на образование новых связей).

Подобным образом протекает первая стадия реакции и с другими слабыми азотистыми основаниями, а также со спиртами. При дальнейшем повышении концентрации водородных ионов происходит более полное связывание исходного азотистого основания (вплоть до полного протонирования слабоосновной молекулы), и реакция прекращается.

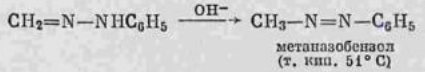
Реакции присоединения по карбонильной группе часто катализируются также основаниями, роль которых состоит в удалении отщепляющегося на первой стадии протона. В этих случаях реакция идет без промежуточного присоединения протона к карбонильному кислороду.

Замещенные гидразоны жидких альдегидов и кетонов обычно представляют собой твердые вещества, которые легко идентифицировать по их температурам плавления.

Как показал А. А. Баландин и далее Б. В. Иоффе, гидразоны и замещенные гидразоны под действием щелочей изомеризуются в азосоединения (вещества, содержащие группировку $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-N=N-\overset{|}{\underset{|}{C}}-$):



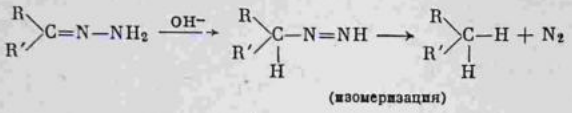
Б. В. Иоффе впервые удалось получить мономерный фенилгидразон формальдегида и провести его изомеризацию в метаназобензол:



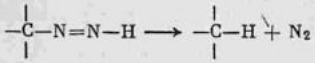
Для незамещенных гидразонов, по-видимому, именно этой предварительной изомеризацией объясняется реакция Кижнера — Вольфа,

* В действительности протон в водной среде всегда гидратирован и функционирует в виде H_3O^+.

позволяющая превратить оксосоединения в соответствующие углеводороды

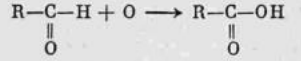


поскольку соединения типа $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-N=N-H$ всегда неустойчивы и моментально разлагаются по схеме

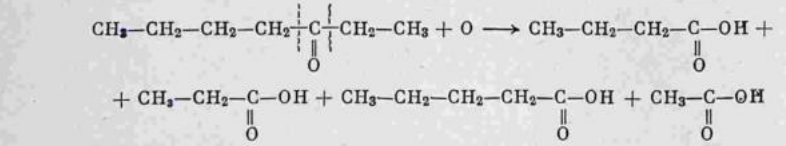


Реакции окисления. Альдегиды и кетоны сильно различаются по своему отношению к окислителям.

1. Альдегиды окисляются как сильными ($H_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$), так и слабыми окислителями [$Ag(NH_3)_2^+$, Cu^{2+} в виде фелинговой жидкости] в кислоты с тем же числом углеродных атомов, причем альдегидная группа превращается в карбоксил:

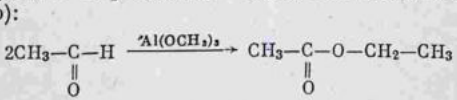


2. Кетоны окисляются лишь сильными окислителями при нагревании. Например, на холоду ацетон хорошо растворяет перманганат калия, не вступая с ним во взаимодействие. Окисление происходит при более высокой температуре с разрывом углеродной цепи по обе стороны карбонила, и в общем случае получается смесь четырех кислот (правило Попова):



Альдегиды проще всего можно отличить от кетонов по реакции их с аммиачным раствором окиси серебра, из которого альдегиды выделяют осадок металла.

3. Альдегиды, в отличие от кетонов, под действием ряда алкоксидов, например $(RO)_3Al$, $(RO)_4Ti$, претерпевают важную в промышленном отношении реакцию: одна молекула альдегида восстанавливается за счет окисления другой и в результате образуется сложный эфир (реакция В. Е. Тищенко):



Реакция Тищенко протекает с гидридным перемещением водорода альдегидной группы.

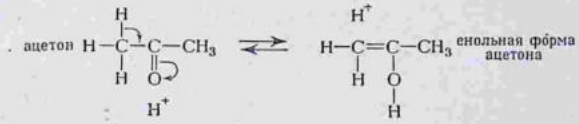
Реакции замещения в α-положении. Поляризуемость π-связи карбонильной группы и наличие на углеродном атоме карбонила частичного положительного заряда (см. стр. 130) сказывается на поведении атомов водорода соседнего с карбонилом углеводородного звена (α-звена) альдегидов и кетонов. Естественно, что в системе



(δ+ и δ— означают частичный заряд, т. е. долю полного электронного заряда)

водородные атомы под влиянием соседнего δ+-заряда удерживаются менее прочно, чем в углеводородах, и легче удаляются из молекулы в виде протонов. При подходе к кислородному атому карбонила какого-либо положительно заряженного центра (электрофильного реагента) происходит дальнейший сдвиг π-электронов карбонильной двойной связи к кислороду, что еще более ослабляет связь С—Н и облегчает протонизацию водорода. В приведенной выше системе связи Н—С—С=О сопряжены (σ—π-сопряжение), и система этих связей действует как единое целое: разрыв связи С—Н (при действии оснований, отрывающих протон) ведет к разрыву π-связи С=О и сосредоточению π-пары электронов у кислорода. И обратно, атака по кислороду, разрывающая π-связь, часто ведет к отрыву протона.

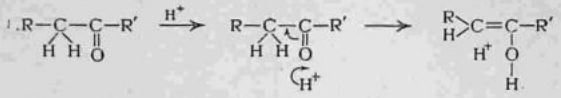
1. Енолизация. Одним из проявлений этих отношений является свойственная оксосоединениям, содержащим α-водородные атомы, реакция енолизации:



Для того чтобы в оксосоединениях равновесие было значительно смещено вправо — в сторону енольной формы, необходима, однако, еще большая подвижность водородного атома (его протонизация), что достигается в тех случаях, когда место одного из α-водородных атомов занимает какая-либо другая группа, оттягивающая электроны (электроноакцепторная, или электрофильная, группа), например второй карбонил.

В ацетоне при комнатной температуре содержится всего $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ % енольной формы. Между тем скорость многих реакций кетонов, при которых происходит замещение водородного атома в α-углеводородном звене, равна скорости енолизации и не зависит от концентрации действующего реагента. Такова, например, реакция бромирования, приводящая к образованию α-бромкетона. Скорость бромирования отвечает реакции нулевого порядка по брому, т. е. не зависит от концентрации брома, а определяется только скоростью енолизации. Так как енол реагирует с бромом гораздо быстрее, чем идет енолизация, то стадией реакции, определяющей итоговую скорость процесса, является, как всегда, более медленная реакция — именно енолизация. Это подтверждается тем, что хлорирование и иодирование идут с той же скоростью, что и бромирование.

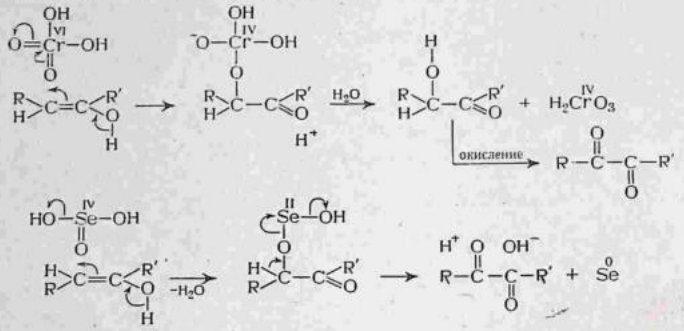
Весьма вероятен следующий механизм реакции:
а) енолизация под влиянием кислоты



б) *синхронное*, или *согласованное*, бромирование

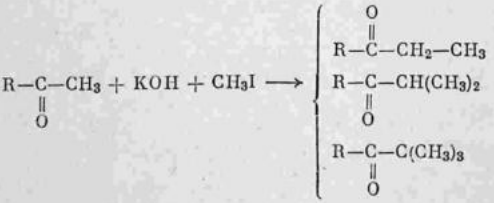


Подобным же образом идет окисление кетонов хромовой кислотой* или двуокисью селена в 1,2-диоксосоединения:



Таким образом, через стадию енолизации кетоны могут быть окислены в α-окси- и α-диоксосоединения. Однако в обоих этих случаях скорость окисления соответствует реакции первого порядка как по окислителю, так и по кетону (т. е. пропорциональна концентрации обоих компонентов). Это означает, что самой медленной стадией, определяющей общую скорость реакции, является не енолизация, а, по-видимому, стадия образования сложного эфира енола и аниона окислителя.

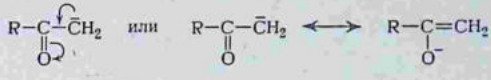
2. Метилирование по Нефу. Поскольку кетоны, в отличие от альдегидов, довольно устойчивы к действию щелочей, их можно метилировать иодистым метилом по α-звену в присутствии едкого кали или амида натрия:



* Сравнить с реакцией на стр. 133.

Реакция, несомненно, состоит в отнятии протона щелочью и в электрофильной атаке иодистым метилом мезомерного аниона кетона.

В этом анионе отрицательный заряд не фиксирован на углеродном атоме, на котором он возник, а распределен между ним и кислородом, что может быть изображено следующими двумя способами:

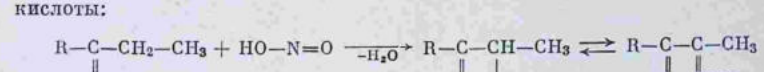


О мезомерии см. стр. 185, 251.

Однако в жестких условиях (350° С) твердая щелочь расщепляет кетоны с образованием кислоты и углеводорода. Кетоны $C_nH_{2n+1}COCH_3$ образуют под влиянием щелочи главным образом соль кислоты $C_nH_{2n+1}COONa$ и метан:

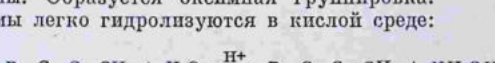
$$C_nH_{2n+1}COCH_3 + NaOH \longrightarrow C_nH_{2n+1}COONa + CH_4$$

3. Образование оксимов. Поучительно действие на кетоны азотистой кислоты:

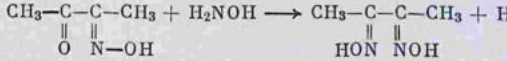


Нитрозогруппа (—N=O) азотистой кислоты замещает подвижный α-водородный атом кетона, в результате чего второй α-водородный атом оказывается уже под влиянием не только карбонила, но и еще более электроноакцепторной нитрозогруппы. Под этим воздействием он покидает свое место при углероде и перемещается, но не к карбонильному кислороду, а к более нуклеофильному (точнее, протофильному) кислороду нитрозогруппы. Образуется оксимная группировка.

Все оксимы легко гидролизуются в кислой среде:



Гидролиз показывает, что вещество, образовавшееся при взаимодействии кетона с азотистой кислотой, представляет собой монооксим дикетона (в случае $R=CH_3$ — бутандиона-2,3). Если на этот дикетон или на его монооксим подействовать гидроксиламином, то по знакомой уже реакции получается диметилглиоксим



известный реактив Чугаева на катион никеля.

4. Галоидирование. Подвижность α-водорода сказывается и при галоидировании. При действии свободного галоида альдегиды и кетоны легко хлорируются, бромируются и даже иодируются в α-положение (как это

изложено выше, реакция идет через енольную форму). В случае избытка галоида все α-водородные атомы могут быть замещены на галоид:

$$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H + Cl_2 \longrightarrow CH_2Cl-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H + HCl$$

хлорацетальдегид

$$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H + 3Cl_2 \longrightarrow CCl_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H + 3HCl$$

хлораль

$$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3 + Cl_2 \longrightarrow ClCH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3 + HCl$$

монохлорацетон

$$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3 + 3Cl_2 \longrightarrow CCl_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3 + 3HCl$$

трихлорацетон

Реакция катализируется как кислотами (ионом водорода), так и, особенно, основаниями. В случае хлорирования, бромирования или иодирования в щелочной среде выделить продукты первой фазы галоидирования не удается, так как реакция идет сразу до третьей фазы:

$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3 + 3X_2 + 3NaOH \longrightarrow R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CX_3 + 3NaX + 3H_2O$$

где R = H или алкил.

Оксосоединения этого типа в щелочи неустойчивы и тотчас претерпевают *галоформное расщепление* на соль карбоновой кислоты RC(=O)ONa и галоформ:

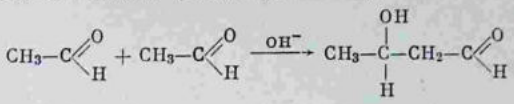
$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CX_3 + NaOH \longrightarrow CHX_3 + R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-ONa$$

Практически галоформы, т. е. хлороформ $CHCl_3$, бромоформ $CHBr_3$ или иодоформ CHI_3, готовят галоидированием в щелочном растворе ацетона или этилового спирта (последний в этих условиях сначала окисляется в ацетальдегид).

5. Реакции конденсации. При конденсации оксосоединений одновременно вовлекаются в реакцию α-метиленовая группа одной молекулы и оксогруппа второй молекулы. Альдегиды вступают в эти реакции значительно легче, чем кетоны, — уже под влиянием слабой щелочи или разбавленной кислоты.

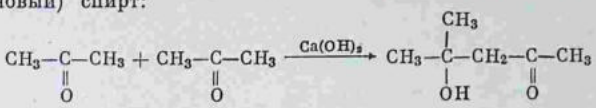
Первой фазой реакции является *альдольная конденсация*, протекающая путем присоединения α-звена одной молекулы оксосоединения к карбо-

нильной группе другой молекулы. При этом из двух молекул ацетальдегида получается альдоль (альдегидалкоголь)

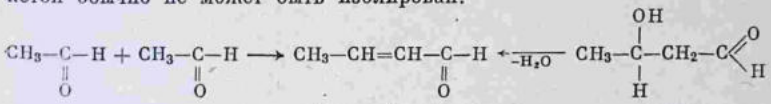


откуда и возник термин альдольная конденсация.

Из ацетона при альдольной конденсации получается «ацетоновый» (диацетоновый) спирт:



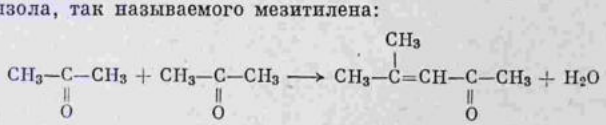
В более жестких условиях от продуктов этой реакции отщепляется вода и образуется непредельное оксосоединение (из ацетальдегида — кротоновый альдегид), причем промежуточный оксиальдегид или оксикетон обычно не может быть изолирован:



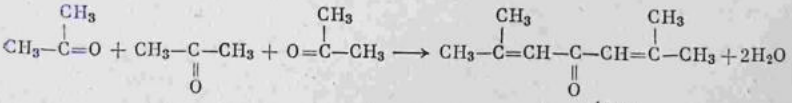
кротоновый альдегид альдоль

Эта реакция получила название *кротоновой конденсации.*

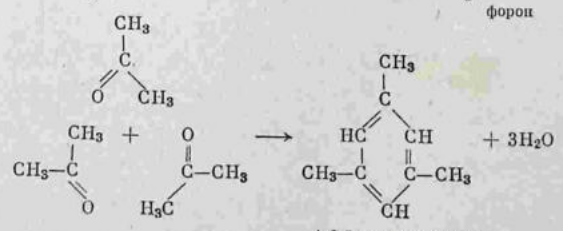
Конденсация ацетона протекает, в частности, при взаимодействии его с серной кислотой разной концентрации. Последняя из приведенных ниже реакций сопровождается выделением всего кислорода в виде воды и замечательна образованием ароматического углеводорода — 1,3,5-триметилбензола, так называемого мезитилена:



окись мезитила



форон



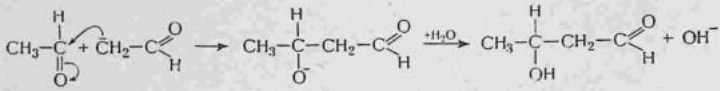
1,3,5-триметилбензол (мезитилен)

То, что и кислота и основание катализируют альдольную конденсацию, объясняется следующим механизмом реакции:

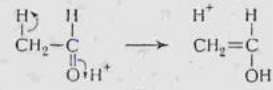
а) катализ щелочью состоит в том, что OH^- вырывает H^+ из α-звена оксосоединения, а полученный анион

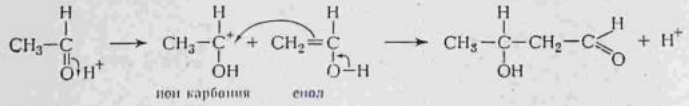


атакует карбонильный углерод другой молекулы:



б) при кислотном катализе ион водорода вызывает енолизацию одной молекулы оксосоединения и образование карбониевого иона из второй:

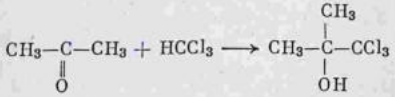




ион карбония енол

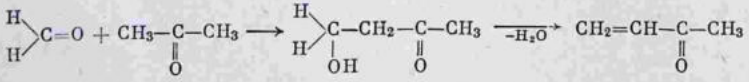
Кривые стрелки в этих уравнениях означают сдвиг электронов, частично осуществляющийся в молекуле до реакции и завершающийся в реакции образованием новых связей с разрывом старых.

Конденсации типа альдольной и кротоновой могут происходить не только между одинаковыми, но и между разными молекулами оксосоединений и шире — между оксосоединениями и производными углеводородов типа $R-CH_2-X$, где X — сильно электроноакцепторная группа ($>C=O$, $-NO_2$, $>SO_2$, $-CCl_3$). Так реагирует, например, ацетон с хлороформом, в котором соседство трех атомов хлора сильно протонизировало водород:

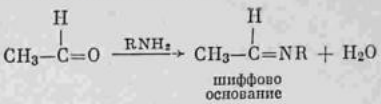


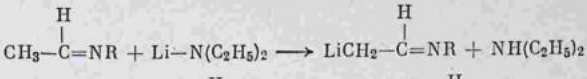
Эти реакции имеют огромное значение в синтезе.

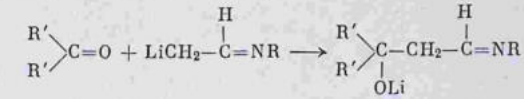
Формальдегид, не имеющий α-звена, не может вступать в реакции этого типа. Конденсация его молекул протекает по иному типу и приводит к образованию смеси углеводов (стр. 435). С другими же оксосоединениями формальдегид конденсируется нормально, например:

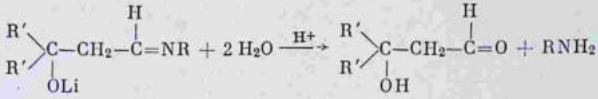


Оксогруппа альдегида активнее, чем у кетона, поэтому при конденсации альдегидов с кетонами карбонил альдегида всегда присоединяет элементы α-звена кетона. Интересен способ получения альдолей из кетонов, предложенный Виттигом. Для конденсации с кетонами Виттиг использовал азотистые производные альдегидов — шиффовы основания в виде литиевых соединений:





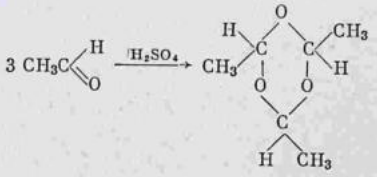


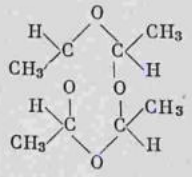


В результате этих превращений кетон R'_2CO как бы вступил в альдольную конденсацию с альдегидом. Тип реакции здесь тот же, что и при взаимодействии кетона с гриньяровым реактивом или литийалкилом, только металлоорганический реактив готовят прямым металлированием легко протонизируемого α-водорода шиффова основания.

6. Реакции полимеризации. Эти реакции характерны только для альдегидов изучаемого ряда. Кетоны не полимеризуются *.

В качестве примера обычного типа полимеризации альдегида приведем полимеризацию ацетальдегида. При внесении капли серной кислоты происходит экзотермическая реакция со вскипанием ацетальдегида, и он тримеризуется в шестичленное гетероциклическое соединение — *паральдегид*. Если проводить полимеризацию ниже 0° С, то происходит тетрамеризация и образуется твердый *метальдегид*, применяемый как твердое горючее «твердый спирт»:



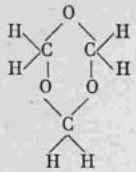


Оба полимера легко деполимеризуются, если их нагревать с каплей серной кислоты и отгонять образующийся ацетальдегид (т. кип. ацетальдегида 21° С).

---

* Лишь в последние годы В. А. Каргину с сотр. удалось в особых условиях заполимеризовать ацетон в высокомолекулярный продукт (линейная полимеризация).

Формальдегид в газообразном состоянии самопроизвольно полимеризуется в тример — триоксиметилен — низший гомолог паральдегида:

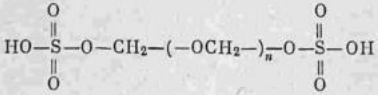


триоксиметилен
(т. пл. 62° С)

При стоянии 40%-ного водного раствора формальдегида («формалина») происходит самопроизвольное выпадение полимеров другого рода — линейных высокомолекулярных соединений

$$(n + 1)CH_2O + H_2O \longrightarrow HOCH_2-(-OCH_2-)_n-OH$$

в которых n равно нескольким десяткам или сотням. Эти полимеры носят название *полиоксиметилена* или *параформа*. Они различаются еще концевыми группами: когда полимеризация вызывается добавкой серной кислоты, на концах появляются сложноэфирные сульфатные группы:



Если в формальдегиде присутствует метиловый спирт (как это бывает в товарном формалине), на концах некоторых полимерных молекул могут быть метоксильные группы:

$$CH_3OCH_2-(-OCH_2-)_n-OCH_3$$

Таким образом, параформ представляет собой смесь соединений не только разного молекулярного веса, но и (незначительно в процентном выражении) разного состава. При действии водного раствора щелочи он деполимеризуется, образуя формальдегид.

Сравнительно недавно научились полимеризовать сухой формальдегид в полиформальдегид гораздо большего молекулярного веса. Условием полимеризации, осуществляемой в настоящее время в крупных промышленных масштабах, является высокая чистота формальдегида. Полиформальдегид — одна из самых дешевых пластмасс с ценными свойствами, применяемая для изготовления деталей машин. Как показал Н. С. Ениколопов, тот же продукт может быть получен полимеризацией триоксиметилена.

ПОЛИМЕРЫ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Строго говоря, полимером данного соединения называется вещество, имеющее тот же состав, но кратный молекулярный вес, независимо от строения исходного и конечного веществ. Различают димеры, тримеры,

тетрамеры и т. д. и собственно полимеры. Примеры тримеров и тетрамера приводились при рассмотрении альдегидов и кетонов. Альдоль по существу является димером ацетальдегида. Другие примеры полимеров: бензол C_6H_6 по отношению к ацетилену C_2H_2, бутилен C_4H_8 по отношению к этилену C_2H_4.

Полимеризация — образование полимера из мономера. Мономер — термин, имеющий смысл только по отношению к его полимеру. Если нет полимера, нет и мономера. Однако исторически содержание, вкладываемое в понятия полимер и полимеризация, менялось. Во-первых, как раз в области альдегидов и кетонов понятие полимеризация было противопоставлено понятию конденсация. Для конденсации (альдольной, кротоновой) характерно образование новой С—С-связи. К полимеризации в этом узком смысле относили лишь связывание мономерных молекул неуглеродными связями в полимерную молекулу, легко подвергающуюся деполимеризации. В результате очевидного родства полиоксиметиленов с другими полимерами альдегидов и вследствие недостаточной точности обычного количественного анализа, не обнаруживающего наличия концевых групп (в нашем примере полиоксиметиленов концевые группы HO—, CH_3O— или $HOSO_2O$—), такого рода вещества тоже начали называть полимерными, а процесс их образования — полимеризацией, и это наименование распространилось на все подобные линейные высокомолекулярные соединения, независимо от того, связаны ли мономеры углерод — углеродными или иными связями. Это ныне общепринято, хотя назвать такие линейные высокомолекулярные вещества полимерами данного мономера можно, только закрыв глаза на наличие концевых групп (часто, впрочем, строго говоря, не установленных). Так, например, полиэтилен (см. стр. 276), получаемый полимеризацией этилена в присутствии кислорода и имеющий строение $HO—(CH_2CH_2)_n—OH$, называют полимером этилена. Другими примерами линейных полимеров являются серии полигликолей, получаемых действием окиси этилена на этиленгликоль в кислой среде (стр. 125):

$$\left.\begin{array}{l} HOCH_2CH_2—O—CH_2CH_2OH \\ HOCH_2CH_2—O—CH_2CH_2—O—CH_2CH_2OH \\ HOCH_2CH_2—(—O—CH_2CH_2—)_n—O—CH_2CH_2OH \end{array}\right\} \begin{array}{l}\text{полимергомологическая разность} \\ —OCH_2—CH_2—\end{array}$$

Серии такого рода составляют ряд полимергомологов (не путать с гомологами!). Полимергомологи отличаются друг от друга на одну или несколько единиц мономера, вмонтированного в цепь. Приведем ряд полимергомологов параформа:

$$\left.\begin{array}{l} HOCH_2—(—OCH_2—)_{n-1}—OH \\ HOCH_2—(—OCH_2—)_n—OH \\ HOCH_2—(—OCH_2—)_{n+1}—OH \end{array}\right\} \begin{array}{c}\text{полимергомологическая} \\ \text{разность} \\ —OCH_2—\end{array}$$

Линейные полимеры с очень высоким молекулярным весом приобрели огромное техническое значение и будут рассмотрены в разделе олефинов (стр. 274).

Применение альдегидов и кетонов

Формальдегид в виде ~40%-ного водного раствора, содержащего 5—8% метанола, изготовляют в огромных количествах каталитическим окислением метанола. Это так называемый формалин. Все в большем количестве формальдегид получают также прямым регулируемым окислением метана или углеводородов крекинга. Вследствие ядовитости формальдегида для всех организмов его в виде разбавленных водных растворов применяют как дезинфицирующее средство, для протравливания посевного материала (уничтожение спор головни) и др. Основное количество формальдегида идет для получения разнообразных пластических масс, лаков и клеев на основе феноло-формальдегидных (см. кн. 2), а также мочевино- и меламино-формальдегидных смол. О его применении для получения уротропина и взрывчатого вещества — гексогена см. стр. 138.

Ацетальдегид, получаемый из ацетилена, служит важным полупродуктом в промышленных синтезах спирта, уксусной кислоты, уксусно-этилового эфира (реакция Тищенко), кротонового и масляного альдегидов и целого ряда других продуктов.

Ацетон является одним из наиболее многотоннажных растворителей. В промышленности он получается совместно с фенолом через гидроперекись кумола. Применяется он также для синтеза метакриловой кислоты и ее метилового эфира (через присоединение синильной кислоты и отщепление H_2O, см. стр. 325), используемого в качестве мономера в производстве «органического стекла». Крекингом ацетона получают кетен $CH_2=C=O$ (см. стр. 321), а из него и уксусной кислоты — уксусный ангидрид и другие производные уксусной кислоты.

Метилэтилкетон широко применяется как растворитель, а также для получения диацетила и его оксима — диметилглиоксима.

ДИАЛЬДЕГИДЫ, АЛЬДЕГИДОКЕТОНЫ, ДИКЕТОНЫ

Эти вещества классифицируют по числу углеродных атомов углеродной цепи, разделяющих две оксогруппы. Если это число равно нулю, т. е. обе оксогруппы соединены друг с другом, то такие соединения называются 1,2- или α-диоксосоединениями; при одном разделяющем звене — 1,3- или β-диоксосоединениями и т. д.

Физические свойства и формулы некоторых простейших диоксосоединений приведены в табл. 14.

Таблица 14. **Диоксосоединения**

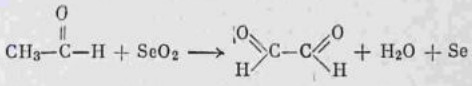
Формула	Название		Температура плавления °С	Температура кипения °С	Плотность d_4^{20}	Примечание
	тривиальное	женевское				
OHC—CHO	Глиоксаль	Этандиаль	15	50,4	1,14	Зеленые пары или желтые кристаллы
OHC—CH_2—CHO	Малоновый диальдегид	Пропандиаль	—	—	—	Крайне неустойчив; выше 0° С полимеризуется

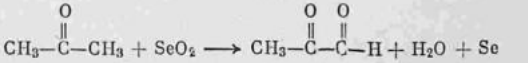
Продолжение табл. 14

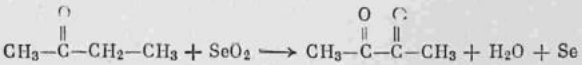
Формула	Название		Температура плавления °С	Температура кипения °С	Плотность d_4^{20}	Примечание
	тривиальное	женевское				
OHC—CH_2CH_2—CHO	Янтарный диальдегид	Бутандиаль	—	170	1,064	—
CH_3—CO—CO—CH_3	Диацетил, или диметилглиоксаль	Бутандион-2,3	—	88	0,990 (d_{18}^{18})	Зеленовато-желтая жидкость
CH_3CO—CH_2—$COCH_3$	Ацетилацетон	Пентандион-2,4	—23,2	139 (при 746 *мм рт. ст.*)	0,976	Бесцветная жидкость
$CH_3CO(CH_2)_2COCH_3$	Ацетонилацетон	Гександион-2,5	—9	194	0,970	—
CH_3—CO—CHO	Пировиноградный альдегид	Пропаналь	—	72	—	Желтая жидкость

Способы получения

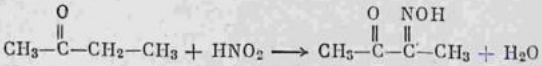
α-Диоксосоединения. Благодаря высокой реакционной способности α-метиленовой группы альдегидов и кетонов эту группу можно превратить в оксогруппу главным образом двумя путями: окислением при помощи двуокиси селена (сравнительно новый путь, Райли, 1932)

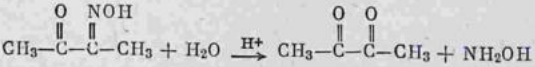






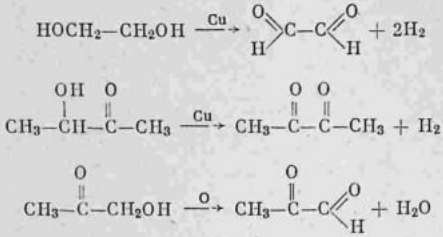
и действием на кетоны азотистой кислоты (см. стр. 145). Образующиеся изонитрозокетоны являются ничем иным, как монооксимами α-диоксосоединений и при гидролизе дают α-дикетоны:





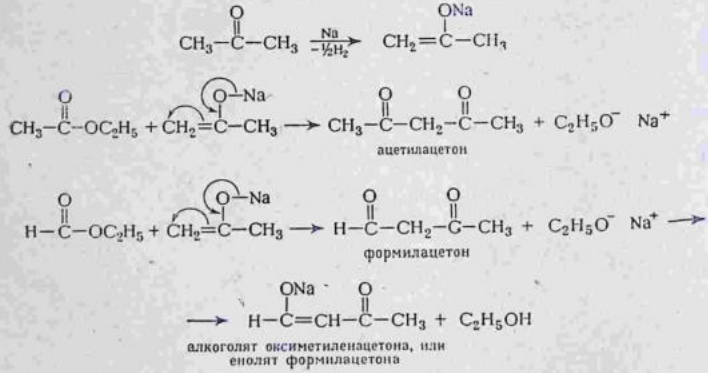
Кроме получения из монооксосоединений, для синтеза α-диоксосоединений могут быть применены обычные методы окисления или

каталитического дегидрирования первичных спиртовых групп (для получения альдегидных) или вторичных (для получения кетонных групп). Поскольку наиболее доступны как раз α-гликоли и α-оксиоксосоединения, то этот путь наиболее приложим к синтезу именно α-диоксосоединений:



β-Диоксосоединения. Наиболее важный путь синтеза β-диоксосоединений — это конденсация кетона со сложным эфиром карбоновой кислоты под действием металлического натрия. В случае эфира муравьиной кислоты получается β-альдегидокетон, в случае гомологичных эфиров — β-дикетоны. Простейший β-диальдегид, малоновый диальдегид $OHC-CH_2-CHO$ крайне неустойчив и не может быть получен этим путем.

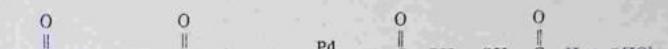
Суммарное уравнение процесса конденсации выражается так:



Вследствие резко возросшей подвижности протонов центрального α-метиленового звена в β-диоксосоединении последнее в обеих реакциях выделяется в виде натриевого производного енольной формы. Так, образовавшийся β-альдегидокетон — формилацетон с этилатом натрия тотчас превращается в натриевый алкоголят оксиметиленацетона (то же происходит с ацетилацетоном). Свободный формилацетон, в отличие от ацетилацетона, не способен к длительному существованию и тримеризуется по типу кротоновой конденсации в триацетилбензол (см. ниже свойства диоксосоединений).

Более подробно механизм этой важной реакции будет разобран при рассмотрении совершенно аналогичной сложноэфирной конденсации двух молекул сложного эфира (стр. 412, 428).

γ-Диоксосоединения. γ-Диальдегиды можно получить восстановлением дихлорангидридов соответствующих кислот по Розенмунду:

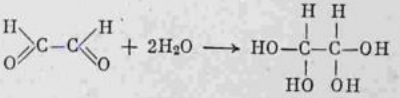


γ-Дикетоны получают, действуя хлорацетоном на натрийацетоуксусный эфир (стр. 432) и производя «кетонное расщепление» полученного ацетопилацетоуксусного эфира или действуя на натрийацетоуксусный эфир иодом и подвергая «кислотному расщеплению» полученный диацетилянтарный эфир (см. стр. 417).

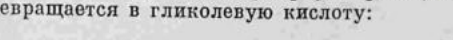
Свойства диоксосоединений

Все диоксосоединения, естественно, могут быть восстановлены в соответствующие гликоли, а диальдегиды — окислены в соответствующие двухосновные кислоты. Здесь нет смысла рассматривать эти не требующие пояснения реакции, но изучающему органическую химию нужно понять и усвоить отношения диоксосоединений к продуктам их восстановления и окисления — гликолям, кислотам, оксикислотам и оксоксосоединениям. Ниже разобраны только специфические превращения диоксосоединений.

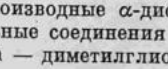
α-Диоксосоединения, вследствие соседства двух электроноотттягивающих групп, обладают весьма химически активными оксогруппами, особенно в случае диальдегидов. Например, глиоксаль, подобно хлоралю и формальдегиду, присоединяет в водном растворе по одной молекуле воды к каждой альдегидной группе:



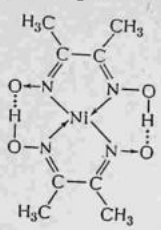
При этом он из желтого становится бесцветным. При действии щелочи глиоксаль претерпевает внутримолекулярную реакцию Канниццаро (см. кн. 2) и превращается в гликолевую кислоту:



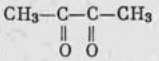
Наиболее интересные производные α-диоксосоединений — диоксимы, образующие внутрикомплексные соединения с рядом катионов металлов, например диоксим диацетила — диметилглиоксим



который дает с никелем малиново-красный нерастворимый осадок*:



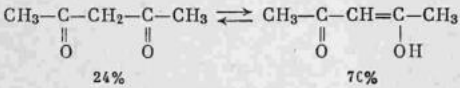
Сам диацетил



является одним из существенных компонентов смеси веществ, обусловливающих запах сливочного масла (десятые доли миллиграмма на 1 *кг* масла), поэтому его добавляют к маргарину и синтетическому маслу.

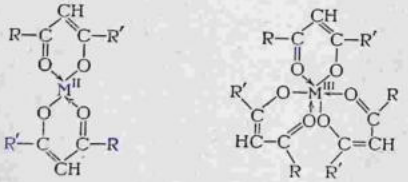
α-Диоксосоединения применяются в синтезе гетероциклов (см. кн. 2).

β-Дикетоны характеризуются прежде всего легкостью протонизации водородных атомов центральной метиленовой группы (повышенной кислотностью этих водородов). Поэтому β-дикетоны особенно склонны к реакциям замещения этих атомов водорода и к реакциям конденсации по метиленовой группе. Повышенная кислотность имеет следствием также высокую степень енолизации (см. стр. 422):



24% 76%

β-Дикетоны образуют прочные внутрикомплексные енолаты двух- и трехвалентных металлов:



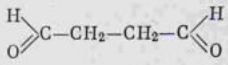
В них карбонильный атом кислорода предоставляет пару электронов металлу алкоголята (енолята) енольной формы дикетона. Таким образом, двухвалентный металл оказывается связанным с четырьмя кислородными атомами (заняты четыре координационных места вокруг металла) — с двумя енольными и двумя кетонными. Координационное число трех-

* В приведенной формуле стрелки $N \rightarrow O$ означают семиполярные связи (см. стр. 23), $N \rightarrow Ni$ — донорно-акцепторные связи (за счет свободной пары электронов трехвалентного азота), три точки — водородные связи.

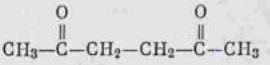
валентного металла равно 6, а число енольных и кетонных кислородов 3 и 3. Такие внутрикомплексные соединения ацетилацетона — с медью, хромом (III), железом (III), кобальтом (III) — очень прочные, нерастворимые в воде, окрашенные кристаллические вещества. Цвет их отличен от цвета соответствующего катиона металла. Они хорошо растворимы в органических растворителях — ацетоне, хлороформе, бензоле. Такого рода внутрикомплексные гетероциклические соединения (металл и кислород — гетероатомы) называются также *хелатными соединениями* (от греческого слова хеле — клешня): дикетон охватывает металл, как клешней. Некоторые дикетоны этого типа употребляются для извлечения катиона металла (например, урана) органическим растворителем из разбавленных водных растворов.

β-Дикетоны находят применение в синтезе шестичленных гетероциклов.

Среди γ-диоксосоединений широкое применение в лабораторном синтезе, в частности в синтезе гетероциклов, находит янтарный диальдегид



Для этой же цели применяется простейший представитель γ-дикетонов — ацетонилацетон



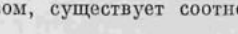
γ-Дикетоны не енолизуются в такой степени, как β-дикетоны, и не образуют хелатных соединений.

КИСЛОТЫ

Понятие о кислотах и основаниях в органической химии не отличается от соответствующих понятий неорганической химии. Однако надо напомнить, что существует несколько определений кислоты, дающих разную степень обобщения этого понятия.

По классическому определению, кислоты — это вещества, электролитически диссоциирующие с образованием иона водорода, а основания — вещества, связывающие ион водорода в недиссоциированную (или мало диссоциированную) молекулу.

По Лоури — Брёнстедту, кислоты — это вещества, от которых можно отщепить протон. Второй продукт, получающийся при этом, называется основанием. Таким образом, существует соотношение:



Основание, захватившее протон, превращается при этом в кислоту, которая называется *сопряженной* кислотой данного основания. И обратно, можно говорить об основании, сопряженном с данной кислотой.

Примеры кислот и оснований Лоури — Брёнстедта:

Кислота		Сопряжение		Основание
$CH_3-\overset{\overset{O}{\|\|}}{C}-O-H$	$\rightleftarrows$		H^+	$CH_3-\overset{\overset{O}{\|\|}}{C}-O^-$
CH_3-OH	$\rightleftarrows$		H^+	CH_3-O^-
NH_4^+	$\rightleftarrows$		H^+	NH_3
$CH_3-\overset{\overset{H}{\|}}{\overset{+}{O}}-CH_3$	$\rightleftarrows$		H^+	CH_3-O-CH_3

Льюис еще шире обобщил понятия кислоты и основания. Все вещества (нейтральные молекулы или анионы), обладающие свободной парой электронов, которую они могут предоставить для образования связи, называются основаниями. Предоставление такими веществами пары электронов для связи с протоном является частым случаем, укладывающимся в определение кислот и оснований Лоури — Брёнстедта. Все вещества, которым для устойчивой электронной оболочки недостает пары электронов, называются кислотами. Примеры:

Кислота	Основание	Солеобразное вещество
H^+	$CH_3-\overset{\overset{O}{\|\|}}{C}-O^-$	$CH_3-\overset{\overset{O}{\|\|}}{C}-OH$
H^+	HO^-	H_2O
BF_3	$(C_2H_5)_2O$	$(C_2H_5)_2\overset{+}{O}:\bar{B}F_3$
$AlCl_3$	Cl^-	$AlCl_4^-$
$ZnCl_2$	HO^-	$ZnCl_2OH^-$
$FeCl_3$	Cl^-	$FeCl_4^-$

Таким образом, применяя термины «кислота» и «основание», необходимо уточнять, в каком смысле они применены. При отсутствии оговорки эти термины обычно употребляют в классическом смысле. Термин «сопряженная кислота» уже указывает, что речь идет о кислоте в смысле Лоури — Брёнстедта. В тех случаях, когда говорят о веществах с недостатком пары электронов, употребляют термин — кислота Льюиса.

Как известно из общей химии, сила кислоты HX измеряется константой диссоциации K_a, определяемой уравнением:

$$K_a = \frac{a_{H^+}a_{X^-}}{a_{HX}} = \frac{\gamma_{H^+}[H^+]\gamma_{X^-}[X^-]}{\gamma_{HX}[HX]}$$

где $[H^+]$; $[X^-]$ и $[HX]$ — концентрации; a с соответствующими индексами — активности; γ с этими индексами — коэффициенты активности

соответствующих ионов или молекул. Произведения коэффициентов активности (их находят по таблицам) на концентрации (см. стр. 86) дают сами активности. В разбавленных водных растворах для несильных электролитов коэффициенты активности равны единице и выражение для константы диссоциации принимает вид:

$$K_a = \frac{[H^+][X^-]}{[HX]}$$

Обычно величины констант диссоциации много меньше единицы, например константа диссоциации уксусной кислоты в воде при 25° С равна 0,0000176, что удобнее записать как $1{,}76 \cdot 10^{-5}$, а еще лучше как $10^{-4{,}75}$. При таком способе написания констант диссоциации кислот особенно удобно сопоставлять силу разных кислот, сравнивая показатели степени при 10. При этом, простоты ради, опускают знак минус у показателя степени. Взятый с положительным знаком отрицательный показатель (иначе говоря, десятичный логарифм) обозначается как pK_a. В данном примере $pK_a = 4{,}75$. Основность оснований можно сравнивать, измеряя K_a сопряженных кислот (например, в случае аммиака константу диссоциации иона NH_4^+) или же константу равновесия K_b:

$$A + H_2O \rightleftarrows AH^+ + {}^-OH \qquad pK_b = pK_w - pK_a$$

где pK_w — pK воды, т. е. ≈ 16.

Функция кислотности H_0

Шкала pH, являющаяся мерой кислотности в разбавленных водных растворах, не пригодна для характеристики кислотности концентрированных кислот по той же причине, по которой концентрации в уравнениях, выражающих химические равновесия, не пригодны для характеристики концентрированных и неводных растворов и должны быть заменены в этом случае на активности. Соответствующая замена концентраций активностями приводит к обобщению меры кислотности и на концентрированные и неводные растворы. В таком обобщении значение «функции кислотности» H_0 продолжает шкалу pH на область концентрированных кислот. Ниже описывается это обобщение, сделанное Гамметтом.

Если в кислоту HX внести электронейтральное основание B — амин, любое кислородное органическое соединение и т. д., то осуществляется равновесная реакция:

$$B + HX \rightleftarrows BH^+ + X^-$$

Катион BH^+ соли основания B диссоциирует в соответствии с уравнением

$$BH^+ \rightleftarrows B + H^+$$

и константа этой диссоциации K_a, позволяющая судить о силе основания B, выразится так:

$$K_a = \frac{a_{H^+} a_B}{a_{BH^+}} = \frac{a_{H^+} \gamma_B [B]}{\gamma_{BH^+} [BH^+]}$$

где a с соответствующими индексами — активности, γ с индексами — коэффициенты активности, а выражения в скобках — концентрации.

Обозначим выражение $\frac{a_{H^+}\gamma_B}{\gamma_{BH^+}}$ через h_0, тогда

$$h_0 = K_a \frac{[BH^+]}{[B]}$$

Функция кислотности H_0 определяется как отрицательный десятичный логарифм h_0, т. е. $H_0 = -\lg h_0$ и, значит

$$H_0 = pK_a + \lg \frac{[B]}{[BH^+]}$$

В разбавленных водных растворах кислот коэффициенты активности практически равны единице и $h_0 = a_{H^+}$, а $H_0 = pK_a$. Но в растворах концентрированных кислот, где коэффициенты активности отличны от единицы и меняются с концентрацией, H_0 служит мерой кислотности и, как сказано, продолжает шкалу pK_a в сторону концентрированных кислот.

Для основания B′, рассуждая так, как мы это сделали для основания B, мы получим аналогичные выражения, в которые вместо величин [B], $[BH^+]$, γ_B и γ_{BH^+} войдут величины [B′], $[B'H^+]$, $\gamma_{B'}$, $\gamma_{B'H^+}$, и константа диссоциации сопряженной кислоты $B'H^+$ будет равна K_a'. Тогда

$$pK_a - pK_a' = \lg \frac{[BH^+]}{[B]} - \lg \frac{[B'H^+]}{[B']} + \lg \frac{\gamma_{BH^+}\gamma_{B'}}{\gamma_B \gamma_{B'H^+}}$$

Если

$$\lg \frac{\gamma_{BH^+}\gamma_{B'}}{\gamma_B \gamma_{B'H^+}} = 0$$

или, что то же

$$\lg \frac{\gamma_{BH^+}}{\gamma_B} - \lg \frac{\gamma_{B'H^+}}{\gamma_{B'}} = 0$$

то

$$\lg \frac{\gamma_{BH^+}}{\gamma_B} = \lg \frac{\gamma_{B'H^+}}{\gamma_{B'}} \quad \text{и} \quad pK_a - pK_a' = \lg \frac{[BH^+]}{[B]} - \lg \frac{[B'H^+]}{[B']}$$

Для широкого круга слабых оснований в средах с высокими диэлектрическими проницаемостями приведенные равенства соблюдаются, и как уже показано выше, функцию кислотности можно выразить так:

$$H_0 = pK_a + \lg \frac{B}{[BH^+]}$$

Для практического определения H_0 используют индикаторы с известным pK_a (эти данные имеются в соответствующих таблицах), светопоглощение сопряженной кислоты которых BH^+ резко отлично от светопоглощения основания B, и колориметрически или спектрофотометрически измеряют концентрации [B] и $[BH^+]$.

Из последнего уравнения следует, что $H_0 = pK_a$ в случае $\frac{[B]}{[BH^+]} = 1$, т. е. в случае, когда 50% общего количества основания B захватило протон и находится в форме BH^+.

Поскольку каждый индикатор применим в узкой области кислотности, приходится использовать ряд индикаторов. Приводим для примера

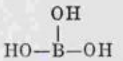
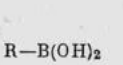
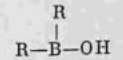
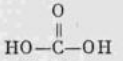
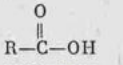
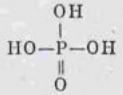
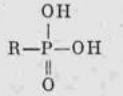
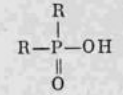
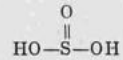
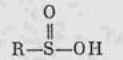
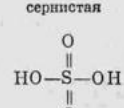
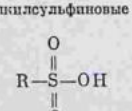
значения pK_a ряда сопряженных кислот слабых оснований, употребляемых в качестве индикаторов для определения H_0:

Основание	pK_a	Основание	pK_a
n-Нитроанилин	+1,11	Бензальацетофенон	−5,61
o-Нитроанилин	−0,13	*n*-Бензоилбифенил	−6,19
n-Нитродифениламин	−2,38	Бензойная кислота	−7,26
n-Нитроазобензол	−3,35	Антрахинон	−8,15
2,4-Динитроанилин	−4,38	2,4,6-Тринитроанилин	−9,29

Величины H_0 для растворов серной кислоты разной концентрации:

H_2SO_4, %	H_0	H_2SO_4, %	H_0
5	+0,24	60	−4,32
10	−0,16	70	−5,54
20	−0,89	80	−6,82
30	−1,54	90	−8,17
40	−2,28	95	−8,74
50	−3,23	100	−10,60

Органические кислоты (в классическом смысле) содержат в углеводородной цепи те или иные функциональные группы, которые представляют собой остатки неорганических многоосновных кислот или угольной кислоты, сохранившие по меньшей мере один кислый водородный атом:

Неорганический прототип	Органические кислоты	
 борная кислота	 алкилборные	 диалкилборные
 угольная	 карбоновые	
 фосфорная	 алкилфосфоновые	 диалкилфосфиновые
 сернистая	 алкилсульфиновые	
 серная	 алкилсульфоновые	

Сюда же относятся кислые сложные эфиры минеральных кислот, уже рассмотренные на стр. 114.

КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

ОДНООСНОВНЫЕ ПРЕДЕЛЬНЫЕ КИСЛОТЫ

В этом разделе будут рассмотрены кислоты, кислотные свойства которых обусловлены наличием *карбоксила* — функциональной группы  .

Гомологический ряд одноосновных предельных кислот имеет общую формулу $C_nH_{2n}O_2$ и начинается муравьиной кислотой  . Три-

Таблица 15. **Предельные одноосновные кислоты** *

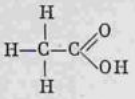
Формула	Название		
	тривиальное	женевское	по «карбоновой» системе
H—COOH	Муравьиная	Метановая	—
CH_3—COOH	Уксусная	Этановая	Метанкарбоновая
CH_3—CH_2—COOH	Пропионовая	Пропановая	Этанкарбоновая
CH_3—CH_2—CH_2—COOH	Масляная	Бутановая	1-Пропанкарбоновая
CH_3—CH(—CH_3)—COOH	Изомасляная	2-Метилпропановая	2-Пропанкарбоновая
CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—COOH	Валерьяновая	Пентановая	1-Бутанкарбоновая
CH_3—CH(—CH_3)—CH_2—COOH	Изовалерьяновая	3-Метилбутановая	1-Изобутанкарбоновая
$CH_3(CH_2)_4$—COOH	Капроновая	Гексановая	1-Пентанкарбоновая
CH_3—$(CH_2)_5$—COOH	Энантовая	Гептановая	1-Гексанкарбоновая
CH_3—$(CH_2)_6$—COOH	Каприловая	Октановая	1-Гептанкарбоновая
CH_3—$(CH_2)_7$—COOH	Пеларгоновая	Нонановая	1-Октанкарбоновая
CH_3—$(CH_2)_{14}$—COOH	Пальмитиновая	Гексадекановая	1-Пентадеканкарбоновая
CH_3—$(CH_2)_{15}$—COOH	Маргариновая	Гептадекановая	1-Гексадеканкарбоновая
CH_3—$(CH_2)_{16}$—COOH	Стеариновая	Октадекановая	1-Гептадеканкарбоновая
CH_3—$(CH_2)_{24}$—COOH	Церотиновая	Гексакозановая	Пентакозанкарбоновая

* Таблица не исчерпывает всех изомеров, а гомологи в ней приводятся выборочно.

виальные названия кислот этого ряда — муравьиная, уксусная, пропионовая, масляная и т. д. (табл. 15) — привились так прочно, что, как и названия производных этих кислот (солей, сложных эфиров) от соответствующих латинских корней (формиат, ацетат, пропионат, бутират), они применяются повсеместно. Женевская номенклатура устанавливает для карбоновых кислот названия, производимые от соответствующего предельного углеводорода, например для муравьиной кислоты — метановая, для уксусной — этановая и т. д. Существует, однако, еще одна система номенклатуры, очень удобная во многих случаях, которую важно не путать с женевской. Кислоту по этой системе формально рассматривают как продукт замещения водородного атома углеводорода

Температура плавления °С	Температура кипения °С	Плотность $d_4^{t°}$	Константа диссоциации при 25° С K_a	pK_a (при 25° С)
8,40	100,7	1,220	$1{,}77 \cdot 10^{-4}$ (при 20° С)	3,75 (при 20° С)
16,6	118,1	1,049	$1{,}76 \cdot 10^{-5}$	4,75
−22,0	141,1	0,992	$1{,}34 \cdot 10^{-5}$	4,87
−7,9	163,5 (при 757 мм рт. ст.)	0,9587	$1{,}54 \cdot 10^{-5}$ (при 20° С)	4,81
−47,0	154,4	0,949	$1{,}44 \cdot 10^{-5}$ (при 18° С)	4,84
−59; −34,5	187,0	0,942	$1{,}51 \cdot 10^{-5}$ (при 18° С)	4,82
−37,6	176,7	0,937 (d_4^{18})	$1{,}70 \cdot 10^{-5}$	4,77
−1,5 до −2,0	205	0,929	$1{,}31 \cdot 10^{-5}$	4,88
−10,0	223,5	0,918	$1{,}28 \cdot 10^{-5}$	4,89
+16,0	237,5	0,910	$1{,}28 \cdot 10^{-5}$	4,89
12,0	254	0,9055	—	—
64,0	271 (при 100 мм рт. ст.) 339—356 (разл.)	0,8530 (при 62° С)	—	—
60,6	227 (при 100 мм рт. ст.)	0,8578 (d_4^{60})	—	—
69,4	291 (при 100 мм рт. ст.)	0,847 (при 69° С)	—	—
87,7	Разлагается	0,8360 (при 79° С)	—	—

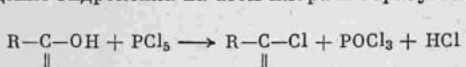
на карбоксильную группу и в соответствии с этим, например, уксусную кислоту



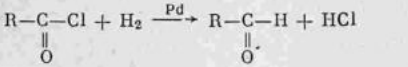
называют не этановой, а метанкарбоновой.

Функциональная группа карбоновых кислот, карбоксил  , представляет собой комбинацию карбонила C=O и гидроксила. Это доказывается рядом уже известных нам реакций.

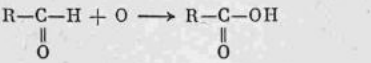
Так, при действии пятихлористого фосфора на кислоту происходит обычное замещение гидроксила на атом хлора и образуется хлорангидрид кислоты:



По реакции Розенмунда (см. стр. 136) этот хлор может быть замещен на водород и структура кислоты сведена к структуре соответствующего альдегида:



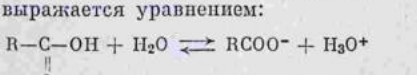
Очень важно, что при обратной реакции — окислении альдегида — вновь образуется кислота:



Поскольку указанные реакции затрагивают только гидроксил кислоты, значит в кислоте имелся тот же карбонил, что остался в альдегиде.

Кислоты образуют многочисленный ряд функциональных производных, в которых содержится модифицированная карбоксильная группа. Такие производные получаются замещением или водорода карбоксильной группы (как в солях), или всего гидроксила (как в хлорангидриде), или, наконец, замещением карбонильного кислорода. Все эти производные будут далее рассмотрены. Хотя карбоксил и представляет собой группу, составленную из гидроксила и карбонила, но свойства его резко отличаются от известных уже нам свойств гидроксила спиртов и карбонила оксосоединений. Имеется два главных отличия.

1. Карбоксил — носитель кислотных свойств, и диссоциация карбоновых кислот в воде выражается уравнением:



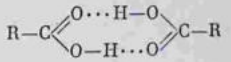
Константы диссоциации (см. табл. 15) одноосновных предельных кислот в водном растворе при 25° С варьируют от $1{,}7 \cdot 10^{-4}$ (муравьиная кислота) до $\sim 1{,}3 \cdot 10^{-5}$. Сравнительно с сильными минеральными

кислотами это — слабые кислоты, но все же их константы диссоциации гораздо выше, чем у воды, не говоря уже о спиртах.

2. Карбонильная группа в карбоксиле инертна. Она не способна вступать ни в какие реакции, характерные для карбонильной группы альдегидов и кетонов, кроме реакций с магнийорганическими соединениями.

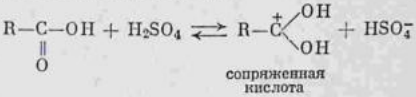
Все эти факты находят свое объяснение в явлении мезомерии, которое мы рассмотрим далее на стр. 185 и 251 сл.

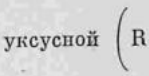
Карбоновые кислоты, как и все гидроксильные соединения, — ассоциированные жидкости и лишь в парах и водных растворах мономерны. Однако, в отличие от спиртов, их ассоциация носит строго регулярный характер — они образуют димеры, в которых две молекулы кислоты связаны между собой водородными связями, причем протоны водородной связи находятся на разных расстояниях от «своего» (1 Å) и «чужого» кислорода (1,7 Å).



В парах димер распадается на мономеры.

Будучи кислотами по отношению к основаниям (в том числе и к воде), карбоновые кислоты в то же время являются основаниями, правда очень слабыми, относительно концентрированных сильных кислот. Протон сильных кислот захватывается карбоновыми кислотами:



Величина pK_a кислоты, сопряженной с уксусной  , достигает $-6{,}1$; $K_a = 10^{6{,}1}$.

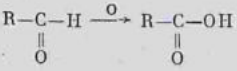
Физические свойства и названия предельных карбоновых кислот — гомологов муравьиной кислоты — приведены в табл. 15.

Способы получения карбоновых кислот

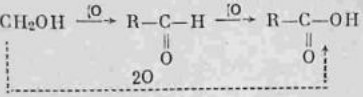
1. Способы, основанные на окислении. Уже при рассмотрении реакций алканов отмечалось, что, если действовать кислородом на алканы C_nH_{2n+2} при 100° С в присутствии солей марганца как катализатора (берут обычно $KMnO_4$, который восстанавливается), получается смесь кислот $C_mH_{2m+1}COOH$, образующихся за счет разрыва цепи вследствие окисления разных метиленовых звеньев.

Кетоны окисляются по А. Н. Попову (стр. 142) энергичными окислителями ($KMnO_4$) в смесь карбоновых кислот.

Альдегиды легко окисляются аммиачным раствором окиси серебра, комплексными соединениями двухвалентной меди в щелочной среде, например фелинговой жидкостью (щелочной раствор гидроокиси меди в винокислом натрии) и более энергичными окислителями в кислоты с тем же числом углеродных атомов:



Первичные спирты гладко окисляются через стадию альдегида (или непосредственно) в кислоты с тем же числом углеродных атомов:



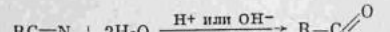
Эта реакция имеет специфическое значение в случае этилового спирта. Вино — слабый водный раствор спирта, содержащий также необходимые питательные вещества, — окисляется кислородом воздуха в процессе жизнедеятельности многих бактерий и грибков. Этим путем издавна готовили из вина уксус — слабые водные растворы уксусной кислоты, используемые для пищевых целей. При фильтрации вина с доступом воздуха через слой древесных стружек, зараженный соответствующими микроорганизмами, экзотермическое окисление вина в уксус совершается за один проход. Чистые растворы этилового спирта, в отличие от вина той же концентрации, не прокисают, так как отсутствуют необходимые для бактерий минеральные питательные вещества.

Окисление любого первичного спирта в кислоту можно произвести сильным окислителем, таким, как хромовая смесь.

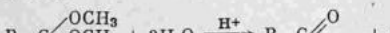
2. Способы, основанные на гидролизе. Любые соединения типа  и  , где X, Y и Z — атомы галоида, кислорода или азота (в последних двух случаях связанные с водородом или какими-либо группами атомов), при гидролизе образуют кислоту  .

Примеры:





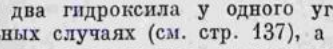
нитрил кислоты



ортоэфир



В первых трех реакциях следовало бы ожидать, что в результате гидролиза образуется соединение  , так называемая *ортокислота*. Однако даже два гидроксила у одного углерода удерживаются лишь в исключительных случаях (см. стр. 137), а три гидроксила — никогда. В результате отщепления воды от ортокислоты образуется карбоновая кислота:



Особо необходимо осветить родственные отношения муравьиной кислоты, вскрываемые реакциями гидролиза:

$$HCCl_3 + 4KOH \longrightarrow H-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OK + 3KCl + H_2O$$

$$HCN + 2H_2O \xrightarrow{H^+} H-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH + NH_3$$

Синильная кислота является, таким образом, нитрилом муравьиной кислоты.

Гидролиз нитрилов кислот имеет огромное значение как метод синтеза карбоновых кислот, поскольку нитрилы легко получать алкилированием солей синильной кислоты:

$$RCl + NaCN \longrightarrow RCN + NaCl$$

а при их гидролизе получаются кислоты, содержащие на один атом углерода больше, чем исходный галоидный алкил:

$$RCN + 2H_2O \longrightarrow RCOOH + NH_3$$

Этот путь синтеза поэтому можно отнести также и к следующей группе способов получения кислот.

3. Способы с удлинением цепи углеродных атомов. При взаимодействии окиси углерода под давлением 6—8 *ат* при 120—130° С с едкой щелочью или с алкоголятами металлов в первом случае образуется соль муравьиной кислоты, во втором — ее гомологи:

$$HONa + CO \longrightarrow H-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-ONa$$

$$RONa + CO \longrightarrow R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-ONa$$

Промышленное значение имеет только первая реакция, по которой в настоящее время и производится вся муравьиная кислота.

При действии двуокиси углерода на металлоорганические соединения щелочных металлов, магния и алюминия получаются соли кислот, содержащих на один атом углерода больше, чем алкильные группы взятых металлоорганических соединений:

$$RLi + CO_2 \longrightarrow R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OLi \xrightarrow{HCl} R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH + LiCl$$

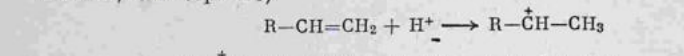
$$RMgCl + CO_2 \longrightarrow R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OMgCl \xrightarrow{HCl} R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH + MgCl_2$$

Это один из важнейших лабораторных путей синтеза карбоновых кислот.

Важное промышленное значение получает синтез кислот (начиная с пропионовой) действием на олефины окиси углерода и воды в присутствии карбонила никеля как катализатора (синтез Реппе):

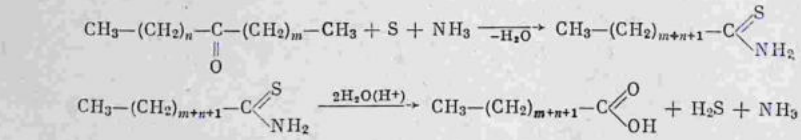


В 1958 г. Хааф и Кох открыли способ получения кислот действием окиси углерода на олефины в концентрированном растворе серной кислоты. Смысл реакции состоит в алкилировании окиси углерода образующимся из олефина и иона водорода алкилкатионом (правило Марковникова, см. стр. 266):

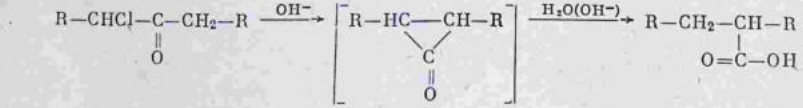


В этих реакциях вместо окиси углерода можно вводить муравьиную кислоту, которая с серной кислотой образует окись углерода, а серную кислоту можно заменить фторсульфоновой или гидратом трехфтористого бора $H^+[HOBF_3]^-$.

4. Способы без изменения длины цепи углеродных атомов. Упомянем о замечательной реакции Вильгеродта — превращении кетонов в кислоты с тем же числом углеродных атомов, механизм которой не вполне ясен. Кетон с любым, а не только α-положением карбонильной группы при действии серы и аммиака (или амина) и последующем гидролизе дает кислоту:



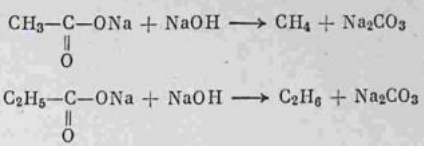
Все более важное значение приобретает перегруппировка α-хлоркетонов в кислоты под действием щелочи (А. Е. Фаворский):



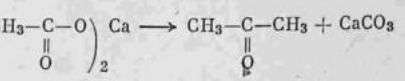
Химические свойства карбоновых кислот

Наиболее характерные и важные свойства карбоновых кислот связаны с превращением их в функциональные производные. Соответствующие реакции будут рассмотрены в разделе «Функциональные производные карбоновых кислот» (стр. 170). Здесь же мы остановимся на остальных химических превращениях кислот.

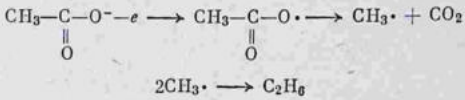
1. При пиролизе солей щелочных металлов кислот в смеси с едкой щелочью происходит декарбоксилирование и образование углеводородов:



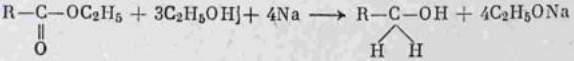
2. При пиролизе кальциевых солей кислот в отсутствие щелочи идет образование кетона с частичным декарбоксилированием (реакция Пириа):



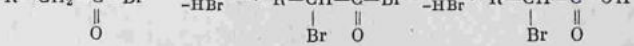
3. При электролизе натриевых солей кислот на аноде тоже происходит декарбоксилирование аниона кислоты, и образовавшиеся радикалы сдваиваются в углеводород (реакция Кольбе):



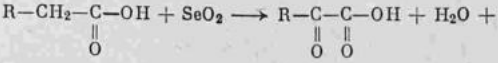
4. Некоторые функциональные производные кислот могут быть восстановлены в соответствующие альдегид и первичный спирт. Наиболее простой путь восстановления кислоты в альдегид — это реакция Розенмунда (см. стр. 136). Наиболее распространенный способ перехода от кислоты к спирту (реакция Буво) — восстановление сложного эфира карбоновой кислоты чистым (свободным от калия, В. В. Лонгинов) металлическим натрием в абсолютном этиловом спирте:



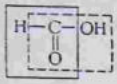
5. Карбоновые кислоты хлорируются и бромируются легче, чем алканы, но труднее, чем оксосоединения. Наиболее употребительный прием — реакция Гелля — Фольгарда — Зелинского, заключающаяся в галоидировании соответствующего галоидангидрида кислоты свободным галоидом в присутствии пятигалоидного фосфора с последующим гидролизом:



6. Кислоты могут быть окислены SeO_2 по α-метиленовому звену в α-кетонокислоты:



Особое место в ряду своих гомологов занимает первый член ряда — муравьиная кислота. Уже структурная формула ее показывает, что наряду с карбоксилом (отчеркнутым пунктиром) в ней может быть выделена альдегидная группа (сплошные линии). Как уже отмечалось, оксогруппа, примыкающая к гидроксилу, теряет большую часть (см. стр. 164) своих типичных свойств, например способность к реакциям присоединения и замещения, в частности — к полимеризации и конденсации. Однако эта «альдегидная» группа вполне сохраняет способность легко окисляться даже слабыми окислителями, такими, как $Ag(NH_3)_2OH$, фелингова жидкость и др.



$$H-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OH + O \longrightarrow HO-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OH \longrightarrow CO_2 + H_2O$$

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

В функциональных производных кислот произошло замещение в карбоксильной группе. При этом могут быть замещены: кислотный водородный атом (на металл, алкил), гидроксил (на галоид, NH_2-группу и т. д.), карбонильный кислород, а также и гидроксил, и карбонильный кислород.

В первом случае (при замещении кислотного водорода) остаток кислоты имеет форму $R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-$ и называется *ацилатной группой* или иногда *ацилоксигруппой*; частные названия: $H-\underset{\underset{O}{\|}}{C}=O-$ формиат, $CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-$ ацетат, $CH_3-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-$ пропионат, $CH_3-CH_2-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-$ бутират и т. д. Во втором случае (при замещении гидроксила) остаток $R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-$ носит название *ацил*; частные названия: $H-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-$ формил, $CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-$ ацетил, $CH_3-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-$ пропионил, $CH_3-CH_2-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-$ бутирил и т. д. (от латинских названий кислот).

СОЛИ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

При нейтрализации карбоновых кислот щелочью образуются соли. В водном растворе соли щелочных металлов значительно гидролизуются. Константа гидролитического равновесия равна отношению константы диссоциации воды к константе диссоциации кислоты.

Натриевые соли высших жирных кислот (например, стеариновой $C_{17}H_{35}COOH$), получаемые действием щелочи на растительные и животные жиры (этот процесс осуществляется в мыловарении), называются

мылами. Отсюда реакции гидролиза сложных эфиров получили название *омыление*.

Мыла являются наиболее давно вошедшими в быт и технику *поверхностно-активными веществами*. Их действие как поверхностно-активных и, в частности, моющих веществ состоит в следующем. Соли карбоновых кислот в водном растворе диссоциируют на ионы:

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-ONa \rightleftarrows R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O^- + Na^+$$

Если анион мал (R = H, CH_3, C_2H_5, C_3H_7), то он нормально растворяется в воде, хотя это и происходит за счет сольватации только карбоксильной части аниона. Если же R — длинная углеводородная цепь, например $C_{15}H_{31}$, $C_{17}H_{35}$ и т. п., то такой остаток, как и углеводороды, нерастворим в воде (гидрофобен), в то время как карбоксильная часть аниона сохраняет свою гидрофильность. В силу этой противоположности молекулы мыла концентрируются на поверхности воды, покрывая последнюю слоем, в котором карбоксил-анионы погружены в воду, а жирные радикалы обращены к поверхности. Если на воду налить слой углеводорода или масла, жирные радикалы растворятся в нем и все молекулы мыла будут стремиться разместиться на поверхности раздела. При этом поверхностное натяжение, являющееся мерой сил, стремящихся сократить поверхность, резко уменьшится. Поверхность раздела возрастет, что может быть достигнуто лишь распределением одной жидкости в другой капельками (эмульгирование). При добавлении мыла к смеси воды и несмешивающейся с ней органической жидкости образуются стабильные эмульсии, что широко применяется в разных областях народного хозяйства. Таким способом готовят, например, эмульсии высших углеводородов нефтяных фракций для борьбы с вредителями садов. Поскольку загрязнения на теле и белье являются в основном жировыми загрязнениями, нерастворимыми в воде, водой они не отмываются, но при эмульгировании жира в мыльной воде уносятся с струей воды.

В более концентрированных растворах мыл все молекулы не могут разместиться в поверхностном слое и частично распределяются также и в объеме. В этом случае гидрофобность радикалов заставляет их складываться в пачки по многу единиц в каждой; образуется коллоидный раствор, рассеивающий проходящий через него луч света (явление Тиндаля). Из таких коллоидных растворов поваренная соль «высаливает» твердое мыло. Поэтому для мытья в морской воде обычные мыла не пригодны и приходится употреблять иные поверхностно-активные вещества (например, соли сульфокислот).

Кальциевые соли высших жирных кислот мало растворимы в воде, поэтому в жесткой воде мыло дает осадок и не выполняет своей функции.

Калиевые соли высших жирных кислот хорошо растворимы в воде и образуют жидкие, так называемые зеленые мыла. Это — концентрированные водные растворы (отсюда жидкие) калиевых солей, подкрашенные зеленой краской.

Известны многочисленные соли низших и высших жирных кислот с тяжелыми металлами. Во многих случаях они не имеют столь ярко выраженного, как соли щелочных металлов, ионного характера и образуют с металлом связь хотя и поляризованную, но ковалентную. Так, ацетат двухвалентной меди окрашен не в сине-голубой цвет, присущий иону этого металла, а в интенсивный сине-зеленый цвет.

Марганцовые и некоторые другие соли высших жирных кислот применяются как инициаторы окислительных процессов и полимеризации (например, «высыхания» олиф) и называются *сиккативами*.

СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

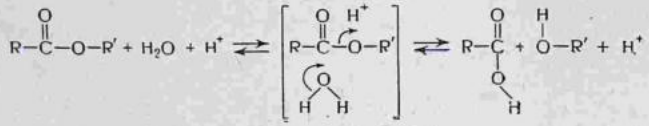
Для получения сложных эфиров используются следующие реакции.

1. Этерификация кислот спиртами:

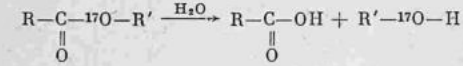
$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OH + R'OH \rightleftarrows R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OR' + H_2O$$

Реакция катализируется ионом водорода. Опыты с кислотой, меченной ^{18}O, показывают, что гидроксил кислоты выделяется в виде воды $H_2{}^{18}O$, а спирт отдает лишь свой водород. Реакция этерификации обратима и ион водорода катализирует также обратную реакцию — гидролиз сложного эфира.

Роль водородного иона можно представить себе следующим образом:

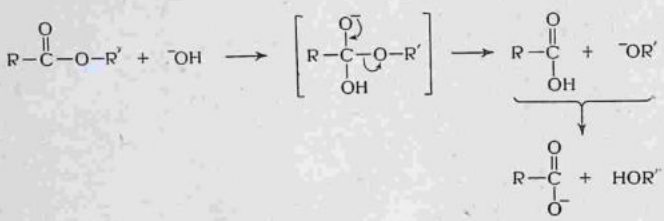


В квадратных скобках показан реакционный комплекс (переходное состояние). Кривые стрелки показывают направление смещения электронов, начавшееся в реакционном комплексе и завершаемое в конечных продуктах реакции. Такой механизм подсказывается результатами гидролиза сложного эфира, меченного тяжелым кислородом в сложноэфирной группе:



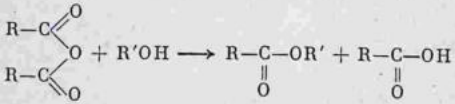
Для уяснения роли иона водорода в реакции этерификации следует прочесть уравнение справа налево.

Гидролиз эфира катализируется и ионами гидроксила:

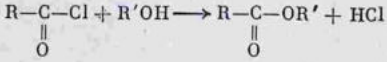


Скорость реакции этерификации наибольшая для первичных спиртов. Сложные эфиры третичных спиртов и карбоновых кислот прямой этерификацией получить нельзя.

2. Взаимодействием ангидридов кислот (стр. 179) со спиртами:



3. Взаимодействием галоидангидридов кислот (стр. 178) со спиртами:



Физические свойства некоторых сложных эфиров приведены в табл. 16.

Таблица 16. **Сложные эфиры гомологов муравьиной кислоты**

Формула	R	Название	Температура плавления °С	Температура кипения °С	Плотность d_4^{25}
HCOOR	CH_3	Метилформиат	—99,0	31,5	0,975
	C_2H_5	Этилформиат	—80,5	54,3	0,917
CH_3COOR	CH_3	Метилацетат	—98,1	57,1	0,924
	C_2H_5	Этилацетат	—83,6	77,1	0,901
	н-C_3H_7	*н*-Пропилацетат	—92,5	101,6	0,887 $\left(d_4^{25}\right)$
	н-C_4H_9	*н*-Бутилацетат	—76,8	126,5	0,882 $\left(d_4^{25}\right)$
	изо-C_5H_{11}	Изоамилацетат	—78,5	142,5	0,870
C_2H_5COOR	CH_3	Метилпропионат	—87,5	79,9	0,915
	C_2H_5	Этилпропионат	—73,9	99,1	0,888
C_3H_7COOR	CH_3	Метилбутират	<—95,0	102,3	0,898
	C_2H_5	Этилбутират	—93,3	121,3	0,879
н-C_4H_9COOR	CH_3	Метилвалерат	—91,0	127,3	0,910 (при 0° С)
	C_2H_5	Этилвалерат	—91,2	146,0	0,874

Сложные эфиры низших карбоновых кислот и простейших спиртов — жидкости с освежающим фруктовым запахом. Они употребляются для отдушки напитков. Многие эфиры (уксусноэтиловый, уксуснобутиловый, уксусноизоамиловый) широко применяются в технике как растворители, особенно для лаков.

Из химических свойств сложных эфиров упомянем способность их к переэтерификации спиртами в кислой среде:

$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-R' + R''OH \underset{H^+}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OR'' + R'OH$$

Механизм этой реакции, очевидно, тот же, что и реакции кислотного гидролиза.

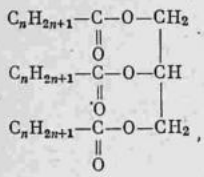
С гриньяровым реактивом сложные эфиры образуют третичные спирты:

$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OR' + 2R''MgBr \longrightarrow R-\underset{\underset{R''}{|}}{\overset{\overset{R''}{|}}{C}}-OMgBr + R'-OMgBr$$

$$\downarrow H_2O$$

$$R-\underset{\underset{R''}{|}}{\overset{\overset{R''}{|}}{C}}-OH + Mg\begin{matrix}OH\\Br\end{matrix}$$

Жиры представляют собой сложные эфиры глицерина и гомологов уксусной кислоты, начиная с масляной и до стеариновой (и выше). В природных жирах содержатся кислоты только с четным числом углеродных атомов. Кроме того, в жирах (больше в жидких, чем в твердых) находятся непредельные жирные кислоты с тем же числом углеродных атомов, в цепи которых имеются от одной до трех двойных связей (стр. 329). Строение предельных жиров следующее:



где n — нечетное число. В одной молекуле жира могут быть и разные остатки кислот.

Сложные эфиры глицерина называются *глицеридами*. Жир быка содержит много глицерида стеариновой кислоты ($n = 17$, тристеарин); жиры барана и человека, а также кокосовое масло — глицерид пальмитиновой кислоты ($n = 15$, трипальмитин); коровье масло (сливочное или топленое) содержит наряду с указанными глицеридами и глицериды масляной и промежуточных между ней и пальмитиновой кислот с четным числом углеродных атомов.

Жидкие жиры и высыхающие масла будут рассмотрены в разделе, посвященном непредельным кислотам.

Жиры гидролизуют щелочью с целью получения мыл. Подвергнутый гидролизу (омыленный) раствор по охлаждении застывает, причем в нем остается весь глицерин («глицериновое мыло»). По другому способу этот раствор насыщают поваренной солью (высаливают); при этом выделяются твердые комки мыла, получается так называемое ядровое мыло.

При гидролизе жиров перегретым водяным паром получают нерастворимую в воде смесь жирных кислот (в виде расплава) и водный раствор глицерина, который концентрируют, отгоняя воду. Полученную таким путем смесь высших жирных кислот раньше использовали для производства «стеариновых» свечей.

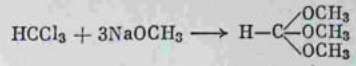
ОРТОЭФИРЫ КИСЛОТ

Алкильные производные несуществующих ортоформ карбоновых кислот $R-C(OH)_3$ носят название ортоэфиров. Их получают следующими путями.

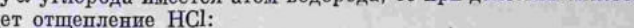
1. Нагревание 1,1,1-трихлоралканов $RCCl_3$, не имеющих при α-углероде атомов водорода, с алкоголятом натрия:



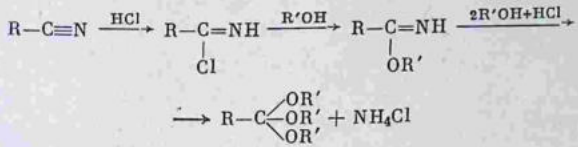
Из хлороформа таким способом получают ортомуравьиный эфир:



Если у α-углерода имеется атом водорода, то при действии алкоголята произойдет отщепление HCl:



2. Действие на нитрилы кислот хлористого водорода и избытка спирта:

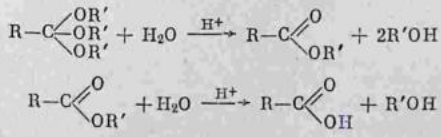


Физические свойства некоторых ортоэфиров приведены в табл. 17.

Таблица 17. **Эфиры ортокарбоновых кислот**

Формула	Название	Температура плавления °C	Температура кипения °C	Плотность d
$HC(OCH_3)_3$	Триметиловый эфир ортомуравьиной кислоты	—	102	0,974 (при 23° C)
$HC(OC_2H_5)_3$	Триэтиловый эфир ортомуравьиной кислоты	—76,1	145,9	0,897 $\left(d_4^{18}\right)$
$CH_3C(OCH_3)_3$	Триметиловый эфир ортоуксусной кислоты	—	109	0,9437 $\left(d_4^{23}\right)$
$CH_3C(OC_2H_5)_3$	Триэтиловый эфир ортоуксусной кислоты	—	142	0,885 $\left(d_4^{18}\right)$
$C(OCH_3)_4$	Тетраметиловый эфир ортоугольной кислоты	—5,5	114	1,0232 $\left(d_{18,5}^{18,5}\right)$
$C(OC_2H_5)_4$	Тетраэтиловый эфир ортоугольной кислоты	—	159	0,919 $\left(d_4^{18}\right)$
$C(OC_3H_7)_4$	Тетрапропиловый эфир ортоугольной кислоты	—	224,2	0,911 (при 8° C)

Ортоэфиры гидролизуются по стадиям: сначала образуется сложный эфир, затем последний дает кислоту и спирт:



ГАЛОИДАНГИДРИДЫ КИСЛОТ

Наиболее важным и изученным классом этих соединений являются хлорангидриды. Их получают из кислот по одной из следующих реакций:

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OH + PCl_5 \longrightarrow R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-Cl + HCl + POCl_3 \quad (1)$$

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OH + SOCl_2 \longrightarrow R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-Cl + HCl + SO_2 \quad (2)$$

$$2R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-ONa + SO_2Cl_2 \longrightarrow R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-Cl + Na_2SO_4 \quad (3)$$

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OH + COCl_2 \longrightarrow R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-Cl + HCl + CO_2 \quad (4)$$

Для лабораторного синтеза хлористого ацетила пользуются главным образом реакциями (1) и (2); в технике его получают по реакциям (3) и (4).

Бромангидриды готовят по реакции типа (1). Иодангидриды малоустойчивы и редко применяются. Их получают действием PI_3 на кислоты.

Фторангидриды синтезируют обменом на фтор галоида в хлорангидридах, действуя на них KHF_2:

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-Cl + KHF_2 \longrightarrow R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-F + KCl + HF$$

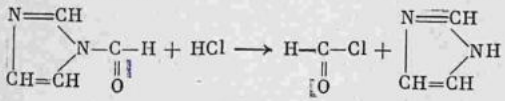
Можно получить фторангидрид более низкокипящей кислоты, растворяя в ней KF или KHF_2 и действуя хлорангидридом более высококипящей кислоты. Обмен гидроксила кислоты на хлор хлорангидрида идет легко:

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OH + R'-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-Cl \longrightarrow R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-Cl + R'-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OH$$

Так был получен и фтористый формил HCOF, первый известный, впрочем малоустойчивый, галоидангидрид муравьиной кислоты (А. Н. Несмеянов и Э. И. Кан). Остальные галоидангидриды этой кислоты разлагаются в момент образования:

$$H-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-Cl \longrightarrow HCl + CO$$

Только в 1963 г. Штааб сообщил о получении при —60° С хлористого формила действием хлористого водорода в хлороформе на формилимидазол:



При —60° С хлористый формил существует в растворе в течение нескольких часов, но выделить его не удалось.

В табл. 18 приведены физические свойства некоторых простейших галоидангидридов кислот.

Таблица 18. **Галоидангидриды карбоновых кислот**

Формула	Название	Температура плавления °С	Температура кипения °С	Плотность d_4^{20}	Показатель преломления n_D^{20}
HCOF	Фтористый формил	—	−26 (при 750 *мм рт. ст.*)	1,60 (при −26° С)	—
CH_3COF	Фтористый ацетил	<−60	20,5	0,993	—
CH_3COCl	Хлористый ацетил	−112	52	1,105	1,3897
CH_3COBr	Бромистый ацетил	−96,5	76,7	1,663 (d_4^{16})	—
CH_3COI	Иодистый ацетил	—	106	2,067	—
CH_3CH_2COCl	Хлористый пропионил	−94	80	1,065	1,4051
$CH_3CH_2CH_2COCl$	Хлористый *н*-бутирил	−89	102	1,028	1,4121
$(CH_3)_2CHCOCl$	Хлористый изобутирил	−90	92	1,017	1,4079
$CH_3CH_2CH_2CH_2COCl$	Хлористый *н*-валерил	−110	128	1,016 (при 15° С)	1,4155
$(CH_3)_2CHCH_2COCl$	Хлористый изовалерил	—	113	0,989	1,4136 (при 24,3° С)

В галоидангидридах кислот галоид чрезвычайно подвижен, т. е. легко вступает в реакции обмена. В этом отношении все галоиды ведут себя примерно одинаково. Причина подвижности галоида — значительный частичный положительный заряд (δ+) на углероде, связанном тремя своими валентностями с сильноэлектроотрицательными атомами (кислород и хлор), и в результате — доступность углеродного атома для нуклеофильной атаки.

Фторангидриды кислот реагируют с BF_3 — одной из сильнейших кислот Льюиса, особенно прочно захватывающей ион фтора, с образованием устойчивого комплексного аниона BF_4^-. При этом образуются солеобразные твердые вещества (Зеель):

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-F + BF_3 \longrightarrow \left[R-\overset{+}{C}=\ddot{O}\right]BF_4^-$$

Эти вещества имеют резко выраженные ацилирующие свойства. Следует думать, что в катионе к положительно заряженному углероду частично оттягивается свободная пара электронов кислорода, в результате чего положительный заряд распределяется между углеродом и кислородом.

Истинная средняя структура *ацилиевого катиона* может быть выражена при помощи двух крайних (предельных) структур:

$$R-\overset{+}{C}=\ddot{O} \longleftrightarrow R-C\equiv\overset{+}{O}$$

Приводимые в качестве примера реакции галоидных ацилов быстро или даже бурно проходят при комнатной температуре. В этих реакциях

галоидный ацил ацилирует реагирующую с ним молекулу, т. е. вводит в нее (на место водорода) ацил:



(гидролиз хлорангидрида, или ацетилирование воды)



(алкоголиз хлорангидрида, или ацетилирование этилового спирта



(аммоноли́з хлорангидрида, или ацетилирование аммиака)

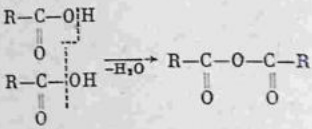


(алкоголиз фторангидрида, или формилирование метанола)

С другими примерами ацилирования мы встретимся при рассмотрении других функциональных производных кислот.

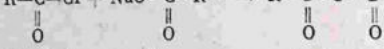
АНГИДРИДЫ КИСЛОТ

Ангидриды кислот можно рассматривать как продукты дегидратации двух молекул кислоты:

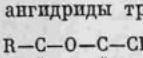


В случае некоторых двухосновных кислот такая реакция осуществима при нагревании, но в ряду гомологов уксусной кислоты ангидриды можно получить лишь дегидратацией P_2O_5. Ангидрид муравьиной кислоты вообще не существует.

Ангидриды получают ацилированием хлорангидридами солей кислот:



При этом R и R′ могут быть одинаковыми или разными. В последнем случае получаются смешанные ангидриды двух кислот. Особенно большое значение имеют смешанные ангидриды трифторуксусной кислоты



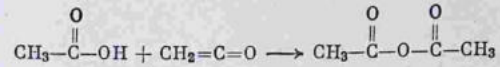
являющиеся сильнейшими ацилирующими средствами (с их помощью вводят ацил R—C—).



На реакции солей кислот с их хлорангидридами основан ранее применявшийся в промышленности способ получения уксусного ангидрида. Хлорангидрид не выделяли, а получали непосредственно в реакционной среде действием SO_2Cl_2 или $COCl_2$ на уксуснокислый натрий. Вторая молекула уксуснокислого натрия дает с образовавшимся хлористым ацетилом уксусный ангидрид.

Уксусный ангидрид — жидкость, кипящая при 140° С и обладающая крайне неприятным резким запахом. Этот продукт широко применяют в технике, в разнообразных процессах ацетилирования (целлюлозы, фенолов, ароматических аминов и др.). Его предпочитают хлорангидриду, который имеет слишком низкую температуру кипения и крайне агрессивен, а потому менее удобен в заводских условиях.

Современным способом получения уксусного ангидрида, приобретающим все большее значение, является действие кетена (стр. 321) на безводную («ледяную») уксусную кислоту:



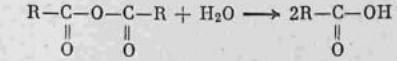
кетен

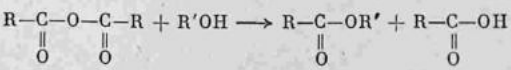
Сам кетен — своеобразный ангидрид кислоты, который, в частности, можно получить пиролизом уксусной кислоты:

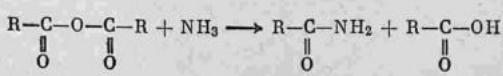


Как видно из этой реакции, кетен сам является ацетилирующим агентом. Действительно, его можно применять взамен уксусного ангидрида или хлористого ацетила в реакциях ацетилирования, но неудобство состоит в том, что он газообразен, быстро димеризуется и поэтому его нельзя хранить; образующийся из него уксусный ангидрид лишен этих недостатков.

Ацилирование ангидридами можно характеризовать реакциями, аналогичными приведенным выше в качестве примеров ацилирования хлорангидридами (гидролиз, алкоголиз, аммонолиз):







Невыгодность применения ангидрида состоит в том, что половина его молекулы не ацилирует, а возвращается в виде кислоты.

Физические свойства некоторых ангидридов кислот приведены в табл. 19.

Таблица 19. **Ангидриды карбоновых кислот**

Формула	Название ангидрида	Температура плавления °С	Температура кипения °С	Плотность d_4^{20}	Показатель преломления n_D^{20}
$(CH_3CO)_2O$	Уксусный	—73,1	140	1,087	1,3904
$(C_2H_5CO)_2O$	Пропионовый	—45	169,3	1,0336	1,4038
н-$(C_3H_7CO)_2O$	Масляный	—75,0	198	0,9946	—
н-$(C_4H_9CO)_2O$	Валериановый	—56,1	215	0,9290	—
$(C_5H_{11}CO)_2O$	Капроновый	—40,6	241—243	0,9279	—
$(C_6H_{13}CO)_2O$	Энантовый	17	173 (при 15 *мм рт. ст.*)	0,9320	1,4312
н-$(C_{17}H_{35}CO)_2O$	Стеариновый	71,5	—	0,8368	—

АМИДЫ КИСЛОТ

Только что была приведена реакция ацилирования аммиака ангидридом кислоты, а выше — аналогичная реакция с хлорангидридом. Продуктом ацилирования в обоих случаях является амид кислоты $R-C\begin{matrix}O\\ \diagdown\\ \diagup\\ NH_2\end{matrix}$.

Ацилировать аммиак можно даже таким слабо ацилирующим агентом, как сложный эфир:

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OC_2H_5 + NH_3 \longrightarrow R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH_2 + C_2H_5OH$$

По отношению к сложному эфиру реакция эта называется аммонолизом.

При взаимодействии кислоты с аммиаком сначала, естественно, получается аммониевая соль

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OH + NH_3 \longrightarrow R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O^- \overset{+}{N}H_4$$

которая при нагревании (сухая перегонка) теряет воду, превращаясь в амид:

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O^- \overset{+}{N}H_4 \longrightarrow R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH_2 + H_2O$$

Это важная реакция, используемая для промышленного получения амидов.

Физические свойства некоторых амидов приведены в табл. 20. Низшие амиды хорошо растворимы в воде. Простейший амид — *формамид* $HCONH_2$ — единственный из амидов, жидкий при комнатной температуре, обладает высокой диэлектрической проницаемостью. Его получают, дей-

ствуя на аммиак окисью углерода в присутствии малых количеств алкоголята натрия:

$$CO + NH_3 \longrightarrow H-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH_2$$

Следующий представитель этого ряда — ацетамид CH_3CONH_2 является кристаллическим веществом с т. пл. 81° С.

При ацилировании алкилированных аммиаков — аминов, например CH_3NH_2 или $(CH_3)_2NH$, получаются алкил- и диалкиламиды:

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-Cl + 2CH_3NH_2 \longrightarrow R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NHCH_3 + CH_3\overset{+}{N}H_3\ Cl^-$$

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-Cl + 2(CH_3)_2NH \longrightarrow R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-N(CH_3)_2 + (CH_3)_2\overset{+}{N}H_2\ Cl^-$$

Формамид и его диалкильное производное — диметилформамид $HCON(CH_3)_2$ служат важными промышленными растворителями. Особенно они применимы в производстве синтетических волокон. Диметилформамид — апротонный растворитель (*апротонными* называются вещества, неспособные отщеплять протон).

Амиды почти лишены основных свойств аммиака и в водной среде практически нейтральны. Сопряженная кислота ацетамида $CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\overset{+}{N}H_3$ имеет в водном растворе $pK_a \approx -1{,}5$.

Таблица 20. **Амиды кислот**

Формула	Название	Температура плавления °С	Температура кипения °С	Плотность d_4^{20}	Показатель преломления n_D	Растворимость в воде г/100 мл
$HCONH_2$	Формамид	2,55	195 (при 10 мм рт. ст.)	1,134	1,4453 (при 22,7° С)	Очень хорошо растворим
CH_3CONH_2	Ацетамид	81	222	1,159	1,4274 (при 78,3° С)	97,5 (при 20° С)
$C_2H_5CONH_2$	Пропионамид	79	213	1,042	1,4161 (при 108° С)	Растворим
$н$-$C_3H_7CONH_2$	$н$-Бутирамид	116	216	1,032	—	16,28 (при 15° С)
$н$-$C_4H_9CONH_2$	$н$-Валерамид	114—116	—	1,023	—	Растворим
$н$-$C_5H_{11}CONH_2$	$н$-Капрамид	101,0	255	0,999	—	Очень слабо растворим
$н$-$C_{17}H_{35}CONH_2$	$н$-Стеарамид	109	251 (при 12 мм рт. ст.)	—	—	Нерастворим
$(CH_3CO)_2NH$	Диацетимид	78	223,5	—	—	Растворим

При нагревании с водным раствором кислот или щелочей амиды гидролизуются, образуя кислоту (или соль) и аммиак:

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH_2 + H_2O \longrightarrow R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O^- \overset{+}{N}H_4$$

Эта реакция — обратная дегидратации аммониевой соли, приводящей к получению амида.

НИТРИЛЫ КИСЛОТ

Нитрилы карбоновых кислот получают алкилированием солей синильной кислоты:

$$RCl + NaCN \longrightarrow R-C\equiv N + NaCl$$

Другой путь их получения — обезвоживание амидов посредством фосфорного ангидрида или каталитическим путем. Таким образом, нитрилы можно получить из аммониевых солей кислот дегидратацией в две стадии:

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O^- \overset{+}{N}H_4 \xrightarrow[-H_2O]{\text{пиролиз}} R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH_2$$

$$2R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH_2 + P_2O_5 \longrightarrow 2R-C\equiv N + 2HPO_3 + H_2O$$

Нитрил муравьиной кислоты — это синильная кислота. Обезвоживая формамид, действительно получают синильную кислоту. Однако в настоящее время наиболее важным промышленным способом получения синильной кислоты является процесс Андрусова — пиролиз смеси метана и аммиака с недостаточным количеством кислорода:

$$CH_4 + NH_3 + {}^3/_2O_2 \longrightarrow HCN + 3H_2O$$

Физические свойства некоторых нитрилов кислот приведены в табл. 21.

Нитрилы кислот почти лишены основных свойств. Сопряженная с ацетонитрилом кислота ($CH_3-C\equiv\overset{+}{N}-H$) имеет в водном растворе $pK_a = -10$, а в неводных растворителях $-4{,}2$. Таким образом, нитрилы еще гораздо более слабые основания, чем амиды.

Важнейшей реакцией нитрилов является гидролиз, осуществляемый действием воды при нагревании в кислой или щелочной среде и идущий медленее, чем для всех других функциональных производных кислот. Гидролиз идет в две стадии и представляет собой обращение разобранных выше двух стадий дегидратации аммониевых солей кислот:

$$R-C\equiv N + H_2O \xrightarrow{H^+} R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH_2$$

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH_2 + H_2O \xrightarrow{H^+} R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O^- \overset{+}{N}H_4$$

Таблица 21. Нитрилы карбоновых кислот

Формула	Название	Температура плавления °С	Температура кипения °С	Плотность d_4^{20}	Показатель преломления n_D
HCN	Формонитрил, или синильная кислота	—14,0	26,0	0,6876	1,2675 (при 10° С)
$CH_3—CN$	Ацетонитрил	—44,0	82,0	0,783	1,3459 (при 16,5° С)
$C_2H_5—CN$	Пропионитрил	—91,9	97,1	0,783 (d_4^{21})	1,3688 (при 14,6° С)
$н\text{-}C_3H_7—CN$	Бутиронитрил	—112,6	118,0	0,796 (при 15° С)	1,3816 (при 24° С)
$(CH_3)_2CH—CN$	Изобутиронитрил	—	108,0	0,773	—
$н\text{-}C_4H_9—CN$	Валеронитрил	—96,0	141,0	0,801	1,3909 (при 20° С)
$C_{15}H_{31}—CN$	Пальмитонитрил	31,0	251,5 (при 100 *мм рт. ст.*)	0,822 (при 31° С)	—
$C_{16}H_{33}—CN$	Маргаронитрил	35,5	—	1,445 (при 25° С)	—
$C_{17}H_{35}—CN$	Стеаронитрил	43,0	214,0 (при 13 *мм рт. ст.*)	0,817 (d_4^{41})	—
$(CH_3)_2C(CH_3)—CN$	Нитрил триметилуксусной кислоты	16,0	106,0	—	—

Нитрилы присоединяют также HCl (аналогично присоединению воды на первой стадии гидратации)

$$R—C\equiv N + HCl \longrightarrow R—\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}=NH$$

образуя *имидхлориды* кислот — аналоги хлорангидридов. При действии спиртов на имидхлориды

$$R—\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}=NH + R'OH \longrightarrow R—\underset{\displaystyle OR'}{\underset{|}{C}}=NH$$

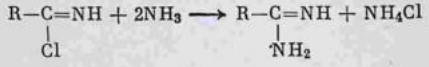
получаются *иминоэфиры* — аналоги сложных эфиров. Их можно получать, пропуская HCl в раствор нитрила в спирте.

Алкилированием нитрилов солями третичных оксониев (см. стр. 127) получаются *алкилнитрилиевые* соли (Меервейн):

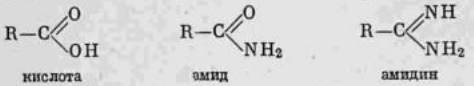
$$R—C\equiv N + (CH_3)_3\overset{+}{O}\overset{-}{B}F_4 \longrightarrow [R—C\equiv\overset{+}{N}—CH_3]BF_4^- + (CH_3)_2O$$

АМИДИНЫ

При действии аммиака на имидхлориды кислот получаются *амидины* кислот (обычно их называют просто амидинами):



Реакция аналогична ацилированию аммиака хлорангидридами кислот. Сами амидины формально аналогичны кислотам (аммиак — аналог воды):

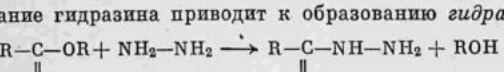


Однако, в отличие от карбоновых кислот, обладающих сравнительно слабыми кислотными свойствами, и очень слабо основных амидов, амидины — сильные основания (объяснение этому см. в разделе «Причины кислотных свойств карбоновых кислот», стр. 185).

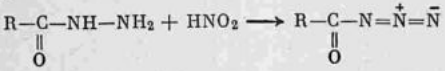
Как и все функциональные производные карбоновых кислот, амидины гидролизуются в кислоты.

ГИДРАЗИДЫ КИСЛОТ

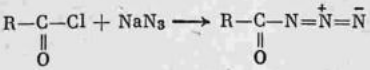
Ацилирование гидразина приводит к образованию *гидразидов* кислот



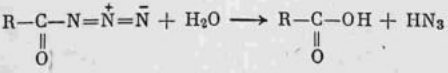
которые при действии азотистой кислоты дают азиды кислот:



Азиды представляют собой ацилированную азотистоводородную кислоту. Действительно, ацилирование азидов металлов также приводит к азидам кислот

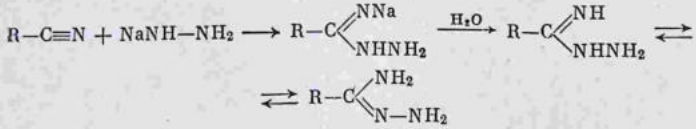


а гидролиз азидов дает карбоновую и азотистоводородную кислоты:



Азотистоводородная кислота так и была впервые получена.

Присоединение натриевого производного гидразина к нитрилам кислот с последующим гидролизом аддукта приводит к амидразонам кислот:



ГИДРОКСАМОВЫЕ КИСЛОТЫ

Ацилирование гидроксиламина приводит к образованию *гидроксамовых кислот*:

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-Cl + NH_2OH \longrightarrow R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NHOH + HCl$$

Эти производные гидроксиламина могут реагировать как слабые кислоты в двух изомерных (таутомерных) формах:

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NHOH \rightleftarrows R-\underset{\underset{OH}{|}}{C}=NOH$$

Все кислородные и азотистые функциональные производные кислот связаны между собой превращениями такого рода, что гидролиз ведет к кислородсодержащим производным и в конечном счете к карбоновой кислоте, а аммонолиз — к азотсодержащим производным, в конечном счете к амидину.

По легкости прохождения реакции гидролиза простейшие производные располагаются в следующий ряд:

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-Cl > R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R > R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OR > R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH_2 > R-C\equiv N$$

ПРИЧИНЫ КИСЛОТНЫХ СВОЙСТВ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ. ПОНЯТИЕ О МЕЗОМЕРИИ *

Электролитическую диссоциацию натриевой соли карбоновой кислоты часто схематически изображают так:

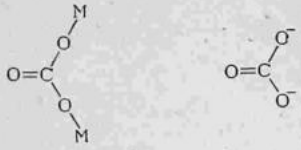
$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-ONa \rightleftarrows R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O^- + Na^+$$

Однако на самом деле оба кислорода в анионе связаны с углеродом совершенно одинаково и оба они, а не один из них, несут поровну (по половине) заряд аниона. Подобным образом в анионе угольной кислоты в растворе соды или в кристалле кальцита, построенном из ионов Ca^{2+} и CO_3^{2-}, все три кислородных атома, как показывают рентгеноструктурные исследования, находятся на совершенно одинаковых расстояниях от углеродного атома, а направления от центра C к центрам O лежат в одной плоскости под одинаковыми углами 120°, т. е. анион обладает осью симметрии третьего порядка. Это было бы невозможно, если бы все кислороды не несли равных зарядов и не были связаны с углеродом одинаково.

---

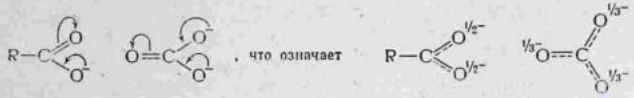
* Более строгое изложение концепции мезомерии — резонанса будет дано на стр. 251.

Между тем на том основании, что недиссоциированному карбонату принадлежит структура *A*, ион CO_3^{2-} часто изображают несимметричной формулой *B*:



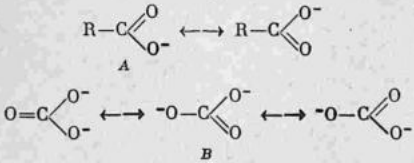
A *B*

На деле после диссоциации и в анионе карбоновой кислоты и в карбонат-анионе происходит выравнивание зарядов и связей, что можно выразить (принимая символику английской школы Робинсона — Инголда) следующим образом:



Изогнутыми стрелками изображен сдвиг свободных электронных пар кислородного атома, несущего заряд, и электронных пар двойной связи в направлении стрелки вплоть до полного выравнивания зарядов и достижения одинаковости всех связей атомов C и O.

Другой способ выражения того же явления состоит в том, что пишут все крайние («канонические») структуры и соединяют их знаком ←→, обозначая этим, что истинная структура лежит где-то посередине (символика американской школы Полинга):



A

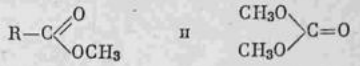
B

И та и другая символика, кроме равномерного распределения заряда, выражает и промежуточное состояние связей между C и O; эти связи не двойные и не ординарные, а могут быть выражены дробью: в системе *A* — $1^1/_2$; в системе *B* — $1^1/_3$.

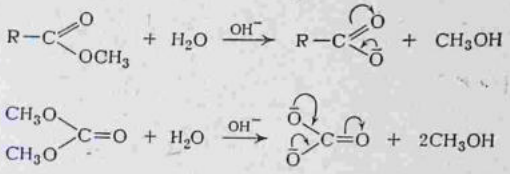
В этих случаях говорят о *мезомерии* (английская и немецкая школы) или *резонансе* (американская школа). Такое выравнивание связей и растекание электронов сопровождается понижением энергии образования молекулы по сравнению с энергией образования гипотетической молекулы, изображаемой крайними структурами (на языке американской школы) или формулой (в символике английской школы) без изогнутых стрелок. Действительно, поскольку энергия образования молекулы — аддитивная величина, складывающаяся из энергии образования связей каждого типа, ее можно для гипотетической молекулы рассчитать, а для реальной молекулы определить термохимически (например, из теплоты сгорания). Разница между этими двумя величинами называется *энергией резонанса*. Она

характеризует повышенную устойчивость такой выровненной (или «резонирующей») молекулы по сравнению с гипотетической, невыровненной.

Следовательно, по сути дела, мезомерию или резонанс лишь с натяжкой можно назвать явлением. Ведь там, где возможно выравнивание (мезомерия, или резонанс), оно неизбежно уже произошло и гипотетическая невыровненная форма — только абстракция. Впрочем, поскольку производные этой невыровненной формы существуют в невыровненном состоянии, например в случае разбираемых нами карбоксилат- и карбонат-анионов — в эфирах



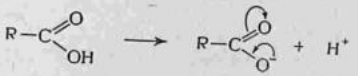
можно говорить о перераспределении электронов и выравнивании связей в момент гидролиза сложного эфира щелочью с образованием аниона. При гидролизе действительно совершается перераспределение электронов и преобразование связей — процесс их выравнивания:



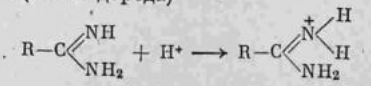
Если отвлечься от такого рода процессов, то мезомерия (или резонанс) явятся способами изображения выровненных структур через невыровненные, гипотетические, имеющие, впрочем, множество реально существующих производных.

Обеднение энергией при переходе к выровненным структурам (которое называют *энергией резонанса*) и является движущей силой многих процессов, ведущих к образованию мезомерных молекул. В этом же причина кислотных свойств карбоновых кислот.

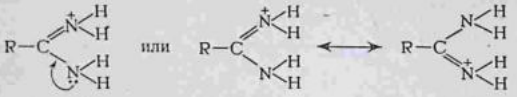
При превращении молекулы кислоты в пару ионов выравнивание электронной плотности в анионе сопровождается обеднением энергии, т. е. «выигрышем энергии резонанса» (разумеется, уменьшенным на энергию гетеролитического разрыва O—H-связи и увеличенным на энергию сольватации катиона и аниона, раз процесс происходит в растворителе). Это стимулирует отрыв протона, т. е. проявление кислотных свойств.



Наиболее полное выравнивание (наиболее полное проявление мезомерии или резонанса) с наибольшим «выигрышем энергии» происходит при достижении наиболее симметричных структур. В этом причина повышенных основных свойств амидинов по сравнению с амидами. Амидин, захвативший протон (ион водорода)

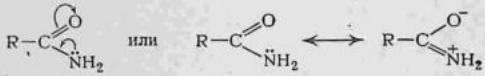


мезомерно выравнивается:



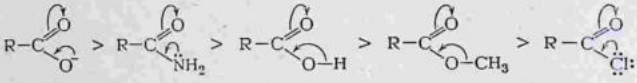
Поэтому захват амидином протона «энергетически выгоден».

Мезомерия проявляется и в менее симметрично построенных молекулах. Так, в амидах кислот мезомерией можно объяснить потерю основных свойств аминогруппой:



Здесь мезомерный эффект NH_2-группы определяется как $+M$-эффект, а карбонильной группы — как $-M$-эффект.

Свободная электронная пара, обусловливающая возможность захвата протона и образования аммониевой соли (в чем и состоят основные свойства аммиака и его органических производных), в амиде полузанята образованием второй связи внутри молекулы. Поэтому азот мало способен присоединять посторонний протон, и основные свойства амида подавлены. Можно выразить ту же мысль иначе: присоединение протона к азоту нарушит мезомерию, и значит оно должно быть связано не с выигрышем, а с потерей «резонансной энергии».

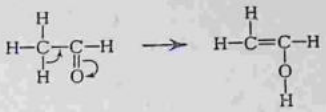


Во всех карбоновых кислотах и их производных в зависимости от степени выровненности их структур более или менее полно погашен положительный заряд на карбонильном углероде и вследствие этого сведена к минимуму свойственная альдегидам и кетонам способность к присоединению и замещению по карбонильному кислороду. Оба обстоятельства делают карбоксил — комбинацию карбонила с гидроксилом — совершенно новой функциональной группой.

Мезомерный эффект можно назвать *статическим эффектом сопряжения*, ибо он свойствен и покоящейся молекуле *, вне реакции. Однако в реакции смещение пар электронов, выражаемое такими же изогнутыми стрелками (английская символика), может зайти и дальше, до полного перемещения пары из октета одного атома в октет другого. Такой эффект может быть назван *динамическим эффектом сопряжения*. Обычно его называют *электромерным эффектом* или, чаще, *таутомерным эффектом* (T-эффект), поскольку частным случаем его проявления являются перемещения электронов при таутомерии. Если пара электронов удаляется из октета интересующего нас атома, эффект обозначается как $-T$-эффект, если же пара передается интересующему нас атому — тогда это $+T$-эффект.

* Иначе говоря, молекуле в основном невозбужденном состоянии. Более подробно сопряжение будет рассмотрено на стр. 292.

Енолизация ацетальдегида — пример $-T$-эффекта карбонильной группы:

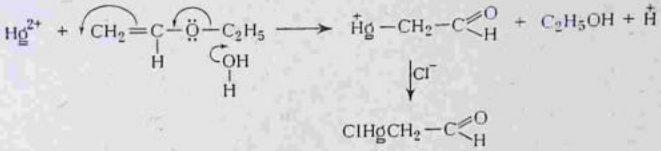


Здесь пара электронов двойной связи карбонильной группы отошла к кислороду и стала связующей парой с водородом, принадлежащим образовавшейся гидроксильной группе, а пара электронов, прежде привязывавшая водород в метиле, перешла в качестве пары электронов (π-пары) для образования двойной C=C-связи.

Примеры $-T$-эффекта встречались при рассмотрении кетонов и особенно β-дикетонов; вскоре мы встретимся с ними в нитросоединениях.

Более слабый, чем в альдегидах и кетонах, $-T$-эффект свойствен и карбоксильной группе кислот.

В качестве примера $+T$-эффекта можно привести гидролиз непредельных винловых простых эфиров, которые легко присоединяют соль ртути, образуя ион меркурацетальдегида и спирт:



Процесс зависит от сопряжения электронной свиты кислорода и двойной связи C=C и от легкости передвижения электронных пар по $+T$-эффекту в результате атаки метиленовой группы ионом ртути.

Таутомерный эффект ярко проявляется в реакциях непредельных соединений (см. раздел «Винилогия», стр. 333) и в ароматическом ряду.

ГАЛОИДЗАМЕЩЕННЫЕ КИСЛОТЫ

Вследствие только что разобранной «подавленности» положительного заряда углерода карбоксильной группы * влияние карбоксила на связанное с ним метиленовое звено цепи гораздо меньше, чем у кетонного или, особенно, альдегидного карбонила. Все же это влияние сказывается, и поэтому α-водородные атомы карбоновых кислот значительно более реакционноспособны (легче протонизируются), чем в углеводородах. Прямое хлорирование и бромирование карбоновых кислот происходит на свету с вступлением галоида в α-положение. Таким способом Дюма впервые получил моно-, ди- и трихлоруксусные кислоты.

В случае бромирования гораздо удобнее применять реакцию Гелля — Фольгарда — Зелинского. На кислоту действуют бромом в присутствии малого количества красного фосфора при умеренном нагревании. Образующийся пятибромистый фосфор превращает некоторое количество кислоты RCH_2COOH в бромангидрид RCH_2COBr, α-водороды которого

* Такие системы по предложению Робинсона называют нейтрализованными.

значительно более реакционноспособны и поэтому легче замещаются на бром. Бромированный бромангидрид RCHBrCOBr реагирует с избытком кислоты:

$$R{-}CHBr{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}Br + R{-}CH_2{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}OH \longrightarrow R{-}CHBr{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}OH + R{-}CH_2{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}Br$$

При этом наряду с галоидзамещенной кислотой образуются новые количества бромангидрида, вступающего в реакцию с бромом.

В промышленности простейшие галоидзамещенные кислоты получают иными путями (см. ниже).

Хлормуравьиная кислота $Cl{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}OH$ сама по себе не существует, но известны ее производные, например сложные эфиры. Они получаются действием фосгена на спирты:

$$CH_3OH + COCl_2 \longrightarrow Cl{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}OCH_3 + HCl$$

Поскольку фосген — хлорангидрид угольной кислоты, то, судя по реакции, полученный эфир скорее является производным угольной кислоты, чем муравьиной. Обычно его и называют метиловым эфиром хлоругольной кислоты, рассматривая его как полухлорангидрид — полуэфир угольной кислоты:

$$HO{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}OH \qquad Cl{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}Cl \qquad Cl{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}OCH_3$$

Мы также будем рассматривать производные хлормуравьиной кислоты как производные хлоругольной кислоты (см. стр. 366).

Наиболее обычный технический способ получения *монохлоруксусной кислоты* состоит в гидролизе трихлорэтилена (см. стр. 308):

$$ClCH{=}CCl_2 + 2H_2O \xrightarrow{H_2SO_4} ClCH_2{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}OH + 2HCl$$

Применяют и окисление этиленхлоргидрина:

$$ClCH_2{-}CH_2OH \xrightarrow{HNO_3} ClCH_2{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}OH$$

Трихлоруксусную кислоту получают, превращая спирт действием хлора в хлоральгидрат

$$CH_3{-}CH_2OH + 4Cl_2 + H_2O \longrightarrow CCl_3{-}\underset{\underset{H}{|}}{\overset{\overset{OH}{/}}{C}}\!\!\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown\end{matrix} + 5HCl$$

и окисляя последний в трихлоруксусную кислоту:

$$CCl_3{-}\underset{\underset{H}{|}}{\overset{\overset{OH}{/}}{C}}\!\!\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown\end{matrix} \xrightarrow{HNO_3} CCl_3{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}OH$$

По силе эта кислота не уступает многим минеральным кислотам.

β-Галоидзамещенные кислоты получают, присоединяя галоидоводород к α,β-непредельным кислотам, например к акриловой кислоте (см. стр. 325):

$$CH_2{=}CH{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}OH + HCl \longrightarrow ClCH_2{-}CH_2{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}OH$$

Галоидзамещенные кислоты с галоидом в ω-положении можно получать из продуктов теломеризационного присоединения четыреххлористого углерода к олефинам (Р. Х. Фрейдлина, см. ч. II, «Свободные радикалы»):

$$nCH_2{=}CH_2 + CCl_4 \longrightarrow Cl{-}(CH_2CH_2)_n{-}CCl_3$$

$$Cl{-}(CH_2CH_2)_n{-}CCl_3 + 2H_2O \xrightarrow{H_2SO_4} Cl{-}(CH_2CH_2)_n{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}OH + 3HCl$$

Все большее значение в препаративной органической химии приобретает *трифторуксусная кислота* как в высшей степени сильная карбоновая кислота. Ее можно получать окислением органических соединений, содержащих группу $-CF_3$, например окислением перфторпропилена $CF_3{-}CF{=}CF_2$. Однако обычный способ получения трифторуксусной кислоты — электролиз раствора уксусного ангидрида в безводном фтористом водороде (метод электрохимического фторирования)

$$CH_3{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\!\!>\!O \xrightarrow[\text{электролиз}]{+HF} 2CF_3{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}F$$
$$CH_3{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\!\!>$$

с последующим гидролизом полученного фторангидрида $CF_3{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}F$.

КОНСТАНТЫ ДИССОЦИАЦИИ ГАЛОИДЗАМЕЩЕННЫХ КИСЛОТ. ИНДУКТИВНЫЙ ЭФФЕКТ

По мере замещения в цепи карбоновой кислоты водородных атомов на галоидные константа диссоциации кислоты повышается. Особенно резкий эффект получается при замещении водородов в α-положении (табл. 22).

Таблица 22. **Константы диссоциации галоидзамещенных уксусных кислот в воде при 25° С**

Фторзамещенные кислоты	K_a	Хлорзамещенные кислоты	K_a	Бромзамещенная кислота	K_a
FCH_2COOH	$21 \cdot 10^{-3}$	$ClCH_2COOH$	$1{,}40 \cdot 10^{-3}$	$BrCH_2COOH$	$2{,}05 \cdot 10^{-3}$
$F_2CHCOOH$	$57 \cdot 10^{-2}$	$Cl_2CHCOOH$	$3{,}32 \cdot 10^{-2}$	—	—
F_3CCOOH	$5{,}9 \cdot 10^{-1}$	Cl_3CCOOH	$2{,}0 \cdot 10^{-1}$	—	—

Причина влияния галоида заключается в том, что α-углерод, связанный с галоидом, особенно с фтором, становится более положительно заряженным, чем в случае связи с водородом. Другими словами, электронные пары связи оттягиваются в сторону атомов галоида и обнажают положительный заряд на углероде. Тогда более положительный α-углеродный атом в свою очередь оттягивает к себе пару электронов, связывающую его с углеродом карбоксила. Этот углерод становится более положительным, чем обычный углерод карбоксила, и в большей степени концентрирует вокруг себя электронные пары, связывающие его с кислородом. Вследствие этого водород карбоксила (протон) оказывается менее прочно связанным с кислородом.

Подобная картина наблюдается не только при α-замещении, но и в случае более удаленного атома галоида:

		K_a (при 25° С)
Масляная кислота	$CH_3CH_2CH_2COOH$	$1{,}54 \cdot 10^{-5}$
α-Хлормасляная	$CH_3CH_2\underset{\displaystyle Cl}{\underset{\vert}{C}}HCOOH$	$1{,}39 \cdot 10^{-3}$
β-Хлормасляная	$CH_3\underset{\displaystyle Cl}{\underset{\vert}{C}}HCH_2COOH$	$8{,}9 \cdot 10^{-5}$
γ-Хлормасляная	$\underset{\displaystyle Cl}{\underset{\vert}{C}}H_2CH_2CH_2COOH$	$3{,}0 \cdot 10^{-5}$

Влияние галоида очень сильно затухает по мере удаления галоида вдоль по цепи углеродных атомов от карбоксила и уже при γ-замещении едва сказывается. Лишь в случае очень сильной электронооттягивающей группы этот эффект затухает медленнее.

Константы диссоциации K_a ряда предельных ω,ω,ω-трихлорзамещенных кислот в 50%-ном (по весу) метаноле имеют следующие величины (Р. Х. Фрейдлина, Л. И. Захаркин):

$CCl_3(CH_2)_4COOH$	$4{,}6 \cdot 10^{-6}$	$CCl_3(CH_2)_{10}COOH$ . . .	$9{,}55 \cdot 10^{-7}$
$CCl_3(CH_2)_6COOH$	$1{,}5 \cdot 10^{-6}$	$CCl_3(CH_2)_{12}COOH$	$8{,}95 \cdot 10^{-7}$
$CCl_3(CH_2)_8COOH$	$1{,}25 \cdot 10^{-6}$		

Естественно, что замещение на галоид будет не только усиливать кислотные свойства, но и ослаблять основные свойства соединений, причем эффект будет также затухать с удлинением цепи. Это видно из данных тех же авторов для серии ω,ω,ω-трихлоралкиламинов (в воде при 20° С):

	K_b		K_b
$CCl_3CH_2NH_2$	$2 \cdot 10^{-9}$	$CCl_3(CH_2)_3NH_2$	$6 \cdot 10^{-5}$
$CCl_3(CH_2)_2NH_2$	$3 \cdot 10^{-5}$	$CCl_3(CH_2)_4NH_2$	$9 \cdot 10^{-5}$

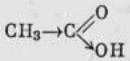
Такого рода эффект имеет общее значение в органической химии и называется *индуктивным* (или *индукционным*) эффектом (*I*-эффект). Он может иметь два противоположных направления.

Только что рассмотренное действие галоида — пример —*I*-эффекта. Его действие усиливает кислотные и ослабляет основные свойства ключевой группы атомов. Противоположное действие (+*I*-эффект) характерно для замещения водорода на метильные и вообще на алкильные группы.

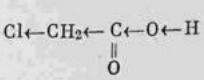
Его можно проследить на знакомом уже нам ослаблении кислотных свойств в гомологическом ряду муравьиной кислоты:

	K_a (при 25° С)	pK		K_a (при 18° С)	pK
$HCOOH$	$1{,}78 \cdot 10^{-4}$	3,75	$CH_3(CH_2)_3COOH$ . .	$1{,}51 \cdot 10^{-5}$	4,82
CH_3COOH . . .	$1{,}76 \cdot 10^{-5}$	4,75			
CH_3CH_2COOH .	$1{,}34 \cdot 10^{-5}$	4,87	$CH_3(CH_2)_4COOH$ . .	$1{,}43 \cdot 10^{-5}$	4,83
$CH_3(CH_2)_2COOH$	$1{,}54 \cdot 10^{-5}$ (при 20° С)	4,81	$(CH_3)_3CCOOH$ . . .	$9.4 \cdot 10^{-6}$	5,03

Графически индуктивный эффект выражают прямой стрелкой:

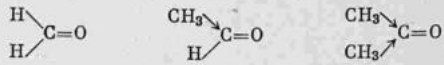


+I-эффект

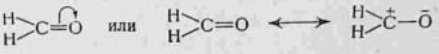


−I-эффект

Индуктивный эффект проявляется не только в изменении кислотных или основных свойств соединения при замещении, но и в изменении всевозможных проявлений реакционной способности. Мы уже встречались с этим эффектом на примере разной реакционной способности карбонильной группы в ряду оксосоединений:



В этом ряду формальдегид обладает наибольшей реакционной способностью, а ацетон наименьшей. Это связано с тем, что причиной реакционной способности карбонила служит разделение зарядов углерода и кислорода

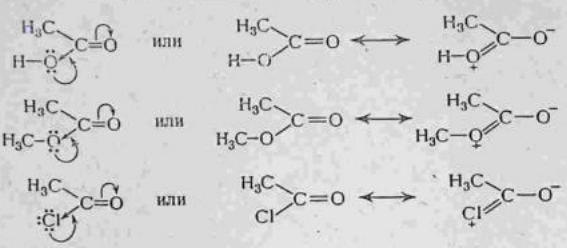


а реакционным центром оксогруппы является положительно заряженный углерод. Между тем замена водорода метилом и в еще большей степени введение двух метилов подавляет положительный заряд карбонильного углерода вследствие того, что к нему оттягиваются электронные пары связи.

—I-эффектом обладает, как мы видели, группа CCl_3 в целом (за счет —I-эффектов трех хлоров). Поэтому карбонил хлораля $CCl_3-C(=O)H$ более энергично реагирует в реакциях присоединения (и замещения), чем карбонильная группа ацетальдегида и его гомологов. Этим объясняется и присоединение воды к хлоралю с образованием хлоральгидрата.

Может вызвать недоумение, что введение в соединения на место водорода альдегидной группы — гидроксила, алкоксила (тоже группы с —I-эффектом) или хлора не только не оказывает заметного —I-эффекта на карбонильный углерод, но явно действует в обратном направлении, подавляя реакционную способность карбонильной группы, которая в уксусной кислоте, ее сложных эфирах и хлорангидриде «мертвая» и не похожа не только на альдегидную, но и на кетонную. Причина та, что здесь мы

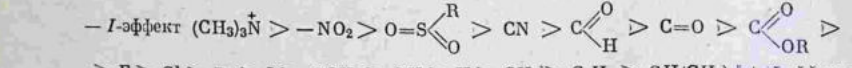
имеем дело с иным явлением — с уже знакомым нам мезомерным эффектом (см. стр. 185), выражаемым в разной символике следующим образом:



Явление это всегда ярче выражено, чем индуктивный эффект, и перекрывает его.

Итак, индуктивный эффект — влияние, передающееся по цепи насыщенных атомов и их ординарных связей и быстро затухающее. Мезомерный (или резонансный) эффект — передается по цепи сопряженных двойных связей, мало ослабевая.

Следует особенно подчеркнуть, что понятие о $+I$- и $-I$-эффекте возникает лишь при сравнении свойств незамещенного соединения со свойствами продуктов замещения, т. е. стандартом для сравнения служит водородный атом. Все остальные атомы и группы располагаются слева ($-I$-эффект) и справа ($+I$-эффект) от водородного атома примерно в таком порядке:



ДВУХОСНОВНЫЕ КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Названия и физические свойства кислот этого ряда с неразветвленной цепью приведены в табл. 23. Этот ряд кислот (поскольку каждый член его отличается от предыдущего на гомологическую разницу CH_2 и поскольку функции всех членов ряда тождественны) считают обычно гомологическим рядом. Однако, как легко заметить, каждый последующий член ряда не может быть построен из предыдущего привычной для нас (мысленной) операцией — заменой водородного атома в скелете на метильную группу.

Кроме первого члена ряда, все следующие двухосновные кислоты имеют бесконечные ряды гомологов, в обычном, более узком смысле этого слова, не помещенные в таблицу и получающиеся путем замены водорода в метиленовых группах скелета на метильную или гомологичные группы.

В двух правых столбцах таблицы помещены значения K_{a_1} и K_{a_2}, т. е. константы диссоциации первого и второго карбоксилов в разбавленных водных растворах. Из сравнения этих двух констант видно мощное индуктивное взаимное влияние двух карбоксильных групп, увеличивающее первую константу диссоциации (по сравнению с одноосновными кислотами). После того как первый ион водорода диссоциировал и обра-

Таблица 23. **Двухосновные предельные кислоты**

Формула	Название кислоты		
	тривиальное	женевское	по «карбоновой» системе
HOOC—COOH	Щавелевая	Этандикислота	—
HOOC—CH_2—COOH	Малоновая	Пропандикислота	Метандикарбоновая
HOOC—$(CH_2)_2$—COOH	Янтарная	Бутандикислота	1,2-Этандикарбоновая
HOOC—$(CH_2)_3$—COOH	Глутаровая	Пентандикислота	1,3-Пропандикарбоновая
HOOC—$(CH_2)_4$—COOH	Адипиновая	Гександикислота	1,4-Бутандикарбоновая
HOOC—$(CH_2)_5$—COOH	Пимелиновая	Гептандикислота	1,5-Пентандикарбоновая
HOOC—$(CH_2)_6$—COOH	Пробковая	Октандикислота	1,6-Гександикарбоновая
HOOC—$(CH_2)_7$—COOH	Азелаиновая	Нонандикислота	1,7-Гептандикарбоновая
HOOC—$(CH_2)_8$—COOH	Себациновая	Декандикислота	1,8-Октандикарбоновая

Формула	Температура плавления °С	Температура кипения °С	Растворимость в воде при 20° С г/100 г	Константа диссоциации в воде при 25° С	
				K_{a_1}	K_{a_2}
HOOC—COOH	189,0 (безв.)	150 (возг.)	9,5 (при 15° С)	$5{,}90 \cdot 10^{-2}$	$6{,}4 \cdot 10^{-5}$
HOOC—CH_2—COOH	135,6	Разлагается	73,5	$1{,}49 \cdot 10^{-3}$	$2{,}03 \cdot 10^{-6}$
HOOC—$(CH_2)_2$—COOH	185,0	235 (разл.)	6,8	$6{,}89 \cdot 10^{-5}$	$2{,}47 \cdot 10^{-6}$
HOOC—$(CH_2)_3$—COOH	97,5	304 (разл.)	64,0	$4{,}55 \cdot 10^{-5}$	$3{,}89 \cdot 10^{-6}$
HOOC—$(CH_2)_4$—COOH	153	265 (при 100 мм рт. ст.)	1,5 (при 15° С)	$3{,}71 \cdot 10^{-5}$	$3{,}87 \cdot 10^{-6}$
HOOC—$(CH_2)_5$—COOH	103,0	272 (при 100 мм рт. ст., возг.)	5,0	$3{,}09 \cdot 10^{-5}$	$3{,}77 \cdot 10^{-6}$
HOOC—$(CH_2)_6$—COOH	140,0	279 (при 100 мм рт. ст.)	0,14 (при 16° С)	$2{,}99 \cdot 10^{-5}$	$2{,}5 \cdot 10^{-6}$ (при 100° С)
HOOC—$(CH_2)_7$—COOH	106,5	226 (при 10 мм рт. ст.)	0,24	$2{,}88 \cdot 10^{-5}$	$2{,}8 \cdot 10^{-6}$
HOOC—$(CH_2)_8$—COOH	133,0	295 (при 100 мм рт. ст.)	0,10 (при 17° С)	$2{,}60 \cdot 10^{-5}$	$2{,}6 \cdot 10^{-6}$ (при 100° С)

зовалась заряженная анионная группа $-C\begin{matrix}O\\O^-\end{matrix}$, картина резко меняется и вторые константы диссоциации ниже, чем для монокарбоновых кислот. Это естественно, так как отрицательный заряд карбоксилат-аниона уже удерживает водород второго карбоксила от диссоциации.

Температура плавления в гомологическом ряду двухосновных кислот (для неразветвленных структур) меняется альтернирующим образом, как

это видно из рис. 33. Кислоты с четным числом углеродных атомов плавятся при более высокой температуре, чем кислоты с нечетным числом (с удлинением углеродной цепи разница постепенно уменьшается). Принимая во внимание направление валентных связей, которые у предельного атома углерода находятся под углом 109° одна к другой, это объясняют обычно альтернированием расположения карбоксильных групп четных и нечетных членов гомологического ряда.

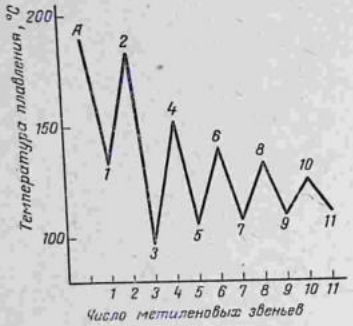


Рис. 33. Температуры плавления двухосновных предельных нормальных кислот:

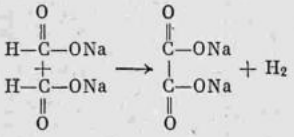
A — щавелевая; *1* — малоновая; *2* — янтарная; *3* — глутаровая; *4* — адипиновая; *5* — пимелиновая; *6* — пробковая; *7* — азелаиновая; *8* — себациновая; *9* — нонандикарбоновая-1,9 кислота; *10* — деканди карбоновая-1,10 кислота; *11* — брассиловая кислота.

При этом следует учитывать разные (геометрические) условия образования водородных связей двух карбоксильных групп четных и нечетных членов ряда (стр. 165).

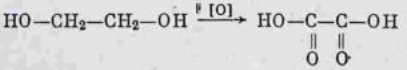
С увеличением молекулярного веса альтернирует и растворимость кислот в воде.

Способы получения

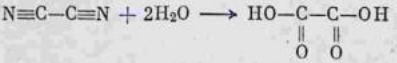
Щавелевую кислоту, занимающую как первый член ряда исключительное положение, получают окислением многих органических веществ. Так, при окислении сахара азотной кислотой образуется, в частности, и щавелевая кислота. До сравнительно недавнего времени щавелевую кислоту в производственном масштабе получали из древесины окислительным сплавлением со щелочью. В настоящее время в промышленности ее получают, нагревая муравьинокислый натрий:



Очевидно, что окисление этиленгликоля как первичного спирта также приведет к щавелевой кислоте:



Интересно отметить первый синтетический путь получения щавелевой кислоты гидролизом ее нитрила — дициана (Велер, 1824 г.):



Малоновую кислоту всегда получают через ее мононитрил — циануксусную кислоту:

$$ClCH_2{-}COONa + NaCN \longrightarrow N{\equiv}C{-}CH_2{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}ONa \xrightarrow{H_2O(H^+)}$$

$$\longrightarrow HO{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}CH_2{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}OH + NH_3$$

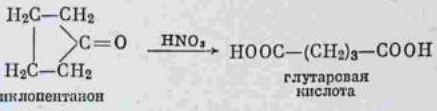
Синтез *янтарной кислоты* может быть осуществлен через ее динитрил:

$$ClCH_2{-}CH_2Cl + 2NaCN \longrightarrow N{\equiv}C{-}CH_2{-}CH_2{-}C{\equiv}N \xrightarrow{H_2O(H^+)}$$

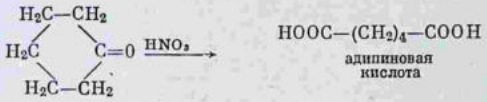
$$\longrightarrow HOOC{-}CH_2{-}CH_2{-}COOH + 2NH_3$$

Янтарная кислота может быть получена также гидрированием малеиновой кислоты (стр. 335) или синтезом Конрада через натриймалоновый эфир (стр. 200).

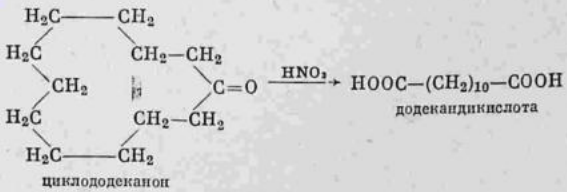
Наиболее обычным способом синтеза высших двухосновных кислот является окисление циклических кетонов:



циклопентанон — глутаровая кислота



циклогексанон — адипиновая кислота



циклододеканон — додекандикислота

Высшие дикарбоновые кислоты можно также получать из тетрахлоралканов $Cl{-}(CH_2)_2{-}CCl_3$ (А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, Л. И. Захаркин) следующими двумя путями:

четные члены ряда

$$Cl{-}(CH_2CH_2)_n{-}CCl_3 \xrightarrow{NaCN} N{\equiv}C{-}(CH_2CH_2)_n{-}CCl_3 \xrightarrow{H_2O(H_2SO_4)}$$

$$\longrightarrow HOOC{-}(CH_2CH_2)_n{-}COOH$$

нечетные члены ряда

$$Cl{-}(CH_2CH_2)_n{-}CCl_3 \xrightarrow{H_2O(H_2SO_4)} Cl{-}(CH_2CH_2)_n{-}COOH \xrightarrow{NaOH}$$

$$\longrightarrow HO{-}(CH_2CH_2)_n{-}COONa \xrightarrow{[O]} HOOC{-}CH_2{-}(CH_2CH_2)_{n-1}{-}COOH$$

Требуемые тетрахлоралканы синтезируют из этилена и четыреххлористого углерода по реакции теломеризации (см. ч. II, «Свободные радикалы»).

Кислоты с четным числом углеродных атомов могут быть получены по реакции Кольбе (стр. 169) электролизом солей кислых эфиров низших двухосновных кислот:

$$2C_2H_5{-}O{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}(CH_2)_n{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}O^- \xrightarrow{-2e} 2C_2H_5{-}O{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}(CH_2)_n{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}O\cdot \longrightarrow$$

$$\longrightarrow 2CO_2 + C_2H_5{-}O{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}(CH_2)_{2n}{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}OC_2H_5$$

Особенности химического поведения двухосновных кислот

Естественно, что все изложенное в отношении свойств карбоксильной функции (стр. 164), применимо также к двухосновным кислотам. Здесь будут рассмотрены только специфические особенности поведения двухосновных кислот разного типа.

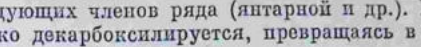
Особняком стоит первый член ряда — *щавелевая кислота*. Это одна из самых сильных карбоновых кислот, далеко превосходящая по силе свои гомологи. Она кристаллизуется с двумя молекулами воды (т. пл. гидрата 101,5° С), которые можно отщепить, отгоняя воду, например, с парами CCl_4, и получить таким образом безводную щавелевую кислоту.

В отличие от своих гомологов щавелевая кислота легко окисляется сильными окислителями, например $KMnO_4$ в кислой среде, давая CO_2 и воду. При нагревании с серной кислотой она разлагается с выделением CO, CO_2 и H_2O.

Щавелевая кислота не образует ангидрида. Она дает два ряда производных за счет одной или обеих карбоксильных групп. Например:

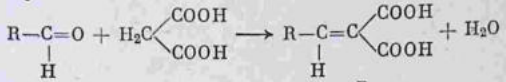
Хлорангидрид	$Cl{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}Cl$	
	хлористый оксалил	
Сложные эфиры	$RO{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}OR$	$RO{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}OH$
	полный	кислый
Амиды	$H_2N{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}NH_2$	$H_2N{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}OH$
	оксамид	оксаминовая кислота
Нитрилы	$N{\equiv}C{-}C{\equiv}N$	$N{\equiv}C{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}OH$
	дицнан	цианмуравьиная кислота

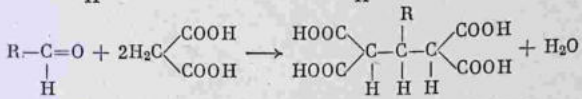
Малоновая кислота также обладает особенностями, резко отличающими ее от следующих членов ряда (янтарной и др.). При плавлении (135° С) она гладко декарбоксилируется, превращаясь в уксусную кислоту:



Это свойство сохраняют и все непосредственные гомологи малоновой кислоты, т. е. алкилмалоновые кислоты.

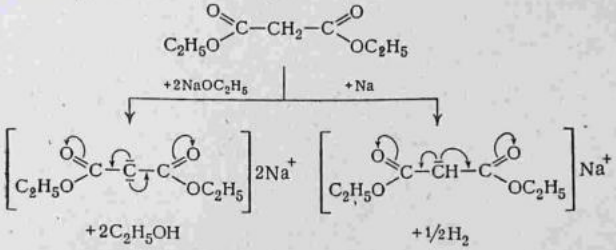
Водороды метиленового звена в малоновой кислоте, находясь в α-положении по отношению к двум карбоксилам, обладают гораздо более высокой подвижностью (протонизируемостью), чем в одноосновных кислотах. В частности, малоновая кислота особенно легко вступает в реакции конденсации с альдегидами (основной катализатор). В зависимости от условий и соотношения реагентов с молекулой альдегида реагируют одна или две молекулы кислоты:





Малоновая кислота легко галоидируется в α-положение.

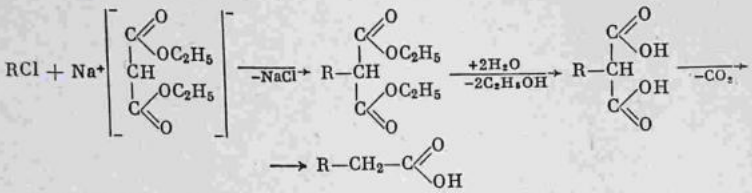
Подвижность водородов α-метиленового звена особенно удобно наблюдать в эфирах малоновой кислоты, в которых отсутствуют темнящие картину наиболее подвижные кислотные водороды карбоксильных групп. При действии на этиловый эфир малоновой кислоты (называемый обычно просто малоновым эфиром) металлического натрия или алкоголята натрия один, а при избытке натрия и оба метиленовых водорода замещаются на натрий, и образуется натриймалоновый эфир (или соответственно динатриймалоновый), находящий широкое применение в синтезе:



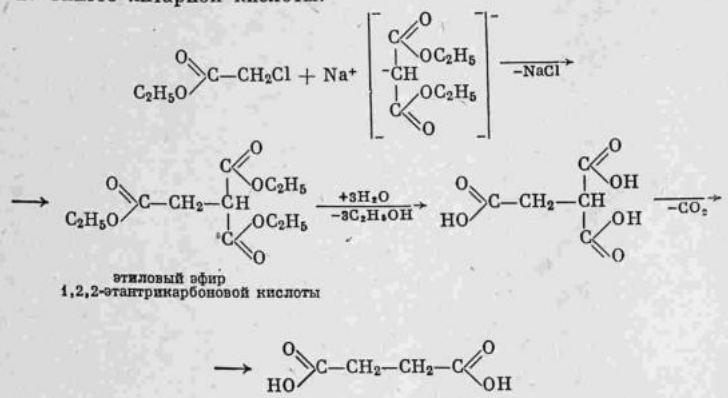
При действии на натриймалоновый эфир галоидных алкилов или других галоидпроизводных с достаточно подвижным галоидом происходит отщепление галоида в виде натриевой соли и замещение натрия в метиленовой группе на алкил или другой радикал, ранее связанный с галоидом. Так можно получать гомологи и разнообразные иные замещенные малоновые эфиры, а после их гидролиза — кислоты (синтез Конрада). Декарбоксилированием можно удалить один из «малоновых» карбоксилов

и прийти к гомологам или другим замещенным уксусной кислоты. Таким образом, синтез Конрада представляет собой важный и гибкий метод синтеза одноосновных и многоосновных кислот. Ниже приведены примеры синтеза Конрада:

1. Синтез гомологов уксусной кислоты:

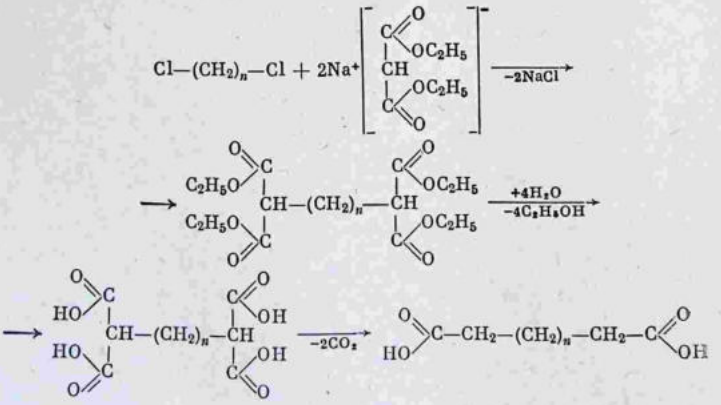


2. Синтез янтарной кислоты:



этиловый эфир
1,2,2-этантрикарбоновой кислоты

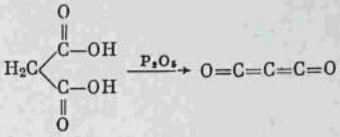
3. Синтез глутаровой и других двухосновных кислот:



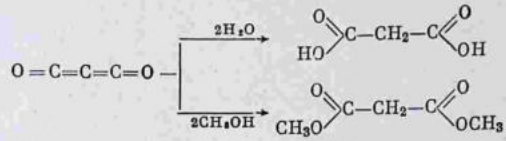
В разделе об алициклах (стр. 538) описано применение натриймалонового эфира для синтеза алициклических карбоновых кислот.

Из приведенных ранее реакций конденсации малоновой кислоты с альдегидами очевидно, что и этот путь может быть использован для синтеза одноосновных непредельных и двухосновных предельных кислот.

Из других свойств малоновой кислоты отметим ее поведение при обезвоживании фосфорным ангидридом, в результате которого получается *недокись углерода*:

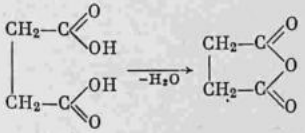


В этой реакции также сказывается подвижность α-водородных атомов. Недокись углерода относится к классу кетенов и ведет себя подобно своеобразному ангидриду малоновой кислоты:

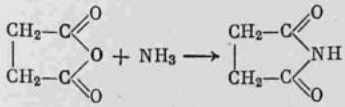


Обычного ангидрида малоновая кислота не образует.

Янтарная кислота отличается от предыдущих членов ряда образованием циклических функциональных производных, а именно ангидридов и имидов. При длительном нагревании или, лучше, при обезвоживании уксусным ангидридом янтарная кислота дает янтарный ангидрид



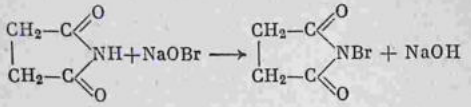
обладающий обычными свойствами ангидридов кислот. Так, при взаимодействии с аммиаком получается имид (*сукцинимид*):



Амид янтарной кислоты также существует и образуется при действии аммиака на ее хлорангидрид или сложный эфир.

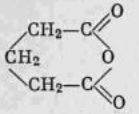
В сукцинимиде основные свойства еще более подавлены, чем в амидах. Напротив, водород его иминогруппы легко протонизируется. Так, при действии алкоголятов щелочных металлов водород иминогруппы замещается на металл и получается калий- или натрийсукцинимид.

За последнее время приобрел большое значение как бромирующий агент *N-бромсукцинимид*, получаемый из сукцинимида действием NaOBr:



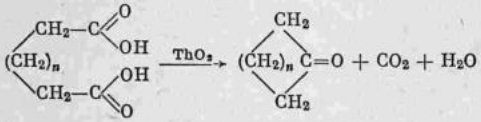
С его помощью можно замещать на бром метиленовый водород в α-положении к олефиновой связи (стр. 273).

Глутаровая кислота также образует циклический ангидрид



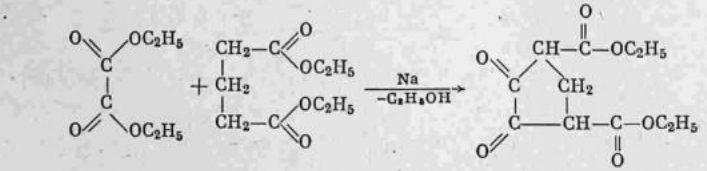
Высшие двухосновные кислоты не имеют такого рода циклических функциональных производных. Они дают два ряда функциональных производных, подобных соответствующим производным монокарбоновых кислот.

Двухосновные кислоты могут быть превращены в пяти- и шестичленные алициклические соединения непосредственно путем каталитической реакции над окисью тория или марганца

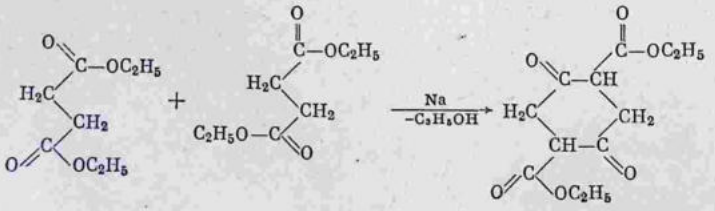


(n=2 или 3)

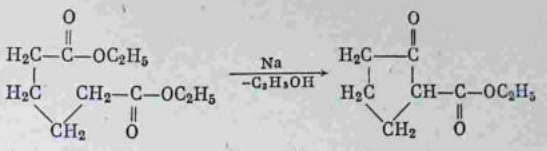
или в виде эфиров под действием натрия в результате сложноэфирной конденсации (стр. 543), ведущей к образованию эфиров кетонокислот с пяти- и шестичленными циклами (реакция Дикмана):



(1)



(2)



(3)

Таким образом, двухосновные алифатические кислоты — важные исходные вещества для синтеза алициклических соединений.

Применение двухосновных кислот

Щавелевая кислота применяется в текстильной промышленности как относительно сильная органическая кислота. Некоторые из высших двухосновных кислот, особенно себациновая, находят применение в виде их бутиловых и особенно октиловых сложных эфиров как пластификаторы в производстве пластических масс и как высококачественные смазки. На основе адипиновой кислоты получают полимер найлон, из которого делают волокно.

ОРГАНИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА

Перекись водорода — вещество, электролитически мало диссоциированное ($K_a = 1{,}55 \cdot 10^{-12}$), хотя и более диссоциированное, чем вода. При алкилировании или ацилировании перекись водорода (или перекись натрия) образует моно- и диалкильные (соответственно моно- и диацильные) производные, синтез которых рассмотрен на примере более прочных *трет*-бутильных и ацетильных производных:

$$2(CH_3)_3CCl + Na_2O_2 \longrightarrow \underset{\text{перекись } трет\text{-бутила}}{(CH_3)_3C{-}O{-}O{-}C(CH_3)_3} + 2NaCl$$

$$(CH_3)_3COH + H_2O_2 \xrightarrow{H^+} \underset{\substack{\text{гидроперекись}\\ трет\text{-бутила}}}{(CH_3)_3C{-}OOH} + H_2O$$

$$2CH_3{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}Cl + Na_2O_2 \longrightarrow \underset{\text{перекись ацетила}}{CH_3{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}O{-}O{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}CH_3} + 2NaCl$$

$$2CH_3{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}Cl + H_2O_2 + NaOH \longrightarrow CH_3{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}OOH + NaCl + H_2O$$

или лучше

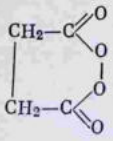
$$CH_3{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}O{-}O{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}CH_3 + NaOC_2H_5 \longrightarrow CH_3{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}OONa + CH_3{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}OC_2H_5$$

$$\downarrow H^+$$

$$CH_3{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}OOH$$

гидроперекись ацетила (надуксусная, или перуксусная кислота)

Таблица 24. **Гидроперекиси, перекиси и перэфиры**

Формула	Название	Температура плавления °С	Температура кипения °С	Плотность d_4^{20}
	Гидроперекиси алкилов			
$CH_3—OOH$	Гидроперекись метила	—	38—40 (при 65 *мм рт. ст.*)	0,996
$C_2H_5—OOH$	Гидроперекись этила	—		
$(CH_3)_3C—OOH$	Гидроперекись *трет*-бутила	—	5 (при 2 *мм рт. ст.*)	0,896
	Перекиси алкилов			
$CH_3—OO—CH_3$	Перекись метила	—	13,5 (при 740 *мм рт. ст.*)	0,80—0,85
$C_2H_5—OO—C_2H_5$	Перекись этила	—	65	0,827 $\left(d_4^{11}\right)$
$(CH_3)_3C—OO—C(CH_3)_3$	Перекись *трет*-бутила	—	70 (при 197 *мм рт. ст.*)	0,794
	Гидроперекиси ацилов			
$H—C(=O)—OOH$	Гидроперекись формила, или перамуравьиная кислота	80 (взрывает)	—	—
$CH_3—C(=O)—OOH$	Гидроперекись ацетила, или перуксусная кислота	—	25 (при 12 *мм рт. ст.*)	1,226
	Перекиси ацилов			
$CH_3—C(=O)—OO—C(=O)—CH_3$	Перекись ацетила	26—27	63 (при 21 *мм рт. ст.*)	—
	Перекись сукцинила	100 (взрывает)	—	—

Продолжение табл. 24

Формула	Название	Температура плавления °С	Температура кипения °С	Плотность d_4^{25}
	Сложные эфиры перкислот (перэфиры)			
$(CH_3)_3COO-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-C_{18}H_{37}$	*трет*-Бутилперстеарат	14—16,5	186 (при 3 *мм рт. ст.*)	—
$(CH_3)_3COO-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2$ $(CH_3)_3COO-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2$	Ди-*трет*-бутилперсукцинат	53—54	—	—
$(CH_3)_3COO-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-C_6H_5$	*трет*-Бутилпербензоат	—	75—77 (при 2 *мм рт. ст.*)	1,043
$(CH_3)_3COO-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OC_2H_5$	*трет*-Бутилэтилперкарбонат	52—55 (при 1 *мм рт. ст.*)	—	0,966

Гидроперекиси ацилов обладают слабыми кислотными свойствами и образуют соли и эфиры (перэфиры), которые можно также рассматривать как смешанные алкил-ацильные перекиси.

$$R-OOH + R'-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-Cl \xrightarrow{NaOH} R-O-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R' \longleftarrow R'-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OONa + RCl$$

Существуют и смешанные алкил-алкильные и ацил-ацильные перекиси, путь синтеза которых ясен из предыдущего.

Физические свойства простейших перекисей приведены в табл. 24.

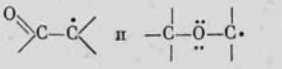
Гидроперекиси алкилов образуются также при взаимодействии свободных алкильных радикалов со свободным кислородом, который сам представляет собой бирадикал $\cdot O-O\cdot$ (находится в «триплетном состоянии», см. ч. II, «Свободные радикалы»):

$$R\cdot + \cdot O-O\cdot \longrightarrow R-O-O\cdot$$

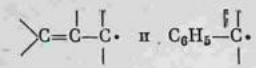
$$R-O-O\cdot + RH \longrightarrow R-O-O-H + R\cdot$$

и т. д.

Однако продолжение цепи возможно только в том случае, если радикал $R\cdot$ стабилизован (имеет пониженную энергию) вследствие рассредоточения неспаренного электрона. Это возможно, когда к углеродному атому, несущему неспаренный электрон, примыкает атом, имеющий двойную связь, или атом, несущий свободную пару электронов. В уже изученных нами классах соединений это группировки

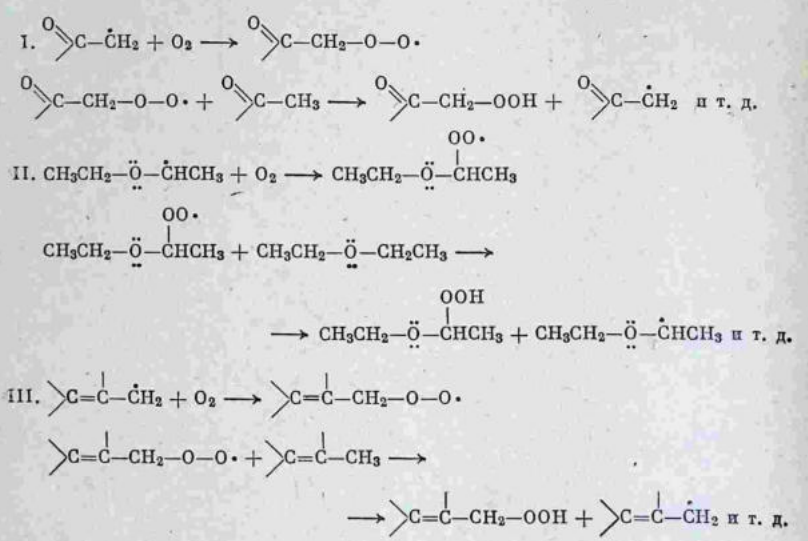


которые уже встречались нам в оксосоединениях и простых эфирах. В структурах, которые нам еще предстоит изучить, это группировки



Предельные углеводороды испытывают окисление этого типа только при высокой «предпламенной» температуре.

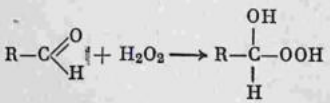
Цепные реакции окисления стабилизованного радикала свободным кислородом развиваются по схемам:



В результате такого окисления на воздухе, впрочем очень медленного, постоявший на воздухе этиловый эфир, содержащий часто гидроперекись указанного строения, представляет поэтому опасность при перегонке; после отгонки большей части эфира остается взрывчатая гидроперекись. Перед перегонкой эфир должен быть освобожден промыванием водой от перекиси, если она присутствует (проба с KI или с Fe^{2+}).

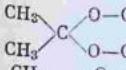
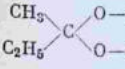
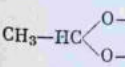
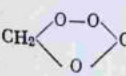
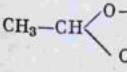
Альдегиды и кетоны при действии перекиси водорода в кислой среде дают перекисные соединения (табл. 25), в образовании которых участвует не α-водородный атом, а карбонильная группа.

Первой стадией реакции является присоединение перекиси водорода к карбонильной группе с образованием оксигидроперекиси:

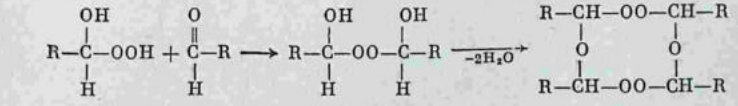


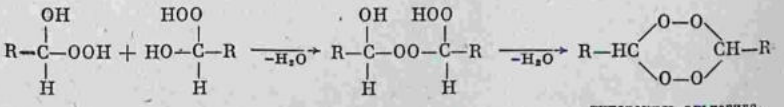
α-оксигидроперекись

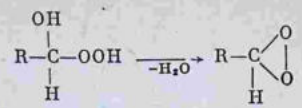
Таблица 25. **Перекиси альдегидов и кетонов**

Формула	Название	Температура плавления °С	Температура кипения °С	Плотность d_4^{20}
Перекиси альдегидов, или диоксиперекиси				
$HOCH_2-OO-CH_2OH$	Перекись формальдегида	51	—	—
$HOCH(CH_3)-OO-CH(CH_3)OH$	Перекись ацетальдегида	100	—	—
$HOCH(CCl_3)-OO-CH(CCl_3)OH$	Перекись хлораля	122	—	—
Перекиси альдегидов и кетонов, или диперекиси				
	Диперекись ацетона	70° С (возг.)	—	—
	Диперекись метилэтилкетона	100 (взрывает)	—	1,042 (при 15°С)
	Диперекись ацетальдегида	63 (взрывает)	—	—
Озониды				
	Озонид этилена	—	18 (при 16 мм рт. ст.)	1,265
	Озонид псевдобутилена	—	27 (при 60 мм рт. ст.)	1,027

Затем, в зависимости от условий и наличия в избытке того или другого исходного или промежуточного продукта, реакции могут протекать в такой последовательности:







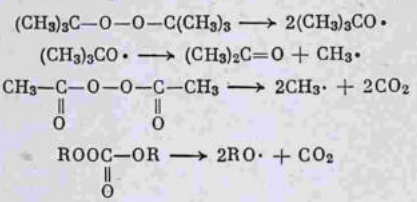
Особенно неустойчивы внутренние перекиси последнего типа.

Все приведенные типы структур существуют и для кетонов. Свойства перекисей, образуемых альдегидами и кетонами, приведены в табл. 25.

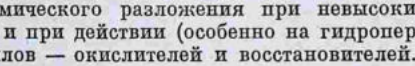
Перекиси алкилов (особенно более устойчивая перекись *трет*-бутила), перекиси ацилов — ацетила и бензоила, а также эфиры надугольной кислоты (перкарбонаты ROOC—OR) находят широкое применение как



инициаторы цепных реакций. Такое действие основано на гомолитическом разложении перекисей с образованием свободных радикалов:



Распад перекисей с образованием радикалов происходит не только в результате термического разложения при невысоких температурах (ниже 100° С), но и при действии (особенно на гидроперекиси) катионов переходных металлов — окислителей и восстановителей. Например:

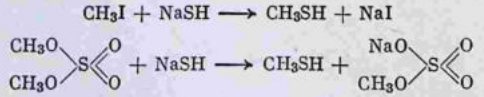


Таким образом, перекиси (при слабом нагревании) и гидроперекиси (в присутствии катионов металлов Cr, Mn, Fe, Co и др.) служат инициаторами цепных гомолитических реакций. Подробнее об этом см. ч. II, раздел «Свободные радикалы».

СОЕДИНЕНИЯ СЕРЫ

ТИОСПИРТЫ (МЕРКАПТАНЫ)

Сероводород — аналог воды. Алкилирование кислых солей сероводорода приводит к образованию сернистых аналогов спиртов RSH, называемых *тиоспиртами*, *меркаптанами* или *тиолами*:



Меркаптаны — отвратительно пахнущие вещества. Метилмеркаптан CH_3SH — газ, а начиная с этилмеркаптана C_2H_5SH, все они — жидкости

Таблица 26. **Тиоспирты, или меркаптаны**

Формула	Название	Температура плавления °С	Температура кипения °С	Плотность d_4^{20}	Показатель преломления n_D^{20}	Дипольный момент в бензоле при 20° С D
CH_3SH	Метилмеркаптан	—123,1	7,6	0,868	—	1,26
C_2H_5SH	Этилмеркаптан	—121	34,7	0,840	1,4305	1,38 (при 15° С)
$CH_3CH_2CH_2SH$	*н*-Пропилмеркаптан	—111,5	68	0,836 (d_4^{25})	—	1,33
$(CH_3)_2CHSH$	Изопропилмеркаптан	—130,7	60	0,805 (d_4^{25})	—	—
$CH_3(CH_2)_3SH$	*н*-Бутилмеркаптан	—115,9	98	0,858 (d_4^{0})	—	1,32
$(CH_3)_2CHCH_2SH$	Изобутилмеркаптан	—79	88	0,836	1,4386	—
$CH_3(CH_2)_4SH$	*н*-Амилмеркаптан	—75,7	126	0,857	1,4437	1,50 (при 25° С)
$(CH_3)_2CH(CH_2)_2SH$	Изоамилмеркаптан	—	119	0,835	1,4412	—

(табл. 26). В отличие от воды и спиртов меркаптаны, подобно сероводороду, неассоциированы и поэтому кипят много ниже, чем соответствующие спирты:

	Т. кип. °С		Т. кип., °С
CH_3OH . . .	65	CH_3SH	7,6
C_2H_5OH . . .	76,4	C_2H_5SH . . .	34,7

По женевской номенклатуре окончание названий этого класса веществ («тиол») присоединяется к названию углеводорода: метантиол CH_3SH, этантиол C_2H_5SH, пропантиол-2 $CH_3—CH(SH)—CH_3$.

Меркаптаны обладают слабокислыми свойствами и при действии на них щелочью получаются соли — *меркаптиды*:

$$RSH + NaOH \longrightarrow RSNa + H_2O$$

Однако меркаптаны еще более слабые кислоты, чем сероводород (+*I*-эффект алкильной группы): pK_a этилмеркаптана в воде 10,9, сероводорода 7,02. С тяжелыми металлами, образующими нерастворимые сульфиды, меркаптаны также дают осадки нерастворимых меркаптидов. Такими являются, в частности, нерастворимые бесцветные (в противоположность окрашенному сульфиду ртути) меркаптиды ртути $(RS)_2Hg$. В отличие от спиртов меркаптаны легко окисляются. Их можно количественно оттитровать иодом; при этом получаются дисульфиды

$$2RSH + I_2 \longrightarrow R—S—S—R + 2HI$$

образующиеся также при постепенном окислении меркаптанов кислородом воздуха. Дисульфиды легко восстанавливаются, вновь превращаясь в меркаптаны.

ТИОЭФИРЫ (ДИАЛКИЛСУЛЬФИДЫ)

Алкилирование нейтральной соли сероводорода или меркаптида щелочного металла приводит к образованию сернистых аналогов простых эфиров — *тиоэфиров*, или *диалкилсульфидов* (табл. 27):

$$2CH_3I + Na_2S \longrightarrow (CH_3)_2S + 2NaI \quad (1)$$

$$RI + RSNa \longrightarrow RSR + Na_2S \quad (2)$$

Существуют и смешанные тиоэфиры R—S—R′, получаемые по реакции (2) при применении реагентов с разными радикалами.

Тиоэфиры, так же как их кислородные аналоги, неассоциированы и кипят выше, чем простые эфиры:

	Т. кип., °С		Т. кип., °С
$(CH_3)_2O$ . . .	—23,6	$(CH_3)_2S$	38
$(C_2H_5)_2O$ . . .	35	$(C_2H_5)_2S$ . . .	92

Диалкилсульфиды не реагируют с кислотами — они практически не имеют основных (протофильных) свойств. Интересно, однако, что они образуют очень прочные комплексные соединения с рядом металлических солей, например $R_2S \cdot HgCl_2$, $R_2S \cdot AuCl_3$. Нуклеофильные свойства диалкилсульфидов проявляются и в их реакциях с галоидными алкилами, с которыми они образуют (особенно легко с иодистым метилом) *сульфониевые* соли:

$$R_2S + RI \longrightarrow R_3S^+ I^-$$

Катион R_3S^+ включает трехковалентную положительно заряженную (формально четырехвалентную) серу. Эти давно известные третичные

Таблица 27. **Тиоэфиры, или диалкилсульфиды (нормального строения)**

Формула	Название	Температура плавления °С	Температура кипения °С	Плотность d_4^{20}	Показатель преломления n_D^{20}	Дипольный момент в бензоле при 20° С D
$(CH_3)_2S$	Диметилсульфид	—83,2	38,0	0,846 $\left(d_4^{21}\right)$	—	1,40
$(C_2H_5)_2S$	Диэтилсульфид	—102,1	92,0	0,837	1,4423	1,58 (при 25° С)
$(C_3H_7)_2S$	Дипропилсульфид	—101,9	142,0	0,814 (при 17° С)	—	1,55
$(C_4H_9)_2S$	Дибутилсульфид	—79,7	182,0	0,852	—	1,57
$(C_5H_{11})_2S$	Диамилсульфид	—	105 (при 12 *мм рт. ст.*)	0,843	—	1,58 (при 25° С)
$C_7H_{15})_2S$	Дигептилсульфид	—	298,0	—	—	—

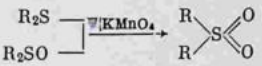
сульфониевые соли — аналоги описанных Меервейном (1937 г.) третичных оксониевых солей $R_3O^+ BF_4^-$ (стр. 127). Третичные оксониевые соли гораздо менее прочны, чем сульфониевые, и образуются лишь с анионами сильных комплексных кислот, но в то же время вторичные оксониевые соли $[R_2O^+H]X^-$ существуют, а их сульфониевых аналогов нет. Последний пример демонстрирует, что протофильность и нуклеофильность не всегда параллельны.

СУЛЬФООКИСИ И СУЛЬФОНЫ

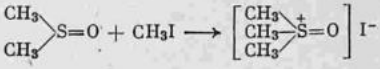
Диалкилсульфиды окисляются перекисью водорода в *сульфоокиси*, или *сульфоксиды*:

$$R_2S + H_2O_2 \longrightarrow R_2SO + H_2O$$

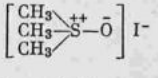
При более энергичном окислении (перманганатом или концентрированной азотной кислотой) диалкилсульфиды, а также сульфоокиси превращаются в *сульфоны*:



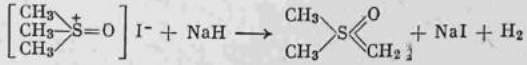
Как установлено в последнее время, сульфоокиси реагируют с иодистым метилом аналогично сульфидам — с образованием нового типаониевых соединений — *сульфоксониевых* солей (Р. Кун):



Связь S=O, как и всегда, близка к семиполярной, так что формулу сульфоксониевой соли можно написать и так:



С гидридом натрия NaH, действующим подобно сильной щелочи, эта соль реагирует с потерей HI и образованием соединения нового интересного типа:



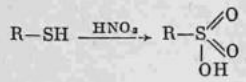
Это соединение представляет собой как бы сульфон, в котором один кислород заменен на CH_2.

Сульфоны — нейтральные, кристаллические, очень устойчивые вещества, крайне трудно восстанавливаемые.

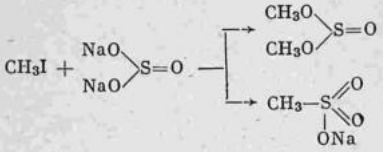
Диметилсульфоксид $(CH_3)_2S=O$ отличается очень высокой диэлектрической проницаемостью. В последнее время он широко применяется в научных исследованиях как растворитель, в котором диссоциируют обычно неионизирующие вещества, такие, как галоидные алкилы или вещества с протонизируемой связью H—C.

АЛКАНСУЛЬФОКИСЛОТЫ

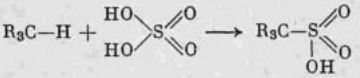
Энергичное окисление меркаптанов (и дисульфидов) приводит к образованию алкансульфокислот:



Их можно получить также алкилированием сульфита натрия, причем наряду с нормальной реакцией образования сложного эфира сернистой кислоты (алкилирование по кислороду) проходит реакция с переносом реакционного центра (см. стр. 425) — алкилирование по сере:



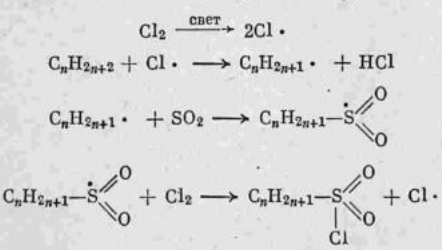
Углеводороды, содержащие третичный водород, при действии дымящей серной кислоты сульфируются до алкансульфокислот:



Реакция сульфирования углеводородов, имеющая громадное значение в ароматическом ряду, для получения жирных сульфокислот не используется практически.

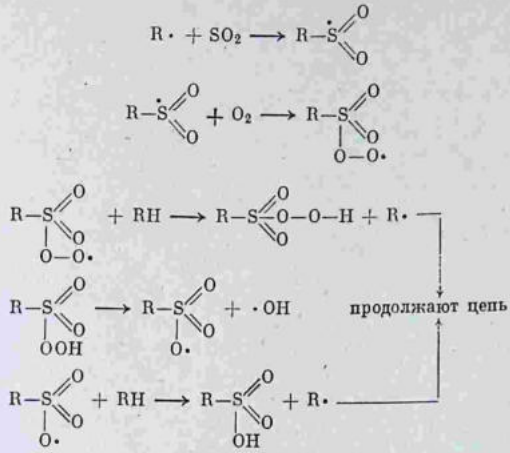
С 1936 г. в технику вошел, однако, иной путь получения сульфокислот: через их хлорангидриды — сульфохлориды RSO_2Cl.

Так, на высшие алканы действуют хлором и сернистым газом при инициировании реакции светом. Разыгрывается цепная реакция:

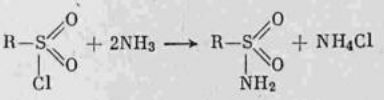


В этом процессе из каждого углеводорода получается смесь изомерных хлорангидридов, так как атомарный хлор вырывает атом водорода в любом звене углеводорода с равной вероятностью. Хлорангидриды сульфокислот превращают в натриевые соли, которые применяются как моющие и эмульгирующие средства, пригодные для употребления, в частности, в жесткой и соленой воде.

Аналогичный процесс можно вести и в присутствии кислорода, используя для инициирования цепной реакции какой-либо источник свободных радикалов, например добавляют перекиси, распадающиеся с образованием радикала R·:



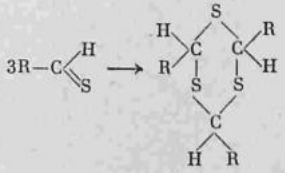
Алкансульфокислоты — сильные одноосновные кислоты, образующие растворимые в воде соли щелочноземельных металлов и умеренно растворимые натриевые соли. Со спиртами эти кислоты дают сложные эфиры, например RSO_2OCH_3. При действии PCl_5 идет обычная реакция замещения гидроксила сульфоксильной группы на галоид с образованием сульфохлоридов RSO_2Cl, которые гидролизуются водой в исходные кислоты медленнее, чем хлорангидриды карбоновых кислот. С аммиаком хлорангидриды образуют амиды сульфокислот (сульфамиды):



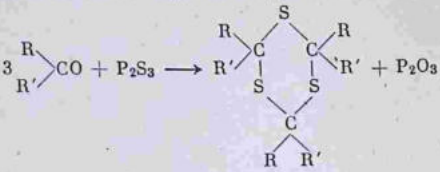
Амиды сульфокислот лишены основных свойств.

ТИОАЛЬДЕГИДЫ И ТИОКЕТОНЫ (ТИАЛИ И ТИОНЫ)

Тиоальдегиды быстро превращаются в циклические тримеры



которые получаются из оксосоединений действием на них P_2S_3:

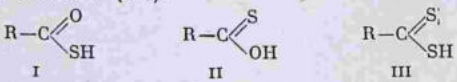


Мономерные тиокетоны (алкантионы) лучше всего получать действием сероводорода на кетали в присутствии небольшого количества хлористого цинка или в растворе ледяной уксусной кислоты.

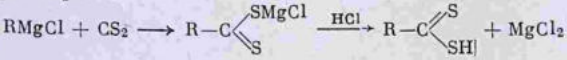
Мономерный *тиоацетон* $CH_3—CS—CH_3$ — красная, неописуемо противного запаха жидкость (т. кип. 80° С), которую можно хранить лишь в течение нескольких часов, так как она самопроизвольно полимеризуется. Тионы гидролизуются водой в кетоны; с гидразином, семикарбазидом и др. они реагируют по типу кетонов, но еще легче. При действии сероводорода в кислой среде на кетоны образуются в основном 1,1-дитиолы, например, из ацетона получается $CH_3—C(SH)_2—CH_3$. В отличие от двух гидроксилов две тиольные группы удерживаются у одного углерода, и дитиолы не склонны превращаться в тиокетоны.

ТИОКИСЛОТЫ

Известны тиоловые кислоты (I), изомерные им тионовые кислоты (II) и тионтиоловые кислоты (III):



Тионтиоловые кислоты можно получить, действуя сероуглеродом на реактив Гриньяра:



АЗОТИСТЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ АЛКАНОВ

НИТРОЗОСОЕДИНЕНИЯ

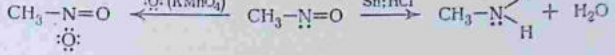
При окислении первичных аминов RNH_2 (стр. 222) раствором соли надуксусной кислоты $CH_3—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—O—ONa$ (стр. 203) в хлористом метилене

Эммонсу удалось (1957 г.) получить ряд жирных нитрозосоединений $R—N=O$ с первичными и вторичными углеводородными радикалами, а также ранее хорошо известные нитрозосоединения с третичным радикалом.

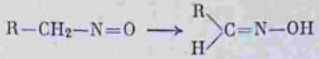
Другой путь получения этих соединений (Хараш) заключается во взаимодействии свободных радикалов с окисью азота или с эфиром азотистой кислоты. Разлагая перекись ацетила $CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}—O—O—\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_3$ во *втор-*

бутиловом эфире азотистой кислоты (стр. 117) и генерируя таким путем метильные радикалы, удается получить нитрозометан.

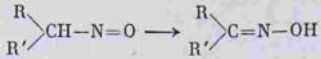
Строение нитрозосоединений следует из их окисления в нитросоединения и восстановления в первичные амины:



Нитрозосоединения с первичным и вторичным углеводородным радикалом неустойчивы и изомеризуются, особенно в водных растворах, в альдоксимы и кетоксимы:



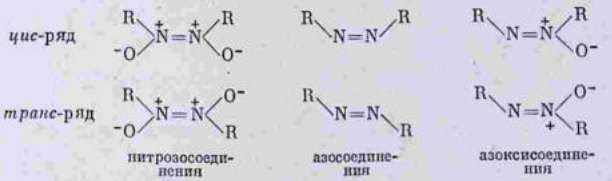
альдоксим



кетоксим

Следовательно, нитрозогруппа действует на α-водородный атом протонизирующим образом и в этом сходна с карбонилом и нитрогруппой. Нитрозосоединения окрашены в сине-зеленый цвет. Это поглощение света зависит от возбуждения одного из электронов свободной электронной пары азота (так называемый $n \rightarrow \pi^*$-переход, см. кн. 2). Сине-зеленые нитрозосоединения существуют, однако, лишь в жидком (в частности, в растворе) и в газообразном состояниях. При переходе в твердое состояние они димеризуются и при этом обесцвечиваются; в растворе снова наступает диссоциация, подчиняющаяся обычным законам равновесия.

Из многочисленных формул, предлагавшихся для димеров, следует остановиться на формуле, аналогичной формулам азо- и азоксисоединений (см. кн. 2, «Азоксибензол». Лучшим доводом в пользу такой структуры служит существование недавно открытой геометрической изомерии нитрозосоединений:



Такого рода геометрическая изомерия — существование двух разных веществ одной и той же структуры, но разной конфигурации — проявляется в соединениях, содержащих двойную связь азота (с азотом или углеродом), в непредельных соединениях с двойной углерод-углеродной связью (стр. 263). Для таких веществ возможны две разные конфигурации, как в приведенных примерах.

Стереоизомерные формы алифатических нитрозосоединений различаются, в частности, инфракрасными спектрами. Для *транс*-изомеров характерна единственная полоса поглощения в области 1171—1290 $см^{-1}$, для *цис*-изомеров — две полосы в областях 1323—1344 $см^{-1}$ и 1330—1420 $см^{-1}$.

Удивительна, однако, легкость диссоциации димеров, вряд ли имеющая аналогию среди сходных структур.

НИТРОСОЕДИНЕНИЯ

При алкилировании солей азотистой кислоты галоидными алкилами идут две конкурирующие реакции. Преобладание одной из них зависит не столько от условий, сколько от характера алкила и металла азотистокислой соли. По первому, нормальному направлению получается эфир азотистой кислоты, по второму, протекающему с переносом реакционного центра (см. стр. 425), образуется изомерное нитросоединение, в котором азот непосредственно связан с углеродом:

$$RCl + MO-N=O \begin{cases} \xrightarrow{I} R-O-NO \\ \xrightarrow{II} R-NO_2 \end{cases} + MCl$$

Доказательством разного порядка связи атомов в двух изомерах является результат восстановления. Эфиры азотистой кислоты при восстановлении образуют спирт и гидроксиламин, нитросоединения — амин:

$$R-ONO \xrightarrow{H_2} R-OH + \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\!\!>\!N-OH$$

$$R-NO_2 \xrightarrow{H_2} R-N\!<\!\begin{matrix} H \\ H \end{matrix} + 2H_2O$$

При взаимодействии натриевой соли монохлоруксусной кислоты с нитритом натрия реакция идет практически нацело по второму направлению, т. е. образуется нитросоединение:

$$ClCH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-ONa + NaNO_2 \longrightarrow O_2N-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-ONa + NaCl$$

Полученная натриевая соль нитроуксусной кислоты, вероятно, предварительно перегруппировавшись в аци-форму (см. ниже), далее декарбоксилируется, что упрощенно можно изобразить следующим образом:

$$O_2N-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OH \longrightarrow O_2N-CH_3 + CO_2$$

Этот процесс — обычный путь получения нитрометана в лаборатории (синтез Кольбе).

М. И. Коновалов открыл реакцию прямого нитрования углеводородов жирного ряда разбавленной азотной кислотой при температуре около 150° С. Этим путем легко замещаются на нитрогруппу третичные водороды

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C-H + HO-NO_2 \longrightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C-NO_2 + H_2O$$

труднее — вторичные и совсем не замещаются (в этих условиях) — первичные.

Приведенное уравнение, однако, лишь стехиометрический итог реакции.

А. В. Топчиев и А. Н. Титов, глубоко изучив реакцию нитрования в жирном ряду, установили ее гомолитический цепной характер. Она может осуществляться не только с участием азотной кислоты, но и с по-

мощью двуокиси азота. Двуокись азота, имеющая неспаренный электрон, инициирует реакционную цепь:

$$HNO_3 \xrightarrow{t^\circ} HO\cdot + \cdot NO_2$$

$$RH + \cdot OH \longrightarrow R\cdot + H_2O$$

$$R\cdot + \cdot NO_2 \longrightarrow R{-}NO_2$$

$$R\cdot + HNO_3 \longrightarrow R{-}NO_2 + \cdot OH$$

В технике в настоящее время используется несколько иной процесс, позволяющий получать нитросоединения даже из наиболее инертных углеводородов — метана и этана. Нитрование проводится примерно при 400° С концентрированной азотной кислотой, т. е. в присутствии окислов азота.

В этих же жестких условиях кроме нормальных реакций нитрования

$$CH_4 + HNO_3 \longrightarrow CH_3NO_2 + H_2O$$

$$CH_3{-}CH_3 + HNO_3 \longrightarrow CH_3CH_2NO_2 + H_2O$$

$$CH_3{-}CH_2{-}CH_3 + HNO_3 \longrightarrow \begin{cases} CH_3{-}CH(NO_2){-}CH_3 \\ CH_3{-}CH_2{-}CH_2NO_2 \end{cases}$$

проходят также реакции деструктивного нитрования (с крекингом цепей углеводородов), в результате чего также образуются низшие нитросоединения:

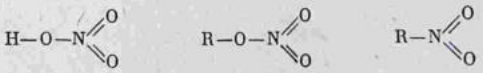
$$CH_3{-}CH_3 + 2HNO_3 \longrightarrow 2CH_3NO_2$$

$$CH_3{-}CH_2{-}CH_3 + 2HNO_3 \longrightarrow CH_3NO_2 + C_2H_5NO_2$$

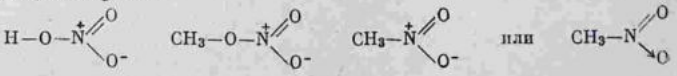
Нитрованием хлороформа и хлорированием нитрометана можно получить трихлорнитрометан — *хлорпикрин* Cl_3CNO_2. В технике это ядовитое слезоточивое вещество получают иначе (см. кн. 2). Хлорпикрин находит ограниченное применение как инсектицид в борьбе с амбарными вредителями.

Строение нитросоединений

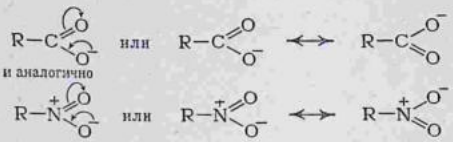
Долгое время химики пользовались формулами азотной кислоты, нитратов и нитросоединений с пятиковалентным азотом:



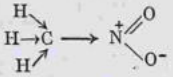
Такое изображение неверно в том отношении, что азот — элемент второго периода (Li—Ne) — может иметь вокруг себя не более восьми внешних электронов, а пять ковалентных связей соответствуют десяти электронам. Поэтому правильнее изображать формулы этих соединений следующим образом:



т. е. одну из связей азота с кислородом изображать как двойную, а другую как семиполярную (стр. 23). Однако на деле оба кислородных атома связаны с азотом одинаково, находятся от него на одинаковом расстоянии и оба несут по половинному заряду электрона. Это случай мезомерии (или сопряжения): происходит такое же выравнивание электронной плотности, как в карбоксилат-анионе (стр. 185):



Благодаря наличию полного положительного заряда на азоте и отрицательного на двух кислородах нитросоединения являются полярными растворителями. Наличие полного положительного заряда на ключевом атоме — причина того, что нитрогруппа



сильнейшая электроноакцепторная группа, обладающая —*I*-эффектом (стр. 191).

Однако дело не ограничивается только —*I*-эффектом, обязанным полному положительному заряду на азоте. Для нитрогруппы, так же как и для карбонильной группы, кроме —*I*-эффекта характерен действующий в том же направлении —*T*-эффект, причем —*T*-эффект очень ярко выражен и проявляется в таутомерии нитросоединений

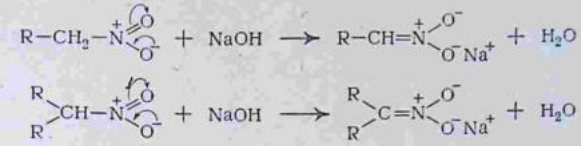


а также во всех реакциях конденсации за счет α-водородных атомов.

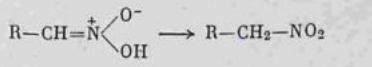
Свойства нитросоединений

Вследствие сильнейших электроноакцепторных свойств нитрогруппы метильная группа нитрометана и вообще α-метиленовое звено нитроалканов обладают еще легче протонизирующимися («подвижными») водородами чем альдегиды и кетоны. Это проявляется прежде всего в том, что первичные и вторичные нитросоединения, т. е. соединения с нитрогруппой при первичном или вторичном углероде ($R—CH_2—NO_2$ или $R_2CH—NO_2$), реагируют со щелочью, отдавая протон. При этом пара электронов, связывавшая углерод с ушедшим протоном, перемещается, осуществляя связь углерода с азотом. В результате заряд аниона сосредоточивается

на атоме кислорода и образуются соли так называемых *аци*-нитросоединений:



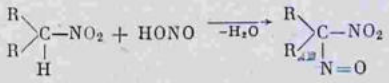
В некоторых случаях (см. нитротолуол, кн. 2) при подкислении таких солей образуется неустойчивая, изомерная нитросоединению свободная *аци*-форма, которая обычно мгновенно изомеризуется в исходное нитросоединение:



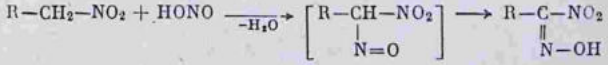
Если эта реакция обратима и прямую стрелку можно заменить знаком обратимости $\rightleftarrows$, имеется явление *таутомерии* (подробнее см. 413), которую называют нитро — *аци*-нитро-таутомерией. В отличие от очень слабо электролитически диссоциирующих нитросоединений их изомеры — *аци*-нитросоединения — довольно сильные кислоты. Поэтому равновесие всегда смещено в сторону малодиссоциированных истинных нитросоединений. Например, для нитрометана в воде при 20° С константа таутомерного равновесия $K_т = 10^{-17}$.

Отношение нитросоединений и солей *аци*-нитросоединений — пример того, что Ганч назвал отношением псевдокислоты (в данном случае нитросоединения) и ее соли. Псевдокислота — это практически нейтральное вещество, реагирующее со щелочью с образованием соли (и воды). Соль, однако, имеет иную структуру, соответствующую структуре изомерной кислоты (истинной кислоты), в данном случае *аци*-нитроформы.

Подвижность водородов первичных и вторичных нитросоединений сказывается и на их отношении к азотистой кислоте. Реакции эти протекают совершенно аналогично реакциям кетонов с азотистой кислотой (стр. 145). В случае вторичных нитросоединений их единственный подвижный α-водород замещается на нитрозогруппу и реакция нитрозирования завершается на образовании нитрозонитросоединения — *псевдонитрола*:



В случае первичного нитросоединения промежуточно образующееся нитрозонитросоединение вследствие сильно возросшей протонизации водорода изомеризуется (как и в случае кетонов) с перемещением α-водорода (протона) к нитрозогруппе, которая превращается при этом в оксимную группу. Получается слабая *алкилнитроловая кислота*:



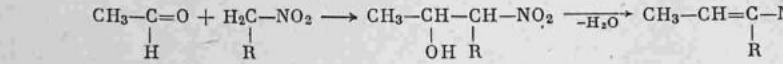
Понятно, что протон перемещается к нитрозо-, а не к нитрогруппе: реакция идет в сторону образования наименее диссоциированного вещества — наименее сильной *алкилнитроловой кислоты*.

Нитросоединения сходны с оксосоединениями и в их отношении к альдегидам.

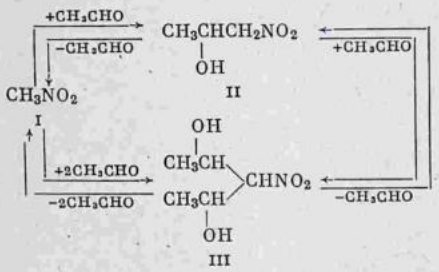
В слабощелочной среде нитросоединения вступают с альдегидами и кетонами (Анри) в реакции конденсации. Нитрометан конденсируется с формальдегидом по следующей схеме:

$$3HCHO + CH_3NO_2 \longrightarrow (HOCH_2)_3CNO_2$$

Эта реакция похожа на конденсацию ацетальдегида с формальдегидом *. Конденсации с другими оксосоединениями подобны альдольной и кротоновой и приводят к непредельным нитросоединениям:

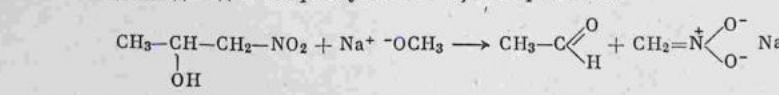


Эти конденсации — типичные примеры кислотно-основного катализа. По данным Урбаньского, отношения, имеющие место в случае конденсации альдольного типа, выражаются схемой:



(В более жестких условиях отщепляется вода и наступает «кротоновая» стадия конденсации).

В высшей степени интересна обратимость альдольной стадии. Так, действием метилата натрия можно разложить продукт конденсации II на ацетальдегид и натриевую соль *аци*-нитрометана:



Отщепление одной молекулы альдегида от соединения III происходит, как показывает схема, уже в слабощелочной среде (pH 7,5—8,5).

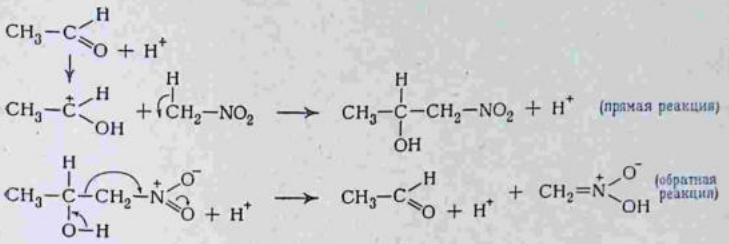
---

* Так же как синтезируемый из ацетальдегида пентаэритрит (стр. 113) продукт конденсации нитрометана с формальдегидом подвергают этерификации азотной кислотой для получения взрывчатого вещества:

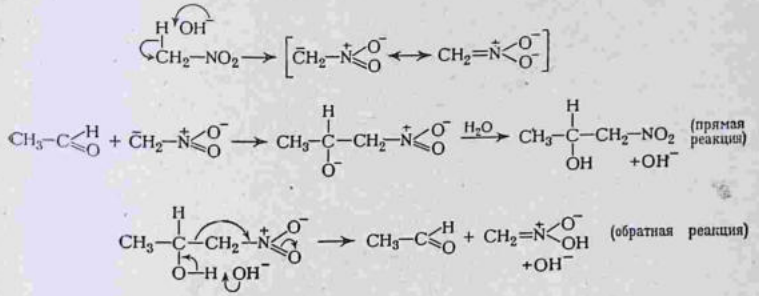
$$(HOCH_2)_3CNO_2 + 3HNO_3 \longrightarrow (O_2NOCH_2)_3CNO_2 + 3H_2O$$

Каталитическая роль кислоты (H^+) и основания (^-OH) в конденсации и обратной ей реакции объясняется приводимыми схемами.

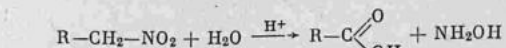
Действие кислоты:



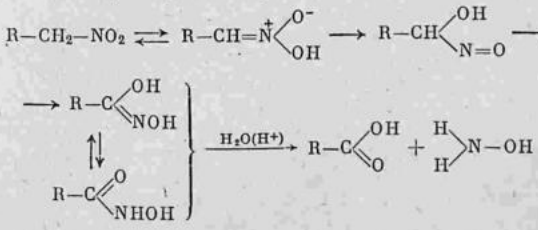
Действие основания:



Первичные нитросоединения под действием концентрированных кислот гидролизуются с образованием карбоновых кислот и гидроксиламина:

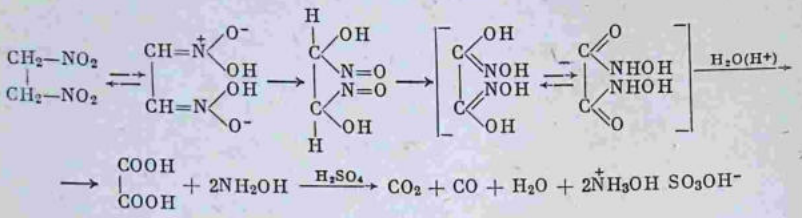


Эта реакция, открытая Бамбергером, проходит через стадию изомеризации *аци*-нитросоединения в *гидроксамовую кислоту*, которая затем претерпевает гидролиз в гидроксиламин и карбоновую кислоту:



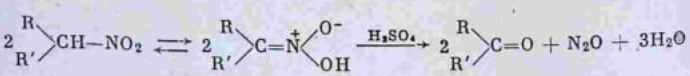
Реакция Бамбергера используется и для промышленного синтеза гидроксиламина. По Урбаньскому, для этой цели целесообразно применять 1,2-динитроэтан. На

динитроэтан, получаемый из этилена и NO_2 по Демьянову (стр. 268), действуют концентрированной серной кислотой при 100° С:



Таким путем получается чистый сульфат гидроксиламина.

Первичные и вторичные нитросоединения при нагревании в водном растворе с кислотами превращаются в оксосоединения (Неф):



Третичные нитросоединения не вступают в реакцию ни со щелочами, ни с азотистой кислотой, ни с альдегидами.

ПОЛИНИТРОСОЕДИНЕНИЯ

Из веществ, содержащих несколько нитрогрупп, упомянем тетранитрометан $C(NO_2)_4$, который получается при действии концентрированной азотной кислоты на ряд органических веществ, например на уксусный ангидрид $(CH_3CO)_2O$.

Тетранитрометан — бесцветная жидкость (т. кип. 126° С). С углеводородами и другими органическими веществами он образует чрезвычайно взрывчатые смеси. Тетранитрометан употребляется как нитрующее средство (Урбаньский), так как он легко отдает четвертую нитрогруппу, замещая ее на водород. Так образуется тринитрометан — *нитроформ* $CH(NO_2)_3$. Это — сильная кислота (три нитрогруппы оказывают огромный индуктивный и таутомерный эффект). Тетранитрометан образует с олефинами комплексы, окрашенные в желтый цвет (реакция И. И. Остромысленского на непредельную связь).

ПРЕДЕЛЬНЫЕ АМИНЫ

Продукты замещения атомов водорода в аммиаке на углеводородные радикалы называются аминами.

В противоположность спиртам, нитросоединениям и всем до сих пор рассмотренным функциям первичными аминами называются продукты замещения одного водорода аммиака RNH_2, независимо от того, является ли R первичным, вторичным или третичным радикалом. Формула вторичных аминов R_2NH, третичных — R_3N. Обычные названия аминов составляются по радикалам: CH_3NH_2 — метиламин, $(CH_3)_2NH$ — диметиламин, $(CH_3)_3N$ — три[illegible] и т. д. По женевской номенклатуре, как

всегда, исходят из наименования углеводорода с наиболее длинной цепью и вводят названия замещающих аминогрупп в виде префиксов: амино — для NH_2, метиламино — для $NHCH_3$, диметиламино — для $N(CH_3)_2$ и т. д. Положение заместителя (аминогруппы) отмечается номером углерода, у которого он находится, например $CH_3—CH_2—\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}—CH_3$ носит название 2-аминобутан. Если аминогруппа находится в боковой цепи, префикс амино (или алкиламино, диалкиламино) ставится перед названием радикала, образующего боковую цепь.

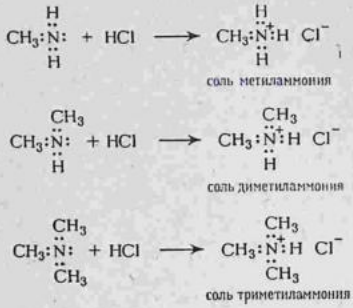
Простейшие амины — газы, превосходно растворимые в воде, обладающие сходным с аммиаком запахом, но с более сильным «рыбным» оттенком. Триметиламин имеет запах селедки. Физические свойства некоторых аминов приведены в табл. 28.

Таблица 28. Амины

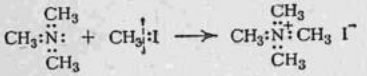
Формула	Название	Температура плавления °С	Температура кипения °С	Плотность d_4^{20}	Показатель преломления n_D	Дипольный момент в бензоле при 25° С D
CH_3NH_2	Метиламин	—92,5	—6,5	0,769 (d_4^{-70})	1,432 (при 17,5° С)	1,46
$(CH_3)_2NH$	Диметиламин	—96,0	7,4	0,680 (d_4^0)	1,350 (при 17,0° С)	1,17
$(CH_3)_3N$	Триметиламин	—124,0	3,5	0,662 (d_4^{-5})	—	0,86
$CH_3CH_2NH_2$	Этиламин	—80,6	16,6	0,706 (d_4^0)	—	1,28, 1,39
$(CH_3CH_2)_2NH$	Диэтиламин	—50,0	55,5	0,7056	1,3873 (при 18° С)	1,20
$(CH_3CH_2)_3N$	Триэтиламин	—114,8	89,5	0,723 (d_4^{25})	1,4003	0,90
$CH_3CH_2CH_2NH_2$	*н*-Пропиламин	—83,0	48,7	0,719	1,3900 (при 16,6° С)	1,33 (при 20° С)
$(CH_3CH_2CH_2)_2NH$	Ди-*н*-пропиламин	—39,6	110,7	0,7384	1,4045 (при 19,5° С)	1,07 (при 20° С)
$CH_3CH_2CH_2)_3N$	Три-*н*-пропиламин	—93,5	156,0	0,757	1,4176 (при 19,4° С)	0,74
$CH_3(CH_2)_3NH_2$	*н*-Бутиламин	—50,5	77,8	0,740	1,4010 (при 20° С)	1,40
$CH_3(CH_2)_4NH_2$	*н*-Амиламин	—55,0	104,0	0,761	—	1,55 (при 30° С)
$CH_3(CH_2)_5NH_2$	*н*-Гексиламин	—19,0	132,7	—	—	1,59 (при 30° С)

Алкиламины — основания, по силе близкие к аммиаку, обычно даже несколько более сильные (слабый $+I$-эффект алкильных групп!). Основные свойства аминов, как и аммиака, обусловлены наличием у атома азота свободной пары электронов, которая в результате

солеобразования связывается с ионом водорода кислоты и дает соли алкиламмония:



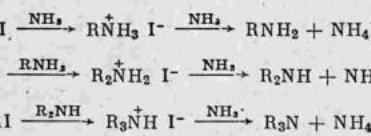
В третичных аминах свободная пара электронов атома азота может быть использована и для реакции с галоидным алкилом (ср. с сульфониевыми солями, стр. 210):



В результате получается четвертичная соль аммония. Конечно, существуют амины и аммониевые соли с разными радикалами.

Способы получения аминов

1. Главный путь — алкилирование аммиака (или аминов) галоидными алкилами (реакция Гофмана), диалкилсульфатами или солями третичных оксониев. Реакция проходит через стадию присоединения алкила к свободной паре электронов азота, после чего идет отщепление галоидоводорода избыточным аммиаком (или амином):



В этой реакции галоид подвергается нуклеофильному замещению азотом аммиака или аминов или, что тоже самое, азот подвергается электрофильной атаке алкилом.

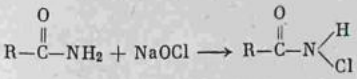
В зависимости от соотношения реагентов и условий реакции Гофмана получается смесь первичного, вторичного и третичного аминов и четвертичной аммониевой соли, с преобладанием низко- или высокоалкилированных продуктов.

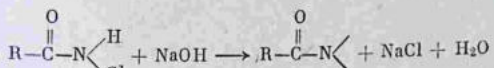
2. Впервые алифатические амины были открыты Вюрцем (1848 г.) в результате гидролиза эфиров изоциановой кислоты (изоцианатов):

$$R{-}N{=}C{=}O + H_2O \longrightarrow RNH_2 + CO_2$$

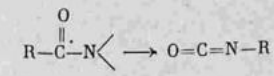
Изоцианаты получают алкилированием циановокислого серебра.

3. Важной реакцией получения аминов, на последней стадии сводящейся к предыдущей — гидролизу изоцианатов, является деструкция амидов кислот по Гофману. При действии NaOCl или NaOBr на амид кислоты один атом водорода аминогруппы замещается на галоид и щелочь отрывает от азота галоидоводород:





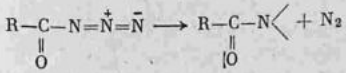
Образовавшаяся молекула с неполновалентным атомом азота перегруппировывается в изоцианат



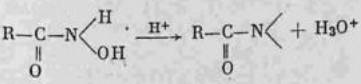
который гидролизуется и дает амин:

$$O{=}C{=}N{-}R + H_2O \longrightarrow RNH_2 + CO_2$$

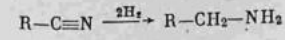
Та же неустойчивая молекула, перегруппировывающаяся в изоцианат и дающая далее первичный амин, получается при нагревании гидразида кислоты (Курциус)



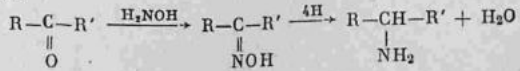
или при действии кислот на гидроксамовую кислоту (Лоссен):



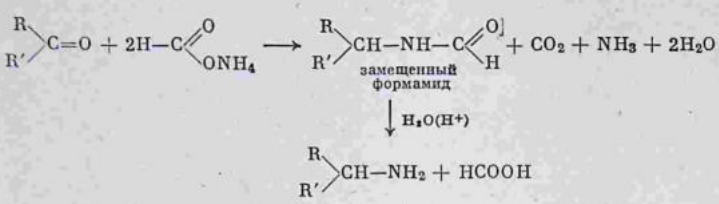
4. Восстановление нитрилов (каталитическое — водородом над палладием или натрием в спирте) дает первичные амины:



5. Оксосоединения можно превратить в любое азотистое функциональное производное (оксим, гидразон) и затем восстановить последнее в первичный амин:

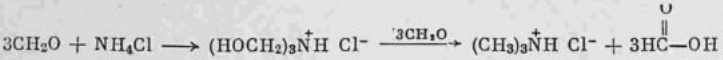


Другой путь превращения оксосоединений в амины заключается в нагревании альдегидов и кетонов с муравьинокислым аммонием (реакция Лейкарта):



Как видно из приведенных реакций, кроме реакции Гофмана, всеми остальными способами получаются только первичные амины.

Специфическим способом получения метиламинов, и в частности триметиламина, служит взаимодействие параформа (стр. 150), деполимеризующегося в реакции в формальдегид, с хлористым аммонием. Образующиеся сначала метилольные производные аммиака восстанавливаются формальдегидом в амины:



Химические свойства аминов

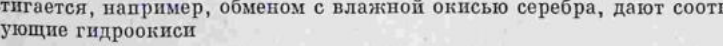
1. Амины как основания образуют соли даже со столь слабыми кислотами, как угольная, сероводород и синильная, с водой они дают гидроокиси алкиламмониев



обнаруживающие щелочную реакцию с обычными индикаторами.

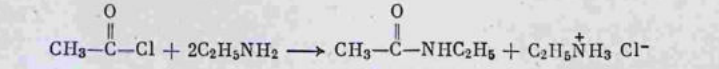
Как и аммиак, амины образуют комплексные катионы с целым рядом катионов тяжелых металлов (Ag^+, Cu^{2+}, Co^{2+}, Co^{3+} и т. д.).

Четвертичные аммониевые соли при замене в них аниона на OH^-, что достигается, например, обменом с влажной окисью серебра, дают соответствующие гидроокиси



которые представляют собой гораздо более сильные основания, чем водные растворы аммиака и аминов. Так, гидроокись тетраметиламмония $(CH_3)_4N^+\ OH^-$ по основным свойствам не уступает едким щелочам, так как построена полностью ионно.

2. Амины, имеющие водород при азоте, т. е. первичные и вторичные амины, ацилируются, как и аммиак, и теми же реагентами (стр. 180), образуя замещенные *амиды*:



$$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl + 2(CH_3)_2NH \longrightarrow \underset{\text{диметилацетамид}}{CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-N(CH_3)_2} + (CH_3)_2\overset{+}{N}H_2\ Cl^-$$

3. Первичные амины своеобразно реагируют с азотистой кислотой, превращаясь в спирты:

$$R-NH_2 + HONO \longrightarrow \underset{\substack{\text{первичный}\\\text{нитрозамин}}}{R-NH-N=O} \rightleftarrows \underset{\substack{\text{алкилдиазо-}\\\text{гидрат}}}{R-N=NOH} \xrightarrow{HCl} \underset{\substack{\text{хлористый}\\\text{алкилдиазоний}}}{R-\overset{+}{N}\equiv N\ Cl^-} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow N_2 + Cl^- + R \xrightarrow{H_2O} ROH + H^+$$

Приведенные промежуточные соединения не выделены, а написаны по аналогии с подобными ароматическими соединениями, где они хорошо известны (см. кн. 2).

Вторичные амины азотистой кислотой нитрозируются по азоту, превращаясь в *нитрозамины*:

$$\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>\!NH + HO-NO \longrightarrow \begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>\!N-N=O + H_2O$$

Доказательством этого служит восстановление нитрозамина в двухзамещенный гидразин:

$$\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>\!N-N=O \xrightarrow{H} \begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>\!N-N\!\!<\!\begin{matrix}H\\H\end{matrix}$$

Третичные амины с азотистой кислотой не реагируют.

4. Первичные амины при нагревании с хлороформом в спиртовой щелочи образуют *карбиламины*, чаще называемые *изонитрилами* (стр. 230):

$$RNH_2 + CHCl_3 + 3NaOH \longrightarrow RNC + 3NaCl + 3H_2O$$

Изонитрилы, в отличие от нитрилов, ядовиты и отвратительно пахнут. Поэтому реакция их образования — чувствительная качественная реакция на первичные амины.

5. С четырехфтористой серой первичные амины реагируют двояко (Кон и Мак-Диармид):

$$R-NH_2 + SF_4 \longrightarrow R-N=S\!\!<\!\begin{matrix}F\\F\end{matrix} + 2HF$$

(CH_3NSF_2 — жидкость с т. кип. 16° С, т. пл. −123° С.

$$2R-NH_2 + SF_4 \longrightarrow R-N=S=N-R + 4HF$$

Оба типа соединений полимеризуются.

6. С хлористым тионилом $SOCl_2$ первичные амины образуют сульфинимины $R-N=S=O$.

7. Третичные амины при окислении H_2O_2 превращаются в окиси *трет*-аминов, в которых азот и кислород связаны семиполярной связью:

$$R_3N + H_2O_2 \longrightarrow R_3\overset{+}{N}-\bar{O} + H_2O$$

8. Путем присоединения к третичным аминам иодистого метила последующей заменой иона иода в четвертичной соли на гидроксил

получаются основания, которые при пиролизе распадаются с отщеплением воды и образованием третичного амина и непредельного углеводорода, например:

$$(CH_3CH_2CH_2)_3\overset{+}{N}-CH_3\ OH^- \longrightarrow H_2O + (CH_3CH_2CH_2)_2N-CH_3 + CH_2=CH-CH_3$$

Эта реакция (расщепление по Гофману) имеет значение для установления структуры азотистых гетероциклов деструкцией (см. кн. 2).

ДИАМИНЫ

Так же как и два гидроксила, две первичные аминогруппы лишь в редких соединениях [например, в мочевине $(NH_2)_2CO$] удерживаются у одного углеродного атома. Метилендиамина не существует. Простейший первичный диамин — этилендиамин (по женевской номенклатуре — 1,2-диаминоэтан) получается аммонолизом дихлорэтана:

$$ClCH_2-CH_2Cl + 4NH_3 \longrightarrow NH_2-CH_2-CH_2-NH_2 + 2NH_4Cl$$

Этим способом проще всего получать и его гомологи с аминогруппой в 1,2-положении, например 1,2-диаминопропан. Гомологи с удаленными друг от друга аминогруппами можно синтезировать восстановлением гидразонов или оксимов дикетонов

$$CH_3-\underset{\underset{NOH}{\|}}{C}-CH_2-\underset{\underset{NOH}{\|}}{C}-CH_3 \xrightarrow{Na;\ C_2H_5OH} CH_3-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}-CH_2-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}-CH_3$$

или восстановлением динитрилов:

$$N\equiv C-(CH_2)_2-C\equiv N \xrightarrow{[Na;\ C_2H_5OH} H_2N-CH_2-(CH_2)_2-CH_2-NH_2$$

$$N\equiv C-(CH_2)_4-C\equiv N \xrightarrow{H_2/Pd} H_2N-CH_2-(CH_2)_4-CH_2-NH_2$$

Динитрилы получают обезвоживанием аммониевых солей двухосновных кислот.

Последняя из этих реакций (каталитическое восстановление динитрилов) приобрела огромное значение. Из адипиновой кислоты таким способом получают гексаметилендиамин (или 1,6-диаминогексан) — важный продукт, который поликонденсацией с адипиновой кислотой (или ее хлорангидридом) превращают в высокомолекулярный полиамид — найлон. Из расплава этого полимера при 270—280° С формуют найлоновое волокно, применяемое для изготовления бытовых (ткани, чулки) и технических изделий (канаты). Из полиамидов изготовляют также прочные пленки и трубки, в частности заменители кровеносных сосудов в хирургии. Процесс получения найлона — это по существу знакомая нам реакция превращения аммониевой соли путем дегидратации в замещенный амид. Сначала адипиновая кислота и гексаметилендиамин образуют соль (соль АГ), которая при нагревании дегидратируется и дает полиамид:

$$HO-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-(CH_2)_4-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O^-\overset{+}{N}H_3-(CH_2)_6-\overset{+}{N}H_3\ \bar{O}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-(CH_2)_4-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O^-\overset{+}{N}H_3-(CH_2)_6-NH_2$$

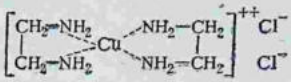
$$\downarrow -nH_2O$$

$$\ldots-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-(CH_2)_4-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH-(CH_2)_6-NH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-(CH_2)_4-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH-(CH_2)_6-NH-\ldots$$

Расплавленный полиамид продавливают через колпачок с тончайшими отверстиями — фильеру, и застывшую нить наматывают на бобину, которая растягивает нить и тем ориентирует макромолекулы полиамида параллельно друг другу, что сильно повышает прочность нити. Другие типы полиамидных волокон описаны на стр. 490.

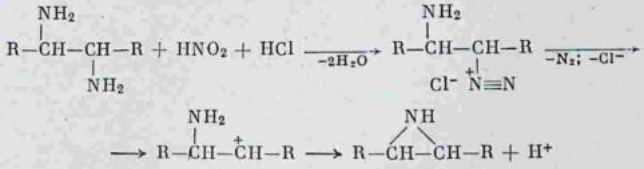
Благодаря этому применению диамины приобрели промышленное значение. Ранее были известны лишь некоторые природные диамины, например «трупные яды»: путресцин $NH_2-(CH_2)_4-NH_2$ и кадаверин $NH_2-(CH_2)_5-NH_2$.

Этилендиамин используется в исследованиях неорганических соединений, так как он легко образует комплексные соединения с теми катионами, которые дают комплексные катионы и с аммиаком. В отличие от последнего этилендиамин занимает у металла два координационных места, притом соседних. Так, комплекс его с медью имеет следующее строение:



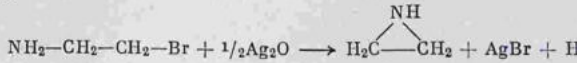
Реакции диаминов подобны реакциям моноаминов, например при действии азотистой кислоты они превращаются в гликоли.

Интересное осложнение наступает, если 1,2-диамин склонен к заторможенной конформации (см. стр.338), т. е. когда аминогруппы находятся в наиболее удаленном положении одна от другой. Тогда в момент действия азотистой кислоты на первую аминогруппу и вылета молекулы азота из образовавшегося неустойчивого катиона диазония вторая аминогруппа примыкает своей свободной электронной парой к обнажившемуся карбониевому катиону, и замыкается циклический трехчленный имин:



Такое течение реакции представляет собой эффект участия соседней группы — важное явление, открытое Уинстейном.

Азотистый аналог окиси этилена — этиленимин можно получить по реакции:



Подобно окиси этилена, этиленимин способен легко раскрывать свой цикл, но в отличие от нее в результате алкилирования по азоту он дает ряд производных типа  .

Группировка этиленимина обладает, по-видимому, *мутагенными свойствами*, т. е. способна воздействовать на хромосомы.

ИЗОНИТРИЛЫ (КАРБИЛАМИНЫ)

При действии хлороформа и щелочи на первичные амины получаются изонитрилы, называемые также карбиламинами:

$$RNH_2 + CHCl_3 + 3NaOH \longrightarrow R{-}N{\equiv}C: + 3NaCl + 3H_2O$$

Реакция, возможно, идет через промежуточную стадию образования дихлоркарбена CCl_2 (стр. 84).

Карбиламины изомерны нитрилам и могут рассматриваться как алкилированный по азоту анион синильной кислоты:

$$RI + [:C{\equiv}N:]^- \longrightarrow \begin{cases} R{-}C{\equiv}N: & \text{нитрил} \\ R{-}N{\equiv}C: & \text{изонитрил} \end{cases}$$

На деле при алкилировании серебряной соли синильной кислоты образуется изонитрил, а при алкилировании натриевой соли — нитрил.

Лучший способ получения изонитрилов — обезвоживание алкилформамидов:

$$R{-}NH{-}C(=O)H + P_2O_5 \longrightarrow R{-}N{\equiv}C: + 2HPO_3$$

Изонитрилы родственны по структуре окиси углерода $:C \equiv O:$. Формула с тройной связью $R{-}N{\equiv}C:$ лучше отражает их физические свойства, например характеристическую частоту ИК-спектров:

	$см^{-1}$
Связь C≡C	2140—2260
Изонитрилы R—N≡C:	2180—2120
Нитрилы R—C≡N	2260—2240

Необычное валентное состояние углерода в изонитрилах проявляется в реакциях присоединения к ним галоидов, солей ртути и др.:

$$R{-}N{\equiv}C: + Cl_2 \longrightarrow R{-}N{=}C(Cl)Cl$$

Изонитрилы присоединяют оксосоединения и карбоновые кислоты (Пассерини)

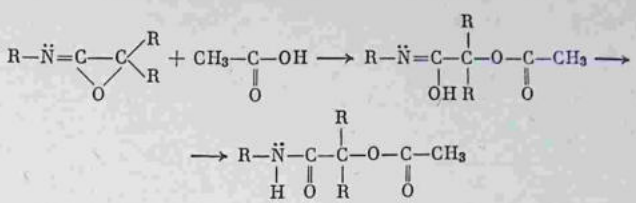
$$R{-}N{\equiv}C: + (CH_3)_2CO + CH_3COOH \longrightarrow R{-}NH{-}C(=O){-}C(CH_3)_2{-}OCOCH_3$$

а также оксосоединения и амины:

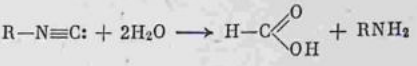
$$R{-}N{\equiv}C: + HCHO + NH(CH_3)_2 \longrightarrow R{-}NH{-}CO{-}CH_2{-}N(CH_3)_2$$

Вероятной первой стадией реакции является присоединение оксосоединения к изонитрилу и последующее размыкание трехчленного гетероцикла:

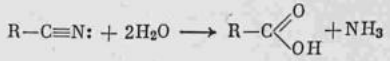
$$R{-}N{\equiv}C: + O{=}C(R)R \longrightarrow R{-}\ddot{N}{=}C(O{-}C(R)R)
$$



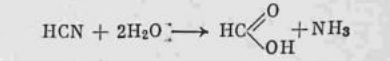
Отличие от нитрилов проявляется также при гидролизе. Изонитрилы гидролизуются только в кислой среде



а нитрилы при кипячении и со щелочами и с кислотами:



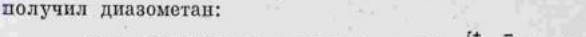
Гидролиз синильной кислоты соответствует обеим реакциям:



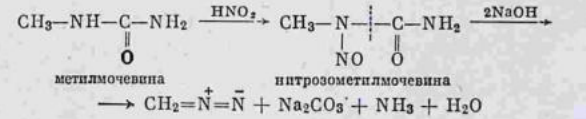
ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯ ЖИРНОГО РЯДА

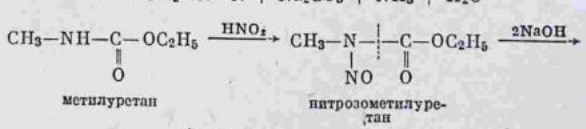
Диазометан был открыт Пехманном в 1894 г. при действии щелочи на нитрозометилуретан (см. ниже).

Пытаясь осуществить изонитрильный синтез с хлороформом исходя из гидразина, Штаудингер вместо ожидаемого изонитрила $H_2N-\dot{N}\equiv C:$ получил диазометан:



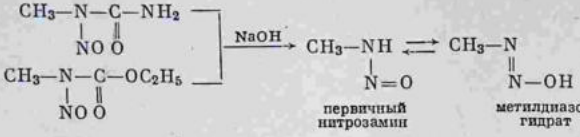
Обычно для получения диазометана, ставшего важным реагентом пользуются одной из следующих реакций:



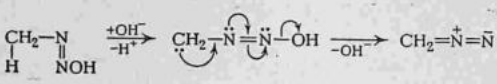


Суть этих реакций состоит в том, что нитрозированный амид (или эфир), гидролизуясь, сначала образует первичный нитрозамин — таутомер

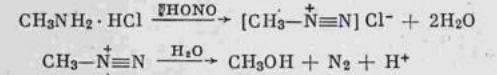
неустойчивого метилдиазогидрата (ср. с ароматическим диазогидратом, кн. 2):



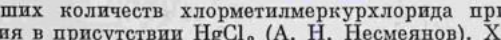
Обладая легко протонизируемым водородом в метиле (диазогруппа — электроноотттягивающая группа), метилдиазогидрат отдает щелочи протон и превращается в диазометан:



При непосредственном диазотировании первичных аминов, как было указано ранее при рассмотрении аминов, получается спирт и выделяется азот. Однако есть основания думать, что эта реакция протекает через стадию образования неустойчивого диазониевого катиона:



На возможность частичного образования диазометана указывает получение небольших количеств хлорметилмеркурхлорида при проведении диазотирования в присутствии $HgCl_2$ (А. Н. Несмеянов). Хлорметилмеркурхлорид образуется из диазометана и $HgCl_2$ по реакции Геллермана:



Диазоалканы, содержащие в метиленовой группе электроноотттягивающие заместители (—*I*-эффект), более устойчивы и их можно получить непосредственным диазотированием соответствующих аминов. Таким способом из эфира гликоколя получают, например, диазоуксусный эфир:



Прямым диазотированием трифторэтиламина получается и β,β,β-трифтордиазоэтан:



Диазометан — очень ядовитый желто-зеленый газ (т. кип. —24° С), растворимый в эфире. Он в высшей степени реакционноспособен, тотчас реагирует с кислотами, но устойчив к действию щелочей. Строение диазометана окончательно доказано измерением электронной дифракции газообразного диазометана (Берш). Атом углерода и оба атома азота лежат на одной линии; расстояние C—N равно 1,34 Å, а N=N 1,13 А, т. е. длина связи C—N — промежуточная между длиной ординарной и двойной

связи, а длина связи N=N — промежуточная между длиной двойной и тройной связи. Строение диазометана можно выразить схемой*:

$$\bar{C}H_2-\overset{+}{N}\equiv N: \longleftrightarrow CH_2=\overset{+}{N}=\bar{N}:$$

Рассредоточение отрицательного заряда между крайними атомами, лежащими на прямой, делает понятным сравнительно малый дипольный момент молекулы, равный 1,4*D*.

Наиболее важная реакция жирных диазосоединений — взаимодействие с ионом водорода. В водной среде реакция ведет к спирту:

$$\bar{C}H_2-\overset{+}{N}\equiv N: + H^+ \longrightarrow CH_3-\overset{+}{N}\equiv N: \longrightarrow CH_3^+ + N_2$$

$$CH_3^+ + H_2O \longrightarrow CH_3OH + H^+$$

В отсутствие или при малой концентрации воды катион метила атакует анион кислоты и образуется метиловый сложный эфир данной кислоты:

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OH + CH_2=\overset{+}{N}=\bar{N} \longrightarrow R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OCH_3 + N_2$$

Это чрезвычайно удобный способ превращения кислот в их метиловые эфиры, особенно полезный при работе с малыми количествами вещества.

Так же диазометан реагирует с фенолами (см. кн. 2, «Фенолы»):

$$\underset{\text{фенол}}{C_6H_5OH} + CH_2=\overset{+}{N}=\bar{N} \longrightarrow \underset{\substack{\text{метилфени-}\\\text{ловый эфир}}}{C_6H_5OCH_3} + N_2$$

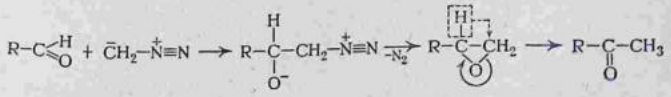
Спирты можно метилировать диазометаном, предварительно превратив их в ансольвокислоты, что практически осуществляют добавлением небольших количеств $ZnCl_2$ ($ZnCl_2$ регенерируется в реакции) или других льюисовых кислот:

$$ROH + ZnCl_2 \longrightarrow \underbrace{[ROZnCl_2]^-\ H^+ + CH_2=\overset{+}{N}=\bar{N}}$$

$$\downarrow$$

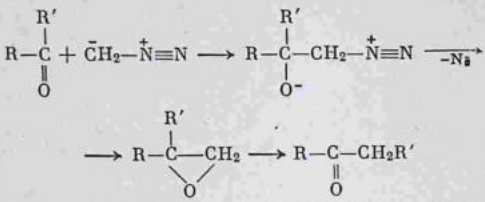
$$ROCH_3 + N_2 + ZnCl_2$$

Реакция диазометана с альдегидами и кетонами идет через его присоединение и гидридное перемещение. Альдегиды при этом превращаются в метилкетоны:

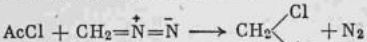


* В первых двух реакциях для ясности обозначены свободные пары электронов азота; в дальнейшем они опущены и использованы только плюсы или минусы. Минус при углероде означает свободную пару электронов, а на азоте, привязанном двойной связью — две свободные пары.

Взаимодействие с кетонами идет с перегруппировкой скелета: R′ перемещается к CH_2 и получается гомолог исходного кетона:



Реакции диазометана с хлорангидридами неорганических и органических кислот протекают следующим образом:



где Ac — ацил.

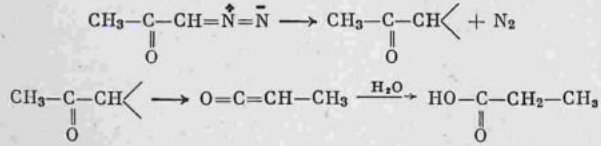
Таким образом из хлористого ацетила может быть получен кетон $CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2-Cl$.

Однако если реакцию вести в избытке диазометана, то ацетил замещает подвижный водород метиленовой группы диазометана, образуется диазокетон, а выделяющийся хлористый водород связывается избытком диазометана в хлористый метил:



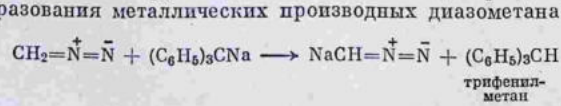
Так по Арндту и Эйстерту получают диазокетоны.

При каталитическом действии Ag^+ диазокетоны перегруппировываются в кетены, превращающиеся в водном растворе в кислоты:



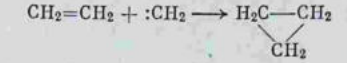
Этот метод широко применяется для синтеза гомолога исходной кислоты (Вольф).

Уже синтез диазокетонов демонстрирует легкую протонизируемость водородов метиленовой группы диазометана. Это подтверждается возможностью образования металлических производных диазометана:



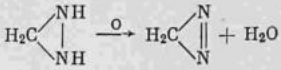
Интересно фотохимическое разложение диазометана, приводящее к полимеру $(CH_2)_n$ через образование карбена CH_2 (стр. 84). При взаимодей-

ствии такого осколка диазометана (метилена, иначе называемого карбеном) с олефинами образуются трехчленные циклы:

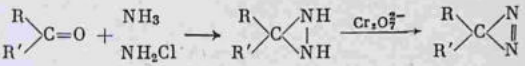


До тех пор пока путем электронографического исследования газообразного диазометана не была установлена его линейная структура, предполагалось, что диазометан имеет циклическое строение  .

В настоящее время Шмитц осуществил синтез этого изомерного циклического диазометана окислением соответствующего гидразина:



Это — бесцветное вещество, значительно менее реакционноспособное, чем диазометан. Путь получения циклического диазометана и его гомологов, называемых *диазиринами*, следующий:



При нагревании диазирины частично отщепляют азот, образуя карбены RR′C, а частично изомеризуются в жирные диазосоединения.

ОСНОВЫ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОГО ОПИСАНИЯ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛ *

ВОЛНОВАЯ ФУНКЦИЯ СТАЦИОНАРНОГО СОСТОЯНИЯ МОЛЕКУЛЫ

Теоретической основой современных представлений о строении и взаимодействии атомов и молекул, в частности о строении их электронных оболочек и о природе химической связи, является квантовая механика. Атомы и молекулы — это типичные примеры квантово-механических систем. Поведение квантово-механической системы описывается уравнением Шредингера, а ее состояния — решениями этого уравнения — так называемыми *волновыми функциями*.

Волновая функция стационарного состояния системы зависит от пространственных координат и от спин-координат всех частиц системы **. Она обозначается символом

$$\psi(x_1, y_1, z_1, \sigma_1, \ldots, x_n, y_n, z_n, \sigma_n)$$

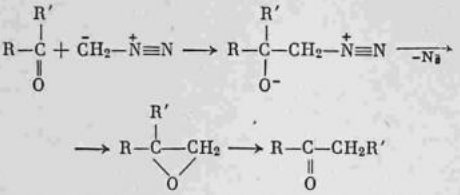
где n — число частиц в системе; x_i, y_i, z_i (при $i = 1, 2, \ldots, n$) — пространственные координаты i-той частицы; σ_i — спин-координата i-той частицы, определяющая одно из двух возможных значений собственного

---

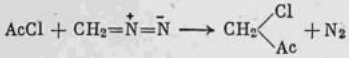
* Раздел написан профессором Д. А. Бочваром.

** *Стационарным* называется состояние с определенным значением энергии. От временной зависимости стационарного состояния в нашем изложении можно без ущерба отвлечься (см. ниже).

Взаимодействие с кетонами идет с перегруппировкой скелета: R′ перемещается к CH_2 и получается гомолог исходного кетона:



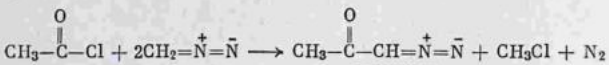
Реакции диазометана с хлорангидридами неорганических и органических кислот протекают следующим образом:



где Ac — ацил.

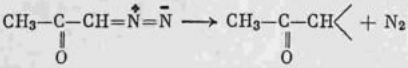
Таким образом из хлористого ацетила может быть получен кетон $CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2-Cl$.

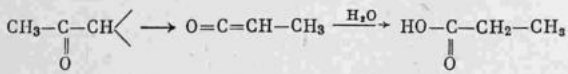
Однако если реакцию вести в избытке диазометана, то ацетил замещает подвижный водород метиленовой группы диазометана, образуется диазокетон, а выделяющийся хлористый водород связывается избытком диазометана в хлористый метил:



Так по Арндту и Эйстерту получают диазокетоны.

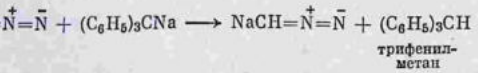
При каталитическом действии Ag^+ диазокетоны перегруппировываются в кетены, превращающиеся в водном растворе в кислоты:





Этот метод широко применяется для синтеза гомолога исходной кислоты (Вольф).

Уже синтез диазокетонов демонстрирует легкую протонизируемость водородов метиленовой группы диазометана. Это подтверждается возможностью образования металлических производных диазометана:



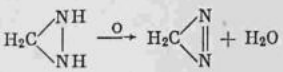
Интересно фотохимическое разложение диазометана, приводящее к полимеру $(CH_2)_n$ через образование карбена CH_2 (стр. 84). При взаимодей-

ствии такого осколка диазометана (метилена, иначе называемого карбеном) с олефинами образуются трехчленные циклы:

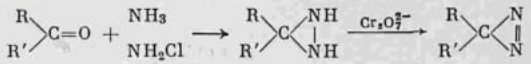


До тех пор пока путем электронографического исследования газообразного диазометана не была установлена его линейная структура, предполагалось, что диазометан имеет циклическое строение  .

В настоящее время Шмитц осуществил синтез этого изомерного циклического диазометана окислением соответствующего гидразина:



Это — бесцветное вещество, значительно менее реакционноспособное, чем диазометан. Путь получения циклического диазометана и его гомологов, называемых *диазиринами*, следующий:



При нагревании диазирины частично отщепляют азот, образуя карбены RR′C, а частично изомеризуются в жирные диазосоединения.

ОСНОВЫ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОГО ОПИСАНИЯ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛ *

ВОЛНОВАЯ ФУНКЦИЯ СТАЦИОНАРНОГО СОСТОЯНИЯ МОЛЕКУЛЫ

Теоретической основой современных представлений о строении и взаимодействии атомов и молекул, в частности о строении их электронных оболочек и о природе химической связи, является квантовая механика. Атомы и молекулы — это типичные примеры квантово-механических систем. Поведение квантово-механической системы описывается уравнением Шредингера, а ее состояния — решениями этого уравнения — так называемыми *волновыми функциями*.

Волновая функция стационарного состояния системы зависит от пространственных координат и от спин-координат всех частиц системы **. Она обозначается символом

$$\psi(x_1, y_1, z_1, \sigma_1, \ldots, x_n, y_n, z_n, \sigma_n)$$

где n — число частиц в системе; x_i, y_i, z_i (при $i = 1, 2, \ldots, n$) — пространственные координаты i-той частицы; σ_i — спин-координата i-той частицы, определяющая одно из двух возможных значений собственного

---

* Раздел написан профессором Д. А. Бочваром.

** *Стационарным* называется состояние с определенным значением энергии. От временной зависимости стационарного состояния в нашем изложении можно без ущерба отвлечься (см. ниже).

(т. е. спинового) момента количества движения i-той частицы на некоторое физически выделенное направление.

На волновую функцию системы электронов принцип Паули (принцип исключения или запрета) налагает требование ее антисимметричности: при перестановке двух электронов волновая функция, сохраняясь по абсолютной величине, меняет знак.

Знание волновой функции квантово-механической системы позволяет вычислить средние значения различных физических величин для состояния, представляемого данной волновой функцией. Энергия имеет для стационарного состояния точное значение.

Очень важную физическую характеристику квантово-механической системы представляет квадрат модуля волновой функции, т. е. квадрат ее абсолютной величины *. Произведение

$$[\psi(x_1,y_1,z_1,\sigma_1, \ldots, x_n, y_n, z_n, \sigma_n)]^2 d\tau_1, d\tau_2, \ldots, d\tau_n$$

где $d\tau_i = dx_i dy_i dz_i$ представляет, согласно одному из основных положений квантовой механики, вероятность определенной конфигурации системы, при которой для каждого i ($i = 1, 2, \ldots, n$) i-тая частица находится в объеме $dx_i dy_i dz_i$, содержащем точку (x_i, y_i, z_i), и имеет спин-координату σ_i. В соответствии с этим сам квадрат модуля волновой функции имеет, очевидно, смысл *плотности вероятности*.

Для полноты формулировки после слов «вероятность определенной конфигурации системы» можно было бы добавить слова «в заданный момент времени». Однако, как отмечено выше, мы отвлеклись от временной зависимости волновой функции стационарного состояния, и это было допустимо именно потому, что, как можно показать, квадрат модуля волновой функции стационарного состояния (или, что то же самое, распределение вероятности для стационарного состояния) не зависит от времени.

Такая вероятностная интерпретация $|\psi|^2$ предполагает, что выполняется так называемое условие нормирования волновой функции к 1, т. е.

$$\sum_{\sigma} \int |\psi|^2 d\tau = 1 \qquad (d\tau = d\tau_1 \ldots d\tau_n)\ **$$

Смысл условия нормирования ψ к 1 очень прост: достоверно, что хотя бы одна конфигурация системы (в указанном выше понимании) имеет место, а вероятность достоверного события равна 1.

Математические трудности, связанные с нахождением точных волновых функций систем многих частиц, например многоэлектронных атомов и молекул, столь велики, что в настоящее время точные волновые функции известны лишь для немногих простейших случаев. Расчет сложных систем осуществляется различными приближенными методами квантовой механики. Приближенные квантово-механические расчеты электронных оболочек атомов и молекул составляют в настоящее время основное содержание квантовой химии.

Большинство методов квантовой химии основано на так называемом орбитальном описании, при котором приближенная волновая функция

---

* Численные значения волновой функции, вообще говоря, комплексные числа, однако во многих случаях ее можно выбрать действительной.

** Интеграл берется по всему $3n$-мерному координатному пространству, в котором определен $|\psi|^2$ как функция $3n$ пространственных координат, а суммирование распространяется на все возможные комбинации значения спин-координат всех частиц системы (таких комбинаций всего 2^n).

атома или молекулы строится с учетом принципа Паули из одноэлектронных волновых функций, т. е. из функций, каждая из которых зависит от пространственных координат только одного электрона. Такие электронные волновые функции называются *орбиталями*. Орбитали атома называются *атомными* (сокращенно АО), а орбитали молекулы *молекулярными орбиталями* (сокращенно МО).

Атомные орбитали, естественно, привлекаются и для построения волновых функций молекул в качестве «исходного материала», что соответствует обычной точке зрения на молекулу как на частицу, образованную из атомов.

Для орбитального описания электронной оболочки атома или молекулы принцип запрета Паули может быть выражен так: каждая орбиталь может быть занята не более чем двумя электронами, причем два электрона в одной и той же орбитали обязательно имеют разные значения спин-координаты (иначе говоря, имеют антипараллельные спины).

Следует заметить, что выбор орбиталей при построении одной и той же волновой функции молекулы в целом, вообще говоря, не вполне однозначен.

Антисимметричную волновую функцию молекулы ищут обычно в виде детерминанта или линейной комбинации детерминантов. Элементами такого детерминанта являются так называемые спин-орбитали. *Спин-орбиталь* — это одноэлектронная волновая функция, получаемая из орбитали умножением ее на «спин-функцию», описывающую спиновое состояние отдельного электрона. Так как проекция спина на физически выделенное направление может иметь лишь два значения ($+^1/_2$ и $-^1/_2$), то возможны лишь два спиновых состояния электрона и, следовательно, только две такие спин-функции. Их обычно обозначают символами α для $\sigma = +^1/_2$ и β для $\sigma = -^1/_2$.

В большинстве случаев орбитальные методы квантовой химии основываются на так называемом одноэлектронном приближении, в котором каждый электрон рассматривается как находящийся в определенном стационарном состоянии в поле всех ядер и остальных электронов системы (атома или молекулы), причем обычно ядра предполагаются неподвижными.

Каждый достаточно широко применимый приближенный метод расчета порождает некоторый теоретический язык, полезный на известном уровне изучения и для известного круга задач.

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА АТОМОВ

В одноэлектронном описании атома его волновая функция строится из орбиталей. С каждой орбиталью связан определенный набор характеризующих ее *квантовых чисел*. Набор квантовых чисел атомной орбитали включает три квантовых числа: главное квантовое число n, орбитальное квантовое число l и магнитное квантовое число m. Для *главного квантового числа* n возможны значения 1, 2, 3 ... Главное квантовое число определяет энергию электрона для водородоподобных атомов точно, а для остальных атомов — лишь приближенно, так как в последнем случае энергия зависит и от орбитального квантового числа l. Совокупность электронов, заполняющих орбитали с одинаковым значением n, часто называют *«слоем»*.

Орбитальное квантовое число l определяет орбитальный момент количества движения электрона. При заданном значении n орбитальное

квантовое число l может принимать значения 0, 1, 2 ..., $(n-1)$. Орбитальное квантовое число определяет и симметрию орбитали. Следовательно, оно определяет и симметрию распределения плотности вероятности, а тем самым и симметрию пространственного распределения заряда электрона (так называемого «электронного облака» орбитали). Общепринятыми следующие обозначения атомных орбиталей, заимствованные из атомной спектроскопии и классифицирующие атомные орбитали по значению орбитального квантового числа: s ($l = 0$), p ($l = 1$), d ($l = 2$), f ($l = 3$) и т. д. Связь орбитального квантового числа с энергией электрона видна из схемы энергетических уровней (рис. 34).

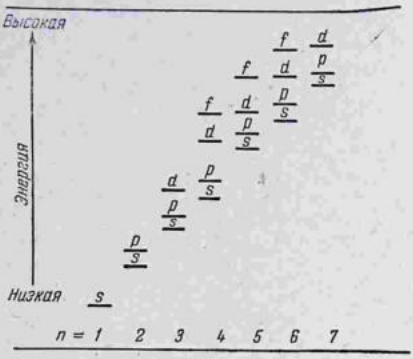


Рис. 34. Энергетические уровни орбиталей нейтральных атомов.

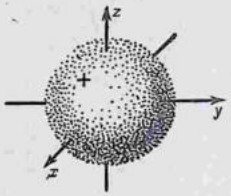


Рис. 35. Граничная поверхность 1s-орбитали.

Магнитное квантовое число m определяет проекцию момента количества движения электрона на физически выделенное направление. При заданном значении l квантовое число m может принимать $2l + 1$ значений:

$$-l,\ -(l-1)\ \ldots,\ -1,\ 0,\ 1,\ \ldots,\ (l-1),\ l$$

Свойства симметрии атомных орбиталей имеют большое значение для понимания явления химической связи. С этой же точки зрения существенным является поведение орбитали с ростом расстояния от атомного ядра (радиальная зависимость орбитали). Графическое представление зависимости атомной орбитали от пространственных координат невозможно, так как это требовало бы обращения к четырехмерному пространству. Однако возможны вспомогательные приемы изображения на плоском рисунке, с помощью которых достигается известная степень наглядности, помогающая в качественных применениях орбиталей. На рис. 35—37 показаны так называемые граничные поверхности для s-, p- и d-орбиталей.

Это представление имеет качественный характер, и потому значение главного квантового числа для него не существенно. Характер граничных поверхностей при таком качественном представлении определяется в основном угловой зависимостью и потому сохраняется и для приближенных атомных орбиталей, поскольку для последних характер угловой зависимости тот же, что и для точных.

Граничная поверхность ограничивает в трехмерном пространстве такой объем, что вероятность нахождения в нем электрона достаточно велика, а значение орбитали на самой поверхности постоянно по абсолют-

ной величине *. Символы координат или функций от координат, служащие индексами при обозначениях орбиталей, характеризуют угловую зависимость атомной орбитали. Атомная орбиталь с заданным значением l

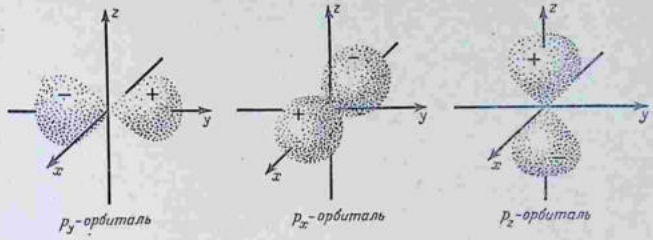


Рис. 36. Граничные поверхности p-орбиталей.

вырождена $(2l + 1)$-кратно. Это значит, что существует $2l + 1$ орбиталей с одним и тем же значением энергии; s-орбиталь не вырождена, p-орбиталь вырождена трехкратно, а d-орбиталь вырождена пятикратно (рис. 37).

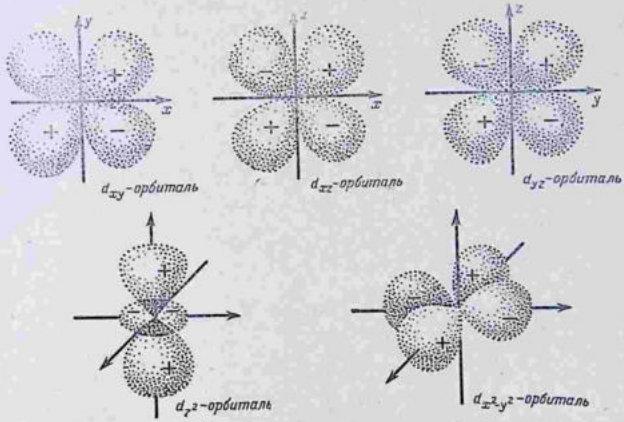


Рис. 37. Граничные поверхности d-орбиталей.

s-Орбиталь имеет сферическую симметрию; p_x-, p_y- и p_z-орбитали имеют ясную направленность вдоль соответствующих координатных осей,

* Следовательно, постоянным на граничной поверхности является и значение ψ^2 (ψ^2 для действительной орбитали). На приводимых рисунках точечный характер изображения преследует лишь цель создать впечатление трехмерности. Но иногда вместо таких рисунков приводят плоские сечения граничных поверхностей и тогда точечное изображение позволяет, конечно, лишь грубо качественно указать на характер изменения в распределении плотности. Надо иметь в виду, что изображенные на рис. 36 и 37 граничные поверхности не проходят через начало координат

относительно которых они обладают цилиндрической симметрией *. Они антисимметричны относительно координатных плоскостей yz, xz, xy **, и, следовательно, эти плоскости являются для них соответственно узловыми (т. е. p_x-орбиталь обращается в нуль всюду в плоскости yz, p_y-орбиталь — всюду в плоскости xz и p_z-орбиталь — всюду в плоскости xy). Симметрия d-орбиталей также видна из рис. 37***.

Квантовые числа n, l и m принадлежат орбиталям, а электрону они принадлежат постольку, поскольку он находится в данной орбитали («занимает» данную орбиталь). Кроме них существует четвертое квантовое число — *спиновое*, более непосредственно принадлежащее электрону, определяющее ориентацию спина электрона относительно физически выделенного направления и имеющее лишь два возможных значения $+^1/_2$ и $-^1/_2$. Чаще всего его обозначают буквой s. Таким образом, полный набор квантовых чисел для электрона в атоме содержит четыре квантовых числа n, l, m, s. Электроны атома с одинаковыми значениями квантовых чисел n и l называются *эквивалентными*.

Для электронных оболочек атомов в одноэлектронном описании принцип запрета Паули часто выражают в следующей, более частной форме: в электронной оболочке атома не может быть двух электронов, для которых значения всех четырех квантовых чисел соответственно равны.

Спин и принцип Паули определяют для атомов весь ход постепенного заполнения электронами атомных орбиталей в порядке возрастания их энергии по мере увеличения положительного заряда ядра. Поэтому, с точки зрения одноэлектронного описания, последовательность уровней орбитальных энергий, спин и принцип Паули определяют всю структуру периодической системы Менделеева.

Некоторые характеристики слоя и периода в системе Менделеева весьма просто выражаются как функции квантовых чисел n и l соответственно. Именно максимальное возможное число электронов в слое выражается через главное квантовое число слоя n

$$N_{\max} = 2n^2$$

---

* Цилиндрическая симметрия орбитали относительно данной оси означает, что эта ось является осью вращения данной орбитали, т. е. функция сохраняет свое значение при любом повороте вокруг этой оси.

** Т. е. меняют знак, сохраняясь по абсолютной величине, при отражении в этих плоскостях.

*** В отношении представленных на рис. 36 и 37 p- и d-орбиталей следует, ради точности, отметить, что p_z- и d_{z^2}-орбитали соответственно тождественны с p_0 ($p_{m=0}$) и d_0 ($d_{m=0}$) (здесь m — магнитное квантовое число), которые действительны. p_x- и p_y-орбитали являются действительными линейными комбинациями комплексных орбиталей p_{+1} и p_{-1} (здесь $+1$ и -1 являются значениями m), а орбитали d_{xy}, d_{xz} и $d_{x^2-y^2}$ — различными действительными линейными комбинациями, построенными из d_{+1} и d_{-1} (d_{yz} и d_{xz}) и из d_{+2} и d_{-2} (d_{xy} и $d_{x^2-y^2}$). Например, орбитали p_x и p_y связаны с p_{+1} и p_{-1} так:

$$p_x = (p_{+1} + p_{-1})/\sqrt{2} \quad \text{и} \quad p_y = -i\,(p_{+1} - p_{-1})/\sqrt{2}$$

где i — мнимая единица.

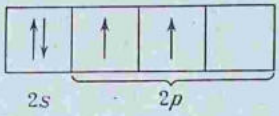
p_z- и d_{z^2}-орбитали имеют цилиндрическую симметрию относительно оси z именно потому, что для них $m = 0$ (предполагается, что ось z совпадает с физически выделенным направлением). При наличии магнитного поля следует применять орбитали с определенным значением квантового числа m т. е., например, не p_x и p_y, а p_{-1} и p_{+1} и т. д.

а длина периода L определяется максимальным значением орбитального квантового числа l, фактически достигаемым в периоде:

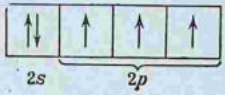
$$L = 2(l_{max}+1)^2$$

Распределение электронов в атоме по группам эквивалентных электронов называется *электронной конфигурацией атома*. Так, электронная конфигурация атома углерода в основном состоянии записывается следующим образом *: $1s^2 2s^2 2p^2$. Однако в такой записи электроны замкнутых внутренних слоев обычно опускаются, и тогда в нашем примере электронная конфигурация атома углерода записывается: $2s^2 2p^2$.

Часто бывают удобны схематические записи конфигураций с некоторой детализацией. Например, для основного состояния атома углерода:



Здесь каждая стрелка соответствует электрону, а ее направления — двум возможным ориентациям спина электрона. Электронная конфигурация основного состояния атома азота представляется схемой:



В обоих случаях число электронов с параллельными спинами в p-орбиталях (сокращенно — число p-электронов) второго слоя — максимально возможное для данной конфигурации. Это находится в соответствии с правилом Хунда, утверждающим, что для основного состояния, в пределах группы эквивалентных электронов, число электронов с параллельными спинами максимально **.

ОСНОВЫ МОЛЕКУЛЯРНО-ОРБИТАЛЬНОГО ОПИСАНИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ ОБОЛОЧЕК МОЛЕКУЛ

Наиболее широко применяемый квантово-механический метод расчета электронных оболочек молекул — это в настоящее время метод молекулярных орбиталей (сокращенное обозначение — метод МО) ***.

Его обычной формой является так называемое приближение ЛКАО, в котором принимают, что молекулярная орбиталь есть линейная комбинация атомных орбиталей, причем тогда самый метод называют методом МО ЛКАО.

---

* Двойка в верхнем индексе не показатель степени, а число электронов на данной орбитали.

** Правило Хунда обобщается в соответствующей форме и на электронную структуру молекул.

*** Самые общие идеи метода МО содержатся в методе самосогласованного поля Хартри — Фока. Различные варианты расчета по методу МО и его теоретический язык развивались в работах многих ученых и прежде всего Хунда, Герцберга, Хюккеля, Малликена, Коулсона, Ротаана.

При этом исходят из допущения, что вблизи каждого атомного ядра молекулярная орбиталь достаточно мало отличается от соответствующей атомной орбитали, входящей в состав линейной комбинации (точнее, пропорциональна ей), что соответствует химической точке зрения на молекулу как образованную из атомов, для которых часть электронов, а именно электроны связи, стала общей. Таким образом, в методе МО ЛКАО предполагается, что каждая молекулярная орбиталь может быть записана в виде

$$\psi(\tau) = \sum_{i=1}^{n} c_i \varphi_i(\tau) \qquad (1)$$

где τ — совокупность пространственных координат электрона; φ_i ($i = 1, 2, \ldots, n$) — атомные орбитали (причём несколько атомных орбиталей может принадлежать одному и тому же атому), а c_i — числовые коэффициенты. Далее, единственно для простоты записи, предполагается, что все φ_i и все c_i действительны *.

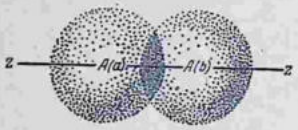


Рис. 38. Перекрывание двух валентных 2s-орбиталей молекулы A_2.

Согласно сказанному ранее, распределение плотности вероятности, а следовательно, и распределение плотности заряда электрона («электронной плотности») в пространстве для молекулярной орбитали $\psi(\tau)$ выражается как

$$\psi^2 = \sum_{i=1}^{n} c_i^2 \varphi_i^2 + \sum_{i,\, j\,(i \neq j)}^{n} c_i c_j \varphi_i \varphi_j^{**} \qquad (2)$$

Попарные произведения $\varphi_i \varphi_j$ играют важную роль в одноэлектронном описании электронной структуры атомов и молекул. Эти произведения, умноженные на элемент объема $d\tau$ и суммированные (точнее, интегрированные по всему пространству) определяют так называемое «перекрывание» атомных орбиталей φ_i и φ_j, представляющее собой некоторую определенную меру их эквивалентности ***.

Произведение $\varphi_i \varphi_j d\tau$ часто обозначают термином *дифференциальное перекрывание* орбиталей φ_i и φ_j.

Величина перекрывания двух атомных орбиталей φ_A и φ_B атомов A и B зависит от ряда факторов. Прежде всего, перекрывание φ_A и φ_B отлично от нуля только в том случае, если эти орбитали имеют одинаковую симметрию относительно оси AB, соединяющей ядра атомов A и B. Перекрывание существенно зависит от типов симметрии обеих орбиталей самих по себе. Надо иметь в виду также зависимость перекрывания от главных квантовых чисел обеих атомных орбиталей. Наконец, перекрывание очень сильно зависит от расстояния между ядрами атомов A и B, так что и при самых благоприятных прочих перечисленных условиях перекрывание близко к нулю, если расстояние A — B достаточно велико.

---

* В пределах данного рассмотрения это не уменьшает его общности.

** Для краткости записи мы опускаем указание координат при символах орбиталей.

*** При этом под эквивалентными функциями понимаются две функции, для которых среднее квадратичное отклонение друг от друга равно нулю.

Качественно влияние симметрии φ_A и φ_B относительно оси AB на перекрывание видно из ряда примеров, приведенных на рис. 38—41.

В упрощенных вариантах метода МО «взаимодействие» орбиталей φ_A и φ_B тем больше, чем больше их перекрывание, а если перекрывание



Рис. 39. Перекрывание двух валентных $2p$-орбиталей молекулы A_2.

равно нулю, то и взаимодействие их равно нулю. Обычно в этих формах метода МО принимают, что взаимодействие пропорционально перекрыванию.

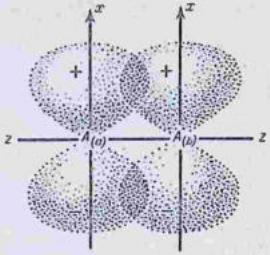


Рис. 40. Перекрывание $2p_x$-орбиталей в молекуле A_2.

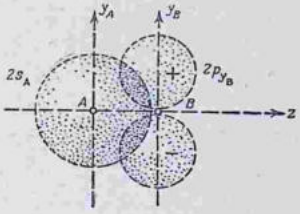


Рис. 41. Перекрывание $2s_A$ и $2p_{y_B}$. Вследствие различной симметрии орбиталей относительно оси AB, при такой ориентации $2p_{y_B}$ перекрывание равно 0.

Условие нормирования к 1, лежащее в основе вероятностной интерпретации квадрата модуля волновой функции при предположениях, сделанных выше относительно φ_i и c_i, выражается для молекулярной орбитали $\psi(\tau)$ равенством:

$$\int \psi^2 d\tau = \sum_{i=1}^{n} c^2 + \sum_{i,j\ (i \neq j)}^{n} c_i c_j s_{ij} = 1 \qquad (3)$$

где s_{ij} и есть перекрывание атомных орбиталей φ_i и φ_j (интеграл перекрывания, так как s_{ij} обозначает интеграл $\int \varphi_i \varphi_j d\tau$; $0 \leqslant s_{ij} \leqslant 1$).

В простейшей форме расчета по методу МО ЛКАО, которая далее и имеется в виду, делается допущение, что

$$\sum_{i=1}^{n} c_i^2 = 1$$

Последнее равенство получается, если допустить, что в условии нормирования к 1 для орбитали $\psi(\tau)$, т. е. в условии

$$\sum_{i=1}^{n} c_i^2 + \sum_{i,\, j\,(i+j)}^{n} c_i c_j s_{ij} = 1$$

можно пренебречь второй суммой как слагаемым в силу сравнительно малого значения произведений $c_i c_j s_{ij}$.

Тогда на основании уравнения (3) каждое c_i^2 интерпретируют как вероятность обнаружить электрон вблизи i-того атомного ядра. Численные значения коэффициентов c_i определяются из условия минимума энергии электрона в состоянии $\psi(\tau)$.

Если в расчете выбрано n исходных атомных орбиталей, то метод МО ЛКАО доставляет, в качестве решения задачи на минимум энергии электрона в состоянии $\psi(\tau)$, n молекулярных орбиталей $\psi_i(\tau)$ с соответствующими им значениями орбитальных энергий ε_i. При этом одному и тому же значению орбитальной энергии может соответствовать и более одной молекулярной орбитали. Если некоторому значению ε_i соответствует k молекулярных орбиталей, то говорят, что это значение ε_i k-кратно вырождено.

В основном (низшем по энергии) состоянии молекулы электроны, учитываемые в расчете, должны, естественно, иметь наиболее низкие значения орбитальной энергии, т. е. они должны заполнять орбитали с наименьшими значениями ε_i. При этом должен удовлетворяться принцип запрета Паули, а в случае вырожденных ε_i, вообще говоря, и приведенное выше правило Хунда. Последовательность орбитальных энергий, расположенных в порядке их возрастания, называют схемой энергетических уровней молекулы (точнее, системы электронов, учитываемых в расчете). При этом на шкале энергий выбирается начало отсчета, естественное по физическому смыслу задачи (например, значение энергии для некоторой атомной орбитали), и тогда молекулярные орбитали со значениями орбитальных энергий ε_i, расположенными ниже начала отсчета («нуля» на шкале энергий), называются *связывающими*; орбитали с ε_i, расположенными выше начала отсчета, — *разрыхляющими* или *антисвязывающими*, а орбитали со значением ε_i, равным выбранному на шкале энергий началу отсчета, называются *несвязывающими*.

Связывающие молекулярные орбитали имеют в областях между атомными ядрами электронную плотность, в целом повышенную сравнительно с несвязывающими и тем более сравнительно с разрыхляющими молекулярными орбиталями.

В простейших вариантах метода МО полная энергия системы электронов равна сумме орбитальных энергий $\varepsilon_i^{\text{э}}$, умноженной на соответствующие «числа заполнения» ν_i, т. е. на числа электронов, заполняющих орбитали $\psi_i(\tau)$, и таким образом

$$E = \sum_{i=1}^{n} \nu_0 \varepsilon_i \qquad (\nu_i = 0 \text{ 1 или 2})$$

В менее упрощенных вариантах метода МО в это равенство вводится поправка.

Сравнением вычисленной по методу МО в π-электронном приближении полной π-электронной энергии молекулы с полной π-электронной энер-

гией, вычисленной тем же методом для некоторой π-электронной системы, но без учета некоторых взаимодействий между атомными орбиталями соседних атомов, находят так называемую *энергию делокализации* (иначе, *энергию сопряжения*). Энергия делокализации определяется как разность

$$E_д^{\pi} = E_0^{\pi} - E^{\pi}$$

где E_0^{π} — π-электронная энергия системы — эталона; E^{π} — π-электронная энергия данной молекулы.

Например, π-электронную энергию молекулы бензола сравнивают с суммой π-электронных энергий трех изолированных π-связей. Энергия делокализации часто называется и *энергией резонанса* в π-электронном приближении Хюккеля.

Так как метод молекулярных орбиталей, наряду с заполненными орбиталями, доставляет некоторый запас вакантных орбиталей, он располагает естественным и простым языком для физического объяснения характера электронного спектра молекулы. При этом возбуждение молекулы рассматривается как переход электронов из заполненных орбиталей в вакантные.

Энергия верхней занятой (хотя бы частично) молекулярной орбитали, взятая с обратным знаком, представляет в методе МО *потенциал ионизации молекулы*, а энергия низшей вакантной орбитали, также взятая с обратным знаком, — *сродство молекулы к электрону*.

Простейшие формы метода МО являются параметрическими методами. Это означает, что результаты расчета выражаются через некоторые основные параметры. Значения этих параметров берут из опыта, и в этом смысле расчет является и полуэмпирическим. Основными параметрами расчета обычно служат энергии атомных орбиталей, соответствующие так называемым валентным состояниям атомов (*«кулоновские интегралы»*), и энергии попарных взаимодействий в молекуле между атомными орбиталями φ_i, φ_j соседних атомов (так называемые *«резонансные интегралы»* β_{ij}). На языке простейших форм метода МО энергии часто выражают в единицах β, принимая за единицу измерения некоторый «резонансный интеграл» β.

Существенной характеристикой молекулярных орбиталей является их симметрия. Симметрия молекулярных орбиталей влияет на прочность осуществляемых ими химических связей. Особенно распространены молекулярные орбитали, для которых ось, соединяющая атомные ядра, служит осью вращения и которые, таким образом, имеют цилиндрическую симметрию. Это так называемые σ-орбитали. Другой очень важный и часто встречающийся тип молекулярных орбиталей — орбитали, антисимметричные относительно плоскости, содержащей в себе ядерную конфигурацию молекулы или некоторый ее фрагмент *, — так называемые π-орбитали.

Более точно названия и обозначения молекулярных орбиталей по их симметрии вводятся следующими определениями.

Молекулярная орбиталь $\psi(\tau)$ называется σ-орбиталью, если существует физически выделенная ось, проходящая через некоторые атомные ядра, относительно которой $\psi(\tau)$ имеет цилиндрическую симметрию**.

---

* Орбиталь называется *антисимметричной* относительно некоторой плоскости, если при отражении в этой плоскости она меняет знак, сохраняясь по абсолютной величине.

** Для сложных структур понятие σ-связи несколько обобщается.

Молекулярная орбиталь $\psi(\tau)$ называется π-орбиталью, если существует такое физически выделенное направление, проходящее через некоторые атомные ядра, что можно указать проходящую через него плоскость и притом только одну, относительно которой $\psi(\tau)$ антисимметрична. Упомянутая плоскость является тогда для $\psi(\tau)$ узловой, т. е. во всех ее точках $\psi(\tau)$ обращается в нуль. Что касается распределения плотности $[\psi(\tau)]^2$, то для него эта плоскость также узловая, но вместе с тем $[\psi(\tau)]^2$ симметрична относительно нее.

Такими физически выделенными направлениями в молекулах (или их фрагментах) являются обычно оси, проходящие через определенные атомные ядра. Что касается узловой плоскости π-орбитали, то часто выбор ее произволен * (например, в двухатомных молекулах), но когда она выбрана, то ориентация π-орбитали этим однозначно определена и выбранная узловая плоскость оказывается единственной. Во многих очень важных случаях (например, в молекулах этилена, бензола) выбор узловой плоскости π-орбиталей определяется дополнительным условием совпадения ее с плоскостью, имеющей определенную ядерную конфигурацию.

Существуют и более сложные типы симметрии молекулярных орбиталей. Так, молекулярная орбиталь $\psi(\tau)$ называется δ-орбиталью, если существует такое физически выделенное направление, проходящее через некоторые атомные ядра, что можно указать в точности две пересекающиеся по нему плоскости, относительно которых $\psi(\tau)$ антисимметрична.

Согласно сказанному выше о перекрывании, связь, осуществляемая молекулярной орбиталью, тем прочнее, чем больше перекрывание атомных орбиталей φ_A и φ_B соседних атомов. Так как, вообще говоря, перекрывание атомных орбиталей больше в случае образования связывающей σ-орбитали, чем в случае связывающей π-орбитали, то, как правило, σ-орбитали связывают прочнее, чем π-орбитали.

При качественном рассмотрении приведенные терминология и обозначения часто переносятся с молекулярных орбиталей на осуществляемые ими связи и поэтому говорят о σ-связях, π-связях и т. д. Например, из сказанного о сравнительной прочности связывания σ- и π-орбиталями можно заключить, что, вообще говоря, σ-связи прочнее π-связей.

Интерпретация понятия химической связи на молекулярно-орбитальном языке представляет одну из основных задач квантовой химии, в ряде важных случаев качественно удовлетворительно решенную. Например, уже неполное молекулярно-орбитальное описание двухатомных молекул показывает, что атомы A и B могут связываться более чем одной молекулярной орбиталью. Сравнительно простым является молекулярно-орбитальное описание случаев, для которых химики давно уже стали пользоваться представлением о кратных (двойных, тройных) связях.

На рис. 42 с помощью граничных поверхностей представлены σ-орбиталь, π-орбиталь и их комбинация — двойная связь.

Как было сказано выше, численные значения коэффициентов молекулярных орбиталей определяются из условия минимума энергии $\psi(\tau)$.

Каждую молекулярную орбиталь $\psi_j(\tau)$ можно представить в виде набора $\{c_{ij}\}$ ее коэффициентов, условившись об определенной нумерации атомных орбиталей φ_i. Набор $\{c_{ij}\}$ можно записать несколько

* Это, в сущности, выбор координатных осей.

подробнее в форме $(c_{1j}, c_{2j}, \ldots, c_{nj})$ *. С помощью наборов $\{c_{ij}\}$ можно определить целый ряд интересных и важных характеристик молекулярных орбиталей и электронных оболочек молекул. Так, например, на основе наборов $\{c_{ij}\}$ очень естественно определяется понятие о k-центровой молекулярной орбитали, а именно: если в наборе $\{c_{ij}\}$ k ($k \leqslant n$) коэффициентов существенно отличны от нуля, а прочие $n - k$ пренебрежимо малы, то молекулярная орбиталь называется *k-центровой*.

Если $k = n$, то молекулярная орбиталь может быть названа *полностью делокализованной*. Если $k < n$ и коэффициенты $c_{i_1 j}, c_{i_2 j}, \ldots, c_{i_m j}$ существенно отличны от нуля, то орбиталь локализована на атомах, которым принадлежат атомные орбитали $\varphi_{i_1}, \varphi_{i_2}, \ldots, \varphi_{i_k}$. Двухцентровая орбиталь представляет собой простейший частный случай локализованной молекулярной орбитали. Так как, вообще говоря, связывающие орбитали

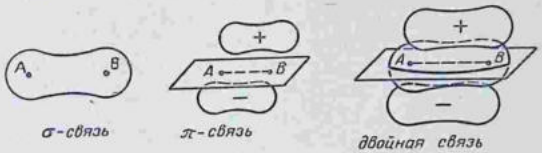


Рис. 42. Представление при помощи «граничных поверхностей» σ-орбитали, π-орбитали и двойной связи.

имеют сравнительно с несвязывающими и разрыхляющими большую электронную плотность в областях между ядрами, то k-центровая связывающая орбиталь имеет более равномерное распределение электронной плотности сравнительно с k-центровой несвязывающей или разрыхляющей орбиталью.

Знание коэффициентов c_{ij} позволяет далее описать на языке молекулярно-орбитальной теории некоторые черты распределения электронной плотности молекулы, полезные для объяснения реакционной способности молекул. Для выражения такого рода информации, содержащейся в наборах $\{c_{ij}\}$, вводится определяемая через коэффициенты c_{ij} система *электронных индексов* молекулы, часто записываемая в виде так называемой *молекулярной диаграммы*.

Основная идея системы электронных индексов и молекулярной диаграммы состоит в том, что при априорно заданных «жестких» атомных орбиталях φ_i «гибкой» характеристикой, в которой должны отражаться, хотя бы в первом приближении, основные черты распределения электронной плотности, возникающие вследствие образования молекулы, являются именно наборы $\{c_{ij}\}$ коэффициентов молекулярных орбиталей.

Пусть расчет по методу МО ЛКАО для задачи об N электронах при n исходных атомных орбиталях φ_i приводит к набору n молекулярных орбиталей ψ_j; пусть «число заполнения» ψ_j (т. е. число электронов, заполняющих ψ_j) равно ν_j (возможные значения ν_j — 0; 1; 2),

* Т. е. в виде n-мерного вектора, что отражает алгебраический характер решения задачи методом МО ЛКАО.

так что $\sum_{j=1}^{n} \nu_j = N$, и пусть число атомов равно n. Первый электронный индекс — *эффективный заряд* i-того атома вводится следующим образом:

$$q_i = \sum_{j=1}^{n} \nu_j c_{ij}^2$$

Выше было сказано, что c_{ij}^2 приближенно можно интерпретировать как вероятность для электрона в состоянии ψ_j быть обнаруженным вблизи i-того атомного ядра; поэтому сумма c_{ij}^2, распространенная на все n молекулярных орбиталей ψ_i с учетом чисел заполнения, может интерпретироваться как «эффективное число электронов» на i-том атоме. Теперь эффективным зарядом i-того атома Q_i, по определению, называют разность

$$Q_i = q_i^0 - q_i$$

где q_i^0 — исходное число электронов, доставляемых i-тым атомом и учитываемых в расчете. Очевидно, что Q_i может быть числом положительным, отрицательным или равным нулю.

Второй электронный индекс предназначается для характеристики связей, осуществляемых молекулярными орбиталями. Он называется *порядком связи* и вводится следующим образом.

Выберем какую-нибудь пару соседних атомов, например с номерами r и s. Пусть далее j — номер одной из n найденных в расчете молекулярных орбиталей, т. е. пусть

$$\psi_j = \sum_{i=1}^{n} c_{ij}\varphi_i$$

так что плотность ψ_j^2 есть

$$\psi_j^2 = \sum_{i=1}^{n} c_{ij}^2\varphi_i^2 + \sum_{i,\ k=1;\ i\neq k}^{n} c_{ij}c_{kj}\varphi_i\varphi_k$$

Возьмем из каждой молекулярной орбитали ψ_j ($j = 1, 2, \ldots, n$) произведение $c_{rj}c_{sj}$ при фиксированных r и s; из таких произведений составим сумму, распространенную по всем ψ_j, и теперь определим порядок связи P_{rs} между r-ым и s-ым атомами:

$$P_{rs} = \sum_{j=1}^{n} \nu_j c_{rj}c_{sj}$$

где ν_j — как и раньше, соответствующие числа заполнения молекулярных орбиталей.

В простейшем варианте метода МО ЛКАО понятие о порядке связи вводится обычно только для пар соседних атомов. Понятие о порядке связи введено Коулсоном. Оно представляет собой обобщение и уточнение понятия о кратности связи с точки зрения теории молекулярных орбиталей и, вообще говоря, P_{rs} не обязательно является целым числом*. Являясь мерой связанности двух соседних атомов, порядок связи между ними характеризует вместе с тем связь и с точки зрения прочности.

* P_{rs} иногда бывает и отрицательным.

Оба введенных индекса — эффективный заряд и порядок связи — без труда обобщаются на случай, когда число атомных орбиталей больше числа атомов. В самом деле, в приводимом выше рассмотрении номер атомной орбитали есть также и номер атома; если же число орбиталей больше числа атомов, нужно еще ввести суммирование по номерам атомных орбиталей одного и того же атома (при определении эффективного заряда атома) и суммирование по всем парам атомных орбиталей двух выбранных соседних атомов, представленным в молекулярных орбиталях, при определении порядка связи.

Третьим электронным индексом является *индекс свободной валентности* (F) атома в молекуле. Его определение строится так.

Предположим, что для r-ого атома молекулы известно максимальное возможное значение суммы порядков связей в молекуле, и пусть это будет константа $P_{\max}$. Пусть $\sum_s P_{rs}$ есть сумма порядков всех связей, в которых r-ый атом участвует в данной молекуле; здесь индекс суммирования s пробегает номера всех атомов, соседних с r-ым атомом. Тогда индекс свободной валентности r-го атома в данной молекуле определяется так:

$$F_r = P^*_{\max} - \sum_s P_{rs}$$

Определенная выше система электронных индексов применима в такой простой форме преимущественно к π-электронным системам, т. е. к системам электронов, находящихся в π-орбиталях молекулы. π-Электронные системы имеются в молекулах с кратными и сопряженными связями, и молекулярно-орбитальные расчеты их составляют содержание так называемого π-электронного приближения, а простейшая форма последнего обычно называется π-электронным приближением Хюккеля.

Предположение о допустимости пренебрежения произведениями вида $c_i c_j s_{ij}$ в разложении плотности именно в π-электронном приближении является менее грубым упрощением, чем в расчетах, включающих и σ-орбитали, так как, вообще говоря, перекрывание атомных орбиталей в π-орбиталях значительно меньше, чем в σ-орбиталях.

На языке π-электронного приближения определенные выше электронные индексы называются *π-электронными*. Иногда π-электронные порядки связей называются также *подвижными порядками связей*. В рамках π-электронного приближения часто кроме подвижных порядков связей говорят и о полных порядках связей, уславливаясь порядок каждой σ-связи полагать равным 1 по определению.

Система электронных индексов органической молекулы может быть записана на диаграмме ее «σ-скелета», и полученное так изображение молекулы называется *молекулярной диаграммой*.

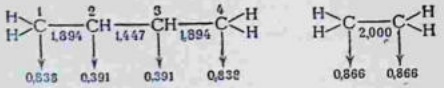
Ниже приводится молекулярная диаграмма 1,3-бутадиена.

В молекуле 1,3-бутадиена имеет место sp^2-гибридизация углерода (см. стр. 255), σ-скелет ее копланарен. Молекулярно-орбитальный расчет молекулы бутадиена в π-электронном приближении Хюккеля приводит для него к молекулярной диаграмме (порядки σ-связей С—С приняты

---

* $P_{\max}$ для атома углерода в sp^2-гибридизованном состоянии имеет значение 4,732 при предположении, что порядок каждой σ-связи этого атома равен 1.

равными 1), эффективные заряды равны нулю, π-связи не показаны; справа для сравнения дана молекулярная диаграмма этилена.

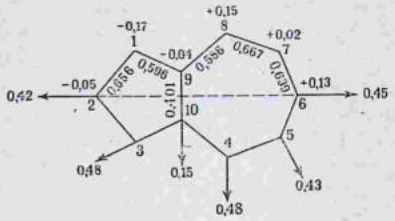


Из молекулярной диаграммы видно, что связи 1—2 и 3—4 почти двойные (порядок связи 1,894), индексы свободной валентности F_1 и F_4 близки к значениям F в молекуле этилена, а F_2 и F_3 очень близки к значениям F в молекуле бензола (0,40).

Энергия делокализации по сравнению с двумя локализованными π-связями в единицах β равна 0,47 (≈8 *ккал/моль*).

Приведем далее молекулярную диаграмму азулена (ароматического углеводорода, который будет рассмотрен в разделе о небензоидных ароматических системах, см. ч. II).

Числа в вершинах циклов обозначают эффективные заряды атомов; стрелки, проведенные от вершин, — индексы свободной валентности; числа на линиях σ-связей — подвижные порядки связей; симметрично к пунктирной линии — соответственно те же индексы.



В азулене, в противоположность бутадиену и бензолу, заряды С-атомов отличны от нуля.

Наличие плоскости симметрии позволяет указывать индексы каждого рода только для половины диаграммы. Вершины перенумерованы обычным образом.

На основании молекулярной диаграммы азулена можно, например, ожидать, что электрофильные реагенты будут атаковать молекулу преимущественно в положении 1, нуклеофильные — преимущественно в положении 4 и 6, а свободные радикалы — в положения 3 и 4 (если рассматривается основное состояние молекулы).

Следует отметить, что кроме определенных выше электронных индексов на их основе вводятся и другие интересные характеристики, например различные типы поляризуемостей атомов и связей.

Наконец, говоря об электронных индексах и молекулярных диаграммах, следует указать, что они приобрели большое значение, и в настоящее время создан ряд справочников по этим характеристикам молекул (справочники Коулсона и Стрейтвизера, Стрейтвизера, Хейльброннера).

Тогда как основная идея метода МО ЛКАО состоит в переходе от атомных орбиталей разделенных атомов к молекулярным орбиталям

молекулы в соответствии с симметрией задач и принципом Паули, возможен и другой подход.

Представим себе, что ядра атомов слились в одно, более сложное, ядро и что электроны распределились теперь по атомным орбиталям возникшего «объединенного атома» в соответствии с последовательностью энергетических уровней в нем и с принципом Паули. Тогда можно поставить вопрос о том, какие молекулярные орбитали будут возникать из атомных орбиталей объединенного атома и окажутся заполненными при некотором разделении ядра объединенного атома на исходные атомные ядра (опять-таки в соответствии с симметрией и принципом Паули). Такой вариант метода МО называется *методом объединенного атома*.

РЕЗОНАНС СТРУКТУР ИЛИ МЕЗОМЕРИЯ

Второй широко применяемый способ описания некоторых сторон электронной структуры молекул связан с другим методом расчета электронных оболочек молекул — с так называемым *методом валентных схем* (метод ВС) *. Сравнительно с молекулярно-орбитальным описанием этот способ имеет значительно более качественный характер. Зато основные идеи метода валентных схем широко применимы вследствие его тесной связи с аппаратом химических структурных формул.

Метод валентных схем появился несколько раньше метода молекулярных орбиталей. Он возник как обобщение метода, примененного в 1927 г. Гейтлером и Лондоном для расчета молекулы водорода. Этим расчетом был качественно выяснен квантово-механический смысл валентного штриха — основного символа языка химических структурных формул. Из расчета молекулы водорода, выполненного Гейтлером и Лондоном, следовало, что валентный штрих имеет смысл пары электронов с антипараллельными спинами. Волновая функция этой электронной пары обеспечивает в пространстве между двумя атомными ядрами локализацию отрицательного заряда электронов, достаточную для удержания обоих ядер на таком расстоянии, при котором имеет смысл рассматривать всю систему, образованную двумя атомами, как единую молекулу.

В методе Гейтлера—Лондона, обобщенном в последующих работах Гейтлера, Румера, Слэтера, Полинга и ряда других исследователей, приближенные волновые функции представляли собой своеобразный перевод химических структурных формул на язык приближенного метода квантово-механического расчета **.

Для молекул, строение которых достаточно однозначно выражается одной структурной формулой (например, метан, этилен и т. д.), формулировать приближенную волновую функцию исходя из атомных орбиталей (непосредственно или строя сначала приближенные волновые функции отдельных атомов) в методе ВС нетрудно. Однако существует много молекул, для которых такой однозначности нет. Таковы, например, моле-

* Часто его называют также *методом валентных связей*.

** Метод ВС, как и метод МО, представляет собой вариант орбитального описания электронной структуры молекулы. В нем, как и в методе МО, может быть формулировано π-электронное приближение. Последовательное и достаточно полное развитие методов ВС и МО позволяет установить, что в отношении вида получаемых волновых функций оба метода по существу имеют общую основу.

кулы с системами сопряженных связей или молекулы с внутренней ионизацией. Вообще говоря, достаточная однозначность представления одной структурной формулой возможна только для таких молекул, для которых можно с удовлетворительным приближением считать связи двухцентровыми.

Рассмотрение в рамках метода валентных схем молекул, не имеющих однозначного представления с помощью символики структурных формул, привело к формулированию качественно широко применяемой и удобной (когда число возможных представлений структурными формулами не слишком велико) идеи *резонанса структур* *.

Классическим примером молекулы, где неоднозначность представления одной структурной формулой совершенно очевидна, является молекула бензола. Уже из соображений симметрии ясно, что формулы I и II (так называемые структуры Кекуле)



I II

совершенно равноправны и должны в одинаковой степени отклоняться от действительного положения вещей в молекуле бензола, имеющей ось симметрии шестого порядка. Если по рецепту метода ВС построить приближенные волновые функции, соответствующие структурным формулам бензола I и II, скажем функции ψ_I и ψ_{II}, то и для них будет справедливо то же самое.

Идея резонанса структур состоит в том, что строение молекулы, представление которой структурной формулой неоднозначно, следует приближенно описывать набором мыслимых структурных формул. Это значит, что для приближенного квантово-механического расчета такой молекулы надо образовать наилучшую линейную комбинацию правильной симметрии из волновых функций, соответствующих отдельным мыслимым структурным формулам**. Например, для основного состояния молекулы бензола следует образовать волновую функцию:

$$\psi = c_I\psi_I + c_{II}\psi$$

В данном случае легко было бы показать, что $c_I = c_{II}$. Однако если рассматривать вопрос полнее, то надо было бы учесть и три равноправные между собой структурные формулы Дьюара



III IV V

* Термин «резонанс» связан с формальной аналогией между уравнениями квантово-химических расчетов энергии и уравнениями, описывающими явление резонанса в теории колебаний.

** Так как между волновыми функциями, вообще говоря, существуют линейные зависимости, то обычно выбирают наименьший (по числу функций) набор линейно независимых, полный в том смысле, что все возможные, не входящие в него определимы через него. При этом такой набор часто называют *набором канонических структур*.

Тогда следовало бы образовать линейную комбинацию пяти соответствующих волновых функций:

$$\psi = a(\psi_I + \psi_{II}) + b(\psi_{III} + \psi_{IV} + \psi_V)$$

Так как в этом случае равноценности между функциями ψ_I и ψ_{II}, с одной стороны, и функциями ψ_{III}, ψ_{IV}, ψ_V — с другой, нет, то возникает необходимость отыскания наилучшей линейной комбинации, т. е. наилучших значений коэффициентов a и b. Такие наилучшие значения a и b находятся из условия минимума энергии молекулы. Волновую функцию ψ принято называть *резонансом* структур ψ_I^*, ψ_{II}, ψ_{III} и т. д., а ψ_I, ψ_{II}, ψ_{III} и т. д. — резонансными структурами.

Было бы неправильно представлять себе, что свойства молекулы, вычисляемые с применением функции ψ, окажутся средними между свойствами структур ψ_I, ψ_{II}, ψ_{III} и т. д. Истинное положение достаточно пояснить на простейшем случае, когда имеется резонанс только двух структур:

$$\psi = a\psi_1 + b\psi_2$$

Уже для многомерной * плотности имеем (считая функции и коэффициенты действительными):

$$\psi^2 = a^2\psi_1^2 + b^2\psi_2^2 + 2ab\psi_1\psi_2$$

т. е. появляется «интерференционный» член.

Аналогичные «члены взаимодействия» появляются и при вычислении средних значений физических величин по правилам квантовой механики (поскольку значения физических величин зависят от волновой функции не линейно, а квадратично). Особенно важно, что значение энергии, вычисляемое для волновой функции, представляющей резонанс нескольких структур, ниже, чем для каждой из резонансных структур в отдельности. Это понятно, так как резонанс структур представляет собой их линейную комбинацию, наилучшую именно в том смысле, что она соответствует минимуму энергии, какой только можно получить с помощью линейных комбинаций данных резонансных структур.

Для того чтобы резонансу структур соответствовало значение энергии более низкое, чем любой структуре (чтобы, как условно говорят, резонанс структур «стабилизовал» молекулу**), необходимо, чтобы структуры удовлетворяли следующим условиям:

1. Геометрия ядерных конфигураций структур предполагается одинаковой или почти одинаковой.

2. Число неспаренных электронов для структур предполагается одинаковым.

3. Энергии, соответствующие отдельным структурам (т. е. вычисляемые с помощью соответствующих приближенных функций, построенных

---

* Так как ψ здесь многоэлектронная приближенная волновая функция, то и ψ^2, т. е. соответствующая плотность, определена в многомерном конфигурационном пространстве.

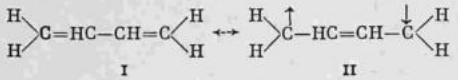
** Иными словами, чтобы при отыскании наилучшей линейной комбинации структур не оказалось, что она тривиальным образом сводится или почти сводится к одной, энергетически наиболее выгодной структуре. Условие 2 особенно жесткое, затем условие 1; условие 3 не столь жестко, но невыполнение его может свести стабилизацию к очень малой величине.

согласно одним и тем же правилам метода ВС или оцениваемые при помощи определенных аддитивных схем из опытных данных), предполагаются не слишком сильно различающимися.

Разность между значением энергии для энергетически наиболее выгодной структуры и значением энергии для резонанса структур часто называют *энергией резонанса* молекулы*.

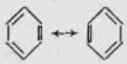
Применяя представление о резонансе структур к описанию электронной структуры молекул, следует всегда помнить, что *отдельные резонансные структуры не выражают физически реальных состояний молекулы.*

На языке структурных формул резонанс изображается с помощью двусторонней стрелки, поставленной между структурами. Например, в случае молекулы бутадиена



I II

Резонанс двух структур Кекуле в случае бензола записывается так



Качественное описание молекулы бутадиена на языке теории резонанса выражается как резонанс структур I и II при незначительном весе структуры II.

Весом резонансной структуры (в резонансе структур) называют квадрат модуля коэффициента, с которым соответствующая ей волновая функция входит в линейную комбинацию, представляющую резонанс структур. Следует заметить, что при таком определении понятия веса структуры пренебрегают перекрываниями структур.

Заканчивая изложение идеи о резонансе структур, важно отметить, что специфическим для этого подхода к описанию электронной структуры молекулы является не образование линейной комбинации волновых функций (это весьма общий способ построения, типичный для квантовой механики вообще), а выбор функций для образования линейной комбинации. Существенным здесь является также и то, что выбираемые для образования линейных комбинаций волновые функции являются приближенными многоэлектронными волновыми функциями молекулы в целом.

ГИБРИДИЗАЦИЯ АТОМНЫХ ОРБИТАЛЕЙ И «ВАЛЕНТНОЕ СОСТОЯНИЕ»

Вся совокупность экспериментально изученных физических и химических свойств молекулы метана доказывает равноценность четырех атомов водорода, одинаково связанных с атомом углерода в молекуле, имеющей симметрию правильного тетраэдра. Еще в 1879 г. Вант-Гофф и Ле-Бель сделали вывод, что в молекуле метана имеются четыре

* Заметим, что в методе МО, в π-электронном приближении, аналогом понятия энергии резонанса является понятие энергии делокализации, часто, впрочем, и так называемой энергией резонанса.

равноценные связи между атомом углерода и четырьмя одинаково удаленными от него атомами водорода, расположенными в вершинах правильного тетраэдра.

Молекулярно-орбитальный расчет молекулы метана с учетом всех электронов атома углерода и четырех электронов атомов водорода приводит к следующей картине электронной оболочки молекулы: пять связывающих молекулярных орбиталей заполнены десятью электронами; самая глубокая по энергии орбиталь почти не отличается от атомной 1*s*-орбитали атома углерода и, в сущности, не имеет отношения к химической связи атомов; из остальных четырех связывающих молекулярных орбиталей одна, более симметричная, соответствует более низкому значению энергии, чем прочие три, менее симметричные и принадлежащие одному и тому же, трижды вырожденному значению энергии; кроме того, расчет доставляет еще четыре вакантные разрыхляющие орбитали.

Сами по себе отдельные химические связи и отдельные молекулярные орбитали не являются наблюдаемыми объектами и представляют собой теоретические построения, притом принадлежащие разным уровням рассмотрения. Возникает вопрос: существует ли общая теоретическая основа, на которой можно установить соответствие между картиной системы четырех равноценных связей и картиной четырех связывающих молекулярных орбиталей, из которых одна по симметрии и энергии отличается от трех остальных.

Описанное положение весьма типично. Поэтому и разрешение затруднения в действительности имеет очень общий характер. Направление, в котором следует искать способ разрешения, подсказывается следующим соображением: для решения задач, имеющих точный физический смысл, строго говоря, должна применяться волновая функция всей молекулы в целом, тогда как сами по себе молекулярные орбитали относятся, в сущности, к специфическим средствам построения волновой функции молекулы в методе МО.

Построенная из перечисленных выше молекулярных орбиталей волновая функция молекулы приводит к правильной симметрии распределения электронной плотности и не находится в противоречии с экспериментальными данными. Что же касается молекулярных орбиталей, то они определены не вполне однозначно.

Приближенная волновая функция молекулы построена из молекулярных орбиталей так (детерминат или линейная комбинация детерминатов), что над всеми составляющими ее молекулярными орбиталями можно одновременно совершать некоторые преобразования, относительно которых сама волновая функция молекулы инвариантна (не изменяется). Оказывается, что ту же самую волновую функцию молекулы метана можно выразить в новых орбиталях, четыре из которых можно с достаточным приближением считать двухцентровыми и локализованными по четырем линиям, соединяющим ядро атома углерода с ядрами водородных атомов.

Самая глубокая по энергии орбиталь сохраняет свой характер атомной 1*s*-орбитали углерода. Эти новые орбитали являются σ-орбиталями и называются *эквивалентными* в том смысле, что при поворотах и отражениях, переводящих правильный тетраэдр в себя самого, они переходят друг в друга. Поэтому они равноценны в том же смысле, в каком равноценны

и четыре связи C—H в представлении химиков. Для молекул, содержащих только ординарные связи и изолированные кратные связи, имеет место аналогичное положение.

В случае же молекул с сопряженными связями приведение к двухцентровым орбиталям не удается, и в результате аналогичных преобразований делокализация молекулярных орбиталей в достаточной степени не устраняется; в этом — некоторое отражение концепции резонанса структур в методе МО.

Находимые указанным путем эквивалентные орбитали иногда называют *орбиталями связей*.

Локализованные эквивалентные орбитали могут рассматриваться как линейные комбинации атомных орбиталей, понимаемых в некотором новом, более общем смысле. Вернемся опять к молекуле метана. Четыре

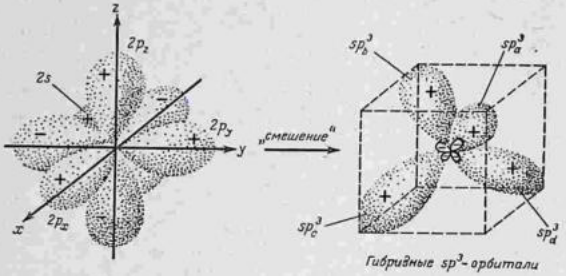


Рис. 43. Образование четырех гибридных sp^3-орбиталей.

эквивалентные орбитали могут быть представлены как линейные комбинации, построенные из атомных 1*s*-орбиталей атомов водорода и из атомных орбиталей атома углерода вида

$$\frac{1}{2}[(2s)+c_1(2p_x)+c_2(2p_y)+c_3(2p_z)]$$

где символы $(2s)$ и $(2p)$ обозначают атомные *s*- и *p*-орбитали углерода с главным квантовым числом 2, а c_i $(i = 1, 2, 3) = \pm 1$ *. Атомные орбитали, представляющие собой линейные комбинации атомных орбиталей одного и того же атома, называются гибридизованными, а образование их — гибридизацией атомных орбиталей. Понятие гибридизованных атомных орбиталей возникло раньше, чем обнаружилась описанная выше теоретическая ситуация, объясняющая соотношение между, вообще говоря, делокализованными молекулярными орбиталями и эквивалентными локализованными орбиталями. Полинг и Слэтер независимо друг от друга в период с 1928 по 1931 г., разрабатывая качественно систему квантово-химических оснований стереохимии, ввели понятие о гибридизации, которое далее с успехом применялось к конкретным химическим проблемам.

* Четыре набора c_i таковы: (1, 1, 1), (1, −1, −1), (−1, 1, −1), (−1, −1, 1).

Понятие о гибридизации имеет общий характер для атомов химических элементов и является основой *теории направленной валентности*.

Описанный выше тип гибридизации атомных орбиталей углеродного атома не единственный. Поскольку в нем принимают участие кроме атомной 2*s*-орбитали все три 2*p*-орбитали углерода, этот тип гибридизации обозначается символом sp^3 (рис. 43).

Для углеродного атома кроме sp^3-гибридизации важны еще два типа гибридизации, а именно обозначаемые символами sp^2 и *sp*. Так, при sp^2-гибридизации в линейную комбинацию с атомной 2*s*-орбиталью входят две 2*p*-орбитали, а третья *p*-орбиталь сохраняется как таковая (рис. 44).

При *sp*-гибридизации образуется линейная комбинация атомной 2*s*-орбитали с одной атомной 2*p*-орбиталью углерода, а две *p*-орбитали сохраняются неизменными (рис. 45).

В то время как атомная *s*-орбиталь не имеет направленного характера, *p*-орбиталь обладает направленностью по определенной оси, но распространяется она по этой оси одинаково (в обе стороны от начала координат, связанного с атомным ядром). Знак в этом отношении не существенен.

Гибридизованные орбитали всех трех типов направлены почти полностью в одну сторону от начала координат и потому особенно приспособлены для перекрывания с подходящими им по симметрии атомными орбиталями других атомов.

Как было сказано выше, при sp^3-гибридизации четыре гибридизованные орбитали направлены от ядра углеродного атома к вершинам тетраэдра, который при наличии разных заместителей может быть и несколько неправильным.

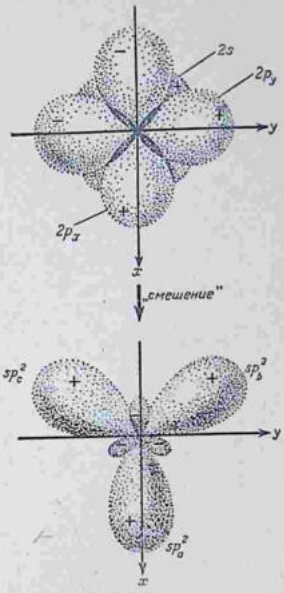


Рис. 44. Образование трех гибридных sp^2-орбиталей.

При sp^2-гибридизации оси трех гибридизованных орбиталей расположены в одной плоскости и направлены к вершинам правильного треугольника (симметрия — тригональная). Чистая *p*-орбиталь направлена перпендикулярно к плоскости гибридизованных орбиталей.

При *sp*-гибридизации обе гибридизованные орбитали имеют общую ось цилиндрический симметрии, но направлены в разные стороны от начала (т. е. от углеродного ядра атома). Две чистые *p*-орбитали имеют взаимно перпендикулярные оси и взаимно перпендикулярные узловые плоскости, пересекающиеся по оси симметрии гибридизованной орбитали.

Для углерода sp^3-гибридизация типична в предельных соединениях; sp^2-гибридизация — в соединениях с двойными связями при атоме углерода (изолированными или сопряженными); *sp*-гибридизация — в соединениях с тройными связями при атоме углерода и с кумулированными двойными связями.

С понятием о гибридизации тесно связано понятие о «валентном состоянии» атома. Выясним его смысл на типичном примере. Представим себе мысленно (на самом деле совершенно невыполнимый) следующий эксперимент с молекулой метана. Пусть расстояния между атомными ядрами в молекуле метана каким-то способом увеличиваются неограниченно, но электронная оболочка молекулы* претерпевает, в сущности, лишь преобразование подобия, т. е. за исключением абсолютных размеров весь характер ее геометрии сохраняется. Электронам при этом разрешается «не помнить своего хозяина», но в каждой связи электроны поровну распределяются между атомными ядрами. При достаточно большом удалении всех ядер друг от друга атом углерода окажется «осторожно вытащенным» из молекулы с сохранением эквивалентности четырех гибридизованных атомных орбиталей, направленных тетраэдрически. Полученное таким образом фиктивное состояние и называется валентным sp^3-состоянием. Ему не соответствует никакое состояние, могущее быть реально наблюдаемым спектроскопическими методами**. Если бы мы захотели вычислить его энергию (что формально можно сделать), то нашли бы, что она значительно выше энергии основного состояния с конфигурацией $1s^2\,2s^2\,2p^2$ и несколько превышает энергию возбужденного состояния с конфигурацией $1s^2\,2s^1 2p^3$, возникающего при переходе одного электрона из $2s$-орбитали в $2p$-орбиталь, вакантную в основном состоянии. На рис. 46 схематически показано и чисто качественное соотношение упомянутых энергий.

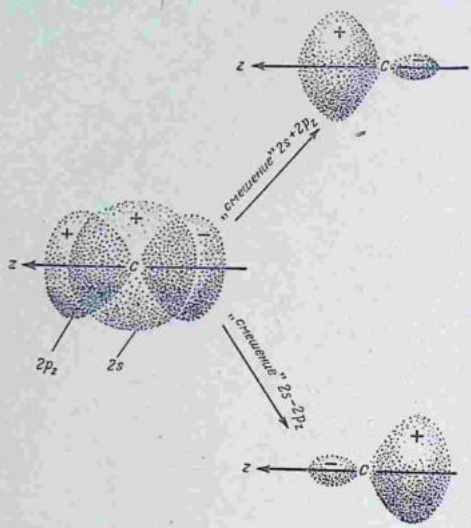


Рис. 45. Образование двух гибридных sp-орбиталей.

Энергия образования химических связей, благодаря повышенному перекрыванию гибридизованных атомных орбиталей атома углерода с атомными $1s$-орбиталями водородных атомов с избытком энергии ε, компенсирует затрату на возбуждение «валентного состояния».

---

* $1s$-Орбиталь углеродного атома в этом рассуждении в электронную оболочку молекулы не включается.

** С квантово-механической точки зрения «валентное состояние» есть «смесь» некоторого набора спектроскопически реализуемых «чистых» состояний (не в смысле их линейной комбинации, а в смысле статистическом).

В действительности процесс образования молекулы метана не проходит через стадию «валентного состояния» изолированного атома. При сближении атомов уже начинается их связывание друг с другом в молекулу, хотя сначала и в очень рыхлую, и изменение характера орбиталей сопутствует этому процессу, происходя постепенно.

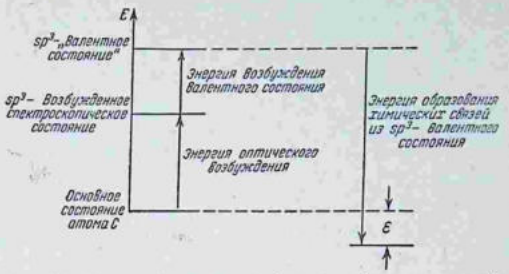


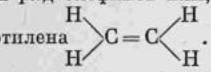
Рис. 46. Схема (качественная) соотношения энергий атома углерода в основном состоянии, sp^3-возбужденном состоянии, sp^3-«валентном состоянии».

Заметим, что иногда для четырехвалентного атома углерода sp^3-гибридизованное валентное состояние называется *первым валентным*, sp^2-гибридизованное — *вторым валентным* и *sp*-гибридизованное — третьим *валентным* состоянием.

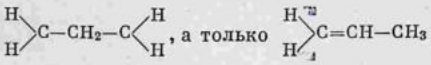
Гибридизация и валентное состояние — это вспомогательные теоретические концепции. Ни гибридизованные атомные орбитали, ни «валентное состояние» атома не имеют, как таковые, спектроскопически констатируемой реальности.

НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

ОЛЕФИНЫ (АЛКЕНЫ)

Гомологический ряд олефинов или, по женевской номенклатуре, алкенов начинается с этилена  . Именно это обстоятельство и то, что метилен, который должен был бы быть первым гомологом в этом ряду, не существует в стабильном состоянии, заставило в свое время принять представление о двойной связи как о характерной структурной черте непредельных углеводородов.

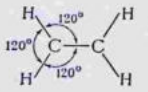
Вторым решающим доводом в пользу наличия двойной связи в олефинах явилось то, что ненасыщенные атомы углерода в олефинах всегда встречаются попарно и являются соседями. Не бывает, например, ненасыщенных соединений типа



т. е. нельзя допустить, что ненасыщенные атомы углерода трехвалентны.

Как уже отмечалось, в олефинах и их производных ненасыщенные углероды находятся во втором валентном состоянии. В отличие от первого валентного состояния, характерного для предельных соединений («тетраэдрический» углерод с четырьмя эквивалентными валентностями, направленными под углом 109° 28′ друг к другу, — sp^3-гибридизация электронных орбиталей), во втором валентном состоянии у углерода гибридизованы только одна *s*- и две *p*-орбитали (sp^2-гибридизация), образуя три одинаковые орбитали. Соответствующие им σ-связи (простые связи) направлены друг к другу под углом 120° и лежат в одной плоскости. Третья *p*-орбиталь углерода не гибридизована.

В олефине такие углероды связаны попарно. В этилене, например, они образуют плоскую фигуру типа

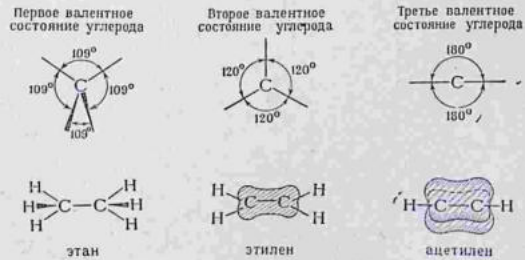


Не участвующие в образовании имеющихся в молекуле этилена пяти σ-связей две *p*-орбитали (по одной у каждого атома углерода) занимали бы у не связанных между собой углеродов пространство, приблизительно ограниченное «пространственной восьмеркой» (фигура вращения восьмерки вокруг продольной оси)* с длинной осью, перпендикулярной к плоскости трех σ-связей, и центром, совпадающим с центром каждого углеродного атома. У атомов углерода, связанных между собой простой связью (σ-связь), эти пространственные восьмерки сливаются в общую орбиталь обоих *p*-электронов, что сопровождается выделением энергии (примерно 64 *ккал/моль*). Эти электроны образуют так называемую π-связь, иначе говоря, вторую связь в двойной связи. π-Связь значительно менее прочна энергетически, чем σ-связь C=C (83 *ккал/моль*), и гораздо легче поляризуема.

Наличие двойной связи в молекуле сказывается прежде всего в том, что прекращается возможность вращения вокруг оси σ-связи, свойственного предельным соединениям, и конфигурация олефина становится устойчиво плоской, что ведет за собой, как следствие, явление геометрической изомерии, о котором упоминалось на стр. 215, а главное будет сказано ниже (стр. 263, 336).

Наличие π-связи свойственно не только олефинам. В карбонильной группе C=O кислород и углерод связаны также и π-связью. В нитрилах R—C ≡ N углерод и азот связаны одной σ-связью и двумя π-связями. Такой же характер имеют связи в рассматриваемых ниже ацетиленах R—C ≡ C—R.

Если углероды связаны двумя π-связями и в них вовлекаются, таким образом, 4*p*-электрона, то для оставшихся трех σ-связей — C—C— у каждого углерода будут гибридизованы по одной *s*- и одной *p*-орбитали (*sp*-гибридизация). Это — третье валентное состояние углеродного атома, в котором обе σ-связи лежат на одной прямой, а образованные *p*-электронами орбитали двух π-связей занимают в пространстве места четырех попарно взаимно перпендикулярных и слившихся пространственных восьмерок.



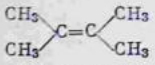
В ацетиленах геометрическая изомерия отсутствует.

Особые свойства π-связи олефинов и проявление их ненасыщенного характера будут ясны из описания свойств олефинов.

* Точнее о смысле этого пространственного ограничения см. стр. 242.

Номенклатура

Олефины называют или по тривиальной номенклатуре, добавляя к названию соответствующего радикала предельного углеводорода окончание ен (этилен, пропилен, бутилены, *н*-амилен, изоамилен, гексилены и т. д.), или обозначают как производные этилена, например:



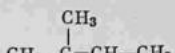
тетраметилэтилен

Или, наконец, используют женевскую номенклатуру, кладущую в основу названия алкена женевское название алкана, с заменой окончания ан на ен: этен, пропен, бутен и т. д.

Таблица 29. Олефины

Формула	Название			Температура плавления °С	Температура кипения °С	Плотность d_4^{20}
	тривиальное	женевское	по «этиленовой» системе			
	Этилен	Этен	Этилен	—169,4	—103,9	0,566 (d_4^{-102})
$CH_3-CH=CH_2$	Пропилен	Пропен	Метилэтилен	—185,2	—47,0	0,609 (d_4^{-47})
$CH_3-CH_2-CH=CH_2$	α-Бутилен	Бутен-1	Этилэтилен	—130,0	—5,0	0,668 (d_4^{0})
$CH_3-CH=CH-CH_3$	Псевдобутилен	Бутен-2	1,2-Диметилэтилен			
	цис-	—		—139	+3,7	
	транс-	—		—105	+1	0,635
	Изобутилен, или γ-бутилен	2-Метилпропен	1,1-Диметилэтилен	—	—6,0	
$CH_3-CH_2-CH_2-CH=CH_2$	α-Амилен	Пентен-1	*н*-Пропилэтилен	—138,0	29,9	0,640 (при 20° С)
$CH_3-CH_2-CH=CH-CH_3$	β-Амилен	Пентен-2	Метилэтилэтилен	—139	36,4	0,651
	γ-Амилен	2-Метилбутен-1	1-Метил-1-этилэтилен	—	31,0	
$(CH_3)_2CH-CH=CH_2$	α-Изоамилен	3-Метилбутен-1	Изопропилэтилен	—135	25,0	0,648
$(CH_3)_2C=CH-CH_3$	β-Изоамилен	2-Метилбутен-2	Триметилэтилен	—124	38,4	0,668 (d_4^{19})

В этом случае после названия ставят через дефис цифру — номер атома углерода, от которого начинается двойная связь. Например:



2-метилбутен-2

Иногда положение двойной связи обозначают греческой буквой Δ с номером атома в виде показателя: Δ^2-метилбутен.

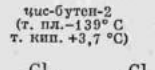
В химии производных олефинов, как и в химии производных алканов, часто используют «радикальную» номенклатуру (вспомним, к примеру, такие названия, как хлористый этил). Радикалы, содержащие двойную связь, называют: $CH_2{=}CH{-}$*винил*, или *этенил*; $CH_2{=}C<$ *винилиден*; $CH_2=CH-CH_2-$ *аллил*; $CH_3-CH=CH-$ *пропенил*.

Названия и физические свойства олефинов приведены в табл. 29.

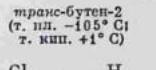
ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ ИЗОМЕРИЯ. I.

Вращение групп атомов вокруг углеродной σ-связи требует затраты лишь такого количества энергии (2—5 *ккал/моль*), которое легко доставляется из окружающей среды уже при комнатной и более низких температурах. Это вращение и обусловливает отсутствие *изомеров вращения* (*конформеров*) как отдельных химических индивидуумов. Иначе обстоит дело с вращением вокруг двойной связи, для которого требуется уже разрыв π-связи и, следовательно, затрата для C=C-группировки примерно 60 *ккал/моль*. Поэтому существуют изомеры всех олефинов или их производных, не имеющих плоскости симметрии, проходящей через оба связанных π-связью атома углерода перпендикулярно к плоскости молекулы.

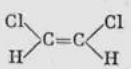
Такая пространственная изомерия — *стереоизомерия* — называется в этом случае *геометрической изомерией*. Приводим примеры геометрических изомеров:



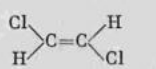
цис-бутен-2
(т. пл. −139° С
т. кип. +3,7 °С)



транс-бутен-2
(т. пл. −105° С
т. кип. +1° С)



цис-дихлорэтен
(т. кип. +60 °С;
дипольный момент 1 D)



транс-дихлорэтен
(т. кип. +48 °С;
дипольный момент 0)

Как правило, геометрические изомеры отличаются друг от друга по физическим свойствам не менее, чем структурные изомеры. Однако в реакциях, доказывающих структуру, геометрические изомеры ведут себя одинаково, что и понятно, так как их структура идентична. Так, и *цис*-, и *транс*-бутен-2 каталитически гидрируются, давая один и тот же бутан; в результате озонирования каждый из них превращается в две молекулы ацетальдегида; при действии HBr они превращаются в один и тот же 2-бромбутан и т. д.

Приставка *цис-* придается тому геометрическому изомеру, у которого одинаковые заместители (два водорода) находятся по одну сторону двойной связи, а приставка *транс-* — тому, у которого они находятся накрест по отношению к двойной связи. Если олефиновые углеродные атомы связаны с четырьмя разными заместителями, то приставка *цис-* или *транс-* определяется положением наиболее длинных цепей.

цис-Изомеры легко отличить от *транс*-изомеров благодаря тому, что у центросимметричных *транс*-изомеров дипольный момент равен нулю. (Дальнейшее о *цис-транс*-изомерии см. стр. 336).

Способы получения олефинов

Общие способы создания двойной связи в предельных соединениях. 1. При действии на галоидзамещенные соединения алкоголята натрия или спиртового раствора едкого натра (или других столь же сильных оснований) отщепляется галоидоводород и образуется двойная связь:

$$CH_3-CH_2-CH_2Cl + NaOC_2H_5 \longrightarrow CH_3-CH=CH_2 + C_2H_5OH + NaCl$$

2. Отщепление воды от спиртов и других оксисоединений:

а) при пропускании их паров над нагретой примерно до 400° С окисью алюминия:

$$CH_3-CH_2-CH_2OH \xrightarrow{Al_2O_3} CH_3-CH=CH_2 + H_2O$$

б) при нагревании спиртов с серной кислотой или нелетучими карбоновыми кислотами, причем реакция идет через образование и последующий распад сложного эфира:

$$CH_3-CH_2OH + H_2SO_4 \xrightarrow[-H_2O]{} CH_3-CH_2-OSO_3H \longrightarrow CH_2=CH_2 + H_2SO_4$$

$$C_3H_7OH + HO-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH \longrightarrow HO-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\overset{\overset{O}{\|}}{C}OC_3H_7 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow CH_3-CH=CH_2 + HO-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH$$

3. Отщепление металлом (Zn, Mg) двух атомов галоида от 1,2-дигалоидных производных:

$$R-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}-R' + Zn \longrightarrow R-CH=CH-R' + ZnCl_2$$

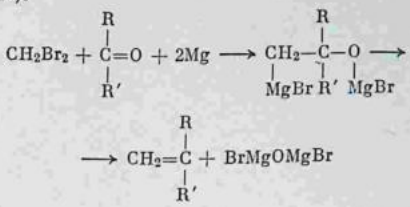
4. По реакции Виттига, заключающейся в замене карбонильного кислорода на метиленовую группу при помощи фосфинметиленов:

$$R-CH=O + CH_2=PR_3' \longrightarrow R-CH=CH_2 + O=PR_3'$$

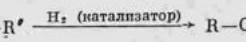
Реакция Виттига протекает через образование промежуточного циклического соединения.

5. Замена карбонильного кислорода на метиленовую группу не только в альдегидах, как в реакции Виттига, но и в кетонах достигается действием

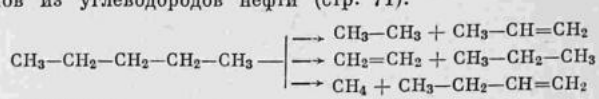
метиленгалогенида и магния на оксосоединение (Каинелли, Бертиани Грессели, 1967 г.):



6. Гидрирование соединений с тройной связью над не очень активным катализатором (железо, частично «отравленные» Pd или Pt):

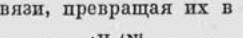


7. Крекинг алканов. Это главный промышленный путь получения олефинов из углеводородов нефти (стр. 71):

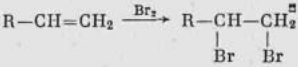


Реакции олефинов

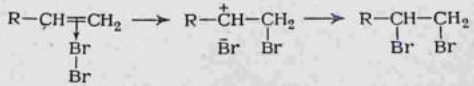
1. Газообразный водород в присутствии активных катализаторов (мелкораздробленные Ni, Pd, Pt) присоединяется к олефинам и вообще по кратной C=C-связи, превращая их в алканы (Сабатье):



2. Хлор и бром присоединяются к олефинам, образуя 1,2-дигалоид производные:



Присоединение галоидов к олефинам начинается с электрофильной атаки молекулы галоида на π-связь (образование π-комплекса, кн. 2). Затем атом галоида с секстетом электронов (т. е. положительно заряженный) электрофильно атакует один из атомов углерода, связанных π-связью, вытягивая π-электронную пару для осуществления своей собственной связи с этим углеродом, а партнер последнего, лишенный π-электронной пары, становится положительно заряженным карбкатионом и нуклеофильно атакуется вторым атомом галоида (анионом, обладающим октетом электронов):



Стереохимическое протекание и подробности такого механизма реакции приведены на стр. 395. В соответствии с этим ходом реакции пропилен

присоединяет бром вдвое быстрее, чем этилен, изобутилен — в 5,5 раза, тетраметилэтилен — в 14 раз быстрее (индуктивный $+I$-эффект CH_3-групп повышает доступность электронов π-связи).

3. Галоидоводороды присоединяются по кратной связи, образуя галоидные алкилы. При этом присоединение идет в соответствии с правилом Марковникова. *Правило Марковникова* устанавливает ориентацию присоединения галоидоводорода и других полярных молекул к несимметрично построенным олефинам, например к пропилену. Это правило гласит: водород присоединяется к углероду, несущему наибольшее число водородов, галоид — к другому углероду, связанному с первым двойной связью:

$$CH_3-CH=CH_2 + HX \longrightarrow CH_3-\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH}}-CH_3$$

Смысл правила Марковникова следующий: галоидоводород (как и другие протонные кислоты) атакует олефин электрофильно своим протоном. Образуется неустойчивый карбониевый катион:

$$CH_3-CH=CH_2 \xrightarrow{H^+} \begin{cases} \xrightarrow{a} CH_3-\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{CH}}-\overset{+}{C}H_2 \xrightarrow{Br^-} CH_3-CH_2-CH_2Br \\ \xrightarrow{б} CH_3-\overset{+}{C}H-\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{CH_2}} \xrightarrow{Br^-} CH_3-CHBr-CH_3 \end{cases}$$

II

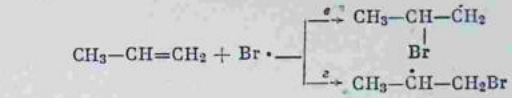
Из двух возможных вариантов карбкатиона I и II при реакции пропилена с бромистым водородом более устойчив катион II с положительным зарядом на вторичном углероде (путь *б*), потому что $+I$-эффект двух метилов сильнее гасит положительный заряд центрального углерода, чем один метил в катионе I. Вследствие этого катион II образуется с меньшей энергией активации и, следовательно, быстрее, чем катион I. Процесс завершается присоединением аниона Br^- к катионному центру. Все это и определяет ориентацию присоединения по правилу Марковникова.

Для бромистого водорода (но не для хлористого водорода, кислот или воды) Хараш и Майо в 1939 г. установили возможность «антимарковниковского» присоединения по двойной связи в присутствии малого количества перекисей, инициирующих цепную реакцию путем окисления бромистого водорода в атомарный бром:

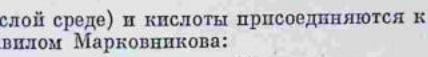
$$\left(RC(=O)-O-\right)_2 + 2HBr \longrightarrow 2RC(=O)-OH + 2Br\cdot$$

Последний гомолитически присоединяется к олефину, атакуя двойную связь и забирая для связи один ее электрон и оставляя второй так, чтобы образующийся промежуточно свободный радикал имел неспаренный электрон на вторичном (или еще лучше — на третичном), но не на первичном углероде. Из двух направлений присоединения (*в* и *г*) осущест-

вляется направление *г*, так как условия структуры, определяющие стабильность, одинаковы для карбкатионов и радикалов:

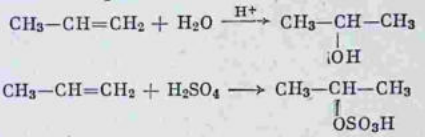


Итак, сначала атомарный бром атакует первичный углерод, а образующийся свободный радикал вырывает из HBr атомарный водород, снова генерируя атомарный бром и таким образом инициируя новое звено цепной реакции гомолитического присоединения:

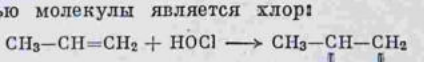


(продолжение цепи)

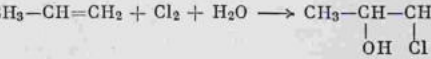
4. Вода (в кислой среде) и кислоты присоединяются к олефинам в соответствии с правилом Марковникова:



5. Хлорноватистая кислота присоединяется к олефинам также в соответствии с правилом Марковникова, если принять во внимание, что положительной частью молекулы является хлор:

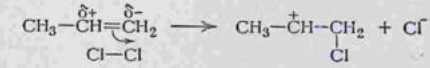


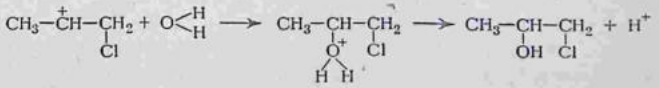
Тот же результат может быть достигнут просто при действии хлора и воды на олефин:



Так обычно и поступают при получении хлоргидринов гликолей.

Эта реакция служит ясным доказательством того, что атака галоида на олефин начинается с атаки положительно заряженного иона галоида и является электрофильной атакой (конечно, один из двух атомов хлора в симметрично построенной молекуле приобретает положительный заряд только в момент атаки):





Реакции присоединения, протекающие подобно взаимодействию хлора и воды с олефинами, называются *реакциями сопряженного присоединения* и все шире используются в химии.

В качестве примеров можно привести: 1) синтез ди-β-хлордиэтилового эфира (техническое название хлорекс, применяется как растворитель), получаемого присоединением хлора и воды к этилену:

$$Cl_2 + CH_2{=}CH_2 + H_2O \longrightarrow Cl^- + ClCH_2{-}CH_2OH + H^+$$

$$Cl_2 + CH_2{=}CH_2 + O(H){-}CH_2{-}CH_2Cl \longrightarrow Cl^- + ClCH_2CH_2{-}O{-}CH_2CH_2Cl + H^+$$

Во второй стадии реакции (написанной упрощенно, без указания промежуточных продуктов) взаимодействие хлора с этиленом протекает при значительной концентрации продукта первой стадии — этиленхлоргидрина, который сопряженно присоединяется к этилену под действием хлора.

2) Дихлоролефины типа $R{-}CH{=}CCl_2$ при сопряженном хлорировании в серной кислоте, содержащей немного воды, претерпевают превращение в α-хлоркарбоновые кислоты по схеме (Р. Х. Фрейдлина):

$$RCH{=}CCl_2 + Cl_2 + OSO_3H^- \longrightarrow \underset{\displaystyle OSO_3H}{\overset{|}{RCHCl{-}CCl_2}} + Cl^- \xrightarrow{2H_2O} RCHCl{-}COOH + 2HCl + H_2SO_4$$

6. Присоединение хлористого нитрозила:

$$CH_2{=}CH_2 + Cl{-}NO \longrightarrow \underset{\displaystyle Cl}{\overset{|}{CH_2}}\!\!-\!\!\underset{\displaystyle N{=}O}{\overset{|}{CH_2}} \longrightarrow \underset{\displaystyle Cl}{\overset{|}{CH_2}}\!\!-\!\!\underset{\displaystyle NOH}{\overset{\|}{CH}}$$

7. Присоединение N_2O_4 (Н. Я. Демьянов):

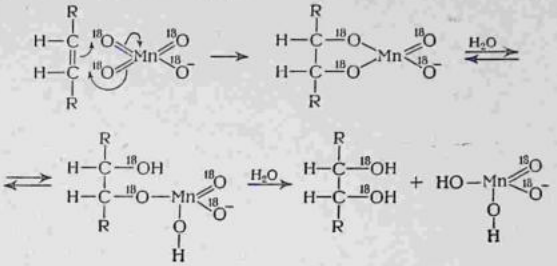
$$CR_2{=}CR_2 + N_2O_4 \longrightarrow \underset{\displaystyle NO_2}{\overset{|}{CR_2}}\!\!-\!\!\underset{\displaystyle O{-}N{=}O}{\overset{|}{CR_2}} + \underset{\displaystyle NO_2}{\overset{|}{CR_2}}\!\!-\!\!\underset{\displaystyle NO_2}{\overset{|}{CR_2}}$$

8. Окисление олефинов перманганатом калия в слабощелочной среде приводит к образованию гликолей (реакция Вагнера):

$$CH_2{=}CH_2 + 2KMnO_4 + 4H_2O \longrightarrow 3\underset{\displaystyle OH}{\overset{|}{CH_2}}\!\!-\!\!\underset{\displaystyle OH}{\overset{|}{CH_2}} + 2KOH + 2MnO_2$$

Эту реакцию часто используют как чувствительную качественную реакцию на кратную C=C-связь.

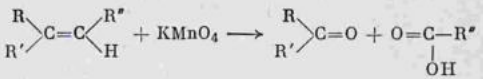
Поскольку окисление олефинов перманганатом, содержащим тяжелый кислород ^{18}O, приводит к получению меченного тяжелым кислородом гликоля (MnO_4^- не обменивается кислородом с водой), весьма вероятно, что реакция Вагнера идет через стадию образования циклического эфира:



Соединение пятивалентного марганца, реагируя с избытком перманганата образует манганат MnO_4^{2-}, далее восстанавливающийся в двуокись марганца.

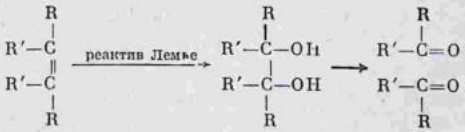
Циклические олефины (стр. 108) образуют по реакции Вагнера *цис*-гликоли.

9. При более энергичном окислении олефинов перманганатом калия происходит разрыв по двойной связи и концевые углеродные атомы образуют кетонный карбонил или карбоксил:



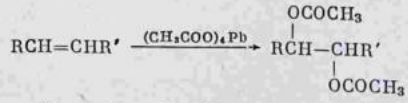
Эта реакция (как и следующая) важна для установления строения данного олефина и положения двойной связи в цепи.

Действуя на олефины иодной кислотой с примесью небольшого количества перманганата (реактив Лемье), осуществляют окисление олефина в 1,2-гликоль, который далее расщепляется с образованием двух молекул оксосоединения



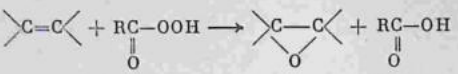
Избыток иодной кислоты окисляет соли марганца снова в перманганат, и, таким образом, для реакции оказывается достаточным малого количества перманганата.

10. В органическом синтезе все чаще применяется также окисление олефинов тетраацетатом свинца в безводной среде, протекающее следующим образом:



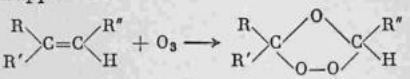
Из циклических олефинов (если R и R′ замкнуты в цикл) при этом образуются ацетаты *транс*-диолов.

11. Гидроперекиси кислот количественно превращают олефины в эпоксиды (Н. А. Прилежаев); в частности, этилен образует простейший эпоксид — окись этилена:

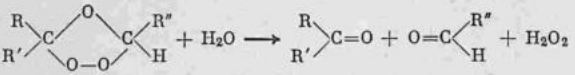


Тот же результат получают, окисляя олефины перекисью водорода (раствор в ацетонитриле).

12. Для установления строения олефинов важна реакция озонирования, введенная Гарриесом:

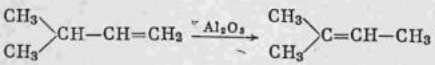


Образующиеся озониды — в высшей степени неустойчивые взрывчатые вещества, которые тотчас по получении (обычно в хлороформе) разлагаются водой. Разложение протекает по типу:

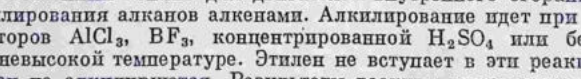


Идентифицируя полученные оксосоединения, можно определить положение двойной связи в молекуле и решить, имелись ли у олефинового углерода атомы водорода (в этом случае получается альдегид, а не кетон; при наличии двух водородных атомов у одного углерода — формальдегид).

13. При пропускании олефинов, содержащих концевую группу $=CH_2$, над нагретой выше 500° С окисью алюминия происходит перемещение двойной связи с края молекулы в сторону центра:



14. Очень важны нашедшие широкое применение в производстве высококачественных топлив для двигателей внутреннего сгорания реакции алкилирования алканов алкенами. Алкилирование идет при участии катализаторов $AlCl_3$, BF_3, концентрированной H_2SO_4 или безводной HF при невысокой температуре. Этилен не вступает в эти реакции. Метан и этан не алкилируются. Результаты реакции выражаются схемой:



Механизм реакции алкилирования алкана алкеном таков: протон кислоты, инициирующей реакцию, присоединяется по правилу Марковникова к олефину, в данном случае к пропилену, образуя малоустойчивый карбкатион $CH_3-\overset{+}{C}H-CH_3$ (см. ч. II, раздел «Карбкатионы»), который вырывает протон из изобутана и дает более стабильный

третичный карбкатион $(CH_3)_3\overset{+}{C}$. Последний присоединяется к новой молекуле олефина, образуя более сложный карбкатион

$$(CH_3)_3\overset{+}{C} + CH_3{-}CH{=}CH_2 \longrightarrow CH_3{-}\overset{+}{C}H{-}CH_2{-}C(CH_3)_3$$

который стабилизуется, вырывая протон из новой молекулы изобутана. Таким образом гетеролитическая цепная реакция продолжается. Например:

$$CH_3{-}CH{=}CH_2 + H^+ \longrightarrow CH_3{-}\overset{+}{C}H{-}CH_3$$

$$CH_3{-}\overset{+}{C}H{-}CH_3 + \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH{-}CH_3 \longrightarrow CH_3{-}CH_2{-}CH_3 + \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!\overset{+}{C}{-}CH_3$$

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!\overset{+}{C}{-}CH_3 + CH_3{-}CH{=}CH_2 \longrightarrow CH_3{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}{-}CH_2{-}\overset{+}{C}H{-}CH_3$$

$$CH_3{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}{-}CH_2{-}\overset{+}{C}H{-}CH_3 + \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH{-}CH_3 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow CH_3{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 + \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!\overset{+}{C}{-}CH_3 \text{ и т. д.}$$

Дело осложняется возможной атакой олефина катионом $CH_3{-}\overset{+}{C}H{-}CH_3$, изомеризацией образовавшегося катиона с перемещением протона и соответственно катионного центра, так что в результате образуется смесь продуктов.

15. Важной в промышленном отношении (путь от пропилена к бутадиену, от изобутилена к изопрену) является реакция Принса — присоединение формальдегида в кислой среде к олефинам (другие альдегиды реагируют аналогично):

$$CH_2{=}O + H^+ \longrightarrow \overset{+}{C}H_2{-}OH$$

$$CH_3{-}CH{=}CH_2 + \overset{+}{C}H_2{-}OH \longrightarrow CH_3{-}\overset{+}{C}H{-}CH_2{-}CH_2OH$$

Полученный карбониевый катион стабилизуется в зависимости от условий путем выброса протона или захвата аниона:

$$CH_3{-}\overset{+}{C}H{-}CH_2{-}CH_2OH \begin{cases}\xrightarrow{-H^+} CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2OH\\ \xrightarrow{+OH^-} CH_3{-}CH(OH){-}CH_2{-}CH_2OH\end{cases}$$

Затем оба продукта легко превращаются в диен.

Третий, более обычный в этом случае, путь стабилизации карбкатиона состоит в атаке его формальдегидом и замыкании в гетероциклическое соединение — замещенный 1,3-диоксан:

$$CH_3{-}\overset{+}{C}H{-}CH_2{-}CH_2OH + CH_2O \longrightarrow \begin{matrix}CH_2\\ /\quad\backslash\\ CH_3{-}HC\quad CH_2\\ |\quad\ |\\ O\quad OH\\ \backslash\quad /\\ \overset{+}{C}H_2\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}CH_2\\ /\quad\backslash\\ CH_3{-}HC\quad CH_2\\ |\quad\ |\\ O\quad O\\ \backslash\quad /\\ CH_2\end{matrix} + H^+$$

Возможно, что образование этого циклического ацеталя формальдегида обязано действию формальдегида на гликоль (ср. стр. 290).

Любой из окончательных продуктов реакции может быть использован для синтеза бутадиена (см. стр. 286) путем отщепления воды, а в последней реакции — также и формальдегида.

16. Вторая реакция, также носящая имя Принса, состоит в присоединении к олефинам (лучше к галоидированным) галоидных алкилов или полигалоидалканов под влиянием $ZnCl_2$, $FeCl_3$ или $AlCl_3$:

$$CH_2{=}CHCl + (CH_3)_3CCl \xrightarrow{FeCl_3} (CH_3)_3C{-}CH_2{-}CHCl_2$$

$$CCl_2{=}CCl_2 + CCl_4 \xrightarrow{AlCl_3} CCl_3{-}CCl_2{-}CCl_3$$

17. Важное значение получила также открытая Реппе реакция «оксосинтеза» альдегидов, по которой на олефин под давлением в присутствии кобальта как катализатора действуют смесью окиси углерода и водорода (стр. 136):

$$CH_2{=}CH_2 + CO + H_2 \longrightarrow CH_3{-}CH_2{-}C\begin{matrix}H\\ \diagup\!\!\diagdown\\ O\end{matrix}$$

Конечно возможно и дальнейшее восстановление альдегидов в спирты.

18. Окисление кислородом воздуха. Винильные группы олефинов $CH_2 = CH - R$, и особенно их разнообразных производных, медленно окисляются кислородом воздуха, который в этом случае вызывает полимеризацию еще не окислившегося непредельного соединения. Окисление протекает по свободнорадикальному механизму. Наряду с собственно полимеризацией олефинов (стр. 274) происходит их сополимеризация с образующейся перекисью, так что полимер содержит перекисный кислород, и эти перекиси являются инициаторами дальнейших полимеризационных процессов:

$$R\cdot + O_2 \longrightarrow R{-}O{-}O\cdot$$

$$R{-}O{-}O\cdot + CH_2{=}CHR' \longrightarrow R{-}OO{-}CH_2{-}\dot{C}HR'$$

$$R{-}OO{-}CH_2{-}\dot{C}HR' + O_2 \longrightarrow R{-}OO{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle R'}{CH}{-}O{-}O\cdot$$

$$R{-}OO{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle R'}{CH}{-}O{-}O\cdot + CH_2{=}CHR' \longrightarrow R{-}OO{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle R'}{CH}{-}OO{-}CH_2{-}\dot{C}HR'$$

Гораздо быстрее протекает окисление олефинов в аллильное положение, т. е. по H—C-связи, гиперконъюгированной (стр. 425) с C=C-связью. При этом образуется гидроперекись:

$$\diagup C{=}CH{-}CH_2R + O_2 \longrightarrow \diagup C{=}CH{-}\underset{\displaystyle OOH}{CHR}$$

Окисление также носит цепной характер, и течение его можно изобразить такой последовательностью реакций:

$$R\cdot + R'CH_2{-}CH{=}CHR'' \longrightarrow$$

$$\longrightarrow RH + [R'\dot{C}H{-}CH{=}CHR'' \leftrightarrow R'CH{=}CH{-}\dot{C}HR''] \xrightarrow{O_2} R'\underset{\underset{OO\cdot}{|}}{CH}{-}CH{=}CHR''$$

(радикал стабилизован благодаря рассредоточению неспаренного электрона)

$$R'\underset{\underset{OO\cdot}{|}}{CH}{-}CH{=}CHR'' + R'CH_2{-}CH{=}CHR'' \longrightarrow$$

$$\longrightarrow R'\underset{\underset{OOH}{|}}{CH}{-}CH{=}CHR'' + R'\dot{C}H{-}CH{=}CHR'' \text{ и т. д.}$$

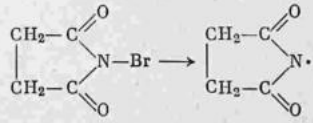
Повышенная скорость окисления в аллильное положение при наличии радикала-инициатора (им может быть и сам кислород) объясняется относительно низкой энергией активации процесса вследствие стабилизованности аллильного свободного радикала (см. также ч. II).

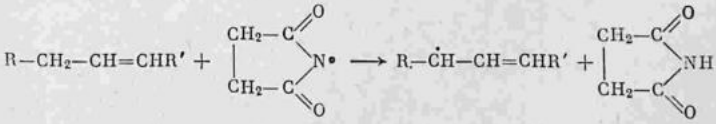
19. Галоидирование в аллильное положение. При высокой температуре ($> 500°$ С) пропилен хлорируется в аллильное положение образуя хлористый аллил, причем двойные связи не затрагиваются (реакция Львова):

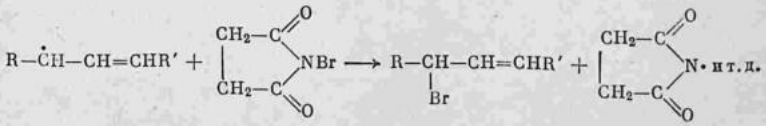
$$CH_2{=}CH{-}CH_3 + Cl_2 \xrightarrow{t°} CH_2{=}CH{-}\overset{3}{C}H_2Cl + HCl$$

Процесс используется в промышленном синтезе глицерина (стр. 111).

Открытое Циглером бромирование в аллильное положение без присоединения по двойной связи осуществляется N-бромсукцинимидом. Реакция протекает по цепному механизму и инициируется веществами, генерирующими свободные радикалы, например перекисями. Поскольку сам N-бромсукцинимид способен к гомолизу, нет необходимости в участии другого инициатора:







Хотя гомолитическое цепное течение реакции не вызывает сомнений, однако данный механизм не может считаться бесспорным.

Реакции окисления и галоидирования в аллильное положение демонстрируют, что метилен аллильной группировки — $CH=CH-CH_2-$ резко отличается по своей реакционной способности от инертной метиленовой группы предельных углеводородов и легко подвергается атаке радикальных реагентов. Эти цепные реакции протекают через образование свободного аллильного радикала, значительно более устойчивого, чем свободный алкильный радикал, вследствие возможности рассредоточения неспаренного электрона взаимодействием с соседней π-связью:

$$R-CH=CH-\dot{C}H_2 \leftrightarrow R-\dot{C}H-CH=CH_2$$

Поэтому, для того чтобы вырвать атом водорода из аллильного положения, нужно затратить меньше энергии, чем для отрыва атома водорода от алкана.

Такое же рассредоточение возможно и для пары электронов (отрицательный заряд) в аллильном положении:

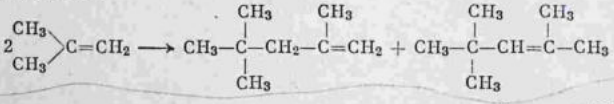
$$RCH=CH-\ddot{C}H_2 \leftrightarrow R\ddot{C}H-CH=CH_2$$

Поэтому не только атомарный водород, но и протон из аллильного положения отрывается легче, чем от алканов.

20. Окислительный аммонолиз. При окислении алкенов кислородом в присутствии аммиака над гетерогенным катализатором * образуются нитрилы. Так, из пропилена получается акрилонитрил:

$$CH_3-CH=CH_2 + NH_3 + {}^3/_2O_2 \xrightarrow{\text{катализатор}} CH_2=CH-C\equiv N + 3H_2O$$

21. Полимеризация олефинов. Этот процесс был открыт еще Бутлеровым на примере ди- и тримеризации изобутилена (2-метилпропена-1) в присутствии серной кислоты. Процесс состоит в присоединении одной молекулы димеризуемого олефина к другой за счет «аллильного» водорода. В кислой среде продукт присоединения частично изомеризуется с перемещением двойной связи к центру молекулы, и получается смесь двух продуктов:



Оба димера при каталитическом гидрировании образуют 2,2,4-триметилпентан (изооктан) — топливо с октановым числом 100 (стр. 70) вследствие чего этот процесс и осуществляется в крупном промышленном масштабе.

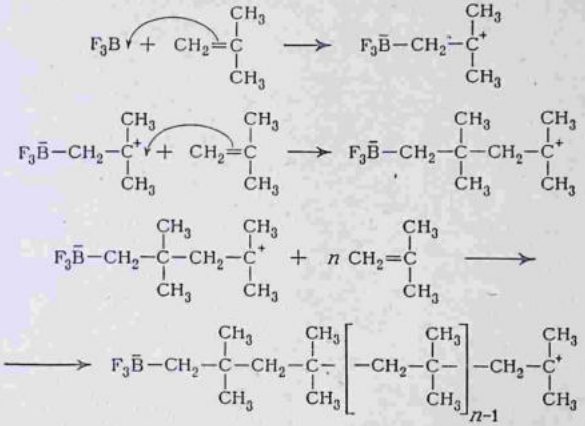
Триизобутилен представляет собой смесь тримеров изобутилена разного строения, получающуюся при присоединении приведенных выше димеров к изобутилену.

Особенно важное значение получила полимеризация низших олефинов (этилена и пропилена) в высокомолекулярные полимеры с молеку-

* Запатентован широкий ряд катализаторов, например, фосфорномолибденовые соли висмута, сурьмы и олова.

лярным весом 10^4 — 10^5 и выше. Впервые в промышленном масштабе была осуществлена полимеризация изобутилена в оппанол (немецкая торговая марка) или вистанекс (торговая марка США). Полимеризация проводилась при очень низкой температуре (примерно — 100° С) в присутствии трехфтористого бора (гетеролитическая полимеризация), примеры которой мы уже изучали на формальдегиде (стр. 149—150).

Льюисовы кислоты (BF_3, $AlCl_3$), ион водорода — все это инициаторы гетеролитической, а именно катионной полимеризации. Эти инициаторы вытягивают пару электронов π-связи для заполнения электронной лакуны (водород для образования связи может принять пару электронов, а ион его не имеет ни одного; у элементов третьей группы имеется тенденция дополнить секстет электронов до октета). Молекула олефина приобретает при этом положительный заряд на втором олефиновом углероде (карбкатион), который, вытягивая пару электронов следующей молекулы олефина, продолжает цепь полимеризации:



Цепь растет, пока случайная встреча с каким-либо анионом не оборвет ее. В полученном высокомолекулярном соединении с молекулярным весом, равным нескольким сотням тысяч, количества находящихся на одном конце цепи молекул инициатора и закрывающих другой конец анионов исчезающе малы и не могут быть обнаружены при количественном анализе обычной точности. Вследствие малости содержания их присутствие не отражается на свойствах вещества, определяющихся целиком свойствами парафиновой цепи. При столь высоких значениях молекулярного веса полимеры с линейными молекулами проявляют свойства эластичности (см. раздел о каучуке). Так, оппанол — химически устойчивый (в отличие от каучука) эластичный материал.

Наиболее легко полимеризуются олефины, имеющие на конце группу $>C=CH_2$ и несимметрично построенные. Этилен полимеризуется трудно, и его полимеризация была осуществлена позднее (Динцес), но быстро перешла на индустриальные рельсы. Впервые полимеризация этилена была достигнута при сжатии его до ~1000 *am* в присутствии следов

кислорода и при нагревании. Такая полимеризация — тоже цепной, но не гетеролитический, а гомолитический процесс. Инициатор гомолитической полимеризации (в данном случае это кислород, но им может быть и любой другой свободный радикал с неспаренным электроном, например $CH_3\cdot$) вытягивает один из электронов π-связи, превращая второй углеродный атом в свободнорадикальный углерод*:

$$\cdot O{-}O\cdot \overset{\curvearrowright}{CH_2{=}CH_2} \longrightarrow \cdot O{-}O{-}CH_2CH_2\cdot$$

$$\cdot O{-}O{-}CH_2CH_2\cdot + CH_2{=}CH_2 \longrightarrow \cdot O{-}O{-}CH_2CH_2CH_2CH_2\cdot$$

$$\cdot O{-}O{-}CH_2CH_2CH_2CH_2\cdot + n\,CH_2{=}CH_2 \longrightarrow \cdot O{-}O{-}CH_2CH_2CH_2CH_2(CH_2CH_2)_n\cdot$$

Цепь растет до тех пор, пока случайная встреча с частицей, несущей неспаренный электрон (молекула кислорода, себе подобная частица, свободный радикал), не оборвет рост цепи. Здесь также справедливо сказанное об исчезающе малой роли концевых групп в столь больших молекулах, где свойства определяются характером цепи. Полученный таким путем полиэтилен — твердая рогообразная масса, размягчающаяся при температуре ~120° С и имеющая молекулярный вес 18 000—50 000, прочная механически, химически инертная, как парафин, — широко применяется в качестве электроизоляционного материала, для изготовления посуды, упаковочных и оранжерейных пленок и др.

Полиэтилен этого типа имеет все же некоторое число разветвлений макромолекулы, образующихся за счет случайного вырывания атома водорода из цепи свободнорадикальным концом другой растущей цепи:

$$\ldots{-}CH_2CH_2CH_2CH_2{-}\ldots + \cdot CH_2CH_2{-}\ldots \longrightarrow \ldots{-}CH_2CH_2\dot{C}HCH_2{-}\ldots +$$

$$+\ldots{-}CH_2CH_2\dot{C}HCH_2{-}\ldots + CH_2{=}CH_2 \longrightarrow \ldots{-}CH_2CH_2\underset{\displaystyle CH_2CH_2\cdot}{\underset{|}{C}}HCH_2{-}\ldots \text{ и т. д.}$$

В 50-х годах этого столетия Циглер открыл процесс получения полиэтилена с неразветвленными цепями, нашедший также широкое применение. Процесс состоит в действии триэтилалюминия на этилен. Так, триэтилалюминий присоединяется к олефинам; этим свойством обладает и получающийся в результате присоединения олефина триалкилалюминий:

$$alC_2H_5 + CH_2{=}CH_2 \longrightarrow alCH_2CH_2CH_2CH_3$$

$$alCH_2CH_2CH_2CH_3 + CH_2{=}CH_2 \longrightarrow alCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3 \text{ и т. д.}$$

где $al = {}^1/_3Al$.

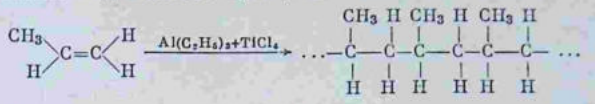
Последующий гидролиз дает чистый полиэтилен:

$$alCH_2CH_2(CH_2CH_2)_nCH_2CH_3 \xrightarrow{H_2O} al(OH) + CH_3CH_2(CH_2CH_2)_nCH_2CH_3$$

При добавлении к триэтилалюминию $TiCl_4$ полимеризация олефинов идет особенно хорошо и отличается тем, что из несимметричных олефинов образуются *изотактические* полимеры. Так, пропилен дает изотактиче-

* Пунктирные кривые стрелки обозначают передвижение одного электрона.

ский полипропилен, в котором все боковые группы (в данном случае CH_3) занимают одинаковые пространственные положения:



Благодаря этому цепи изотактического полимера упаковываются друг с другом плотнее и полимер получается более прочный. Полипропилен такого типа настолько прочен, что идет на изготовление синтетических волокон.

Изотактичность — понятие стереохимическое и будет подробнее рассмотрено на стр. 397.

Химически все эти высокомолекулярные вещества — полиэтилен, полипропилен, оппанол — относятся к классу парафиновых углеводородов (алканов), со свойствами которых мы познакомились уже ранее.

Применение олефинов

Олефины благодаря своей доступности (крекинг нефти, стр. 71) и высокой и разнообразной реакционной способности, служат в настоящее время главным сырьевым источником (наряду с ароматическими углеводородами и ацетиленом) для многообразных отраслей органической химической промышленности.

Все большее количество этилена идет для производства полиэтилена. Возрастает также количество этилена, гидратируемого в этиловый спирт (стр. 101). Большой узел химической промышленности — превращение этилена окислением кислородом воздуха или через этиленхлоргидрин (стр. 124) в окись этилена и дальнейшие синтезы ацетальдегида (стр. 126), этиленгликоля (антифриз), его простых и сложных эфиров (растворители), этаноламинов (стр. 125) на основе окиси этилена.

Пропилен вместе с изобутиленом идет для производства углеводородных добавок (алкилирование), повышающих октановое число моторного топлива; из пропилена получают вторичный пропиловый спирт, ацетон, акрилонитрил. Все большие количества пропилена потребляются в производстве полипропилена.

Дегидрогенизацией над катализатором Cr_2O_3 при 500° С и выше *н*-бутиленов $CH_3—CH_2—CH=CH_2$ и $CH_3—CH=CH—CH_3$ получают бутадиен, превращаемый в синтетический каучук (стр. 302).

Из изобутилена $(CH_3)_2C=CH_2$ димеризацией и последующим гидрированием синтезируют изооктан — добавку к моторному топливу, повышающую его октановое число.

Его применяют также для получения полиизобутилена и для производства *трет*-бутилового спирта.

АЦЕТИЛЕНЫ (АЛКИНЫ)

О природе тройной связи, характерной для ацетилена $CH\equiv CH$ и его гомологов, см. стр. 257, 261.

Общая формула углеводородов ацетиленового ряда C_nH_{2n-2}. Первым представителем является *ацетилен* $CH\equiv CH$. Тривиальные названия

гомологов ацетилена строятся прибавлением к ацетилену названий радикалов, замещающих в нем водороды, например — метилацетилен $CH_3-C{\equiv}CH$, диметилацетилен $CH_3-C{\equiv}C-CH_3$, метилэтилацетилен $CH_3-C{\equiv}C-C_2H_5$. По женевской номенклатуре ацетилен называется этин, а названия его гомологов производятся от женевского названия соответствующего по структуре алкана с заменой окончания ан на ин и с указанием цифрой номера углеродного атома, (в соответствии с правилами нумерации по женевской номенклатуре), от которого начинается тройная связь. Примеры названий ацетиленов в табл. 30, в которой приведены также физические свойства некоторых ацетиленовых углеводородов. Радикал этинила $HC{\equiv}C-$ называется этинил или ацетенил.

Таблица 30. Ацетилены

Формула	Название			Температура плавления °С	Температура кипения °С	Плотность
$HC{\equiv}CH$	Ацетилен	Этин	Ацетилен	−80,8	−83,6 (возг.)	0,6208 при −82°
$CH_3-C{\equiv}CH$	Алкины	Пропин	Метилацетилен	−104,7	−23,2	0,6780 при 0°
$C_2H_5-C{\equiv}CH$	Бутины	Бутин-1	Этилацетилен	−130,8	+8,1	0,6784 при 0°
$CH_3-C{\equiv}C-CH_3$		Бутин-2	Диметилацетилен	—	27,1	0,6934 при 20° С
$n-C_3H_7-C{\equiv}CH$		Пентин-1	н-Пропилацетилен	−45	40,2	0,6956 при 0°
$CH_3-C{\equiv}C-C_2H_5$	Пентины	Пентин-2	Метилэтилацетилен	−101	56,1	0,7147 при 0°
CH_3 $CH-C{\equiv}CH$ CH_3		3-Метилбутин-1	Изопропилацетилен	—	28,0	0,6693 при 0°

Способы получения

Получение ацетилена. Ацетилен вырабатывается в огромных промышленных масштабах.

1. До недавнего времени основным источником ацетилена служил карбид кальция, получаемый нагреванием в электрической печи до температуры выше 2000° С смеси негашеной извести и кокса:

$$CaO + 3C \longrightarrow CaC_2 + CO$$

Ацетилен получается при разложении карбида кальция водой:

$$CaC_2 + 2H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 + HC{\equiv}CH$$

Метод был найден еще Вёлером (1862 г.) и сохранил свое значение до сих пор.

Основное количество ацетилена, используемого для электросварки, и в настоящее время получают по этому способу. Главным недостатком карбидного метода является его большая энергоемкость.

2. Получение ацетилена пиролизом углеводородов. В качестве сырья используют газообразные предельные углеводороды, главным образом доступный метан или жидкие нефтяные фракции — прямогонные бензины, керосин.

Пиролиз метана (электро- или термический) осуществляют нагреванием газа до 1400° С. Он приводит к образованию ацетилено-водородной смеси:

$$2CH_4 \longrightarrow HC{\equiv}CH + 3H_2$$

Реакция эндотермична (95 *ккал/моль*) и поэтому электропиролиз по затрате электроэнергии лишь несколько экономичнее карбидного процесса получения ацетилена.

При *окислительном пиролизе* с добавкой кислорода часть метана расходуется на раскаливание аппарата (трубки), а остальной метан подвергается пиролизу; периодически процесс повторяется. Выход ацетилена ~15%. Его выделяют из смеси газов, пользуясь его более высокой растворимостью в воде сравнительно с другими углеводородами.

Пиролиз метана осуществляется в крупном промышленном масштабе и является вторым по значению (после карбидного) способом производства ацетилена.

Пиролиз жидких углеводородов при 1200—1500° С приводит к образованию ацетилена легче, чем крекинг метана. В частности, был предложен способ получения ацетилена из керосина путем замыкания вольтовых дуг под слоем жидкости.

3. Ацетилен был открыт Дэви в светильном газе (1836 г.), где он присутствует в незначительном количестве и образуется, по-видимому, также в результате крекинга углеводородов.

4. Синтез ацетилена из элементов. Пропуская вольтову дугу между угольными электродами в атмосфере водорода, Бертло получил ацетилен (эндотермический процесс: ~55 *ккал/моль*). Этот метод лишен какого-либо практического значения, но важен исторически.

Синтез ацетиленовых углеводородов (методы создания тройной C≡C-связи в цепи углеродных атомов). 1. Исходя из олефинов. Присоединяют к олефину R—CH=CH—R′ молекулу галоида и от полученного дигалогенида, действуя спиртовым раствором едкого натра, отщепляют две молекулы HHal (Савич):

$$RCHCl{-}CHClR' + 2NaOH \longrightarrow RC{\equiv}CR' + 2NaCl + 2H_2O$$

2. Исходя из кетонов. Действуя на кетон при 150—170° С пятихлористым фосфором, замещают кислород на два хлора и, как в предыдущем способе, отщепляют спиртовым раствором едкого натра две молекулы HCl (А. Е. Фаворский):

$$R{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}CH_2R' \xrightarrow{PCl_5} R{-}\underset{Cl\ \ Cl}{C}{-}CH_2R' \xrightarrow[-2HCl]{2NaOH} RC{\equiv}CR'$$

3. Используя реагент Иоцича (стр. 284). Алкилированием магнийорганических производных ацетилена можно получить его гомологи.

4. Электролиз замещенных фумаровых кислот (стр. 335) ведет к замещенным ацетиленам:

$$^-OOC{-}CR'{=}CR''{-}COO^- \xrightarrow{2e} R'C{\equiv}CR'' + 2CO_2$$

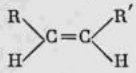
Реакции тройной углерод-углеродной связи

Тройная связь по реакционной способности похожа на двойную связь, но не превосходит ее по активности. Присоединения, характерные для кратных связей, в случае тройной связи происходят в две ступени, примеры чему будут приведены далее.

1. Присоединение водорода. С тройной связью углеводородов (как и с двойной) водород в момент выделения не взаимодействует, но газообразный водород в присутствии активных катализаторов (Ni, Pt) сразу восстанавливает алкины в алканы:

$$RC{\equiv}CR' \xrightarrow{H_2/Ni} RCH_2{-}CH_2R'$$

Можно осуществить и первую ступень этой реакции (восстановление до алкенов), пользуясь менее активным катализатором (палладий, «отравленный» $PbCO_3$, железо Ренея). При этом получаются *цис*-олефины



2. Присоединение хлора и брома. Реакция происходит в две легкоразделимые стадии, из которых энергично протекает первая (*транс*-присоединение):

$$R{-}C{\equiv}C{-}R' \xrightarrow{Cl_2} \underset{Cl}{\overset{R}{\diagdown}}C{=}C\underset{R'}{\overset{Cl}{\diagup}} \xrightarrow{Cl_2} RCCl_2{-}R'CCl_2$$

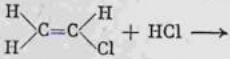
Ацетилен при недостаточном количестве хлора образует дихлорэтилен (1,2-дихлорэтен $CHCl{=}CHCl$), а при избытке хлора — тетрахлорацетилен (1,1,2,2-тетрахлорэтан $Cl_2CH{-}CHCl_2$). В технике от тетрахлорэтана отщепляют щелочами (известью) HCl и получают важный растворитель — трихлорэтилен $ClCH{=}CCl_2$, гидролизом которого при действии серной кислоты готовят монохлоруксусную кислоту:



3. Присоединение галоидоводорода идет в две разделимые стадии. Например, при присоединении HCl к ацетилену в первую стадию получают хлористый винил:

$$HC{\equiv}CH + HCl \longrightarrow \underset{H}{\overset{H}{\diagdown}}C{=}C\underset{Cl}{\overset{H}{\diagup}}$$

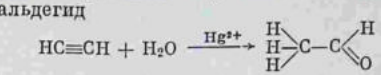
Это один из способов промышленного получения хлористого винила, выпускаемого в громадных количествах (стр. 308). Вторая молекула галоидоводорода присоединяется в соответствии с правилом Марковникова (стр. 266) с образованием этилиденгалогенида (1,1-дихлорэтана):



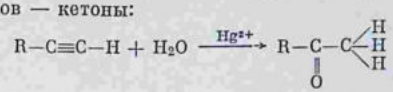
Аналогично образуются бромистый винил и бромистый этилиден. Присоединение бромистого водорода против правила Марковникова в этом случае неизвестно.

4. Ацетиленовая кратная связь окисляется перманганатом и озонируется.

5. В присутствии катализаторов (ион Hg^{2+}) ацетилены присоединяют воду в соответствии с правилом Марковникова, причем из ацетилена получается ацетальдегид



а из его гомологов — кетоны:



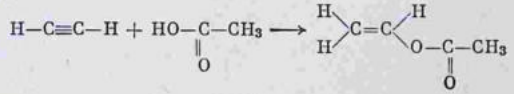
Первая из этих двух реакций — важный технический процесс, по которому производят значительную часть ацетальдегида, далее превращаемого в уксусную кислоту (М. Г. Кучеров), этиловый спирт и множество других продуктов.

6. При каталитическом воздействии едкого кали ацетилен и ацетилены типа $RC{\equiv}CH$ под давлением в несколько атмосфер присоединяют спирты, причем образуются простые *алкилвиниловые эфиры* (А. Е. Фаворский, М. Ф. Шостаковский; Реппе):



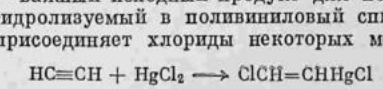
Реакция осуществляется в промышленном масштабе. Подобным образом реагируют с ацетиленами и меркаптаны.

7. В условиях гетерогенного катализа (H_3PO_4 или B_2O_3) ацетилен присоединяет уксусную кислоту, образуя сложный виниловый эфир — *винилацетат*:



Винилацетат — важный исходный продукт для полимеризации в поливинилацетат, гидролизуемый в поливиниловый спирт (стр. 310).

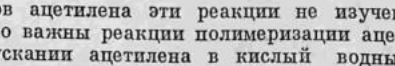
8. Ацетилен присоединяет хлориды некоторых металлов:



Для гомологов ацетилена эти реакции не изучены.

Исключительно важны реакции полимеризации ацетилена.

9. При пропускании ацетилена в кислый водный раствор CuCl в хлористом аммонии ацетилен линейно димеризуется в *винилацетилен* и тримеризуется в *дивинилацетилен* (Ньюленд):



Дивинилацетилен изомерен бензолу (см. кн. 2). Процесс осуществлен в промышленности для получения винилацетилена, а из него хлоропренового синтетического каучука (стр. 297). В некоторых странах путем частичного гидрирования винилацетилена получают бутадиен для обычного бутадиенового синтетического каучука (стр. 290).

10. Давно известной реакцией тримеризации ацетилена (Бертло, 1866 г.) при длительном его нагревании до 400—500° С является получение бензола с небольшим выходом:

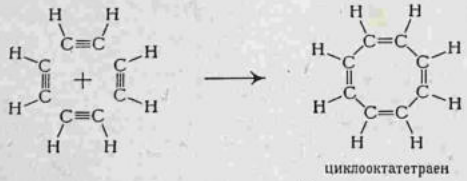


Н. Д. Зелинский и Б. А. Казанский модифицировали эту реакцию, пропуская ацетилен при ~400° С над активированным древесным углем в качестве катализатора. При этом с хорошим выходом получен бензол и другие ароматические углеводороды, особенно нафталин.

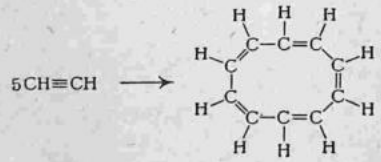
Замещенные ацетилены тримеризуются с хорошим выходом в замещенные бензолы при действии, например $[(C_6H_5)_3P]_2$ Ni (CO) или некоторых комплексных солей хрома при комнатной температуре.

11. Наиболее давно известный процесс полимеризации ацетилена в высокомолекулярный продукт — это полимеризация его при пропускании над металлической медью при 200—300° С. Образуется так называемый *купрен* состава $(C_2H_2)_x$ — желтоватый, легкий, ни в чем нерастворимый порошок неустановленного строения.

12. Замечательное открытие Реппе — тетрамеризация ацетилена (и его пентамеризация) в *циклооктатетраен* и *циклодекапентаен* в растворе в тетрагидрофуране примерно при 20 *ат*. В качестве катализатора используют аммиакат цианистого никеля или ацетиленид никеля:



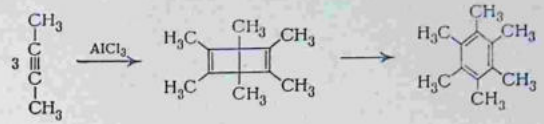
циклооктатетраен



циклодекапентаен

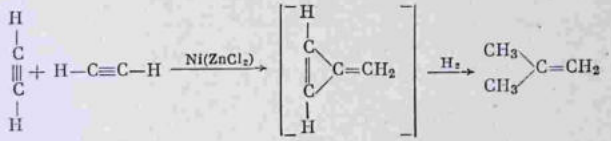
13. В 1966 г. Шеффер нашел, что диметилацетилен при стоянии его раствора в бензоле над хлористым алюминием тримеризуется в гекса-

метилбицикло[2,2,0]гексадиен («гексаметилдьюаровский бензол»), который в свою очередь при нагревании изомеризуется в *гексаметилбензол*:



Гексаметилбензол получается непосредственно из диметилацетилена на катализаторе — димезитиленкобальте (см. кн. 2).

14. При гидрировании ацетилена над никелем в присутствии хлористого цинка получается изобутилен; предполагается, что в качестве промежуточного продукта путем «кросс-димеризации» образуется димер приведенной ниже структуры (А. Д. Петров):



15. В присутствии карбонила никеля $Ni(CO)_4$ и карбонилов других металлов ацетилен присоединяет окись углерода и воду или спирт, образуя *акриловую кислоту* или ее сложный эфир (Реппе):

$$H{-}C{\equiv}C{-}H + CO + ROH \longrightarrow CH_2{=}CH{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}OR$$

Это важный промышленный процесс.

16. Под действием катализатора ($CuCl_2 + NH_3$) ацетилен присоединяет синильную кислоту, образуя *акрилонитрил*:

$$HC{\equiv}CH + HCN \longrightarrow CH_2{=}CH{-}C{\equiv}N$$

Это один из трех важнейших промышленных способов синтеза важного для органической промышленности акрилонитрила (стр. 328).

Реакции замещения водородных атомов ацетилена

Водородные атомы ацетилена и ацетиленов структуры $RC{\equiv}CH$, связанные с углеродным атомом в третьем валентном состоянии, очень легко подвергаются *протонизации* *.

1. При взаимодействии ацетилена (и $RC{\equiv}CH$) с аммиачными растворами окиси серебра или полухлористой меди выпадают осадки нерастворимых ацетиленидов (или ацетилидов) — бесцветный ацетиленид

* Другой общеизвестный пример легкой протонизации связанных таким образом водородов — кислотные свойства синильной кислоты $H{-}C{\equiv}N$.

серебра ($AgC{\equiv}CAg$) и окрашенные от вишнево-бурого ($CuC{\equiv}CCu$) до желто-бурого ($RC{\equiv}CCu$) ацетилениды меди. Эти ацетилениды взрывчаты.

$$HC{\equiv}CH + 2[Ag(NH_3)_2]^+OH^- \longrightarrow AgC{\equiv}CAg + 4NH_3 + 2H_2O$$

$$RC{\equiv}CH + [Ag(NH_3)_2]^+OH^- \longrightarrow RC{\equiv}CAg + 2NH_3 + H_2O$$

$$HC{\equiv}CH + 2[Cu(NH_3)_2]^+OH^- \longrightarrow CuC{\equiv}CCu + 4NH_3 + 2H_2O$$

$$RC{\equiv}CH + [Cu(NH_3)_2]^+OH^- \longrightarrow RC{\equiv}CCu + 2NH_3 + H_2O$$

2. При действии галоидного алкилмагния протонизируемый водород связывается с алкильным радикалом последнего, образуя алкан, а водородный атом замещается на остаток MgHal:

$$HC{\equiv}CH + 2CH_3MgI \longrightarrow IMgC{\equiv}CMgI + 2CH_4$$

$$RC{\equiv}CH + CH_3MgI \longrightarrow RC{\equiv}CMgI + CH_4$$

3. Раствор металлического натрия в жидком аммиаке также замещает подвижный водород ацетилена на натрий:

$$HC{\equiv}CH + Na(NH_3) \longrightarrow HC{\equiv}CNa + NH_3 + {}^1/_2H_2$$

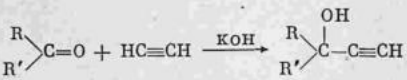
$$HC{\equiv}CH + 2Na(NH_3) \longrightarrow NaC{\equiv}CNa + 2NH_3 + H_2$$

$$RC{\equiv}CH + Na(NH_3) \longrightarrow RC{\equiv}CNa + NH_3 + {}^1/_2H_2$$

Производные магния (реактив Иоцича) и натрия широко применяются в органическом синтезе и ведут себя подобно гриньярову реактиву (стр. 101).

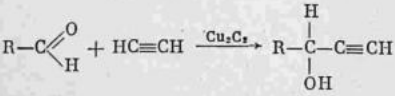
Повышенная подвижность (протонизируемость) водорода сказывается и в ряде реакций конденсации, в которые вступает ацетилен и которые имеют важное значение в лабораторном и заводском синтезе.

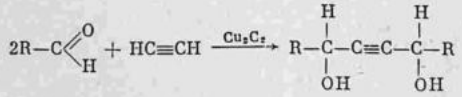
4. В присутствии едкого кали ацетилен (под небольшим давлением) реагирует с кетонами (А. Е. Фаворский):



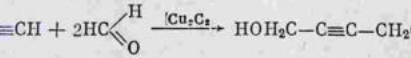
Так получают третичные спирты с этинильным радикалом.

5. В присутствии ацетиленида меди ацетилен присоединяется и к альдегидам (Реппе):





Особенно важно присоединение ацетилена к формальдегиду, приводящее к пропаргиловому спирту $HC{\equiv}CCH_2OH$ или к бутиндиолу-1,4



исходному веществу в промышленном синтезе (ФРГ) тетрагидрофурана и бутадиена (см. стр. 289).

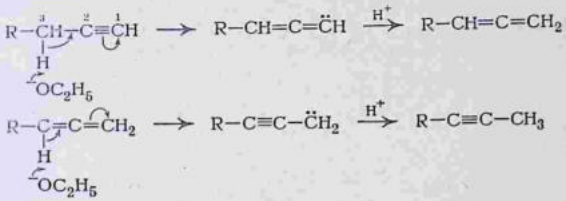
6. Ацетилен-аллен-диеновая перегруппировка Фаворского. При нагревании с металлическим натрием ацетиленов с удаленной от конца тройной связью последняя перемещается в крайнее положение

$$R-C\equiv C-CH_3 \xrightarrow{Na} R-CH_2-C\equiv CH$$

а при нагревании ацетиленов с крайним положением тройной связи со щелочью происходит передвижение тройной связи к центру молекулы:

$$R-CH_2-C\equiv CH \xrightarrow{C_2H_5ONa} R-C\equiv C-CH_3$$

Реакция, очевидно, состоит в том, что алкоксид-ион отрывает протоны от соседней с тройной связью группы CH_2 и освободившиеся пары электронов связей С—Н одна за другой образуют две новые π-связи между третьим (в данном случае) и вторым углеродным атомом, заставляя электронные пары прежних π-связей перейти к крайнему углеродному атому, который заполучает на эти пары протоны из реакционной среды:



Если у третьего углеродного атома имеется лишь один водород, дело ограничивается первой стадией, и ацетилен превращается в диен — замещенный аллен (стр. 286), способный далее перегруппироваться в диен с сопряженными двойными связями (см. стр. 288).

Ацетилен

Из предыдущего видно, что по значению и изученности ацетилен занимает исключительное положение в своем гомологическом ряду. Вряд ли можно назвать какой-либо ацетиленовый углеводород, кроме ацетилена, имеющий заметное промышленное значение. Мировая же продукция ацетилена исчисляется в миллионах тонн. Бо́льшая половина его расходуется на сварку и резку металла, так как ацетилено-кислородное пламя имеет исключительно высокую температуру (до 2800° С) и свободно плавит сталь. Такое применение ацетилена связано не столько с его эндотермичностью (—55 *ккал/моль*), сколько с малой теплоемкостью продуктов сгорания (образуется мало воды). Действительно, при сгорании этана выделяется 373 *ккал/моль*, что в расчете на 1 *г* почти не отличается от количества тепла, выделяемого при сгорании ацетилена (311 *ккал/моль*). Эндотермичность ацетилена обусловливает его взрывчатость при сжатии. Под небольшим давлением (15 *ат*) ацетилен превосходно растворим в ацетоне (300 объемов газа в 1 объеме жидкости) и в таком виде безопасен. Баллоны с ацетиленом заполнены пористым материалом, пропитанным

раствором ацетилена в ацетоне. Смеси ацетилена с воздухом взрывчаты в широких пределах.

Карбидный ацетилен обладает из-за имеющихся в нем примесей противным запахом. Чистый ацетилен имеет типичный для непредельных углеводородов запах и оказывает наркотическое действие, благодаря чему находит применение в хирургии (так называемый нарцилен).

Химическое промышленное применение ацетилена многообразно и определяется вышеприведенными реакциями. Особенно широко используется ацетилен в промышленном синтезе в странах, не имеющих собственной нефти. Из него получают как простейшие ключевые соединения основного органического синтеза (ацетальдегид, этанол, уксусную кислоту, галоидпроизводные этилена, хлоруксусную и трихлоруксусную кислоты), так и целевую химическую продукцию — синтетические каучуки, пластмассы и т. д.

ДИЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Непредельные углеводороды, включающие две двойные связи, изомерны соответствующим по скелету ацетиленам и обладают такой же общей формулой C_nH_{2n-2}. По женевской номенклатуре их названиям придается окончание **диен**: пропадиен, бутадиен, пентадиен и т. д. (буква «н» для благозвучия опускается). Тривиальные и женевские названия некоторых диенов и их физические свойства приведены в табл. 31.

Диеновые углеводороды разнятся по способам получения и особенно по свойствам в зависимости от относительного положения двойных связей.

Таблица 31. **Углеводороды с двумя этиленовыми связями (диены)**

Формула	Название		Температура плавления °С	Температура кипения °С	Плотность d_4^{20}	Показатель преломления n_D^{20}
	тривиальное	женевское				
$CH_2=C=CH_2$	Аллен	Пропадиен	—146,0	—32,0	1,787	—
$CH_3-CH=C=CH_2$	Метилаллен	Бутадиен-1,2	—136,3	+10,3	—	—
$CH_2=CH-CH=CH_2$	Дивинил	Бутадиен-1,3	—108,9	—3,0	0,650 (d_4^{-6})	—
$CH_3-CH=CH-CH=CH_2$	Пиперилен	Пентадиен-1,3	—	+43,0	0,683	1,428
$CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2$	Изопрен	2-Метилбутадиен-1,3	—145,9	34,0	0 681	1,4194
$CH_2=C(CH_3)-C(CH_3)=CH_2$	Диизопропенил	2,3-Диметилбутадиен-1,3	—76,1	69,6	0,745 (d_0^0)	1,4377
$(CH_3)_2C=CH-CH=C(CH_3)_2$	Диизокротил	2,5-Диметилгексадиен-2,4	—91,3	102,5 (756 *мм рт. ст.*)	0,716 (d_4^{21})	1,4781
$CH_2=CH-CH_2-CH=CH_2$	Дивинилметан	Пентадиен-1,4	—148,3	25,9	0,661	1,3888
$CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH=CH_2$	Диаллил	Гексадиен-1,5	—140,7	59,6	0,688	1,4040

Углеводороды типа $RCH=C=CH_2$ называются *алленами* по тривиальному названию первого члена ряда аллена $CH_2=C=CH_2$, а такая система двойных связей называется *алленовой* или *кумулированной*. Ее особенностью является то, что центральный углеродный атом, несущий две двойные связи, находится в третьем валентном состоянии и, следовательно, все три углеродных атома аллена лежат на одной прямой; два крайних углеродных атома находятся во втором валентном состоянии.

Наиболее отличающимися по свойствам и наиболее важными с практической точки зрения являются 1,3-диеновые углеводороды во главе с первым их представителем бутадиеном-1,3 строения $CH_2=CH-CH=CH_2$. Все четыре атома углерода бутадиена-1,3 находятся во втором валентном состоянии, а 1,3-расположение двойных связей называется *сопряженным*, так как в реакциях присоединения вся система ведет себя часто как единое целое (это будет видно далее). Сопряжение связей в бутадиене-1,3 (и других сопряженных системах) сказывается на энергетическом уровне системы, который на 3—4 *ккал/моль* ниже, чем в системах с изолированными двойными связями. Это видно из того, что при каталитическом гидрировании олефинов выделяется 30 *ккал/моль*, а при гидрировании бутадиена-1,3 выделяется не 60, как для диенов с изолированными π-связями, а 56,4 *ккал/моль*. Таким образом, сопряжение понизило энергию двух двойных связей на 3,6 *ккал/моль* (эффект сопряжения, энергия резонанса).

Сущность эффекта состоит в том, что p-электронные облака, образующие две π-связи, сливаются («перекрываются») не только между первым и вторым и, соответственно, третьим и четвертым углеродами, но и между вторым и третьим, образуя общую систему. 2,3-Перекрывание не столь полно, как 1,2- и 3,4-перекрывания, как следует из рентгенографических измерений расстояний между углеродами: расстояния между углеродами 1—2 и 3—4 равны 1,37 Å, а расстояние между углеродами 2—3 несколько больше (1,46 Å), но все же меньше нормальной длины C—C-связи в предельных углеводородах (1,52 Å). Это можно символизировать «на языке резонанса» так (стр. 185, 251):

$$CH_2=CH-CH=CH_2 \longleftrightarrow \overset{+}{C}H_2-CH=CH-\overset{-}{C}H_2 \longleftrightarrow$$

I II

$$\longleftrightarrow \overset{-}{C}H_2-CH=CH-\overset{+}{C}H_2 \longleftrightarrow \overset{\uparrow}{C}H_2-CH=CH-\overset{\downarrow}{C}H_2$$

III IV

В формуле IV стрелки над крайними углеродными атомами обозначают единичные электроны, а их противоположное направление — противоположный спин и, следовательно, спаренность этих электронов.

На языке ЛКАО строение бутадиена-1,3 было рассмотрено на стр. 254.

Наконец, углеводороды, подобные *дивинилметану* или *диаллилу*

$CH_2=CH-CH_2-CH=CH_2$ $\qquad$ $CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH=CH_2$

дивинилметан $\qquad$ диаллил

или с еще более удаленными друг от друга двойными связями, имеют так называемые *изолированные* двойные связи, которые ведут себя независимо одна от другой.

Общие способы получения диенов

Общие способы получения диеновых углеводородов те же, что и для олефинов: отнятие цинком галоида от соседних атомов углерода, отнятие галоидоводорода алкоголятом натрия, дегидратация гликолей. Но один акт отнятия необходим для создания одной двойной связи, а для создания двух двойных связей нужны два акта, которые могут быть и разными. Так, аллен обычно получают, превращая глицерин в 1,2,3-бромпропан и отнимая от него сначала бромистый водород, а затем бром:

$$BrCH_2—CHBr—CH_2Br + CH_3ONa \longrightarrow CH_2=CBr—CH_2Br + CH_3OH + NaBr$$

$$CH_2=CBr—CH_2Br + Zn \longrightarrow CH_2=C=CH_2 + ZnBr_2$$

Аналогичными путями можно получать и диены с изолированными связями.

Углеводороды типа *диаллила* легко получаются, кроме того, «сдваиванием» аллильных радикалов при действии металла на галоидный аллил

$$2CH_2=CH—CH_2Cl + 2Na \longrightarrow CH_2=CH—CH_2—CH_2—CH=CH_2 + 2NaCl$$

или действием галоидного аллила с его подвижным галоидом на гриньяров реактив, уже содержащий в радикале двойную связь:

$$CH_2=CH—CH_2MgBr + ClCH_2—CH=CH_2 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow CH_2=CH—CH_2—CH_2—CH=CH_2 + MgClBr$$

Получение 1,3-диенов

Что касается 1,3-диеновых углеводородов, служащих для производства синтетического каучука, то для их получения разработано много специальных способов. В особенности это касается двух первых членов гомологического ряда углеводородов с сопряженными двойными связями — бутадиена-1,3 и 2-метилбутадиена-1,3 (изопрена).

Бутадиен-1,3 можно синтезировать следующими способами.

1. Альдоль, получаемый альдольной конденсацией ацетальдегида, восстанавливают в 1,3-гликоль

$$CH_3—\underset{\underset{OH}{|}}{CH}—CH_2—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—H \xrightarrow{2H} CH_3—\underset{\underset{OH}{|}}{CH}—CH_2—\underset{\underset{OH}{|}}{CH_2}$$

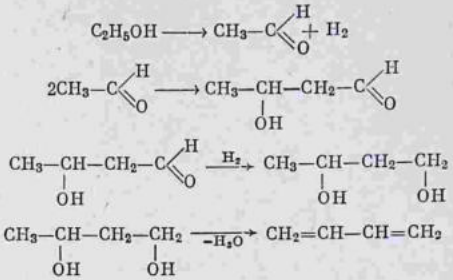
который затем дегидратируют в бутадиен действием кислоты или каталитически — в присутствии Al_2O_3:

$$CH_3—\underset{\underset{OH}{|}}{CH}—CH_2—\underset{\underset{OH}{|}}{CH_2} \xrightarrow{-2H_2O} CH_2=CH—CH=CH_2$$

Этот синтез доказывает нормальное строение цепи и наличие двух двойных связей. 1,3-Положение двойных связей окончательно доказывается типичными для сопряженных диеновых связей реакциями (см. ниже).

2. Применяемый в СССР, начиная с 1932 г., промышленный синтез бутадиена-1,3 по С. В. Лебедеву в конечном счете сводится к предыдущему. Этанол пропускают при 400—500° С над катализатором из окислов MgO—ZnO. Такой катализатор обладает свойством дегидриро-

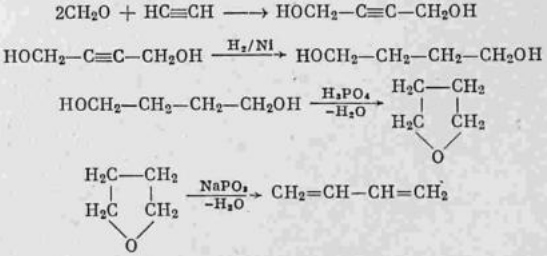
вать спирты в альдегиды и, будучи щелочным, способен вызывать альдольную конденсацию альдегида. Дегидрирование и гидрирование — обратные процессы — катализируются одними катализаторами; поэтому тот же катализатор осуществляет присоединение к альдегидной группе водорода, выделившегося при дегидрировании спирта. Наконец, этот катализатор осуществляет (подобно окиси алюминия) также и дегидратацию. Таким образом, разностороннее действие катализатора Лебедева позволяет за один проход паров спирта над катализатором превратить его с прекрасным выходом в бутадиен:



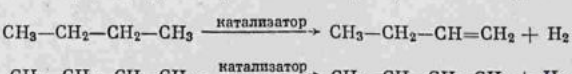
Итоговое уравнение процесса:

$$2C_2H_5OH \longrightarrow C_4H_6 + 2H_2O + H_2$$

3. Разработанный Реппе способ основан на конденсации ацетилена с формальдегидом, затем гидрировании полученного бутиндиола в бутандиол-1,4, частичной дегидратации его с фосфорной кислотой в тетрагидрофуран и полной дегидратации последнего над $NaPO_3$ в бутадиен-1,3:

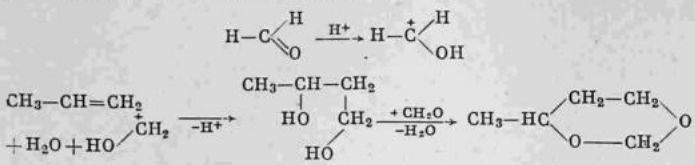


4. Двухстадийное дегидрирование бутана над промотированным хром-алюминиевым катализатором (Al_2O_3, Cr_2O_3, Cu^{2+}) сначала до бутилена, а затем до бутадиена (А. А. Баландин, О. К. Богданова):

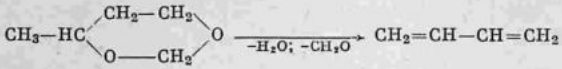


Процесс может быть осуществлен в промышленном масштабе и в одну стадию.

5. Конденсация пропилена с формальдегидом над кислотным катализатором (реакция Принса, см. стр. 271):

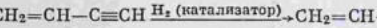


Отщепляя от полученного гомолога 1,3-диоксана формальдегид и воду, получают бутадиен:



Способ, несомненно, очень перспективен.

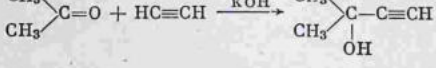
6. Частичная гидрогенизация винилацетилена (стр. 282)



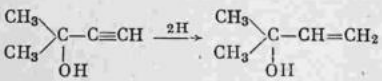
также применяется в некоторых странах для производства бутадиена.

Ближайший гомолог бутадиена — *изопрен*, приобретший важное значение за последние годы, можно получать методами, лишь частично аналогичными синтезам бутадиена.

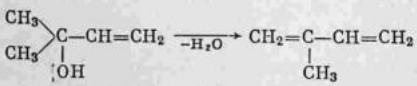
1. По А. Е. Фаворскому конденсацией ацетона с ацетиленом (катализатор KOH) получают *диметилэтинилкарбинол*



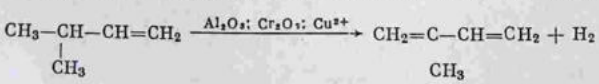
который гидрируют (электрохимически) до *диметилвинилкарбинола*



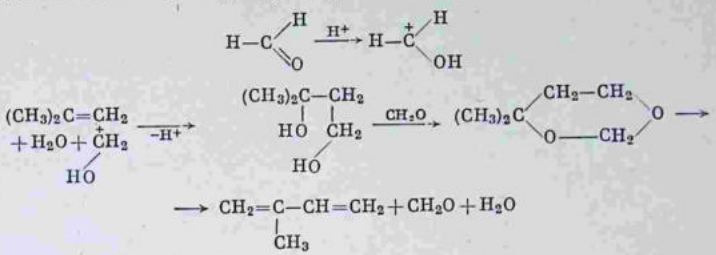
а последний дегидратируют в изопрен:



2. Дегидрирование изоамилена на хромалюминиевом катализаторе:



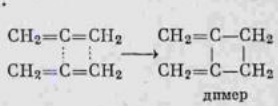
3. Конденсацией изобутилена с формальдегидом получают гомолог 1,3-диоксана, который дегидратируют в изопрен:



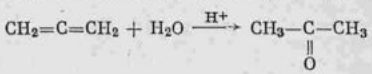
Все эти реакции ясно доказывают строение изопрена как 2-метилбутадиена-1,3.

Реакции диенов

Аллены не отличаются сколько-нибудь заметно по реакциям от олефинов, за исключением полимеризации при нагревании до 150° С. При этом аллен образует димеры, тримеры и тетрамеры с четырехчленным циклом (С. В. Лебедев):



При гидратации в кислой среде аллен дает ацетон:

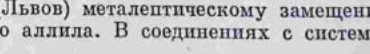


Реакции диенов с изолированными связями также не отличаются от поведения олефинов: присоединение происходит по обеим двойным связям, а при недостатке реагента — сначала по одной.

Следует отметить лишь особые свойства метиленовой группы в *дивинилметане* и его производных. Выше уже отмечалась повышенная способность к протонизации водородов метильной или метиленовой группы, примыкающей к двойной связи (стр. 272). Так, метил в пропилене можно подвергнуть в жестких условиях (Львов) металептическому замещению на хлор с образованием хлористого аллила. В соединениях с системой связей

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

подвижность водорода метиленовой группы еще более возрастает. Такие диены особенно способны к окислению кислородом воздуха с образованием гидроперекисей (стр. 206)



Реакции диенов-1,3 *с сопряженными двойными связями* наиболее отличаются от реакций олефинов и представляют наибольший интерес.

Сопряженность двойных связей (стр. 287) проявляется энергетически в несколько (на 3—5 *ккал/моль*) меньшей энергии системы и, соответственно, несколько пониженной реакционной способности углеродных атомов 2 и 3, тогда как углероды 1 и 4 обладают нормальной или даже повышенной способностью присоединять как электрофильные, так и радикальные реагенты.

Для диенов с сопряженными связями характерны следующие реакции.

1. Водород в момент выделения (*радикальная атака*) присоединяется следующим образом:

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{+2H} CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3$$

а газообразный водород над никелем или платиной гидрирует все четыре углерода, образуя бутан.

2. Бром и хлор (*электрофильная атака*) присоединяются также в значительной степени в положение 1,4

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{+Br_2} \underset{Br}{CH_2}{-}CH{=}CH{-}\underset{Br}{CH_2}$$

но наряду с этим образуется и продукт 1,2-присоединения

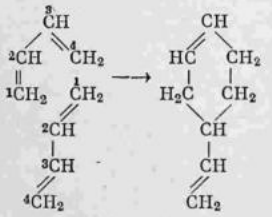
$$\underset{Br}{CH_2}{-}\underset{Br}{CH}{-}CH{=}CH_2$$

3. Хлористый водород на $^4/_5$ присоединяется в 1,4-положение и лишь на $^1/_5$ в положение 1,2:

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{+HCl} H_3C{-}CH{=}CH{-}CH_2Cl$$

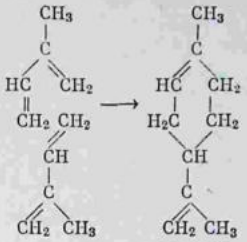
Механизм присоединения бромистого водорода менее ясен, так как соответствующие бромиды легко претерпевают *аллильную перегруппировку* (см. ч. II) с перемещением двойной связи, и не просто решить, не является ли образующийся главным образом $CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_2Br$ продуктом аллильной перегруппировки первоначального продукта 1,2-присоединения. Обширные работы, уточняющие вопросы 1,2- и 1,4-присоединения к диенам, принадлежат А. А. Петрову.

4. Важной реакцией 1,4-присоединения является открытая С. В. Лебедевым димеризация бутадиена при нагревании до ~150° С в *винилциклогексен*:



винилциклогексен

Изопрен в этих условиях образует *дипентен*



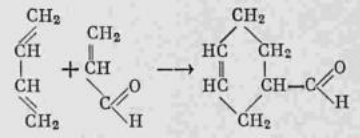
дипентен

который встречается в смоле хвойных растений в виде так называемого лимонена (стр. 546) и представляет собою терпен — составную часть скипидара.

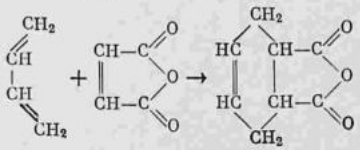
В этих реакциях одна молекула диена реагирует 1,4-положениями, присоединяясь к второй молекуле диена в 1,2-положение.

Лебедевская димеризация явилась первым особым случаем открытой позднее реакции «диенового синтеза», или реакции Дильса — Альдера (1928 г.), получившей выдающееся значение в синтетической химии.

5. Реакция Дильса — Альдера. Диеновые углеводороды присоединяют в 1,4-положение производные олефинов, так называемые *диенофилы* (присоединение протекает в *цис*-положение):



акролеин

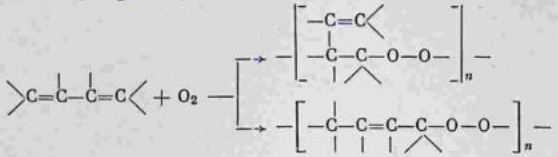


малеиновый ангидрид

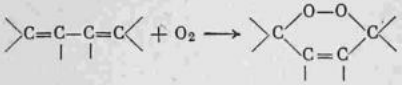
В данных примерах диенофилами служат простейший непредельный альдегид — акролеин и ангидрид малеиновой кислоты. Присоединение таких активных диенофилов протекает при комнатной температуре или при легком нагревании. Активные диенофилы — вещества, содержащие системы связей C=C—C=O, являющиеся тоже сопряженными. Впоследствии круг диенофилов все расширялся; хорошими диенофилами оказались несимметрично построенные галоидпроизводные, такие, как CH_2=CH—Cl, CH_2=CH—CCl_3, и виниловые эфиры CH_2=CH—OR. Даже несимметричные углеводороды CH_2=CH—R были введены

в диеновый синтез, ставший универсальным методом построения шестичленных циклов.

6. Реакция 1,3-диенов с молекулярным кислородом может протекать с образованием как полимерных (низкомолекулярных) перекисей — продуктов 1,2- и 1,4-присоединения



так и перекисных соединений типа аддуктов диенового синтеза:



7. Полимеризация 1,3-диенов. Этот процесс, представляющий огромный промышленный интерес, под влиянием ряда реагентов может протекать полностью по типу 1,4-присоединения (под влиянием литийалкилов) или по смешанному 1,2- и 1,4-механизму — под влиянием инициаторов цепных реакций (веществ, генерирующих свободные радикалы, например перекисей, диазоаминосоединений), а также металлического натрия. Металлоорганические инициаторы полимеризации типа RLi вызывают анионную полимеризацию, начинающуюся с нуклеофильной атаки алкил-аниона R^- на диен. Приводим суммарные уравнения анионной 1,4-полимеризации бутадиена

$$n CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{C_4H_9Li}$$

$$\longrightarrow C_4H_9{-}(CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2)_{n-1}{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}\bar{C}H_2 + Li^+$$

и изопрена

$$n CH_2{=}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{C_4H_9Li}$$

$$\longrightarrow C_4H_9{-}(CH_2{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{=}CH{-}CH_2)_{n-1}{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{=}CH{-}\bar{C}H_2 + Li^+$$

Как было впоследствии установлено, натуральный каучук тождествен с продуктом анионной 1,4-полимеризации изопрена и имеет также *цис*-конфигурацию (стр. 302).

Схематическое уравнение радикальной 1,2—1,4-полимеризации бутадиена следующее:

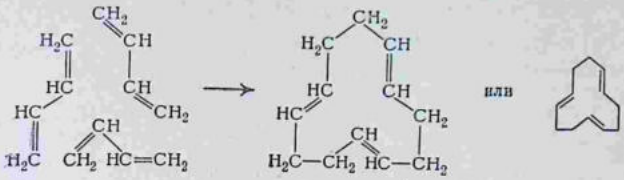
$$n CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{R\cdot}$$

$$\longrightarrow R{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle CH}{\underset{\|}{CH}}{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle CH}{\underset{\|}{CH}}{-}CH_2{-}CH{=}CHCH_2{-}\ \ldots\ \text{и т. д.}$$

$$CH_2 \qquad\qquad CH_2$$

К этому типу полимеров принадлежит лебедевский синтетический бутадиеновый каучук.

8. Под влиянием катализатора Циглера [$TiCl_4 + Al(C_2H_5)_3$] бутадиен тримеризуется в двенадцатичленный цикл — циклододекатриен:



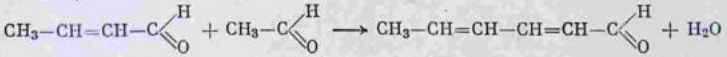
Эта тримеризация также идет в 1,4-положения.

Все сказанное дает представление о реакциях 1,4-присоединения как характернейшей черте химии сопряженных систем с двумя двойными связями или, как их удобно называть, π,π-сопряженных систем. С другими видами сопряжения, также характеризующегося 1,4-реакциями, мы еще встретимся.

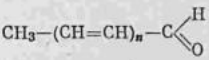
ПОЛИЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Систематический синтез полиенов с нормальной цепью и сплошь сопряженными двойными связями был осуществлен путем кротоновой конденсации ацетальдегида (Р. Кун).

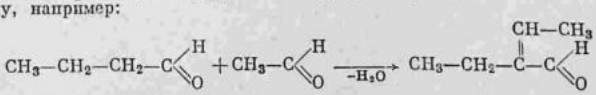
Дело в том, что кротоновый альдегид благодаря подвижности водородов его метильной группы способен вступать в конденсацию с ацетальдегидом, удлиняя свою систему сопряженных связей (кротоновая конденсация):



Полученный таким образом новый альдегид — гексадиеналь вступает с новой молекулой ацетальдегида в тот же тип конденсации и т. д., так что при обычной кротоновой конденсации в качестве побочных продуктов получается серия непредельных альдегидов общей формулы

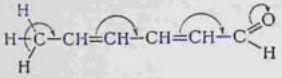


Следует подчеркнуть, что предельные альдегиды вступают в конденсацию только по α-звену, например:

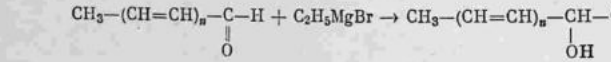


Следующие CH_2-звенья (β-, γ- и т. д.) и CH_3-группа обладают углеводородным характером и водородные атомы в них неподвижны. Система же сопряженных двойных связей «электропроводна» и в полной мере передает влияние карбонила последней метильной группе, делая ее водороды протонизируемыми. Такое поведение типично для цепи сопряженных двойных связей. Вместо быстро затухающего по предельной цепи индуктивного эффекта (в приведенном примере —*I*-эффект) действует почти

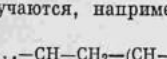
незатухающий и хорошо передающийся —*Т*-эффект (или эффект сопряжения, —*С*-эффект *):



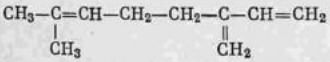
Действуя на непредельный альдегид бромистым этилмагнием, получают соответствующий спирт, а его дегидратацией — полиен:



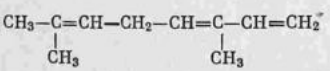
Алкаполиены (вплоть до C_{10}) бесцветны, но уже тетрадекагексаен-2,4,6,8,10,12 представляет собой ярко-желтое вещество, довольно высокоплавкое для углеводорода (т. пл. 205° С). В настоящее время известны также высокомолекулярные соединения со сплошь сопряженными двойными связями ... —CH=CH—(CH=CH)$_n$ —. . .. Это твердые температуроустойчивые черные вещества, обладающие свойствами полупроводников. Они получаются, например, дегидратацией поливинилового спирта



Некоторые низшие полиены с изопреноидным скелетом встречаются в природе. Таковы алифатические терпены состава $C_{10}H_{16}$, находящиеся в некоторых эфирных маслах (например, хмеля). К ним относятся *мирцен*

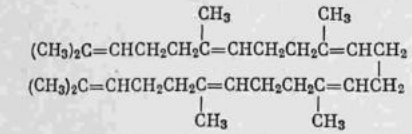


и *оцимен*



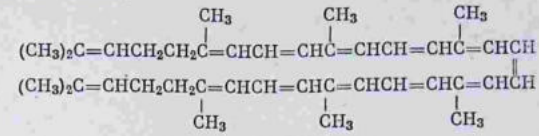
Строение их установлено озонированием.

В жире печени акул обнаружен интересный углеводород *сквален* $C_{30}H_{50}$, который представляет собой как бы два фрагмента натурального изопренового каучука (по три звена), встречно соединенных друг с другом, а по краям — с двумя атомами водорода:



* Как уже отмечалось (стр. 188), *Т*-эффект отличается от *М*-эффекта того же направления (т. е. того же знака) тем, что он проявляется лишь в реакции, а не в нереагирующей молекуле. Эффект сопряжения суммирует оба предыдущих.

Окраска зрелых помидоров зависит от наличия в них углеводорода *ликопина* $C_{40}H_{56}$, имеющего длинную систему сопряженных связей в полиизопреноидной молекуле:

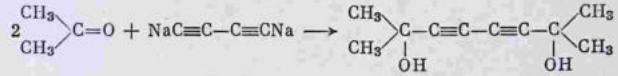


Ликопин изомерен красящим веществам моркови — *каротинам*, формулы которых включают один или два шестичленных цикла и имеют поэтому на одну или две двойные связи меньше, чем ликопин.

Подробнее об этих изопреноидах см. ч. II.

КУМУЛЕНЫ

Р. Куп получил *кумулены*, т. е. полиены со сплошь кумулированными двойными связями, следующим путем:



Такого рода гликоли он восстановил посредством $CrCl_2$ в кумулены

$$(CH_3)_2C{=}C{=}C{=}C{=}C{=}C(CH_3)_2$$

ЕНИНЫ

Это простейшие непредельные углеводороды, содержащие двойные и тройную связь. Упоминания о них имеются на стр. 281.

Представитель этого ряда — *винилацетилен* получают димеризацией ацетилена в растворе CuCl и $NH_3 + NH_4Cl$ (Ньюленд):

$$2CH{\equiv}CH \longrightarrow CH_2{=}CH{-}C{\equiv}CH$$

В качестве побочного продукта при этом процессе образуется тример ацетилена — *дивинилацетилен* $CH_2{=}CH{-}C{\equiv}C{-}CH{=}CH_2$.

Дивинилацетилен, являющийся изомером бензола, взрывчат, неустойчив и склонен к самопроизвольной полимеризации.

Винилацетилен путем гидрохлорирования превращают в «хлоропрен»

$$CH_2{=}CH{-}C{\equiv}CH + HCl \longrightarrow CH_2{=}CH{-}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}{=}CH_2$$

из которого далее получают хлоропреновый синтетический каучук.

Наличие в молекуле винилацетилена подвижного ацетиленового водорода обусловливает и протекание всех характерных для него реакций: замещения на Ag, Cu^I, MgCl (при действии гриньярова реактива).

С кетонами в присутствии КОН винилацетилен реагирует по Фаворскому с образованием винилэтинилдиалкилкарбинолов (И. Н. Назаров)

$$CH_2{=}CH{-}C{\equiv}CH + CH_3{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}CH_3 \xrightarrow{KOH} CH_2{=}CH{-}C{\equiv}C{-}\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}{-}OH$$

которые способны к различным превращениям и потому нашли широкое применение в синтезе.

А. А. Петров, изучавший реакции присоединения к енинам с сопряженной системой связей C=C—C≡C и изолированными связями C=C и C≡C, сформулировал следующие правильности.

В несопряженных енинах галоидирование идет в первую очередь по двойной связи, а присоединение галоидоводородов — сначала по тройной связи.

Енины с сопряженными связями гидрогенизуются (каталитически или электрохимически) в первую очередь по тройной связи. Винилацетилен и его гомологи строения $RCH{=}CH{-}C{\equiv}CH$ присоединяют бром главным образом в положения 1,4, образуя алленовую систему π-связей:

$$CH_2{=}CH{-}C{\equiv}CH + Br_2 \longrightarrow BrCH_2{-}CH{=}C{=}CHBr$$

Гомологи винилацетилена типа $CH_2{=}CH{-}C{\equiv}CR$ бромируются и хлорируются по двойной связи, а иодирование идет по тройной связи. Галоидоводороды также атакуют тройную связь, но частично присоединяются и в 1,4-положение.

К 1,3-диполярным присоединениям (см. раздел «Гетероциклы», кн. 2.) диазометана и др. более способна тройная связь.

ПОЛИИНЫ

Простейший полиин — *диацетилен*, или бутадиин, $HC{\equiv}C{-}C{\equiv}CH$ проще всего получить из бутиндиола (стр. 284):

$$HOCH_2{-}C{\equiv}C{-}CH_2OH \xrightarrow{SOCl_2} ClCH_2{-}C{\equiv}C{-}CH_2Cl \xrightarrow{NaOC_2H_5}$$
$$\longrightarrow HC{\equiv}C{-}C{\equiv}CH$$

Диацетилен — бесцветная жидкость с т. кип. 10° С, крайне неустойчив и склонен к полимеризации. Оба его водорода замещаются на металлы и через его натриевое или магниевое производное возможны разнообразные синтезы (стр. 284).

Из диацетилена и формальдегида по Реппе можно получить диол

$$HOCH_2{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}CH_2OH$$

а заменив в диоле гидроксилы на хлор и действуя аммиачной окисью серебра, отщепить HCl и непосредственно получить серебряное производное триацетилена (гексатриина)

$$HC{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}CH$$

Этот углеводород самопроизвольно полимеризуется уже при —20° С.

При окислении медных солей ацетиленов типа $R—C{\equiv}CH$ и полиинов типа $R—(C{\equiv}C)_n—H$ кислородом воздуха или $K_3Fe(CN)_6$ сдваиваются остатки их молекул и получаются полиины:

$$2R—(C{\equiv}C)_n—Cu + O_2 \longrightarrow R—(C{\equiv}C—C{\equiv}C)_n—R + 2CuO$$

Этим путем В. В. Коршак и А. М. Сладков получили из диацетилена окрашенную в черный цвет смесь нерастворимых полимергомологов:

$$\ldots—C{\equiv}C—C{\equiv}C—C{\equiv}C—C{\equiv}C—\ldots$$

По существу, это новая аллотропная модификация углерода.

Неожиданным было открытие полииновых углеводородов, а также соответствующих спиртов и сложных эфиров в некоторых грибах (Е. Р. Г. Джонс). Например, были открыты следующие полиины:

$CH_3—(C{\equiv}C)_5—CH{=}CH_2$ $\qquad$ $CH_3—CH{=}CH—(C{\equiv}C)_4—CH{=}CH_2$

КАУЧУКИ

Природный каучук добывается из млечного сока ряда растений. Главным каучуконосом является гевея — растение южноамериканского происхождения, культивируемое также в Индонезии. Обыкновенный фикус и некоторые виды одуванчика (кок-сагыз, тау-сагыз) также каучуконосы.

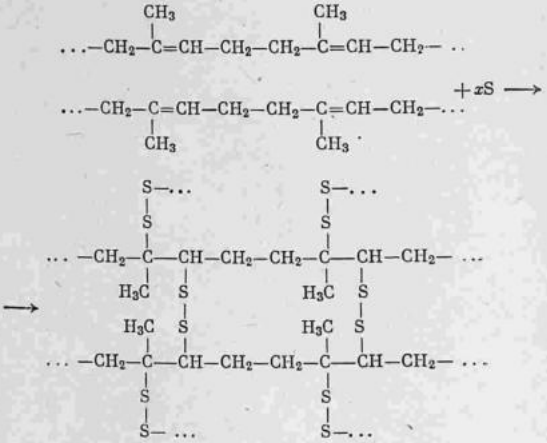
В Европу каучук попал лишь в начале XIX века. Индейцы — первооткрыватели каучука—использовали сырой каучук, многократно покрывая млечным соком глиняные формы и высушивая их. Образовавшийся эластичный и водонепроницаемый слой отделяли от глины, разбивая форму и извлекая ее осколки через отверстие образовавшегося сосуда. Полученные каучуковые изделия применялись как фляги.

В Англии научились такой сырой каучук растворять в углеводородах каменноугольной смолы (смесь бензола с гомологами) и получать таким образом резиновый клей. Первым применением такого раствора была пропитка ткани для придания ей водонепроницаемости. Чтобы пропитанная с одной стороны ткань была не липкой, ее складывали вдвое. Плащи из такой двойной ткани по имени ее изобретателя Мак-Интоша назывались макинтошами. Дальнейшие попытки устранить липкость ткани посредством присыпки порошками, в том числе и «серным цветом», привели к открытию вулканизации — процесса, превращающего каучук в резину.

Процесс получения и переработки натурального каучука таков. Собранный из надрезов на стволах гевеи млечный сок — *латекс* — «створаживают» добавлением уксусной кислоты. Осевшие упругие комья сырого каучука отделяют и вальцуют, многократно пропуская массу через вальцы с зубьями. В процессе вальцевания высокоупругий сырой каучук превращается в пластический материал, который можно смешать с порошкообразными наполнителями, в частности с серой, служащей для вулканизации, с ускорителями вулканизации и «наполнителями» — сажей (серые каучуки), окисью кремния (белые каучуки), сернистой сурьмой (красные каучуки).

При вальцевании, как выяснилось примерно через столетие после его введения, происходит интереснейший механо-химический процесс. Сырой каучук представляет собой смесь молекул состава $(C_5H_8)_n$ с молекулярным весом 100 000—150 000. Огромной длины молекулы каучука под механическим воздействием вальцов гомолитически разрываются, и вновь образованные концы их с неспаренными электронами (свободнорадикальные

концы) поглощают кислород воздуха, образуя перекиси на концах все еще длинных молекул, которые затем стабилизуются, отдавая на окисление перекисный кислород. С уменьшением длины молекул увеличивается пластичность каучука, становится возможным ввести в него серу для вулканизации и наполнители. Из наполненного каучука формуют изделия (например, шины), которые вулканизуют при нагревании. В процессе вулканизации сера присоединяется по непредельным связям молекул каучука, образуя «мостики» и «сшивая» линейные молекулы в практически бесконечные пространственные структуры:



При сшивании молекулярных цепей каучук теряет пластичность и приобретает упругие свойства.

Вулканизованный наполненный каучук называется *резиной*.

Если дисульфидные мостики редки, пространственная система частично сохраняет подвижность, а следовательно, и эластичность. Если дисульфидных мостиков много, система делается жесткой (эбонит). Кроме серы существуют и другие вулканизаторы, действующие по принципу сшивания молекул.

Причина эластичности каучука и других высокомолекулярных веществ с очень длинными линейными молекулами такова. Цепь предельных атомов углерода с валентными углами 109° может принимать вследствие свободного вращения вокруг связей С—С самые разнообразные конформации. Например:

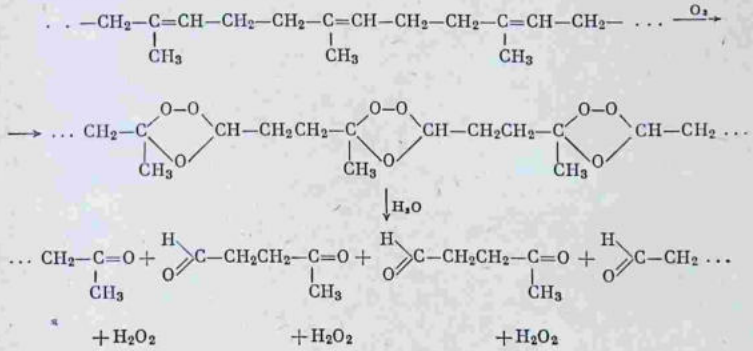


Расположенные в 1,5-положении двойные связи молекулы каучука существенно не меняют дела.

При очень большой длине молекулы наиболее вероятной будет хаотически скрученная конформация молекулы эластомера. При растягивании куска каучука нитевидные молекулы частично распрямляются, но более вероятно менее правильное их расположение, и при снятии растягивающего усилия они снова скручиваются. Это легко понять, если представить себе на месте атомов углерода растянутой молекулы (нити каучука) вставшие в ряд молекулы любого газа. Хаотическое тепловое движение молекул газа тотчас собьет ряд и разбросает молекулы в стороны. Представим себе теперь, что молекулы связаны так, что каждая молекула должна находиться на строго определенном расстоянии от двух своих соседей, иначе говоря, что они связаны валентностями в цепь. Тогда хаотическое тепловое движение будет сокращать цепь и действовать, таким образом, противоположно растягиванию.

Строение натурального каучука. При пиролизе каучук деполимеризуется с образованием изопрена. Имеющиеся в молекуле каучука олефиновые связи могут быть каталитически прогидрированы, причем одно звено C_5H_8 потребляет два атома водорода. Каучук присоединяет также по непредельным связям бром и бромистый водород.

При озонировании каучука (Гарриес) получается в качестве единственного продукта левулиновый альдегид, что можно представить схематически так:



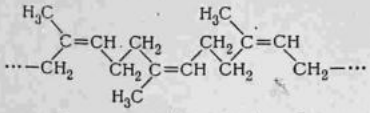
Таким образом, при озонировании обнаруживается повторяющийся одинаковый фрагмент структуры макромолекулы каучука.

Определение вязкости растворов каучука позволяет судить о его среднем молекулярном весе. Все сказанное приводит к уже данной выше формуле природного каучука (Штаудингер).

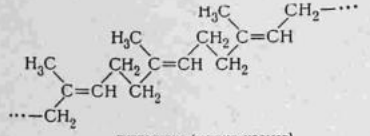
Похожий на каучук природный продукт — *гуттаперча* отличается большей жесткостью при обычной температуре и лишь при повышенной температуре (70—100° С) приобретает пластичность.

Гуттаперча добывается из растений, произрастающих в Индонезии; она содержится и в нашем бересклете. Гуттаперча применяется в кабельной промышленности. Состав ее, химические свойства, продукты озонирования — те же, что и у каучука, откуда следует, что и строение ее то же. Как показывают рентгеноструктурные исследования, эти

продукты различаются стереохимически; натуральный каучук имеет *цис*-конфигурацию, а гуттаперча — *транс*-конфигурацию *:

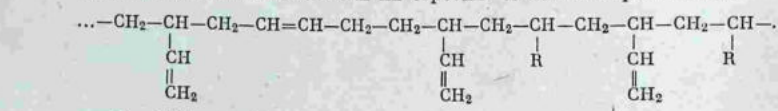


каучук (*цис*-изомер)



гуттаперча (*транс*-изомер)

Синтетические каучуки. Первым промышленным синтетическим каучуком (автор С. В. Лебедев) был советский бутадиеновый каучук, получаемый из бутадиена полимеризацией посредством металлического натрия (натрийбутадиеновый каучук). Затем был разработан более удобный способ полимеризации, при котором бутадиен эмульгируют в воде, добавляя для этого мыла (стр. 174). Полимеризация капель бутадиена вызывается добавляемым инициатором, образующим свободные радикалы (например, диазоаминобензол, кн. 2). Строение бутадиенового каучука как продукта смешанной 1,2- и 1,4-полимеризации дано на стр. 294. Бутадиеновый каучук, так же как и натуральный, превращают в резину. Для варьирования свойств каучуков бутадиен часто полимеризуют совместно с другими непредельными соединениями — стиролом $C_6H_5—CH=CH_2$, акрилонитрилом $CH_2=CH—C\equiv N$ (стр. 325) и др. Получаются макромолекулы полибутадиена с вкрапленными остатками молекул сомономера. Бутадиен-стирольные СК прочны к истиранию и идут для производства шин, бутадиен-акрилонитрильные (бутадиен-нитрильные) каучуки обладают повышенной стойкостью по отношению к углеводородам (бензостойкость) и применяются для изготовления бензопроводов, шлангов и т. п. Схематически их строение можно изобразить так:



где $R = C_6H_5$ или $C\equiv N$.

Сополимеризацией изобутилена с небольшим количеством бутадиена получают «бутилкаучук», химически более стойкий (содержащий меньше двойных связей), но способный вулканизоваться благодаря непредельным бутадиеновым звеньям.

Аналог изопрена — хлоропрен (2-хлорбутадиен-1,3) легко полимеризуется в хлоропреновый каучук, отличающийся бензостойкостью.

* О *цис-транс*-изомерии см. стр. 336.

НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ ГАЛОИДПРОИЗВОДНЫЕ

Мы уже встречались со многими непредельными галоидпроизводными и с некоторыми способами их синтеза. Формулы, названия и физические свойства ряда непредельных галоидпроизводных приведены в табл. 32. Необходимо вкратце напомнить и сопоставить методы синтеза этих галоидпроизводных.

Простейшее галоидпроизводное этилена — галоидный винил. С практической точки зрения очень важен хлористый винил $CH_2=CHCl$, применяющийся в огромных количествах для полимеризации в поливинилхлорид. Его получают следующими промышленными способами:

1. Крекингом дихлорэтана (катализатор Al_2O_3):

$$ClCH_2—CH_2Cl \longrightarrow CH_2=CHCl + HCl$$

2. Присоединением хлористого водорода к ацетилену.

Способ применяется в странах, бедных нефтью, для которых этилен, следовательно, менее доступен:

$$HC\equiv CH + HCl \xrightarrow{AlCl_3} H_2C=CHCl$$

Можно комбинировать оба метода, используя для гидрохлорирования выделяющийся при крекинге дихлорэтана хлористый водород.

Хлористый винилиден $CH_2=CCl_2$, применяемый, как и хлористый винил, для полимеризации, получают, отнимая щелочью HCl от трихлорэтана, в свою очередь образующегося присоединением хлора к хлористому винилу:

$$CH_2=CHCl + Cl_2 \longrightarrow CH_2Cl—CHCl_2 \xrightarrow{-HCl} CH_2=CCl_2$$

Отщепление галоидоводорода от несимметричных галогенидов происходит в соответствии с правилом А. М. Зайцева: водородный ион отщепляется от углерода, связанного с большим числом галоидных атомов (о правиле Зайцева см. ч. II, «Реакции элиминации»).

Симметрический дихлорэтилен — изомер хлористого этилидена — синтезируют присоединением недостаточного количества хлора к ацетилену; образуется *транс*-изомер (*транс*-присоединение):

$$CH\equiv CH + Cl_2 \longrightarrow CHCl=CHCl$$

Трихлорэтилен $CHCl=CCl_2$ получают отщеплением HCl от тетрахлорэтана (последний образуется присоединением 2 *моль* хлора к ацетилену):

$$Cl_2CH—CHCl_2 \xrightarrow{-HCl} CHCl=CCl_2$$

Трихлорэтилен не способен к полимеризации.

Тетрахлорэтилен $CCl_2=CCl_2$ можно синтезировать, отнимая 1 *моль* хлора от гексахлорэтана (отход при хлорировании этилена и ацетилена) действием цинка или нагреванием с хлористым алюминием:

$$CCl_3—CCl_3 \xrightarrow{-Cl_2} CCl_2=CCl_2$$

Тетрахлорэтилен также не полимеризуется.

Из фторпроизводных этилена наибольшее значение имеют *тетрафторэтилен* ($CF_2=CF_2$) и *трифторхлорэтилен* ($CClF=CF_2$), которые полимеризуются, давая исключительно устойчивые полимеры.

Таблица 32. **Непредельные галоидпроизводные**

Формула	Название		Температура плавления °С	Температура кипения °С	Плотность d_4^{20}	Показатель преломления n_D^{20}
	тривиальное	женевское				
$CH_2=CHCl$	Хлористый винил	Хлорэтен	−159,7	−13,9	0,919 (d_4^{15})	—
$CH_2=CHBr$	Бромистый винил	Бромэтен	−137,8	+15,8	1,517 (при 14° С)	1,4462
$CH_2=CHI$	Иодистый винил	Иодэтен	—	56	2,08 (при 0° С)	—
$CH_3-CH=CHCl$	Хлористый пропенил	1-Хлорпропен-1	—	35—36	—	—
$CH_3-CCl=CH_2$	Хлористый изопропенил	2-Хлорпропен-1	—	23 (738 мм рт. ст.)	0,918 (при 9° С)	—
$CH_2Cl-CH=CH_2$	Хлористый аллил	3-Хлорпропен-1	−136,4	44,6	0,938	1,4154
$CH_2Br-CH=CH_2$	Бромистый аллил	3-Бромпропен-1	−119,4	71,3	1,398	1,4654
$CH_2I-CH=CH_2$	Иодистый аллил	3-Иодпропен-1	−99,3	103,1	1,848 (d_{15}^{15})	—
$CHCl=CHCl$	Дихлорэтилен	1,2-Дихлорэтен				
	цис-	*цис-*	−80,5	60,1	1,291 (d_4^{15})	1,4519 (при 15° С)
	транс-	*транс-*	−50	48,4	1,265 (d_4^{15})	1,4490 (при 15° С)
$CH_2=CCl_2$	Хлористый винилиден	1,1-Дихлорэтен	—	31,7	1,250 (d_4^{15})	—
$CHCl=CCl_2$	Трихлорэтилен	Трихлорэтен	−73	87,0	1,456 (d_4^{25})	1,4777
$CCl_2=CCl_2$	Тетрахлорэтилен	Тетрахлорэтен	−22,2	121,0	1,623	1,5053
$CF_2=CF_2$	Тетрафторэтилен	Тетрафторэтен	−142,5	−78,4	—	—
$CH\equiv CCl$	Монохлорацетилен	Хлорэтин	—	−32 (взрыв.)	2,0	—
$CH\equiv CBr$	Монобромацетилен	Бромэтин	—	−2	4,684 (при 0° С)	—
$CHBr=CHBr$	Дибромэтилен	1,2-Дибромэтен			2,271 ($d_4^{17,5}$)	1,5428
	цис-	*цис-*	−53	110 (754 мм рт. ст.)	—	—
	транс-	*транс-*	−6,5	108	—	—

Тетрафторэтилен получают, действуя на хлороформ жидким фтористым водородом (или трехфтористой сурьмой). Образующийся дифторхлорметан подвергают пиролизу, причем он отщепляет хлористый водород и оставшиеся дифторметиленовые радикалы сдваиваются в тетрафторэтилен:

$$2CHClF_2 \xrightarrow[-2HCl]{} [2CF_2] \longrightarrow CF_2{=}CF_2$$

Гомологи галоидзамещенных этиленов получают так же или присоединением галоидоводородов к ацетиленам

$$R{-}C{\equiv}CH + HX \longrightarrow R{-}CX{=}CH_2$$

$$CH_2{=}CH{-}C{\equiv}CH + HCl \longrightarrow CH_2{=}CH{-}CCl{=}CH_2$$

или отнимая галоидоводород от предельных полигалоидпроизводных путем их перегонки с небольшим количеством хлорного железа (Р. Х. Фрейдлина):

$$R{-}CH_2{-}CCl_3 \xrightarrow[-HCl]{FeCl_3} R{-}CH{=}CCl_2$$

Непредельные соединения, содержащие галоид у предельного углерода, получают обычными способами; например, хлористый аллил из аллилового спирта (стр. 312):

$$CH_2{=}CH{-}CH_2OH + PCl_5 \longrightarrow CH_2{=}CH{-}CH_2Cl + POCl_3 + HCl$$

Как уже указывалось ранее (стр. 111), в промышленности хлористый аллил получают, хлорируя пропилен при высокой температуре по Львову. В этих условиях идет только замещение в метильную группу.

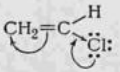
Галоидпроизводные ацетилена можно получить отнятием щелочью галоидоводорода от симметричного дигалоидэтилена:

$$XCH{=}CHX \xrightarrow[-HX]{} HC{\equiv}CX$$

Свойства галоидпроизводных олефинов

Соединения, содержащие галоид, связанный с углеродом во втором валентном состоянии, резко отличаются от соединений, в которых галоид связан с предельным углеродным атомом.

Хлор в хлористом виниле $CH_2{=}CHCl$, хлористом винилидене $CH_2{=}CCl_2$ и дихлорэтилене $ClCH{=}CHCl$ (так же как бром и иод в соответствующем положении) мало способен вступать в обычные для галоидных алкилов реакции обмена. Это связано со слабым мезомерным эффектом, действующим в направлении, противоположном обычной поляризации связи $\overset{\delta+}{C}{-}\overset{\delta-}{Cl}$ (уменьшающим отрицательный заряд на Cl и положительный на C), что выражается схемами:



или $CH_2{=}CH{-}Cl \longleftrightarrow \bar{C}H_2{-}CH{=}\overset{+}{Cl}$

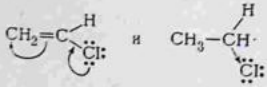
Здесь кривыми стрелками изображено мезомерное смещение электронов, а прямой стрелкой — поляризация. Следует хорошо уяснить себе,

что с помощью символики прямых стрелок хлористый винил сравнивается с этиленом:



Из этого сравнения следует, что углерод, соседний с отрицательным хлором, должен нести сильный положительный заряд.

Символика кривых стрелок служит для сравнения хлористого винила с предельными хлорпроизводными типа хлористого этила, где нет взаимодействия электронных пар хлора с электронами π-связи (отсутствующими в молекуле галоидалкила):

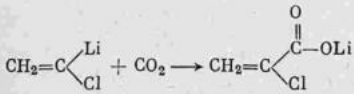


Частичная (слабая) подача свободной электронной пары хлора в совместное обладание соседнему углероду (+*M*-эффект) не может нейтрализовать положительный заряд этого углерода. Но следствием этого является частичная двоесвязность хлора с углеродом и укорочение расстояния C—Cl по сравнению с галоидными алкилами, а также частичная подача π-электронной олефиновой связи к крайнему углероду (сравнительно с тем, как если бы описанного выше взаимодействия с хлором не было). Однако оба атома углерода остаются положительно заряженными, хотя и в меньшей степени, чем если бы не проявлялся +*M*-эффект хлора. Положительный заряд на углеродах создается мощным оттягиванием электронов атомом хлора (прямая стрелка C → Cl).

Все описанное уменьшает дипольный момент молекулы в целом (для хлористого винила он равен 1,5*D*, а для хлористого этила ~2*D*), в частности делает связь хлора с углеродом менее полярной и менее реакционноспособной к нуклеофильным атакам, например к атакам таких групп, как OH^-, CN^- и др. Иначе говоря, хлор становится менее подвижным, т. е. менее обменоспособным.

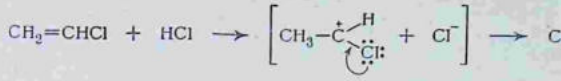
Утверждение, что соседний с хлором углерод несет некоторый положительный заряд, доказывается экспериментом Кебриха, который, действуя бутиллитием на хлористый винил примерно при —100° С, осуществил реакцию:



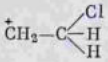


Отщепление под действием сильного основания соседнего с хлором водорода в виде протона, связавшегося с бутильным остатком в бутан ясно указывает на положительный заряд углерода, несущего хлор.

Присоединение хлористого водорода к хлористому винилу идет по уравнению



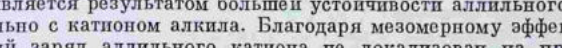
но атака протона на удаленный от хлора углерод не доказывает заряженности этого углеродного атома. Дело в том, что промежуточно образующийся катион (в квадратных скобках) гораздо устойчивее изомерного ему промежуточного катиона



который образовался бы, если бы присоединение шло в обратном порядке (в сторону образования $ClCH_2—CH_2Cl$). Значит, энергия активации первой реакции много ниже, чем последней. Эта устойчивость промежуточного катиона достигается опять-таки благодаря участию электронных пар хлора (см. выше).

Наоборот, галоид в галоидных аллилах (и их гомологах) обладает повышенной обменоспособностью.

Это связано со способностью хлористого аллила, так же как и его аналогов и гомологов, к электролитической диссоциации (как ни мало он диссоциирован, но гораздо больше, чем галоидные алкилы), что в свою очередь является результатом большей устойчивости аллильного катиона сравнительно с катионом алкила. Благодаря мезомерному эффекту положительный заряд аллильного катиона не локализован на предельном углероде, а частично гасится передвижением электронов двойной связи, вследствие чего обнажается частичный $\delta+$-заряд на крайнем непредельном углеродном атоме. Таким образом, положительный заряд распределяется между двумя крайними углеродами аллильной системы, которые становятся совершенно эквивалентными:



Подобно всем явлениям мезомерного (резонансного) выравнивания электронной плотности, это сопровождается снижением энергии системы и стабилизацией.

Опыты замены галоида в не столь симметричных гомологах галоидного аллила или в галоидных аллилах с меченым углеродом ^{14}C показывают, что при таком обмене весьма часто, и даже обычно, наблюдается аллильная перегруппировка (Прево), в результате которой замещающая галоид группа связывается не с тем атомом, с которым был связан галоид, а с третьим атомом системы:

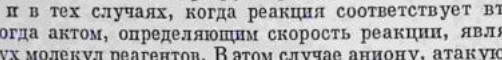
$$CH_2=CH—{}^{14}CH_2Cl + KCN \longrightarrow NC—CH_2—CH={}^{14}CH_2 + KCl$$

В тех случаях когда обмен галоидного аллила течет как реакция первого порядка, т. е. когда сначала галоидный аллил электролитически диссоциирует (медленная стадия реакции, определяющая ее скорость), а затем аллильный катион быстро соединяется с анионом, последний

с равной вероятностью присоединяется к обоим крайним углеродам и получается смесь обоих продуктов:

$$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CN \text{ и } NC{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$$

Однако аллильная перегруппировка протекает, и притом нацело, также и в тех случаях, когда реакция соответствует второму порядку, т. е. когда актом, определяющим скорость реакции, является столкновение двух молекул реагентов. В этом случае аниону, атакующему молекулу, легче атаковать крайний углеродный атом с его $\delta+$-зарядом, чем связанный с галоидом углерод, который галоид экранирует своим отрицательным зарядом. Атакуя крайний углерод с $\delta+$-зарядом, анион вследствие легкой поляризуемости π-связи отодвигает ее электроны к углероду, несущему галоид, и выталкивает последний в виде аниона:



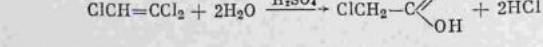
Система работает как единое целое с сопряженными связями C=C и C—Cl (π,σ-сопряжение). Формально такую атаку можно описать как 1,4-присоединение, аналогичное присоединению к π,π-сопряженным системам:



Так же как при 1,4-присоединении к π,π-сопряженным системам, здесь разрываются связи 1,2 и 3,4 (в нашем случае 3,4 это ординарная связь C—Cl и поэтому Cl отщепляется) и в положении 2,3 устанавливается π-связь.

Применение галоидпроизводных олефинов

Эти вещества применяются как ценные негорючие растворители (например, $CHCl{=}CCl_2$) и как полупродукты в промышленных синтезах. Например:



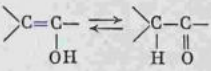
Главное применение они находят как мономеры для полимеризации в пластические материалы. Для этой цели пригодны лишь вещества, у которых двойная связь стоит с краю молекулы при группе CH_2 или CF_2, а именно $CH_2{=}CHCl$, $CH_2{=}CCl_2$, $CF_2{=}CF_2$, $CH_2{=}CCl{-}CH{=}CH_2$, $CH_2{=}CH{-}CCl_3$.

Особенно широко используются полимеры хлористого винила (поливинилхлорид), получаемые гомолитической полимеризацией. Пластифицированные эфирами себациновой или других двухосновных кислот, они применяются как заменители кожи, для изготовления газопроводных труб, волокна, имеющего техническое применение, и т. п., а также как носители пигментов в лакокрасочных материалах. Хлористый винилиден в виде полимера или сополимера с хлористым винилом употребляется для изоляции кабелей.

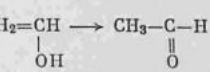
Тетрафторэтилен при гомолитической полимеризации образует полимер — *тефлон*, проявляющий поразительную химическую стойкость («органическая платина»). На него не действуют самые концентрированные кислоты и щелочи при довольно высокой температуре, он совершенно устойчив по отношению к действию окислителей и царской водки, выдерживает температуру до 330° С. Тетрафторэтилен применяют в химическом машиностроении и в приборостроении для изготовления деталей аппаратов, которые должны выдерживать действие химически весьма агрессивной среды. Вследствие крайне малой поляризуемости фтора, ковалентно связанного с углеродом, тефлон, каждая молекула которого обрамлена такими фторами, проявляет очень малые ван-дер-ваальсовы силы и поэтому не смачивается никакими жидкостями и ни в чем нерастворим. Полихлортрифторэтилен образует пластмассы, сходные с тефлоном.

НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ СПИРТЫ И ИХ ЭФИРЫ

Олефины не могут нести гидроксил при углероде во втором валентном состоянии. Структуры $>C=C-$ (OH) неустойчивы и изомеризуются в $>C-C-$ (H, O) (правило Эльтекова — Эрленмейера). Лишь в некоторых специфических случаях (стр. 413) такая изомеризация в заметной степени обратима и мы имеем дело с таутомерным равновесием:

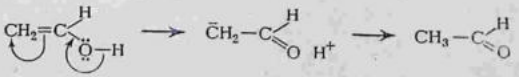


Для структур, в которых не несущий гидроксила непредельный углеродный атом не связан с электроноотттягивающими группами ($-C-$ (O), NO_2 и др.), правило Эльтекова — Эрленмейера имеет полную силу. Поэтому виниловый спирт и его гомологи не существуют, а при попытках их получить — перегруппировываются в ацетальдегид (и соответственно его гомологи)



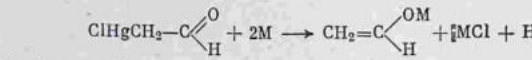
или в кетоны.

Причина перегруппировки — проявление того же (мезомерного) эффекта, что и в хлористом виниле, но в этом случае доходящего до конца — до полной передачи электронных пар — и являющегося таким образом $+T$-эффектом (стр. 188, 296):



Эффект этот протонизирует водород гидроксила и создает у второго ненасыщенного атома углерода с его δ−-зарядом удобное место атаки для иона водорода. В результате происходит изомеризация — переход протона к углероду.

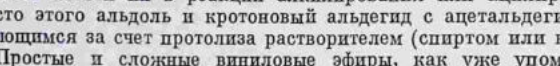
Однако алкоголяты, а также простые и сложные эфиры винилового спирта не только существуют, но в последних двух случаях даже используются в промышленном масштабе в качестве мономеров. Разумеется, их приходится получать непрямым путем. При действии металлического лития или натрия в растворе в жидком аммиаке на ртутное производное ацетальдегида получаются алкоголяты винилового спирта (И. Ф. Луценко):



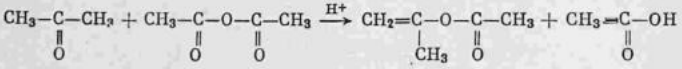
где M=Li или Na.

Эти алкоголяты (точнее, еноляты, так как виниловый спирт — этенол, а его металлическое производное — этенолят) очень неустойчивы и при попытке ввести их в реакции алкилирования или ацилирования дают вместо этого альдоль и кротоновый альдегид с ацетальдегидом, освобождающимся за счет протолиза растворителем (спиртом или водой).

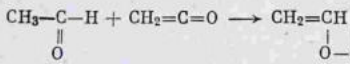
Простые и сложные виниловые эфиры, как уже упоминалось (см. стр. 281), получаются в промышленном масштабе присоединением к ацетилену спиртов (в присутствии KOH) и карбоновых кислот (в присутствии солей ртути (II), кадмия, цинка):



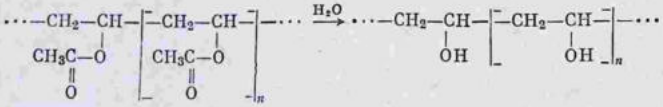
Сюда следует добавить действие уксусного ангидрида на кетоны в присутствии капли серной кислоты



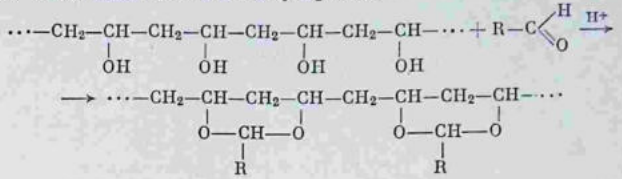
и действие кетена на ацетальдегид:



Из виниловых эфиров особенно важен *винилацетат*, полимеризующийся гомолитически в поливинилацетат. Последний используется для получения прозрачных пластмасс, в производстве триплекса (склеивание слоев силикатного стекла) и для получения поливинилового спирта гидролизом поливинилацетата:



Поливиниловый спирт находит применение для получения важных полимерных материалов ацеталированием альдегидами, в частности масляным альдегидом (поливинилбутираль):

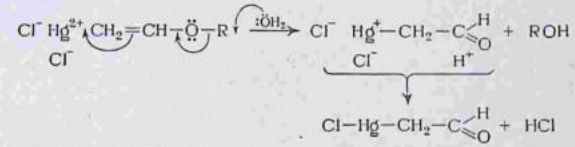


Широко используются также сополимеры винилацетата с хлористым винилом.

Алкилвиниловые простые эфиры независимо друг от друга получены А. Е. Фаворским и М. Ф. Шостаковским и Реппе (стр. 281). Их особенностью является легко проходящий гидролиз в кислой среде (в отличие от диалкиловых эфиров), причем вместо винилового спирта получается его изомер — ацетальдегид:

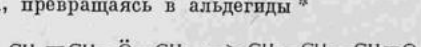
$$R{-}O{-}CH{=}CH_2 + H_2O \xrightarrow{H^+} ROH + CH_3{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}H$$

Реакция, можно думать, начинается с атаки H^+ на крайний непредельный углерод. По крайней мере так протекает атака иона ртути (А. Н. Несмеянов, И. Ф. Луценко), которая приводит к получению из алкилвинилового эфира ацетальдегида, замещенного в α-положении на группу ClHg:

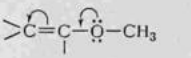


Синтез из ацетилена простого винилового эфира и гидролиз его в ацетальдегид (реакции, не требующие ртутного катализатора, применяемого при прямой гидратации ацетилена в ацетальдегид по Кучерову) предложены как способ получения ацетальдегида из ацетилена непрямой его гидратацией (А. Е. Фаворский, М. Ф. Шостаковский).

При нагревании алкилвиниловые эфиры претерпевают перегруппировку Клайзена, превращаясь в альдегиды *



вследствие сильного *T*-эффекта *p*,π-сопряженной группы



* Ср. с перегруппировкой аллилфенолов, кн. 2.

По Якобсу, их получают, действуя цинковой пылью в спирте на ацетали дибромацетальдегида и затем отщепляя HBr от образовавшегося алкилбромвинилового эфира:

$$Br_2CH-CH(OR)_2 \xrightarrow{Zn;\ C_2H_5OH} BrCH=CH-OR + Zn\begin{matrix}Br\\OR\end{matrix}$$

$$BrCH=CH-OR \xrightarrow{C_2H_5ONa} CH\equiv C-OR$$

Эти вещества нашли применение в диеновом синтезе, так как они легко конденсируются с диенами.

НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ ОКСОСОЕДИНЕНИЯ

ОКСОСОЕДИНЕНИЯ С ОЛЕФИНОВОЙ СВЯЗЬЮ

В оксосоединениях двойные связи (олефиновая и карбонильная) могут быть сопряженными — в этом случае они разделены одной простой связью и вся группировка имеет вид $-C=C-C=O$ — или изолированными, т. е. разделенными большим количеством простых связей.

Альдегиды и кетоны с удаленными друг от друга изолированными карбонильной и олефиновой π-связью получаются обычными методами синтеза альдегидов и кетонов, но с участием соответствующего непредельного реагента. Свойства их суммируют свойства оксосоединений и олефинов.

С точки зрения особенностей синтеза и реакций интересны только оксосоединения с сопряженными связями. Поэтому мы уделим внимание только им.

Синтез непредельных альдегидов с сопряженными связями C=C и C=O

В ряду этих альдегидов особняком стоит первый член ряда — *акролеин* (пропеналь) $CH_2=CH-C\begin{matrix}O\\H\end{matrix}$. Давно известный способ его получения — дегидратация глицерина — осуществляется нагреванием глицерина до 200° С с гидросульфатами щелочных металлов, например с $KHSO_4$. Смысл реакции виден из уравнения:

$$CH_2(OH)-CH(OH)-CH_2(OH) \xrightarrow[H^+]{-H_2O} CH_2(OH)-\overset{+}{C}H-CH_2(OH) \xrightarrow{-H^+} CH_2(OH)-CH_2-C\begin{matrix}H\\O\end{matrix} \xrightarrow{-H_2O}$$

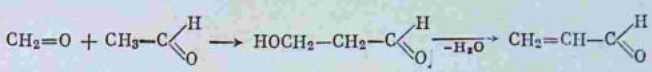
$$\longrightarrow CH_2=CH-C\begin{matrix}H\\O\end{matrix}$$

Технически гораздо более важны новые пути получения акролеина:

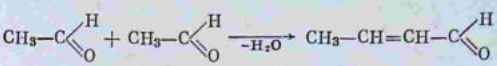
а) окисление пропилена воздухом над катализатором CuO при 350—400° С и давлении немного выше атмосферного:

$$CH_2=CH-CH_3 + O_2 \xrightarrow{CuO} CH_2=CH-C\begin{matrix}H\\O\end{matrix} + H_2O$$

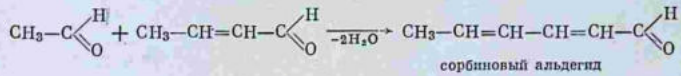
б) конденсация формальдегида с ацетальдегидом над силикагелем (щелочным) с одновременной дегидратацией (300° С) получающегося β-оксипропионового альдегида:



Гомологи акролеина получают кротоновой конденсацией альдегидов (стр. 147), например *кротоновый альдегид* из ацетальдегида:



Кротоновый альдегид, как уже упоминалось (стр. 295), благодаря передающей влияние сопряженной системе связей C=C—C=O имеет активную метильную группу (протонизируемые водороды) и в свою очередь конденсируется с альдегидами по кротоновому типу:

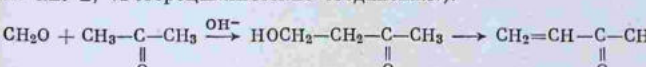


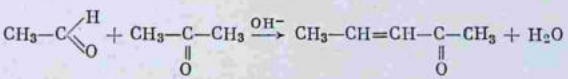
сорбиновый альдегид

Подвижность водородов метильной группы сохраняет и сорбиновый альдегид.

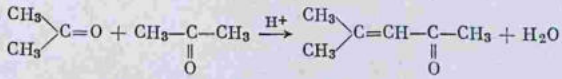
Синтез непредельных кетонов

Эти вещества получаются путем конденсации альдегидов с кетонами (альдольная конденсация с последующей кротонизацией) или кетонов между собой. В реакциях альдегидов с кетонами применяют щелочной катализатор — немного щелочи или вторичный амин — пиперидин (см. кн. 2, «Гетероциклические соединения»):

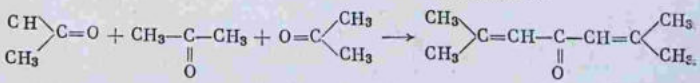




при взаимодействии кетонов — серную кислоту (стр. 147) или кислоты Льюиса



окись мезитила



форон

Свойства оксосоединений с сопряженными двойными связями

Такие оксосоединения очень реакционноспособны и, как это обычно бывает в подобных случаях, имеют резкий запах.

Особенно агрессивен акролеин, который обладает столь сильным слезоточивым действием, что во французской армии его применяли в первую мировую войну в качестве слезоточивого ядовитого газа. Кухонный чад также слезоточив вследствие присутствия малых количеств акролеина, образующегося за счет разложения глицерина и его эфиров (жиров) при пиролизе на сковороде. *Винилкетоны* типа $CH_2=CH-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R$ тоже пахнут довольно резко.

Кетоны типа окиси мезитила и форона уже обладают сравнительно приятными запахами, так же как и высшие непредельные альдегиды.

Наиболее общим свойством систем $>\overset{|}{C}=\overset{|}{C}-C=O$ является повышенная активность олефиновой связи к реакциям присоединения, в частности к реакциям олефиновой (винильной) полимеризации, причем в первую очередь это относится к системам с незамещенной метиленовой группой, т. е. $CH_2=\overset{|}{C}-\overset{|}{C}=O$. Такие вещества, как винилкетоны $CH_2=CH-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R$, служат, например, мономерами для получения полимеров практического назначения. Акролеин полимеризуется настолько легко, что долгое время его не умели хранить (это было особенно важно в связи с его военным применением).

Французский химик Муре вскрыл связь между окислением и полимеризацией акролеина и показал, что введение малых количеств ингибиторов окисления (например, гидрохинона, см. кн. 2) прекращает не только окисление, но и полимеризацию. Дело в том, что при окислении образуются перекиси, из них некоторые (и продукты их распада) обладают свойствами свободных радикалов и инициируют полимеризацию.

Связь между окислением и полимеризацией сопряженных оксосоединений имеет общее значение. На примере акролеина она выразится так:

Звено цепной окислительной реакции (одно из многих возможных)

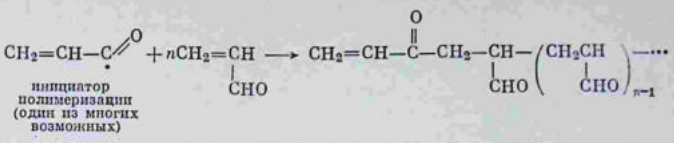
$$CH_2=CH-\overset{\overset{O}{\|}}{C}H + Fe^{3+} \longrightarrow CH_2=CH-\overset{\overset{O}{\|}}{\dot{C}} + H^+ + Fe^{2+}$$

инициатор окисления (один из многих возможных)

$$CH_2=CH-\overset{\overset{O}{\|}}{\dot{C}} + O_2 \longrightarrow CH_2=CH-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-O\cdot$$

$$CH_2=CH-\overset{\overset{O}{\|}}{C}H + CH_2=CH-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-O\cdot \longrightarrow CH_2=CH-\overset{\overset{O}{\|}}{\dot{C}} + CH_2=CH-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OOH$$

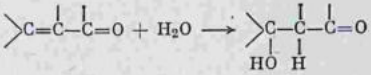
$$CH_2=CH-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OOH + CH_2=CH-\overset{\overset{O}{\|}}{C}H \longrightarrow 2CH_2=CH-\overset{\overset{O}{\|}}{C}OH$$



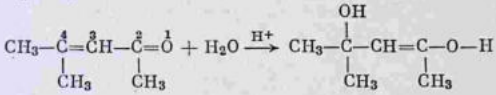
Роль ингибитора окисления (антиоксиданта) и ингибитора полимеризации состоит в перехвате и иммобилизации свободных радикалов (более подробно процесс рассмотрен при описании гидрохинона, см. кн. 2).

Стабилизованный гидрохиноном акролеин хранится неограниченно долго.

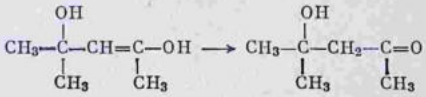
Все сопряженные системы $\rangle C=C-C=O$ способны присоединять в кислой среде воду, причем присоединение идет против правила Марковникова:



Есть основания считать, что такой порядок присоединения воды, а также галоидоводородов и кислот обусловлен 1,4-присоединением (стр. 292), например:

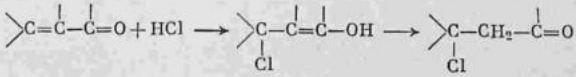


К карбонильному кислороду присоединяется H^+, а к дальнему олефиновому углероду OH^-. Образующаяся молекула по правилу Эльтекова—Эрленмейера неустойчива и перегруппировывается

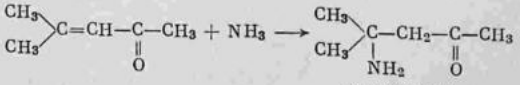


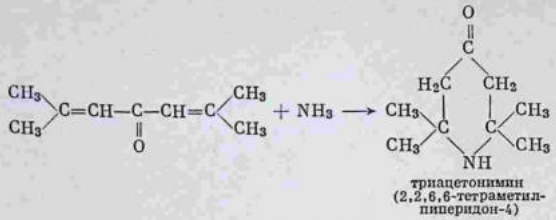
в результате карбонил регенерируется и внешне присоединение совершилось как бы по C=C-связи.

Аналогично присоединяется HCl:



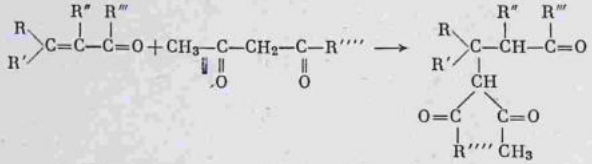
К непредельным кетонам с сопряженной связью легко присоединяется и аммиак. Для окиси мезитила и форона реакции идут так:





триацетонимин
(2,2,6,6-тетраметил-
пиперидон-4)

Важное значение в органической химии имеет реакция Михаэля, состоящая в присоединении в щелочной среде к непредельным сопряженным оксосоединениям веществ, содержащих легко протонизируемый (подвижный) водород, например, малонового эфира, эфиров β-кетонокислот, а также β-дикетонов, по схеме:

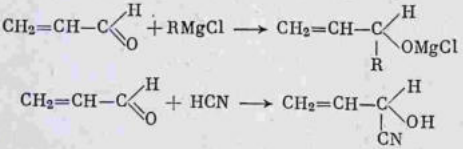


По реакции Михаэля анион дикетона, эфира-β-кетонокислоты, малонового эфира и т. д. атакует β-углеродный атом непредельного оксосоединения.

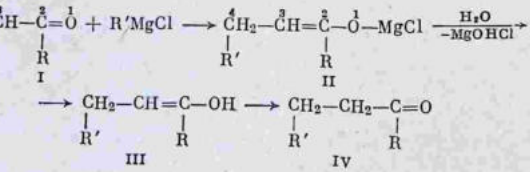
По сути дела, присоединение синильной кислоты относится к этому же типу реакций (см. ниже).

Из всего изложенного видно, что имеется известная аналогия между сопряженными системами и C=C—C=O и C=C—C=C (стр. 292).

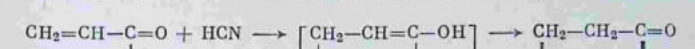
Особенно интересно течение реакций с реагентами, способными присоединяться по карбонильной двойной связи. Здесь проявляется довольно резкая разница между альдегидами и кетонами. Альдегиды реагируют нормально по своей карбонильной группе, например:

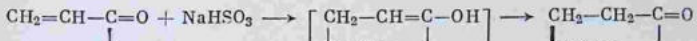


Кетоны же часто (хотя и не всегда) реагируют, присоединяя реагент в 1,4-положения:

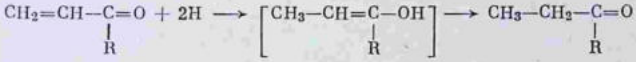


Таким образом, после гидролиза продукта присоединения гриньярова реактива к непредельному кетону образуется (через неустойчивую енольную форму III) предельный кетон IV. При присоединении гриньярова реактива в 1,4-положения двойная связь, как всегда (стр. 292), перемещается в 2,3-положение. Это было доказано озонированием енолятов (Колер). По аналогии такой же ход реакции — присоединение в 1,4-положения — принимается и для реагентов с подвижным водородом (HCN, $NaHSO_3$ и т. п.), где изолировать первично образующийся енол нельзя:

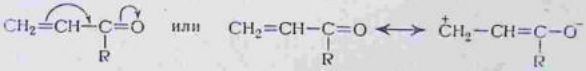




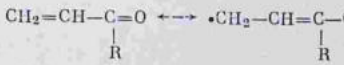
В отличие от изолированной олефиновой связи и подобно сопряженной системе C=C—C=C, непредельные альдегиды и кетоны восстанавливаются водородом в момент выделения. При этом образуются предельные оксосоединения:



т. е. и здесь дело выглядит так, как если бы водород присоединялся к связи C=C, не затрагивая связь C=O. Следует отметить, что кроме этой, явно гомолитической реакции, все остальные являются гетеролитическими: четвертый (углеродный) атом системы подвергается нуклеофильной атаке (CN^-, HSO_3^-, OH^-), что несвойственно олефинам (обычно присоединение к олефинам начинается с электрофильной атаки Br_2, H^+, Hg^{2+} и т. п.). Все указывает на то, что сопряжение в этом случае можно выразить, скорее, символами



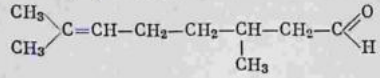
чем



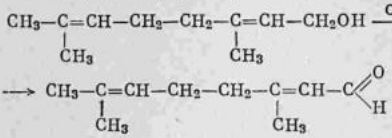
т. е. что сопряжение имеет гетеролитический характер. Иными словами, перекрывание орбиталей π-электронов совершается так, что они в большей степени концентрируются на более отрицательном кислороде, причем в момент атаки эта неравномерность концентрации электронов резко усиливается (динамический эффект сопряжения или таутомерный *T*-эффект).

Из встречающихся в растительных объектах и имеющих промышленное применение (парфюмерия) непредельных оксосоединений упомянем цитронеллаль и цитраль.

Цитронеллаль — альдегид цитронеллового масла (нард), содержащийся также в лимонном и эвкалиптовом эфирных маслах *. Он имеет скелет изопреноида (см. кн. 2):

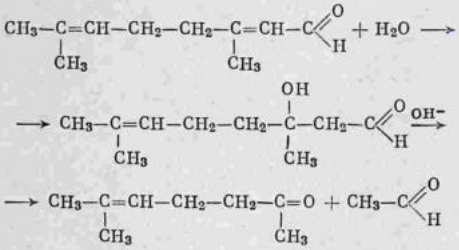


Две олефиновые связи содержит *цитраль*, находящийся во многих эфирных маслах (вербены, лимонном, особенно лемонграссовом). Его можно также получить осторожным окислением гераниола (стр. 312)

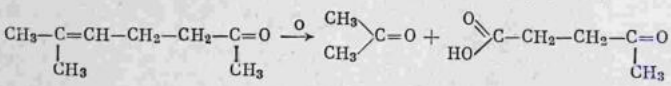


нем устанавливаются родственные отношения обоих природных продуктов.

При кипячении в щелочных растворах цитраль распадается на ацетальдегид и метилгептенон:

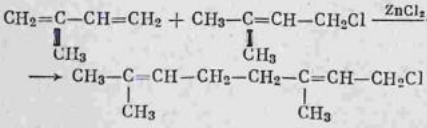


Первая фаза реакции — гидратация сопряженной системы C=C—C=O; вторая фаза — реакция, обратная альдольной конденсации. Строение метилгептенона устанавливается окислением его в ацетон и левулиновую кислоту (стр. 410)



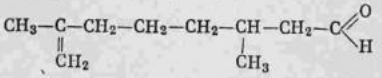
откуда следует строение цитраля, а также и гераниола.

А. А. Петров предложил такой синтез цитраля: к молекуле изопрена присоединяется в присутствии хлористого цинка продукт 1,4-присоединения хлористого водорода к другой молекуле изопрена:

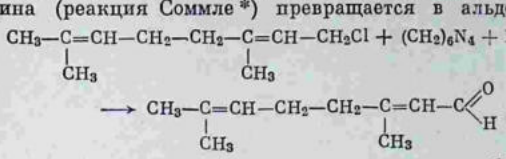


---

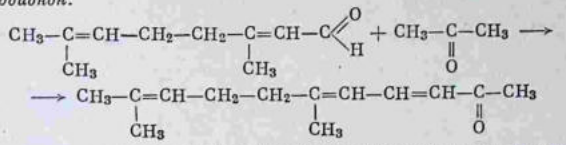
* Содержат также трудноотделимую примесь



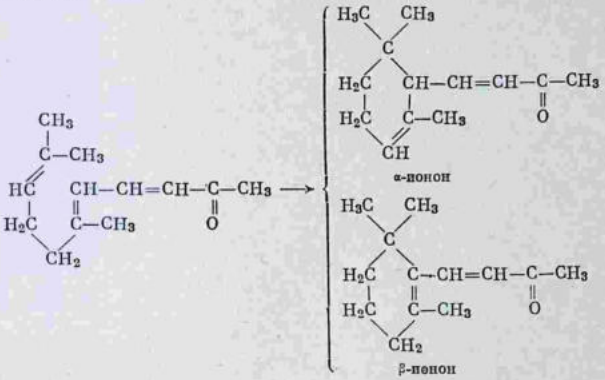
Получается геранилхлорид, который кипячением с водным раствором уротропина (реакция Соммле *) превращается в альдегид — цитраль:



Цитраль вступает в кротоновую конденсацию с ацетоном, образуя непредельный кетон *псевдоионон*:



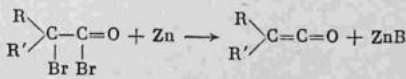
При нагревании с кислотами псевдоионон изомеризуется в циклические (изомерные друг другу) непредельные кетоны *иононы*:



Эти вещества пахнут пармской фиалкой и широко употребляются для изготовления парфюмерных композиций. Они близки по строению к природному душистому веществу фиалки и орисового корня — *ирону* (см. ч. II, «Изопреноиды»).

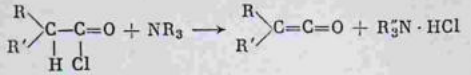
КЕТЕНЫ

В 1905 г. Штаудингер открыл новый класс непредельных оксосоединений — кетены с характерной для них группировкой C=C=O. Они были получены отнятием брома от бромангидридов α-бромзамещенных кислот цинком



* О механизме реакции Соммле (окисление уротропином группировки $-CH_2Cl$ в $-CH=O$) см. ч. II, «Перегруппировки».

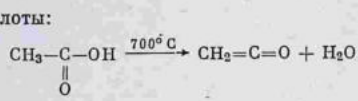
или дегидрогалоидированием хлорангидридов кислот цинком или третичным амином:



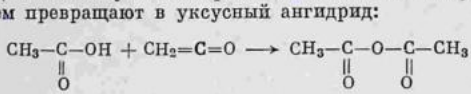
Простейший кетен $CH_2=C=O$ может быть получен пиролизом ацетона



или уксусной кислоты:



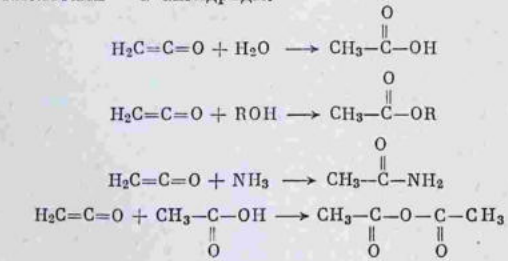
Обе реакции используются в промышленности для получения кетена, который затем превращают в уксусный ангидрид:



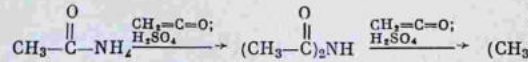
Кетены образуются также в процессе некоторых перегруппировок (см. ч. II, «Перегруппировки»).

Кетен $CH_2=C=O$ — газ, т. кип. —41° С, т. пл. —135° С; диметилкетен $(CH_3)_2C=C=O$ — светло-желтая жидкость, т. кип. 34° С, т. пл. —98° С.

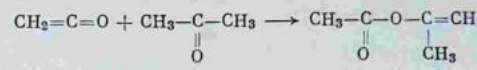
Кетены могут рассматриваться как своеобразные ангидриды кислот. Действительно, с водой они тотчас превращаются в кислоты, со спиртами — в сложные эфиры, с аммиаком и аминами — в амиды и замещенные амиды, с кислотами — в ангидриды:



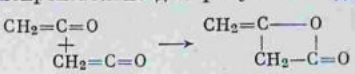
Они ацилируют также амиды кислот, образуя по стадиям диациламины (имиды) и триациламины (К. А. Кочешков):



Кетены ацилируют также оксосоединения с незамещенной α-метиленовой группой. При этом получаются ацильные производные енольной формы:

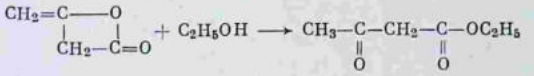


Кетены легко самопроизвольно димеризуются в «дикетены»



из которых пиролизом при 600° С можно регенерировать кетены.

Простейший дикетен, формула которого приведена выше, представляет собой β-лактон енола ацетоуксусного эфира (см. стр. 432). При действии этанола он превращается в ацетоуксусный эфир, чем доказывается его строение:

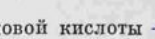


этиловый эфир ацетоуксусной кислоты

Продукт обезвоживания малоновой кислоты — бис-дикетен, *недокись углерода* O=C=C=C=O, был упомянут на стр. 201.

НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ КИСЛОТЫ

ОДНООСНОВНЫЕ КИСЛОТЫ ЭТИЛЕНОВОГО РЯДА

Непредельные кислоты типа  с сопряженными карбонильной и этиленовой двойными связями (α,β-непредельные) резко отличны по способам получения и свойствам от кислот с изолированными кратными связями типа 

Физические свойства представителей кислот обоих типов приведены в табл. 33.

Простейшие и важнейшие кислоты с сопряженными связями: акриловая и ее гомологи — α-метилакриловая, или метакриловая, и β-метилакриловая, или кротоновая. Первой и последней соответствуют знакомые нам альдегиды — акролеин и кротоновый альдегид, и родство их может быть установлено окислением этих альдегидов в соответствующие им кислоты окислителями, не затрагивающими двойные связи, например фелинговым реактивом.

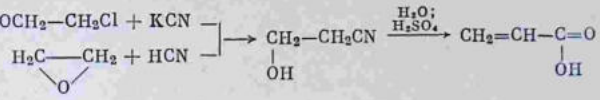
Имеющие большое техническое значение акриловая и метакриловая кислоты могут быть изготовлены следующими промышленными способами.

Таблица 33. **Акриловая кислота, ее гомологи и производные**

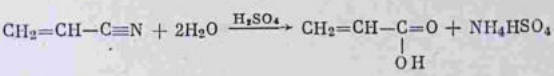
Формула	Кислота	Температура плавления °С	Температура кипения °С	Плотность d_4^{20}	K_a (при 25° С)	Эфир	Температура кипения °С	Плотность d_4^{20}
$CH_2=CH-COOH$	Акриловая	12,3	141,9	1,062 (при 16° С)	$5{,}60\cdot10^{-5}$	Метиловый	80,5	0.953
$CH_3-CH=CH-COOH$	Изокротоновая, или *цис*-β-метилакриловая	14—15	171,9 (разл.)	1,0312 (d_4^{15})	—	То же	—	—
	Кротоновая, или *транс*-β-метилакриловая	72,0	189	1,018	$2{,}03\cdot10^{-5}$	»	120,7	0,981 ($d_4^{\cdot}$)
$CH_2=C(CH_3)-COOH$	Метакриловая, или α-метилакриловая *	16	163	1,015	—	»	100	0,936
$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$	Олеиновая *цис-*	14	286 (при 100 мм рт. ст.)	0,895 (d_4^{18})	—	»	217 (при 20 мм рт. ст.)	0,879 (при 18° С)
	транс-, или элаидиновая	51,5	288 (при 100 мм рт. ст.)	0,8510 (d_4^{79})	—	»	213,5 (при 15 мм рт. ст.)	0,872 (d_4^{15})
$CH_3(CH_2)_4CH=CHCH_2CH=CH(CH_2)_7COOH$	Линолевая	—11	230 (при 16 мм рт. ст.)	0,9025	—	»	207 (при 11 мм рт. ст.)	0,889 (при 18° С)
$CH_3(CH_2CH=CH)_3(CH_2)_7COOH$	α-Линоленовая	—	230—232 (при 17 мм рт. ст.)	0,9050	—	»	—	—

* Температура плавления метилового эфира метакриловой кислоты —50° С.

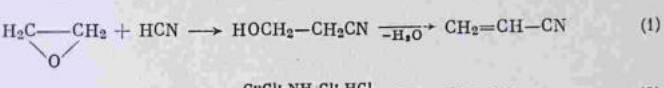
Акриловая кислота. 1. Из этиленхлоргидрина или окиси этилена через нитрил β-оксипропионовой кислоты гидролизом и одновременной дегидратацией этого нитрила концентрированной серной кислотой:



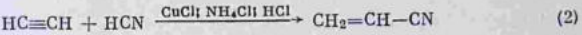
2. Гидролизом акрилонитрила:



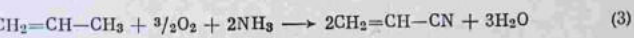
Акрилонитрил в промышленности получают по следующим реакциям:



(1)



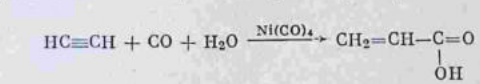
(2)



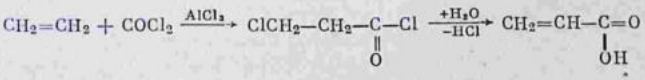
(3)

из которых реакция (3) — окисление смеси пропилена и аммиака недостаточным количеством воздуха над катализатором (это, по-видимому, самый экономичный и перспективный путь).

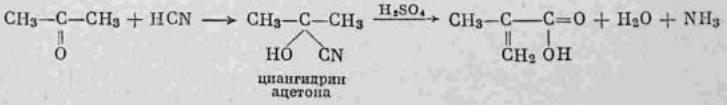
3. Реакцией Реппе из ацетилена (см. стр. 283):



4. Присоединением фосгена к этилену в присутствии $AlCl_3$:



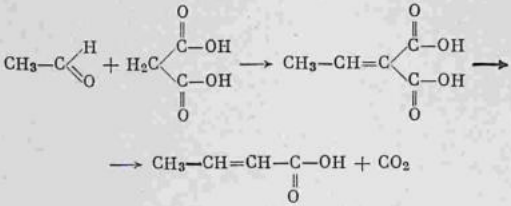
Метакриловую кислоту обычно синтезируют из ацетона и синильной кислоты:



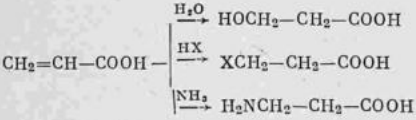
Поскольку применение находит не сама метакриловая кислота, а ее метиловый эфир, практически в смесь циангидрина ацетона с серной кислотой добавляют метанол и получают сразу метилметакрилат

(из β-оксинитрила пропионовой кислоты так же получают непосредственно метилакрилат).

Кротоновую кислоту можно, кроме окисления кротонового альдегида, получить также конденсацией ацетальдегида с малоновой кислотой в пиридиновом растворе (Кневенагель):



Непредельные кислоты рассматриваемого типа в некоторых реакциях ведут себя по типу альдегидов и кетонов с сопряженной системой связей. Сюда относится легкое присоединение по олефиновой двойной связи воды в кислой среде, галоидоводородов и аммиака. Все эти реакции дают β-замещенные пропионовые кислоты, т. е. реакции идут против правила Марковникова, например:



Прямых доказательств, что эти реакции идут как 1,4-присоединение, нет, но довольно вероятно, что они протекают, как показано в разделе «Винилогия» (стр. 333), по существу, как 1,4-присоединение.

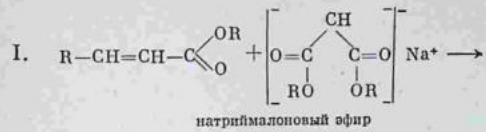
Поскольку карбонил карбоксила не присоединяет синильной кислоты, бисульфита и т. д., то в эти реакции непредельные кислоты не вступают; не наблюдается также 1,4-присоединения гриньярова реактива к сложным эфирам кислот.

Отсутствие прямых доказательств 1,4-присоединения к α,β-непредельным кислотам позволяет рассматривать присоединение воды, аммиака и галоидоводорода как антимарковниковское 1,2-присоединение по олефиновой связи. Во всяком случае реакция начинается с нуклеофильной атаки аниона по одному из углеродов связи, обедненной электронами, а именно по β-углероду.

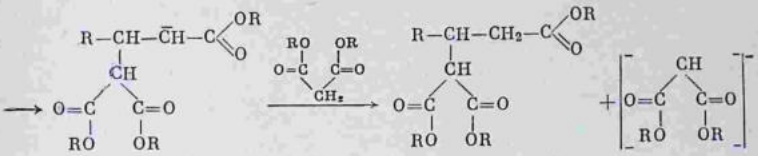
К числу важных в синтетической химии реакций относится реакция Михаэля (стр. 318), частным случаем которой является присоединение в сильнощелочной среде ацетоуксусного и малонового эфиров, ацетилацетона или подобных соединений к α,β-непредельным кислотам и их производным.

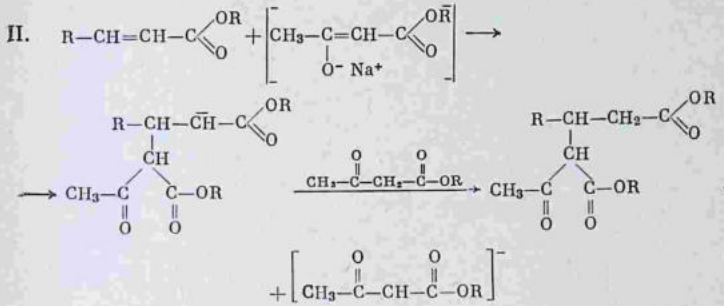
Смысл реакции состоит в том, что анионы (мезомерные) этих веществ нуклеофильно атакуют обедненную электронами двойную связь α, β-непредельных кислот (а также оксосоединений) с антимарковниковской ориентацией атакующего аниона. Реакция завершается

вырыванием промежуточно образующимся анионом (аддуктом) протона из новой молекулы. Примеры:

I. 

натриймалоновый эфир

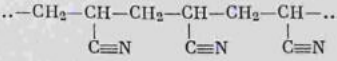


II. 

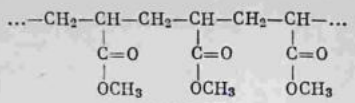
О реакциях α,β-непредельных кислот как диенофилов (Дильс — Альдер) с диенами уже говорилось при рассмотрении диенов. α,β-Непредельные кислоты дают обычный ряд функциональных производных. Кислоты и их производные типа $CH_2=CR-COOH$ легко полимеризуются по гомолитическому механизму (инициаторы — перекиси и другие генераторы свободных радикалов). Широкое практическое применение находят полимеры метиловых эфиров акриловой и метакриловой кислот, образующие прозрачные бесцветные пластические массы (полиметилакрилат и полиметилметакрилат) — «органическое стекло», размягчающееся примерно при 100° С и способное формоваться.

Еще более важны полимеры акрилонитрила, применяемые для получения химического волокна (орлон, нитрон) — лучшего заменителя шерсти, а также сополимеры акрилонитрила с бутадиеном, дающие бензостойкие синтетические каучуки («буна N» или пербунан).

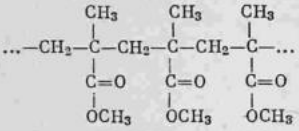
Полимеры акрилатов и акрилонитрила, как все «виниловые полимеры», имеют структуру типа:



полиакрилонитрил

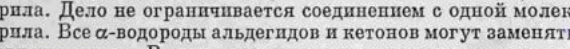


полиметилакрилат



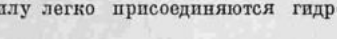
полиметилметакрилат
(плексиглас, органическое стекло)

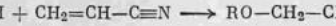
Особо следует отметить важные для синтетической химии свойства акрилонитрила. Он способен присоединять в щелочной среде по двойной C=C-связи множество соединений с подвижным (протонизируемым) атомом водорода, включая и протонизируемые C—H-группы, например:



По существу, атака совершается анионом реагента на β-углерод акрилонитрила. Дело не ограничивается соединением с одной молекулой акрилонитрила. Все α-водороды альдегидов и кетонов могут заменяться на остаток акрилонитрила. В результате реакции на место подвижного водорода в альдегид или кетон вводится группа $-CH_2-CH_2-CN$, и потому эта реакция носит название реакции *цианэтилирования*. Она, очевидно, родственна реакции Михаэля (стр. 318).

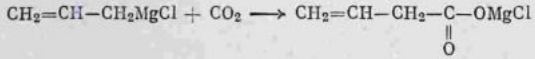
К акрилонитрилу легко присоединяются гидроксильные и аминопроизводные:



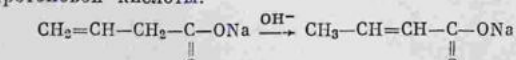


Таким образом, сопряжение связей C=C—C≡N сказывается на свойствах системы в том же направлении, что и сопряжение в системе C=C—C=O. Реакция цианэтилирования (Брусон) широко разработана А. П. Терентьевым и его учениками.

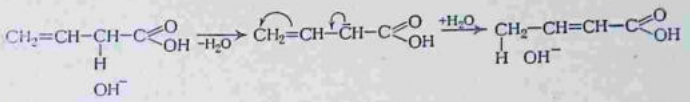
Простейшая из непредельных кислот с изолированной двойной связью — *винилуксусная кислота* $CH_2=CH-CH_2-COOH$ может быть получена из хлористого аллилмагния и двуокиси углерода:



При нагревании со щелочью соли винилуксусной кислоты переходят в соли кротоновой кислоты:

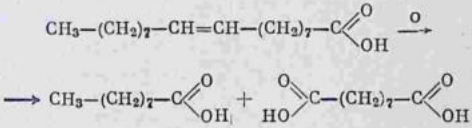


Явление передвижения двойной связи под действием щелочи в сопряженное положение довольно распространено и связано с более низким энергетическим уровнем веществ с сопряженной двойной связью сравнительно с их изомерами с изолированной двойной связью. Механизм передвижения связи состоит в том, что основание OH^- снимает протон, находящийся в α-положении к карбоксилу и в то же время в аллильном положении и потому легко отделяющийся:

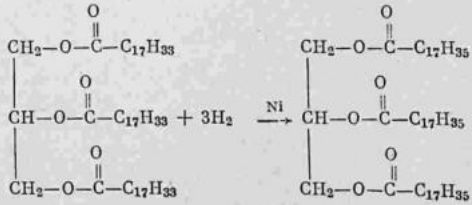


ВЫСШИЕ ЖИРНЫЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ КИСЛОТЫ. ЖИРЫ. ЛИПИДЫ

Особенно важны высшие жирные непредельные кислоты, входящие в состав жиров в виде сложных эфиров с глицерином. Простейшей из них является *олеиновая кислота*. Гидролизом («омылением») оливкового масла («прованское масло») может быть получена жидкая олеиновая кислота состава $C_{17}H_{33}COOH$, которая при каталитическом гидрировании (H_2/Ni) поглощает 1 *моль* водорода и переходит в стеариновую кислоту $C_{17}H_{35}COOH$. Отсюда ясно тождество скелетов обеих кислот и наличие одной двойной связи в олеиновой кислоте. Местоположение этой связи устанавливается на основании озонирования или окисления. Окисление приводит к образованию пеларгоновой и азелаиновой кислот и проходит по схеме:

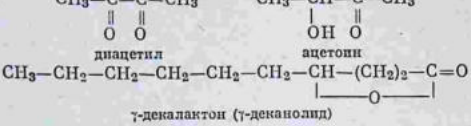


Таким образом, оливковое масло, так же как многие жидкие жиры, прежде всего растительные, содержит жидкий глицерид — триолеин, который при гидрировании водородом над никелевым катализатором переходит в твердый предельный тристеарин:



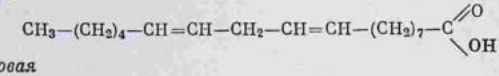
Этот процесс и аналогичные ему переходы лежат в основе «отверждения жиров» — превращения жидких непредельных растительных масел

в твердый маргарин, к которому для придания ему запаха сливочного масла добавляют отдушки, например:

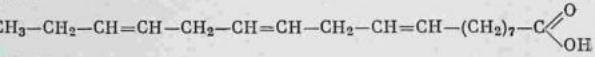


В состав жидких растительных жиров входят и еще более непредельные, чем олеиновая, кислоты, в частности:

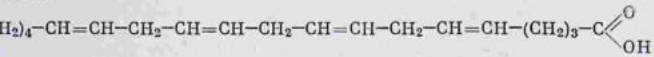
линолевая



линоленовая



арахидоновая

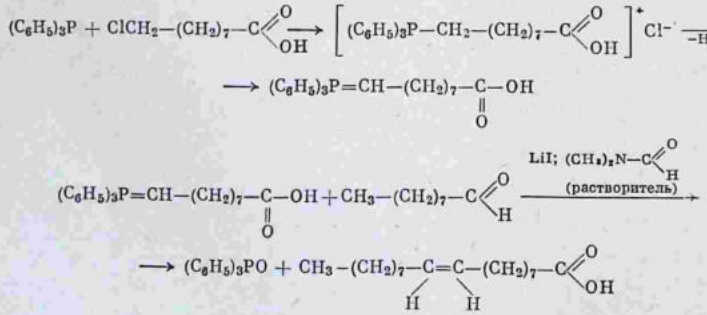


а всего до 40 разных кислот, главным образом C_{18}—C_{20}, которые различаются числом и положением двойных связей. В виде своих глицеридов эти кислоты находятся в льняном, конопляном, подсолнечном, ореховом и других так называемых высыхающих маслах.

В последнее время установлено, что именно эти высоконепредельные кислоты или соответствующие жиры в небольших количествах, в сумме около 5 *г* в сутки, необходимы для жизни человека, они выполняют функцию особого витамина (с той разницей, что другие витамины требуются в гораздо меньшем количестве). Строение этих кислот установлено озонолизом. Они получены также синтезом.

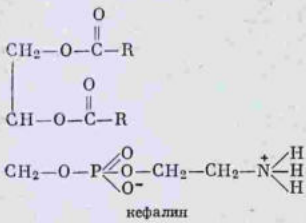
Особенно интересен недавно осуществленный Л. Д. Бергельсоном и М. М. Шемякиным синтез ряда этих кислот по реакции Виттига (стр. 264) с добавкой иодистого лития в реакционную среду. Реакция дала до 96% необходимых *цис*-изомеров (стр. 336 сл.).

Ниже приведен синтез олеиновой кислоты:

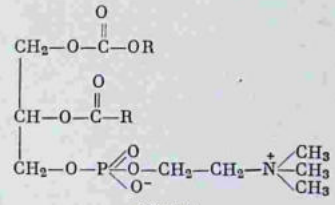


Жиры выполняют функцию энергетического питания и играют также роль энергетического запаса, отлагаясь в тканях организма. Непредельные кислоты с системой связей $-CH=CHCH_2-CH=CH-$ организм человека, в отличие от непредельной олеиновой кислоты, сам синтезировать не может и должен получать их готовыми с пищей (как витамины). Эти кислоты образуют липиды клеточных стенок и играют большую роль в придании полупроницаемости этим стенкам, задерживающим одни вещества и пропускающим другие.

Липидами называются нерастворимые в воде и растворимые в углеводородах и эфире вещества, входящие в состав тканей животных. К ним, в частности, относятся *жиры*, т. е. полные сложные эфиры глицерина, и *фосфатиды*, т. е. диглицериды жирных кислот, в которых глицерин частично этерифицирован фосфорной кислотой, а кислота вторым своим гидроксилом этерифицирует аминоспирты—холин $HOCH_2-CH_2-\overset{+}{N}(CH_3)_3$ или этаноламин $HOCH_2-CH_2-NH_2$. Приводим схему строения двух важных фосфатидов — *кефалина* (из мозга) и *лецитина*, содержащегося во многих животных и растительных объектах (яйце, ткани печени, сое и др.):



кефалин



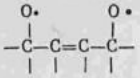
лецитин

В клеточных стенках указанную функцию выполняют фосфатиды с непредельными кислотами, особенно с кислотами, содержащими группировки дивинилметана $-CH=CH-CH_2-CH=CH-$.

В качестве примера подробного исследования состава растительных масел укажем на работы А. С. Садыкова и Н. М. Исхакова, которые выделили из хлопкового масла 13 глицеридов, дающих в сумме 98% состава масла. Наряду с предельными — стеариновой и пальмитиновой — кислотами в эти глицериды входят в различных сочетаниях олеиновая и линолевая кислоты. Главные глицериды хлопкового масла — это пальмито-дилинолеин (27%), трилинолеин (17%), пальмито-олео-линолеин (17%).

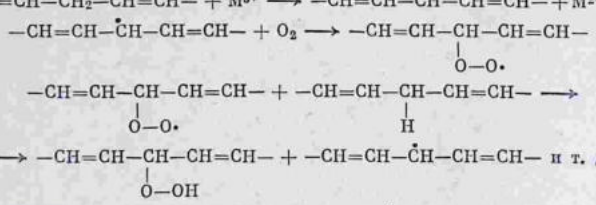
Большие количества льняного масла идут на изготовление олифы и масляных красок. Олифу готовят, проваривая масло с небольшим количеством окислов марганца или свинца или солей этих металлов с смоляными кислотами (см. ч. II, «Изопреноиды»). При этом происходят двоякого рода процессы. Во-первых, изолированные двойные связи линолевой и линоленовой кислот перемещаются в сопряженное положение, а сопряженные двойные связи окисляются кислородом воздуха по схеме своеобразного диенового синтеза:

Образовавшаяся перекись далее распадается с образованием свободных радикалов

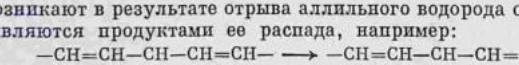


которые вызывают полимеризацию по сопряженным и изолированным C=C-связям. Так, тунговое масло, дающее знаменитый китайский лак, содержит глицерид элеостеариновой кислоты, включающий три сопряженные двойные связи; оно полимеризуется (под влиянием воздуха) быстрее, чем льняное масло.

Кроме того, группировки $-CH=CH-CH_2-CH=CH-$, содержащие метиленовую группу в дважды аллильном положении, окисляются кислородом под влиянием инициатора (иона металла высокой валентности) с образованием гидроперекисей

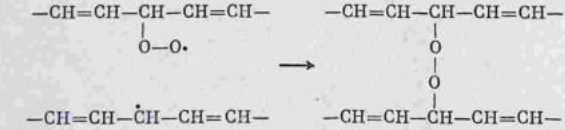


Гидроперекись порождает ряд новых свободных радикалов, которые либо возникают в результате отрыва аллильного водорода от другой цепи, либо являются продуктами ее распада, например:



Все эти свободные радикалы вызывают полимеризацию как по диеновым связям, так и по изолированным C=C-связям.

Кроме полимеризации, происходит сшивание молекул непредельной кислоты и за счет таких реакций:

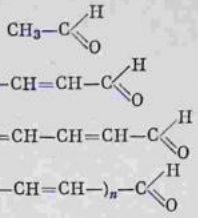


В результате этой сложной суммы процессов происходит затвердевание олифы — «высыхание» и образуется твердая пленка, в случае масляной краски включающая и добавленный пигмент.

Олеиновая кислота имеет *цис*-конфигурацию; ее геометрическим изомером является твердая и более устойчивая элаидиновая кислота. Строение обеих кислот одинаковое, так как они дают совершенно одинаковые продукты окисления; разнятся они пространственным расположением атомов вокруг углеродных атомов, связанных двойной связью (стр. 263). Олеиновая кислота превращается в элаидиновую при пропускании в нее окиси азота.

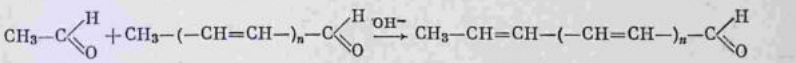
ВИНИЛОГИЯ И *Т*-ЭФФЕКТ ДВОЙНОЙ С=С-СВЯЗИ

Вещество, отличающееся от другого наличием вмонтированной в цепь группы —CH=CH—, получает название его *винилога*. Таким образом, например, ряд альдегидов

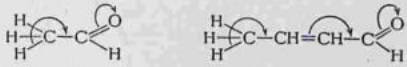


представляет собой ряд винилогов ацетальдегида, а $CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH=CHCl$ является винилогом $CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-Cl$. Термин винилог взят по очевидной аналогии с гомологами, отличающимися друг от друга на гомолитическую разность CH_2. Однако «изюмина» винилогии отлична от «изюмины» гомологии. Дело в том, что как группа —CH=CH—, так и сопряженные системы из n(CH=CH)-групп способны передавать далеко по цепи $+T$- и $-T$-эффекты. Поэтому взаимодействие X и Y, связанных цепью —CH=CH— в молекулу X—(—CH=CH—)$_n$—Y, сохраняет в какой-то мере тот же характер, что и при непосредственной связи X—Y. Примеры см. стр. 295.

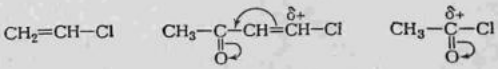
В приведенной выше серии альдегидов каждый способен к кротоновой конденсации с ацетальдегидом за счет своей концевой метильной группы



так что очевидна передача $-T$-влияния альдегидного карбонила на углерод метильной группы, причем это влияние имеет тот же характер, что и в непосредственно связанных метиле и карбониле ацетальдегида:

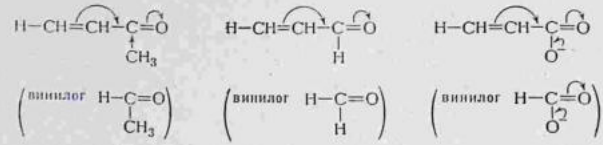


В хлорвинилкетонах хлор, стоящий при винильной группе, совсем не похож на неподвижный хлор хлористого винила. Напротив, он почти так же легко замещается в реакциях нуклеофильного замещения на CN^-, $-N(CH_3)_2$, NO_2^- и т. д., как и хлор в хлорангидриде кислоты:

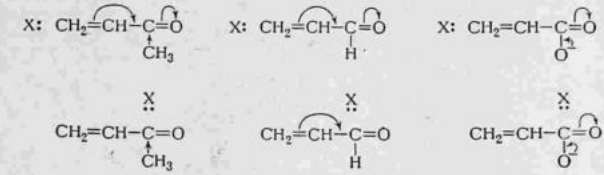


Причина этого очевидна: хлор в хлорангидриде кислоты своей подвижностью обязан сильному положительному заряду δ+ на карбонильном углероде, доступном благодаря этому нуклеофильным атакам анионов и вообще нуклеофильных частиц. В хлорвинилкетоне —*T*-эффект и его статическая часть — мезомерный —*M*-эффект сообщает δ+-заряд углероду винильной группы, несущему хлор. На этот углерод переносится реакционный центр карбонила, приглушающийся за счет передвижения к нему π-электронной пары группы —CH=CH—.

Очевидно, что таково и происхождение особенностей свойств непредельных альдегидов, кетонов и кислот с сопряженной системой C=C—C=O:

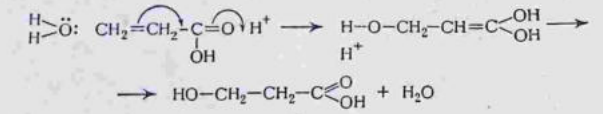


Представим себе, что анион X: атакует каждую из молекул по концевой CH_2-группе и — альтернативно — по карбонилу:



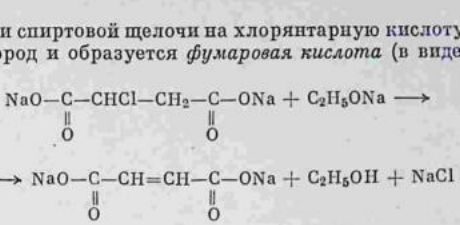
В случае атаки анионом X: группы CH_2 кетона пары электронов обеих сопряженных π-связей синхронно перемещаются в направлении стрелок и X: беспрепятственно привязывается к CH_2-группе. Если атака идет по карбонильному углероду, ей несколько (сравнительно с альдегидом) препятствует +*I*-эффект метила, подающий электроны и частично компенсирующий δ+-заряд карбонильного углерода. У альдегида нет этого препятствия и здесь атаки часто направляются по карбонилу (например, действие гриньярова реактива). Когда анион X: атакует непредельную кислоту, создается иное положение: карбоксилат-анион вследствие внутреннего сопряжения почти полностью утратил способность к сопряжению с CH_2=CH-группой и ни атака по CH_2, ни по C=O не приводит к присоединению X.

В кислой среде атаки некоторых реагентов (H_2O, HCl) на непредельные кислоты проходят успешно по CH_2-группе благодаря содействию иона водорода:

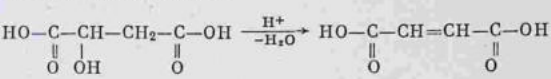


ДВУХОСНОВНЫЕ КИСЛОТЫ ЭТИЛЕНОВОГО РЯДА. МАЛЕИНОВАЯ И ФУМАРОВАЯ КИСЛОТЫ

При действии спиртовой щелочи на хлорянтарную кислоту отщепляется хлористый водород и образуется *фумаровая кислота* (в виде соли):



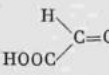
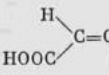
Та же кислота получается при дегидратации яблочной (оксиянтарной) кислоты перегонкой с кислотой:



Фумаровая кислота найдена в ряде растений, в том числе в дымянке (*Fumaria*), откуда и произошло ее название.

При медленной и осторожной дегидратации яблочной кислоты образуется изомерная фумаровой кислоте *малеиновая кислота*, резко отличная от нее по свойствам, как это видно из сопоставления свойств обеих кислот (табл. 34).

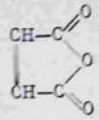
Таблица 34. **Сопоставление свойств малеиновой и фумаровой кислот**

Формула	Название	Температура плавления °С	Температура кипения °С	Плотность d_4^{20}	Дипольный момент (в диоксане при 25° С) D	K_{a_1}	K_{a_2}
	Малеиновая, или *цис*-1,2-этилендикарбоновая	130	135 (ангидрид отщепляется)	1,590	2,38	$1{,}7 \cdot 10^{-2}$ (при 25° С)	$2{,}6 \cdot 10^{-7}$ (при 25° С)
	Фумаровая, или *транс*-1,2-этилендикарбоновая	287 * (295)	290	1,635	2,46	$9{,}3 \cdot 10^{-4}$ (при 18° С)	$2{,}9 \cdot 10^{-5}$ (при 18° С)

* В запаянном капилляре.

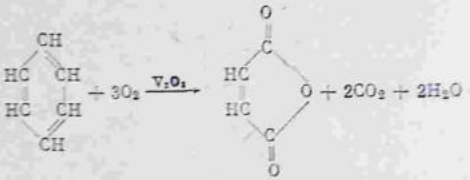
Основным химическим различием этих двух однонепредельных двухосновных кислот является способность малеиновой кислоты образовывать при нагревании циклический малеиновый ангидрид, строение которого

можно доказать гидрированием его в янтарный ангидрид (стр. 201); фумарового ангидрида не существует.



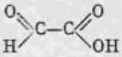
малеиновый ангидрид

Малеиновый ангидрид — промышленный продукт. Его получают окислением бензола кислородом в присутствии катализатора — пятиокиси ванадия:

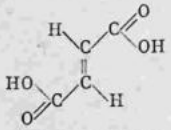


СТЕРЕОХИМИЯ. ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ ИЗОМЕРИЯ. II

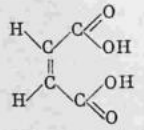
Фумаровая и малеиновая кислоты дают много идентичных реакций. Так, водород над никелем или платиной гидрирует обе кислоты в янтарную. Обе кислоты присоединяют молекулу воды (в присутствии сильных кислот), образуя яблочную кислоту. Присоединение хлористого водорода приводит в обоих случаях к одной и той же хлорянтарной кислоте, а озонирование — к глиоксиловой кислоте



Отсюда следует, что строение фумаровой и малеиновой кислот одинаково и их различие вызвано иной причиной. То обстоятельство, что именно малеиновая кислота циклизуется в ангидрид, а фумаровая к этому не способна, привело к выводу, что в малеиновой кислоте карбоксилы расположены ближе друг к другу, чем в фумаровой, а, следовательно, изомерия этих кислот является изомерией геометрической (типа *цис-транс*-изомерии) и их конфигурации можно изобразить



фумаровая кислота



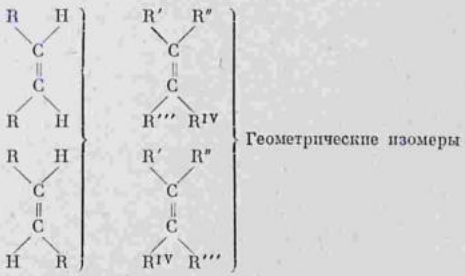
малеиновая кислота

Термин *конфигурация* выражает пространственное расположение атомов в стереоизомерах и противопоставляется терминам строение (структура) и конформация (стр. 338).

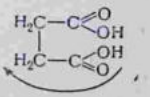
Расположение одинаковых групп по одну сторону от двойной связи и от углеродных атомов, как было сказано на стр. 264, называется *цис*-расположением; расположение их накрест называется *транс*-расположением. Таким образом, фумаровая кислота — *транс*-этилендикарбоновая кислота, а малеиновая — ее *цис*-изомер.

Вывод о таком строении двух кислот подтверждается и тем, что при окислении бензола получается малеиновый ангидрид, а не фумаровая кислота. Ведь в бензоле оба углеродных атома, окисляемые в карбоксилы, явно имеют *цис*-положение вследствие циклической структуры бензола. Вывод этот находится и в соответствии с взаимным влиянием двух карбоксилов. В этом случае речь идет о так называемом *эффекте поля* — электростатическом влиянии, осуществляемом не передачей по цепи атомов (по предельной цепи — индуктивный эффект, по сопряженной непредельной — таутомерный или электромерный эффект), а непосредственно через пространство. Естественно, что эффект поля сильнее у малеиновой кислоты, у которой карбоксилы ближе друг к другу. Один карбоксил, находясь близко к другому, отталкиванием (за счет наличия в нем протонизированного водорода) увеличивает протонизацию второго водорода. Поэтому первая константа диссоциации малеиновой кислоты больше, чем фумаровой кислоты с удаленными друг от друга карбоксилами. После того как ион водорода оторвался от одного карбоксила, карбоксилат-анион, напротив, начинает своим отрицательным зарядом притягивать ион водорода второго карбоксила, и тем сильнее, чем ближе оба карбоксила. Поэтому вторая константа диссоциации малеиновой кислоты меньше, чем фумаровой.

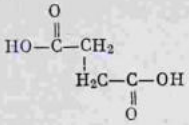
Заметим, что янтарная кислота не имеет геометрических изомеров, и это общее правило; геометрическая изомерия не свойственна предельным нециклическим соединениям, а является принадлежностью только соединений с двойной связью типов:



Отсутствие геометрических изомеров объясняется тем, что поворот вокруг оси, связывающей два предельных углеродных атома, например в янтарной кислоте, совершается (с точки зрения химика) свободно, т. е. он требует такой малой затраты энергии (2—3 *ккал/моль*), какая может быть обеспечена тепловым движением при комнатной температуре и не требует химического воздействия. Поэтому заместители принимают расположение, в котором одинаковые или одинаково

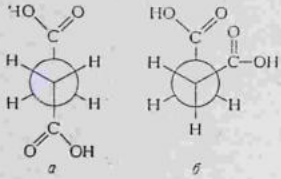


заряженные заместители занимают наиболее удаленное положение, как, например, в янтарной кислоте



что не мешает янтарной кислоте образовать циклический ангидрид (свободный поворот).

То или иное расположение атомов в молекуле, зависящее от поворота вокруг оси, связывающей предельные атомы (пару или цепь атомов), называется *конформацией*. Разные конформации одной и той же молекулы не являются разными изомерами, так как они свободно переходят друг в друга.



а *б*

Рис. 47. Конформации янтарной кислоты
а — заторможенная; *б* — скошенная. Устойчива лишь заторможенная конформация *а*.

В качестве примера на рис. 47 изображены разные конформации янтарной кислоты в проекции (проекция Ньюмена); ось С—С перпендикулярна плоскости бумаги.

В отличие от предельных углеродных атомов для олефиновых атомов (второе валентное состояние) поворот вокруг связывающей их оси требует весьма значительной затраты энергии — такого же порядка, как обычные химические превращения. Поэтому конформация закреплена в этом случае в конфигурацию, и в результате появляется геометрическая (или *цис-транс*) изомерия.

Мы уже встречались с явлением геометрической изомерии, которая является частным случаем стереоизомерии, на примерах *цис-* и *транс*-1,2-дихлорэтиленов, олеиновой и элаидиновой кислот. Сюда можно добавить кротоновую (*транс-*) и изокротоновую (*цис*-изомер) кислоты.

Заметим (более подробно см. стр. 530), что *цис-транс*-изомерия свойственна также циклическим соединениям, в которых наличие цикла еще больше, чем двойная связь, препятствует повороту вокруг оси С—С, превратившему бы *цис*-изомер в *транс-* или наоборот, например:



цис- *транс-* *цис-* *транс-*

Из приведенного в табл. 34 сопоставления физических свойств *цис-* и *транс*-изомеров фумаровой и малеиновой кислот видно, что различия свойств не меньше, чем для структурных изомеров. Особого внимания заслуживает разница дипольных моментов *цис-* и *транс*-изомеров, которая служит одним из основных критериев для установления их конфигурации.

Так, в случае замещенных этиленов типа



дипольный момент *транс*-изомера равен нулю, так как он векторно суммируется из дипольных моментов отдельных связей, которые, как очевидно, направлены попарно в противоположные стороны (угол 180°) и, взаимно складываясь, дают 0. *Цис*-соединение имеет дипольный момент, отличный от нуля.

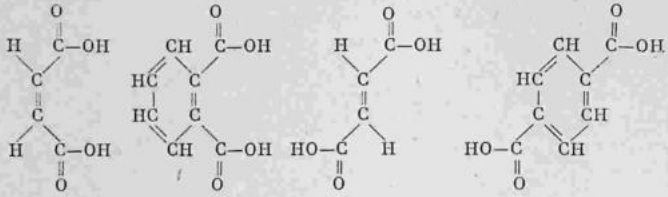
Если заместители неодинаковы, то все же можно судить о конфигурации на основании сравнения величин дипольного момента. Так, например, хотя дипольный момент *транс*-хлорбромэтилена и отличен от нуля, но, конечно, он будет меньше, чем для *цис*-хлорбромэтилена



так как при векторном сложении моменты связей C—Cl и C—Br в *транс*-соединении, направленные под углом 180° друг к другу, вычтутся и дадут относительно малую разность, а в *цис*-изомере они направлены под углом 120° и диагональ параллелограмма, стороны которого равны дипольным моментам связей C—Cl и C—Br, будет величиной, близкой к средней величине между сторонами параллелограмма, и будет больше их разности.

Измерение дипольных моментов молекул введено Дебаем в 20-х годах нашего века. До этого времени суждения о *цис*- и *транс*-конфигурациях основывались на соображениях, приведенных выше при рассмотрении конфигураций фумаровой и малеиновой кислот, т. е. прежде всего на способности *цис*-изомеров замыкаться в цикл или на их образовании при раскрытии цикла. При таких химических превращениях не должны затрагиваться связи заместителей с олефиновыми углеродами, так как это часто ведет к изменению конфигурации. В приведенном примере с фумаровой и малеиновой кислотой это требование соблюдено. Но, разумеется, этот критерий приложим не ко всякой паре геометрических изомеров. Например, он принципиально неприложим к дихлорэтилену, так как из него нельзя получить циклических производных, не затронув связей C—Cl, а сам он не может быть получен из цикла без разрыва связей с олефиновыми углеродами. В этих случаях можно с некоторой степенью вероятности судить о конфигурации по аналогии физических констант с каким-либо известным объектом. Так, если конфигурация обоих дихлорэтиленов известна, а обоих дибромэтиленов неизвестна, то очевидно, что можно довольно уверенно судить о последней, сравнивая, например, температуры кипения всех четырех соединений (см. табл. 32, стр. 304).

Для этой цели можно использовать и более отдаленную аналогию, как это сделал Вернер (*правило Вернера*). Дело в том, что, как видно из их формул, орто-дизамещенные бензолы имеют некоторую геометрическую аналогию с *цис*-изомерами, а пара-замещенные с *транс*-изомерами (об орто- и пара-изомерах см. кн. 2, «Бензол и его строение»):



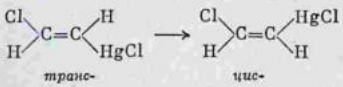
т. пл. 130° С т. пл. 131° С т. пл. 287° С возг. выше 300° С

Если, например, более низкоплавким изомером является орто-дизамещенный бензол, а *пара*-замещенный более высокоплавок, то и геометрически близкий к первому *цис*-изомер будет обладать более низкой температурой плавления, чем *транс*-изомер.

Конечно, такое же сравнение можно провести и по другим константам, например в данном примере по константам диссоциации K_{a_1} и K_{a_2} всех четырех кислот.

Правилом Вернера, как всякой аналогией, надо пользоваться с известной осторожностью.

Цис- и *транс*-изомеры разнятся также энергосодержанием: в случае сходных или тождественных заместителей (электростатистически отталкивающихся друг от друга) более устойчив (т. е. ниже по энергетическому уровню) *транс*-изомер. *Цис-* и *транс*-изомеры способны превращаться друг в друга. Более богатые энергетически соединения (часто это *цис*-изомеры) превращаются в свои геометрические изомеры при действии свободнорадикальных, а иногда и электрофильных реагентов. Так, олеиновая кислота превращается в элаидиновую при действии NO, имеющего неспаренный электрон. Следы иода или окислов азота превращают малеиновую кислоту в фумаровую. *Транс*-β-хлорвинилмеркурхлорид превращается в более устойчивый *цис*-изомер при действии перекисей (генерирующих свободные радикалы):

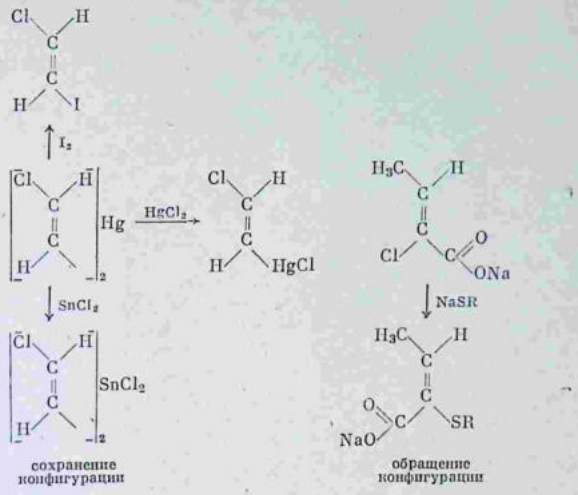


транс- *цис-*

Превращение более устойчивого геометрического изомера в менее устойчивый требует затраты энергии и потому часто осуществляется при облучении ультрафиолетовым светом. Так можно превратить фумаровую кислоту в малеиновую.

При реакциях замещения атома или группы, связанной с олефиновым углеродом, наблюдаются следующие правильности (А. Н. Несмеянов, А. Е. Борисов). Электрофильное и гомолитическое замещения (имеются в виду реакции II порядка) протекают всегда с сохранением конфигура-

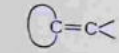
ции. Нуклеофильное замещение часто, но не всегда, обращает конфигурацию. Примеры:



ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ УСТАНОВЛЕНИЯ СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ. I

Вся органическая химия посвящена установлению строения органических соединений и синтезу их на основании знания строения и типичных реакций образования различных связей. Мы познакомились уже с идеей установления строения соединений химическими методами, которые и сейчас являются основными, но все больше дополняются физическими методами. Пытаясь сформулировать сущность химических методов установления строения в одной фразе, можно сказать, что они состоят в констатации родственных связей серии веществ (веществ с родственной структурой) и в выяснении строения одного или нескольких узловых веществ этой серии путем их постепенной *деструкции* (или, как ее иногда называют, *деградации*). Такой химический путь позволяет установить строение любого сколь угодно сложного вещества, однако ценой большого труда. И этот большой труд все более облегчается благодаря новым физическим методам разделения и идентификации продуктов деградации, особенно благодаря различным видам хроматографии (стр. 38). Одновременно и методом деградации и методом идентификации осколков молекулы (по их молекулярному весу) служит масс-спектрометрия (стр. 589). Разнообразные, все более развивающиеся физические методы в состоянии сильно облегчить задачу химика. Некоторые из этих методов дают возможность установить такие важные детали структуры, как характер связи, межатомные расстояния и углы, наличие или отсутствие того или иного рода взаимодействия электронных орбиталей, подобного сопряжению, наличие

или отсутствие неспаренных электронов (т. е. наличие некомпенсированного спина). Методом ядерного магнитного резонанса (стр. 596) можно для атомов, имеющих ядерный магнитный момент (таков водород), установить наличие в молекуле и число по разному связанных водородных атомов — гидроксильных, метильных, метиленных, метинных, *цис-* и *транс-* расположенных и т. д. Есть методы, выявляющие иные детали структуры — наличие двойных и тройных связей и их характер — в цикле, семициклические (примыкающие к одному из углеродов цикла), вне цикла, сопряженные и т. д. Многие методы позволяют быстро и уверенно решать вопрос о конфигурации вещества, что можно сделать и химическим путем, или судить о конформации, что почти недоступно химическим методам. Лишь рентгеноструктурный метод (стр. 352 сл.) может претендовать на полное установление структуры, и, следовательно, на замену химического исследования. Однако на деле этот метод далек от такой способности, так как он, во-первых, ограничен кристаллическими веществами с хорошо образованными кристаллами; во-вторых, он не фиксирует положения водорода и, в-третьих, необычайно громоздок, в особенности по вычислениям.



Знание возможностей каждого из физических методов исследования и сотрудничество с физиками-специалистами становится все более необходимым в работе химика-органика. Ввиду того что физические методы исследования соединений рассматриваются в курсах физики и физической химии, здесь они будут изложены очень кратко — лишь с точки зрения их использования химиком-органиком.

ТЕПЛОТЫ ОБРАЗОВАНИЯ СОЕДИНЕНИЙ И ЭНЕРГИЯ ОБРАЗОВАНИЯ СВЯЗЕЙ

Эти важные величины измеряются термохимическим путем. В основе таких измерений лежит закон Гесса (1840 г.). Если система переходит из состояния I в состояние II двумя разными путями через разные промежуточные состояния, то при непременном условии постоянства объема и давления сумма тепловых эффектов перехода по первому пути равна сумме тепловых эффектов перехода по второму пути. Отсюда, подвергая тому или иному химическому превращению исследуемое соединение (например, сжигая его в кислороде в бомбе Бертло) и определяя тепловой эффект превращения, а затем подвергая превращению в те же продукты (в данном примере — сжигая) элементы в стандартном состоянии * и определяя теплоту этого превращения, можно найти разность тепловых эффектов двух процессов. Эта разность по закону Гесса есть теплота образования данного соединения из элементов в стандартном состоянии.

Тепловой эффект реакции при постоянном объеме

$$Q_v = U_1 - U_2$$

равен убыли внутренней энергии системы.

Тепловой эффект при постоянном давлении

$$Q_p = H_1 - H_2$$

равен убыли энтальпии системы.

* Стандартное состояние определяется как та аллотропная модификация элемента и то агрегатное состояние его, которое устойчиво в стандартных условиях (25° С, 1 *атм*).

Оба тепловых эффекта связаны соотношением

$$Q_p = Q_v - P\,\Delta V$$

Член $P\Delta V$, т. е. произведение давления на изменение объема, для конденсированной фазы (жидкость и твердое тело) практически равен нулю и $Q_p = Q_v$. Но для газов разница между Q_p и Q_v значительна.

Следует отметить, что «стандартное состояние элементов» выбрано очень условно — для углерода это графит с его сложной структурой и вторым валентным состоянием углерода, для водорода, кислорода и азота — газообразное состояние (25° С и 1 *атм*) с двухатомными молекулами и т. д. Таким образом, при переходе от элемента к соединению связи не только образуются, но и разрываются. Поэтому более показателен расчет теплоты образования из свободных атомов элементов в расчете на газообразное состояние при 25° С и 1 *атм*. Для этого к теплоте сгорания элементов в стандартном состоянии надо добавить теплоты образования свободных атомов из элементов (для стандартного состояния тех и других), равные следующим величинам (в *ккал/г-атом*):

C	170	F	19
H	51,7	Cl	28,5
O	58,6	Br	22,7
N	112,6	I	17,2

Теплоты же сгорания элементов: 94,05 *ккал/г-атом* для С и 34,16 *ккал/г-атом* для Н (в жидкую воду).

Наиболее распространенный метод сожжения обладает крупным недостатком: теплота образования вычисляется как разность теплот сгорания вещества и элементов. Эта разность невелика сравнительно с обеими теплотами, ее образующими, и поэтому точность определения теплоты образования страдает: на нее ложатся все ошибки эксперимента. Для более точных определений (но в более частных случаях) используют, например, теплоты каталитического гидрирования олефиновых связей.

Из теплот образования соединений из атомов (или из элементов) в стандартном состоянии можно рассчитать для разных элементов теплоты образования простых, двойных и тройных связей, значения которых и приводятся в табл. 35. Расчет основан на предположении аддитивности теплоты образования соединения из теплот образования всех его связей. Отклонения от аддитивности встречаются, например, при сопряжении связей и называются «энергией резонанса» или «энергией сопряжения». Это отклонение равно, например, для бутадиена-1,3 величине в 3,5 *ккал/моль*, а для бензола 39 *ккал/моль* (т. е. величина, аддитивно найденная из теплот образования связей, больше на «энергию резонанса», чем определенная экспериментально).

Следует ясно представлять себе, что полученные указанным путем энергии образования (или разрыва) связей — усредненные величины. Энергия отрыва, например, первого водородного атома из молекулы даже симметрично построенного углеводорода — метана или этана — всегда несколько меньше, чем энергия отрыва второго атома водорода, и т. д. Энергия связи водорода с первичным углеродом немного больше, чем с вторичным, а с вторичным — больше, чем с третичным, и т. д.

Истинные энергии образования (или разрыва) связей — это энергии диссоциации. Их можно определять, в частности, кинетическим путем,

или отсутствие неспаренных электронов (т. е. наличие некомпенсированного спина). Методом ядерного магнитного резонанса (стр. 596) можно для атомов, имеющих ядерный магнитный момент (таков водород), установить наличие в молекуле и число по разному связанных водородных атомов — гидроксильных, метильных, метиленных, метинных, *цис-* и *транс-* расположенных и т. д. Есть методы, выявляющие иные детали структуры — наличие двойных и тройных связей и их характер — в цикле, семициклические (примыкающие к одному из углеродов цикла), вне цикла, сопряженные и т. д. Многие методы позволяют быстро и уверенно решать вопрос о конфигурации вещества, что можно сделать и химическим путем, или судить о конформации, что почти недоступно химическим методам. Лишь рентгеноструктурный метод (стр. 352 сл.) может претендовать на полное установление структуры, и, следовательно, на замену химического исследования. Однако на деле этот метод далек от такой способности, так как он, во-первых, ограничен кристаллическими веществами с хорошо образованными кристаллами; во-вторых, он не фиксирует положения водорода и, в-третьих, необычайно громоздок, в особенности по вычислениям.



Знание возможностей каждого из физических методов исследования и сотрудничество с физиками-специалистами становится все более необходимым в работе химика-органика. Ввиду того что физические методы исследования соединений рассматриваются в курсах физики и физической химии, здесь они будут изложены очень кратко — лишь с точки зрения их использования химиком-органиком.

ТЕПЛОТЫ ОБРАЗОВАНИЯ СОЕДИНЕНИЙ И ЭНЕРГИЯ ОБРАЗОВАНИЯ СВЯЗЕЙ

Эти важные величины измеряются термохимическим путем. В основе таких измерений лежит закон Гесса (1840 г.). Если система переходит из состояния I в состояние II двумя разными путями через разные промежуточные состояния, то при непременном условии постоянства объема и давления сумма тепловых эффектов перехода по первому пути равна сумме тепловых эффектов перехода по второму пути. Отсюда, подвергая тому или иному химическому превращению исследуемое соединение (например, сжигая его в кислороде в бомбе Бертло) и определяя тепловой эффект превращения, а затем подвергая превращению в те же продукты (в данном примере — сжигая) элементы в стандартном состоянии * и определяя теплоту этого превращения, можно найти разность тепловых эффектов двух процессов. Эта разность по закону Гесса есть теплота образования данного соединения из элементов в стандартном состоянии.

Тепловой эффект реакции при постоянном объеме

$$Q_v = U_1 - U_2$$

равен убыли внутренней энергии системы.

Тепловой эффект при постоянном давлении

$$Q_p = H_1 - H_2$$

равен убыли энтальпии системы.

* Стандартное состояние определяется как та аллотропная модификация элемента и то агрегатное состояние его, которое устойчиво в стандартных условиях (25° С, 1 *атм*).

Оба тепловых эффекта связаны соотношением

$$Q_p = Q_v - P\,\Delta V$$

Член $P\Delta V$, т. е. произведение давления на изменение объема, для конденсированной фазы (жидкость и твердое тело) практически равен нулю и $Q_p = Q_v$. Но для газов разница между Q_p и Q_v значительна.

Следует отметить, что «стандартное состояние элементов» выбрано очень условно — для углерода это графит с его сложной структурой и вторым валентным состоянием углерода, для водорода, кислорода и азота — газообразное состояние (25° С и 1 *атм*) с двухатомными молекулами и т. д. Таким образом, при переходе от элемента к соединению связи не только образуются, но и разрываются. Поэтому более показателен расчет теплоты образования из свободных атомов элементов в расчете на газообразное состояние при 25° С и 1 *атм*. Для этого к теплоте сгорания элементов в стандартном состоянии надо добавить теплоты образования свободных атомов из элементов (для стандартного состояния тех и других), равные следующим величинам (в *ккал/г-атом*):

C	170	F	19
H	51,7	Cl	28,5
O	58,6	Br	22,7
N	112,6	I	17,2

Теплоты же сгорания элементов: 94,05 *ккал/г-атом* для С и 34,16 *ккал/г-атом* для Н (в жидкую воду).

Наиболее распространенный метод сожжения обладает крупным недостатком: теплота образования вычисляется как разность теплот сгорания вещества и элементов. Эта разность невелика сравнительно с обеими теплотами, ее образующими, и поэтому точность определения теплоты образования страдает: на нее ложатся все ошибки эксперимента. Для более точных определений (но в более частных случаях) используют, например, теплоты каталитического гидрирования олефиновых связей.

Из теплот образования соединений из атомов (или из элементов) в стандартном состоянии можно рассчитать для разных элементов теплоты образования простых, двойных и тройных связей, значения которых и приводятся в табл. 35. Расчет основан на предположении аддитивности теплоты образования соединения из теплот образования всех его связей. Отклонения от аддитивности встречаются, например, при сопряжении связей и называются «энергией резонанса» или «энергией сопряжения». Это отклонение равно, например, для бутадиена-1,3 величине в 3,5 *ккал/моль*, а для бензола 39 *ккал/моль* (т. е. величина, аддитивно найденная из теплот образования связей, больше на «энергию резонанса», чем определенная экспериментально).

Следует ясно представлять себе, что полученные указанным путем энергии образования (или разрыва) связей — усредненные величины. Энергия отрыва, например, первого водородного атома из молекулы даже симметрично построенного углеводорода — метана или этана — всегда несколько меньше, чем энергия отрыва второго атома водорода, и т. д. Энергия связи водорода с первичным углеродом немного больше, чем с вторичным, а с вторичным — больше, чем с третичным, и т. д.

Истинные энергии образования (или разрыва) связей — это энергии диссоциации. Их можно определять, в частности, кинетическим путем,

Таблица 35. Энергии химических связей

Связь	Энергия ккал/моль	Связь	Энергия ккал/моль
C—H		C≡N	212,6
в алканах	98,7	O—H	110,6
в алкенах	99,4	N—H	93,4
в алкинах	96,3	N=O в нитросоединениях	45
в бензоле	100,7	N—N	39
C—C		N=N	100
в алканах	82,6	N≡N	225,8
в бензоле	116,4	C—F	116
C=C в алкенах	145,8	C—Cl	81
C≡C в алкинах	199,6	C—Br в бромалканах	68
C—O	85,5	C—I в иодалканах	51
C=O		F—F	36,6
в формальдегиде	166	Cl—Cl	58,0
в других альдегидах	176	Br—Br	46,1
в кетонах	179	I—I	36,1
в CO_2	192,0	C—S	65
C≡O в окиси углерода	255,8	S—H	83
C—N	72,8	O—O	35
C=N	147		

* Данные заимствованы из следующих источников: Pauling L., The Nature of the Chemical Bond, 3d ed., 1960; Rossini F. D. et al., Selected Values of Chemical Thermodinamic Properties, Circular of the National Bureau of Standarts, Washington, 1952.

измеряя при разных температурах скорость диссоциации молекулы, например:

$$CH_4 \rightleftarrows CH_3\cdot + H\cdot$$

Поскольку энергия активации обратной реакции — образования молекулы из свободных радикалов — равна нулю, то энергия активации (стр. 93) реакции диссоциации как раз и равна теплоте разрыва связи. Полученные этим и другими путями энергии диссоциации в общем хорошо согласуются со значениями, определенными термохимически.

ШКАЛА ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТИ ЭЛЕМЕНТОВ

Из энергии образования связей из атомов в стандартном состоянии можно, по Полингу, вычислить относительную *электроотрицательность* элементов.

Обозначим определенную из эксперимента энергию образования связи двух одинаковых атомов, например связи C—C, через E_{CC}, а связи C—H

через E_{CH}. Тогда среднее геометрическое этих величин будет равно $\sqrt{E_{CC}E_{CH}}$. Обозначим через Δ' отклонение экспериментально найденной энергии связи C—H от средней геометрической величины. Тогда

$$\Delta' = E_{CH} - \sqrt{E_{CC}E_{HH}} \quad (1)$$

$$X_C - X_H = \frac{\sqrt{E_{CC}E_{HH}}}{\sqrt{\Delta'}} \quad (2)$$

Отношение (2) служит энергетической мерой отклонения реальной связи C—H от идеально гомеополярной связи C—H, т. е. характеристикой разности электроотрицательностей атомов C и H, обозначаемых как X_C и X_H. При обычных различиях величин энергий связи в несколько десятков калорий геометрическое среднее мало отличается от арифметического, и почти тот же результат получается и при использовании отношения среднего арифметического к отклонению от него реальной энергии связи.

Поступив описанным выше образом для ряда связей атомов A и B, составляют разности электроотрицательностей $X_A - X_B$, откуда нетрудно определить и сами величины электроотрицательностей X_A и X_B. Полинг при проведении всего расчета пользуется вместо величины Δ' величиной $0{,}18\Delta'$, которая есть не что иное, как $\sqrt{\Delta'/30}$, т. е. он выражает Δ' в величинах, равных 30 *ккал/моль*. Кроме того, к каждой полученной таким образом величине электроотрицательности он добавляет 2,05, т. е. изменяет начало отсчета на эту величину, чтобы получить почти всю шкалу электроотрицательности положительной. Имеют значение лишь разности электроотрицательностей. Так была получена следующая шкала электроотрицательности:

K	0,8	B	2,0	Br	2,8
Na	0,9	H	2,1	N	3,0
Li	1,0	P	2,1	Cl	3,0
Ca	1,0	C	2,5	O	3,5
Mg	1,2	S	2,5	F	4,0
Be	1,5	I	2,5		

Электроотрицательность элементов в соединении не следует смешивать ни с электродным потенциалом, который зависит от разности свободной энергии элемента в стандартном состоянии и его ионного раствора, ни со сродством к электрону (потенциалом ионизации).

Частично полярную ковалентную связь двух атомов A и B, имеющих неодинаковую электроотрицательность, Полинг выражает в терминах резонанса как суперпозицию чисто ковалентной и чисто ионной структур

$$A:B \longleftrightarrow A^+B^-$$

где электроотрицательность B больше, чем A.

Волновая функция такой молекулы A—B может быть представлена как

$$\psi_{AB} = a\psi_{A:B} + b\psi_{A^+B^-}$$

(метод локализованных пар).

ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ МОЛЕКУЛ

Любая молекула построена из распределенных в пространстве положительных ядер атомов и электронов. В общем случае центры «тяжести» положительных зарядов ядер, в сумме составляющих $+e$, и отрицательных зарядов электронов, в сумме равных $-e$, не совпадают и находятся друг от друга на расстоянии l. Векторной величиной — *дипольным моментом* μ молекулы называется $\mu = el$. Если e измеряется в абсолютных электростатических единицах (в этих единицах заряд электрона равен $5{,}1 \cdot 10^{-10}$), а l в ангстремах (10^{-8} *см*), то μ будет выражено в дебаях: 1 *дебай* (1 *D*) равен 10^{-18} абсолютным единицам CGS дипольного момента.

Естественно, что дипольный момент — это важная характеристика молекулы. Лишь для имеющих центр симметрии молекул, подобных CH_4, C_2H_6, CCl_4, C_6H_6, центры «тяжести» $+e$ и $-e$ совпадают и l, а значит и μ, равны нулю. Для каждого атома из слагающих молекулу внутренние, не участвующие в валентных связях электроны имеют «центр тяжести» в центре атома с его положительным зарядом. Следовательно, на проявлении итогового дипольного момента молекулы должны сказываться лишь итоговые (остаточные) положительные заряды атомов и отрицательные заряды электронов связи. Последние в большей мере сосредоточиваются на более электроотрицательных атомах.

Дипольный момент молекулы можно считать векторной суммой дипольных моментов отдельных связей. Дипольные моменты связей можно рассчитать, зная дипольный момент молекулы (о его экспериментальном измерении см. ниже) и точную ее геометрию: углы между валентными направлениями, межатомные расстояния. Так из дипольного момента молекулы воды (в газообразном состоянии), равного 1,84 *D*, и угла



равного 104°, дипольный момент связи O—H рассчитывается как длина стороны параллелограмма, у которого углы составляют 104° и 76°, а малая диагональ равна 1,84:

$$\mu_{OH} = \frac{1{,}84}{2 \sin 76^\circ} = 1{,}50\ D$$

В табл. 36 приведены дипольные моменты μ связей, обычных в органической химии.

Таблица 36. **Дипольные моменты связей в предельном ряду в единицах Дебая (*D*)**

Связь	μ	Связь	μ	Связь	μ
C—C	0	C=O	3,2	H—O	1,51
C—H	0,4	C—F	2,3	H—S	0,68
C—N	1,20	C—Cl	2,3	H—Cl	1,08
C=N	1,25	C—Br	2,2	H—Br	0,78
C≡N	4,0	C—I	2,0	H—I	0,38
C—O	1,6	H—N	1,31		

Дипольный момент молекулы, вернее модуль этой векторной величины, определяют, измеряя диэлектрическую проницаемость вещества в газообразном состоянии или в растворе в неполярном растворителе и пользуясь зависимостью Клаузиуса—Моссоти—Дебая:

$$P=\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\cdot\frac{M}{d}=\frac{4\pi}{3}N_0\left(\alpha+\frac{\mu^2}{3kT}\right) \qquad (1)$$

где P — молекулярная поляризация вещества в газообразном состоянии; ε — его диэлектрическая проницаемость; M — молекулярный вес; d — плотность; N_0 — число Авогадро (число молекул в грамм-молекуле, равное $6{,}023\cdot10^{23}$); α — молекулярная поляризуемость молекулы, равная величине дипольного момента, вызываемого в молекуле единицей электрического поля; k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура, в °К; μ — дипольный момент, в D; постоянная R из уравнения $PV=RT$ в применении к одной молекуле равна $1{,}38\cdot10^{-16}$.

В правой части уравнения (1) неизвестными являются μ и α (предполагается, что ε измерена *). Исключив α, можно определить μ.

Существует два пути исключения α. Идя по первому пути, надо измерить P $\left(\text{т. е. }\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon-2}\cdot\frac{M}{d}\right)$ при ряде температур и отложить его значения на оси ординат, а на оси абсцисс отложить $1/T$. Поскольку зависимость имеет характер

$$P=a+\frac{b}{T} \qquad (2)$$

(α от температуры практически не зависит), она графически будет выражаться прямой с тангенсом угла наклона к оси абсцисс, равным b. Это b, как нетрудно рассчитать, сопоставляя уравнения (1) и (2), равно:

$$b=\frac{4\pi}{9}\cdot\frac{N_0}{k}\mu^2$$

Подставив численные значения π, N_0 и k, найдем величину дипольного момента в дебаях:

$$\mu=0{,}0127\sqrt{b}$$

Второй путь исключения α таков. Известно, что мерой молекулярной поляризуемости является молекулярная рефракция MR (стр. 350):

$$MR=\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{M}{d}$$

где n — показатель преломления для избранной длины волны, обычно линии D натрия; M — молекулярный вес; d — плотность при данной температуре.

В переменном электромагнитном поле с частотой видимого света молекулы не успевают поворачиваться, чтобы расположить свои диполи в

* Как известно, измеряя разность потенциалов на обложках плоского конденсатора (при том же заряде) со средой между обложками, имеющей диэлектрическую проницаемость ε, и в вакууме, мы в первом случае получаем разность потенциалов в ε раз меньшую, чем во втором.

соответствии с направлением поля. Действие переменного поля сказывается лишь на смещении электронов в соответствии с их поляризуемостью, мерой чего и является *молекулярная рефракция* MR. Однако величину MR нужно экстраполировать на бесконечную длину волны (т. е. на то же постоянное поле, в котором измерялась величина P), что можно сделать по простой формуле дисперсии. Получаются величины на 3—4% меньшие, чем MR для D-линии натрия.

Запишем уравнение (1) в виде

$$P = \frac{4\pi}{3} N_0 \alpha + \frac{4\pi}{3} N_0 \frac{\mu^2}{3kT}$$

и вычтем из обеих частей MR_∞:

$$P - MR_\infty = \frac{4\pi}{3} N_0 \frac{\mu^2}{3kT}$$

Теперь правая часть свободна от члена поляризуемости α, и уравнение включает в качестве неизвестного только величину μ, откуда значение дипольного момента и определяется:

$$M = 0{,}0127 \sqrt{(P - MR)\,T}$$

Таким образом, измерение проводится при одной выбранной температуре и измеряются ε, n и d для данного вещества с молекулярным весом M.

Так обстоит дело с измерениями μ для газов. Для смеси двух жидкостей молекулярная поляризация

$$P_{1,2} = C_1 P_1 + C_2 P_2 = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{C_1 M_1 + C_2 M_2}{d}$$

откуда

$$P_2 = \frac{P_{1,2} - P_1}{C_2} + P_1$$

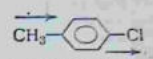
Здесь P_1 и P_2 — молекулярные поляризации компонентов; C_1 и C_2 — их молекулярные доли в смеси; M_1 и M_2 — их молекулярные веса.

Измерение дипольного момента интересующего вещества производят в неполярном растворителе (имеющем нулевой дипольный момент), например в C_6H_6, C_6H_{14}, CCl_4 и т. д., при нескольких концентрациях, например при C_2 от 0,001 до 0,01 или от 0,02 до 0,10, в зависимости от растворимости, точности определения и значения P_2. В большинстве случаев P_1 растворителя несколько зависит от P_2 и приходится экстраполировать к $C_2 \to 0$. Для этого откладывают по оси ординат полученные значения P_2, а по оси абсцисс — соответствующие C_2 и находят значение ординаты при $C_2 \to 0$, т. е. при пересечении кривой с осью ординат.

Обычно значения μ в растворе не сильно отличаются от значений в газе.

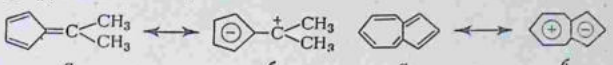
Некоторые области применения дипольных моментов в химии. *Строение.* Предельные углеводороды даже несимметричной структуры имеют дипольный момент, равный или очень близкий нулю. То же относится и к чисто ароматическим простейшим структурам, таким, как бензол, нафталин, антрацен. Однако сочетание алифатической метильной группы с бензольным ядром (толуол $C_6H_5CH_3$) уже создает небольшой дипольный момент ($\mu = 0{,}34$).

Из сравнения дипольного момента хлорбензола (1,55), у которого отрицательный конец диполя лежит явно на атоме хлора, и дипольного момента *п*-хлортолуола (1,95), ясно, что дипольные моменты, вносимые метильной группой и хлором, суммируются, и значит, пространственно направлены одинаково, откуда ясно направление диполя метильной группы толуола.



п-хлортолуол

Существуют углеводороды со значительным дипольным моментом, например фульвены и азулен:



а *б* *а* *б*

диметилфульвен ($\mu = 1{,}48D$) азулен ($\mu = 1D$)

Своими дипольными моментами они обязаны некоторому разделению зарядов вследствие затягивания электрона пятичленным циклом, становящимся в результате этого ароматическим. В азулене и семичленный цикл, потерявший электрон, тоже становится ароматическим (см. кн. 2). Небольшая величина дипольного момента говорит, однако, о том, что в обоих соединениях крайняя резонансная структура (*б*) с полностью разделенным зарядом далеко не достигается.

В рядах монофункциональных алифатических соединений дипольные моменты сохраняют практически постоянную величину в пределах гомологического ряда. Это свидетельствует о том, что дипольный момент целиком сосредоточен в функциональной группе, например:

Алкилы		Спирты	1,65
фтористые и иодистые . .	1,9	Альдегиды и кетоны	2,72
хлористые и бромистые	2	Нитрилы	4,05

Несколько отклоняются только первые члены гомологического ряда. Так, дипольный момент формальдегида (2,27) значительно меньше, чем ацетальдегида (2,72). Это следствие индуктивного $+I$-эффекта метильной группы, т. е. большей «подачи» электронов метилом сравнительно с водородом (эффект, который мы уже констатировали на примере толуола):



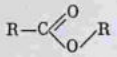
При переходе к замещенным у непредельного углерода алкенам или ароматическим монофункциональным соединениям наблюдаются характерные отклонения от величин, приведенных выше для предельных соединений. Так, μ хлористого винила 1,44, а хлорбензола 1,57 (сравнительно с хлористым метилом, у которого μ = 1,86, и хлористым этилом, у которого μ = 2). Ниже приведены дипольные моменты μ (в дебаях) предельных и ароматических соединений:

$AlkOCH_3$ . . .	1,22	$ArOCH_3$ . . .	1,48
AlkOH	1,65	ArOH	1,4
AlkCOOH . .	1,68	ArCOOH . . .	1,73
AlkCHO . . .	2,72	ArCHO . . .	2,76
$AlkCOCH_3$ . .	2,78	$ArCOCH_3$ . .	3,0
$AlkNO_2$ . . .	3,68	$ArNO_2$	4,21
AlkCN	4,05	ArCN	4,39

Конфигурация. Измерение дипольных моментов, как уже говорилось, позволяет различить центросимметричные молекулы по их нулевому дипольному моменту. Так можно различить *цис*- и *транс*-конфигурации олефиновых соединений. Если замещающие группы разные, то все же, сравнивая величины дипольных моментов *цис*- и *транс*-соединений, можно различить эти конфигурации.

Такое же суждение возможно и для *цис*- и *транс*-расположения заместителей в 1,4-положениях циклогексана, несмотря на то что молекула последнего не плоская и поворот в цикле не полностью устранен. Все же для *цис*-производного (конечно, при одинаковом характере заместителей) дипольный момент больше, чем для *транс*-изомера.

Конформация. Примером суждения о конформации молекулы может служить рассмотрение дипольного момента сложного эфира, для которого возможны две крайние конформации:

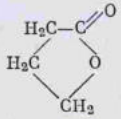


I



II

Сложные эфиры гомологов уксусной кислоты имеют $\mu = \sim 1{,}73$, что резко отлично от $\mu = 4{,}12$ бутиролактона — циклического внутреннего эфира, структура которого может соответствовать только конформации II.



бутиролактон

Поэтому для эфиров гомологов уксусной кислоты вопрос решается в пользу конформации I.

МОЛЕКУЛЯРНАЯ РЕФРАКЦИЯ

Молекулярная рефракция MR является мерой поляризуемости молекулы под влиянием переменного электромагнитного поля света, в котором успевают перестроиться лишь электроны, но не успевают повернуться и переориентироваться постоянные диполи молекул:

$$MR = \frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{d}$$

где n — показатель преломления света определенной длины волны (обычно желтая линия натрия D) при определенной температуре; d — плотность при той же температуре.

Молекулярная рефракция, например при 20° С, обозначается MR_D^{20}. Впрочем, MR мало зависит от температуры.

Самое важное для химика то, что MR для ряда веществ, особенно углеводородов, их галоидных и кислородных производных, — довольно точно аддитивная величина и может рассматриваться как сумма атомных рефракций.

Атомные рефракции могут быть рассчитаны таким путем: из экспериментально найденных значений молекулярной рефракции для членов гомологического ряда определяют среднюю разность MR, приходящуюся на CH_2 — гомологическую разность. Если из величины MR, например для гексана C_6H_{14}, вычесть шесть значений MR, приходящихся на CH_2, получится значение для двух водородов:

$$MR_{C_6H_{14}} - 6MR_{CH_2} = MR_{2H}$$

Разделив пополам, получают атомную рефракцию водорода A_H. Очевидно, что атомная рефракция углерода A_C будет равна:

$$A_C = \frac{MR_{C_6H_{14}} - 14A_H}{6}$$

Из значения MR, например для $CH_3—CH_2OH$, можно найти атомную рефракцию спиртового кислорода A_O, если вычесть из $MR_{C_2H_5OH}$ атомную рефракцию пяти углеродов ($5A_C$) и шести водородов ($6A_H$), и т. д.

Однако для кислородного атома значение атомной рефракции получается разным в зависимости от его функции; так же и для углерода, в зависимости от того, является ли он предельным (тетраэдрическим), олефиновым или ацетиленовым. Но в расчетах атомных рефракций предпочитают в этом случае считать A_C постоянной величиной и вводить поправку (инкремент) на двойную или тройную связь.

Атомные рефракции элементов и инкременты кратных связей C=C и C≡C для D-линии натрия приводятся ниже:

C	2,418	N(в NH_2)	2,322
H	1,100	N(в NHR, жирн.)	2,499
O (в OH)	1,525	N(в NR_2, жирн.)	2,840
O (эфирный)	1,643	Инкремент C=C	1,733
O (карбонильный)	2,211	C≡C	2,398
Cl	5,967		0,6
Br	8,865		
I	13,900		

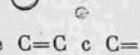
Систематическим исследованием молекулярных рефракций мы обязаны Брюлю, Эйзенлору и Ауверсу. Молекулярная рефракция была первой по времени физической константой, широко использованной в органической химии для суждения о строении органических молекул. К сожалению, область ее применения, по существу, ограничена углеводородами, их галоидными и кислородными производными, так как для прочих элементов постоянство атомных рефракций невелико. Имеется и второе существенное ограничение — метод приложим лишь к жидким веществам. Для твердых веществ можно определить MR в растворе по разности, но это гораздо менее точно, так как все ошибки ложатся на эту разность.

Первое и самое широкое применение MR в органической химии — аналитическое. Определив, например, n_D^{20} и d_4^{20}, можно вычислить MR для вещества с известным молекулярным весом. С другой стороны, в соответствии с предполагаемой структурной формулой можно рассчитать MR из атомных рефракций и инкрементов двойных и тройных связей. Для чистого вещества совпадение двух величин, найденной и рассчитанной, обычно лежит в пределах 0,1—0,2 и часто достигает 0,02. По этому

совпадению судят о правильности предложенной формулы. Конечно, так нельзя отличить изомеры, если только они не различаются функционально, или наличием и отсутствием кратных связей, или числом последних.

Характер разветвления в предельных углеводородах, однако, влияет на величину *MR*, и для сильно разветвленных алканов *MR* ниже рассчитанной: например, для $C(CH_3)_4$ — на 0,24; для $(C_2H_5)_3CH$ — на 0,42; для $(CH_3)_3C{-}CH(CH_3)_2$ — на 0,37. Такие отклонения *MR* (так же как рассматриваемая ниже экзальтация) дают основание для суждения о структуре, обычно же *MR* лишь подтверждает независимым путем данные анализа, что, разумеется, тоже очень ценно.

Наиболее ценные применения *MR* связаны с отклонением этой величины от аддитивности (с так называемыми *экзальтациями*) при наличии определенных структурных особенностей. Например, сопряжение двух связей в открытой цепи дает повышение (экзальтацию) *MR* против расчета почти до 2,0. Однако наличие в сопряженной системе метильных групп при втором или третьем углероде (а еще более — у обоих) снижает экзальтацию до 1,0 (в случае двух CH_3) и даже ниже — до 0,75. Так, экзальтация изопрена снижена до 1,0, а 2,3-диметилбутадиена — до 0,75, в то время как у бутадиена экзальтация нормальная. Сопряжение $CH_2{=}CH$ с бензольным кольцом (стирол) дает экзальтацию 1,3, снижающуюся для α-метилстирола и увеличивающуюся (до 1,4) для β-метилстирола. Бензол и циклогексадиен имеют почти расчетную величину *MR* (без экзальтации), для бензола даже ниже. Вообще же сопряженное положение двойных связей в циклах лишь немного повышает *MR*; например, циклооктатетраен имеет экзальтацию 0,33, циклооктатриен — 0,66. Очень характерна экзальтация для так называемой семициклической двойной связи, т. е. для структуры типа



достигающая 0,3. Сопряжение C=C с C=O также дает экзальтацию около 1,0.

ДИФРАКЦИОННЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ *

Атом обладает способностью рассеивать падающее на него излучение. Лучи света, потоки электронов, нейтронов, рентгеновское излучение — все известные виды излучения, падая на атом, рассеиваются им. Лучи, рассеянные отдельными атомами, усиливают или ослабляют друг друга в зависимости от взаимного расположения. Это явление называется дифракцией излучения на атомах. Ясно, что дифракция излучения приносит нам сведения о строении вещества. Определяя направления и интенсивность рассеянных лучей, можно получить ценные сведения о строении молекулы, и прежде всего о ее геометрии, т. е. о взаимном расположении центров атомов. Наиболее плодотворным в последнем отношении способом исследования является метод *рентгеноструктурного анализа* кристаллов органических веществ.

Кристаллическое тело, в отличие от аморфного, имеет ясно выраженную внешнюю огранку, хорошо видимую в лучах обычного света, а также

* Раздел написан А. И. Китайгородским.

четкую трехмерную периодичность внутреннего — атомного — строения, выявляемую лишь при рассеянии рентгеновских лучей, нейтронов или электронов. Другими словами, трехмерная периодичность означает, что каждому кристаллу можно мысленно приписать такую решетку, один параллелепипед которой при параллельном самому себе перемещении заполнит все кристаллическое пространство, и притом так, что вершины этого параллелепипеда будут попадать только в тождественные точки. Такой параллелепипед называется *элементарной ячейкой*, а величины трех его ребер равны *периодам идентичности* кристалла.

Благодаря такой четкой трехмерной периодичности в расположении частиц вещества (атомов или молекул) возникают дифракционные эффекты при рассеянии рентгеновских лучей: в некоторых направлениях рассеянные лучи усиливают друг друга, а в других — гасят. На регистрирующей их фотопленке — *рентгенограмме* — возникает система пятен — *рефлексов*, отличающихся друг от друга по степени почернения.

Основной закон, которому подчиняется геометрия дифракционного изображения, установлен английскими физиками — отцом и сыном Брэггами и русским кристаллографом Г. В. Вульфом. Оказывается, направлению, в котором все волны усиливают друг друга, соответствует простой и наглядный смысл: сильный луч как бы отразился от плоскости, проходящей через узлы решетки. Все узловые плоскости кристаллической решетки выступают параллельными семействами. Каждому такому семейству соответствует определенное межплоскостное расстояние, обозначаемое обычно буквой d. «Отражение» луча от системы плоскостей происходит не при любом угле падения, а только в том случае, когда длина волны излучения λ, угол отражения θ и межплоскостное расстояние связаны формулой:

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

где n — целое число.

Владея этим законом, можно построить систему правил, при помощи которых по геометрии дифракционной картины удается исчерпывающим образом охарактеризовать геометрию решетки, т. е. определить симметрию и размеры элементарной ячейки кристалла. Удается избавить исследователя от этих расчетов, используя остроумные методы съемки, в которых кристалл поворачивается, а пленка, закрытая специальной ширмой с тонкой прорезью, находится в движении, согласованном с вращением кристалла. В подобных камерах в известном смысле удается фотографировать кристаллическую решетку. На рис. 48 изображена такая рентгенограмма. Пятна рентгенограммы расположились в прямоугольной сетке, ячейка которой отображает соответствующее сечение ячейки кристалла. Благодаря особенности дифракции изображение получается «обратным» — расстояния между пятнами пропорциональны не самим периодам повторяемости в кристаллической решетке, а их обратным величинам.

Рентгеновские лучи рассеиваются на электронах (электронные лучи рассеиваются на электронах и ядрах атомов; нейтронные лучи рассеиваются на ядрах). Методом рентгеноструктурного анализа находят своего рода «электронный центр» атома. Вероятно, среднее положение ядра мало сдвинуто по отношению к «электронному центру» атома.

Для проведения полного рентгеновского эксперимента нужен кристалл, линейные размеры которого не превышали бы 1 *мм*. Возможны как

оптическая (по отражению светового луча от внешних граней), так и рентгенографическая ориентировка кристалла в рентгеновской камере.

Существуют различные типы рентгеновских камер, позволяющих снимать неподвижный или вращающийся кристалл при неподвижной или движущейся синхронно с ним пленке. Получаемый при любом методе съемки богатый дифракционный материал используется на двух стадиях рентгеноструктурного анализа.

Первая стадия. Геометрические измерения. Расстояния между рефлексами, а иногда и углы позволяют вычислить объем элементарной ячейки V, после чего легко определить молекулярный вес вещества M, если известна его плотность ρ:

$$M = \frac{\rho V}{gZ}$$

где $g = 1{,}67 \cdot 10^{-24}$ г — вес атома водорода, а Z — число молекул в элементарной ячейке.

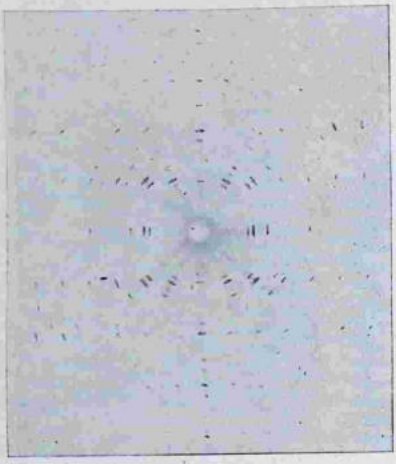


Рис. 48. Рентгенограмма молекулярного соединения анилина с тринитробензолом.

При изучении геометрии дифракционной картины легко обнаруживаются определенные закономерности в погасании некоторых семейств рефлексов, откуда можно почти всегда однозначно определить симметрию изучаемого кристалла. Симметрия накладывает ограничения на величину Z, которая, разумеется, не может быть дробным числом, но для органических кристаллов чаще всего принимает значения 1, 2, 4 или 8.

Симметрия кристалла нередко однозначно определяет не только Z, но и, как следствие, собственную симметрию молекулы в кристалле.

Руководствуясь основной идеей органической кристаллохимии (А. И. Китайгородский) — идеей плотной упаковки молекул в кристалле, т. е. такой укладки молекул, при которой «выступы» одной молекулы входят во «впадины» другой, нередко можно из нескольких моделей строения выбрать единственную для данной молекулы.

Вторая стадия. Оценка интенсивностей рефлексов на рентгенограммах и последующая их математическая обработка. Эта стадия требует во много раз большего труда, чем первая. Но в результате получают величины всех межатомных расстояний (с точностью до 0,01 Å) и всех валентных углов (с точностью до 0,5°) в молекуле изучаемого вещества.

Интенсивность каждого рассеянного луча связана со структурой кристалла. Пусть в элементарной ячейке кристалла (для простоты предположим, что кристалл центросимметричен) находится N атомов с координатами $x_1y_1z_1$, $x_2y_2z_2$, . . . Обозначим далее буквами h, k, l так называемые индексы интерференции. Это три числа, которыми нумеруют отраженные

лучи. Как известно из кристаллографии, каждая узловая плоскость в кристаллической решетке описывается тремя целочисленными индексами Миллера h', k', l'. Индексы интерференции связаны с индексами Миллера следующим образом:

$$h=nh';\quad k=nk';\quad l=nl'$$

Можно показать, что амплитуда F волны дифракционного луча с индексами h, k, l может быть представлена формулой:

$$F_{hkl}=2\sum_{j=1}^{N/2} f_j \cos 2\pi\,(hx_j+ky_j+lz_j) \qquad (1)$$

Здесь суммирование происходит по всем атомам, входящим в элементарную ячейку. Величина f_j представляет собой рассеяние одного атома. Значения атомных амплитуд для всех элементов табулированы и могут быть найдены в специальных изданиях.

Подчеркнем, что эксперимент дает значение интенсивности луча, а интенсивность пропорциональна квадрату амплитуды. Таким образом, если известна структура, то амплитуда рассеянного луча и его интенсивность вычисляются однозначно. Но, к сожалению, химика в большей степени интересует обратная задача — установление структуры по известным интенсивностям. Так как из опыта нельзя узнать, имеет амплитуда положительный или отрицательный знак, то эта задача непосредственно не решается. Можно сказать, что основная работа исследователя в области структурного анализа кристаллов заключается в применении разного рода приемов, с помощью которых удается определить знаки амплитуд.

Вполне возможно, что дальнейшее развитие вычислительной техники позволит нам всегда ограничиваться решением прямой задачи. При огромном числе операций в секунду машина может рассчитать картину интенсивностей от миллионов различных «пробных» структур. Эти расчеты должны сравниваться с опытными данными. Правильной будет та из «пробных» структур, для которой рассчитанные амплитуды совпадут с измеренными.

Несмотря на грандиозность подобной задачи (в результате опыта измеряются 1—3 тысячи дифракционных лучей, и для каждой из «пробных» структур надо анализировать совпадение с опытом этой большой информации), она безусловно выполнима даже для очень сложных структур. Дело в том, что вовсе не требуется перебрать все без исключения мыслимые структуры. Как правило, до начала анализа мы располагаем приближенными сведениями о химической формуле, расстояния между ковалентно связанными атомами также известны заранее с достаточной точностью. Наконец, используя принцип плотной упаковки, мы в состоянии отбросить все взаимные размещения молекул, не согласующиеся с этим правилом. Таким образом, составив достаточно сложную программу действия, мы можем вести достаточно уверенный поиск правильной структуры. Используя математический метод, так называемый «метод оврагов», разработанный в СССР И. М. Гельфандом, удалось решить весьма сложные структурные задачи.

Однако пока процедура решения структурной задачи строится иначе. Работа начинается с «угадывания» знаков структурных амплитуд. Первоначальное определение знаков удается произвести, если есть хотя бы грубая модель структуры. Эту грубую модель получают с помощью вычисления

рядов Фурье, коэффициентами которых являются измеряемые на опыте интенсивности дифракционных лучей. Речь идет о так называемых рядах Патерсона, или рядах межатомных векторов. Эта трехмерная функция может быть представлена следующей формулой:

$$A(u, v, w) = \sum F_{hkl}^2 \cos 2\pi (hu + kv + lw) \qquad (2)$$

Сумма вычисляется обычно для миллиона точек в ячейке делением каждого из ребер ячейки на сто частей и состоит из 1—3 тысяч слагаемых. Совершенно ясно, что такой объем вычислений можно сделать только с помощью электронных вычислителей. В этом случае задача решается быстро, и, как показал Патерсон, ряды такого типа большей частью дают возможность построить грубую модель структуры благодаря их следующему замечательному свойству. Максимумы трехмерной функции Патерсона дают координаты межатомных векторов, существующих в реальной структуре, причем высоты максимумов пропорциональны произведению атомных номеров атомов. Благодаря этому свойству межатомные векторы, соединяющие тяжелые атомы, резко выделяются в ряду Патерсона.

Структуры, содержащие тяжелые атомы, особенно удобны для исследования. Дело в том, что при расчете знаков структурных амплитуд по формуле (1) в первом приближении можно пренебречь вкладом в сумму со стороны легких атомов. Если так, то процедура определения структуры складывается следующим образом. Первый шаг: из ряда Патерсона находят координаты тяжелых атомов; второй шаг: по формуле (1) находят знаки всех структурных амплитуд; третий шаг: строят ряд электронной плотности:

$$\rho(x, y, z) = \sum F_{hkl} \cos 2\pi (hx + ky + lz)$$

Последняя формула весьма похожа на формулу (2), но между ними имеется существенное различие. Множителями при косинусах являются не квадраты измеренных структурных амплитуд, а сами амплитуды. Их подставляют в эту формулу со знаками, найденными из координат тяжелых атомов.

Подсчет примерно в миллионе точек позволяет построить карту электронной плотности в любом сечении элементарной ячейки. В качестве примера на рис. 49 приведено такое сечение для кристаллов нафталина и антрацена. Проведенные линии — это линии равной плотности. Вершины электронных гор интерпретируются как центры атомов.

Если полученный результат противоречив, то прибегают к серии последовательных уточнений, а именно еще раз вычисляют знаки структурных амплитуд теперь уже для новой модели, которая выявлена первой картой электронной плотности. Возникает вторая, лучшая картина структуры. Обычно третье уточнение является окончательным. Все расчеты выполняются на электронных вычислителях.

Как видим, полный структурный анализ довольно сложен. Поэтому постановка такого исследования оправдана далеко не во всех случаях.

Дело в том, что проведенные до сего времени физические исследования (главным образом, рентгеноструктурные) позволяют уверенно строить априорно модели органических молекул. В основе этой конструкторской работы лежит тот факт, что грубо каждый атом может быть охарактеризован двумя «радиусами», значение которых не зависит от того, в какую

молекулу входит атом. Расстояния между валентно связанными атомами значительно меньше расстояний между атомами, принадлежащими разным молекулам.

Половина расстояния, соединяющего два одинаковых атома ковалентной связью, называется *атомным радиусом*. Половина отрезка, соединяющего два одинаковых ближайших атома двух соседних молекул, называется *межмолекулярным* (или ван-дер-ваальсовым) *радиусом*. В табл. 37 приведены эти величины. (Чтобы получить длину связи, нужно сложить соответствующие атомные радиусы. Например, длина C—C равна 1,542Å, C=C—1,33Å, C=O — 1,215Å.)

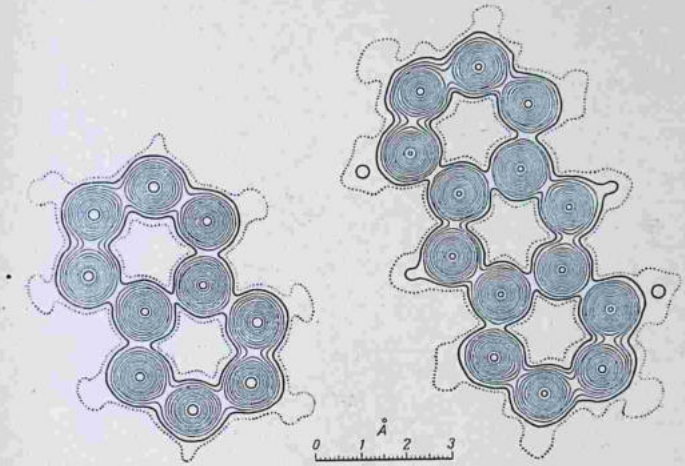


Рис. 49. Карта электронной плотности нафталина (слева) и антрацена (справа).

Методы рентгеноструктурного анализа позволяют фиксировать центры атомов. Если из этих центров соответствующими межмолекулярными радиусами провести сферы, то внешняя поверхность пересекающихся сфер определит форму и объем молекулы. Упаковка таких «оформленных» молекул подчиняется основному правилу органической кристаллохимии.

Практически, чтобы собрать модель любой молекулы, нужно иметь набор выполненных в определенном масштабе (например, 1 Å = 1 *см*) шаров со срезами. Число срезов на каждом шаре равно числу атомов, валентно связанных с данным атомом. Плоскости срезов перпендикулярны направлению валентностей, а расстояния от этих плоскостей до центра шара равны соответствующему атомному радиусу; радиусы шаров равны межмолекулярным радиусам. На рис. 50 показаны некоторые модели молекул.

Рентгеноструктурные исследования органических веществ явились прямым подтверждением основных правил стереохимии. Одни из первых результатов получены для кристаллических структур алмаза и графита.

Таблица 37. **Атомные и межмолекулярные радиусы элементов**

Элемент	Атомный радиус Å	Межмолекулярный радиус Å	Элемент	Атомный радиус Å	Межмолекулярный радиус Å
H	0,30	1,17	F	0,64	1,35
B—	0,88	1,76	P—	1,10	1,9
B=	0,76	»	P=	1,00	»
B≡	0,68	»	P≡	0,93	»
C—	0,771	1,8 (1,72 *)	S—	1,04	1,85
C=	0,665	»	S=	0,94	»
C≡	0,602		Cl	0,99	1,80
N—	0,70	1,57	As—	1,21	2,0
N=	0,60	»	Se—	1,17	2,00
N≡	0,55	»	Br	1,14	1,95
O—	0,66	1,38	I	1,33	2,10
O=	0,55				

* В крупных ароматических молекулах.

В структуре алмаза (рис. 51) расстояние между ближайшими атомами углерода 1,54 Å. Если исходить из идеи о тетраэдричности связей четырехвалентного углерода, то оказывается, что все атомы углерода в кристалле

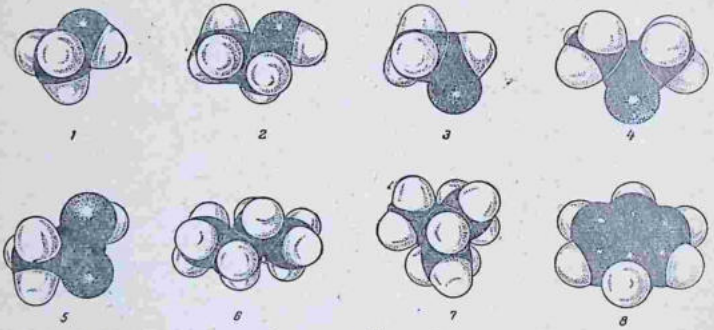


Рис. 50. Модели молекул Стюарта — Бриглеба:

1 — метиловый спирт; *2* — этиловый спирт; *3* — уксусный альдегид; *4* — ацетон; *5* — уксусная кислота; *6* — бутан; *7* — изобутан; *8* — бензол.

алмаза связаны ковалентно, т. е. весь кристалл — это одна громадная молекула. Чтобы механически раздробить кусочек алмаза, необходимо преодолеть силы химических связей, чем и объясняется необыкновенная твердость алмаза.

В структуре графита атомы углерода расположены на плоскостях в вершинах правильных шестиугольников (рис. 52) со стороной, равной 1,41 Å. Расстояние между соседними плоскостями равно 3,35 Å, т. е.

лишь слегка меньше суммы межмолекулярных радиусов углерод — углерод. Следовательно, в графите молекулой является каждая плоскость, составленная из углеродных ароматических шестиугольников. Слабая связь между плоскостями является причиной совершенной спайности, чешуйчатости, графита перпендикулярно этой связи.

При исследовании структуры симметричных органических молекул эти результаты были строго подтверждены: все молекулы типа CR_4 имеют тетраэдрические валентные углы, а бензол и его гексапроизводные — углы, равные 120°, и плоскую структуру. Отклонения валентных углов от этих «нормальных» значений были найдены и тщательно изучены. Они возникают при несимметричном замещении как результат так называемых пространственных взаимодействий (такое название получили взаимодействия между валентно несвязанными атомами одной и той же молекулы).

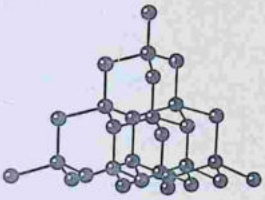


Рис. 51. Кристаллическая решетка алмаза.

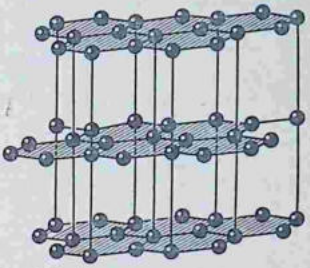


Рис. 52. Кристаллическая решетка графита.

Оказалось, что если в какой-либо молекуле расстояния между атомами значительно меньше суммы межмолекулярных радиусов, то между этими атомами возникает пространственное взаимодействие, которое приводит к искажению нормальных валентных углов или к затруднению свободного вращения около связей. Напряжения, существующие в циклических системах, частично объясняются подходом несвязанных атомов на расстояния, которые меньше суммы межмолекулярных радиусов.

В связи со сказанным очевидно, что к рентгеноструктурному исследованию стоит прибегать в следующих случаях: прежде всего тогда, когда имеются неясности в строении химического соединения; когда неясна стереохимия молекулы; когда ставится цель уточнения межатомных расстояний, поскольку атомные радиусы, приведенные выше, являются средними значениями.

Последняя задача представляет сравнительно небольшой интерес, так как межатомные расстояния — это лишь очень грубая характеристика химических особенностей связи, а точность их определения сравнительно невелика. Скажем, расстояние между ароматическим атомом углерода и присоединенным к нему атомом хлора в пределах точности измерения совпадает с расстояниями от алифатического атома углерода до хлора. В то же время ряд свойств этих связей (например, дипольный момент, частоты валентных колебаний) для приведенных двух случаев резко различны.

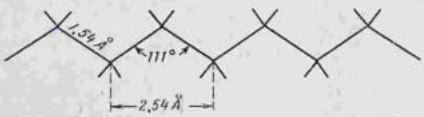
В противоположность этому в определении пространственного расположения атомов дифракционные методы не имеют конкурентов. Рентгеновские методы стоят здесь на первом месте, но достаточно велика и роль *нейтронографии*. Дело в том, что атом водорода очень слабо рассеивает рентгеновские лучи. Установление его координат рентгеновским методом является задачей, осуществимой лишь с большим трудом. При этом результаты такого определения очень грубы. Нейтронография органических веществ имеет большое значение именно потому, что помогает восполнить этот пробел — с ее помощью можно точно локализовать атомы водорода в кристалле.

Что же касается *электронографии*, то этот метод обладает преимуществами лишь при исследовании вещества в газообразном состоянии. Однако дифракция от газа несет несравненно меньшую информацию о структуре, чем дифракция от кристалла. Структура простых молекул в основном уже известна; в более сложных случаях применение электронографии нецелесообразно. Электронография полезна при определении расстояний между тяжелым атомом и атомами органогенами. Поэтому она сохраняет свое значение для исследования металлоорганических соединений.

Экспериментальные и теоретические методы рентгеноструктурного анализа доведены за последние годы до высокого совершенства. Практически нет ограничения в сложности молекулы для определения пространственного расположения ее атомов (достаточно упомянуть витамин B_{12} и белок — миоглобин). Вопрос лишь во вложенном труде и в возможности располагать хотя бы маленьким монокристаллом исследуемого вещества.

Значение рентгеноструктурного анализа в органической химии не ограничивается возможностью определения структуры молекулы. Для многих проблем оказывается существенным взаимное расположение молекул (упаковка) в кристалле. В качестве примера остановимся на результатах изучения кристаллов, построенных из длинноцепочечных молекул.

Для парафинов, жирных кислот и других длинноцепочечных соединений характерным является плоский зигзаг, образованный CH_2-группами. Из-за тетраэдрического угла между направлениями валентных связей при длине C—C-связи 1,54 Å атомы углерода повторяются вдоль прямой, являющейся осью зигзага, через 2,54 Å:



Идеальный тетраэдрический угол 109° 28′ увеличен в этой молекуле примерно на 2° из-за отталкивания валентно несвязанных атомов углерода.

Рентгеноструктурными исследованиями показано, что при увеличении молекулы на $n CH_2$-групп один из периодов идентичности возрастает на $n \cdot 2{,}54$ Å, тогда как два других размера элементарной ячейки практически не изменяются. Следовательно, длинные оси молекул располагаются в кристалле параллельно.

В сечении, перпендикулярном большому периоду элементарной ячейки, упаковка определяется размещением боковых групп. В парафинах две соседние молекулы сдвинуты друг по отношению к другу вдоль длинной

оси так, чтобы атомы водорода CH_2-группы одной молекулы попали во «впадину» между двумя CH_2-группами соседней молекулы, т. е. на $^1/_2$ от 2,54 Å.

В жирных кислотах карбоксильные группы двух соседних молекул повернуты друг к другу и образуют прочные водородные связи, а метильные группы соприкасаются с метильными же группами двух других молекул, здесь связь слабая. Понятно, почему жиры, как и графит, являются хорошими смазками.

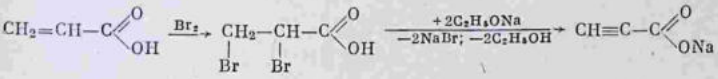
С наибольшим успехом рентгеноструктурный анализ может быть применен к веществам, образующим одиночные кристаллы. Однако изучение полимеров также приводит к интересным результатам. Ряд важных свойств высокополимерных соединений, в которых длинноцепочечные молекулы расположены с высокой степенью упорядоченности, стал ясным лишь после привлечения рентгенограмм.

Природа каучука, целлюлозы, синтетических полимеров, белковых молекул не могла бы быть выяснена без применения рентгеноструктурного анализа.

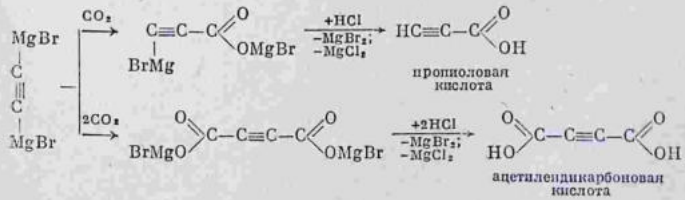
Дальнейшее о физических методах исследования органических веществ см. на стр. 589.

КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ РЯДА АЦЕТИЛЕНА

Кроме обычных способов получения кислот ацетиленового ряда из соответствующих этиленовых кислот, например



кислоты ряда ацетилена с соседним положением карбоксила и ацетиленового углерода можно получать из соединений Иоцича:



Из пропина таким же путем получают тетроловую кислоту $CH_3—C{\equiv}C—COOH$.

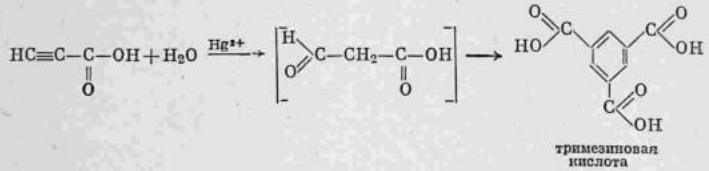
Физические свойства и наименования кислот ацетиленового ряда приведены в табл. 38.

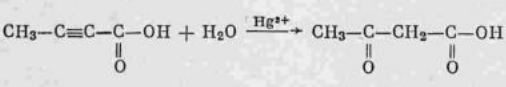
Таблица 58. **Кислоты ацетиленового ряда**

Формула	Название	Температура плавления °С	Температура кипения °С
$HC{\equiv}C{-}COOH$	Пропиоловая, или пропаргиловая *	9	144 (разл.)
$CH_3{-}C{\equiv}C{-}COOH$	Тетроловая, или метилпропиоловая	76,5	203
$C_2H_5{-}C{\equiv}C{-}COOH$	Этилпропиоловая	50	—
$C_3H_7{-}C{\equiv}C{-}COOH$	Пропилпропиоловая	27	127 (при 24 *мм рт. ст.*)
$HOOC{-}C{\equiv}C{-}COOH$	Ацетилендикарбоновая	179	—

* Плотность кислоты (d_{15}^{15}) 1,139.

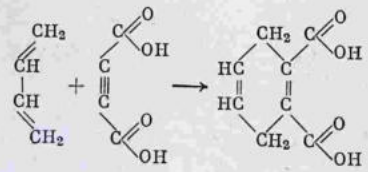
Ацетиленовые кислоты обладают повышенной сравнительно с предельными кислотностью. Они присоединяют два или четыре атома водорода (над Fe, Pd или Ni); две молекулы галоида, галоидоводорода; при действии катализатора — иона ртути — молекулу воды:





Естественно, ацетиленовый водород пропиоловой кислоты способен замещаться на Ag, Cu (I).

Ацетилендикарбоновая кислота, подобно малеиновой кислоте и ее ангидриду, — диенофил (см. стр. 293):



ГЕТЕРОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Так называются вещества, содержащие две или более разных функциональных групп. Число таких комбинаций, очевидно, необозримо. Мы рассмотрим только главнейшие, начав с аминоспиртов и комбинаций карбоксила с другими группами (OH, C=O, NO_2, NH_2) и перейдя затем к комбинациям карбонила с другими группами (главным образом, с OH). Именно к этим типам относятся многие важные природные соединения.

Изучая комбинации функциональных групп, мы будем обращать внимание на возникающие в таких комбинациях новые свойства, не возвращаясь к уже знакомому нам поведению отдельно взятых функциональных групп. Чем ближе расположены друг к другу функциональные группы, тем резче проявляется их взаимодействие и тем в большей степени выявляются новые свойства комбинации. Иллюстрировать эти отношения можно на примере комбинации гидроксила и карбонила, сомкнутых друг с другом непосредственно в карбоксил — совершенно новую функцию, резко отличную от гидроксила и карбонила, взятых в отдельности.

АМИНОСПИРТЫ

При действии формальдегида на вторичные амины в некоторых случаях можно изолировать их «метилольные» производные:

$$CH_2O + HNR_2 \longrightarrow HO{-}CH_2{-}NR_2 \xrightarrow{HNR_2} R_2N{-}CH_2{-}NR_2 + H_2O$$

(однако при избытке амина они превращаются в метилен-бис-амины).

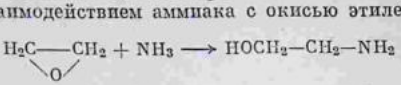
Гидроксил метилольных производных аминов очень легко отщепляется в виде воды с достаточно подвижным водородом второго реагента. Это происходит, например, при реакции Манниха, протекающей по типу:

$$R'H + CH_2O + HNR_2 \longrightarrow R'H + [HOCH_2NR_2] \longrightarrow R'{-}CH_2{-}NR_2 + H_2O$$

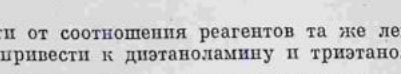
где R'H — алифатическое соединение с подвижным водородом или ароматическое соединение.

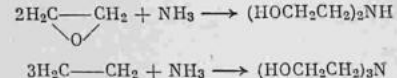
По существу метилольные соединения не относятся к аминоспиртам, так как являются функциональными производными формальдегида и их реакции своеобразны.

Простейший истинный аминоспирт — этаноламин (коламин) может быть получен взаимодействием аммиака с окисью этилена:

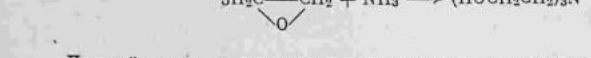


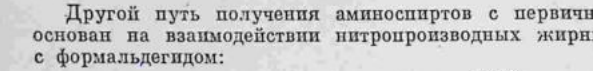
В зависимости от соотношения реагентов та же легко протекающая реакция может привести к диэтаноламину и триэтаноламину:





Другой путь получения аминоспиртов с первичной аминогруппой основан на взаимодействии нитропроизводных жирных углеводородов с формальдегидом:





Свойства некоторых аминоспиртов приведены в табл. 39.

Таблица 39. **Аминоспирты**

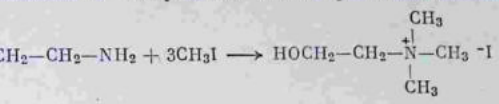
Формула	Название	Температура плавления °С	Температура кипения °С	Плотность d_4^{20}	K_b (при 25° С)
$HOCH_2—CH_2—NH_2$	Этаноламин, или коламин	10,5	172,2	1,0180	$3{,}63 \cdot 10^{-10}$
$HOCH_2—CH_2—N(CH_3)_2$	2-Диметиламиноэтанол	—	135	0,8866	—
$[HOCH_2—CH_2—\overset{+}{N}(CH_3)_3]OH^-$	Холин, или гидроокись β-оксиэтилтриметиламмония	Вязкая некристаллизующаяся жидкость	—	—	$8{,}77 \cdot 10^{-6}$
$(HOCH_2—CH_2)_2NH$	Диэтаноламин	28	268	1,0966	$1{,}32 \cdot 10^{-6}$
$(HOCH_2—CH_2)_3N$	Триэтаноламин	21,2	279 (при 50 *мм рт. ст.*)	1,1242	$1{,}70 \cdot 10^{-8}$

Наибольшее применение находит триэтаноламин — как поглотитель CO_2 и других кислых газов при газоочистке (например, при очистке водорода). Триэтаноламин, поглотивший CO_2, отдает его при нагревании и так регенерируется. Он применяется также как безвредный мягчитель в текстильной промышленности, в мыльных пастах и т. д.

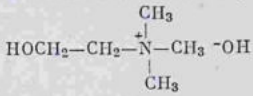
При замене гидроксилов на хлор (действие HCl или PCl_3) триэтаноламин превращается в *три-β-хлор-триэтаноламин* $(ClCH_2CH_2)_3N$ — аналог иприта $(ClCH_2CH_2)_2S$ по строению и ядовитому действию.

Группировка $(ClCH_2CH_2)_2N$— входит в молекулу сарколизина и других канцеролитических средств.

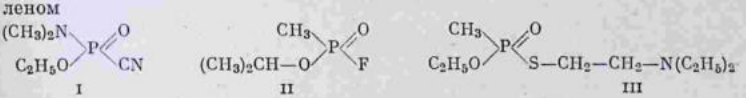
При метилировании этаноламина через стадии монометиламиноэтанола и диметиламиноэтанола получается этаноltриметиламмониевая соль:



Действием на эту соль влажной окиси серебра синтезируют *холин*



вещество, играющее важную роль в регулировании обмена веществ в животном организме и приравниваемое к витаминам. Его уксуснокислый эфир — холинацетат, называемый обычно *ацетилхолином*, служит медиатором (посредствующим веществом) в работе нервов — выделяется окончанием нерва, передающего раздражение от одной нервной клетки к другой и в конце концов двигательным мускулам. Ацетилхолин обладает исключительно сильным физиологическим действием. Будучи введен в организм, он вызывает сокращение мышц, судороги, сильную перистальтику кишечника и, в противоположность самому холину, резкое понижение кровяного давления. Ацетилхолин, выделенный нервом и сыгравший свою роль медиатора, тут же гидролизуется под действием энзима холинэстеразы в холин, обладающий сравнительно слабым (и во многом противоположным) физиологическим эффектом. Дезактивирование холинэстеразы равносильно по эффекту введению в организм ацетилхолина. Такое дезактивирование осуществляется «нервными ядами», подобными табуну I, зарину II и еще более ядовитому веществу III, открытому шведским ученым Таммеленом

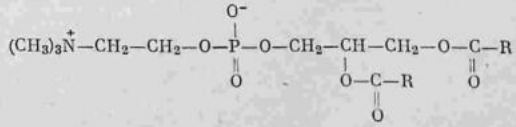


I II III

или инсектицидами (у насекомых), такими, как тиофос, меркаптофос, М-81 и др. (ч. II, «Элементоорганические соединения»).

Дегидратация холина приводит к ядовитому *нейрину* — гидроокиси винилтриметиламмония $CH_2{=}CH{-}\overset{+}{N}(CH_3)_3\ OH^-$.

В виде своего фосфорнокислого эфира холин входит в состав веществ класса липидов, а именно фосфатидов — *лецитинов* (стр. 331). Лецитины построены как смешанные глицериды жирных кислот и фосфата холина, т. е. одной из их возможных формул является формула типа



Известны и *кефалины*, построенные по этому же типу на основе моноэтаноламина. Лецитины во многих случаях сопровождают жиры и в пище являются одним из источников необходимой для жизни фосфорной кислоты.

ОКСИКИСЛОТЫ

Оксикислотами называются карбоновые кислоты, имеющие вторую функцию — гидроксил.

Первым и особняком стоящим членом ряда оксикислот является оксимуравьиная кислота, иначе говоря, угольная кислота $HO-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH$.

УГОЛЬНАЯ КИСЛОТА И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫЕ

В отличие от других оксикислот, гидроксил которых, более удаленный от карбоксила, имеет спиртовый характер, гидроксилы угольной кислоты сомкнуты с карбонильной группой и не различаются между собой: оба они карбоксильные гидроксилы. Поэтому угольная кислота, формально относящаяся к оксикислотам, на деле ближе (хотя и значительно отличается от них) к двухосновным карбоновым кислотам. В сущности, она занимает совсем особое место и по свойствам и потому, что не имеет гомологов, так как любое замещение в ней ведет к образованию функционального производного. Мы рассмотрим поэтому угольную кислоту отдельно от других оксикислот.

Угольная кислота существует лишь в слабых водных растворах (растворы углекислого газа в воде), причем в этих растворах равновесие

$$CO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3$$

сильно сдвинуто влево, что и создает впечатление о слабости угольной кислоты. Измеренную концентрацию водородных ионов относят ко всей концентрации двуокиси углерода, в то время как в действительности лишь малая часть CO_2 гидратирована в H_2CO_3.

Функциональные производные угольной кислоты

Формулы, названия и физические свойства ряда производных угольной кислоты приведены в табл. 40.

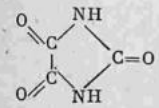
Соли угольной кислоты здесь рассматриваться не будут, так как их изучают в курсе общей химии.

Хлорангидрид угольной кислоты — *фосген* $COCl_2$ получается соединением окиси углерода с хлором (на свету или при действии катализатора — угля) и является промышленным продуктом. Он очень ядовит и в первую мировую войну применялся как боевое отравляющее вещество. Фосген кипит при 8,3° С, хорошо растворяется в углеводородах, водой медленно гидролизуется:

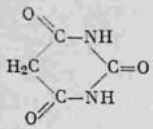
$$COCl_2 + H_2O \longrightarrow CO_2 + 2HCl$$

Щелочи гидролизуют его быстро.

Таблица 40. **Производные угольной кислоты**

Формула	Название	Температура плавления °С	Температура кипения °С	Плотность d_4^{20}
HO—C(=O)—OH	Угольная кислота	—56,6 (при 5,2 *атм*)	—78,5 (возг.)	1,56 (при —79° С, твердая) 1,101 (при —37° С, жидкая)
Cl—C(=O)—Cl	Фосген, или хлористый карбонил	—118	+8,3	1,392 (d_4^{19})
Cl—C(=O)—OCH_3	Метилхлоркарбонат, или метилхлорформиат	—	71,4	1,236 (при 15° С)
Cl—C(=O)—OC_2H_5	Этилхлоркарбонат, или этилхлорформиат	—80,6	94	1,138
CH_3O—C(=O)—OCH_3	Диметилкарбонат	+0,5	91	1,0694
C_2H_5O—C(=O)—OC_2H_5	Диэтилкарбонат	—43	126,8	0,9751
$C(OCH_3)_4$	Тетраметилортокарбонат	—	—	—
$C(OC_2H_5)_4$	Тетраэтилортокарбонат	—	159	0,9197 (d_4^{18})
NH_2—C(=O)—OCH_3	Метилкарбамат	+52	177	1,136 (d_4^{50})
NH_2—C(=O)—OC_2H_5	Этилкарбамат, или уретан	50	180	0,9862 (d_4^{21})
NH_2—C(=O)—NH_2	Карбамид, или мочевина	132,7	Разл.	1,335
Cl—C(=O)—NH_2	Карбамоил хлористый	—50	61—62	—
NH_2—C(=O)—$NHCH_3$	Метилмочевина	+101	Разл.	1,204
NH_2—C(=NH)—NH_2	Гуанидин	50	—	—
	Оксалилмочевина, или парабановая кислота	243 (разл.)	—	—

Продолжение табл. 40

Формула	Название	Температура плавления °С	Температура кипения °С	Плотность d_4^{20}
	Малонилмочевина, или барбитуровая кислота	245 (разл.)	260 (разл.)	—
Cl—C≡N	Хлористый циан	—6	13,8	1,186
HO—C≡N	Циановая кислота	—	Разл.	1,140 (d_4^0, жидк.)
C_2H_5O—C≡N	Этиловый эфир циановой кислоты	—	162 (разл.)	0,890
NH_2—C≡N	Цианамид	+44	140 (разл.)	1,0729 (при 48° С)

Со спиртами фосген образует эфиры хлоругольной (хлормуравьиной) кислоты, не существующей в свободном состоянии:

$$Cl{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}Cl + CH_3OH \longrightarrow Cl{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}OCH_3 + HCl$$

При более энергичном взаимодействии с избытком спирта реагирует и второй атом хлора, и образуется полный эфир угольной кислоты:

$$Cl{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}OCH_3 + CH_3OH \longrightarrow CH_3{-}O{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}O{-}CH_3 + HCl$$

Оба эфира могут быть полностью прохлорированы; первый из них называется *дифосген*, второй *трифосген*:

$$Cl{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}OCH_3 + 3Cl_2 \longrightarrow Cl{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}O{-}CCl_3 + 3HCl$$

$$CH_3O{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}OCH_3 + 6Cl_2 \longrightarrow CCl_3O{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}OCCl_3 + 6HCl$$

По запаху и ядовитым свойствам они похожи на фосген и при пиролизе превращаются в последний:

$$Cl{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}OCCl_3 \longrightarrow 2COCl_2 \qquad CCl_3O{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}OCCl_3 \longrightarrow 3COCl_2$$

Такое превращение происходит и при многих реакциях. Например, со спиртами, аммиаком или аминами эти вещества реагируют так, как если бы это был фосген.

Полные эфиры угольной кислоты можно также получить алкилированием галоидными алкилами серебряной соли угольной кислоты. Они гидролизуются в кислой и щелочной среде, как все сложные эфиры карбо-

новых кислот. Кислые эфиры угольной кислоты не существуют, но известны их соли, получаемые взаимодействием CO_2 с алкоголятами натрия

$$CO_2 + RONa \longrightarrow R{-}O{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}ONa$$

которые при подкислении тотчас распадаются:

$$R{-}O{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}ONa + HCl \longrightarrow ROH + CO_2 + NaCl$$

Существуют циклические эфиры угольной кислоты, например эфир, образующийся при взаимодействии фосгена с этиленгликолем:

$$\begin{matrix}CH_2OH\\|\\CH_2OH\end{matrix} + \begin{matrix}Cl\\\diagdown\\C{=}O\\\diagup\\Cl\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}CH_2{-}O\\|\\CH_2{-}O\end{matrix}\!\!\diagup\!\!\diagdown C{=}O + 2HCl$$

Ортоугольные эфиры получают действием CCl_4 (или, лучше, хлорпикрина CCl_3NO_2) на алкоголяты натрия:

$$CCl_3NO_2 + 4NaOR \longrightarrow C(OR)_4 + 3NaCl + NaNO_2$$

Гидролиз (в кислой среде) ортоугольных эфиров, как и всех ортоэфиров (стр. 174), идет в две стадии. Сначала образуется средний эфир

$$C(OR)_4 + H_2O \xrightarrow{H^+} (RO)_2C{=}O + 2ROH$$

который затем также гидролизуется.

С гриньяровым реактивом ортоугольные эфиры образуют ортоэфиры соответствующих кислот:

$$RMgCl + C(OC_2H_5)_4 \longrightarrow RC(OC_2H_5)_3 + C_2H_5OMgCl$$

Сернистые производные угольной кислоты

Сероуглерод CS_2 — аналог угольного ангидрида. Это жидкость, кипящая при 46° С, плотность ее $d_4^{20} = 1{,}262$. Технический сероуглерод отвратительно пахнет и по запаху напоминает редьку. Запах чистого сероуглерода несколько похож на запах хлороформа. Сероуглерод крайне огнеопасен и вспыхивает на воздухе уже от прикосновения нагретой стеклянной палочкой. Его получают прямым взаимодействием угля и серы при высокой температуре. Основная масса сероуглерода употребляется в производстве вискозного волокна из целлюлозы (стр. 481). Из него получают также четыреххлористый углерод:

$$CS_2 + 3Cl_2 \longrightarrow CCl_4 + S_2Cl_2$$

С Na_2S сероуглерод образует тритиокарбонат натрия Na_2CS_3 — аналог соды. Со щелочью дает соль *дитиоугольной кислоты*

$$CS_2 + 2NaOH \longrightarrow \begin{matrix}NaO\\\diagdown\\C{=}S\\\diagup\\NaS\end{matrix} + H_2O$$

а с алкоголятами металлов — *соли ксантогеновых кислот*:

$$CS_2 + NaOC_2H_5 \longrightarrow \begin{matrix} C_2H_5O \\ NaS \end{matrix}\!\!>\!C{=}S$$

Сами ксантогеновые кислоты $\begin{matrix} RO \\ HS \end{matrix}\!\!>\!C{=}S$ неустойчивы и, образуясь при подкислении их солей, тотчас разлагаются с образованием исходного спирта и сероуглерода.

Алкилированием солей ксантогеновой кислоты получают полные эфиры дитиоугольной кислоты:

$$\begin{matrix} C_2H_5O \\ NaS \end{matrix}\!\!>\!C{=}S + CH_3I \longrightarrow \begin{matrix} C_2H_5O \\ CH_3S \end{matrix}\!\!>\!C{=}S + NaI$$

При нагревании эти эфиры гладко разлагаются с образованием олефина и отщеплением меркаптана и сероокиси углерода:

$$\begin{matrix} C_2H_5O \\ CH_3S \end{matrix}\!\!>\!C{=}S \longrightarrow CH_2{=}CH_2 + COS + CH_3SH$$

Отщепление меркаптана и сероокиси углерода происходит в *цис*-положении, что можно констатировать в случае их отщепления от алициклических систем. Это не частый случай *цис*-элиминации.

Такой путь образования олефина носит название *реакции Чугаева* и ценен при исследовании спиртов сложной структуры, которые дают по этой реакции олефин без изомеризации. Изомеризация часто наступает при применении кислоты или кислотного катализатора дегидратации. Для получения простейших олефинов реакция эта, конечно, не имеет значения.

Азотистые производные угольной кислоты

Полный амид угольной кислоты — *карбамид*, или *мочевина*, давно известен как вещество, посредством которого организм человека освобождается от избытка азота. Мочевина открыта в моче Руэллем (1773 г.), где ее содержание составляет около 2%. В настоящее время мочевину в огромных масштабах синтезируют из смеси двуокиси углерода и аммиака нагреванием под давлением:

$$CO_2 + 2NH_3 \longrightarrow NH_2{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}NH_2 + H_2O$$

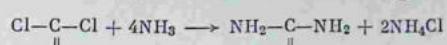
Это самый экономичный способ синтеза мочевины. Раньше ее получали гидролизом цианамида кальция, который в свою очередь получается из карбида кальция нагреванием до высокой температуры в токе азота:

$$CaC_2 + N_2 \longrightarrow CaN{-}C{\equiv}N + C$$

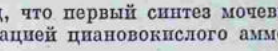
$$CaN{-}C{\equiv}N + 2H_2O \longrightarrow H_2N{-}C{\equiv}N + Ca(OH)_2$$

$$H_2N{-}C{\equiv}N \xrightarrow{H_2O} H_2N{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}NH_2$$

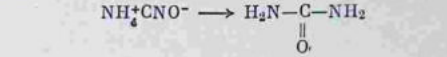
О строении мочевины дает понятие синтез ее из фосгена:



Напомним, наконец, что первый синтез мочевины осуществлен Велером (1828 г.) изомеризацией цианокислого аммония путем нагревания его водного раствора:

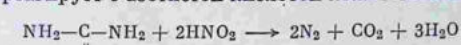


Мочевина реагирует с азотистой кислотой количественно по уравнению

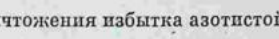


и применяется для уничтожения избытка азотистой кислоты в реакционной среде.

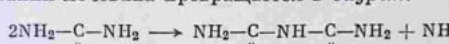
При нагревании мочевина превращается в *биурет*:



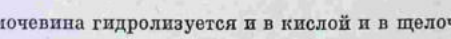
Как амид мочевина гидролизуется и в кислой и в щелочной среде:



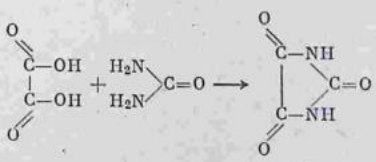
Она алкилируется, образуя алкилмочевину:



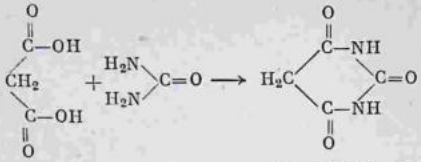
и ацилируется, образуя так называемые *уреиды*:



Циклические уреиды образуются из двухосновных кислот:



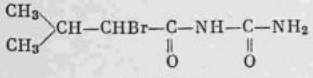
оксалилмочевина (парабановая кислота)



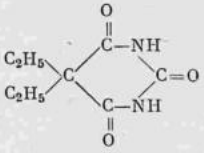
малонилмочевина
(барбитуровая кислота)

Они являются гетероциклами и применяются в синтезе, например, пуринов (см. кн. 2, «Гетероциклические соединения»).

Уреид α-бромизовалериановой кислоты под названием *бромурал* применяется как снотворное. Такое же действие имеет веронал — диэтилбарбитуровая кислота.

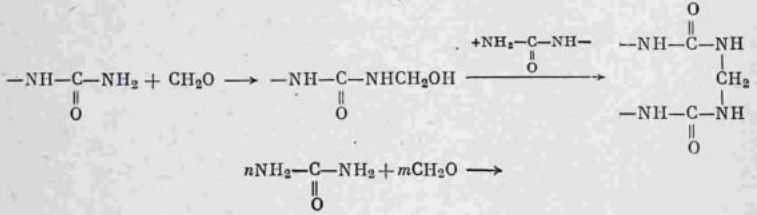


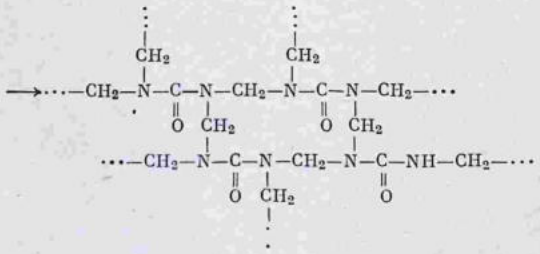
бромурал



веронал

Мочевина находит широкое применение. С формалином мочевина образует мочевино-формальдегидные смолы — основу пластмасс (аминопластов) и клеев. Молекулы мочевины сшиваются метиленовыми мостами в макромолекулы, причем промежуточно образуются метилольные группировки, способные далее превращаться в метиленовые мосты:

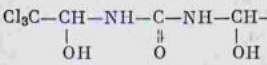




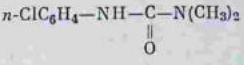
Мочевину применяют для подкормки жвачных животных, так как бактериальная флора их желудка способна за счет азота мочевины создавать белки, которые и усваиваются животным.

Благодаря легкому гидролизу мочевина находит применение и как удобрение — источник аммиака в почве.

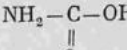
Некоторые производные мочевины служат гербицидами. В качестве примеров можно привести продукты конденсации хлораля с мочевиной — дихлоральмочевину и монурон (N-4-хлорфенил-N′,N′-диметилмочевину) и др.

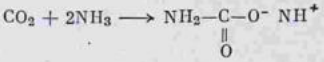


дихлоральмочевина

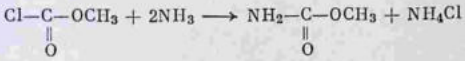


монурон

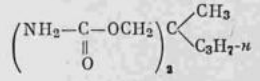
Неполный амид угольной кислоты  — *карбаминовая кислота* не существует в свободном виде. Ее аммониевая соль образуется соединением CO_2 и NH_3 при комнатной температуре и атмосферном давлении:



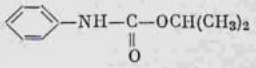
Эфиры карбаминовой кислоты называются *уретанами* и могут быть получены действием аммиака на сложные эфиры хлоругольной кислоты:



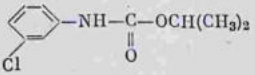
Некоторые уретаны применяются как транквиллизирующие лекарства, например мепробамат



Уретаны, производные анилина (кн. 2), применяются как гербициды избирательного действия для «прополки» свеклы, капусты, хлопка. Таковы «ИФК» и «хлор-ИФК»:



«ИФК»

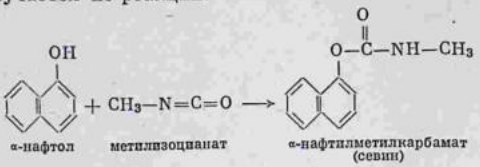


«хлор-ИФК»

Метилуретан, продукт этерификации метилкарбаминовой кислотой α-нафтола, носит техническое название *севин* и применяется как

эффективный инсектицид, сравнительно быстро гидролизующийся и потому менее опасный, чем хлорорганические инсектициды.

Севин получается по реакции:



Замещенные при азоте уретаны можно синтезировать из хлоругольного эфира и амина. Например, с метиламином получается *метилуретан*

$$Cl{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}OCH_3 + 2NH_2CH_3 \longrightarrow CH_3{-}NH{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}OCH_3 + CH_3\overset{+}{N}H_3\ Cl^-$$

который служит обычно исходным веществом в синтезе диазометана:

$$CH_3{-}\underset{\underset{H}{|}}{N}{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}OCH_3 + HNO_2 \longrightarrow \underset{\underset{O=N}{|}}{CH_3{-}N}{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}OCH_3 + H_2O$$

нитрозометилуретан

$$CH_3{-}\underset{\underset{O=N}{|}}{N}{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}OCH_3 + 2NaOH \longrightarrow CH_3{-}NH{-}NO + Na_2CO_3 + CH_3OH$$

$$CH_3{-}N{=}N{-}OH \xrightarrow{-H_2O} CH_2{=}\overset{+}{N}{=}\overset{-}{N}$$

диазометан

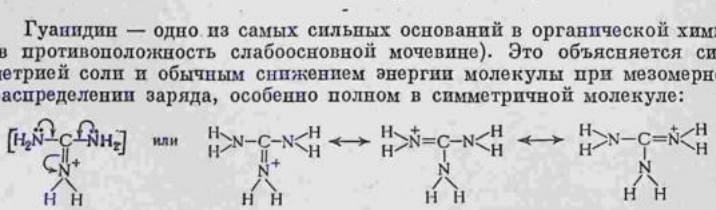
Гуанидин $NH_2{-}\underset{\underset{NH}{\|}}{C}{-}NH_2$ получают из ортоугольного эфира действием аммиака:

$$C(OC_2H_5)_4 + 3NH_3 \longrightarrow NH_2{-}\underset{\underset{NH}{\|}}{C}{-}NH_2 + 4C_2H_5OH$$

Его можно приготовить также из цианамида и хлористого аммония (в виде соли):

$$H_2N{-}C{\equiv}N + NH_4Cl \longrightarrow \left[\begin{matrix} NH_2{-}\underset{\underset{NH_2^+}{\|}}{C}{-}NH_2 \end{matrix}\right] Cl^-$$

Гуанидин — одно из самых сильных оснований в органической химии (в противоположность слабоосновной мочевине). Это объясняется симметрией соли и обычным снижением энергии молекулы при мезомерном распределении заряда, особенно полном в симметричной молекуле:



Гуанидин связывает даже слабые кислоты, такие, как угольную.

Семикарбазид $NH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH-NH_2$, важный реактив на альдегиды и кетоны (стр. 140), можно рассматривать как гидразид карбаминовой кислоты.

Его получают, нагревая гидразин с мочевиной или с уретанами

$$NH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH_2 + NH_2-NH_2 \longrightarrow NH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH-NH_2 + ROH$$

или действуя солью гидразина на циановокислый калий:

$$H-O-C\equiv N + NH_2-NH_2 \longrightarrow NH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH-NH_2$$

Тиомочевина $NH_2-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-NH_2$ получается нагреванием роданистого аммония

$$NH_4^+[S-C\equiv N]^- \longrightarrow NH_2-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-NH_2$$

Тиомочевина таутомерна и реагирует также в форме изотиомочевины:

$$NH_2-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-NH_2 \rightleftarrows NH=\underset{\underset{SH}{|}}{C}-NH_2$$

Так, с иодистым метилом она дает S-метильное производное

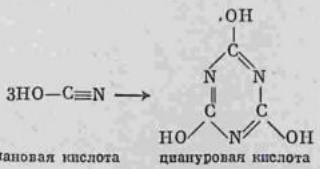
$$NH=\underset{\underset{SCH_3}{|}}{C}-NH_2$$

Подобным же образом тиомочевина алкилируется даже простыми эфирами (Р. Х. Фрейдлина). Сульфокислоты образуют с тиомочевиной характерные *изотиурониевые соли*, служащие для их идентификации.

Тиомочевина применяется для синтеза тиазольных гетероциклов (см. кн. 2).

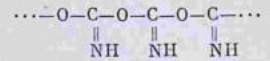
Нитрилы угольной кислоты и ее функциональных производных

Нитрил угольной кислоты — нестойкая *циановая кислота* $HO-C\equiv N$, быстро полимеризуется выше 150° С в *цианурovую кислоту*:



циановая кислота циануровая кислота

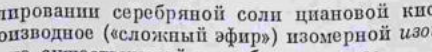
При нагревании до еще более высокой температуры циануровая кислота деполимеризуется и образует в охлажденном приемнике жидкую циановую кислоту, уже при 0° С довольно быстро полимеризующуюся в линейный полимер *циамелид*:



Соли циановой кислоты получают окислением солей синильной кислоты, например:

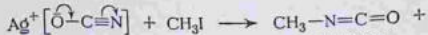
$$KCN + PbO_2 \longrightarrow KOCN + PbO$$

При алкилировании серебряной соли циановой кислоты получается алкильное производное («сложный эфир») изомерной *изоциановой кислоты* H—N=C=O, не существующей в свободном виде:

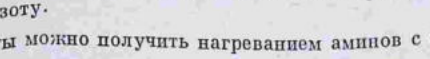


т. е. алкилирование аниона циановой кислоты происходит не по кислороду, а по азоту.

Изоцианаты можно получить нагреванием аминов с фосгеном:



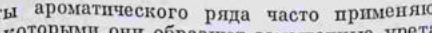
Изоцианаты ароматического ряда часто применяются как реактив на спирты, с которыми они образуют замещенные уретаны:



Реакция этого типа (с гидроксильным производным нафталина) была приведена на стр. 374.

Ароматические уретаны — твердые вещества с характерными температурами плавления.

С водой изоцианаты гидролизуются и дают амины:



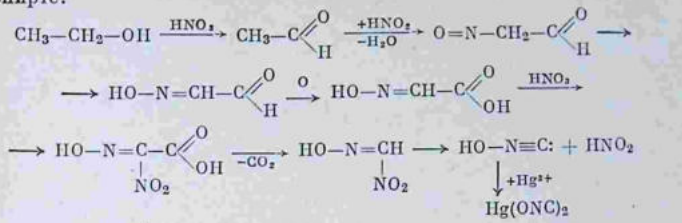
Именно этой реакцией впервые были получены амины (Вюрц).

С аминами изоцианаты дают замещенные мочевины:



Имеется третий изомер циановой кислоты, известный только в виде *гремучая кислота*. Она относится к циановой кислоте как изонитрилу. Гремучая кислота имеет строение H—O—N≡C. Углерод находится в таком же валентном состоянии, как в изонитрилах Углерода. Наиболее известна ее ртутная соль — *гремучая ртуть*,

получаемая действием азотной кислоты на металлическую ртуть в этиловом спирте:



Гремучая ртуть и сейчас иногда применяется как инициирующее взрывчатое вещество, хотя почти вытеснена азидами более дешевых металлов.

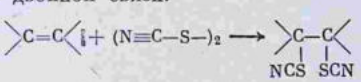
Роданистоводородная кислота H—S—C≡N сравнительно устойчива. Это нитрил монотиоугольной кислоты. Соли ее получают присоединением серы к солям синильной кислоты:

$$KCN + S \longrightarrow K^+ {}^-S{-}C{\equiv}N$$

При осторожном действии галоидов на роданиды можно получить свободный родан, вернее, *диродан* (Зедербек)

$$2KSCN + Br_2 \longrightarrow N{\equiv}C{-}S{-}S{-}C{\equiv}N + 2KBr$$

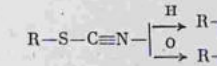
псевдогалоид, имеющий многие черты сходства с галоидами. Так, родан присоединяется по двойной связи:



Сложные эфиры роданистоводородной кислоты получаются алкилированием ее солей:

$$KSCN + RI \longrightarrow R{-}S{-}C{\equiv}N + KI$$

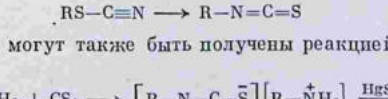
Эфиры роданистоводородной кислоты при восстановлении образуют меркаптаны, а при окислении — сульфокислоты, чем доказывается их строение:



При нагревании они изомеризуются в *изотиоцианаты*, аналогичные по строению изоцианатам:

$$RS{-}C{\equiv}N \longrightarrow R{-}N{=}C{=}S$$

Изотиоцианаты могут также быть получены реакцией, доказывающей их строение:



Изотиоцианаты называют *горчичными маслами*, так как один из них, аллиловое горчичное масло (пахучее и острое начало горчицы), является продуктом гидролиза содержащегося в семенах горчицы глюкозида (стр. 442) синигрина. Синтетически аллиловое горчичное масло можно получить следующим путем:

$$CH_2{=}CH{-}CH_2Cl + KSCN \longrightarrow CH_2{=}CH{-}CH_2{-}S{-}C{\equiv}N + KCl$$

$$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}N{=}C{=}S \quad (\text{нагревание})$$

ОКСИКИСЛОТЫ — ГОМОЛОГИ ГЛИКОЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

Эти оксикислоты, содержащие гидроксил не в функциональной группе, как угольная кислота, а в углеводородной цепи, являются уже настоящими спирто-кислотами. Их названия производятся от названий карбоновых кислот с приставкой окси, которой предшествует цифра, обозначающая номер углеродного атома — носителя гидроксила (в женевских названиях) или греческая буква, имеющая то же назначение (α — первый от карбоксила углеродный атом, β — второй и т. д.). Физические свойства и названия ряда монокарбоновых монооксикислот, монокарбоновых полиоксикислот и поликарбоновых моно- и полиоксикислот приведены в табл. 41. Многие оксикислоты давно известны (Шееле, последняя четверть XVIII столетия) как природные продукты, тривиальные названия которых указывают на их происхождение: молочная, яблочная, винная, лимонная и т. д. Среди оксикислот так распространено и важно явление стереоизомерии, что до систематического рассмотрения их синтеза и свойств необходимо рассмотреть вопросы стереохимии.

СТЕРЕОХИМИЯ. ОПТИЧЕСКАЯ ИЗОМЕРИЯ. I

Мы уже встретились с изомерией структурно идентичных соединений на примере геометрической изомерии (стр. 263, 336) соединений с двойной связью типа



транс-



цис-

Геометрическая изомерия — частный случай стереоизомерии. Другим видом стереоизомерии является так называемая *оптическая стереоизомерия*, впервые обнаруженная Пастером (1848 г.) на примере стереоизомерных винных кислот и объясненная Вант-Гоффом и Ле-Белем (1871 г.).

Факты таковы, что вещества, имеющие предельный углеродный атом, связанный с четырьмя разными замещающими группами (такой атом называется асимметрическим), существуют в двух структурно одинаковых стереоизомерных формах. Эти стереоизомеры одинаковы по всем своим физическим и химическим свойствам и различаются лишь в двух отношениях.

1. Они кристаллизуются в кристаллических формах, не имеющих плоскости симметрии [illegible] осящихся друг к другу, как предмет к своему

Таблица 41. **Оксикислоты**

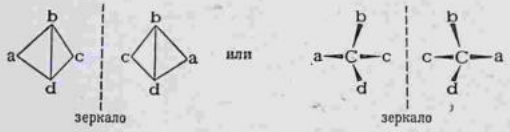
Формула	Название	Температура плавления °С	Температура кипения °С	Константа диссоциации в воде при 25° С		$[\alpha]_D^{20}$ в воде градусы
				K_{a_1}	K_{a_2}	
$HO-CH_2-COOH$	Гликолевая	63 (α) 79 (β)	Разл.	$1{,}48\cdot10^{-4}$	—	
$CH_3-CH(OH)-COOH$	*DL*-Молочная	18	122*	$1{,}39\cdot10^{-4}$		
	D-Молочная	26	Разл.	$8{,}40\cdot10^{-4}$ (при 100° С)	—	−2,26
	L-Молочная	—	»	—	—	+1,69
$CH_2(OH)-CH_2-COOH$	Гидракриловая, или β-оксипропионовая	—	»	—	—	
$HOOC-CH(OH)-COOH$	Тартроновая, или оксималоновая	158 (разл.)	110—120 (разл., возг.)	$5\cdot10^{-3}$	—	—
$HOOC-CH_2-CH(OH)-COOH$	*DL*-Яблочная, или оксиянтарная	130—131	150 (разл.)	$3{,}9\cdot10^{-4}$	$9\cdot10^{-6}$	—
	D-Яблочная	98—99	—	—	—	+2,3
	L-Яблочная	100	(140 разл.)	—	—	−2,3
$HOOC-CH(OH)-CH(OH)-COOH$	Виноградная (рацемическая винная безводная)	204—206	—	$1{,}04\cdot10^{-3}$	$4{,}55\cdot10^{-5}$	
	D-Винная	170	Разл.	$1{,}1\cdot10^{-3}$	$6{,}9\cdot10^{-5}$	+12
	L-Винная	—	—	—	—	−12
	Мезовинная (безводная)	140	—	$6{,}0\cdot10^{-4}$	$1{,}53\cdot10^{-5}$	
$HOOC-CH_2-C(OH)(COOH)-CH_2-COOH$	Лимонная (безводная)	153	Разл.	$8{,}4\cdot10^{-4}$ (при 18° С)	$1{,}8\cdot10^{-5}$ (при 18° С) $4{,}0\cdot10^{-6}$ (3Н)	
$CH_2(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-COOH$	*D*-Глюконовая	—	125—126	—	—	−6,7 → +12
	D-Манноновая	—	—	—	—	
	D-Галактоновая	95—100	140—141	—	—	−11,2 → −57,6
$HOOC-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-COOH$	*D*-Сахарная, или глюкаровая	125—126 (разл.)	—	$1{,}0\cdot10^{-5}$	—	+6,8 → +20,6
	Слизевая, или галактаровая	213—214	—	—	—	

* При 15 *мм рт. ст.* разл.

зеркальному изображению. Именно это свойство и дало Пастеру возможность открыть явление оптической изомерии: при кристаллизации виноградной кислоты он визуально обнаружил наличие двух типов кристаллов и, разделив их с помощью пинцета, выделил чистые стереоизомерные винные кислоты.

2. Оба стереоизомера по-разному относятся к поляризованному свету. В луче света колебания электрического и магнитного векторов происходят, как известно, в плоскостях, взаимно перпендикулярных и перпендикулярных также к направлению луча. В поляризованном луче света колебания электрического и магнитного векторов совершаются для каждого в фиксированной плоскости, а не в хаотически меняющихся взаимно перпендикулярных плоскостях. При прохождении луча поляризованного света через «оптически активную» среду плоскость поляризации света поворачивается (вокруг оси луча) на угол, пропорциональный длине слоя оптически активного вещества. В кристалле оптическая активность может зависеть от асимметрии его строения (таковы, например, левовращающие и правовращающие модификации кварца SiO_2). В жидкой и газообразной фазах единственной причиной вращения плоскости поляризации света может быть асимметрия молекулы. Стереоизомеры *антиподы* вращают плоскость поляризации на один и тот же угол в разные стороны (влево и вправо) при равных условиях — одинаковой концентрации раствора, в одинаковом растворителе, при одинаковой длине волны и длине пути луча. Углы вращения плоскости поляризации измеряются посредством поляриметра (стр. 622).

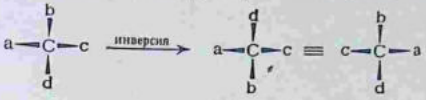
Причина оптической стереоизомерии связана с расположением четырех разных замещающих групп, связанных с углеродом в первом валентном состоянии, т. е. с предельным углеродом, по вершинам тетраэдра (расположение атомов в пространстве, ведущее к наличию стереоизомерии, называется *конфигурацией*). Такая геометрическая фигура не имеет плоскости симметрии (плоскости, режущей предмет на две зеркально подобные половинки). Отражение в зеркале всякого предмета, не имеющего плоскости симметрии, не тождественно предмету, а представляет собой его зеркальный *антипод* (*энантиомер*). Так, отражение человеческой фигуры в зеркале не тождественно оригиналу, это отражение — левша. Левая сторона человека в отражении предстает как правая, и наоборот. Таким же образом и отражение асимметричной молекулы имеет иное, антиподное расположение замещающих групп вокруг асимметрического углерода *:



Однако в каждой из энантиомерных молекул замещающие группы находятся друг по отношению к другу на одинаковом расстоянии, и влияние их друг на друга поэтому одинаково. Отсюда тождество физико-хими-

* В таких перспективных изображениях молекулы толстый конец линии валентности поднимается над плоскостью рисунка, а тонкий — направлен за эту плоскость.

ческих свойств. Легко видеть, особенно на модели *, что перемена местами любых двух заместителей у асимметрического углеродного атома ведет к инверсии — образованию антиподной (энантиомерной) конфигурации:

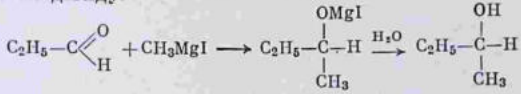


Мы уже встречались с веществами, содержащими асимметрический углеродный атом. Это были, например, нормальный вторичный бутиловый спирт (бутанол-2) и «активный» амиловый спирт брожения (2-метилбутанол-1):



Во всех подобных случаях возможно двоякое расположение заместителей вокруг асимметрического углерода: «левая» и «правая» конфигурации. Амиловый спирт брожения указанной выше структуры, например, оптически активен и вращает плоскость поляризации влево. Его удельное вращение $[\alpha]_D^{20} = -5{,}90°$.

При синтезах, в которых возникает (первый) асимметрический углеродный атом в молекуле, равна вероятность образования левой и правой конфигураций, и получается равное количество молекул обеих конфигураций. Такая смесь, естественно, не вращает плоскости поляризации, она «оптически неактивна». Например, асимметрия атома углерода, прежде бывшего карбонильным, возникает в акте присоединения гриньярова реактива к альдегиду:



Поскольку метил присоединяется к плоскому (углерод во втором валентном состоянии) фрагменту молекулы C—C—H, то когда он присоединяется
‖
O
сверху от плоскости рисунка, получается одна конфигурация, а когда снизу — другая, причем оба варианта равновероятны.

Эквимолекулярная смесь двух антиподов всегда способна образовать (в определенном температурном интервале) кристаллы, в которых, строго чередуясь, упакованы молекулы левой и правой конфигураций. Такие кристаллы по свойствам отличаются от кристаллов одной левой или одной правой конфигураций. Эти кристаллы называются *рацематом* или *рацемическим соединением*. Очевидно, что они не представляют самостоятельной конфигурации. Однако поскольку при упаковке в кристалл только левых или только правых молекул расстояния между любой парой групп в соседних молекулах будут одни, а при упаковке левых и правых вместе расстояния между теми же группами неизбежно будут иными, то и силы,

* Такую модель можно сделать из шариков мятого черного хлеба и спичек.

зеркальному изображению. Именно это свойство и дало Пастеру возможность открыть явление оптической изомерии: при кристаллизации виноградной кислоты он визуально обнаружил наличие двух типов кристаллов и, разделив их с помощью пинцета, выделил чистые стереоизомерные винные кислоты.

2. Оба стереоизомера по-разному относятся к поляризованному свету. В луче света колебания электрического и магнитного векторов происходят, как известно, в плоскостях, взаимно перпендикулярных и перпендикулярных также к направлению луча. В поляризованном луче света колебания электрического и магнитного векторов совершаются для каждого в фиксированной плоскости, а не в хаотически меняющихся взаимно перпендикулярных плоскостях. При прохождении луча поляризованного света через «оптически активную» среду плоскость поляризации света поворачивается (вокруг оси луча) на угол, пропорциональный длине слоя оптически активного вещества. В кристалле оптическая активность может зависеть от асимметрии его строения (таковы, например, левовращающие и правовращающие модификации кварца SiO_2). В жидкой и газообразной фазах единственной причиной вращения плоскости поляризации света может быть асимметрия молекулы. Стереоизомеры *антиподы* вращают плоскость поляризации на один и тот же угол в разные стороны (влево и вправо) при равных условиях — одинаковой концентрации раствора, в одинаковом растворителе, при одинаковой длине волны и длине пути луча. Углы вращения плоскости поляризации измеряются посредством поляриметра (стр. 622).

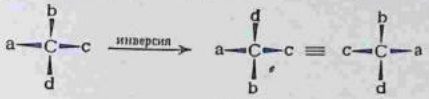
Причина оптической стереоизомерии связана с расположением четырех разных замещающих групп, связанных с углеродом в первом валентном состоянии, т. е. с предельным углеродом, по вершинам тетраэдра (расположение атомов в пространстве, ведущее к наличию стереоизомерии, называется *конфигурацией*). Такая геометрическая фигура не имеет плоскости симметрии (плоскости, режущей предмет на две зеркально подобные половинки). Отражение в зеркале всякого предмета, не имеющего плоскости симметрии, не тождественно предмету, а представляет собой его зеркальный *антипод* (*энантиомер*). Так, отражение человеческой фигуры в зеркале не тождественно оригиналу, это отражение — левша. Левая сторона человека в отражении предстает как правая, и наоборот. Таким же образом и отражение асимметричной молекулы имеет иное, антиподное расположение замещающих групп вокруг асимметрического углерода *:



Однако в каждой из энантиомерных молекул замещающие группы находятся друг по отношению к другу на одинаковом расстоянии, и влияние их друг на друга поэтому одинаково. Отсюда тождество физико-хими-

* В таких перспективных изображениях молекулы толстый конец линии валентности поднимается над плоскостью рисунка, а тонкий — направлен за эту плоскость.

ческих свойств. Легко видеть, особенно на модели *, что перемена местами любых двух заместителей у асимметрического углеродного атома ведет к инверсии — образованию антиподной (энантиомерной) конфигурации:



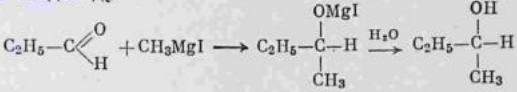
Мы уже встречались с веществами, содержащими асимметрический углеродный атом. Это были, например, нормальный вторичный бутиловый спирт (бутанол-2) и «активный» амиловый спирт брожения (2-метилбутанол-1):



бутанол-2 2-метилбутанол-1

Во всех подобных случаях возможно двоякое расположение заместителей вокруг асимметрического углерода: «левая» и «правая» конфигурации. Амиловый спирт брожения указанной выше структуры, например, оптически активен и вращает плоскость поляризации влево. Его удельное вращение $[\alpha]_D^{20} = -5{,}90°$.

При синтезах, в которых возникает (первый) асимметрический углеродный атом в молекуле, равна вероятность образования левой и правой конфигураций, и получается равное количество молекул обеих конфигураций. Такая смесь, естественно, не вращает плоскости поляризации, она «оптически неактивна». Например, асимметрия атома углерода, прежде бывшего карбонильным, возникает в акте присоединения гриньярова реактива к альдегиду:



Поскольку метил присоединяется к плоскому (углерод во втором валентном состоянии) фрагменту молекулы C—C—H, то когда он присоединяется
‖
O
сверху от плоскости рисунка, получается одна конфигурация, а когда снизу — другая, причем оба варианта равновероятны.

Эквимолекулярная смесь двух антиподов всегда способна образовать (в определенном температурном интервале) кристаллы, в которых, строго чередуясь, упакованы молекулы левой и правой конфигураций. Такие кристаллы по свойствам отличаются от кристаллов одной левой или одной правой конфигураций. Эти кристаллы называются *рацематом* или *рацемическим соединением*. Очевидно, что они не представляют самостоятельной конфигурации. Однако поскольку при упаковке в кристалл только левых или только правых молекул расстояния между любой парой групп в соседних молекулах будут одни, а при упаковке левых и правых вместе расстояния между теми же группами неизбежно будут иными, то и силы,

* Такую модель можно сделать из шариков мятого черного хлеба и спичек.

связывающие молекулы в кристалле, будут разными для рацемата, с одной стороны, и для левой или правой конфигурации — с другой. Поэтому рацемат плавится при иной температуре (выше или ниже), чем левая и правая формы, его растворимость иная, его кристаллы отличаются большей симметрией (например, наличием плоскости симметрии) и т. д.

Типичные диаграммы температур плавления для рацематов, левых (—)- и правых (+)-форм и их смесей приведены на рис. 53.

Вне температурных пределов существования рацемата из растворов выкристаллизовываются порознь кристаллы левой и правой формы (опыт Пастера с разделением кристаллов пинцетом).

Устойчивость конфигураций для разных соединений очень различна, но в общем конфигурация не менее устойчива, чем структура.

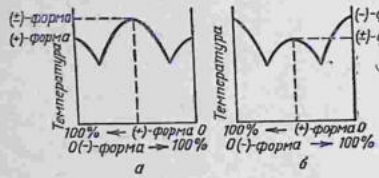
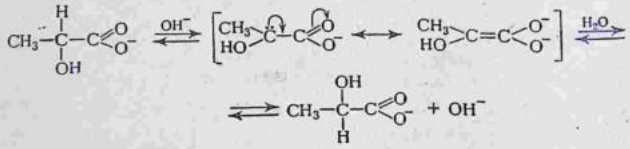


Рис. 53. Диаграммы температур плавления рацематов:

а — кривая с максимумом температуры плавления; б — кривая с минимумом температуры плавления.

Процесс превращения одного энантиомера в другой называется *рацемизацией*, поскольку в условиях превращения, например, левовращающего энантиомера в правовращающий, конечно, и последний превращается опять в левовращающую форму и по достижении рацемической смеси наступает равновесие. Легче рацемизуются соединения, имеющие асимметрический атом углерода в α-положении к карбонилу, карбоксилу и вообще к электрофильному заместителю, при условии что асимметрический углерод несет атом водорода. Объясняется это протонизацией водорода. Поэтому, в частности, α-оксикислоты рацемизуются относительно легко при кипячении со щелочами:

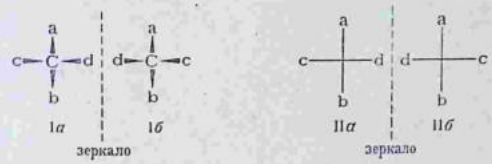


Какие же конфигурации вращают плоскость поляризации вправо и какие влево? На этот вопрос нельзя дать общего ответа уже потому, что некоторые вещества меняют знак вращения при перемене растворителя, а иногда даже при изменении концентрации раствора.

Для каждой данной пары антиподов совершенно законен вопрос об их *абсолютной конфигурации*, однако химическими методами можно установить лишь *относительную конфигурацию*, т. е. установить серию веществ одной конфигурации путем химического превращения одних веществ этой серии в другие. При этом нельзя затрагивать химические связи с асимметрическим углеродом, так как это часто связано с изменением конфигурации в энантиомерную (см. вальденовское обращение, стр. 394). Однако достаточно установить абсолютную конфигурацию для любого

вещества серии, как для всех этих веществ станут известны их абсолютные конфигурации. Такие опорные определения абсолютных конфигураций сделаны путем рентгеноструктурного анализа кристаллов, так что абсолютные конфигурации многих стереомерных веществ теперь известны. До того как это стало возможным, довольствовались условно (наугад) принятой конфигурацией одного из таких опорных веществ — глицеринового альдегида. Догадка оказалась верной.

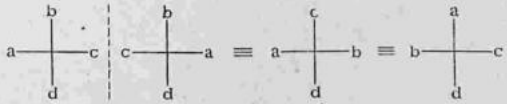
Фишеровские проекции. Для того чтобы выяснить отношения между относительной и абсолютной конфигурацией, необходимо сначала ознакомиться с изображением на плоскости (в двух измерениях) стереохимических формул, которые имеют пространственный смысл (три измерения). Приводим два способа изображения. Слева (формула I*а* и I*б*) — это, по существу, перспективный рисунок, который мало применим для случаев с многими асимметрическими атомами, справа — проекционные формулы Фишера (II*а* и II*б*):



Обе пары формул соответствуют друг другу. В формулах I*а* и I*б* знаки связей, направленные острием к углероду, изображают связи, торчащие сверху плоскости чертежа, а направленные острием к заместителю — под плоскостью. В фишеровской проекции пространственная модель молекулы располагается над плоскостью проекции, и так, что по вертикали проекции располагаются заместители, связанные нисходящими валентными связями, а по горизонтали — восходящими, как это и показывает соответствие изображений I*а*—II*а* и I*б*—II*б*. Чтобы показать, что дело идет о проекционной формуле, символ углерода C в местоположении асимметрического углерода обычно опускают (это правило не всегда соблюдается), подразумевая его на пересечении горизонтальной и вертикальной линий.

При пользовании фишеровскими моделями требуется знать некоторые правила обращения с ними.

1. Фишеровские модели нельзя выводить из плоскости. Поворот на 180° с выводом из плоскости проекции Фишера приводит к проекции антипода:

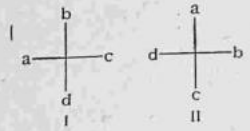


2. Фишеровские формулы можно поворачивать в плоскости только на 180°.

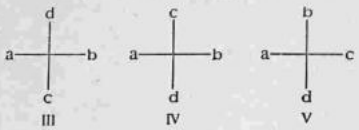
3. В фишеровских моделях можно поменять местами по часовой стрелке или против часовой стрелки три заместителя у одного и того же углеродного симметрического атома.

4. Перемена местами в фишеровской формуле двух любых заместителей (и значит, любое нечетное число таких перемен), как и в реальной молекуле, приводит к формуле антипода. Четное же число таких перемещений не меняет значения формулы. Это правило одинаково для пространственных моделей и проекционных формул.

Недоумение может вызвать лишь правило 2. Поэтому поясним его: повернем исходную проекцию на 90°, что запрещено правилом 2, и из проекции I получим проекцию II:



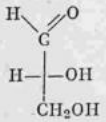
Теперь поменяем местами в новой проекции II заместители a и d (проекция III); произведем затем новую перестановку d и c (проекция IV) и, наконец, поменяем местами c и b (проекция V):



Таким образом, путем нечетного (трехкратного) числа парных перемещений мы вернулись к исходной конфигурации. Между тем, если бы конфигурация II была идентична с I, мы должны были бы прийти к энантиомерной конфигурации (правило 4). Следовательно, проекция II есть проекция энантиомерная (антиподная I) и поворот на 90° меняет конфигурацию. Естественно, что поворот на 180° (в плоскости чертежа) оставляет конфигурацию ненарушенной.

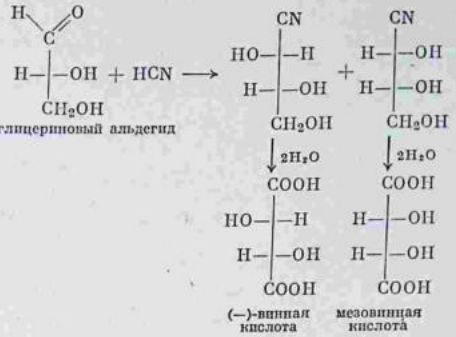
относительная и абсолютная конфигурации

Возвращаемся к вопросу об относительной и абсолютной конфигурации. Гораздо более важным является первый вопрос. По предложению М. А. Розанова и Воля стандартом для установления относительной конфигурации выбран глицериновый альдегид $CH_2OH—CHOH—CHO$. По предложению Фишера правовращающему (что обозначается знаком +) глицериновому альдегиду была приписана конфигурация

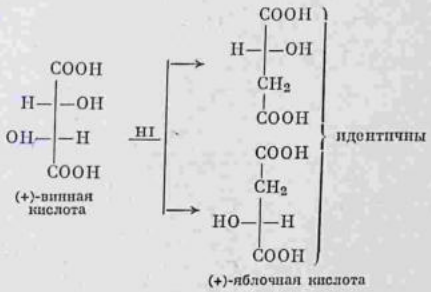


Важно было установить соотношение конфигурации этого вещества с другими опорными веществами: (+)- и (—)-яблочной кислотой $HOOC—CHOH—CH_2—COOH$ и (+)- и (—)-винной кислотой $HOOC—CHOH—CHOH—COOH$. Посредством цианогидринового синтеза (стр. 137) (+)-глицериновый альдегид превращается, как показывает

опыт, в смесь нитрилов (—)-винной кислоты и так называемой мезовинной кислоты, недеятельной вследствие симметрии молекулы, которая будет рассмотрена ниже. После гидролиза нитрилов и окисления CH_2OH-группы образуются и сами названные кислоты:



Тем самым устанавливаются относительные конфигурации (+)-глицеринового альдегида и (—)-винной кислоты *. Поскольку при восстановлении (+)-винной кислоты посредством HI образуется (+)-яблочная кислота, то этим путем устанавливается и относительная конфигурация этих кислот:



Необходимо заметить, что во всех этих превращениях не затрагиваются связи с асимметрическим атомом углерода (тем, о конфигурации которого мы судим).

Относительные конфигурации других соединений устанавливаются подобным образом применительно к одному из трех указанных опорных соединений.

Для рубидиевой соли обеих деятельных винных кислот удалось путем рентгеноструктурного исследования установить и абсолютную

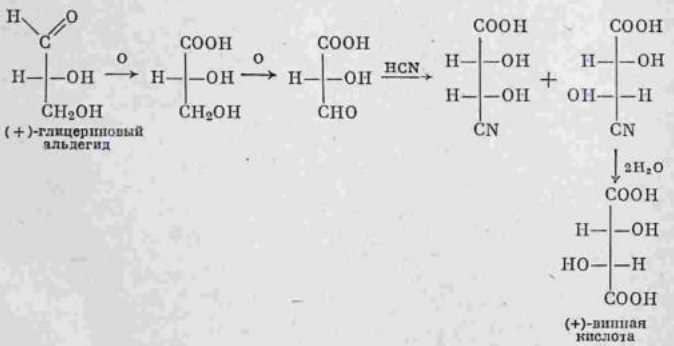
* Именно эта кислота содержится в виноградном соке и в «винном камне» — кислой калиевой соли, выпадающей в винных бочках.

конфигурацию и, следовательно, абсолютные конфигурации всех веществ, относительные конфигурации которых по отношению к винным кислотам были известны, в том числе и конфигурацию глицериновых альдегидов. Догадка Фишера (за которую, так же как и против нее, было 50 шансов из 100) оказалась правильной!

Знаки (+) и (—) обозначают, как сказано, направление вращения плоскости поляризации. В более старой литературе для этого употреблялись знаки *d* (*dexter*) — для правовращающих форм и *l* (*laevus*) — для левовращающих. Затем значение этих буквенных обозначений изменилось. Буквой *D* обозначают, независимо от знака вращения, ту же относительную конфигурацию, что у (+)-глицеринового альдегида, а буквой *L* — энантиомерную конфигурацию. Таким образом, буквы *D* и *L* — это «фамильные» признаки.

Если за родоначальное соединение принять (+)-*D*-глицериновый альдегид, то установленная выше серия превращений, связывающая его с (—)-винной и (—)-яблочной кислотами, должна была бы заставить придать этим соединениям знаки *D*. Такая условность была бы неудобной, так как по крайней мере для родоначальных соединений важно было бы сохранить единство обозначения и по знаку вращения, и по «фамильному» признаку. Это соответствовало бы и тому, что исторически уже привычно (+)-винную кислоту обозначать как *D*-винную и (+)-яблочную как *D*-яблочную. Между тем «фамильные связи» и соответствующие обозначения через *D* и *L* имеют большое значение (и устойчивость) в длинных сериях однотипных веществ, связанных друг с другом однотипными же переходами. С таким случаем мы познакомимся на примере сахаров и там увидим пользу обозначений *D* и *L* независимо от знака вращения.

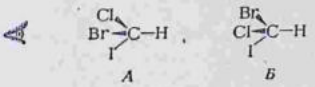
Известную условность этих обозначений можно продемонстрировать, установив, например, генетическую связь (+)-винной кислоты на этот раз не с (—)-, а с (+)-глицериновым альдегидом:



Таким образом, на этот раз (+)-винную кислоту надо обозначать как *D*-винную, а (+)-яблочную, за ее генетическую связь с (+)-винной, необходимо считать *D*-яблочной. Это последнее обозначение, соответствующее исторической традиции, и выбирается.

Указанная только что условность заставила в некоторых случаях для большей определенности применять знаки D и L с индексами, например D_G, D_R, D_S (то же и для L), где G обозначает глицериновый альдегид, R — молочную кислоту, S — оксиаминокислоту серин. Таким образом, знак L_S обозначает, что конфигурация та же, что у левовращающего серина (стр. 485).

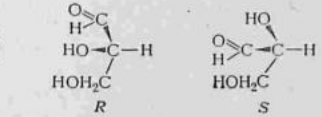
Итак, любые знаки D и L выражают лишь конфигурацию, относительную к тому или иному опорному соединению. Между тем, поскольку теперь можно всякую относительную конфигурацию довести до абсолютной, следует условиться о таком обозначении абсолютной конфигурации, которое было бы лишено некоторой неопределенности, свойственной обозначениям D и L, разъясненной выше. Такой способ обозначения введен в науку Каном, Инголдом и Прелогом. Вот его сущность: четыре атома, непосредственно связанных с асимметрическим, располагаются в порядке своих убывающих атомных номеров, например для CHClBrI в порядке $I > Br > Cl > H$, и молекула располагается так, чтобы в сторону, противоположную глазу наблюдателя, смотрел атом с наименьшим атомным номером, в данном примере H:



А *Б*

Остальные три заместителя могут быть расположены в молекуле так, что их атомные номера убывают по часовой стрелке (с точки зрения глаза наблюдателя), как в случае *А*; такая конфигурация обозначается буквой *R*. Если же атомные номера указанных заместителей убывают против часовой стрелки (*Б*), это конфигурация *S* (*sinister* — левый).

Если атомы, непосредственно связанные с асимметрическим углеродом, одинаковы (например, два, или три, или все четыре являются атомами углерода), то вопрос о «старшинстве» решается уже непосредственно связанными с ними атомами — «атомами второго слоя», именно суммой атомных номеров последних, причем для двоесвязных атомов «второго слоя» атомный номер удваивается. Так, карбонильный кислород считается за 16, а не за 8, как гидроксильный. Поясним это на примере глицеринового альдегида.

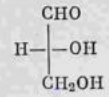


R *S*

Здесь «цена» групп второго слоя следующая: $CH_2OH = 8 + 1 + 1 = 10$, $CHO = 16 + 1 = 17$, а все заместители вокруг асимметрического атома идут, следовательно, в таком порядке убывающего старшинства: HO (8 по кислороду первого слоя) $>$ CHO (6 по первому слою, 17 по второму) $>$ CH_2OH (6 по первому слою, 10 по второму) $>$ H (1 по первому слою).

Таким образом, конфигурация глицеринового альдегида на левой формуле есть *R*-конфигурация, а энантиомерная (справа) представляет

собой *S*-конфигурацию. Легко видеть, что на фишеровской проекции *R*-конфигурация изобразится как

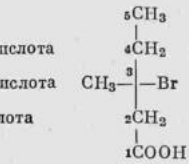


т. е. в данном опорном соединении обозначения *R* и *D* (и соответственно *S* и *L* у антипода) совпадают *.

Конечно, такое совпадение неслучайно, правила Кана — Инголда — Прелога именно так и выбраны, чтобы это совпадение на опорном соединении получилось. Совершенно ясно, что совпадение или несовпадение знаков *R* и *D* (и соответственно *S* и *L*) для всех других соединений — дело случая. Таким образом, символы *R* и *S*, приобретая смысл обозначения абсолютной конфигурации, утрачивают значение «фамильного» обозначения. Поскольку обычно «фамильный» признак важен, символы *D* и *L* сохраняют употребление.

А. П. Терентьев, В. М. Потапов, А. М. Цукерман и А. Н. Кост разработали иную систему обозначения абсолютной конфигурации, которая может быть связана с любой системой номенклатуры, например с женевской или тривиальной. По этой системе антиподные конфигурации обозначаются греческими буквами ρ и σ. Выписывают проекционную фишеровскую формулу, располагая вертикально главную цепь и используя обычный порядок нумерации атомов. Асимметрический атом углерода, таким образом, получает свой номер *n*. Если ** слева от него располагается заместитель X (а справа заместитель Y), то вещество обозначается как *n*ρ-X-[наименование вещества] или *n*σ-Y-[наименование вещества]. Оба наименования равноправны. Антиподы этих веществ соответственно *n*σ-X-[наименование вещества] и *n*ρ-Y-[наименование вещества]. Пример пояснит сказанное:

3-бром-3ρ-метилпентановая кислота
или
3σ-бром-3-метилпентановая кислота
или
3σ-бромвалериановая кислота



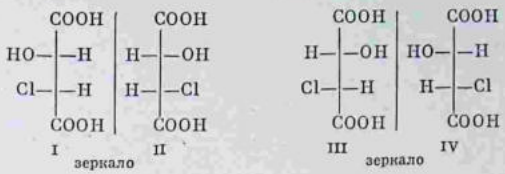
СОЕДИНЕНИЯ С ДВУМЯ АСИММЕТРИЧЕСКИМИ УГЛЕРОДНЫМИ АТОМАМИ. ДИАСТЕРЕОМЕРИЯ

До сих пор мы рассматривали стереохимию соединений с одним асимметрическим углеродным атомом. Исключение представляли винные кислоты, содержащие два таких атома, но мы не фиксировали внимания на этом обстоятельстве. Переходим к рассмотрению соединений с двумя и более асимметрическими углеродами. Легко прийти к выводу, что число стереоизомеров (не считая рацематов) при двух асимметрических углеродных атомах возрастает до четырех, а при *n* асимметрических атомах

* Надо помнить, что при проектировании молекулы по Фишеру верхний и нижний атомы, связанные с асимметрическим, должны быть повернуты за плоскость рисунка, а остальные два, проектируемые на горизонтальную линию, должны быть расположены над плоскостью рисунка.

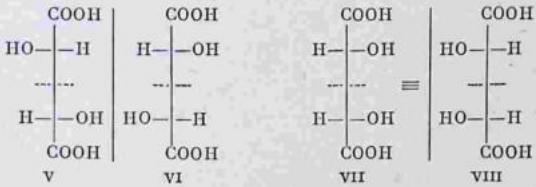
** Предполагается, что наблюдатель смотрит вдоль главной цепи от начала ее нумерации.

до 2^n. Возьмем в качестве примера веществ с двумя асимметрическими атомами хлоряблочные (оксихлоряитарные) кислоты и выпишем все возможные их конфигурации:



Все четыре вещества оптически деятельны, поскольку молекулы (и проекции) не имеют плоскости симметрии (в проекциях плоскость рисунка по понятной причине не считается плоскостью симметрии). Они попарно (I и II; III и IV) являются энантиомерами (антиподами), и к этим парам применимо все сказанное раньше. Новым является отношение I к III и I к IV или II к III и II к IV. Это новое заключается в том, что эти пары не являются антиподами, но они и не тождественны, а стереоизомерны друг к другу. Такие не энантиомерные (не зеркальные) стереоизомеры называются *диастереомерами*. В отличие от двух энантиомеров два диастереомера отнюдь не тождественны по свойствам, а имеют разные физико-химические характеристики. Это понятно, так как в диастереомерах замещающие группы не могут принять такое расположение, чтобы все заместители оказались в обоих соединениях на одинаковом расстоянии друг от друга. А раз расстояния разные, то и взаимное влияние будет разным, отсюда и разница в константах.

Важный частный случай — одинаковость заместителей вокруг обоих асимметрических углеродных атомов. Продемонстрируем это на классическом примере винных (диоксиянтарных) кислот:



При взгляде на формулы V—VIII видно, что V и VI — антиподы, а VII и VIII — идентичные конфигурации, так как при повороте проекции VIII на 180° в плоскости рисунка она превращается в проекцию VII. Таким образом, одна из четырех конфигураций ($2^2 = 4$) выпадает и остаются три: два антипода (—)-*L*-винная (V), (+)-*D*-винная (VI) и их диастереомер — мезовинная кислота. Конфигурация обоих асимметрических атомов в (—)-*L*-винной кислоте (V) одинаковы; то же в (+)-*D*-винной кислоте (VI). Действительно, если мы разрежем зеркалом (пунктир) проекции V и VI, то констатируем, что нижняя половина не является зеркальным изображением верхней. Значит, половинки идентичны, так как никакой третьей возможности нет. Можно выразиться так, что

(—)-*L*-винная кислота имеет лево-левую конфигурацию, а (+)-*D*-винная — право-правую. Иную картину представляет проекция VII. Зеркало, поставленное перпендикулярно к плоскости проекции углеродного скелета, режет ее на взаимные зеркальные изображения. Таким образом, это лево-правая конфигурация. Молекула симметрична (плоскость зеркала и есть плоскость симметрии), и ее зеркальное изображение (проекция VIII) тождественно с предметом. Поэтому мезовинная кислота (VIII) оптически недеятельна. Такие симметричные молекулы, имеющие асимметрические атомы, которые недеятельны благодаря «внутренней компенсации», называются по мезовинной кислоте — *мезо*-формами. Позднее при рассмотрении стереохимии сахаров мы увидим, что эти *мезо*-формы служат опорными при установлении конфигурации соединений с многими асимметрическими углеродами.

В табл. 42 приведены свойства винных кислот: двух антиподов — левой и правой, их рацемата — виноградной и мезовинной кислоты. Как видно, разница в свойствах диастереомеров настолько значительна, что они могут быть без труда разделены в случае нахождения их в смеси.

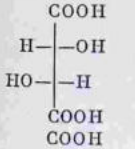
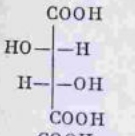
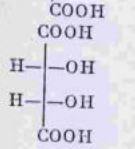
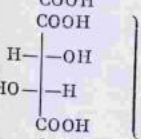
Рацемическая винная кислота (*виноградная кислота*) получается продолжительным нагреванием с водой *D*- или *L*-винной кислоты (рацемизация, стр. 382). При этом возникает и мезовинная кислота, а нагреванием со слабой щелочью можно любую из винных кислот превратить в мезовинную. В этом случае рацемизация затрагивает один из асимметрических углеродных атомов.

Разделение антиподов. Но как отделить друг от друга два антипода, которые всегда возникают при синтезе в равных количествах и которые идентичны по температурам кипения и плавления, растворимости и всем иным свойствам, служащим основой для разделения веществ? Мы уже говорили, что самый примитивный путь для этого впервые применил Пастер, отобравший пинцетом левые и правые кристаллы *D*- и *L*-винной кислот, выкристаллизовавшиеся порознь при температуре вне пределов существования рацемата.

Второй способ заключается в том, что во многих случаях микроорганизмы способны потреблять один из двух антиподов, оставляя другой нетронутым. Такими микроорганизмами являются, например, разные виды плесеней. Однако, во-первых, не всякое вещество «съедобно» для микроорганизмов, во-вторых, при таком способе один из энантиомеров пропадает.

Универсальный и обычно используемый способ разделения (часто называемого расщеплением) на антиподы состоит в том, что рацемат (или рацемическую смесь) вводят в реакцию с оптически активной формой (одной только левой или правой) какого-либо соединения, способного взаимодействовать с подлежащим разделению веществом. Такое оптически активное вспомогательное вещество берут обычно из природного источника. Для разделения рацематов аминов (или иных оснований) и спиртов может быть, например, применена природная (из винного камня) *D*-винная кислота. Амины образуют с ней соли, спирты — эфиры. Для разделения рацематов кислот используют обычно алкалоиды, такие, как хинин или стрихнин, добываемые из растений и находящиеся там в оптически активной форме. Рацемическая смесь образует при этом две диастереомерные формы производного с оптически активным реагентом. Если мы обозначим буквами Л и П антиподы разделяемого соединения, а буквой Л′

Таблица 42. Винные, виноградная и мезовинная кислоты

Формула	Название	Температура плавления °С	Температура кипения °С	Константа диссоциации в воде при 25° С		$[\alpha]_D^{20}$ в воде градусы
				K_{a_1}	K_{a_2}	
	*D*-Винная кислота	170	Разл.	$1{,}1 \cdot 10^{-3}$	$6{,}9 \cdot 10^{-5}$	+12
	*L*-Винная кислота	—	—	—	—	−12
	Мезовинная (безводная)	140	—	$6{,}0 \cdot 10^{-4}$	$1{,}53 \cdot 10^{-5}$	—
	Виноградная, или рацемическая винная	205	—	$1{,}20 \cdot 10^{-3}$	$4{,}0 \cdot 10^{-5}$	—

оптически активный реагент, то оба производных (соли, эфиры и т. п.) будут иметь символы

Л и П
Л′ Л′

т. е. будут диастереомерами, отличными друг от друга по физико-химическим свойствам, например по растворимости, и их можно разделить одним из обычных путей, например кристаллизацией. После этого вспомогательный оптически активный реагент удаляют из молекулы (если диастереомер — соль, действуют кислотой или щелочью, если это сложный эфир, его гидролизуют) и выделяют чистые формы энантиомеров.

В последнее время антиподы начали разделять и без превращения их в диастереомеры, используя адсорбцию на природных асимметрических

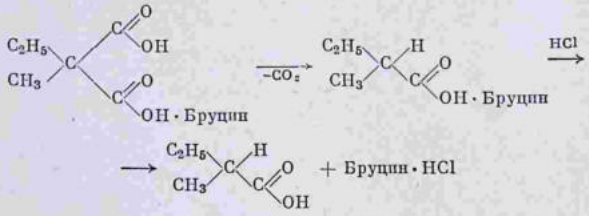
материалах. Так, хроматографируя рацемические смеси на крахмале, целлюлозе (бумажная хроматография) и т. п., удается добиться разделения антиподов в силу их разной адсорбируемости на материале определенной конфигурации.

Наконец, разделение может быть основано на том, что из пересыщенного раствора рацемата при добавке затравки одного из антиподов выкристаллизовывается именно этот антипод.

Предложен еще и такой метод, имеющий, правда, ограниченное применение: мочевина, с ее симметричной молекулой, кристаллизуется в двух энантиоморфных формах кристаллов (как и кварц). Мы уже упоминали о клатратных соединениях мочевины с предельными нормальными углеводородами, которые заполняют пустоты в кристаллах мочевины. Используя кристаллы мочевины левой и правой формы, можно отделить энантиомеры углеводородов, при условии, что эти углеводороды или их производные способны образовать клатратные соединения с мочевиной, т. е. их молекулы по габаритам близки к нормальным углеводородам. Таким путем Е. И. Клобуновский, В. В. Патрикеев и А. А. Баландин разделили на антиподы 3-метилоктан и 3-метилнонан.

Асимметрический синтез. Поскольку синтез в лаборатории всегда дает рацемическую смесь, возникает вопрос, откуда в живой природе возникли чистые энантиомерные формы? Чтобы ответить на этот вопрос, надо вспомнить, что все катализаторы живой природы — ферменты или, что то же самое, энзимы, с помощью которых осуществляется буквально каждая биохимическая реакция, — сложные асимметрические молекулы. Поэтому промежуточно возникающие реакционные комплексы реагирующей молекулы с катализатором (ферментом) имеют характер диастереомеров. Именно этим объясняется тот факт, что действие ферментов избирательное и они синтезируют строго только один из двух возможных энантиомеров.

Марквальд и Маккензи, нагревая кислую соль метилэтилмалоновой кислоты с алкалоидом бруцином (чистый природный энантиомер) до отщепления карбоксила, создавали асимметрический углерод:



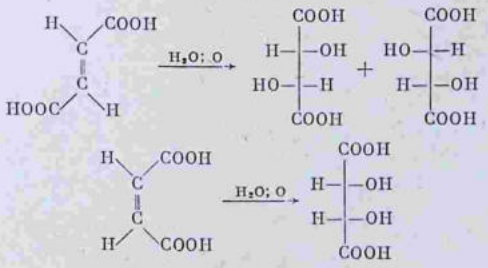
При этом в продукте реакции несколько преобладал энантиомер метилэтилуксусной кислоты с левым вращением. Разница заключается в том, что действие ферментов гораздо специфичнее. Тогда поставленный ранее вопрос принимает такую форму: как же впервые появились в природе, живой или минеральной, разделенные энантиомеры?

На этот вопрос дают ответ опыты по так называемому *асимметрическому синтезу*. В природе есть два асимметрических фактора, способных оказывать химическое действие. Во-первых, это поляризованные по кругу лучи света. Известно, что при отражении от поверхностей (например,

от воды) свет поляризуется частично, а при определенном угле падения — полностью. Может ли поляризованный свет вызывать химические превращения, ведущие к получению одного из энантиомеров? Чешский ученый Бык пришел к выводу, что это возможно. В. Кун и Браун, разлагая поляризованным (по кругу) светом этил-α-бромпропионат, осуществили асимметрический синтез и получили, правда очень небольшое, преобладание право- или левовращающего изомера (в зависимости от направления круговой поляризации света). Тенн и Аккерман также при освещении правополяризованным по кругу светом действовали перекисью водорода на эфир фумаровой кислоты и получали винную кислоту с небольшим преобладанием *D*-энантиомера (удельное вращение $[\alpha]_D = +0{,}073°$). Таким образом была доказана возможность фотохимического синтеза энантиомеров.

Во-вторых, в природе имеются энантиоморфные формы кристаллов, например кварца. Швабу удалось, нанеся никель на кристаллы кварца одной модификации, дегидрировать нормальный вторичный бутиловый спирт в метилэтилкетон так, что в остатке преобладал один из энантиомеров исходного бутанола, правда преобладание это и тут было невелико и выражалось лишь небольшой оптической активностью смеси ($[\alpha]_D = +0{,}13°$). А. П. Терентьев и Е. И. Клобуновский, нанеся щелочь на кристаллы правого кварца, провели цианэтилирование (стр. 328) метилциклогексанона на этом катализаторе. Получилась оптически активная смесь с небольшим преобладанием правовращающего нитрила. Таким образом, и возможность первичного синтеза с преобладанием одного из энантиомеров на асимметрических кристаллах как катализаторах тоже доказана.

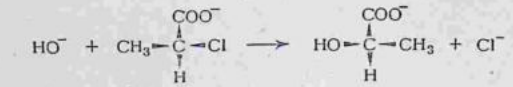
Интересно проследить взаимоотношение *цис-транс*-изомеров и оптических изомеров. Его можно проиллюстрировать на отношении малеиновой и фумаровой кислот к винным. Оказывается, при окислении перманганатом в воде (по Вагнеру) фумаровая кислота образует рацемическую смесь левой и правой винных кислот, а малеиновая — мезовинную кислоту:



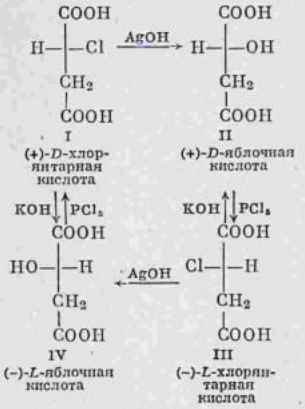
Течение процессов становится ясным при взгляде на формулы, а еще лучше — на модели. Однако только окисление по Вагнеру проходит в *цис*-положение и может служить методом отличия *цис*-изомеров от *транс*-изомеров по оптической деятельности продукта присоединения (конечно, после разделения рацемата на антиподы) или недеятельности и нерасщепляемости продукта реакции на антиподы. Другие присоединения по π-связи, например присоединение молекулы брома, проходят, наоборот,

в *транс*-положение. Чтобы понять это, необходимо познакомиться с так называемым *вальденовским обращением* (или оптической инверсией), явлением, открытым Вальденом в 1896 г. в Риге.

Вальденовское обращение. Смысл явления состоит в том, что нуклеофильное замещение типа S_N1 у асимметрического углеродного атома, где это легко обнаружить, а на деле у всякого предельного углеродного атома, протекает с обращением конфигурации. Пример вальденовского обращения:

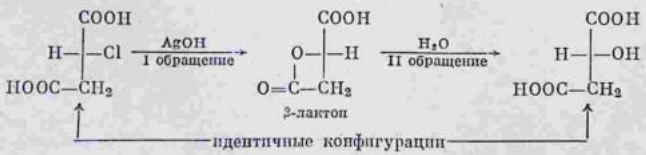


Однако на таком примере вальденовское обращение можно было бы открыть, зная абсолютные конфигурации веществ, а в 1896 г. рентгеноструктурный анализ еще не существовал. Вальден же установил наличие оптической инверсии на следующих циклах превращений:



Абсолютные конфигурации Вальдену не были известны, он наблюдал лишь знаки вращения, но и так факт одного обращения конфигурации на пути I → II → III или II → III → IV был ясен, так как двумя операциями из (+)-хлорянтарной кислоты I в первом случае или из (+)-яблочной кислоты II во втором получился их антипод. Значит, одна операция проходила с обращением, другая — без обращения.

Точнее говоря, согласно гипотезе Хьюза и Уинстейна, последняя реакция протекает с двойным обращением:



Реакции бимолекулярного нуклеофильного замещения у неасимметрического предельного углеродного атома, конечно, проходят по этому же типу: с атакой нуклеофильного заместителя с противоположной стороны от замещаемого атома, выплощением в переходном состоянии остальных групп, связанных с углеродом, и выворачиванием их в конечном продукте:

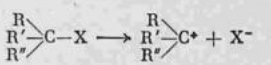


переходное состояние

Вальденовское обращение является правилом для реакций нуклеофильного замещения, протекающих как реакции второго порядка (S_N2). Единственное исключение — это реакции «с участием соседнего атома», подобные приведенной выше реакции с промежуточной циклизацией в лактон.

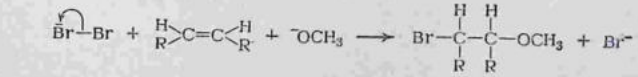
Однако это является исключением лишь в том смысле, что изолируемый конечный продукт реакции имеет ту же конфигурацию, что исходный. По существу, эти реакции протекают с двойным вальденовским обращением и, значит, являются не исключением, а подтверждением общего правила.

Реакции нуклеофильного замещения первого порядка (S_N1) протекают с предварительной диссоциацией исходного соединения на катион и анион



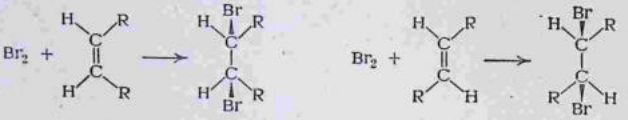
и в принципе должны иметь результатом рацемизацию, так как катион должен приобрести плоскую конфигурацию, и нуклеофил, заменяющий X, может атаковать его как справа, так и слева. Фактически рацемизация иногда бывает частичной, поскольку катион не всегда успевает до атаки выплощиться, а анион X^- не всегда успевает отойти достаточно далеко и экранирует одну сторону плоскости. (Иногда в экранировании принимает участие и растворитель.)

Транс- и цис-присоединение к олефинам. Здесь удобно разобрать также стереохимическое течение реакций присоединения галоида по двойной связи олефинов. Мы уже выяснили (стр. 265), что это реакция гетеролитическая и атака начинается с электрофильного присоединения одного атома галоида. Доказательством этому служит то, что в среде, содержащей избыток иных анионов, например CH_3O^-, протекает следующая реакция:



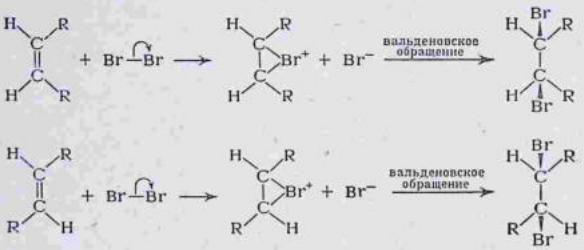
При этом второй атом галоида (или другой анион, в данном примере CH_3O^-) присоединяется так, что из *цис*-олефина образуется раце-

мат оптически деятельного продукта $Br-\underset{R}{\underset{|}{CH}}-\underset{R}{\underset{|}{CH}}-Br$ (т. е. происходит *транс*-присоединение), а из *транс*-олефина получается *мезо*-форма:



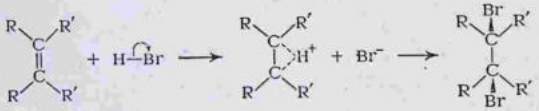
Так идут, как правило, и другие электрофильные присоединения. Объяснение этому *транс*-присоединению Уинстейн нашел в том, что атакующая электрофильная частица сначала (возможно, через стадию π-комплекса) присоединяется к обоим непредельным атомам, образуя трехчленный ониевый цикл (в данном случае бромониевый), а он уже при последующей нуклеофильной атаке аниона размыкается с вальденовским обращением. В результате первая (электрофильная, в данном примере Br^+ и вторая (нуклеофильная, в данном примере Br^- или CH_3O^-) атакующие частицы неизбежно оказываются присоединенными «в *транс*-положении», так что получается рацемат.

Из *транс*-олефинов при этом образуется *мезо*-форма:



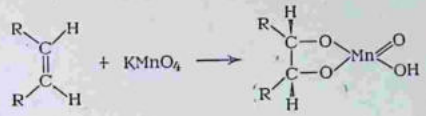
Бромониевые и хлорониевые стабильные соединения действительно существуют в ароматическом ряду (см. кн. 2).

В случае присоединения галоидоводорода, которое также идет по *транс*-типу, предполагается промежуточное существование протониевого соединения с неклассическими химическими связями (на 3 атома 2 электрона):



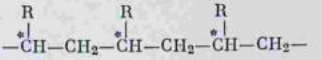
Присоединения редко проходят в *цис*-положении. Рассмотренное выше (стр. 393) окисление олефинов перманганатом по Вагнеру протекает как *цис*-присоединение, потому что промежуточно образующийся цикличе-

ский эфир кислоты $H_3\overset{V}{M}nO_4$ (стр. 269) гидролизуется без затрагивания связей C—O, а с разрывом по связям Mn—O (без вальденовского обращения):



СТЕРЕОРЕГУЛЯРНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

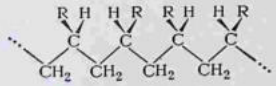
На этом месте удобно рассмотреть вопрос о стереорегулярных полимерах. При радикальной (например, инициированной перекисями) полимеризации мономера $R—CH=CH_2$ получается знакомый нам тип структуры, который включает асимметрические атомы (отмечены звездочкой)



расположенные без соблюдения какой-либо определенной последовательности их конфигураций.

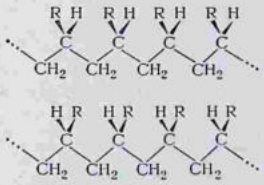
Впервые в 1948 г. Шильдкнехт открыл на примере полимеризации стирола под действием трехфтористого бора, а Натта широко развил, введя гетеролитическую полимеризацию анионного типа, иной вид полимеризации — стереоспецифическую. При стереоспецифической полимеризации могут получаться *стереорегулярные полимеры* двух типов с разным стереохимическим характером цепи:

1. *Синдиотактический полимер*



в котором конфигурации асимметрических атомов правильно чередуются и вся цепь в целом представляет собой внутренний рацемат.

2. *Изотактический полимер*:



Одна цепочка содержит только левые конфигурации, вторая — энантиомерна по отношению к ней. Пара цепей представляет собой рацемат.

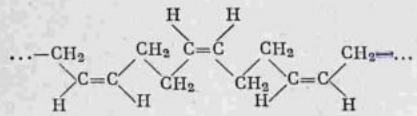
И изотактические и синдиотактические полимеры по сравнению с неупорядоченными *атактическими полимерами* проявляют гораздо более

высокие механическую прочность и температуру размягчения, обязанные правильной кристаллической упаковке молекул. Это можно проиллюстрировать следующим сопоставлением:

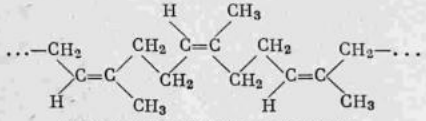
	Полипропилен	
	атактический	изотактический
Плотность, $г/см^3$	0,85	0,92
Температура плавления, °С	80	От 165 до 170

Прочность при растяжении изотактического полипропилена достигает 350—410 $кг/см^2$, т. е. соответствует порядку прочности стали, не уступая полиамидному волокну.

В каучуках — полимерах бутадиена и изопрена — дело обстоит так: при анионной полимеризации, достигаемой действием литийалкилов (анион — алкил), получаются 1,4-полибутадиен или, соответственно, 1,4-полиизопрен, стереорегулярность которых имеет иной характер, поскольку такие полимеры не имеют асимметрических атомов углерода. Их цепи имеют сплошь *цис*-конфигурацию:



цис-полибутадиен



цис-полиизопрен (натуральный каучук)

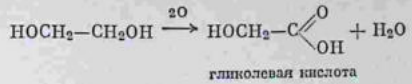
Катализаторы Циглера $[Al(C_2H_5)_3 + TiCl_4]$, широко использованные в работах Циглера и Натта, также вызывают стереоспецифическую полимеризацию. Открыты и гетерогенные катализаторы, действующие при повышенной температуре и приводящие к стереорегулярным полимерам; это — окись хрома (а также окиси ванадия, молибдена) на окиси алюминия.

По-видимому, стереоспецифическая полимеризация обычно реакция гетеролитическая.

Синтез оксикислот

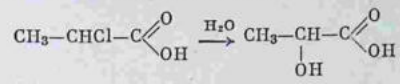
Очевидно, что общие и уже рассмотренные методы введения в соединение гидроксильной и карбоксильной групп в той или иной мере используются и для синтеза оксикислот. Однако не все эти методы одинаково приложимы к синтезу разных типов оксикислот, так как и по свойствам и по способам получения α, β, γ- и т. д. оксикислоты довольно сильно различаются.

Синтез α-оксикислот. 1. Окисление самых доступных из гликолей — 1,2-гликолей с концевой первичной спиртовой группой:



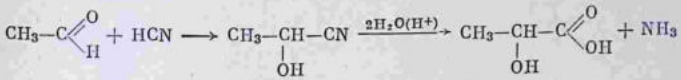
гликолевая кислота

2. Гидролиз α-галоидзамещенных кислот:

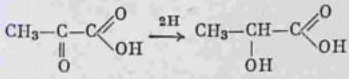


молочная кислота

3. Циангидриновый синтез:

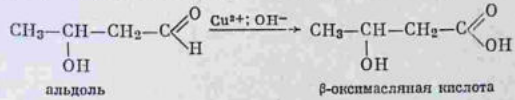


4. Восстановление α-альдегидо- или α-кетонокислот:



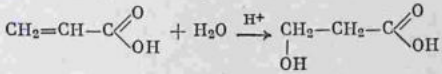
пировиноградная кислота — молочная кислота

Синтез β-оксикислот. 1. Окисление альдолей:

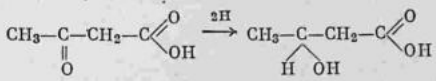


альдоль — β-оксимасляная кислота

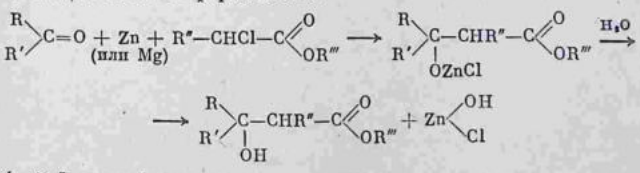
2. Присоединение воды к α-непредельным кислотам:



3. Восстановление β-кетонокислот:



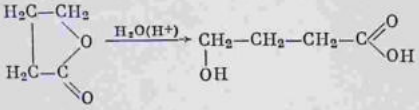
4. Реакция С. Н. Реформатского:



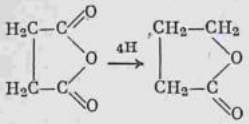
где R′ и R″ могут быть и водородным атомом.

Реакция Реформатского находит очень широкое применение в сложных синтезах.

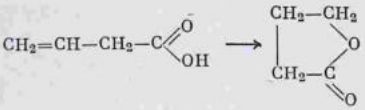
Синтез γ-оксикислот. Гидролиз их внутренних сложных эфиров — лактонов



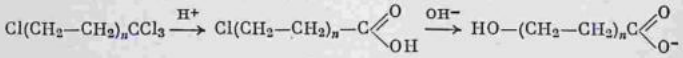
получаемых восстановлением циклических ангидридов кислот



или нагреванием β-непредельных кислот с разбавленными минеральными кислотами:

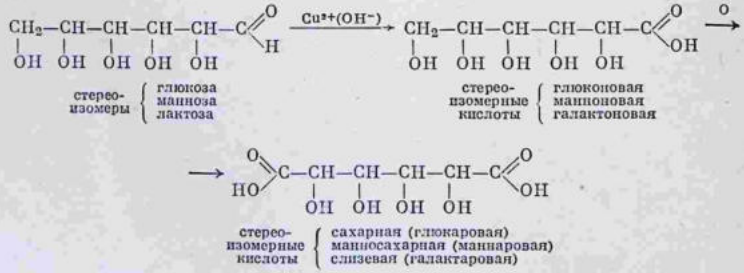


Синтез кислот с удаленным концевым ω-положением гидроксила. Такие оксикислоты можно получать последовательным кислотным, а затем щелочным гидролизом тетрахлоралканов — продуктов теломеризации (см. ч. II, «Свободные радикалы») этилена с четыреххлористым углеродом (Р. Х. Фрейдлина):

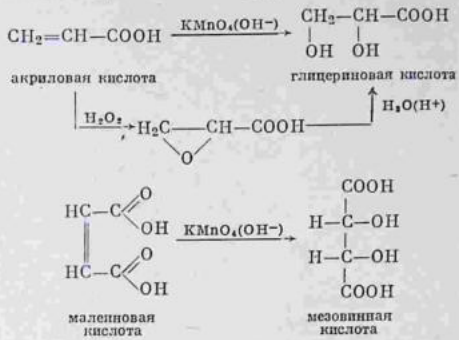


Кроме того, существуют специфические способы получения ряда важных оксикислот, в частности полиоксикислот. Например:

1. Окисление моносахаридов (стр. 437):



2. Окисление непредельных кислот по Вагнеру ($KMnO_4 + OH^-$), перекисью водорода или гидроперекисями кислот (Прилежаев). В последних двух случаях реакция идет с последующим раскрытием эпоксидного цикла под действием воды в кислой среде:

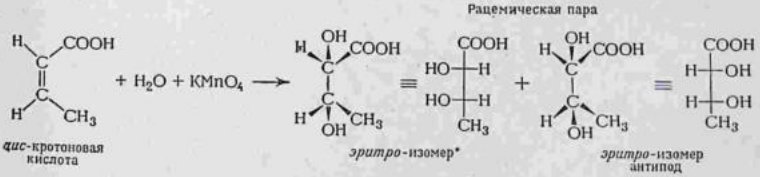


На примере окисления *цис-* и *транс*-кротоновых кислот удобно проследить стереохимию течения реакции при действии разных окислителей.

Окисление перманганатом по Вагнеру протекает как *цис*-присоединение (причины этого изложены на стр. 396).

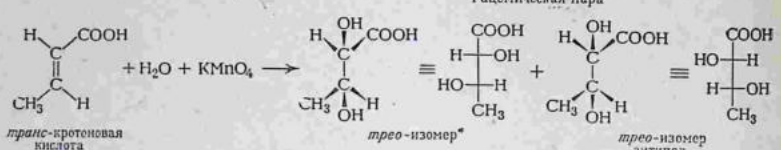
Цис-присоединение кислорода к *цис*-изомеру кротоновой кислоты приводит к обоим антиподам *эритро*-формы α,β-диоксимасляной кислоты.

Напомним, что при окислении малеиновой кислоты по Вагнеру образуется мезовинная кислота. Эти два случая различаются между собой тем, что в результате окисления малеиновой кислоты образуются два структурно одинаковых асимметрических углерода противоположной конфигурации и получаемое соединение оказывается «недеятельным» вследствие внутренней компенсации. В случае же *цис*-кротоновой кислоты асимметрические углероды разные, вследствие чего получаются два антипода — один при присоединении гидроксилов сверху плоскости молекулы *цис*-кротоновой кислоты, другой — снизу:



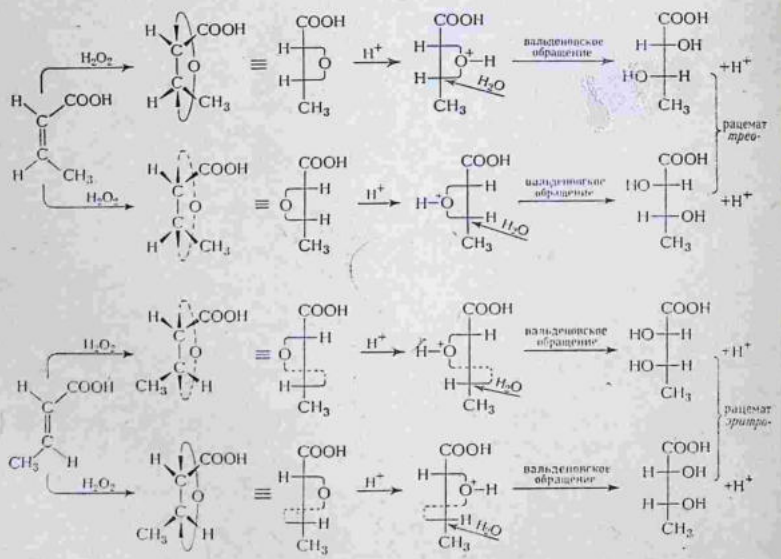
* Так обозначаются диастереомеры веществ с двумя соседними асимметрическими углеродами. *Эритро*-изомер (название от сахара эритрозы) по конфигурации напоминает мезовинную кислоту, *трео*-изомер (от сахара треозы) напоминает винные кислоты.

транс-Кротоновая кислота, как это ясно из реакции, образует при окислении перманганатом по Вагнеру два антипода *трео*-стереоизомера α,β-диоксимасляной кислоты



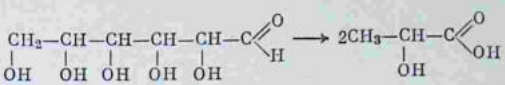
подобно тому как фумаровая кислота в результате той же реакции дает рацемат — виноградную кислоту.

Окисление гидроперекисью ацила или перекисью водорода по Прилежаеву проходит через стадию образования эпоксида. Это тоже *цис*-присоединение кислородного атома по двойной связи. Эпоксид затем присоединяет к мостиковому кислородному атому протон и оксониевое соединение атакуется водой, размыкающей цикл с вальденовским обращением у атакуемого углерода. Атаке подвергается β-углерод, так как в α,β-непредельных соединениях ориентация атаки определяется карбоксилом, вызывающим «антимарковниковское» присоединение, а в α,β-эпоксикислотах (глицидных кислотах) — «антикрасусское» размыкание цикла:



Таким образом, окисление перекисью водорода приводит к иному диастереомеру, чем окисление перманганатом.

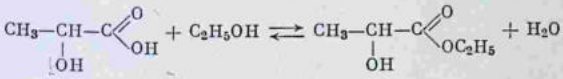
3. Получение молочной кислоты брожением сахаров (глюкозы, молочного сахара — лактозы, сахарозы) под действием бактерии молочнокислого брожения (*Bacillus acidi laevalactici* и др.). В зависимости от вида бактерий образуется левая или рацемическая кислота. Суммарное уравнение:



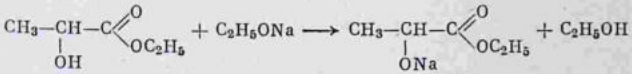
Технически рацемическую молочную кислоту готовят сбраживанием сахарозы или мальтозы посредством бактерий *Bacillus Delbrücki* при 50° С, добавляя необходимые питательные вещества (PO_4^{3-}, NH_4^+) и постепенно нейтрализуя мелом.

Свойства и реакции оксикислот

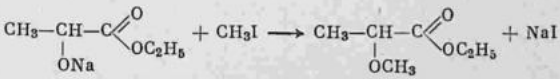
Оксикислоты — более сильные кислоты, чем их родоначальные карбоновые кислоты. Это особенно относится к α-оксикислотам. Здесь сказывается —I-эффект гидроксила в насыщенной цепи углеродных атомов. Как и обычные карбоновые кислоты, оксикислоты способны образовывать со спиртами сложные эфиры:



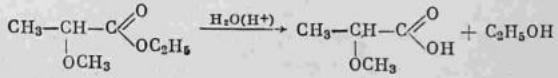
Водород гидроксила действием алкоголята натрия (или металлического натрия) может быть замещен на натрий



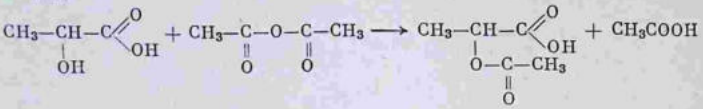
а затем проалкилирован



При гидролизе отщепляется алкил сложноэфирной группировки и остается простой эфир оксикислоты:



Если же ацилировать оксикислоту ангидридом или хлорангидридом кислоты, в этерификацию вступает спиртовая функция и образуется сложный эфир



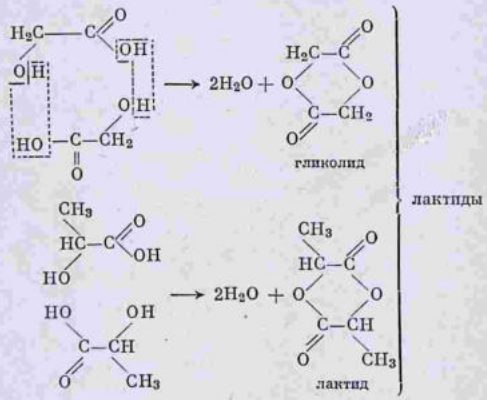
который в отличие от простого эфира легко гидролизуется.

Оксикислоты дают и другие функциональные производные, свойственные кислотам и спиртам.

Окислением по гидроксильной группе оксикислоты превращаются в альдегидо- или кетонокислоты.

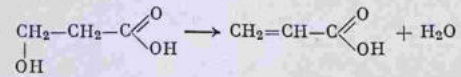
Наиболее своеобразно образование оксикислотами внутренних циклических сложных эфиров, т. е. этерификация своим карбоксилом своего же гидроксила. В этом случае ярко выступает общее для всей органической химии предпочтительное образование пятичленных и шестичленных циклов.

α-Оксикислоты образуют также внутренние шестичленные гетероциклические сложные эфиры (из двух молекул), которые носят общее название *лактиды*:



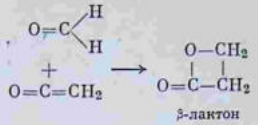
В кислой среде лактиды гидролизуются в исходные α-оксикислоты.

β-Оксикислоты при нагревании легко отщепляют воду и образуют α,β-непредельные кислоты:



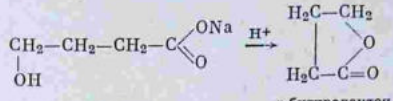
При этом циклические внутренние сложные эфиры не образуются (малая устойчивость четырехчленного цикла). Однако иным путем неко-

торые β-лактоны могут быть получены, например, из формальдегида и кетена:



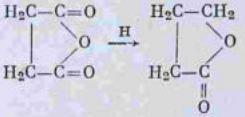
β-лактон

γ-Оксикислоты легко самопроизвольно замыкаются в γ-лактоны, например при подкислении их солей:



γ-бутиролактон

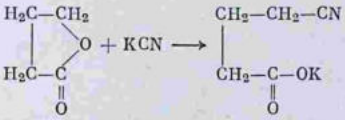
γ-Лактоны — важный класс соединений. Они открыты А. М. Зайцевым на примере бутиролактона, полученного при восстановлении ангидрида янтарной кислоты:



По женевской номенклатуре γ-лактонам присваивается окончание олид, добавляемое к названию соответствующего алкана: например, бутанолид.

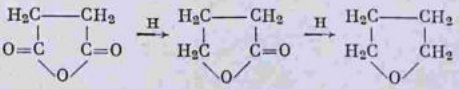
Щелочи гидролизуют γ-лактоны, превращая их в соли кислот. Галоидоводороды размыкают лактоны, которые образуют γ-галоидзамещенные кислоты.

Цианистый калий размыкает лактон по следующей схеме:

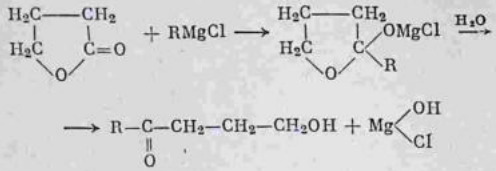


Эта реакция является довольно важным приемом в синтезе дикарбоновых кислот.

Восстановление бутиролактона приводит к тетрагидрофурану. Реакции восстановления янтарного ангидрида до тетрагидрофурана ясно доказывают строение бутиролактона:

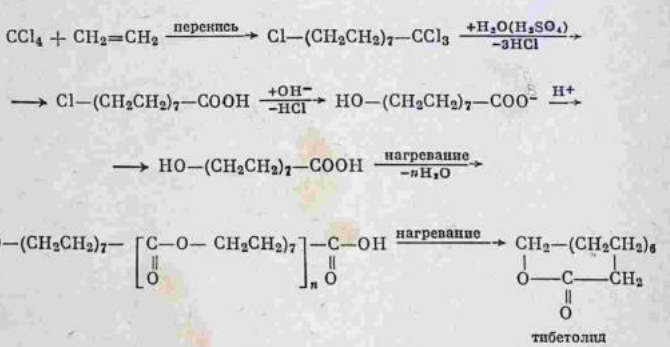


С гриньяровым реактивом лактоны реагируют с образованием оксикетонов:



ω-Лактоны с девятью и десятью углеродными атомами (нонанолид и деканолид) в малых количествах встречаются в молоке и молочных продуктах и частично обусловливают запах сливочного масла (наряду с $CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3$, $CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3$ и другими веществами). Поэтому их употребляют для отдушки маргарина.

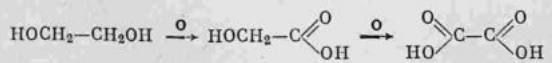
Известны лактоны с еще бо́льшими циклами, хотя ω-оксикислоты и не замыкаются в такие лактоны самопроизвольно. Так, лактон *тибетолид*, широко применяемое душистое вещество с запахом мускуса, являющееся стабилизатором духов, получается следующим образом (Р. Х. Фрейдлина, В. Н. Белов):



тибетолид

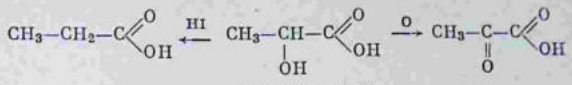
Доказательство строения некоторых оксикислот

Строение *гликолевой кислоты* ясно из ее отношения к этиленгликолю и щавелевой кислоте:



гликолевая кислота

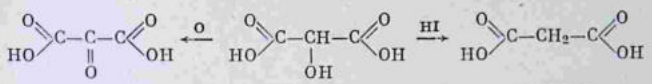
Молочная кислота восстанавливается иодистым водородом в пропионовую, чем устанавливается ее скелет, и окисляется в кетонокислоту — пировиноградную, из чего следует, что спиртовая группа у нее вторичная:



молочная кислота

Синтезы, приведенные на стр. 399, окончательно утверждают ее строение как α-оксипропионовой кислоты.

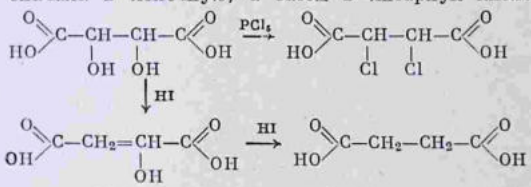
Тартроновая кислота окисляется в кетонокислоту — мезоксалевую — и восстанавливается в малоновую кислоту:



мезоксалевая кислота — тартроновая кислота — малоновая кислота

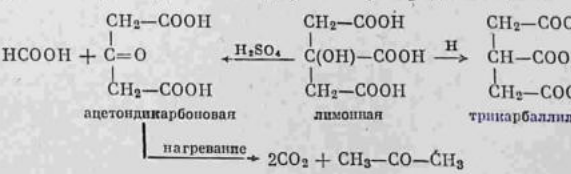
Получают ее гидролизом хлормалоновой кислоты.

Строение *винных кислот* устанавливается превращением их в дихлорянтарную кислоту путем замены гидроксилов на хлор (PCl_5) и восстановлением HI сначала в яблочную, а затем в янтарную кислоту:



яблочная кислота — янтарная кислота

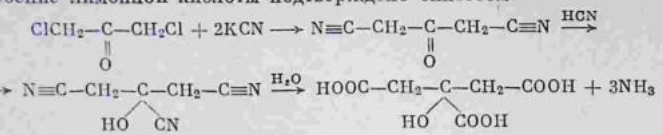
Лимонная кислота имеет три карбоксила (титрование щелочью) и один третичный гидроксил (устойчивость к окислению). Восстановление ее приводит к трикарбаллиловой кислоте, при нагревании с серной кислотой образуются муравьиная и ацетондикарбоновая кислоты; последняя при нагревании распадается на двуокись углерода и ацетон:



ацетондикарбоновая — лимонная — трикарбаллиловая

Образование оксогруппы с отщеплением HCOOH типично для α-оксикислот. Это означает, что центральный углерод, ставший карбонильным, нес и карбоксил и гидроксил.

Строение лимонной кислоты подтверждено синтезом:



Значение оксикислот

Оксикислоты широко распространены в растительном мире. Гликолевая кислота $HOCH_2—COOH$ встречается во многих растениях (свекла, виноград). Молочная кислота $CH_3CH(OH)COOH$, как уже говорилось, является продуктом жизнедеятельности ряда бактерий. Она с незапамятных времен используется как консервирующее и предохраняющее от гниения вещество. Кислое молоко, простокваша, кефир, варенец — продукты молочнокислого брожения молока: молочный сахар — лактоза превращается в молочную кислоту, и она свертывает, «створаживает» белок (казеин молока). Приготовление кислой капусты, моченых яблок, солка огурцов, помидоров, арбузов и т. д. — это все процессы молочнокислого брожения сахаров, содержащихся в этих овощах и плодах. Накапливающаяся молочная кислота обеспечивает сохранность заготовленных овощей. Силос — продукт молочнокислого брожения ботвы и зелени.

Все сказанное относится к *L*- и *D*-молочным кислотам. В мышцах содержится *D*-молочная (мясомолочная) кислота, которая образуется из глюкозы подобным образом и накапливается во время работы мышцы. Ее предшественником является простейшая кетонокислота — пировиноградная, восстанавливающаяся в молочную.

Об образовании в процессах жизнедеятельности пировиноградной кислоты из глюкозы см. стр. 463 сл.

Яблочная кислота найдена в рябине, незрелых яблоках и многих других плодах. *D*-винная кислота в свободном виде и в виде солей находится также во многих плодах. В виде труднорастворимой кислой калиевой соли она осаждается в бочках с бродящим вином, и из этого «винного камня» и добывается «виннокаменная», т. е. *D*-винная, кислота*. Лимонная кислота $HOOCCH_2C(OH)(COOH)CH_2COOH$ находится во многих растениях, в том числе в плодах лимона, откуда и добывается. У нас эту кислоту добывают из махорки после извлечения никотина, а также из ботвы хлопчатника (А. С. Садыков). Ее получают также особым лимоннокислым брожением сахаров (глюкозы, мальтозы, патоки) с помощью цитромицетов.

Все эти α-оксикислоты безвредны для человека и многие их них (молочную, винную, лимонную) применяют в кулинарии и для изготовления напитков.

Лимонная и яблочная кислоты играют важную роль во многих биохимических процессах, протекающих во всех клетках, в частности в клеточном дыхании (см. цикл Кребса, стр. 465).

* Виннокислый натрий плюс щелочь растворяют гидроокись меди, давая темно-синий фелингов реактив, служащий для мягкого окисления (например, альдегидов). Ион меди в этом реактиве связан с четырьмя кислородами гидроксилов двух молекул виннокислой соли.

ОКСОКИСЛОТЫ

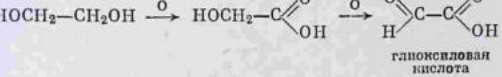
По свойствам α-, β- и γ-оксокислоты достаточно резко различаются между собой. Альдегидо- и кетонокислотам присущи также обычные различия альдегидов и кетонов.

В табл. 43 приведены названия и физические свойства ряда оксокислот.

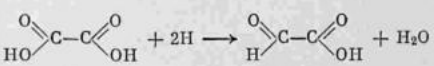
Поскольку оксогруппа — сильная электроноакцепторная группа, обладающая резко выраженными *—I-* и *—T-*эффектами, оксокислоты являются более сильными кислотами, чем родоначальные карбоновые кислоты, а α-оксокислоты относятся к самым сильным карбоновым кислотам.

Синтез оксокислот

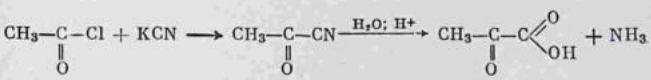
Для синтеза оксокислот приложимы многие из обычных методов введения как карбоксильной, так и оксогруппы. Таковы, например, синтез из хлорзамещенных оксосоединений через нитрилы, окисление первичной спиртовой группы кетоноспиртов в карбоксил, окисление первичной или вторичной спиртовой группы оксикислот в оксогруппу, гидролиз *гем*-дигалоидзамещенных * карбоновых кислот в оксокислоты, восстановление (например, электрохимическое) одного из двух карбоксилов двухосновных кислот в альдегидную группу и т. д. Так, простейшая из оксокислот — альдегидокислота, *глиоксиловая*, получается окислением гликолевой кислоты, а также этиленгликоля, например, азотной кислотой



и восстановлением на катоде щавелевой кислоты:



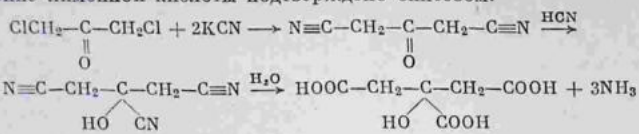
Простейшая α-кетонокислота — *пировиноградная*, как и другие α-кетокислоты, может быть получена через нитрил:



α-Кетонокислоты удобно также получать окислением α-оксикислот. Некоторые методы, например введение карбоксила через магнийорганические соединения, разумеется, здесь неприложимы. Есть, однако, важные специфические методы синтеза оксокислот, на которых и необходимо

* Приставка *гем* применяется для обозначения положения двух одинаковых заместителей, стоящих при одном углеродном атоме.

Строение лимонной кислоты подтверждено синтезом:



Значение оксикислот

Оксикислоты широко распространены в растительном мире. Гликолевая кислота $HOCH_2—COOH$ встречается во многих растениях (свекла, виноград). Молочная кислота $CH_3CH(OH)COOH$, как уже говорилось, является продуктом жизнедеятельности ряда бактерий. Она с незапамятных времен используется как консервирующее и предохраняющее от гниения вещество. Кислое молоко, простокваша, кефир, варенец — продукты молочнокислого брожения молока: молочный сахар — лактоза превращается в молочную кислоту, и она свертывает, «створаживает» белок (казеин молока). Приготовление кислой капусты, моченых яблок, солка огурцов, помидоров, арбузов и т. д. — это все процессы молочнокислого брожения сахаров, содержащихся в этих овощах и плодах. Накапливающаяся молочная кислота обеспечивает сохранность заготовленных овощей. Силос — продукт молочнокислого брожения ботвы и зелени.

Все сказанное относится к *L*- и *D*-молочным кислотам. В мышцах содержится *D*-молочная (мясомолочная) кислота, которая образуется из глюкозы подобным образом и накапливается во время работы мышцы. Ее предшественником является простейшая кетонокислота — пировиноградная, восстанавливающаяся в молочную.

Об образовании в процессах жизнедеятельности пировиноградной кислоты из глюкозы см. стр. 463 сл.

Яблочная кислота найдена в рябине, незрелых яблоках и многих других плодах. *D*-винная кислота в свободном виде и в виде солей находится также во многих плодах. В виде труднорастворимой кислой калиевой соли она осаждается в бочках с бродящим вином, и из этого «винного камня» и добывается «виннокаменная», т. е. *D*-винная, кислота*. Лимонная кислота $HOOCCH_2C(OH)(COOH)CH_2COOH$ находится во многих растениях, в том числе в плодах лимона, откуда и добывается. У нас эту кислоту добывают из махорки после извлечения никотина, а также из ботвы хлопчатника (А. С. Садыков). Ее получают также особым лимоннокислым брожением сахаров (глюкозы, мальтозы, патоки) с помощью цитромицетов.

Все эти α-оксикислоты безвредны для человека и многие их них (молочную, винную, лимонную) применяют в кулинарии и для изготовления напитков.

Лимонная и яблочная кислоты играют важную роль во многих биохимических процессах, протекающих во всех клетках, в частности в клеточном дыхании (см. цикл Кребса, стр. 465).

* Виннокислый натрий плюс щелочь растворяют гидроокись меди, давая темно-синий фелингов реактив, служащий для мягкого окисления (например, альдегидов). Ион меди в этом реактиве связан с четырьмя кислородами гидроксилов двух молекул виннокислой соли.

ОКСОКИСЛОТЫ

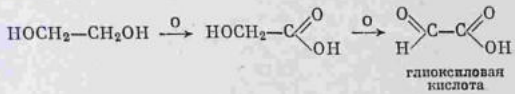
По свойствам α-, β- и γ-оксокислоты достаточно резко различаются между собой. Альдегидо- и кетонокислотам присущи также обычные различия альдегидов и кетонов.

В табл. 43 приведены названия и физические свойства ряда оксокислот.

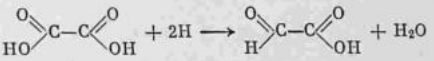
Поскольку оксогруппа — сильная электроноакцепторная группа, обладающая резко выраженными *—I-* и *—T*-эффектами, оксокислоты являются более сильными кислотами, чем родоначальные карбоновые кислоты, а α-оксокислоты относятся к самым сильным карбоновым кислотам.

Синтез оксокислот

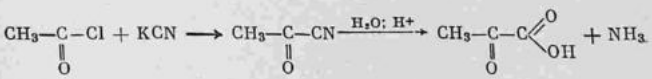
Для синтеза оксокислот приложимы многие из обычных методов введения как карбоксильной, так и оксогруппы. Таковы, например, синтез из хлорзамещенных оксосоединений через нитрилы, окисление первичной спиртовой группы кетоноспиртов в карбоксил, окисление первичной или вторичной спиртовой группы оксикислот в оксогруппу, гидролиз *гем*-дигалоидзамещенных* карбоновых кислот в оксокислоты, восстановление (например, электрохимическое) одного из двух карбоксилов двухосновных кислот в альдегидную группу и т. д. Так, простейшая из оксокислот — альдегидокислота, *глиоксиловая*, получается окислением гликолевой кислоты, а также этиленгликоля, например, азотной кислотой



и восстановлением на катоде щавелевой кислоты:



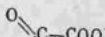
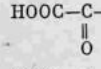
Простейшая α-кетонокислота — *пировиноградная*, как и другие α-кетокислоты, может быть получена через нитрил:



α-Кетонокислоты удобно также получать окислением α-оксикислот. Некоторые методы, например введение карбоксила через магнийорганические соединения, разумеется, здесь неприложимы. Есть, однако, важные специфические методы синтеза оксокислот, на которых и необходимо

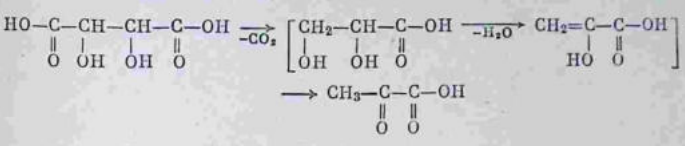
* Приставка *гем* применяется для обозначения положения двух одинаковых заместителей, стоящих при одном углеродном атоме.

Таблица 43. **Альдегидо- и кетонокислоты и их эфиры**

Формула	Кислота	Температура плавления °С	Температура кипения °С	K_a (при 25° С)	Эфир	Температура плавления °С	Температура кипения °С
	Глиоксиловая	Разл.	—	$5 \cdot 10^{-4}$	—	—	—
	Формилуксусная	Не получена в свободном виде				Не получены	
	Пировиноградная	13,6	165 (разл.)	$3,2 \cdot 10^{-3}$	Метиловый Этиловый	—	137 144,55 (при 17 *мм рт. ст.*)
	Ацетоуксусная *	—	< 100 (разл.)	$2,62 \cdot 10^{-4}$ (при 18 °С)	Метиловый Этиловый	Ниже —80	170 180
	Левулиновая	37,2	246; 154 (14 *мм рт. ст.*	$2,4 \cdot 10^{-5}$	Этиловый Метиловый		205,8 196
	Ацетондикарбоновая	135 (разл.)	Разл.	$7,9 \cdot 10^{-4}$	—	—	
	Щавелевоуксусная	—	—	—	Диэтиловый Диметиловый	— 74	132 (при 24 *мм рт. ст.*)
	таутомерные формы	184	—	—			
		152	—	—			

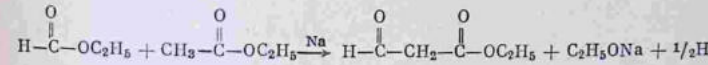
* Бесцветная вязкая некристаллизующаяся жидкость.

сосредоточить внимание. Так, при пиролизе виноградной кислоты (что является частным случаем) получается пировиноградная кислота

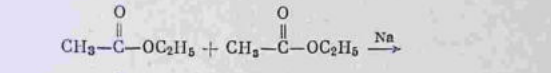


(Формулы, заключенные в скобки, поясняют смысл реакции, но не соответствуют каким-либо изолируемым промежуточным продуктам и стадиям процесса.)

Специфическим методом синтеза β-оксокислот является новая для нас реакция сложноэфирной конденсации — конденсация Гейтера — Клайзена. Она заключается в том, что на сложный эфир карбоновой кислоты или смесь двух сложных эфиров разных карбоновых кислот действуют металлическим натрием (или алкоголятом натрия). Формальные итоговые уравнения реакции следующие:



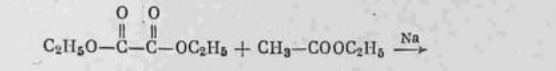
(1)



(2)

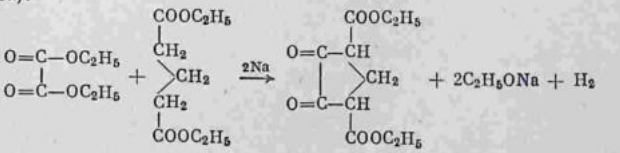
Однако эти уравнения совершенно не вскрывают смысла процесса и не точны в том отношении, что алкоголят натрия не индифферентен к эфирам β-оксокислот (эти отношения удобнее изложить несколько ниже, после знакомства с кето-енольной таутомерией, стр. 428).

В сложноэфирную конденсацию можно вводить и эфиры двухосновных кислот с эфирами одноосновных, равно как эфиры двух разных двухосновных кислот:



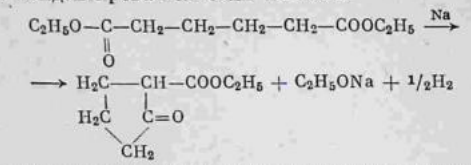
(3)

В последнем случае образуются циклические кетонокислоты (реакция Дикмана):



(4)

Эфиры двухосновных кислот с более длинной цепью углеродных атомов способны конденсироваться сами на себя:

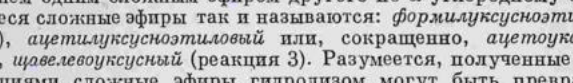


При циклизациях, как всегда, легко получаются лишь пяти- и шестичленные циклы.

Из всех этих примеров ясно, что конденсация связана с наличием в сложном эфире, являющемся вторым компонентом реакции, свободного α-водородного атома (или, даже лучше, незамещенного метиленового звена, т. е. двух α-водородных атомов). По существу, реакция является ацилированием одним сложным эфиром другого по α-углеродному атому. Образующиеся сложные эфиры так и называются: *формилуксусноэтиловый* (реакция 1), *ацетилуксусноэтиловый* или, сокращенно, *ацетоуксусный* (реакция 2), *щавелевоуксусный* (реакция 3). Разумеется, полученные всеми этими реакциями сложные эфиры гидролизом могут быть превращены в свободные оксокислоты.

Из эфиров β-кетонокислот можно легко получить эфиры гомологичных кетонокислот, так как при действии металла или алкоголята водороды α-звена $-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-CH_2-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OC_2H_5$ легко протонизируются и замещаются на натрий (стр. 426), а такое натриевое производное может быть проалкилировано галоидным алкилом (примеры см. на стр. 432).

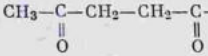
Сложные эфиры можно конденсировать и с кетонами. Так получаются β-дикетоны. Если же с кетонами конденсировать щавелевый эфир, то получаются эфиры β-кетонокислот, являющиеся в то же время и эфирами α-кетонокислот, например:



эфир ацетондищавелевой кислоты

Таким образом, метод сложноэфирной конденсации предстает как один из мощных синтетических методов построения скелетов органических молекул.

γ-Кетонокислоты, простейшим представителем которых является *левулиновая кислота*

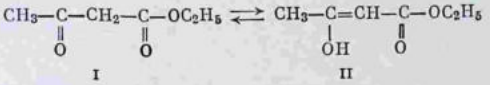


можно получать через натриевые производные эфиров кетонокислот (в данном примере через натриевое производное ацетоуксусного эфира, стр. 433). Левулиновая кислота получается также при кипячении с концентрированной соляной кислотой левулезы (фруктозы) и других гексоз, откуда и возникло ее название.

В связи с тем что в химии оксокислот, особенно β-оксокислот и их функциональных производных, огромную роль играет кето-енольная таутомерия, необходимо, прежде чем идти дальше, рассмотреть вопросы таутомерии.

ТАУТОМЕРИЯ

Все эфиры β-кетонокислот, имеющие в α-положении группировку С—Н или CH_2, — ярко выраженные таутомерные соединения. Рассмотрим для примера таутомерию ацетоуксусного эфира (так, краткости ради, принято называть этиловый эфир ацетоуксусной кислоты). Легко показать, что ацетоуксусный эфир не представляет собою индивидуального соединения, а является смесью двух обратимо взаимопревращающихся изомеров:

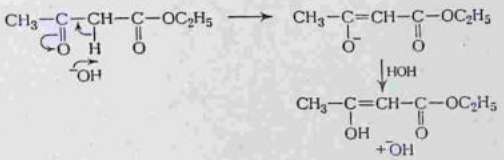


I II

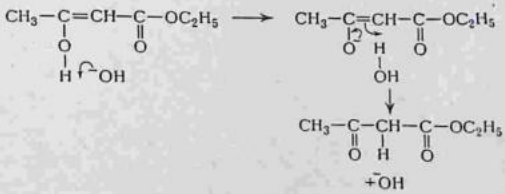
В результате устанавливается равновесие двух таутомеров I и II (I — кетонная форма, II — енольная форма). Положение равновесия зависит от температуры и, в сильной степени, от растворителя. Скорость взаимопревращения таутомеров в разных условиях различна. Она сильно возрастает при катализе как ионами водорода, так и ионами гидроксила и вообще основаниями, даже такими, как стекло.

Кислотно-щелочный катализ этой реакции таутомеризации — один из многочисленных примеров ускорения реакций воздействием ионов водорода и гидроксила. Причины этого явления можно понять из следующих схем.

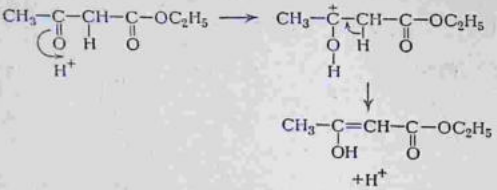
Катализ щелочью:



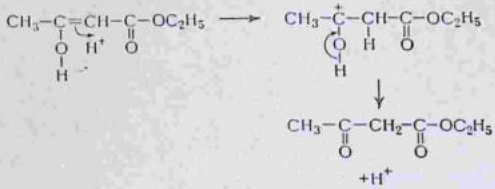
Обратное превращение:



Катализ кислотой:

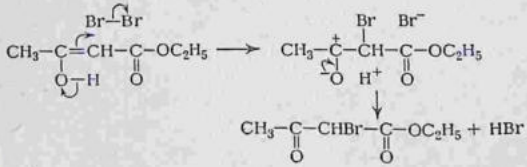


Обратное превращение:



Поэтому при перегонке в отсутствие стекла, например из кварцевой колбы, сначала отгоняется более низкокипящая енольная форма. Скорость таутомеризации при температуре перегонки в вакууме невысока, и разделение двух форм в известной степени удается. Однако отогнанная енольная форма при стоянии постепенно переходит в равновесную смесь обеих форм. При охлаждении жидким воздухом раствора ацетоуксусного эфира в петролейном эфире (смесь углеводородов C_nH_{2n+2}) выкристаллизовывается чистая кетонная форма, имеющая т. пл. —39° С. При комнатной температуре она также постепенно переходит в равновесную смесь. В условиях химических реакций ацетоуксусный эфир, т. е. смесь кетонной и енольной форм, обычно реагирует нацело по одному из направлений (как кетон или как енол), как если бы он был индивидуальным веществом. По мере вывода одной из форм в результате реакции, другая форма по законам равновесия снова частично переходит в первую, и реакция продолжается.

Одной из немногих реакций, по которым можно проследить и количественно определить процентное содержание в смеси одной из форм, именно енольной, служит реакция присоединения брома по двойной связи:



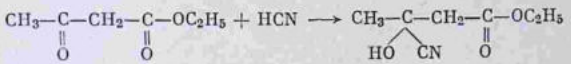
Если реакцию проводить на холоду и достаточно быстро, удается оттитровать всю енольную форму (К. Мейер) до того, как она заметным образом успеет перейти в кетонную. Так было определено содержание ено-

ла в ряде таутомерных веществ в разных растворителях. Эти числа и вошли в приведенную далее таблицу констант енолизации (стр. 422).

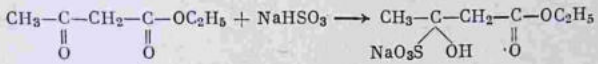
О процентном содержании кетонной и енольной форм в равновесной смеси можно судить и по физическим свойствам такой смеси, так как кетонная и енольная формы имеют разное поглощение света в ультрафиолетовой области, разные показатели преломления. По этим данным Кнорр вычислил содержание двух форм в равновесной смеси.

Большая часть других реакций протекает одинаково как с равновесным ацетоуксусным эфиром, так и в отдельности с енолом и с кетоном. Приведем некоторые реакции ацетоуксусного эфира, характерные для структуры обеих форм.

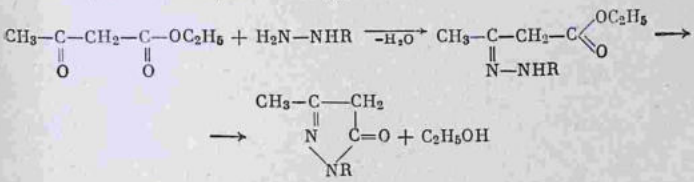
Реакции, протекающие по кетонному типу. 1. Присоединение синильной кислоты:



2. Присоединение бисульфита натрия:

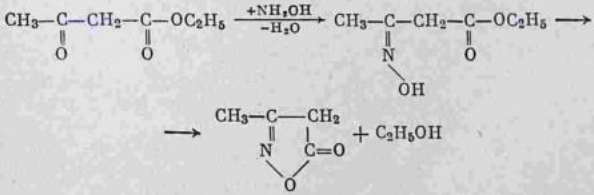


3. Реакция с замещенными гидразинами:



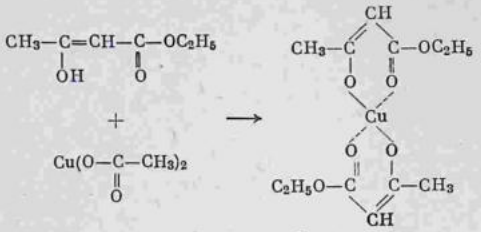
Здесь обычная реакция кетона осложняется второй фазой — циклизацией в R-метилпиразолон (см. кн. 2).

4. Подобным образом, с циклизацией первоначально образующегося оксима, протекает и реакция с гидроксиламином:



Реакции, протекающие по енольному типу. 1. Упомянутое выше бромирование по двойной связи.

2. Образование с солями металлов внутрикомплексных енолятов, например:

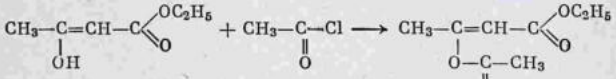


голубовато-зеленые кристаллы, малорастворимые в воде

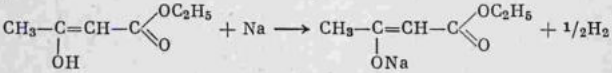


фиолетовое вещество, растворимое в воде и органических растворителях

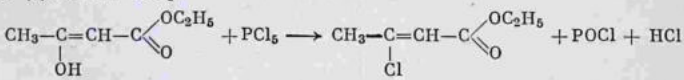
3. Ацилирование хлорангидридами кислот в пиридиновом растворе:



4. Действие металлического натрия:

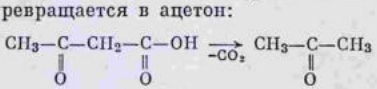


5. Действие PCl_5:

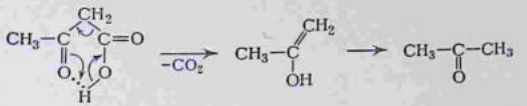


Кроме того, необходимо привести реакции ацетоуксусного эфира, не имеющие столь ясного отношения к его таутомерии и типичные для всех эфиров β-кетонокислот.

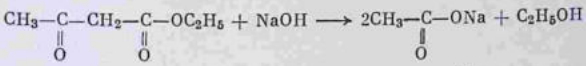
1. При гидролизе в кислой среде ацетоуксусный эфир превращается в ацетоуксусную кислоту, которая при нагревании в водной среде декарбоксилируется и превращается в ацетон:



Это так называемое *кетонное расщепление* β-кетонокислот. Есть основание считать, что этот кетонный распад идет через циклическое переходное состояние и енольную форму кетона:



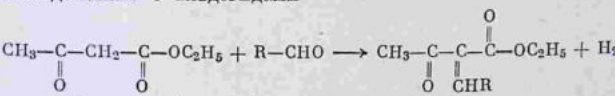
2. При действии сильных щелочей распад ацетоуксусного эфира (в дополнение к гидролизу сложноэфирной группы) идет по связи между карбонильной и центральной метиленовой группой, и образуются две молекулы уксусной кислоты (в виде соли):



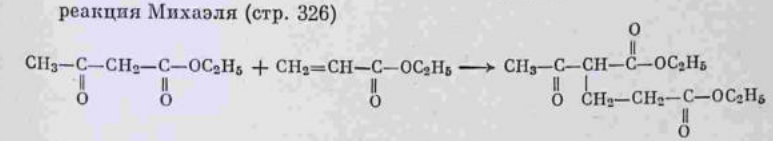
Это — кислотное расщепление ацетоуксусного эфира.

Ряд реакций, из которых мы приведем немногие, характеризует большую подвижность водородов метиленовой группы:

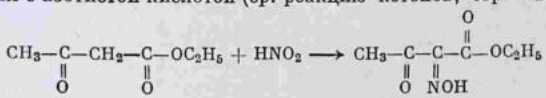
взаимодействие с альдегидами



реакция Михаэля (стр. 326)



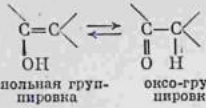
реакция с азотистой кислотой (ср. реакцию кетонов, стр. 145)



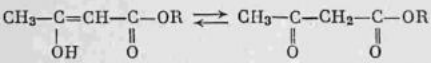
Реакции, протекающие по кетонному или енольному типу, создают ясную картину двойственной реакционной способности ацетоуксусного эфира, наиболее просто объясняемую обратимой изомеризацией, т. е. таутомерией. Это было установлено (хотя и на других примерах) еще до приведенных выше решающих опытов по разделению и количественному определению таутомеров и их взаимопревращению.

Интересно отметить, что А. М. Бутлеров, исходя из теории строения, предсказал еще в 1877 г. возможность двойственного реагирования и таутомерии как обратимой изомеризации. Однако первые явления этого рода были открыты Байером в 80-х годах прошлого века не в области кето-енольной таутомерии, рассмотренной нами на примере ацетоуксусного эфира, а на так называемой лактим-лактамной таутомерии (стр. 424) изатина; первые же исследования кето-енольной таутомерии относятся к самому концу XIX и началу XX века.

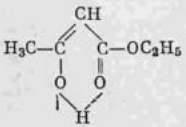
Для кето-енольной таутомерии характерен обратимый переход:



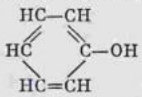
Правило Эрленмейера — Эльтекова (стр. 309) констатирует неустойчивость енольных систем (простейших) и их изомеризацию в оксосистемы. Действительно, для монокетонов и моноальдегидов равновесие практически нацело сдвинуто вправо и концентрация енольной формы $CH_2{=}C(OH){-}CH_3$ в ацетоне составляет лишь $2{,}5 \cdot 10^{-4}\%$. Это соответствует большему содержанию энергии енола и большей его кислотности. Чтобы компенсировать такую разницу, необходимы соответствующие структурные изменения (дополнения) кето-енольной системы, которые делали бы енольную форму энергетически более выгодной. На примере ацетоуксусного эфира можно видеть характер этих обычных структурных дополнений:



В кетонной форме электрофильный карбоксил (дополнительно к карбонилу) оттягивает электроны от метиленовой группы и делает водороды более протонизируемыми (иначе говоря, повышает кислотность CH_2-группы). Возникшая в енольной форме олефиновая связь оказывается сопряженной с карбонильной двойной связью карбалкоксила. Сопряжение дает энергетический выигрыш, т. е. понижает энергию системы. Наконец, енольная форма дополнительно стабилизуется внутримолекулярной водородной связью — опять маленький дополнительный выигрыш энергии:



В результате в ацетоуксусном эфире содержание енольной формы значительно больше, чем в ацетоне, и достигает 7%, но енольная форма все же остается несколько менее устойчивой, чем кетонная. Соотношение енола и кетона для разных веществ, естественно, разное (при одинаковых прочих условиях). Существуют таутомерные системы, где енол преобладает и даже доминирует, например в феноле:



Это соотношение резко зависит и от растворителя.

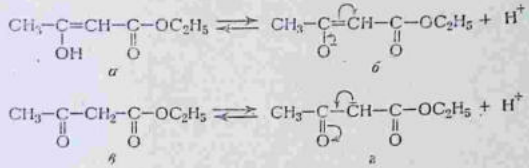
Соотношение енола и кетона целесообразно выражать в величинах константы равновесия, где $C_{енол}$ и $C_{кетон}$ — соответствующие концен-

трации, а K — константа равновесия, выражающая отношение этих концентраций (*константа енолизации*). Приводим значения $K = \frac{C_{енола}}{C_{кетона}}$ для ацетоуксусного эфира в разных растворителях при комнатной температуре (20° С):

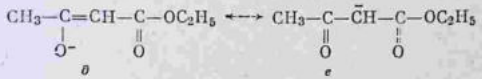
Вода	0,004	Этанол	0,13
Муравьиная кислота	0,011	Бензол	0,22
Метанол	0,074	Эфир	0,43
		Гексан	1

Кетон и енол в разных растворителях в разной степени электролитически диссоциируют, и в этом заложена причина разных констант енолизации в разных средах.

Анион енола и кетона имеет одну и ту же (выровненную, мезомерную) структуру:



Формулы *б* и *г* выражают на языке мезомерии одну и ту же структуру; в резонансной символике эта структура выразится так:



Это означает, что истинной является какая-то средняя структура между структурами *д* и *е*, но, конечно, не значит, что эта средняя структура лежит точно посередине и заряд электрона распределен поровну между О и С. Заряд в гораздо большей степени сосредоточен на более электроотрицательном кислороде, и, таким образом, истинная структура аниона значительно ближе к *д*, чем к *е*.

Исходя из несомненно правильного допущения об идентичности аниона енола и аниона кетона, М. И. Кабачник развил фундаментальную теорию таутомерии как кислотно-основного равновесия. Ход его мыслей мы приведем в несколько упрощенном виде. При электролитической диссоциации енола и кетона в растворителях, подобных воде, спирту, эфиру, бензолу, эти растворители не остаются индифферентными и играют роль льюисовых оснований * (см. стр. 158). Поэтому уравнения электролитической диссоциации обеих таутомерных форм следует изобразить так:

$$A_{I}H + S \rightleftarrows A^- + \overset{+}{S}H \qquad (1)$$

$$A_{II}H + S \rightleftarrows A^- + \overset{+}{S}H \qquad (2)$$

* В растворителях, подобных бензолу или гексану, не способных к присоединению протона, при электролитической диссоциации енола и кетона роль льюисовского основания играют другие молекулы кетона или енола (аутопротолиз).

Здесь для краткости введены следующие обозначения: A^- — анион, общий для кетона и енола; A_IH — кетон; $A_{II}H$ — енол; S — молекула растворителя, отрывающего протон и переходящего в $\overset{+}{S}H$ — льюисову сопряженную кислоту ($H_3\overset{+}{O}$ для воды; $(C_2H_5)_2\overset{+}{O}H$ для эфира и т. д.).

Обозначим через $K_к$ константу равновесия для реакции (1), т. е. константу кислотности кетонной формы, через $K_е$ — то же для реакции (2), т. е. для енольной формы; константу таутомерного равновесия в среде S или, что то же самое в данном случае, константу енолизации обозначим через K_{TS}. Напишем выражения для всех трех констант:

$$K_{TS} = \frac{[A_{II}H]}{[A_IH]} \tag{3}$$

$$K_к = \frac{[A^-]\,[\overset{+}{S}H]}{[A_IH]\,[S]} \tag{4}$$

$$K_е = \frac{[A^-]\,[\overset{+}{S}H]}{[A_{II}H]\,[S]} \tag{5}$$

где выражения в квадратных скобках — концентрации реагентов.

Выразим члены $[A_IH]$ и $[A_{II}H]$ через концентрации остальных компонентов и константы

$$[A_IH] = \frac{[A^-]\,[\overset{+}{S}H]}{K_к\,[S]}; \qquad [A_{II}H] = \frac{[A^-]\,[\overset{+}{S}H]}{K_е\,[S]} \tag{6}$$

и подставим их значения в уравнение (3):

$$K_{TS} = \frac{K_к}{K_е}$$

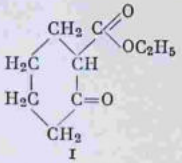
Выражение (6) означает, что константа енолизации в данном растворителе равна отношению константы диссоциации кетона к константе диссоциации (в том же растворителе) енола *. Таким образом, чем выше константа кислотности кетона $K_к$ по сравнению с константой кислотности енола $K_е$, тем более таутомерное равновесие смещено в сторону енола, и наоборот.

Из данных, приведенных на стр. 419 видно, что в спиртах и бензоле енол кислее, а в воде много кислее, чем кетон; значит, равновесие в этих средах смещено в сторону кетона. В эфире кислотности обоих таутомеров становятся ближе и в гексане достигают равенства. Таким образом, в сущности, здесь мы сталкиваемся с общей закономерностью — равновесие смещено в сторону менее диссоциированного продукта.

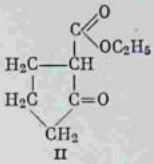
На основе теории кислотно-основного таутомерного равновесия получило объяснение соотношение кислотности и *енолизируемости*. Более старое правило Клайзена признавало параллелизм кислотных свойств и енолизируемости, т. е. чем «кислее» кето-енол, тем больше содержание енольной формы в системе. Так, например, ацетилацетон, являясь более сильной кислотой, чем ацетоуксусный эфир, содержит и больше енольной формы. Однако имеется и ряд серьезных отклонений от правила Клай-

* В более общем выражении нужно взять термодинамические константы кислотности и помножить каждую на соответствующий коэффициент активности недиссоциированной таутомерной формы в данном растворителе. Тогда это выражение определит константу таутомерного равновесия для любого растворителя.

зена. Так, циклогексанонкарбоновый эфир I — более слабая кислота по сравнению с циклопентанонкарбоновым эфиром II, но он енолизирован на 76%, в то время как последний — только на 4,5%:



I



II

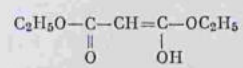
По М. И. Кабачнику, соотношение кислотности и енолизируемости имеет простое объяснение. Енолизируемость зависит от отношения констант диссоциации кетонной и енольной форм, а кислотность — от абсолютных величин этих констант.

Таутомерия, при которой частицей, перемещающейся в процессе таутомерного превращения, является катион, называется *катионотропией*. Частным, но самым важным случаем катионотропии является *протонотропия*, или, сокращенно, *прототропия*. Частный случай прототропии — *кето-енольная таутомерия*.

В табл. 44 приведен ряд веществ, которым свойственна кето-енольная таутомерия.

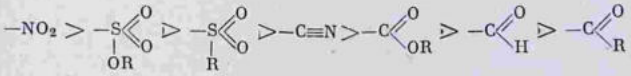
Обращает на себя внимание гораздо более сильная енолизация дикетонов сравнительно с эфирами β-кетонокислот. Причина, по-видимому, в большей способности карбонила сравнительно с карбалкоксилом к сопряжению с двойной связью енола (больший — *T*-эффект).

В малоновом эфире, напротив, и электролитическая диссоциация и енолизация малы, несмотря на сильно протонизированный водород, который даже непосредственно замещается на металл при действии металлического натрия. Это значит, что в енольной форме малонового эфира



водород енола относительно гораздо более кислый. Таково, по-видимому, влияние соседнего этоксила.

По протонизирующему влиянию на связанное с ними CH_2-звено (—*I*-эффект, стр. 191) различные функциональные группировки можно расположить в следующий ряд (Арндт):



Другими словами, группы этого ряда расположены по убывающей (слева направо) способности оттягивать электроны от CH-связи в системах типа  и таким путем усиливать кислотность водорода. Однако эта способность не стоит в параллельной связи

Таблица 44. **Константы равновесия и константы ионизации равновесных смесей некоторых кето-енолов в водных растворах**

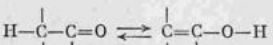
K_{TS} — константа таутомерного равновесия; K_{ke} — константа ионизации равновесной смеси; K_k — константа ионизации кетонной формы; K_e — константа ионизации енольной формы

Вещество	По литературным данным		По данным Кабачника *	
	K_{TS}	K'_{ke}	K'_k	K_e
Ацетон	$2{,}5 \cdot 10^{-6}$	$1{,}6 \cdot 10^{-15}$	$1{,}6 \cdot 10^{-15}$	$6{,}4 \cdot 10^{-10}$
Этилацетоуксусный эфир	$9{,}2 \cdot 10^{-4}$	$1{,}8 \cdot 10^{-13}$	$1{,}8 \cdot 10^{-13}$	$2{,}0 \cdot 10^{-10}$
Циклопентанонкарбоновый эфир	0,002	$2{,}1 \cdot 10^{-11}$	$2{,}1 \cdot 10^{-11}$	$1{,}0 \cdot 10^{-8}$
Ацетоуксусной эфир	0,004	$2{,}1 \cdot 10^{-11}$	$2{,}1 \cdot 10^{-11}$	$5{,}3 \cdot 10^{-9}$
2-Метилиндандион	0,011	$7{,}1 \cdot 10^{-7}$	$7{,}2 \cdot 10^{-7}$	$6{,}5 \cdot 10^{-5}$
Метилацетилацетон	0,016	$1{,}5 \cdot 10^{-11}$	$1{,}5 \cdot 10^{-11}$	$1{,}0 \cdot 10^{-9}$
Циклогексанонкарбоновый эфир	0,048	$1{,}4 \cdot 10^{-13}$	$1{,}4 \cdot 10^{-13}$	$3{,}2 \cdot 10^{-12}$
Бромацетилацетон	0,081	$1{,}0 \cdot 10^{-7}$	$1{,}1 \cdot 10^{-7}$	$1{,}4 \cdot 10^{-6}$
Ацетилциклопентанон	0,178	$1{,}5 \cdot 10^{-8}$	$1{,}8 \cdot 10^{-8}$	$1{,}0 \cdot 10^{-7}$
Ацетилацетон	0,22	$1{,}2 \cdot 10^{-9}$	$1{,}4 \cdot 10^{-9}$	$6{,}5 \cdot 10^{-9}$
Ацетилциклогексанон	0,41	$8{,}1 \cdot 10^{-11}$	$1{,}2 \cdot 10^{-10}$	$2{,}8 \cdot 10^{-10}$
Бензоилацетон	0,48	$2{,}0 \cdot 10^{-9}$	$3{,}0 \cdot 10^{-9}$	$6{,}2 \cdot 10^{-9}$
Формилциклопентанон	0,68	$1{,}5 \cdot 10^{-6}$	$2{,}5 \cdot 10^{-6}$	$3{,}7 \cdot 10^{-6}$
Формилциклогексанон	0,94	$4{,}5 \cdot 10^{-7}$	$8{,}7 \cdot 10^{-7}$	$9{,}2 \cdot 10^{-7}$
Димедон	20,3	$5{,}6 \cdot 10^{-6}$	$1{,}2 \cdot 10^{-4}$	$6{,}0 \cdot 10^{-6}$

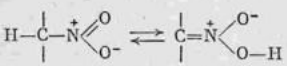
* Вычисления производились по формулам:

$$K_e = \frac{K'_{ke}(K_{TS}+1)}{K_{TS}} \quad \text{и} \quad K'_k = K'_{ke}(K_{TS}+1)$$

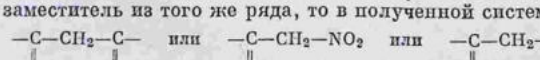
со способностью тех же групп к перемещению к своему кислороду (или к азоту в группе —C≡N) и удержанию на нем протона по схемам типа



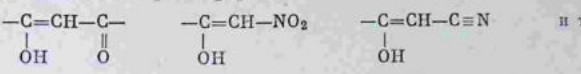
или



Если в углеводородном радикале имеется единственный заместитель из приведенного ряда, то форма R—CH_2—A (где A — функциональный заместитель) — всегда гораздо менее кислая, чем таутомерная форма R—CH=AH, в которой протон перекочевал к кислороду или азоту группы A. Равновесие же в таких монофункциональных соединениях настолько сильно смещено в сторону форм R—CH_2—A, что с наличием форм R—CH=AH можно не считаться. Если же в β-положение к A вводится второй заместитель из того же ряда, то в полученной системе типа



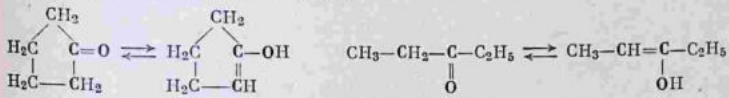
протоны метиленовой группы становятся гораздо более кислыми, чем в монофункциональном соединении, и могут быть сравнимы по кислотности с протонами таутомерной формы



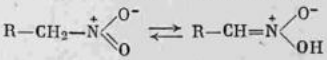
Кроме того, как уже говорилось, таутомерная форма стабилизуется понижением уровня энергии за счет сопряжения кратных связей C=C и C=O, C=C и N=O или C=C и C≡N. Поэтому и тенденция к енолизации и кислотность возрастают. При этом протонизирующее влияние заместителей на связи C—H является фактором, определяющим главным образом кислотность C—H-формы таутомерного вещества, а способность групп A к присоединению протона с образованием енольной системы связей определяет главным образом енолизируемость.

При качественной оценке положения равновесия на основании структуры таутомерного вещества надо принимать во внимание действие заместителей (как по *I*-, так и по *T*-эффекту), в обеих таутомерных формах.

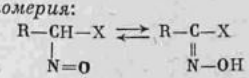
Имеется еще третий фактор — энтропийный. Чем больше степеней свободы вращения и изменения своей конформации имеет молекула, тем выше ее энтропия. Всякое закрепление формы связано с уменьшением энтропии. Появление двойной C=C-связи в еноле с жестким плоскостным расположением заместителей при олефиновом углероде уменьшает энтропию. Вероятность, таким образом, действует против енолизации. Но и в без того жестких системах — в небольших циклах, например в циклопентаноне, — это закрепление уже произошло и енолизация не вызовет дополнительного уменьшения энтропии. Поэтому в жестких формах енолизация относительно больше, чем в подвижных, например в циклопентаноне больше, чем в пентанонах:



Напомним о других прототропных таутомерных системах, с которыми мы уже встречались. Это *нитро*$_2$*— аци-нитро-таутомерия*, например

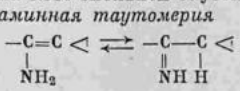


нитрозо-оксимная таутомерия:



где X = —C(=O)—R или —NO_2 (в алкилнитроловых кислотах, стр. 219).

Совершенно аналогична кето-енольной таутомерии не имеющая большого значения *имино-енаминная таутомерия*



и широко распространенная *лактим-лактамная таутомерия* (А. Байер)

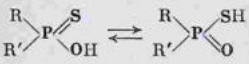


о которой будет идти речь при изучении гетероциклов (см. кн. 2).

Упомянем также *тион-тиольную таутомерию* тиокарбоновых кислот



изученную в последние годы М. И. Кабачником, С. Т. Иоффе и Ю. Н. Шейнкером, и аналогичную таутомерию тиооксикислот фосфора (М. И. Кабачник, Т. А. Мастрюкова):

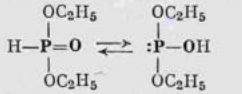


Все эти виды таутомерии, включая кето-енольную, называются *триадной таутомерией*, так как все таутомерное превращение — передвижение протона и перемещение двойных связей — разыгрывается между тремя атомами: триадой C—C=O в случае кето-енольной таутомерии и выделенными жирным шрифтом триадами в других только что приведенных случаях таутомерии.

Существует также *диадная прототропия*. Примеры ее: таутомерия синильной кислоты

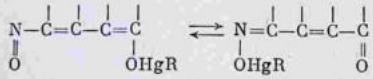


таутомерия фосфористой кислоты и ее производных



Здесь таутомерное превращение происходит между двумя атомами — C и N в первом, P и O во втором случае. Легко видеть, что в отличие от триадной таутомерии диадная обязательно связана с переменой валентности одного из атомов (в наших примерах C и P).

Существует *пентадная* и более сложные системы таутомерии, которые здесь не рассматриваются. По существу, прототропия обнимает почти все известное о катионотропной таутомерии. Только около 1960 г. Д. Н. Кравцов открыл ранее неизвестную *металлотропию* на примерах циклических систем, включающих скелет типа:



где R — ароматический радикал, а четыре углеродных атома, связанных сопряженной связью, входят в состав бензольного цикла.

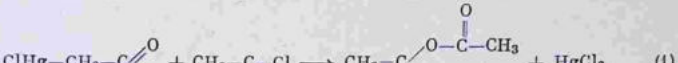
Прототропия такого рода (H на месте HgR) давно известна. Это пример *гептадной таутомерии*.

Обычно металлические производные таутомерных систем не таутомерны, но обладают двойственной реакционной способностью наподобие

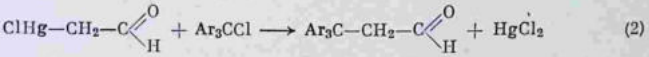
самих таутомерных систем. Прежде чем перейти к наиболее известным веществам такого рода — енолятам натрия разного типа, к которым относится и натрийацетоуксусный эфир (стр. 416), упомянем о полученных около 1950 г. ртутных производных оксосоединений (А. Н. Несмеянов, И. Ф. Луценко). Вещества типа I и II не таутомерны



и имеют оксоструктуру, что доказывается отсутствием ионов ртути в растворах и отрицательной реакцией на углерод-углеродную двойную связь. Между тем они обладают двойственной реакционной способностью: иногда реагируют соответственно оксоструктуре, а чаще соответственно енольной структуре. Ниже приведены примеры обоих типов реакций:



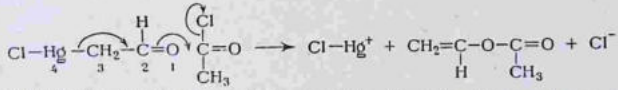
(1)



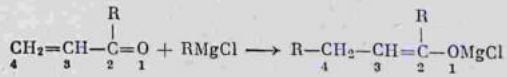
(2)

где Ar — ароматический радикал, например остаток бензола — фенил C_6H_5.

Дело здесь заключается в том, что в реакции (1), проходящей *с перенесением реакционного центра* (нормальным центром ацилирования должен был бы быть углерод, связанный с металлом), электрофильная атака карбонильного углерода хлористого ацетила проходит по кислороду. Это облегчается тем, что сильно поляризуемая связь Hg—C может легко подать пару электронов соседней C—C-связи и компенсировать отход пары электронов разомкнувшейся связи C=O (кривые стрелки показывают передвижение пары электронов):

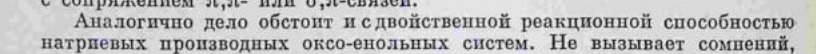


По существу, такое взаимодействие Hg—C- и C=O-связей имеет много черт аналогии с сопряжением двойных связей (π,π-сопряжение), например в системе C=C—C=O (стр. 318), и может быть названо σ,π-сопряжением или *гиперконъюгацией*. Действительно, на данном примере видно, что продукты ацилирования хлормеркурацетальдегида образованы за счет 1,4-присоединения, и эта реакция 1,4-присоединения сходна с присоединением, например, гриньярова реактива к непредельным кетонам в 1,4-положения

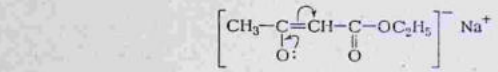


в том отношении, что в обеих системах рвутся связи 1,2 и 3,4 и появляется кратная связь 2,3. Разница же в том, что при 1,4-присоединении к π,π-сопряженной системе вся молекула остается связанной (так как рвутся лишь двойные связи), а при 1,4-присоединении к σ, π-сопряженной системе разрывается не только двойная 1,2-связь, но и простая 3,4-связь (σ-связь). Поэтому в результате реакции образуются две раздельные молекулы. Таким образом, перенесение реакционного центра связано с сопряжением π,π- или σ,π-связей.

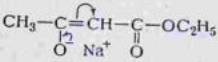
Аналогично дело обстоит и с двойственной реакционной способностью натриевых производных оксо-енольных систем. Не вызывает сомнений, что, например, натрийацетоуксусный эфир



имеет енолятное строение, которое, по всей вероятности, близко к ионному, или ионное. В этом случае анион мезомерен, т. е. электроны в нем только слегка сдвинуты в направлении кривых стрелок, так как кислород гораздо более электроотрицателен, чем углерод:



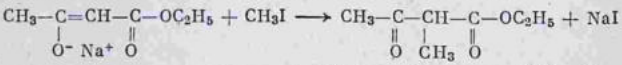
В неполярных или малополярных средах катион натрия, очевидно, образует ионную пару с кислородом енолят-аниона:



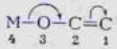
В случае лития и, еще более, магния, в большей степени склонных образовывать ковалентные связи с кислородом, формулы металлических производных правильнее уже изображать с ковалентной, хотя и сильно поляризованной, связью O—M:



Между тем и натрийацетоуксусный эфир и только что упомянутые другие металлические производные алкилируются не по кислороду, а по углероду, т. е. с перенесением реакционного центра *:



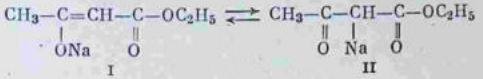
В момент атаки на углерод электрофильной частицы CH_3—I, система связей



* Недавно М. И. Кабачник и С. Т. Иоффе установили, что направление алкилирования натрийацетоуксусного эфира и особенно ацетилацетоната натрия изменяется при наличии пространственных препятствий. Так, с вторичным иодистым пропилом ацетилацетонат натрия дает 27% O-*втор*-пропильного производного, а с вторичным иодистым бутилом — 35% O-*втор*-бутильного производного.

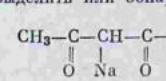
ведет себя, следовательно, как σ,π-сопряженная система, доставляющая необходимую пару электронов новой связи с метильной группой за счет разрывающейся простой связи 3,4. Таким образом, это опять 1,4-присоединение по сопряженной системе связей.

Высказывались предположения, что натрийацетоуксусный эфир таутомерен, а именно металлотропен



I II

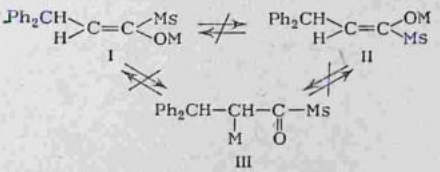
и что именно таутомерная форма II, не обнаружимая вследствие ничтожной концентрации, ответственна за алкилирование по углероду. Такого рода системы, в которых из-за их двойственного реагирования предполагается таутомерия, но второй таутомер нельзя реально выделить или обнаружить, были названы *псевдомерными*. С этих позиций



псевдомер натрийацетоуксусного эфира.

Псевдомерия — отвергнутая в настоящее время точка зрения. Во многих случаях предполагавшейся ранее псевдомерии можно доказать отсутствие псевдомера, несмотря на способность молекулы реагировать и в соответствии с предполагаемой структурой псевдомера, как мы только что видели на примере хлормеркурацетальдегида. Это будет показано далее еще раз на конкретном примере. Общее же соображение таково: если бы даже псевдомер и присутствовал в неподдающихся обнаружению малых количествах, то константа скорости реакции, протекающей через этот псевдомер, должна была бы быть невероятно и небывало велика, чтобы компенсировать малость концентрации псевдомера (М. И. Кабачник). Ведь скорость реакции пропорциональна константе и концентрации реагента *.

На следующих конкретных примерах енолятов металлов А. Н. Несмеянову и В. А. Сазоновой удалось показать, что никакой кето-енолятной таутомерии этих енолятов нет, но двойственная реакционная способность енолятов независимо от этого существует. Показано это было так. Полученные с использованием гриньярова реактива (или литий- или натрийорганических соединений) *цис-* и *транс*-изомерные еноляты (I и II) в определенных условиях устойчивы и друг в друга не превращаются. Это доказывает, что они не превращаются и в кетонную форму III, иначе через нее шло бы и *цис-транс*-превращение:

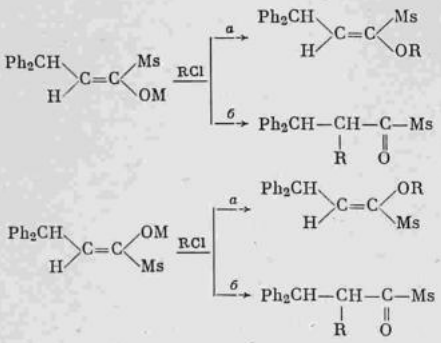


III

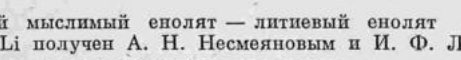
где Ph – фенил C_6H_5;
Ms – мезитил $C_6H_2(CH_3)_3$.

* Очень высокие константы скорости реакции наблюдаются только при рекомбинации ионов или радикалов.

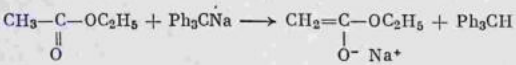
Однако при алкилированиях и ацилированиях *цис-* и *транс*-форм I и II каждая из них способна образовать как соответствующие ей по строению и конфигурации производные, так и производные кетонной формы III, т. е. вступать в реакцию, идущую с перенесением реакционного центра. Реакции типа *а* проходят при R = $-CC_6H_5$, реакции типа *а* и *б* (одновременно) — при R = $-CH_2OCH_3$:



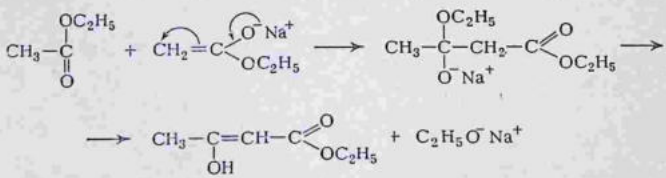
Простейший мыслимый енолят — литиевый енолят ацетальдегида $CH_2 = CH—OLi$ получен А. Н. Несмеяновым и И. Ф. Луценко также реакцией с перенесением реакционного центра:



Действием трифенилметилнатрия $(Ph)_3CNa$ на этилацетат можно получить натриевое производное уксусноэтилового эфира:

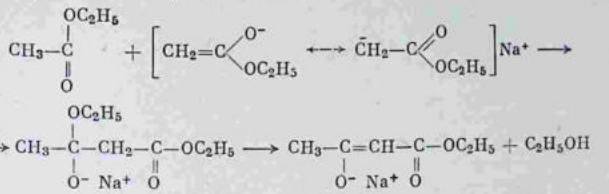


Этот енолят (получающийся также при действии этилата натрия или металлического Na на этилацетат) и служит реагентом при образовании ацетоуксусного эфира по реакции Гейтера—Клайзена, протекающей с перенесением реакционного центра, которую можно представить так:

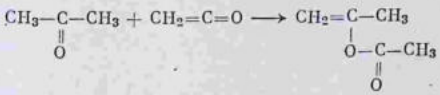


Такая трактовка подчеркивает, что реакция натриевого енолята сложного эфира протекает с перенесением реакционного центра и является

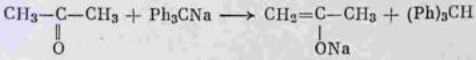
дополнением к общепринятой точке зрения Арндта на механизм сложноэфирной конденсации (стр. 411), предполагающей, что уксусноэтиловый эфир атакуется мезомерным анионом:



Возникает вопрос, способны ли простейшие альдегиды и кетоны двойственно реагировать, и притом с образованием именно производных енольных форм, но не через таутомерный енол, содержание которого слишком мало, а с перенесением реакционного центра. Такие реакции известны. Так кетен ацилирует ацетон по уравнению:

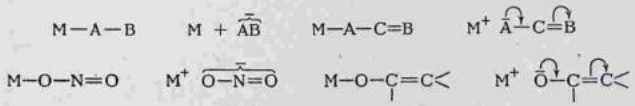


Действием трифенилметилнатрия (стр. 428) можно заместить в ацетоне водород на натрий:



Группировка H—C—C=O, как и разобранная выше Hg—C—C=O, содержит систему σ,π-сопряженных связей, только сопряжение здесь менее ярко выражено и требуется более энергичный электрофильный реагент, чтобы оно проявилось.

Таким образом, металлические производные диадных и триадных таутомерных систем могут вступать в реакцию или в состоянии, диссоциированном на ионы, или в виде молекул и подвергаться в обоих случаях атаке электрофила. Пусть A и B изображают крайние атомы диады или триады, C — центральный атом триады, M — металл. Нижняя строчка конкретизирует эти схемы на примерах:



Спрашивается, какие факторы способствуют реакции без переноса реакционного центра (т. е. реакции по атому, с которым связан металл или от которого он отделился при диссоциации) и какие вызывают перенесение реакционного центра (т. е. атаку по другому крайнему атому таутомерной диады, триады и т. д.)?

А. Н. Несмеянов и М. И. Кабачник сформулировали для кето-енольной и лактим-лактамной триад следующие правила:

1. Если связь М—О сильно ионизирована, а реагент является катионом или сильно электрофильной молекулой, то протекает быстрая О-реакция. Сюда относятся: О-ацилирование по Клайзену (т. е. хлорангидридом в пиридиновом растворе), другие реакции алкилирования четвертичными аммониевыми катионами, О-ацилирование натрийацетоуксусного эфира хлоругольным эфиром и др.

2. Если связь О—М не ионизирована или ионизирована слабо, а реагент сильно электрофилен, то О-реакция протекает медленнее; начинает преобладать С-реакция с перенесением реакционного центра. Так протекает реакция хелатного медного производного енола ацетоуксусного эфира с хлоругольным эфиром.

3. Тот же результат наблюдается и в обратном случае, когда реагент слабо электрофилен, но связь О—М сильно ионизирована. Это реакции алкилирования (лучше — в ионизирующих средах) галоидными алкилами натриевых енолятов и натриевых производных лактим-лактамных триад или соответствующие реакции ацилирования.

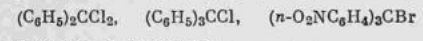
4. При неионизированной связи О—М и слабо электрофильном реагенте также происходит О-реакция, но этот раз медленная, возможно, через четырехчленное переходное состояние. Сюда относится, например, О-алкилирование галоидными алкилами серебряных солей кето-енолов и лактим-лактамов.

Приводим ряд алкилирующих реагентов в порядке возрастающей электрофильности:

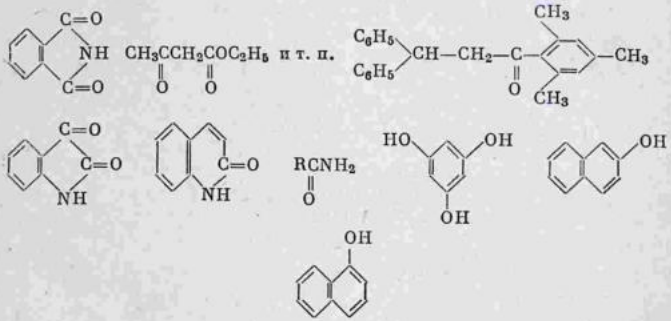
$$RI,\ R_2SO_4,\ CH_2{=}CH{-}CH_2Cl,\ C_6H_5Br,\ CH_3OCH_2Cl,\ R_3\overset{+}{O}\ BF_4^-,$$

$$(C_6H_5)_2CCl_2,\quad (C_6H_5)_3CCl,\quad (n\text{-}O_2NC_6H_4)_3CBr$$

То же для ацилирующих реагентов:



Что касается самих триадных таутомерных систем, то их можно расположить в следующий ряд по увеличивающейся склонности к О-реагированию их натриевых производных:

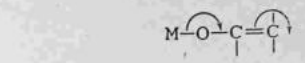


Этот ряд следует считать скользящим по отношению к каждому из предыдущих. Алкилирующий электрофил, достаточно сильный для начала ряда, будет уже слабым для его конца.

В целом дело сводится к следующему:

1. В свободном анионе таутомерного соединения, будь то кето-енол или лактим-лактам, заряд δ— резко преобладает на более электроотрицательном кислороде. Если электрофил — катион $(CH_3)_3C^+$, $(C_6H_5)_2C^+$, $R{-}\overset{\|}{C}{}^+$, то быстрая реакция идет как ионная рекомбинация — по кислороду.

2. Если связь М—О не понизирована, металл экранирует доступ к кислороду, и реакция идет по доступному — неэкранированному — углероду (или азоту), «подводу» электронов к которому обеспечивается за счет $+T$-эффекта:



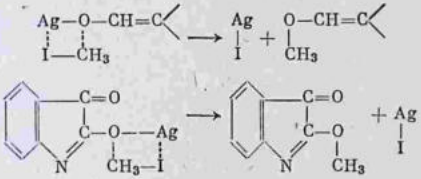
3. В обратном случае, когда электрофил слаб, а связь M^+O^- — ионная, но атака все равно происходит по углероду (или азоту), дело, видимо, в том, что взаимодействия типа



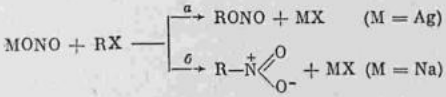
требуют для переходного состояния хорошей поляризуемости обоих реагентов в направлении, показанном стрелками. Между тем поляризуемость обеих молекул обеспечивается лишь в случае правой схемы, т. е. атака происходит по углероду за счет $+T$-эффекта енолятного аниона. Левая схема вследствие малой поляризуемости кислородного атома неосуществима или была бы осуществима только в более жестких условиях, например при реакции

$$CH_3I + NaOH \longrightarrow CH_3OH + NaI$$

4. Четвертый случай поясняется приводимыми схемами:



Сходные причины управляют и алкилированием металлических солей диадных таутомеров (Корнблюм):



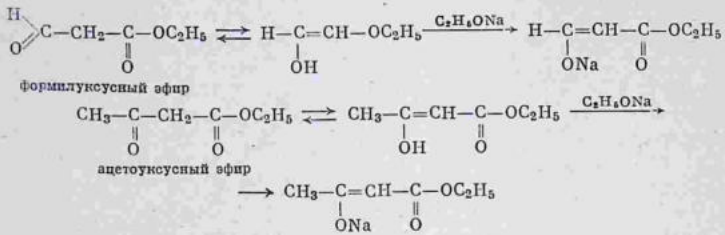
Наиболее лаконично правило двойственной реакционной способности сформулировал Хадсон, разделивший все реагенты и фрагменты молекул двойственно реагирующих систем на «жесткие» (т. е. сильно полярные, но трудно поляризуемые) и «мягкие» (противоположная характеристика). *Правило Хадсона* гласит: жесткое с жестким, мягкое с мягким.

Во многих случаях направление двойственного реагирования зависит также от других факторов — сольватирующей способности растворителя, его диэлектрической проницаемости, гетерогенности или гомогенности среды, пространственных факторов.

Растворитель, сильно сольватирующий электрофил, понижает его электрофильность со всеми вытекающими отсюда последствиями. Если растворитель сильно сольватирует кислород триады (прочная водородная связь) и этим его блокирует, реакция направляется на другой конец триады. То же действие оказывает образование ионных пар в неполярных средах или гетерогенность среды (Корнблюм).

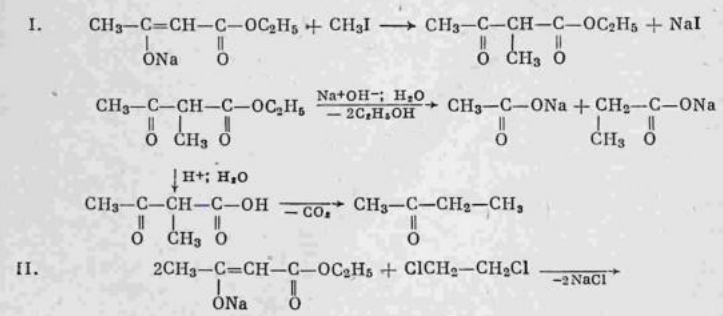
Эфиры β-оксокислот

Как мы показали, эфиры β-альдегидо- и β-кетонокислот при действии на них алкоголята натрия в спиртовом растворе превращаются в натриевые еноляты, например:

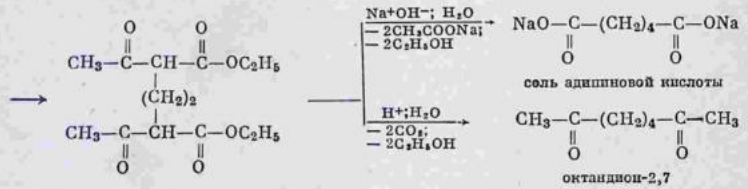


Эти еноляты широко используются в синтезах с образованием новых углерод-углеродных связей. Почти все реакции таких натриевых производных с разнообразнейшими соединениями RX, где R — любой органический радикал, а X — достаточно подвижный галоид, связанный с углеродом, проходят по углероду. Приведем несколько примеров реакций натрийацетоуксусного эфира с RX, где R = $-CH_3$, $-C_2H_4Cl$, $-CH_2-C(=O)-OC_2H_5$, причем продукт реакции подвергнем и кетонному и кислотному расщеплению (стр. 417):

I.



II.



III. $CH_3-C(=O)-CH(ONa)-C(=O)-OC_2H_5 + ClCH_2-C(=O)-OC_2H_5 \xrightarrow{-NaCl} CH_3-C(=O)-CH(CH_2-C(=O)-OC_2H_5)-C(=O)-OC_2H_5$

$CH_3-C(=O)-CH(CH_2-C(=O)-OC_2H_5)-C(=O)-OC_2H_5 \xrightarrow{Na^+OH^-;\ H_2O} CH_2(C(=O)-ONa)-CH_2(C(=O)-ONa) + 2C_2H_5OH + CH_3COONa$

соль янтарной кислоты

$\xrightarrow{H^+;\ H_2O}$

$2C_2H_5OH + CH_3-C(=O)-CH(CH_2-C(=O)-OH)-C(=O)-OH \longrightarrow CH_3-C(=O)-CH_2CH_2-C(=O)-OH + CO_2$

ацетилянтарная кислота

левулиновая кислота

Сравнивая вещества, полученные кислотным расщеплением продуктов алкилирования натрийацетоуксусного эфира, с веществами, полученными алкилированием натриймалонового эфира с последующим декарбоксилированием замещенной кислоты (стр. 200), мы видим, что они одинаковы. Но кетонное расщепление ацетоуксусного эфира дает новые возможности синтеза кетонов, полиоксосоединений, кетонокислот и т. д. Поскольку сложноэфирной конденсацией можно получать великое разнообразие эфиров β-кетонокислот открытой и циклической структуры с одной и двумя оксогруппами, одной и двумя карбоксильными группами, а эти эфиры можно ввести в реакцию Михаэля, то ясно, что алкилирование натриевых производных всех этих структур с последующим кетонным или кислотным расщеплением дает в руки химика чрезвычайно гибкий и могущественный метод построения углеродных скелетов.

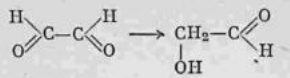
Синтез кетонов и кислот через эфиры β-кетонокислот нужно добавить к другим ранее изученным методам синтеза этих типов веществ.

ОКСИОКСОСОЕДИНЕНИЯ

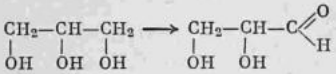
Простейшие оксиоксосоединения приведены в табл. 45. Они могут быть синтезированы общими методами введения гидроксила в оксосоединения и введения оксогруппы в вещества, содержащие гидроксил. Так, гликолевый альдегид можно получить окислением гликоля

$CH_2(OH)-CH_2(OH) \longrightarrow CH_2(OH)-C(=O)-H$

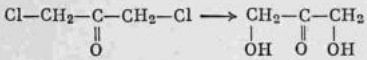
или частичным восстановлением глиоксаля:



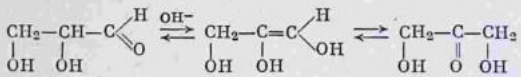
Глицериновый альдегид получается при частичном окислении глицерина



а диоксиацетон — путем гидролиза 1,3-дихлорацетона:

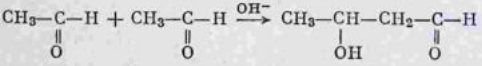


Глицериновый альдегид и диоксиацетон в щелочной среде вследствие енолизации могут взаимопревращаться:

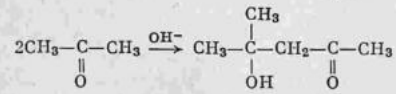


Такое превращение (до достижения равновесия) типично для всех α,β-оксиоксосоединений.

Альдольная конденсация приводит к β-оксиоксосоединениям:

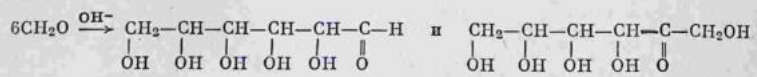


альдоль



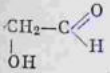
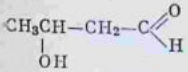
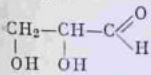
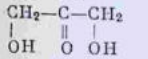
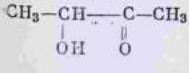
диацетоновый спирт

Иного типа конденсацией, открытой еще А. М. Бутлеровым, формальдегид в водном растворе под действием известковой воды превращается в смесь изомерных и стереоизомерных гексоз, т. е. пентаоксимонооксогексанов, относящихся уже к сахарам и подробно обсуждаемых ниже:



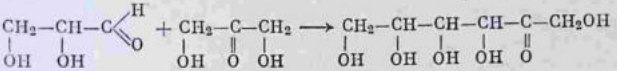
(Такую смесь Бутлеров назвал «метиленитан», а Эмиль Фишер выделил из этой смеси «акрозу» — рацемат фруктозы.) Тот же результат полу-

Таблица 45. Оксиоксосоединения

Формула	Название	Температура плавления °С	Температура кипения °С	Плотность d
	Гликолевый альдегид	97	—	—
	Альдоль, или β-оксимасляный альдегид	Сироп	83 (20 *мм рт. ст.*)	1,103 (d_4^{20})
	Глицериновый альдегид	138	—	1,453 (d_4^{15})
	Диоксиацетон	80 *	—	—
	Ацетоин	15	148	1,002 (d_4^{15})

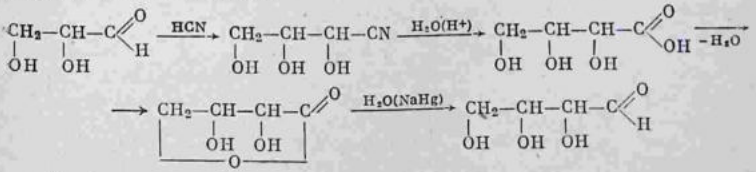
* Кристаллизуется в виде димера.

чается при альдольной конденсации глицеринового альдегида с диоксиацетоном:



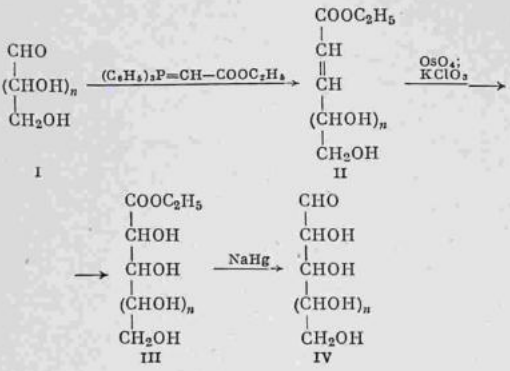
Если взять *D*-глицериновый альдегид, то получается углевод—фруктоза и в несколько меньшем количестве ее диастереомер — сорбоза. Если исходить из рацемического глицеринового альдегида в смеси с диоксиацетоном (такая смесь получается осторожным окислением глицерина и называется глицерозой), получается та же акроза Бутлерова и Э. Фишера.

Существенно важным для понимания дальнейшего является метод надстройки оксиальдегидов, приводящий к оксиальдегидам, имеющим в цепи на одно звено CHOH больше. Этот метод заключается в присоединении к оксиальдегиду синильной кислоты, гидролизе полученного оксинитрила в оксикислоту и восстановлении эфира или лактона этой оксикислоты в оксиальдегид. В качестве примера приводим наращивание цепи глицеринового альдегида:



Заметим, что при реакции возникает новый асимметрический углеродный атом в α-положении по отношению к альдегидной группе.

Новый метод наращивания окси- и полиоксиальдегидов сразу на два звена CHOH с использованием реакции Виттига (стр. 264) разработали Н. К. Кочетков и Б. А. Дмитриев:



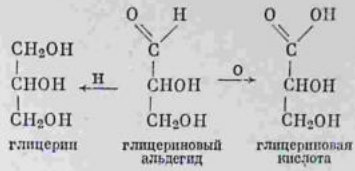
Оксиальдегид I реагирует с трифенилфосфинкарбэтоксиметиленом, образуя непредельную кислоту II с *транс*-конфигурацией. Двойная связь в непредельной кислоте может быть прогидроксилирована (например, действием OsO_4), а полученный эфир полиоксикарбоновой (альдоновой) кислоты III восстановлен амальгамой натрия в полиоксиальдегид IV, имеющий на два углеродных атома больше, чем исходное соединение.

Метод позволяет наращивать сразу два углеродных звена и регулировать стереохимию возникающих асимметрических центров.

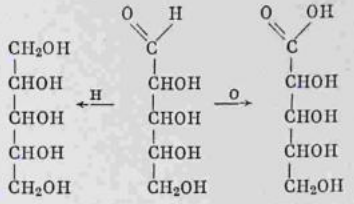
Свойства оксиоксосоединений

Естественно, что оксиоксосоединения вступают во многие уже известные нам реакции своими спиртовыми и альдегидными или кетонными группами. Эти реакции здесь не будут рассматриваться, если только для этого не будет оснований с точки зрения дальнейшего изложения.

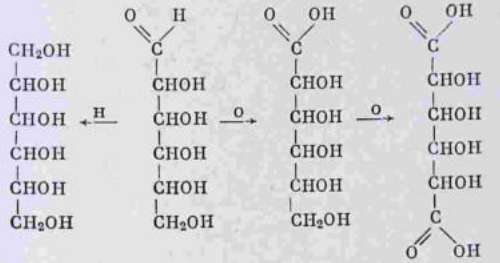
Так, спиртовые группы оксиоксосоединений ацетилируются уксусным ангидридом, и по его расходу можно судить о числе оксигрупп в молекуле. Первичные спиртовые группы могут быть окислены в альдегидные и затем в карбоксильные. Альдегидные группы можно восстановить в первичные спиртовые, а кетонные — во вторичные спиртовые. Все эти реакции устанавливают родственные связи оксиоксосоединений с оксикислотами и многоатомными спиртами. Проиллюстрируем такие родственные отношения на примере структур глицеринового альдегида, тетраоксипентаналя (альдопентозы) и пентаоксигексаналя (альдогексозы), не вникая пока в стереохимические отношения (см. схему).



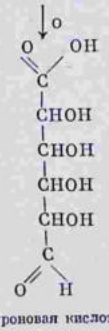
глицерин — глицериновый альдегид — глицериновая кислота



пятиатомный спирт — альдопентоза — «оновая» кислота

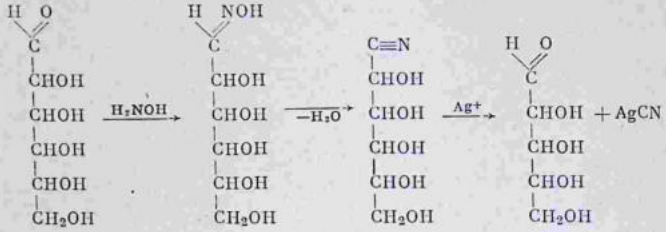


шестиатомный спирт — альдогексоза — «оновая» кислота — сахарная, или «аровая» кислота



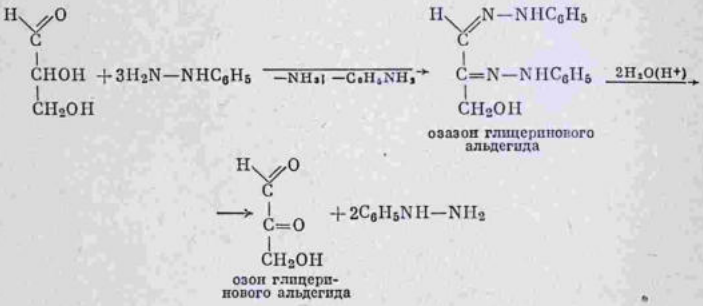
уроновая кислота

Важное значение имеют реакции оксиальдегидов с гидроксиламином. Образующиеся при этом оксимы при действии водоотнимающих веществ превращаются в нитрилы, от которых ионом серебра можно отнять HCN и получить оксиальдегид, укороченный на одно звено CHOH:



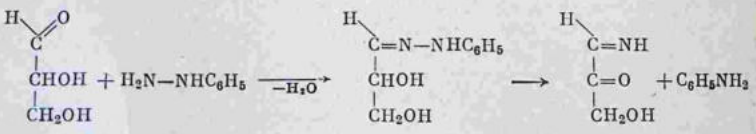
Все эти реакции не представляют для нас ничего нового, но с их помощью осуществляется важный переход от гексозы к пентозе, или от пентозы к оксиальдегиду с тремя спиртовыми звеньями, или, наконец, от последнего к глицериновому альдегиду.

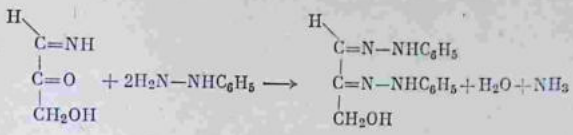
Реакция оксиальдегидов с фенилгидразином протекает иначе, чем для обычных альдегидов. Образуются так называемые *озазоны* (Э. Фишер) — желтые кристаллические вещества, при гидролизе кислотой превращающиеся в *озоны* — оксикетоальдегиды:



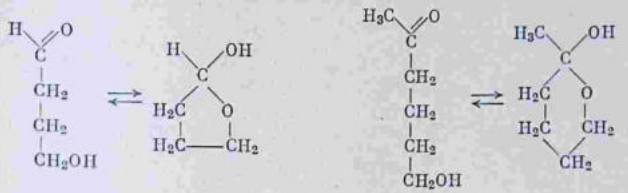
Озазоны представляют собой бис-фенилгидразоны озонов.

Механизм этой необычной и важной реакции выяснен М. М. Шемякиным и может быть выражен схемой:





γ- и δ-Оксиоксосоединения являются носителями нового вида прототропной таутомерии, которая называется *оксо-цикло-таутомерией* и состоит в том, что открытая форма существует в равновесии с циклической формой, обычно сильно преобладающей:



УГЛЕВОДЫ

В живой природе широко распространены вещества состава $C_5H_{10}O_5$, $C_6H_{12}O_6$, $(C_6H_{10}O_5)_x$, $C_{12}H_{22}O_{11}$, которые явным образом находятся между собой в родственных химических отношениях. Например, последние два типа превращаются во второй тип в результате гидролиза. Все они имеют ряд сходных реакций. В виду того что по составу эти вещества представляют собой как бы $C_n(H_2O)_m$, их назвали углеводами (Шмидт, 1844 г.), и это название сохранилось, хотя химического смысла оно не имеет.

К углеводам относятся простейшие сахара (обыкновенный свекловичный, или тростниковый, сахар — сахароза, виноградный сахар — глюкоза, фруктовый сахар — фруктоза, молочный сахар — лактоза), крахмал и гликоген, клетчатка, из которой строится оболочка растительных клеток (отсюда и название «клечатка» или «целлюлоза»), известная в обыденной жизни в почти чистом состоянии в виде ваты и фильтровальной бумаги, а в связанном с лигнином состоянии — в виде древесины.

В растениях находятся полисахариды (полиозы) — высокомолекулярные продукты поликонденсации моносахаридов (моноз), образующиеся из них с потерей воды и являющиеся, таким образом, ангидридными формами сахаров. Гидролизом в кислой среде они превращаются в моносахариды. Дисахариды, трисахариды — тоже ангидридные формы, включающие соответственно два и три остатка моноз и также гидролизующиеся с образованием моносахаридов. Это так называемые *олигосахариды*. К ним относят биозы, триозы, тетраозы и другие полиозы с малым числом монозных кирпичей, образующих молекулу полиозы. Наконец, в свободном состоянии в небольших количествах в растениях находятся и сами монозы, являющиеся основной структурной единицей биоз, триоз и т. д. полиоз. Из моноз чаще всего встречаются пентозы $C_5H_{10}O_5$ и гексозы $C_6H_{12}O_6$. Известны также гептозы, октозы и другие высшие моносахариды.

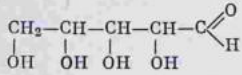
МОНОСАХАРИДЫ

Строение моносахаридов

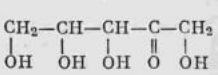
Восстановлением иодистоводородной кислотой все пентозы превращаются во вторичный нормальный иодистый амил (пентил) $CH_3CH_2CH_2CHICH_3$, а гексозы — во вторичный нормальный иодистый гексил $CH_3CH_2CH_2CH_2CHICH_3$, чем устанавливается, что пентозы имеют неразветвленную цепь из пяти, а гексозы — из шести углеродных атомов. По аналитическим данным и молекулярному весу все пентозы соответствуют формуле $C_5H_{10}O_5$, а гексозы — $C_6H_{12}O_6$. Пентозы ацетилируются уксусным ангидридом или хлористым ацетилом, приобретая четыре ацетильных остатка, т. е. образуют сложный эфир. Значит, они имеют четыре гидроксила. Та же реакция устанавливает для гексоз пять гидроксилов (А. А. Колли, 1869 г.). Большинство пентоз в реакциях присоединения синильной кислоты, образования оксима с гидроксиламином и окисления посредством окиси серебра или фелинговой жидкости обнаруживают, что один из пяти их углеродных атомов — альдегидный. Во всех гексозах по первым двум реакциям устанавливается наличие одной оксогруппы. Но в одних гексозах (глюкоза, манноза, галактоза и др.) это *альдегидная* группа, окисляемая фелинговой жидкостью или аммиачным раствором окиси серебра в карбоксил; в других гексозах (фруктоза, сорбоза), а также в пентозе — рибулозе — это *кетонная* группа, не восстанавливающая ни фелинговой жидкости, ни аммиачной окиси серебра, но присоединяющая синильную кислоту с образованием бокового ответвления, в отличие от моноз — альдегидов, которые с синильной кислотой удлиняют скелет неразветвленно, нормально.

Гексозы-альдегиды называются *альдогексозами*, гексозы-кетоны — *кетогексозами*. Легко установить, что в природных кетогексозах кетонная группа занимает второе положение, так как именно в этом месте присоединение синильной кислоты создает ответвление в цепи углеродных атомов. Все эти факты приводят к следующей структуре моноз (или моносахаридов):

Пентозы

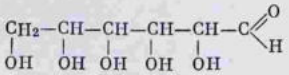


альдопентозы

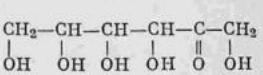


кетопентозы

Гексозы



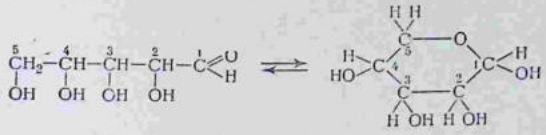
альдогексозы

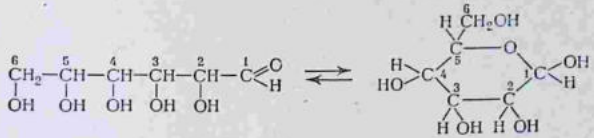


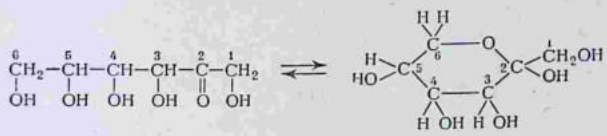
кетогексозы

Действительно, каждый гидроксил должен один занять место у углеродного атома; два гидроксила у одного углеродного атома не удерживаются (правило Эрленмейера), а с отщеплением воды образуют оксогруппу.

Таким образом, казалось бы структура моноз устанавливается просто (Э. Фишер). Дело, однако, осложняется таутомерией, а именно *оксо-цикло-таутомерией*, свойственной γ- и δ-оксиоксосоединениям. Эта таутомерия, называемая также *кольчато-цепной таутомерией*, может быть выражена схемами:







Доводы в пользу циклической структуры моносахаридов были известны еще до исследований Э. Фишера, и первыми формулами, предложенными для моносахаридов, были циклические формулы, которые отличались от приведенных выше тем, что предполагалось взаимодействие оксогруппы не с δ-оксигруппой, а с α-оксигруппой (А. А. Колли) или с γ-оксигруппой (Толленс), и цикл соответственно писался не шестичленный, а трех- или пятичленный. Впрочем, как мы увидим, γ-замыкание в моносахаридах тоже бывает.

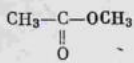
Э. Фишер придал моносахаридам открытую структуру, убедившись, что они дают почти все реакции оксосоединений. Какие же доводы в пользу циклического строения моноз заставили вернуться к оставленным было циклическим структурам?

При алкилировании иодистым метилом или диметилсульфатом в щелочной среде пентозы получают четыре, а гексозы — пять метилов, что согласуется с числом гидроксильных групп, установленным путем ацетилирования. Однако тетраметилпентозы и пентаметилгексозы при этом теряют свою способность к альдегидным (или кетонным) реакциям. Кроме того, одна из этих метильных групп резко отличается по свойствам от остальных и вообще от поведения алкоксилов простых эфиров: в то время как простые эфиры не гидролизуются ни в щелочных, ни в кислых растворах, эта особая метильная группа, хотя и устойчива к действию щелочей, тотчас гидролизуется разбавленными кислотами, и после этого к моносахариду, еще несущему остальные метилы, возвращаются свойства альдегида (или кетона).

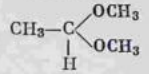
Напомним, что есть три главных вида алкоксильных групп: алкоксилы простых эфиров, не гидролизуемые ни кислотой, ни щелочью; алкоксилы сложных эфиров, гидролизуемые и кислотой и щелочью; ацетальные алкоксилы, устойчивые к щелочи и гидролизуемые кислотами:

Простой эфирный метоксил

Сложноэфирный метоксил



Ацетальные метоксилы

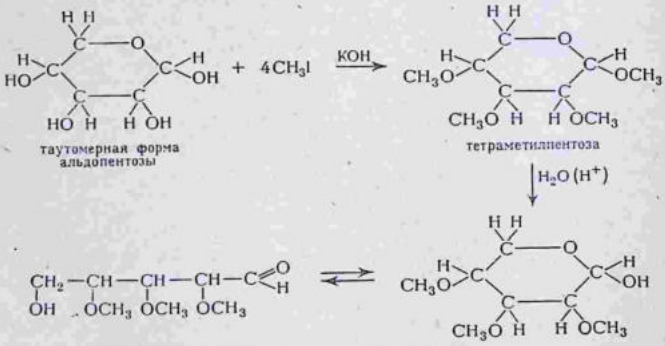


Таким образом, судя по его свойствам, четвертый (в пентозах) или пятый (в гексозах) особый метил входит, очевидно, в состав *ацетальной* группы.

Еще один факт. Моносахариды в кислой среде легко метилируются метиловым спиртом, заполучая один-единственный метил, обладающий только что описанными свойствами ацетального метила. Такие производные называются *гликозидами* * (в данном случае образуется метилгликозид).

В метилгликозиде свойства оксофункции снова исчезают. Кроме того, от метилгликозида в кислой среде легко отщепляется при гидролизе метил и снова образуется исходный моносахарид. Таким образом, в гликозидах алкилированию подвергся гидроксил, несомый в таутомерной циклической форме бывшим карбонильным углеродом. Все это согласуется с приведенными ниже схемами метилирования:

1. Метилирование альдопентозы:



таутомерная форма альдопентозы

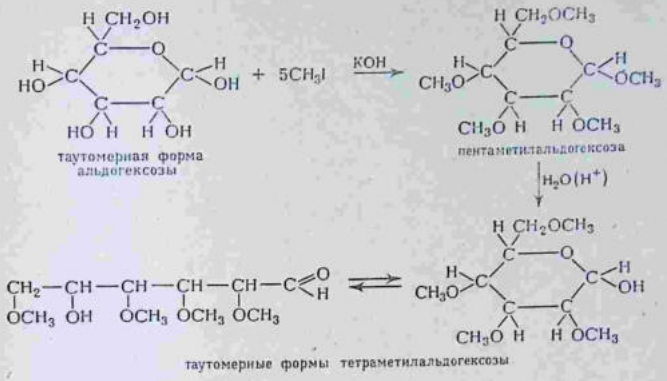
тетраметилпентоза

таутомерные формы триметилпентозы

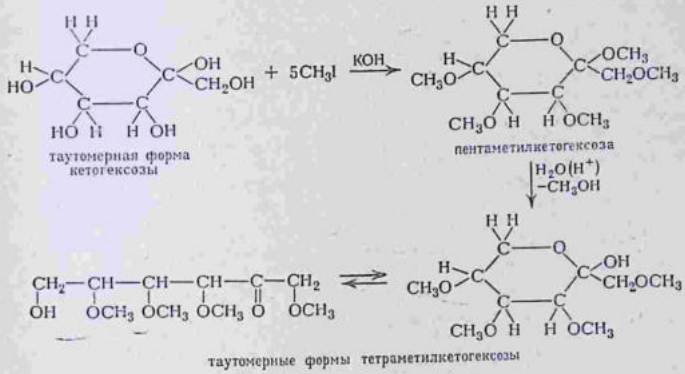
---

* *Гликозид* — типовое название, общее для алкильных и других ацетальных производных сахаров, *глюкозид* — термин, обозначающий такие производные именно глюкозы.

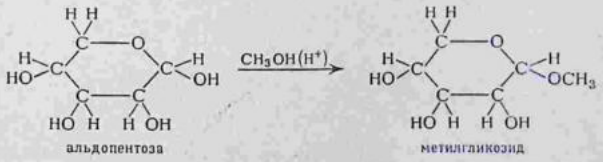
2. Метилирование альдогексозы:



3. Метилирование кетогексозы:

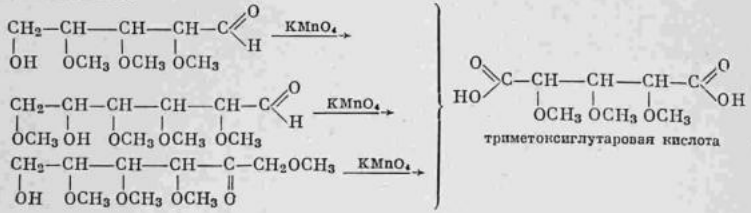


4. Действие метилового спирта:



Особенно ясный аргумент в пользу особых свойств одного гидроксила — исчезновение реакции альдегида (или кетона) при замещении гликозидного гидроксила на метил и ее появление при удалении метила гидролизом. *Гликозидным гидроксилом* называется гидроксил при (бывшем) карбонильном углероде.

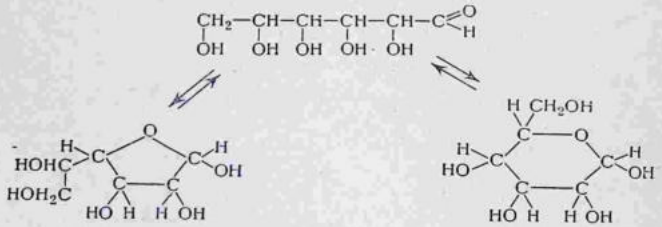
Остается выяснить вопрос, является ли цикл в циклической форме шестичленным или пятичленным, как принимал Толленс, или каким-либо иным. Путем окисления в дикарбоновые кислоты продуктов метилирования моносахаридов решается и этот вопрос. Обратимся к открытым таутомерным формам метилированных моноз из схем 1—3 и напишем реакции их окисления перманганатом. Окисление направится на неметилированные гидроксилы и оксогруппы, так как простые эфиры более устойчивы к окислению:



триметоксиглутаровая кислота

Наличие триметоксиглутаровой кислоты в продуктах окисления ясно доказывает δ-замыкание (шестичленный цикл). В случае γ-замыкания получалась бы диметоксиянтарная кислота, а тримето сиглутаровая полностью отсутствовала бы.

При использовании этих методов было получено доказательство существования трех таутомерных форм сахаров — ациклических полиоксиальдегидных форм (*аль*-формы), циклических форм, имеющих шестичленный цикл (пиранозы), и соединений с пятичленным циклом (фуранозы)*. Эти три формы в растворе находятся в таутомерном равновесии, причем пиранозная форма присутствует в преобладающем количестве. Для альдогексоз это равновесие можно изобразить следующим образом:



Таким образом, моносахариды обладают структурой циклических шестичленных и пятичленных полуацеталей, которая таутомерна со струк-

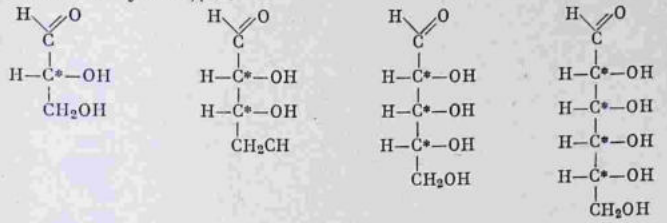
* Эти названия (Хеуорс) происходят от названий гетероциклов: пиран (шестичленный) и фуран (пятичленный).

турой оксиальдегидов или оксикетонов. Таутомерные равновесные системы, однако, существуют только в жидком состоянии (так называемые *аллелотропные смеси*, подобные смесям, образуемым ацетоуксусным эфиром), или в растворах, но не в кристаллах. Между тем моносахариды — твердые кристаллические вещества. Какая же из таутомерных форм принадлежит им в кристаллическом состоянии?

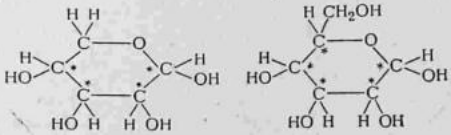
На этот вопрос дает ответ стереохимия, и ответ этот — циклическая форма. Открытая оксоформа появляется лишь в растворе.

СТЕРЕОХИМИЯ МОНОСАХАРИДОВ. ОПТИЧЕСКАЯ ИЗОМЕРИЯ. II

Следуя Э. Фишеру, рассмотрим сначала стереохимию открытых таутомерных форм моносахаридов. На этом важном примере необходимо усвоить методы установления конфигурации чисто химическим путем. В ряду соединений — от глицеринового альдегида до альдогексозы — число асимметрических углеродных атомов (помеченных звездочкой) возрастает от члена к члену на один:



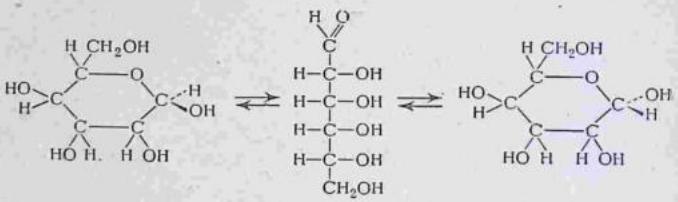
Число стереоизомеров, как было сказано на стр. 388, равно 2^n, где n — число асимметрических углеродных атомов. Рацематы при этом не учитываются, так как они не представляют самостоятельных конфигураций. Таким образом, для глицеринового альдегида число стереоизомеров равно двум (антиподы *D*- и *L*-глицериновый альдегид); для альдотетроз — четырем (две пары антиподов, каждый диастереомерен по отношению к антиподам второй пары); для альдопентозы — восьми (четыре пары антиподов, каждый из которых диастереомерен по отношению к шести остальным); для альдогексоз — 16 (восемь пар антиподов). Таким должно быть число стереоизомеров для открытых структур сахаров. Между тем для альдопентоз на деле известно 16, а для альдогексоз 32 стереоизомера (8 и 16 антиподных пар соответственно). Значит, открытые структуры не учитывают наличие еще одного асимметрического углеродного атома в альдопентозах и альдогексозах. В циклических формах имеется четыре асимметрических углеродных атома в альдопентозах и пять в альдогексозах, что находится в полном согласии с фактами:



альдопентоза альдогексоза

В твердом состоянии все 16 альдопентоз и 32 альдогексозы вполне устойчивы. Но стоит любую из них растворить, например в воде, как начинается рацемизация вокруг одного из углеродных атомов, за которой можно количественно следить, поместив такой раствор в трубку поляриметра. Вращение плоскости поляризации луча постепенно меняется (*мутаротация*) и наконец достигает постоянной величины. Это значит, что установилось равновесие двух диастереомерных форм моносахарида, отличающихся лишь конфигурацией первого (бывшего карбонильного) углеродного атома и одинаковых в остальной конфигурации. (Количество открытой формы и фуранозной, т. е. γ-замкнутой, пренебрежимо мало.)

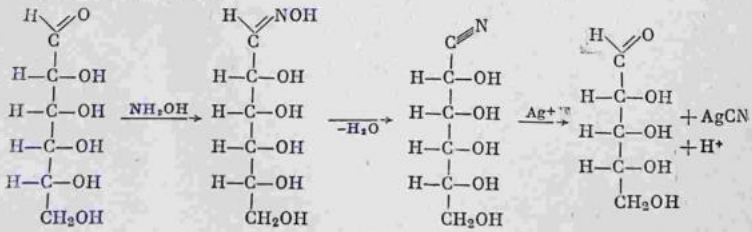
Причина мутаротации вполне понятна — это явление связано с таутомеризацией в растворе и выражается, например для альдогексозы, следующей схемой (в перспективном изображении циклических форм фиксировано только расположение вокруг первого углеродного атома, а альдегидная форма приведена только в структурном, но не конфигурационном изображении):



Диастереомеры сахаров, различающиеся конфигурацией только бывшего карбонильного углерода, обозначаются как α- и β-формы данного сахара. Они, как это и свойственно диастереомерам, отличаются по свойствам, например имеют разную растворимость, благодаря чему их можно отделить друг от друга, так как скорость превращения диастереомеров не слишком велика.

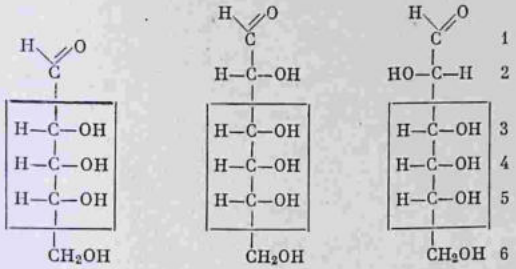
До выяснения вопроса, какие конфигурации соответствуют α- и β-формам, необходимо решить более фундаментальный вопрос — о конфигурации всех остальных асимметрических углеродов, устойчивой в растворах.

Напомним, что ряд соединений, изображенных на стр. 438, связан возможностью взаимных превращений. Исходя из альдогексозы, можно через оксим отщеплением воды получить нитрил альдопентоновой кислоты, а действуя на него солью серебра, — отщепить синильную кислоту и получить альдопентозу:

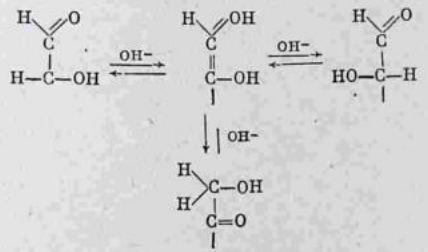


Очевидно, что эта реакция позволяет установить стереохимическое родство или различие альдогексоз, с одной стороны, и альдопентоз — с другой.

Тот факт, что из (+)-глюкозы (виноградного сахара) и из (+)-маннозы (и только из этой пары) при таком переходе образуется (+)-арабиноза, устанавливает стереохимическое родство этих трех моносахаридов в области, отчеркнутой на формулах (формулы не стереохимические):



Очевидно также, что глюкоза и манноза могут различаться лишь конфигурацией вокруг второго атома углерода. Такие два сахара называются *эпимерами*. Поскольку в щелочной среде моносахариды способны к кето-енольной таутомерии, причем енольная форма (точнее говоря, ендиольная форма) имеет двойную связь между углеродами 1—2, асимметрия второго углерода в этой форме теряется, и при обратной таутомеризации ендиола в альдегид возможно образование как левой, так и правой конфигурации второго углерода. Значит, в щелочном растворе эпимеры взаимопревратимы (манноза и глюкоза действительно являются эпимерами):

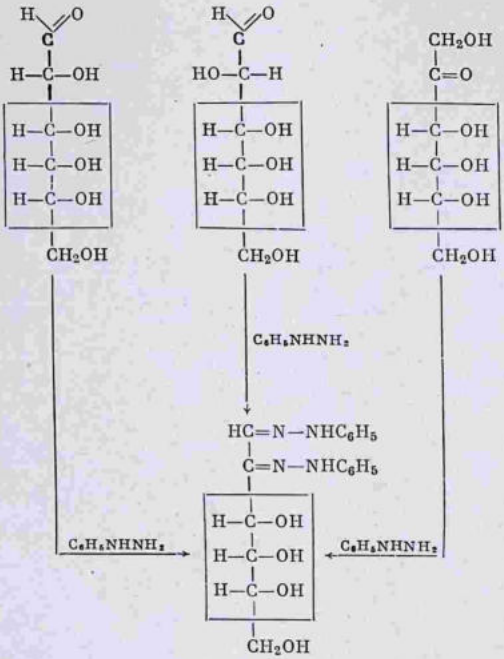


На схеме приведена еще третья, реализуемая в действительности возможность таутомеризации ендиола глюкозы и маннозы в кетозу. Опыт показывает, что при этом возникает (—)-фруктоза *. Таким образом,

* Старинное название фруктозы — левулеза — было дано ей именно за левое вращение.

в щелочном растворе через ендиольную форму осуществляется вплоть до достижения равновесия взаимопревращение (+)-глюкозы, (+)-маннозы и (—)-фруктозы. Это снова доказывает, что конфигурация третьего, четвертого и пятого углеродных атомов у этих трех моносахаридов одна и та же.

Дополнительное доказательство этому дает тождество озазонов (стр. 438) всех трех моносахаридов: маннозы, глюкозы и фруктозы (формулы не стереохимические).

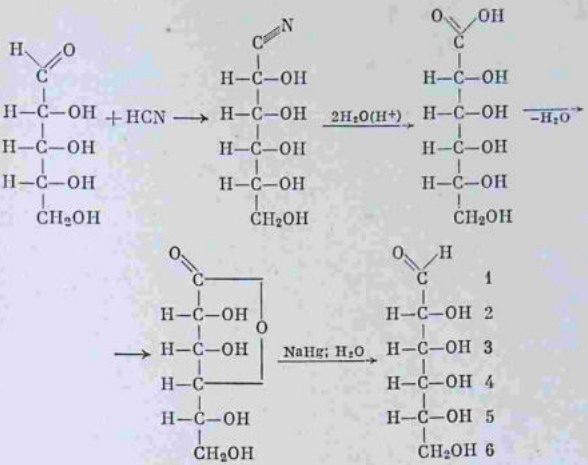


Ясно, что среди 16 стереоизомеров альдогексоз (не принимая во внимание α- и β-форм) имеются восемь пар эпимеров, связанных подобными отношениями, и соответствующая каждой такой паре стереохимически родственная ей кетогексоза.

Как же выяснить конфигурацию каждой из восьми альдопентоз и 16 альдогексоз?

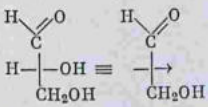
Кроме выяснения конфигурационного родства высших моносахаридов с низшими посредством деструкции через оксим и нитрил, мы упоминали обратный — синтетический путь установления родства (стр. 435).

Используем его для превращения альдопентозы в альдогексозу:



В результате этой серии реакций углерод синильной кислоты стал углеродом альдегидной группы альдогексозы, а альдегидный углерод альдопентозы стал носителем новой группировки H—C—OH и превратился в асимметрический углерод. Принимая во внимание обязательное возникновение вокруг вновь образующегося асимметрического углеродного атома обеих возможных группировок — левой и правой, приходим к выводу, что в таком синтезе из альдопентозы образуются две эпимерные альдогексозы (так как вновь образованный асимметрический углерод с группировкой H—C—OH — это второй по счету углерод альдогексозы).

Проведем теперь систематическое построение этим методом (*циангидриновый метод*) всех возможных тетроз, пентоз и гексоз, исходя из одного из энантиомеров глицеринового альдегида. Выберем за исходный (+)-*D*-глицериновый альдегид. Краткости ради в стереохимических формулах — проекциях Фишера (стр. 383) — условимся группировку H—C—OH обозначать стрелкой, направленной от H к OH. Тогда формула (+)-глицеринового альдегида будет выглядеть так:



Заметим, что каждое наращение нового звена H—C—OH посредством циангидринового метода осуществляется в соответствии с обеими возможностями, т. е. ⟶ и ⟵. Условимся в таблице получаемых так стереоизомеров помещать сначала (слева) тот стереоизомер, в котором вновь написанная стрелка ложится в том же направлении, что и предыдущая, а рядом (справа) — тот стереоизомер, в котором стрелка ложится

в противоположную сторону от предыдущей. Выпишем теперь весь ряд альдоз, произведенных таким путем из (+)-*D*-глицеринового альдегида (табл. 46). Можно было бы такую же операцию проделать с (—)-*L*-глицериновым альдегидом, тогда мы получили бы зеркальное отражение той же схемы и каждому имеющемуся в ней моносахариду соответствовал бы его антипод. В приведенной таблице антиподов нет. В ней имеются только стереохимические формулы альдоз *D*-ряда. Ясно, что знак *D* — «фамильный» признак — признак родства с *D*-глицериновым альдегидом и только. Никакого отношения к правому или левому вращению плоскости поляризации, обозначаемому знаками (+) и (—), он не имеет. Конкретно этот знак *D* означает, что конфигурация предпоследнего, считая от альдегидной группы (пятого в случае гексоз), углеродного атома у моносахарида со значком *D* та же, что у *D*-глицеринового альдегида.

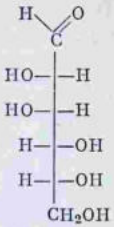
В результате первого наращения *D*-глицеринового альдегида образуются две альдотетрозы — *D*-эритроза и *D*-треоза. Путем окисления их альдегидной и первичноспиртовой групп в карбоксилы из эритрозы (2) получается мезовинная кислота 2′, а из треозы 3 — (—)-*L*-винная кислота 3′ (в таблице не показаны, см. стр. 391), чем и решается вопрос о конфигурации альдотетрозы.

Зададимся теперь целью установить конфигурации уже несколько знакомых нам трех родственных моносахаридов — арабинозы, глюкозы и маннозы, так как этого совершенно достаточно, чтобы понять принцип выбора конфигурации в соответствии с химическими (и оптическими) свойствами соединения (см. табл. 46 и 47). Известны четыре *D*- и столько же *L*-альдопентоз: рибоза, арабиноза, ликсоза и ксилоза (4, 5, 6, 7). При окислении (см. табл. 47) в дикарбоновые кислоты (4′, 5′, 6′ и 7′) рибоза и ксилоза образуют оптически недеятельные (*мезо*-формы) кислоты (4′ и 7′), а арабиноза и ликсоза — деятельные (5′ и 6′). Это можно установить, разрезая формулы точно посредине (в данном случае по третьему атому углерода плоскостью симметрии) зеркалом и констатируя зеркальность обеих половин молекул — признак оптически недеятельной вследствие внутренней компенсации *мезо*-формы. Значит, арабинозе может соответствовать конфигурация (5) или (6), но не (4) и (7). Чтобы сделать выбор между (5) и (6), нужны дополнительные экспериментальные факты. Частично мы их знаем. При наращении арабинозы образуются глюкоза (11) и манноза (10). Сообщим далее, что обе они, окисляясь в дикарбоновые кислоты — сахарную (глюкаровую) и маннозахарную (маннаровую), дают оптически деятельные кислоты. Легко видеть, что этот факт исключает конфигурацию (6) для арабинозы, так как полученная из альдопентозы (6) альдогексоза (13) при окислении дает *мезо*-форму — кислоту (13′). Поэтому для арабинозы устанавливается конфигурация (5), тем самым для маннозы и глюкозы — конфигурации (10) и (11). Попутно решается вопрос и о конфигурации рибозы: рибоза и арабиноза дают один и тот же озазон, т. е. разнятся только конфигурацией второго (считая первым альдегидный) углеродного атома. Значит рибоза имеет конфигурацию (4).

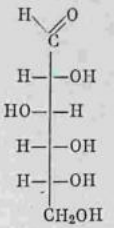
Но на основании сообщенных фактов нельзя решить, какая из двух формул принадлежит маннозе, а какая глюкозе. Нужны новые факты. Они заключаются в том, что если нарастить обе эти альдогексозы в альдогептозы, то манноза образует две альдогептозы, которые обе при окислении образуют оптически деятельные дикарбоновые кислоты. Глюкоза же при наращивании дает две альдогептозы, которые при окислении в ди-

карбоновые кислоты дают одну оптически деятельную, а другую *мезо*-форму. Это заставляет остановиться для глюкозы на конфигурации (11), а для маннозы на (10). Подобным образом, сведением к *мезо*-формам, устанавливают и конфигурацию остальных пентоз и гексоз.

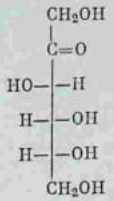
Выбором конфигурации глюкозы и маннозы решается вопрос и о конфигурации фруктозы. Запишем конфигурации этих гексоз в таутомерной оксоформе (*аль*-форма):



D-(+)-маноза

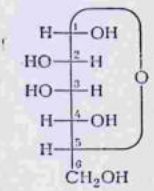


D-(+)-глюкоза

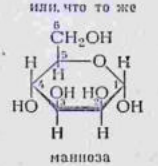


D-(−)-фруктоза

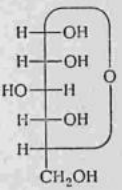
Циклические таутомерные формы этих трех сахаров изображены ниже в проекциях Фишера и в перспективных формулах Хеуорса (в этих формулах плоскость шестичленного цикла следует рассматривать как лежащую перпендикулярно плоскости рисунка). Асимметрические атомы углерода в формулах Хеуорса, как и в проекциях Фишера, не указываются.



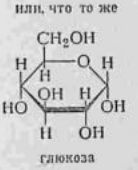
или, что то же



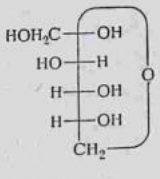
манноза



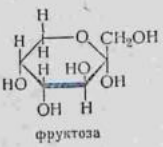
или, что то же



глюкоза



или, что то же

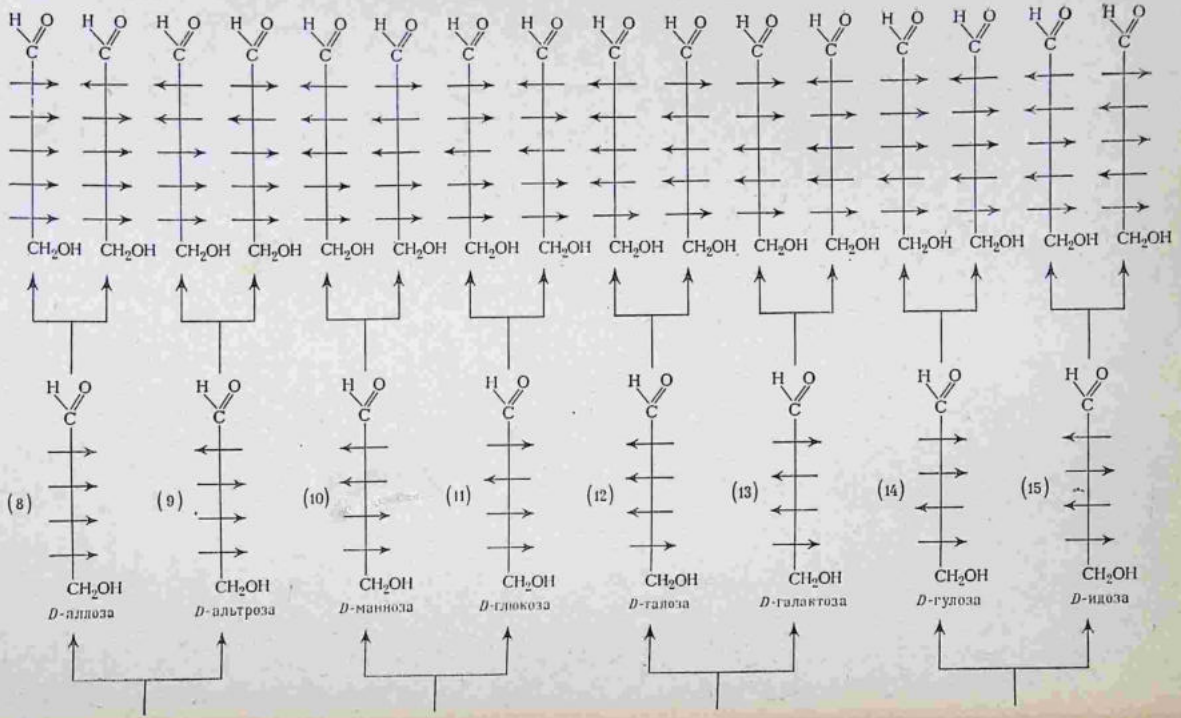


фруктоза

Нужно иметь в виду, что и перспективные формулы Хеуорса не соответствуют истинной геометрической форме молекулы моносахарида. Дело в том, что пиранозное кольцо *, так же как и кольцо циклогексана, не является плоским, а существует в конформациях кресла или ванны, причем, как правило, креслообразная форма энергетически более выгодна (стр. 527).

* Пиранозное, т. е. шестичленное — из пяти углеродов и одного кислорода.

Таблица 46. **Построение *D*-ряда альдоз из *D*-глицеринового альдегида***



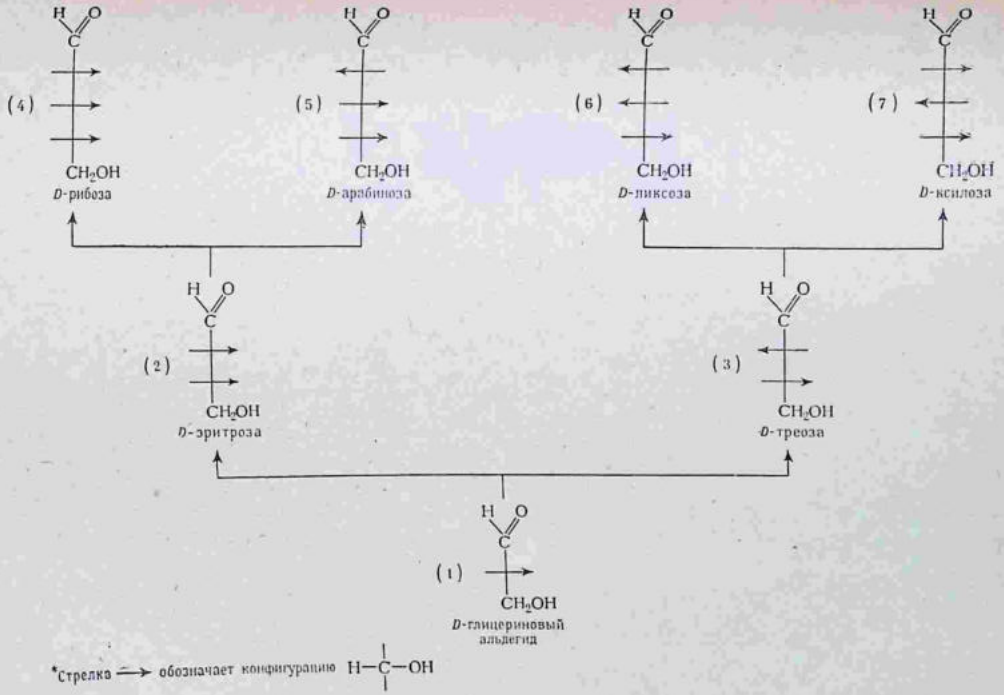
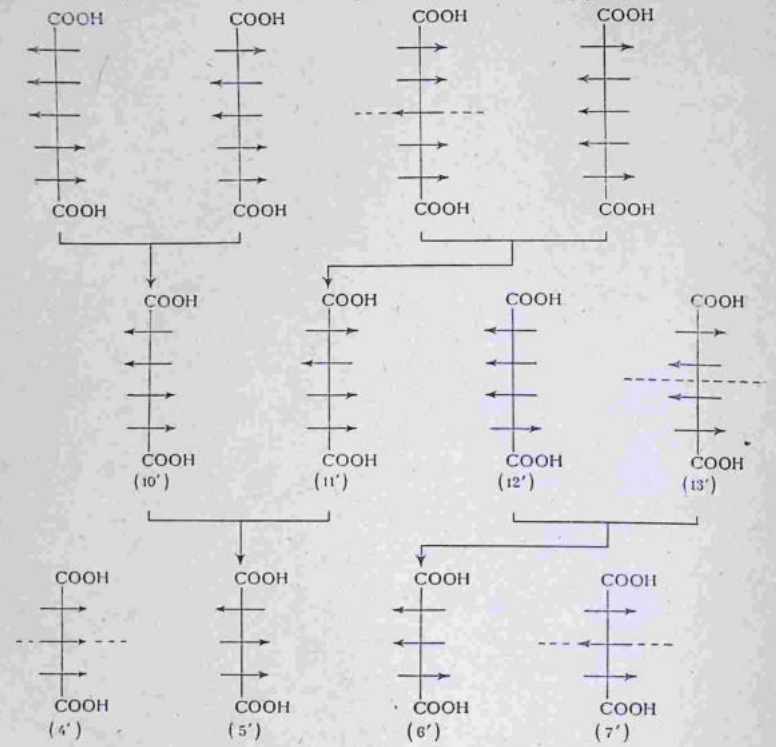
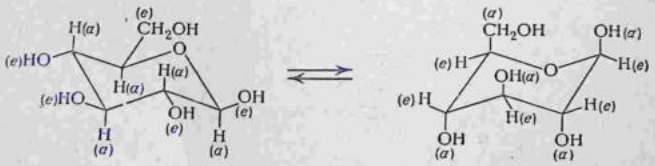

(4)
D-рибоза
(5)
D-арабиноза
(6)
D-ликсоза
(7)
D-ксилоза
(2)
D-эритроза
(3)
D-треоза
(1)
D-глицериновый альдегид
*Стрелка → обозначает конфигурацию H—C—OH

Таблица 47. **Окисление *D*-альдопентоз, *D*-альдогексоз и *D*-альдогептоз в двухосновные кислоты, деятельные и недеятельные вследствие внутренней компенсации**
(пунктир — проекция плоскости симметрии; 4′, 7′ и 13′ — мезоформы)

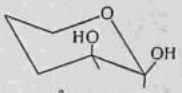


Из-за наличия в пиранозном цикле кислородного атома, меняющего симметрию кольца, для него возможно большее число конформаций, чем для циклогексана (см. стр. 526). Так, например, для глюкозы возможны две конформации кресла:



Предпочтительная конформация, в которой реально существует данный моносахарид, определяется, как и в случае производных циклогексана, соотношением размеров и числа заместителей, находящихся в экваториальном (*е*) и аксиальном (*а*) положениях.

Реакционная способность заместителей различна в зависимости от того, находятся ли они в экваториальном или в аксиальном положении. Поэтому определение конформации моносахарида (*конформационный анализ*) имеет очень важное значение в химии углеводов. Ориентировочное определение конформации может быть осуществлено посредством оценки наиболее выгодного с энергетической точки зрения положения заместителей в конкурирующих конформациях: молекула стремится принять такую конформацию, в которой максимальное число более тяжелых заместителей находится в экваториальном положении (глюкоза поэтому реально существует только в конформации, написанной слева). Зная из экспериментальных данных величину фактора неустойчивости каждого заместителя и учитывая наличие определенных неблагоприятных конформационных факторов, например, так называемый Δ^2-эффект (размещение гликозидного гидроксила между циклическим кислородом и гидроксилом у второго углеродного атома, а следовательно, сближение трех кисло-



Δ^2-эффект
(максимально невыгодная конформация)

родных атомов), можно предсказать наиболее вероятную конформацию молекулы.

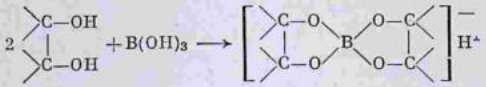
Для экспериментального определения конформации воспользовались тем, что сахара, подобно глицерину, имеют более кислые, чем в алкоголях, гидроксилы и поэтому дают алкоголяты (*сахараты*) с ионами тяжелых металлов.

Такие сахараты меди имеют циклическое строение и образуются лишь в том случае, когда два соседних гидроксила расположены в одной плоскости или близки к такому расположению. Если наблюдать свойства сахара в растворе, например его оптическое вращение, то можно отметить, когда образуется такое медное производное. Контролируя изменение оптического вращения отдельных моносахаридов при добавлении к ним медных солей, удалось установить, в каких случаях образуются медные сахараты, т. е. сделать заключение об относительном расположении в пространстве соседних гидроксильных групп в этих моносахаридах и, следовательно, установить конформации всех моносахаридов (Ривз).

В настоящее время заключения о конформации моносахаридов делаются на основании исследования их ЯМР-спектров *. Дело в том, что химический сдвиг и особенно спин-спиновые взаимодействия для протонов, занимающих экваториальное и аксиальное положения, различны. Это позволяет, зная соответствующие параметры протонов связей С—Н, определить положение в пространстве этих связей, т. е. конформацию молекулы.

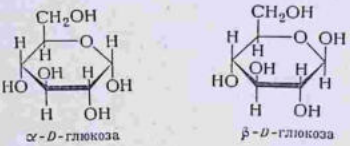
* О спектрах ядерно-магнитного резонанса см. стр. 596.

Во всех приведенных выше формулах не уточнена и пока проставлена произвольно конфигурация гликозидного углеродного атома. Последнее, что нам осталось выяснить, какова конфигурация у этого гликозидного углеродного атома в α- и β-монозах. Для глюкозы этот вопрос решается на основании ее реакции с борной кислотой. Гликоли и многоатомные спирты, у которых гидроксильные группы могут свободно поворачиваться в одну сторону (нежесткие структуры, такие, как этиленгликоль и глицерин) или обращены в одну сторону (в жестких структурах, таких, как небольшие циклы), образуют с борной кислотой сильные кислоты:



Их кислую реакцию можно обнаружить, пользуясь лакмусом или фенолфталеином.

β-Глюкоза не вступает в реакцию с борной кислотой; значит, в ней нет гидроксилов, повернутых в одну сторону. α-Глюкоза дает эту реакцию. Значит, конфигурация ее первого углеродного атома такова, что гидроксил при этом атоме и (гликозидный) при втором углеродном атоме повернуты в одну и ту же сторону от цикла. Таким образом, α- и β-глюкозы имеют следующую конфигурацию:



Этот тип стереоизомерии называется *аномерией*; формулы изображают *аномеры D*-глюкозы.

Такой метод отнесения моносахарида к α- или β-ряду применим, однако, только в том случае, если нет другой пары гидроксилов по одну сторону плоскости кольца (в *цис*-положении). В настоящее время для этой цели пользуются главным образом методом ЯМР-спектроскопии (стр. 596).

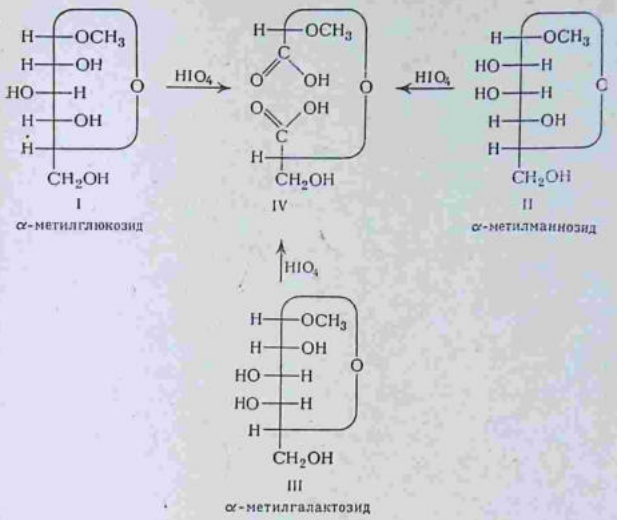
Химический сдвиг для протонов гликозидного гидроксила α- и β-моносахаридов резко различается:

для α-аномеров (*D*-ряд) сдвиг составляет около 4,8τ, для β-аномеров сдвиг колеблется в пределах 5,2—5,45τ.

Метод ЯМР используется даже для определения равновесия α- и β-аномеров в растворе.

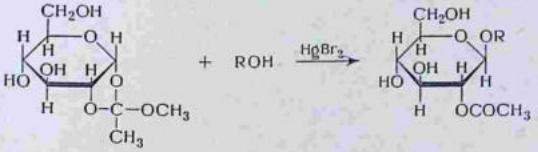
Вообще α-конфигурацией альдоз называют такие, в которых конфигурация первого углеродного атома такая же, как у родоначального глицеринового альдегида (или, что то же, как у пятого углеродного атома гексоз). Хадсон установил одинаковость конфигурации первого углеродного атома в α-глюкозе, α-маннозе и α-галактозе, превратив их в соответ-

ствующие метилглюкозиды и окислив иодной кислотой (стр. 269). При этом он получил одну и ту же стереоизомерную кислоту:



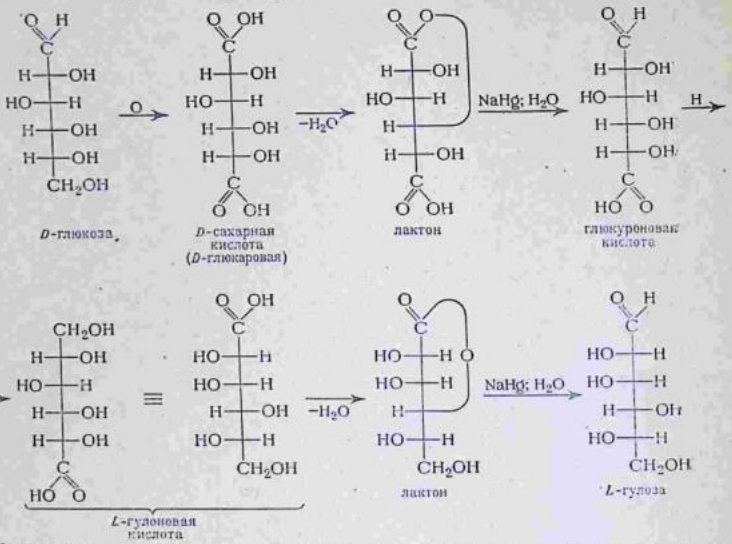
Поскольку при таком окислении связи с первым углеродным атомом остаются неприкосновенными (значит, не может быть ни вальденовского обращения, ни рацемизации), тождество кислоты IV доказывает тождество конфигураций первого углеродного атома всех трех моносахаридов.

Важный метод синтеза гликозидов, дающий определенный аномер, разработали Н. К. Кочетков и А. Ф. Бочков. Метод заключается во взаимодействии ортоэфиров сахаров (ортоацетатов или ортобензоатов моно-, ди- и т. д. сахаридов) с гидроксилсодержащими соединениями в присутствии катализатора — бромной ртути. Например, для глюкозы:

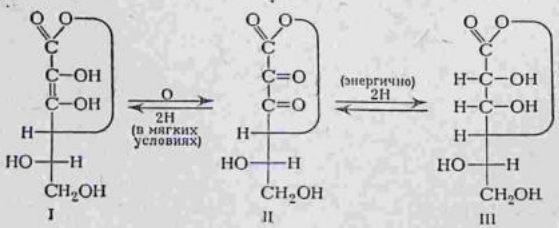


Реакция применима к самым различным гидроксилсодержащим соединениям: к простым и сложным спиртам (например, стероидным), к сахарам с наращиванием нового звена моносахарида (синтез ди-, три- и т. д. сахаридов), к фенолам (синтез арилгликозидов) и др. Таким путем можно синтезировать гликозиды из любых сахаров пиранозной и фуранозной структуры. Метод вполне универсален. Он имеет преимущества перед единственным известным общим методом гликозилирования по Кенигсу — Кнорру (через ацетогалагенозы), так как идет в очень мягких условиях и трого стереоспецифично, с образованием только 1,2-*транс*-гликозидов (в случае глюкозы получаются 1,2-*транс*-β-гликозиды).

Интересны методы перехода от моноз *D*-ряда к монозам *L*-ряда, иллюстрируемые следующим примером:

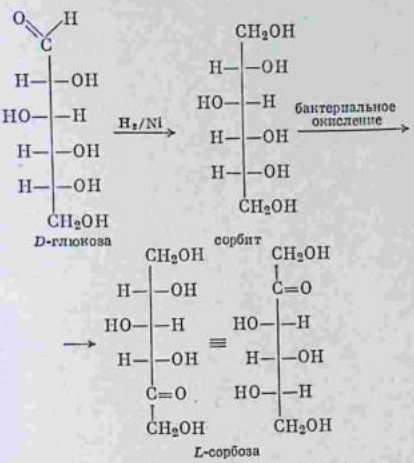


Описанный метод перехода от *D*-ряда к *L*-ряду используется в заводском масштабе для получения витамина С (*аскорбиновой кислоты*), играющего настолько важную роль в клеточных окислительно-восстановительных процессах, что существование человека без поступления витамина С с пищей невозможно (суточная потребность составляет ~0,1 *г*). Недостаток витамина С вызывает ослабление организма, повышенную восприимчивость к инфекции, а в более резкой форме — болезнь цингу (скорбут). Аскорбиновая кислота была первым *витамином*, выделенным в индивидуальном состоянии (Сент Дьорди), а затем синтезированным. Ее строение (I) — это строение ендиола лактона α-кетогулоновой кислоты (Хеуорс, Каррер, Херст), что следует из окисления ее в дикетогулоновую кислоту II и превращения при энергичном восстановлении в лактон III. Окисление в дикетонную форму II и обратное восстановление II в ендиольную форму I

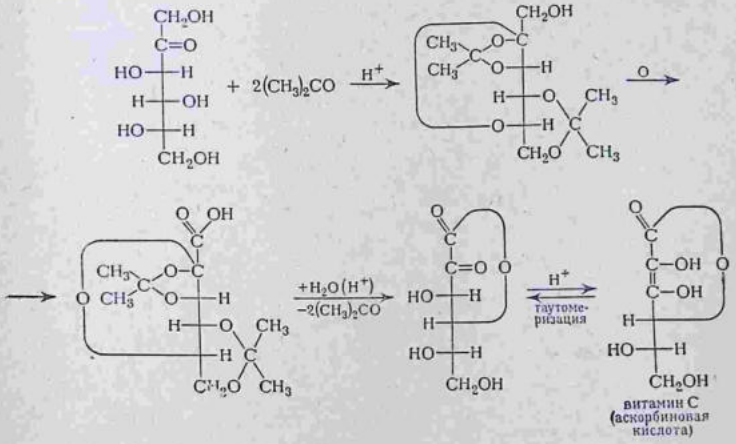


совершаются чрезвычайно легко и обеспечивают некоторые из окислительно-восстановительных реакций в клетке.

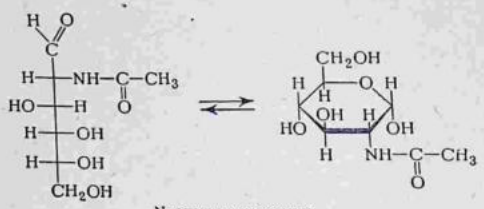
Для технического синтеза аскорбиновой кислоты исходят из глюкозы, которую восстанавливают в сорбит, а последний сбраживают посредством *Acetobacter xylinum* в *L*-сорбозу:



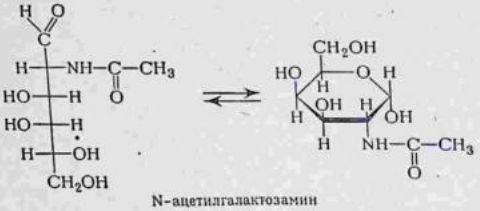
L-Сорбозу действием ацетона в кислой среде превращают в кеталь для защиты от окисления двух вторичных и одной из первичных гидроксильных групп. В диацетониде сорбозы окисляют другую первичноспиртовую группу в карбоксил, после чего гидролизом удаляют ацетон. Тогда карбоксил этерифицирует γ-гидроксил, образуя лактон, и наступает таутомеризация в ендиол:



Кроме уже упоминавшихся моносахаридов *D*- и *L*-ряда, в настоящее время выделено из микробов и растений и синтезировано значительное количество моносахаридов, в которых одна или несколько гидроксильных групп заменены другими группировками. Среди них наибольшее значение имеют так называемые *аминосахара*, в которых один из гидроксилов заменен первичной аминогруппой, чаще всего ацетилированной. 2-Аминосахара, которые содержат аминогруппу у второго углеродного атома,



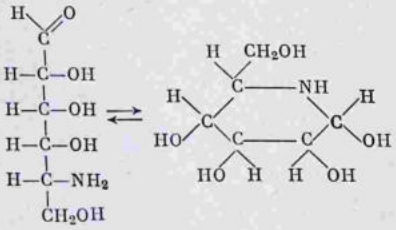
N-ацетилглюкозамин



N-ацетилгалактозамин

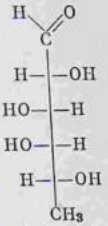
например глюкозамин и галактозамин входят в состав многих полисахаридов: *хитина*, из которого насекомые и ракообразные строят свой наружный остов; *гепарина* — вещества, препятствующего свертыванию крови в организме человека; *хондроитинов*, из которых в основном состоят хрящевая и соединительная ткани; веществ, определяющих групповую принадлежность крови, и др. Аминосахара также входят в состав антибиотиков.

Интересно, что 5-аминосахара существуют не только в оксоформе, но и в виде таких циклических форм, в которых кольцо замыкается не на атом кислорода, а на атом азота (так называемые *пиперидинозы*):

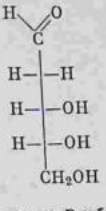


Пиперидинозы довольно легко теряют воду, переходя в производные ароматического гетероцикла — пиридина (см. кн. 2).

Хорошо известны моносахариды, в которых один или несколько гидроксилов заменены на атом водорода, так называемые *дезоксисахара*. К ним относится, например, 6-дезоксигалактоза, или *фукоза*, которая входит во многие полисахариды микробов, а также 2-*дезокси-D-рибоза*, входящая в дезоксирибонуклеиновые кислоты (см. кн. 2, «Нуклеотиды и полинуклеотиды»):

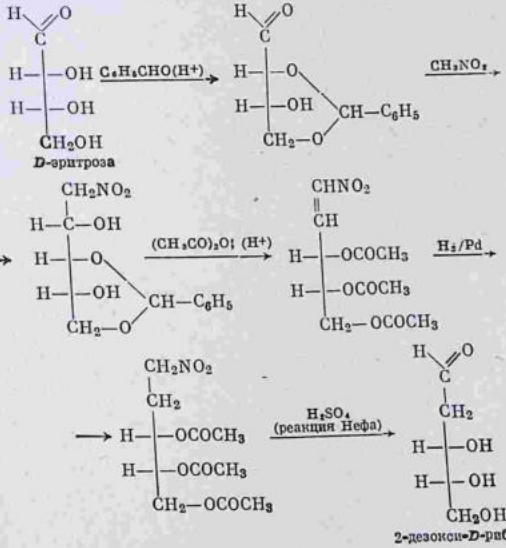


D-фукоза



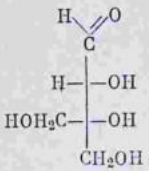
2-дезокси-*D*-рибоза

Для получения 2-дезоксиальдоз в числе других методов используется синтез их из альдоз с меньшим числом углеродных атомов путем наращивания цепи конденсацией с нитрометаном (реакция Анри). В качестве примера ниже приведен синтез 2-дезокси-*D*-рибозы из эритрозы (гидроксильные группы предварительно защищают, связывая их в ацеталь посредством бензальдегида):



Существуют также *тиосахара*, где SH-группа занимает место гидроксила.

Из некоторых водорослей и антибиотиков выделены сахара, имеющие не прямую, а разветвленную цепь углеродных атомов, например *апиоза*:



апиоза

СПИРТОВОЕ БРОЖЕНИЕ И КЛЕТОЧНОЕ ДЫХАНИЕ

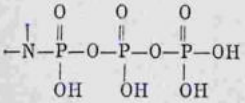
Ряд моносахаридов (глюкоза, фруктоза, манноза, галактоза), а также дисахаридов (мальтоза, сахароза, лактоза) под влиянием жизнедеятельности дрожжей бродит, превращаясь в этанол и двуокись углерода. При этом дисахариды предварительно гидролизуются. Итоговое уравнение для моноз:

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

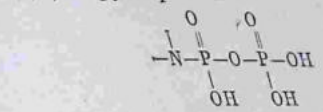
Дрожжи — живые одноклеточные организмы (грибки), размножающиеся в сахаристой среде; для их жизнедеятельности нужно, чтобы среда содержала соли аммония (как источник азота для синтеза ими белков своего тела), соли фосфорной кислоты и еще некоторые минеральные соли. Можно, однако, раздавить и таким образом убить дрожжи (Бухнер) или подсушить их и экстрагировать водой (А. Н. Лебедев), и все равно их сок или экстракт оказывает каталитическое действие и вызывает такое же превращение сахаров в спирт, как и живые дрожжи. Ферментный препарат, сбраживающий сахара, был назван *зимазой*. Оказалось, что он содержит целый комплекс ферментов, из которых многие присутствуют и в клетках животных и растений, катализируя в процессе клеточного дыхания те же превращения сахаров (глюкозы или фруктозы), что и в первой фазе брожения. Названия этих ферментов приведены в схеме на стр. 464. Строение ферментов рассмотрено в отдельной главе книги II.

Брожению и «сгоранию» в процессе клеточного дыхания за счет (в конечном итоге) кислорода воздуха подвергаются не сами монозы, а их сложные эфиры с фосфорной кислотой. Этерификация моносахарида фосфорной кислотой в водном растворе осуществляется при действии на него аденозинтрифосфата.

Аденозинтрифосфат (обозначаемый в дальнейшем буквами АТФ) играет исключительно важную биохимическую и физиологическую роль. Подробно он будет рассмотрен позднее, в разделах о гетероциклах и ферментах (см. кн. 2). Пока же укажем, что АТФ содержит группировку



Отдавая монозе один остаток фосфорной кислоты, АТФ превращает ее в сложный эфир — монозофосфат, а сам трансформируется в *аденозиндифосфат* (АДФ) с группировкой



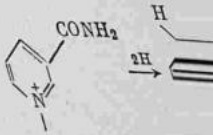
Как видно уже из этого фрагмента формулы, АДФ, по существу, есть замещенный амид пирофосфорной кислоты. И АДФ и особенно АТФ — очень реакционноспособные вещества, обладающие так называемыми *макроэргическими* связями P—O—P; в реакциях фосфорилирования, т. передачи остатка фосфорной кислоты, когда эти связи разрываются, ос бождается много энергии. И обратно, образование АТФ из АДФ тре затраты энергии (8—10 *ккал/моль*), которую концентрирует его ма эргическая молекула.

При брожении или «сгорании» глюкозы в процессе клеточного ды первой фазой этих многостадийных реакций (см. схему на стр является фосфорилирование глюкозы I, т. е. превращение ее в с эфир фосфорной кислоты. Этерификация осуществляется по гид шестого углеродного атома глюкозы посредством АТФ при со фермента глюкокиназы. Образующийся 6-фосфат глюкозы (II) ствием фермента изомеразы превращается в 6-фосфат фрукт (Если сбраживанию подвергается фруктоза, то при фосфорили посредственно образуется 6-фосфат III.) Далее III еще раз фосфо по первому гидроксилу при действии новой молекулы АТ фосфофруктокиназа). Полученный так 1,6-дифосфат фрук претерпевает под влиянием фермента альдолазы расщепле обратная альдольной конденсации) на фосфат диоксиацето фат глицеринового альдегида (VII). Эти два фосфата трис соответствующей изомеразы (фермент) обратимо пре в друга (VI ⇄ VII). В дальнейшем превращении фигу фат VII. Смысл этого дальнейшего превращения в глицеринового альдегида своеобразным процессом * VII6) окисляется в производное 3-фосфата глицерино в смешанный ангидрид последнего и фосфорной

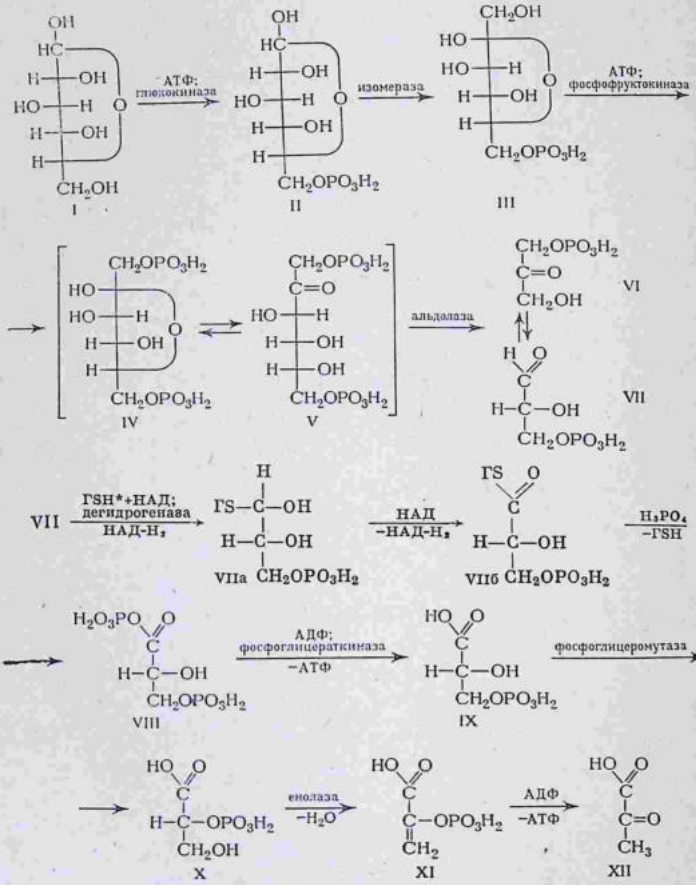
обладающий макроэргической связью —C—O—

O

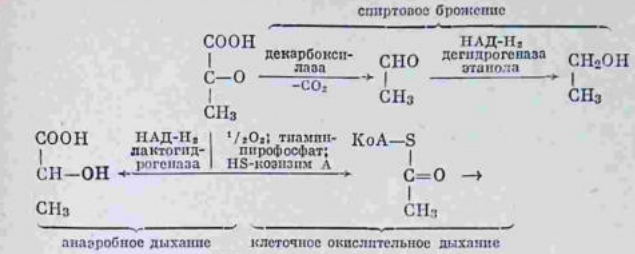
* С участием связанного с ферментом дегидроге отдающего эфиру VII меркаптогруппу, и никотин выступающего в качестве переносчика водорода, станавливается в НАД-H_2; при этом часть его следующие изменения:



VIII с АДФ снова регенерируется АТФ и получается 3-фосфат глицериновой кислоты (IX). Под действием фермента фосфоглицеромутазы 3-фосфат IX превращается в 2-фосфат X, далее теряющий молекулу воды и переходящий (фермент енолаза) в фосфат енольной формы пировиноградной кислоты (XI). В этом фосфате связь остатка фосфорной кислоты с енольным кислородом тоже макроэргическая. Поэтому, реагируя с ним, АДФ воспринимает остаток фосфорной кислоты, превращаясь снова в АТФ, а освободившийся енол пировиноградной кислоты таутомеризуется в саму пировиноградную кислоту XII.



Здесь пути спиртового брожения, анаэробного дыхания и клеточного окислительного дыхания расходятся:



[далее превращение по циклу Кребса (стр. 466)]

При спиртовом брожении фермент декарбоксилаза декарбоксилирует пировиноградную кислоту в ацетальдегид, который восстанавливается в этанол за счет молекулы НАД-H_2, присоединившей в свое время водород при переходе VII в VIII. В анаэробном дыхании тот же восстановитель НАД-H_2 восстанавливает пировиноградную кислоту в молочную. На пути от глюкозы до молочной кислоты освобождается ~50 *ккал/моль*, из которых 16—20 *ккал* расходуется на образование 2 *моль* АТФ. В процессе дыхания с участием кислорода пировиноградная кислота, окисляясь кислородом в присутствии тиаминпирофосфата и коэнзима А (сокращенное обозначение KoA — SH), превращается в ацетилкоэнзим А, ацетильная группа которого окисляется далее в CO_2 и H_2O по реакциям цикла Кребса (см. далее).

ЦИКЛ ДИКАРБОНОВЫХ И ТРИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ (ЦИКЛ КРЕБСА)

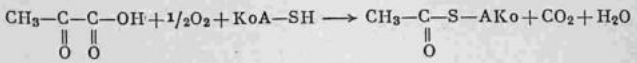
Из приведенной схемы видно, какую важную роль в процессах деструкции сахаров играет пировиноградная кислота. При молочнокислом брожении она также служит узловым соединением, образуясь по той же схеме и восстанавливаясь далее в молочную кислоту:



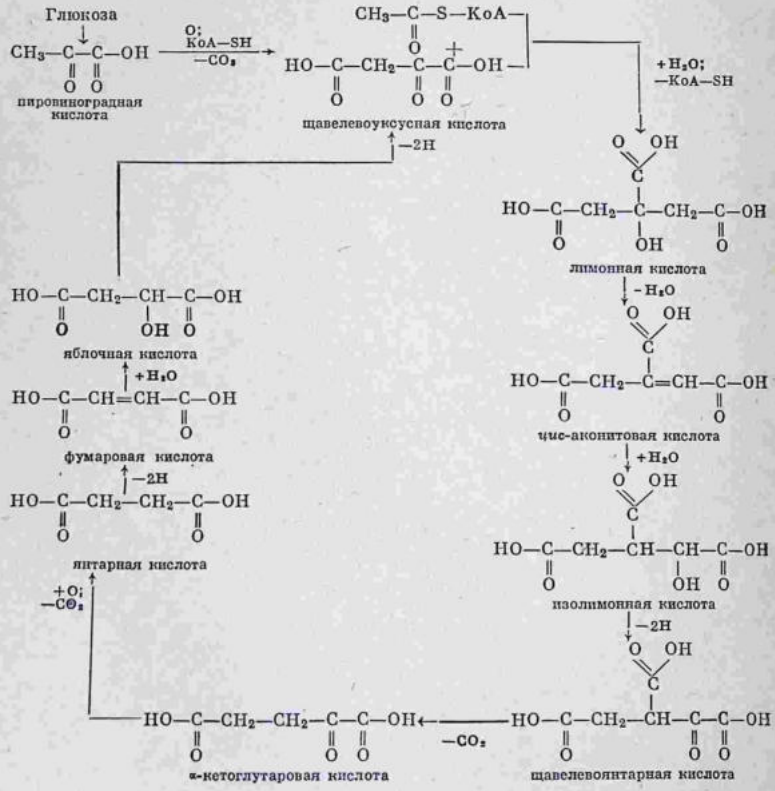
Пировиноградная кислота является узловым продуктом и в так называемом *цикле Кребса*, играющем огромную роль в обмене веществ в растительных и животных организмах. Посредством отдельных звеньев этого цикла строятся такие биохимически важные кислоты, как лимонная, кетоглутаровая, янтарная, фумаровая, яблочная. Полный цикл — это цикл клеточного дыхания животных и растений, приводящий к окислению 1 *моль* пировиноградной кислоты (в свою очередь образующейся из глюкозы) в 3 *моль* CO_2 и 2 *моль* H_2O.

Первая фаза цикла — это уже рассмотренное нами превращение пировиноградной кислоты в ацетилкоэнзим А, обладающий крайне активной ацетильной группой, способной ацетилировать, например, α-углерод щавелевоуксусной кислоты, превращая ее в лимонную.

Коэнзим А имеет сложную структуру, включающую последовательно связанные остатки гетероцикла аденина, фосфорного эфира пентозы — рибозы, остаток пирофосфорной кислоты, связанный далее с остатком пантотеновой кислоты, ацилирующей в свою очередь тиоэтаноламин. Структура коэнзима А рассматривается в книге II. Пока обозначим его символом КоА—SH. Пировиноградная кислота при действии кислорода и участии соответствующих ферментов декарбоксилируется, окисляется и ацетилирует по сере коэнзим А:



Весь цикл таков:

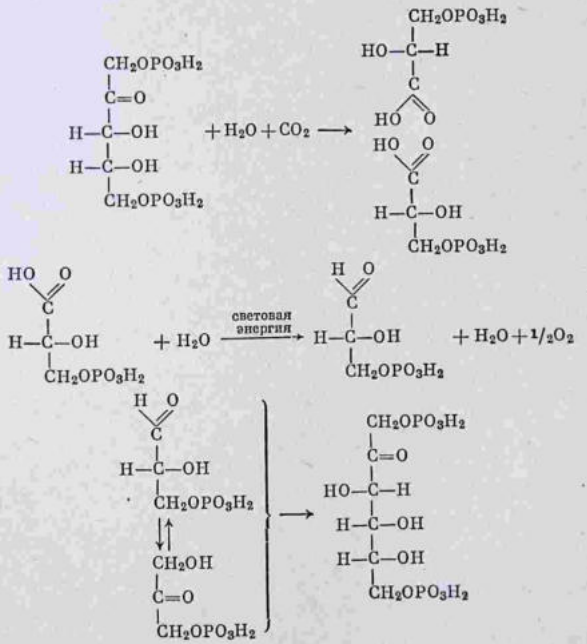


Каждый из этих переходов катализируется своим комплексом ферментов. Цикл начинается и заканчивается щавелевоуксусной кислотой, а пировиноградная кислота, как легко видеть, превращаясь на одной из стадий в ацетилкоэнзим А, в итоге полностью окисляется в CO_2 и H_2O.

СИНТЕЗ САХАРОВ В РАСТЕНИЯХ

В последние годы в какой-то степени стала ясной общая картина фотосинтеза в зеленом листе растения. *Фотосинтез углеводов* из углекислого газа и воды $6CO_2 + 6H_2O \longrightarrow C_6H_{12}O_6 + 6O_2$ происходит за счет солнечной энергии, использованию которой содействует зеленый пигмент — хлорофилл (см. кн. 2).

Интересно отметить, что, как показали опыты с меченым кислородом, весь кислород воды, вошедший в реакцию, выделяется в свободном виде (А. П. Виноградов). Как и следовало ожидать, процесс ассимиляции двуокиси углерода, вскрытый рядом исследователей, особенно М. Кальвином, выглядит много сложнее приведенной реакции. Двуокись углерода реагирует с дифосфорным эфиром кетопентозы — рибулозы — и через гипотетический продукт присоединения превращает ее в две молекулы фосфорного эфира *D*-глицериновой кислоты. Последний под действием света восстанавливается в фосфат глицеринового альдегида:



Последняя стадия — синтез дифосфата *D*-фруктозы альдольной конденсацией фосфата глицеринового альдегида с фосфатом диоксиацетона — совершенно аналогична упомянутому на стр. 435 синтезу смеси *D*-фруктозы и *D*-сорбозы, но в отличие от него протекает полностью стереонаправленно, как все энзиматические реакции. Отметим, что это реакция — обратная расщеплению альдоля на исходные реагенты в первой стадии спиртового брожения, когда дифосфат фруктозы расщепляется на фосфорные эфиры глицеринового альдегида и диоксиацетона (стр. 463).

Наряду с этой главной линией фотосинтеза идет вторая: из части фосфата фруктозы регенерируется дифосфат рибулозы, необходимый для новой ассимиляции CO_2.

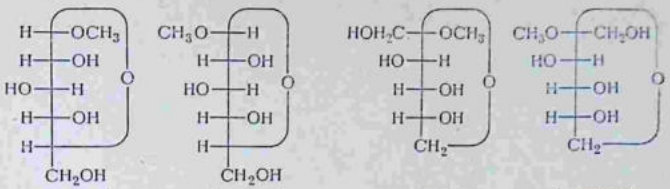
ОЛИГОСАХАРИДЫ
БИОЗЫ И ТРИОЗЫ
(ДИСАХАРИДЫ И ТРИСАХАРИДЫ)

Уже было сказано, что в растительном и животном мире наряду с монозами, или моносахаридами, находятся в общем очень близкие к ним по свойствам сахара, которые в результате гидролиза слабыми кислотами или ферментами превращаются в моносахариды. На основании этого факта, аналитических данных и определений молекулярного веса установлено, что такие *олигосахариды* являются ангидридными формами двух, реже трех или четырех молекул моноз. Поскольку гидролиз олигосахаридов в монозы идет в кислой, но не в щелочной среде (стр. 442), ясно, что монозы связаны в эти более сложные молекулы ацетальной (гликозидной) связью. В дальнейшем мы будем говорить главным образом о *биозах*, т. е. об олигосахаридах, построенных из двух молекул моноз (одинаковых или разных), от которых отщеплена молекула воды.

Биозы (как впрочем и все олигосахариды) можно разделить на две группы. К первой группе относятся дисахариды, не дающие реакций на оксогруппу (с гидроксиламином, фенилгидразином, синильной кислотой, фелинговой жидкостью, аммиачным раствором окиси серебра и др.). Из них упомянем сахарозу (обычный тростниковый или, что то же, свекловичный сахар) и трегалозу. Поскольку гликозиды тоже не дают таких реакций, ясно, что связь двух моносахаридов в этих биозах гликозидная с обеих сторон.

Ко второй группе относятся дисахариды, которые дают упомянутые реакции на оксогруппу, но только с одной половиной молекулы, т. е. потребляя реагент в расчете 1 *моль* на 1 *моль* дисахарида. Отсюда следует, что в них одна молекула моносахарида связана за счет своего гликозидного гидроксила, а в другой гликозидный гидроксил свободен. Поэтому таутомерия циклической формы с оксоформой сохранена и реакции на оксогруппы положительные.

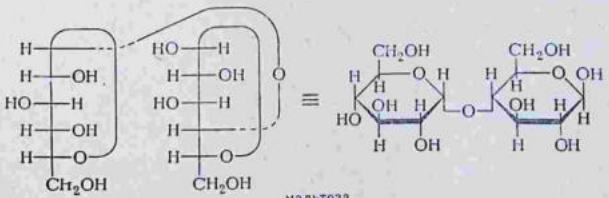
Вопрос о том, какие именно моносахариды образуют дисахарид, решается кислотным гидролизом и выделением из продуктов гидролиза индивидуальных моносахаридов или их характерных производных. Уже эти реакции освещают, хотя и не до конца, строение биоз. Напомним, что простейший метилгликозид имеет следующее строение и конфигурации для конкретных случаев *D*-глюкозы и *D*-фруктозы:



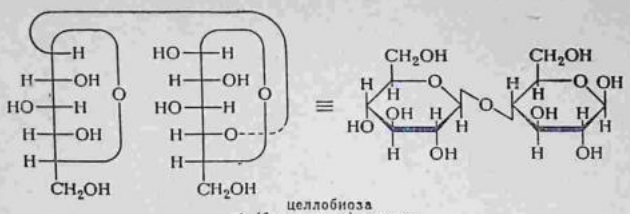
α-метил-D-глюкозид | β-метил-D-глюкозид | α-метил-D-фруктозид | β-метил-D-фруктозид

Как уже было сказано, в дисахаридах (биозах), образованных одной молекулой глюкозы или фруктозы и одной молекулой другого сахара, этот последний будет занимать место метильной группы в метилгликозиде. Отсюда очевидно, что возможны α- и β-стереоизомеры любой биозы. Если биоза не дает реакций на оксогруппу, значит и вторая молекула монозы прореагировала своим гликозидным гидроксилом. Такие типы биоз называют *гликозидогликозидами*. Например, биоза этого типа, составленная из двух молекул глюкозы, обозначается как глюкозидоглюкозид, из глюкозы и фруктозы (сахароза) — как глюкозидофруктозид и т. д. Такие биозы, в зависимости от конфигурации первых углеродов обеих моноз, могут иметь разную конфигурацию: возможны α, α-гликозидогликозиды, β,β-гликозидогликозиды, а также α,β-, а в случае разных моноз — и β,α-гликозидогликозиды. Если биоза дает реакции на оксогруппу, значит вторая моноза прореагировала одним из своих спиртовых гидроксилов, а ее гликозидный гидроксил свободен, и потому таутомерия с оксоформой сохраняется.

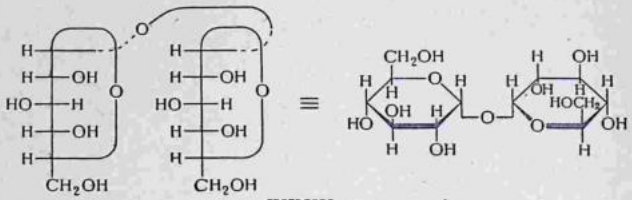
Посредством какого именно спиртового гидроксила второй молекулы монозы осуществляется связь с первой молекулой? Хорошо известны дисахариды и другие олигосахариды со всеми типами связи (по всем свободным гидроксилам). В олигосахаридах животного происхождения чаще всего встречаются связи через четвертый и шестой гидроксил; в растительном мире и в микроорганизмах столь же широко известны связи через второй и третий гидроксил. Выпишем несколько формул наиболее важных биоз и покажем, как выясняются эта и другие оставшиеся детали их структуры. Приведем также фишеровские проекционные формулы, хеуорсовские перспективные и названия по всем способам номенклатуры:



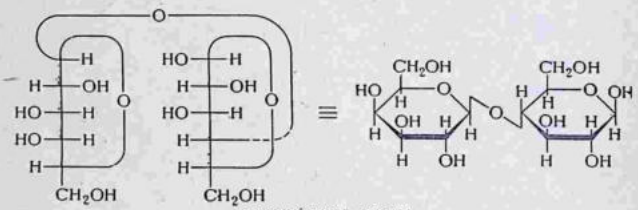
мальтоза
4-(α-глюкозидо)-глюкоза
4-(α-глюкопиранозил)-D-глюкоза
(β-аномер мальтозы)



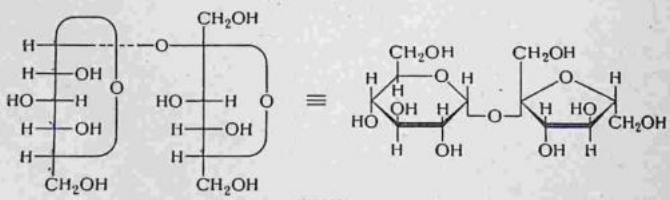
целлобиоза
4-(β-глюкозидо)-глюкоза
4-(β-*D*-глюкопиранозил)-*D*-глюкоза
(β-аномер целлобиозы)



трегалоза
α, α-глюкозидоглюкозид
1-(α-*D*-глюкопиранозил)-α-*D*-глюкопиранозид



молочный сахар–лактоза
4-(β-галактозидо)-глюкоза
4-(β-*D*-галактопиранозил)-*D*-глюкоза
(β-аномер)



сахароза
α-глюкозидо-β-фруктозид
(α-*D*-глюкопиранозил)-β-*D*-фруктофуранозид

После того что было сказано об установлении строения биоз, остается выяснить следующее:

1а. Какая моноза (в случае биоз гликозидогликозного типа) играет роль гликозидную, какая гликозную; иначе говоря, какая из моноз участвует в образовании взаимной связи своим гликозидным гидроксилом, а какая спиртовым.

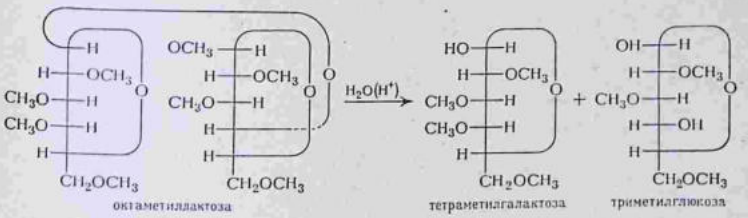
1б. Какой именно спиртовый гидроксил второй монозы образует связь.

2. Независимо от того, гликозидогликозный или гликозидогликозидный тип биозы перед нами, необходимо решить вопрос, как циклизуется каждый из моносахаридов — в δ-положение, т. е. в шестичленный цикл, как это бывает обычно, или в γ-положение, т. е. в пятичленный цикл; иначе говоря, в терминах, предложенных Хеуорсом, который и решил эти вопросы найденным им методом, является ли каждая из моноз пиранозой или фуранозой?

3. Является ли биоза α- или β-гликозидом.

Вопрос 1а решается метилированием биозы диметилсульфатом в щелочном растворе до октаметилбиозы (т. е. метилированием всех свободных гидроксилов) и последующим гидролизом, при котором образуются две метилированные монозы.

Например, для лактозы:



октаметиллактоза тетраметилгалактоза триметилглюкоза

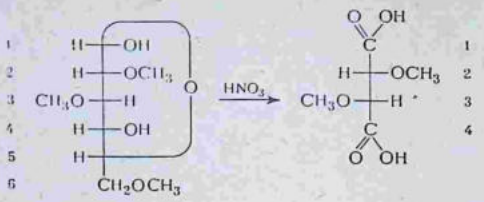
В приведенном примере, когда тип биозы гликозидогликозный и, значит, имеется один свободный гликозидный гидроксил, этот гидроксил метилируется.

При гидролизе простые эфирные связи не рвутся, а гликозидные (ацетальные) разрываются; в частности, и этот гликозидный метил уходит в виде метилового спирта. Поэтому одна из метилированных моноз, полученных в результате гидролиза, несет четыре простые эфирные группировки (четыре метила). Это и есть гликозидная моноза. Другая же — гликозная — моноза несет три метила.

При метилировании биозы типа трегалозы или сахарозы (тип гликозидогликозидный) оба моносахарида имеют после гидролиза по четыре метила, чем еще раз доказывается, что спиртовые гидроксилы не участвовали в связывании моноз в биозу и что эта связь осуществлялась за счет обоих гликозидных гидроксилов.

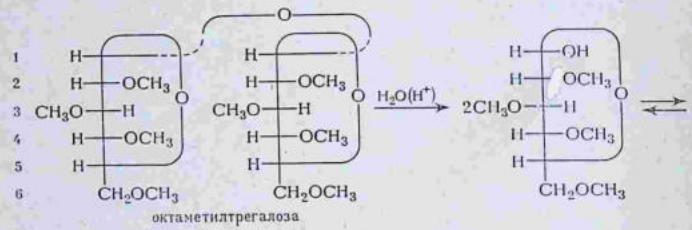
Вопрос 1б решается посредством окисления полученной триметилмонозы (в приведенном выше случае лактозы это — триметилглюкоза). В ней имеется один свободный спиртовый гидроксил и один гликозидный,

и окисление азотной кислотой (Хеуорс), естественно, направляется на эти два гидроксила:

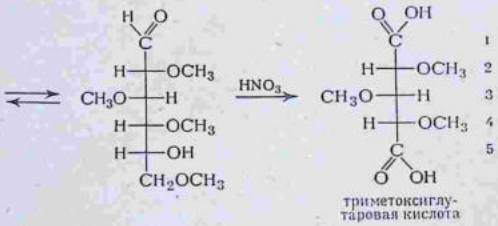


Наличие среди продуктов окисления триметилмонозы диметилового простого эфира *L*-винной кислоты доказывает, что уязвимым при окислении (т. е. несущим свободный гидроксил) оказался четвертый углеродный атом. Значит, сюда и примыкала связь с гликозидным кислородом первой (гликозидной) монозы.

В случае трегалозы продуктом окисления оказалась бы триметоксиглутаровая кислота (а именно так называемая *ксило*-триметоксиглутаровая):



октаметилтрегалоза



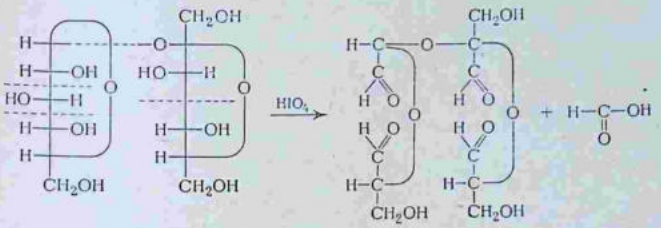
триметоксиглутаровая кислота

Здесь окисление по пятому углероду обусловливается уже таутомерным раскрытием пиранозного цикла, а не связью двух моноз, что ясно из того, что обе метилированные глюкозы (после гидролиза) являются триметилглюкозами.

Таким образом, проясняется путь решения и вопроса 2: пиранозный или фуранозный цикл имеют монозы, образующие биозу. Этот вопрос также решается окислением продуктов гидролиза октаметилбиоз. Но ответ будет не вполне однозначным, если в результате гидролиза октаметилбиозы получится триметилмоноза, поскольку в ней будет иметься два

спиртовых гидроксила и один гликозидный гидроксил и не будет ясно без косвенных соображений, который гидроксил освободился за счет таутомерного размыкания цикла, а который за счет гидролиза связи двух моноз.

Дополнительным доводом может служить прямое окисление биозы иодной кислотой — метод, применяемый и для установления положения кислородного мостика в монозах. Иодная кислота количественно окисляет многоатомные спирты (со свободными гидроксилами), в которых гидроксилы находятся у соседних углеродов. При этом разрываются все С—С-связи между углеродами, несущими гидроксилы, и каждая отщепляющаяся группа * CH_2OH превращается в формальдегид, а отщепляющаяся CHOH-группа — в муравьиную кислоту. Например, периодатное окисление сахарозы проходит так:



Этим доказывается γ-замыкание (иначе говоря, наличие фуранозного пятичленного цикла) в фруктозе, связанной в сахарозу. Это является правилом. Свободная фруктоза имеет шестичленный (пирановый) цикл — замыкание осуществлено в шестое положение. В биозах с участием фруктозы, а также в соответствующих полиозах ее цикл — пятичленный, с замыканием в пятое положение.

Наконец, последний вопрос (вопрос 3) — α- или β-конфигурацию имеет первый углерод в биозах — наиболее просто решается ферментативным гидролизом. Существуют ферменты, способные гидролизовать только α-формы (например, фермент мальтаза); другие ферменты (например, эмульсин) гидролизуют только β-формы.

Свойства некоторых моноз и биоз приведены в табл. 48.

Принципы построения триоз и тетраоз те же, что и биоз; аналогичны и методы их исследования. Многие из этих олигосахаридов находятся в растениях. Так, находящаяся в некотором количестве в свекле *рафиноза* — это 6-(α-*D*-галактопиранозил)-α-*D*-глюкопиранозил-β-*D*-фруктофуранозид; *генцианоза* — 6-(β-*D*-глюкопиранозил)-α-*D*-глюкопиранозидо-β-*D*-фруктофуранозид. *Целлотриоза* построена из трех молекул глюкозы по типу целлобиозы и является, следовательно, 4-(β-*D*-глюкопиранозил)-4-β-*D*-глюкопиранозил-*D*-глюкопиранозой. Дополнительный метод исследования триоз и тетраоз заключается в частичном гидролизе, приводящем к образованию биоз и моноз. Так, рафиноза при частичном гидролизе образует галактозу и сахарозу.

---

* Конечно, имеется в виду группа CH_2OH, соседняя с группой $\overset{|}{C}—OH$

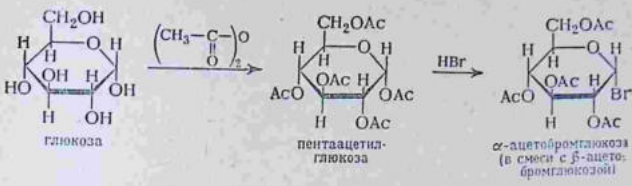
Таблица 48. **Свойства моносахаридов и дисахаридов**

Название	Температура плавления, °С	$[\alpha]_D^{20}$ в воде * градусы	Растворимость в воде при 25° С г/100 мл	Сладость по сравнению со сладостью сахарозы, принятой за 100
Моносахариды $C_6H_{12}O$				
α-Аллоза	128—128,5	−0,2 → +14,4	—	—
β-Аллоза				
α-Альтроза	103—105	69 → +33,1	—	—
β-Альтроза				
α-Манноза	133	+29,3 ↘	248 (при 17° С)	—
β-Манноза	132	−17,0 ↗ +14,2		
α-Глюкоза	146	+112,2 ↘	82	74
β-Глюкоза	148—150	+18,7 ↗ +52,7	154 (при 15° С)	—
α-Талоза	133—134	+68 ↘	—	—
β-Талоза	120—121	+13,2 ↗ +20,8	—	—
α-Галактоза	167	+150,7 ↘	68,3	32
β-Галактоза		+ 52,8 ↗ +80,2		
α-Гулоза	Сироп	−20,4	—	—
β-Гулоза				
α-Идоза	Сироп	+53,0	—	—
β-Идоза				
β-Фруктоза	102—104	−132,2 → −92,4	—	175
Дисахариды $C_{12}H_{22}O_{11}$				
Сахароза	186 (разл.)	66,53	—	100
α, α-Трегалоза	203	197	—	—
β, β-Трегалоза		−41,5	—	—
β-Мальтоза (гидрат)	102 (разл.)	+111,7 → +130,4	108	32
β-Целлобиоза	225	+14,2 → +34,6	—	—
α-Лактоза (молочный сахар) (гидрат)	202	+85,0 → +52,6	17 (при 20° С)	16
β-Лактоза	252	+34,9 → +55,3	—	—
β-Генциобиоза	195	+ 5,9 → +9,8	—	—

* Стрелки соединяют начальную и конечную величину $[\alpha]_D^{20}$ мутаротирующих сахаров.

Ацетилируя монозы уксусным ангидридом, их превращают в пентаацетилмонозы, в которых один из ацетилированных гидроксилов — гликозидный. Действием на пентаацетилмонозы хлористым или бромистым водородом этот ацетоксил при первом углеродном атоме замещают на галоид. Полученное вещество, называемое *ацетогалогенозой* или ацетогалогенмонозой, очень широко применяется в синтезе биоз и других

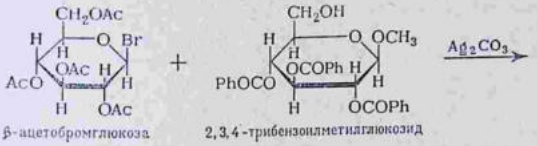
простых и сложных гликозидов. Например, для глюкозы реакции текут так:

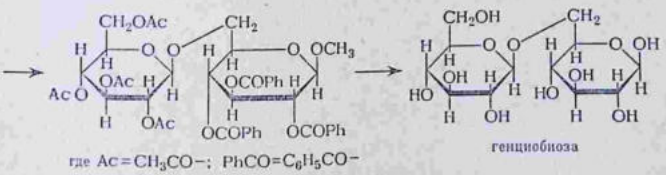


где Ac — ацетильная группа CH_3CO-.

Действуя ацетобромглюкозой на моносахариды в щелочном растворе, А. А. Колли (Москва, 1879 г.) впервые осуществил, а позднее Э. Фишер развил синтез дисахаридов. Такой синтез, однако, не целенаправлен, так как нельзя по желанию заместить любой спиртовый гидроксил монозы, а приходится довольствоваться тем, что получится.

Если в молекуле монозы как-либо защитить все гидроксилы, кроме того, который нужно связать с молекулой ацетобромглюкозы, то получится нужная структура, которую затем следует освободить от защищающих групп. В качестве таких защитных групп использованы ацетильные (CH_3CO) и бензоильные (C_6H_5CO) остатки. Взаимодействие ацетоброммонозы со второй молекулой монозы, имеющей один незащищенный гидроксил, приводит к биозам (метод Кенигса — Кнорра). Гельферих осуществил синтез генциобиозы следующим путем:





Защиту гидроксилов монозы (кроме одного) при реакции с ацетобромглюкозой осуществляют также путем образования с ацетоном кеталей, как в синтезе аскорбиновой кислоты (стр. 458).

При действии соляной кислоты на глюкозу возникает целый ряд биоз (генциобиоза, целлобиоза, мальтоза, трегалоза и др.), которые в виде ацетатов можно разделить хроматографически.

Целенаправленно, но с плохими выходами, синтезы биоз производятся ферментативным катализом. Как всякий катализатор, фермент ускоряет реакцию в обоих направлениях — прямом и обратном. Поэтому ферменты,

катализирующие гидролиз биоз в монозы, катализируют и синтез тех же биоз из моноз. Действительно, мальтоза уже в 1902 г. была получена действием ферментов из дрожжей на концентрированный раствор глюкозы (такие концентрированные растворы не бродят). При действии фермента эмульсина (из горьких миндалей) на концентрированный раствор глюкозы получена генциобиоза. Из фосфорнокислого эфира глюкозы (1-фосфат) и фруктозы при действии фермента фосфатазы получается сахароза.

ПОЛИСАХАРИДЫ

Полисахариды представляют собой высокомолекулярные вещества (молекулярный вес от 20 000 до 1 000 000 и выше), построенные по типу биоз и полиоз. При полном гидролизе в кислой среде они образуют монозы. Те из них, которые образуют одну монозу, — а это наиболее важные полисахариды — называются *гомополисахаридами*. Если образуется смесь двух или более моносахаридов — это *гетерополисахариды*. К гомополисахаридам относится крахмал с его разновидностями — амилозой и амилопектином, гликоген, целлюлоза (клетчатка), инулин; к гетерополисахаридам — так называемые гемицеллюлозы, камеди, многочисленные полисахариды микроорганизмов и др. Полисахариды бывают линейно-поликонденсированные, как целлюлоза, и разветвленные, как, например, крахмал.

Крахмал. Совершенно особое значение в жизненных процессах имеют крахмал и гликоген. *Крахмал* представляет собой запасный углевод растений. Он откладывается в зернах злаков и других семенах растений, в клубнях картофеля, при прорастании энзиматически гидролизуется до растворимых олиго- и моносахаридов (мальтоза или глюкоза) и в таком виде служит для строительных и энергетических целей при прорастании растений. Прорастающие зерна злаков накапливают так много фермента гидролиза крахмала (диастаз), что подсушенные и размолотые проросшие зерна ячменя (солод) применяют для осахаривания — превращения в мальтозу — «постороннего» крахмала картофеля или кукурузы в производстве спирта или пива (мальтозу далее сбраживают). Крахмал имеет форму микроскопических миндалевидных зерен концентрической структуры и не представляет собой индивидуального вещества. Он содержит растворимую в воде *амилозу* («растворимый крахмал»), образующую не особенно вязкие растворы и дающую с иодом чисто синее окрашивание, и *амилопектин*, который в холодной воде нерастворим, но в горячей воде образует очень вязкий клейстер, а с иодом дает красно-фиолетовое окрашивание. Как всякие высокомолекулярные вещества, и амилопектин и амилоза не являются, в строгом смысле слова, индивидуальными веществами, а представляют собой смеси полимергомологов (стр. 151). Наиболее обычные виды крахмала — картофельная мука, рисовый крахмал. Картофельную муку получают, механически разрушая клетки клубней картофеля и отмучивая в воде зерна крахмала, которые оседают на дно.

При частичном гидролизе крахмала, достигаемого нагреванием с адсорбированной им водой, получаются *декстрины* разного молекулярного веса, но всегда гораздо меньшего, чем у амилопектина и амилозы. Декстрины растворимы в воде и в зависимости от молекулярного веса дают с иодом синее, фиолетовое, красное, оранжево-красное и желтое окрашивание. Один из употребительных видов канцелярского клея — раствор декстрина.

Крахмал составляет по весу главную составную часть пищи человека (хлеб, картофель, крупы, овощи) — главный энергетический ресурс его организма. Содержание крахмала в некоторых видах богатых им пищевых продуктов таково: мука — 74%, рис — 78%, хлеб белый — 51%, картофель — 16%. Уже во рту, под действием слюны, содержащей гидролитический фермент амилазу, начинается гидролиз крахмала. В кислой среде желудка гидролиз завершается расщеплением до глюкозы, которая из кишечника поступает в кровь и разносится током крови до каждой клетки, подвергаясь там ряду превращений (стр. 465), обусловливающих теплоту тела, энергию мускульной и мозговой работы человека и животного. В крови поддерживается довольно строго определенная концентрация глюкозы: как значительный избыток, так и, особенно, недостаток ее гибельны для организма. Концентрация глюкозы регулируется действием гормонов. При повышении содержания глюкозы в крови избыток ее за счет специфического действия выделяемого поджелудочной железой гормона инсулина (белок, см. кн. 2) откладывается в печени и частично в мышцах в виде «животного крахмала» — *гликогена*. Печень может содержать до 20 вес. % гликогена. При недостатке глюкозы в крови часть гликогена печени гидролизуется в глюкозу и поступает в кровь (гормон глюкагон). Если деятельность поджелудочной железы нарушена и она не продуцирует инсулина, наступает сахарная болезнь — диабет, характеризующаяся повышенным содержанием глюкозы в крови. Организм вынужден тогда сбрасывать избыток глюкозы с мочой. Систематическое введение в кровь инсулина, выделенного из поджелудочной железы животных, восстанавливает правильное функционирование глюкозы в крови.

Инулин. Полисахарид земляной груши (топинамбура) и клубней георгина — аналог крахмала, построенный из остатков *D*-фруктозы. Он гидролизуется в желудке в фруктозу и, значит, так же питателен, как крахмал.

Целлюлоза. Целлюлоза, или клетчатка, — вещество стенок клеток растений. В чистом виде она известна в виде ваты и фильтровальной бумаги (писчая и все другие виды бумаги проклеиваются). Древесина наполовину состоит из клетчатки и, кроме того, содержит связанный с ней лигнин — высокомолекулярное ароматическое вещество фенольного характера (см. кн. 2).

Нативная целлюлоза имеет молекулярный вес не ниже 20 000 000; число глюкозных остатков — свыше 10 000 (О. П. Голова).

Производство целлюлозы из древесины, принявшее ныне огромные размеры, осуществляется двумя основными способами:

1. Сульфитный способ. Главная масса писчей и типографской бумаги готовится из сульфитной целлюлозы. Еловую древесину обрабатывают при нагревании и под давлением бисульфитом кальция. При этом ароматические фенольные циклы лигнина приобретают сульфогруппы, образующиеся лигносульфокислоты растворимы в воде («сульфитные щелока»). Остается обезлигниненная целлюлоза в виде волокон, которая используется для изготовления бумаги, искусственного волокна, в производстве пластмасс и порохов. Вследствие слабой кислотности среды происходит частичный гидролиз цепей целлюлозы и образуется целлюлоза с более низким молекулярным весом (с числом глюкозных остатков в макромолекуле в несколько сотен).

2. Сульфатный способ. При производстве целлюлозы этим способом используется любой лес — хвойный, лиственный и смешанный. Древесину обрабатывают смесью щелочи и сернистого натрия, полученного восстановлением (прокаливанием) природного сульфата натрия с органическими остатками (лигнин) от предыдущей партии сульфатной целлюлозы. В таком щелочном растворе лигнин растворяется и остается целлюлоза, менее затронутая деструкцией, чем при сульфитном способе, так как в щелочной среде она не гидролизуется. Такая целлюлоза прочнее, чем сульфитная, и применяется для изготовления «крафтцеллюлозы» для мешков, оберточной бумаги, требующей прочности, и т. п.

Строение полисахаридов

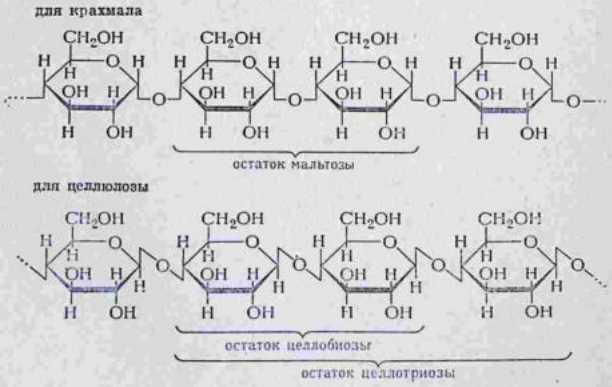
Исследование строения гомополисахаридов слагается из следующих ступеней:

1. Полный гидролиз и идентификация монозы, являющейся структурным элементом макромолекулы.

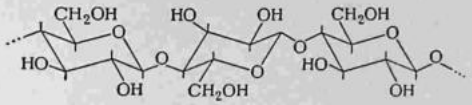
2. Ферментативный гидролиз (полный или неполный) в целях установления конфигурации (α- или β-) первого (в кетозах второго) атома углерода.

При неполном гидролизе полисахарида образуется смесь олигосахаридов, которые исследуют так, как это описано при рассмотрении строения биоз (метилирование, гидролиз, окисление полученных триметил- и тетраметилмоноз). Такое исследование, примененное к крахмалу и его разновидностям — амилозе и амилопектину, показало, что они построены по типу мальтозы, т. е. имеют α-глюкозидо-(глюкозидо)$_n$-α-глюкозное строение. Для целлюлозы, которая при полном гидролизе, как и крахмал, образует только глюкозу, этим путем установлено β-глюкозидо-(глюкозидо)$_n$ -β-глюкозное строение. Связь глюкозных остатков в целлюлозе, следовательно, та же, что в продуктах ее неполного гидролиза — целлобиозе и целлотриозе.

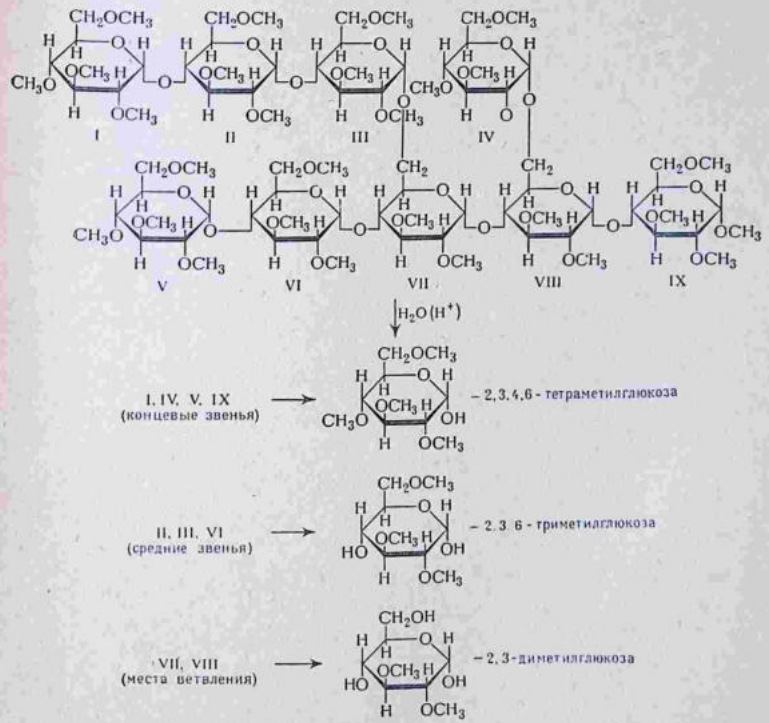
Участки макромолекул крахмалов и целлюлозы могут быть изображены схемами:



Перспективное изображение участка молекулы целлюлозы, учитывающее конформацию:

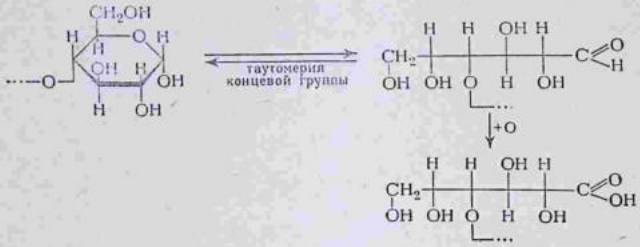


Более тщательное исследование различных фракций крахмала (амилозы, амилопектина) и гликогена показывает, что при гидролизе, например, полностью метилированного крахмала образуется не только 2,3,6-триметилглюкоза — за счет гидролиза средних звеньев макромолекулы, но и 2,3,4,6-тетраметилглюкоза — очевидно, за счет концевых звеньев глюкозы. Кроме того, получается 2,3-диметилглюкоза, наличие которой указывает на занятость (и в результате неметилируемость) первичноспиртовой группы (шестой углеродный атом) некоторых звеньев глюкозы, что свидетельствует о наличии разветвлений в макромолекулах крахмалов:



По относительному количеству 2,3-диметилглюкозы можно судить о степени разветвленности крахмала, а по количеству 2,3,4,6-тетраметилглюкозы — о числе концевых групп и, значит, о средней длине цепей.

Другой метод суждения о количестве концевых групп основан на определении восстановительных свойств неметилированных крахмалов, которые обусловлены наличием концевых групп со свободным гликозидным гидроксилом:



Легко видеть, что определение 2,3,4,6-тетраметилглюкозы в продуктах метилирования дает содержание и глюкозидных и глюкозных концевых групп, а метод восстановления — только глюкозных.

Из данных, полученных всеми этими путями и посредством определения молекулярного веса, можно сделать вывод, что растворимая в воде разновидность (или фракция) крахмала — амилоза — имеет неразветвленные цепи длиной ~1000 глюкозных остатков, связанные по типу мальтозы. Нерастворимая фракция крахмала — амилопектин — представляет собой сильно разветвленный полисахарид гораздо большего (1 000 000—10 000 000) молекулярного веса, состоящий из 5000—50 000 глюкозных остатков. Животный крахмал — *гликоген*, наиболее разветвленный из крахмалов, построен по тому же типу, что и амилопектин. Его молекулярный вес 1 000 000—10 000 000 (5000—50 000 остатков глюкозы), цепи его ветвятся через каждые три-четыре глюкозных остатка.

Молекулы гликогена и амилопектина вследствие ветвления приближаются к шарообразной форме. Молекулы амилозы имеют линейную форму, однако это следует понимать довольно условно, лишь в том смысле, что глюкозные остатки связаны друг с другом последовательно, без ветвления. Рентгеноструктурный анализ устанавливает спиральное закручивание последовательно связанных друг с другом шестиугольников амилозы вокруг оси цилиндра, на поверхности которого располагается эта спираль. Общеизвестное синее окрашивание, которое дает крахмал с иодом, обусловлено именно амилозой. Она образует с иодом типичное «клатратное» соединение, так как молекулы иода по размерам подходят к полости этого цилиндра и размещаются внутри него, образуя молекулярное соединение включения состава $C_6H_{10}O_5I_2$.

Что касается целлюлозы, то ее частичный гидролиз приводит, как говорилось уже, к целлотетраозе, целлотриозе, целлобиозе, а полный — к глюкозе. Все три первых олигосахарида построены по одному типу и представляют собой, в отличие от крахмалов, β-глюкозидо-(β-глюкозидо)$_n$-глюкозы. Методом гидролиза метилированных целлюлоз установлено практически полное отсутствие 2,3-диметилглюкозы, т. е. отсутствие вет-

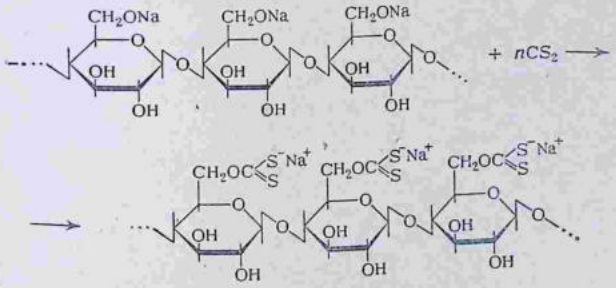
вления. Незначительная восстановительная способность самой целлюлозы и незначительное содержание 2,3,4,6-тетраметилглюкозы в продуктах гидролиза полностью метилированной целлюлозы доказывают большую длину ее цепей. Целлюлоза нерастворима ни в воде, ни в органических растворителях, но растворима в швейцеровом реактиве, представляющем собой водный раствор $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$. По методу Штаудингера, определяя вязкость таких растворов (полностью исключив соприкосновение с воздухом, который, окисляя, разрывает цепи целлюлозы), можно установить молекулярный вес различных образцов целлюлозы.

Не меньшее значение, чем химическое строение целлюлозы, для практики имеет ее так называемая «вторичная структура», т. е. жесткая конформация отдельных цепей и упаковка их в пучки, которые по рентгенографическим данным дают картину «кристалличности».

Производные целлюлозы

При обработке целлюлозы концентрированной щелочью происходит замещение водорода первичного гидроксила в каждом остатке глюкозы на натрий и получается *щелочная целлюлоза* (алкалицеллюлоза), а при обработке водой регенерируется целлюлоза, изменившая свою вторичную структуру, так называемая *гидратцеллюлоза*. Процесс называется *мерсеризацией* и широко используется в текстильной промышленности для придания тканям лучшего вида и лучшей окрашиваемости.

При действии сероуглерода на щелочную целлюлозу, полученную непосредственно из древесины, образуется соль ксантогената целлюлозы:



Эта соль растворима в воде, и такие растворы высокомолекулярного вещества обладают большой вязкостью (отсюда название *вискоза*). Продавливая вискозный раствор через тонкие отверстия в кислотную ванну, отщепляют сероуглерод и регенерируют целлюлозу в виде тончайшей нити, которую растягивают, наматывая на бобины. Так готовят *вискозное волокно*. Это основной процесс производства искусственного волокна для текстильных тканей и для технических целей (шинный корд).

Другой, наиболее старый, ныне почти утративший техническое значение способ получения искусственного волокна состоит в выдавливании через отверстия в кислую ванну раствора целлюлозы в швейцеровом

реактиве. При разрушении медноаммиачного комплекса целлюлоза регенерируется в виде нити.

При алкилировании целлюлозы образуется в пределе триалкилцеллюлоза (три алкила на каждое глюкозное звено). Алкилированные целлюлозы применяются при производстве полимерных материалов.

Действием уксусного ангидрида получают триацетат целлюлозы. В отличие от самой целлюлозы это вещество растворимо в ацетоне и сложных эфирах. Ацетаты целлюлозы используются для получения кинопленки, пластмасс и «ацетатного шелка».

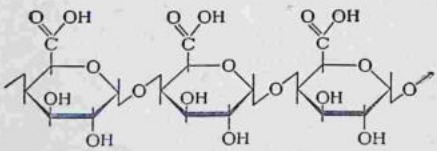
Обработкой целлюлозы смесью азотной и серной кислот можно получить динитрат целлюлозы (*коллоксилин*), растворимый в спирто-эфирной смеси. При использовании концентрированной азотной кислоты и 95%-ной серной кислоты получается тринитрат целлюлозы — *пироксилин*, лежащий в основе «бездымных» порохов. Бездымные пороха получают желатинизацией пироксилина добавкой до 30% нитрата глицерина (нитроглицерина) в присутствии стабилизатора, например дифениламина, и формованием массы в зерна, куски или цилиндры требуемых для каждого типа применения формы и размеров.

Одно из все расширяющихся применений древесной целлюлозы — гидролиз кислотами до глюкозы, подвергаемой далее брожению для получения спирта (гидролизная промышленность). Лигнин при этом остается — «гидролизный лигнин».

Декстраны — 6 (α-*D*-глюкопиранозил)-(6-α-*D*-глюкопиранозил)$_n$-*D*-глюкозы с числом звеньев в несколько десятков или сотен. Вырабатываются бактериями на растворах сахарозы. Служат для получения молекулярных сит *сефадекс*.

Пентозаны. Такие пентозы, как ксилоза, арабиноза и др., также образуют целлюлозоподобные полисахариды — *пентозаны*. Так, ксилозаном особенно богаты скорлупа орехов, подсолнухов, кукурузные кочерыжки, солома. Их них гидролизом может быть получена ксилоза.

Пектиновые вещества. Окисление галактозы по первичноспиртовой группе (шестой углеродный атом) при сохранении альдегидной группы приводит к галактуроновой кислоте (стр. 437), которая сохраняет способность к оксо-циклотаутомерии, присущей монозам. Цепи, построенные, наподобие целлюлозы, из остатков галактуроновой кислоты (вместо остатков глюкозы), но только относительно невысокого молекулярного веса (20 000—200 000), называются *пектовыми кислотами* и широко распространены в растениях:

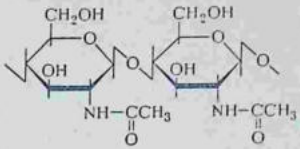


Их неполные эфиры — *пектиновые кислоты* — частично обусловливают густую консистенцию многих джемов и варений.

Декарбоксилируясь, пектовая кислота превращается в пентозан *арабан* — полисахарид арабинозы (спутник пектиновых веществ). Полисахариды галактозы — *галактаны*, имеющие структуру пектовой кислоты,

но с группой CH_2OH вместо карбоксила, также входят в состав пектиновых веществ.

Панцирь раков и насекомых состоит из *хитина* — полисахарида типа целлюлозы, построенного из остатков N-ацетилглюкозамина:



Гемицеллюлозы. Древесина содержит растворимые в щелочи компоненты, которые частично переходят в сульфитную целлюлозу. Это так называемые *гемицеллюлозы*, которые представляют собой гетерополисахариды сравнительно невысокого молекулярного веса (~30 000). Построены они по типу целлюлозы, но из разных моноз, в значительной степени из пентоз — *D*-ксилозы, *D*-арабинозы, но также *D*-галактозы, иногда *D*-маннозы и *D*-глюкозы, на которые и распадаются при гидролизе.

Камеди. «Вишневый клей», гуммиарабик, трагакант — примеры растительных камедей. Это гетерополисахариды, которые при гидролизе дают *D*-галактозу, *D*-арабинозу, иногда *D*-ксилозу, и уроновые кислоты — *D*-глюкуроновую и *D*-галактуроновую.

Полисахариды морских водорослей. Морские водоросли содержат очень большое количество гетерополисахаридов, многие из которых имеют пищевое или техническое значение. Эти полисахариды содержат остатки галактозы, маннозы и других моносахаридов, а также дезоксисахаров и уроновых кислот. Многие из них являются эфирами серной кислоты и содержат по одному, а иногда и по два остатка серной кислоты на моносахаридный остаток.

Полисахариды животных тканей. В организме животных и человека широко распространены гетерополисахариды, которые входят в состав соединительных тканей, крови, нервной ткани. Эти полисахариды содержат аминосахара, маннозу, галактозу, уроновые кислоты, реже глюкозу. В некоторых из них часть гидроксильных групп также этерифицирована остатками серной кислоты.

Полисахариды микроорганизмов. Мир микроорганизмов особенно богат самыми разнообразными гетерополисахаридами, которые содержат широкий набор моносахаридов, в том числе амино- и дезоксисахара и более сложные по структуре моносахариды. Эти полисахариды, находясь в наружных слоях тела микроба, определяют его биологическую специфичность. Известно, например, что каждый тип пневмококков — возбудителей воспаления легких — содержит свой собственный специфический полисахарид. Так, один из этих полисахаридов состоит из остатков глюкозы и глюкуроновой кислоты, другой — из остатков галактозы и глюкозамина и т. д.

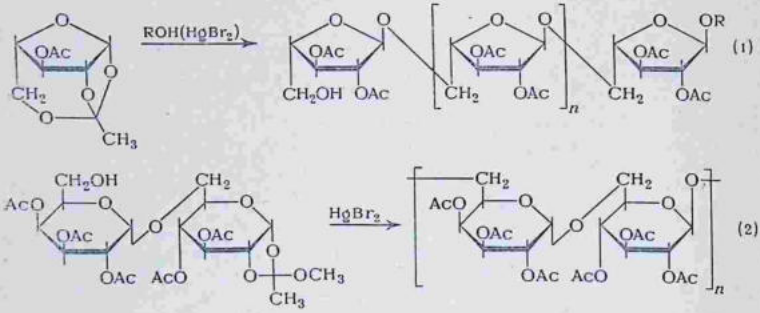
О синтезе полисахаридов

При обработке моносахаридов кислотой в водном растворе получается смесь олигосахаридов и сравнительно низкомолекулярных полисахаридов с ветвящимися цепями и случайным распределением α- и β-типов

связей. Полисахариды с бо́льшим молекулярным весом, но также разветвленные и со смешанной α- и β-конфигурацией образуются при действии на моносахариды газообразным HCl или фосфорной кислотой (Фрам, Ю. Л. Погосов, З. А. Роговин).

Н. К. Кочетков и А. Ф. Бочков применили поликонденсацию ортоэфиров сахаров под действием бромной ртути в спиртовом растворе (спирт — инициатор реакции) для синтеза полисахаридов с определенным постоянным типом связи в цепи моносахаридных звеньев.

Исходными веществами могут служить внутренние ортоэфиры (например, ортоэфир арабинофуранозы, реакция 1) или ортоэфиры, имеющие свободную гидроксильную группу в молекуле (например, ортоэфир галактозилглюкозы, реакция 2):



Таким путем получены полисахариды с однородным типом межмономерной связи.

АМИНОКИСЛОТЫ

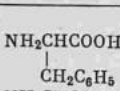
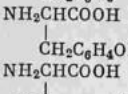
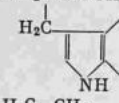
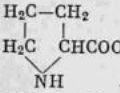
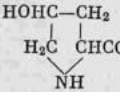
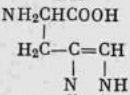
Аминокислоты по взаимному расположению карбоксильной и аминогруппы делятся на α-, β-, γ- и т. д. аминокислоты, причем имеются некоторые специфические способы синтеза аминокислот каждого из этих классов и свойства их в некоторых отношениях различаются. С биологической точки зрения колоссальное значение имеют α-аминокислоты, ряд которых (табл. 49) можно получить из природного материала, гидролизуя белки — мясо, кожу, желатин, шерсть, волос, перо, белки протоплазмы и ядра любой растительной или животной клетки, казеин из творога, ряд гормонов, подобных инсулину, ферменты (например, пепсин) и т. д. α-Аминокислоты являются простейшими кирпичами в структуре высокомолекулярных веществ — белков, без которых никакая жизнь не существует. Белки включают как жирные α-аминокислоты, так и ароматические и гетероциклические, поэтому их удобнее рассмотреть в конце курса (часть II).

Все природные аминокислоты, кроме аминоуксусной, содержат асимметрический углеродный атом. Все они относятся к *L*-ряду. Простейшая β-аминокислота — аминопропионовая — входит в состав важного и универсального витамина — пантотеновой кислоты, но в общем роль β-аминокислот несравненно более скромная, чем α-аминокислот. Из других

Таблица 49. **Важнейшие аминокислоты белка**

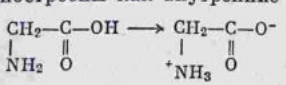
Тривиальное название	Сокращенное название остатка аминокислоты	Формула	Температура плавления °С	$[\alpha]_D$ в ледяной уксусной кислоте, градусы	Изоэлектрическая точка pH	Растворимость в воде при 25° С г/100 г
Гликокол, или глицин	Gly	NH_2CH_2COOH	292	—	5,97	25
Аланин	Ala	$NH_2CH(CH_3)COOH$	297	+33	6·00	16,6
Валин	Val	$NH_2CHCOOH$ $\vert$ $CH(CH_3)_2$	315	+62	5,96	8,85
Лейцин	Leu	$NH_2CHCOOH$ $\vert$ $CH_2CH(CH_3)_2$	337	+22,5	5,98	2,2
Изолейцин	Ile	$NH_2CHCOOH$ $\vert$ $CH_3-CH-C_2H_5$	284	+49	6,02	4,12
Аспарагиновая кислота	Asp	$NH_2CHCOOH$ $\vert$ CH_2COOH	270	+25,4	2,77	0,5
Аспарагин	Asp $\vert$ NH_2	$NH_2CHCOOH$ $\vert$ CH_2CONH_2	236	+34,3	5,41	2,5
Глутаминовая кислота	Glu	$NH_2CHCOOH$ $\vert$ CH_2CH_2COOH	249	+31,8	3,22	0,84
Глутамин	Glu $\vert$ NH_2	$NH_2CHCOOH$ $\vert$ $CH_2CH_2CONH_2$	185	6,1 (в воде)	5,65	4,2
Орнитин	Orn	$NH_2CHCOOH$ $\vert$ $CH_2CH_2CH_2NH_2$	—	—	—	—
Лизин	Lys	$NH_2CHCOOH$ $\vert$ $CH_2CH_2CH_2CH_2NH_2$	—	+25,9	9,74	Хорошо раство-рим
Аргинин	Arg	$NH_2CHCOOH$ $\vert$ CH_2 $\vert$ $CH_2CH_2NH-C-NH_2$ $\Vert$ NH	238	+29,4	10,76	15
Серин	Ser	$NH_2CHCOOH$ $\vert$ CH_2OH	228	+15	5,68	5
Треонин	Tre	$NH_2CHCOOH$ $\vert$ $CH(OH)CH_3$	253	−30	6,16	20,5
Цистеин	Cys	$NH_2CHCOOH$ $\vert$ CH_2SH	178	+13	5,02	Хорошо раство-рим
Цистин	Cys—S $\vert$ Cys—S	$\left(\begin{array}{l}NH_2CHCOOH\\ \vert\\ CH_2S-\end{array}\right)_2$	260	−232	5,03	0,011
Метионин	Met	$NH_2CHCOOH$ $\vert$ $CH_2CH_2SCH_3$	283	+20	5,74	3,5

Продолжение табл. 49

Тривиальное название	Сокращенное название остатка аминокислоты	Формула	Температура плавления °С	$[\alpha]_D$ в ледяной уксусной кислоте, градусы	Изоэлектрическая точка pH	Растворимость в воде при 25° С г/100 г
Фенилаланин	Phen		—	−7,5	3,0	
Тирозин	Tyr		344	−10	5,66	
Триптофан	Try		382	−34	5,89	1,14
Пролин	Pro		299	−80	6,30	16,2
Оксипролин	Opr		270	−77	5,83	36,1
Гистидин	His		277	+7,5	7,6	4,3

аминокислот важное промышленное значение получили ω-аминокислоты типа $NH_2-(CH_2)_n-C\begin{matrix}O\\ \diagdown\\ OH\end{matrix}$, где $n = 5, 6, 8, 10$. Из них (точнее, из их лактамов) производят синтетические волокна типа капрона ($n = 5$). Эти аминокислоты в природе не встречаются.

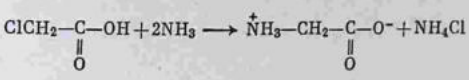
Все аминокислоты, имея в молекуле кислотный карбоксил и основную аминогруппу, должны были бы представлять собой неустойчивые молекулы, но на деле они построены как внутренние соли:



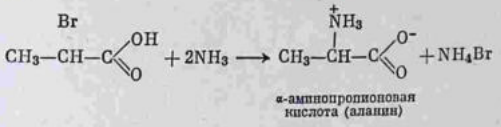
Такая структура не лишает их возможности реагировать как кислоты за счет отрыва протона от аммониевой группы $-N^+H_3$. Ведь и ион аммония N^+H_4 реагирует как кислота.

Синтез аминокислот

Синтез α-аминокислот. 1. Действие избытка аммиака (в водном растворе или жидкого) на α-галоидзамещенные карбоновые кислоты. Например:



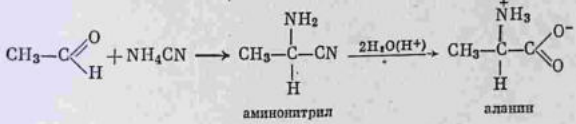
α-аминоуксусная кислота (глицин, гликокол)



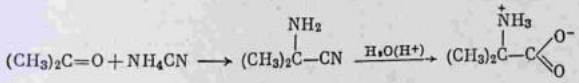
α-аминопропионовая кислота (аланин)

В принципе аналогичный способ применим и для синтеза аминокислот с любым расстоянием аминогруппы от карбоксила, но соответствующие галоидзамещенные кислоты обычно менее доступны, чем α-галоидзамещенные.

2. Присоединение к альдегидам или кетонам цианистого аммония при действии смеси хлористого аммония и цианистого калия (Штреккер, Н. Д. Зелинский):

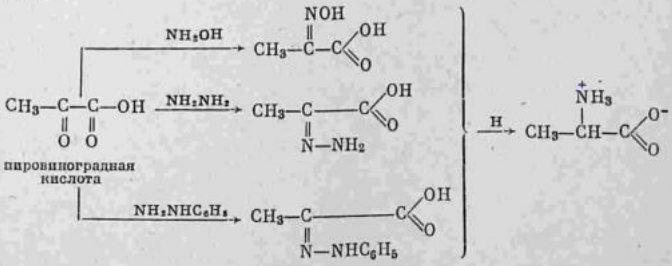


аминонитрил — аланин



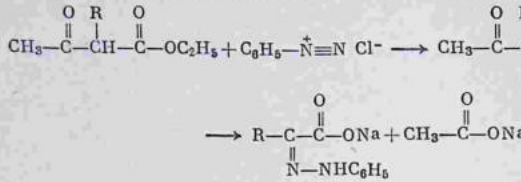
α-аминоизомасляная кислота

3. Восстановление оксимов, гидразонов и фенилгидразонов α-кетонокислот:

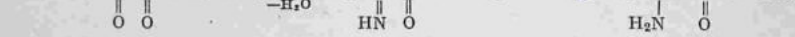


пировиноградная кислота

Фенилгидразоны α-кетонокислот можно получать также по В. В. Феофилактову, действуя на ацетоуксусный эфир ароматическими диазосоединениями (см. кн. 2) с последующим кислотным расщеплением (стр. 417):

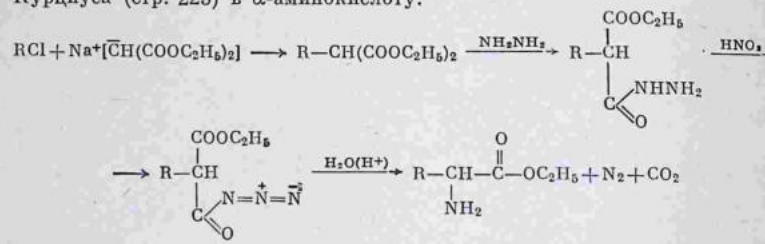


Можно получать α-аминокислоты также непосредственно из α-кетонокислот, действуя на них аммиаком и водородом над никелевым катализатором:

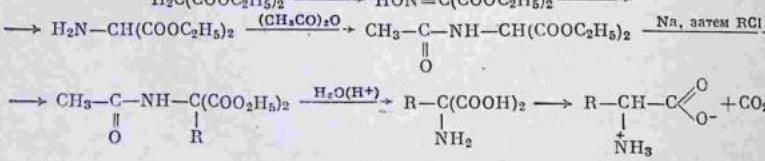


4. Ряд синтезов α-аминокислот осуществлен через малоновый эфир следующими путями.

а) Сначала через натриймалоновый эфир (стр. 199) получают требуемый для избранной цели алкилмалоновый эфир. Действуя гидразином, его превращают в полугидразид — полуэфир, который превращают действием азотистой кислоты в азид, и последний подвергают перегруппировке Курциуса (стр. 225) в α-аминокислоту:



б) Другой путь синтеза через малоновый эфир заключается в его нитрозировании и последующем восстановлении нитрозомалонового эфира в аминомалоновый. Последний ацетилируют и после этого алкилируют натриевое производное:

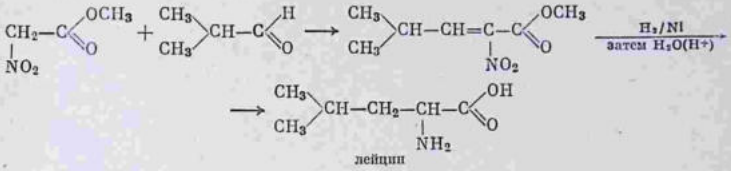


Имеется и много других путей синтеза α-аминокислот. По данным В. М. Беликова и К. К. Бабиевского, исключительно удобным исходным

веществом для синтеза α-аминокислот разнообразной структуры служит эфир α-нитроуксусной кислоты, превращаемый конденсацией с альдегидами (по типу альдольной или кротоновой конденсации) и последующим восстановлением в α-аминокислоты, например:



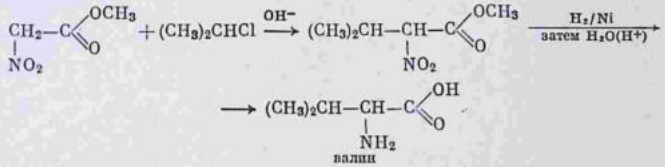
треонин



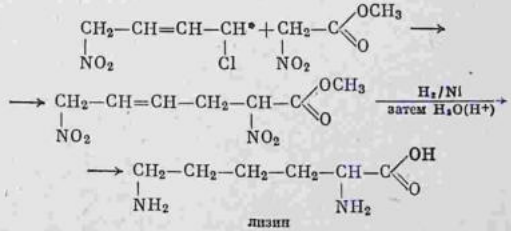
лейцин

Подобным образом, конденсируя разные жирные, ароматические или гетероциклические альдегиды можно получать все аминокислоты, являющиеся производными аланина с заместителем R в метильной группе.

Превращения нитроуксусного эфира можно варьировать, алкилируя его в щелочной среде галоидным алкилом или вообще галоидпроизводным (В. В. Перекалин):

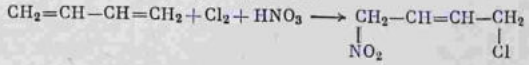


валин

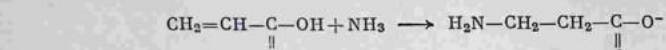


лизин

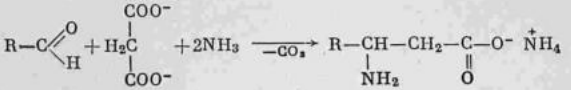
* Продукт сопряженного 1,4-присоединения:



Синтез β-аминокислот. 1. Важнейший способ — присоединение аммиака к α, β-непредельным кислотам:



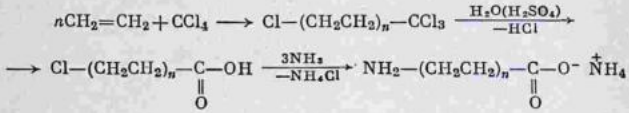
2. В. М. Родионов предложил метод, в котором совмещаются в одной операции получение α, β-непредельной кислоты конденсацией альдегида с малоновой кислотой и присоединение аммиака:



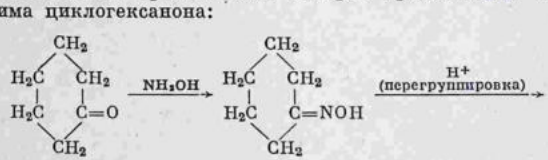
Синтез γ-аминокислот и кислот с еще более удаленным положением аминогруппы. 1. Для синтеза таких аминокислот пригоден способ 3, описанный для α-аминокислот.

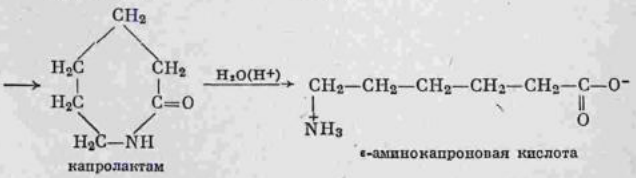
2. ω-Аминокислоты могут быть синтезированы двумя следующими способами.

а) Теломеризацией этилена с четыреххлористым углеродом получают ряд тетрахлоралканов (А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина и сотр.), легко превращаемых в ω-аминокислоты:



б) Бекмановской перегруппировкой (см. кн. 2) оксимов циклических кетонов. Наибольший практический интерес представляет перегруппировка оксима циклогексанона:





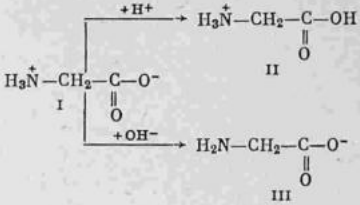
Получаемый этим путем капролактам полимеризуют в высокомолекулярный поликапроамид, из которого изготовляют капроновое волокно.

Свойства аминокислот

Названия, формулы и свойства важнейших аминокислот приведены в табл. 49.

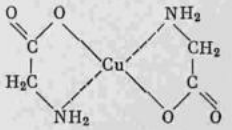
Как уже сказано, все аминокислоты на деле являются внутренними солями типа $H_3\overset{+}{N}-(CH_2)_x-C\overset{O^-}{\underset{O}{<}}$, и это отражается на их физических свойствах: они высокоплавки, нелетучи, нерастворимы в углеводородах и эфире, большинство из них растворимо в воде.

1. Реакции аминокислот с кислотами и щелочами показаны ниже на примере аминоуксусной кислоты:



В первом случае образуется катион II соли аминокислоты как основания, во втором — анион III соли аминокислоты как кислоты, и лишь при строго определенной для каждой аминокислоты концентрации водородных ионов среды (*изоэлектрическая точка*) существует только внутренняя соль I. При электролизе такого раствора аминокислота не перемещается ни к катоду, ни к аноду. В более кислых средах аминокислоты при электролизе движутся в виде катиона II в сторону катода, в менее кислых — в виде аниона III в сторону анода.

α-Аминокислоты образуют характерные медные внутрикомплексные соли, структура которых показана на примере медной соли аминоуксусной кислоты:



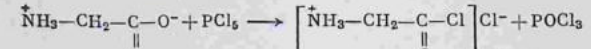
2. Аминокислоты образуют сложные эфиры при действии хлористого водорода на их спиртовые растворы. При этом, разумеется, образуются солянокислые соли эфиров, из которых свободные эфиры можно получить, удаляя хлористый водород окисью серебра, окисью свинца или триэтиламином:

$$\overset{+}{N}H_3-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O^- + C_2H_5OH + HCl \longrightarrow \left[H_3\overset{+}{N}-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OC_2H_5\right]Cl^-$$

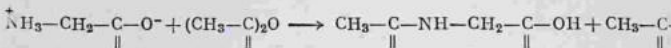
$$2\left[H_3\overset{+}{N}-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OC_2H_5\right]Cl^- + Ag_2O \longrightarrow NH_2-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OC_2H_5 + 2AgCl + H_2O$$

Эфиры обычных аминокислот — жидкости, перегоняющиеся в вакууме. Именно этерификацией суммы аминокислот, получающихся в результате гидролиза белка, разгонкой в вакууме и последующим гидролизом Э. Фишер выделил индивидуальные аминокислоты и дал способ установления аминокислотного состава белков.

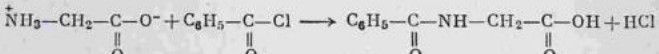
3. При действии пятихлористого фосфора на аминокислоты образуются солянокислые соли хлорангидридов аминокислот, довольно неустойчивые соединения, при отщеплении HCl образующие совсем неустойчивые свободные хлорангидриды:



4. Аминокислоты ацилируются по аминогруппе:



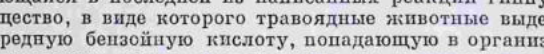
ацетилгликокол



бензоилгликокол (гиппуровая кислота)

Образующаяся в последней из написанных реакций гиппуровая кислота — вещество, в виде которого травоядные животные выделяют с мочой небезвредную бензойную кислоту, попадающую в организм с пищей.

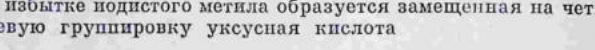
5. Аминокислоты можно алкилировать по аминогруппе. Алкилированием глицина получается метиламиноуксусная кислота — саркозин



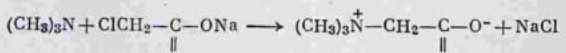
саркозин

которая в связанном виде содержится в некоторых белках.

При избытке иодистого метила образуется замещенная на четвертичноаммониевую группировку уксусная кислота



от которой можно отщепить HI и получить *бетаин*, лучше синтезируемый из триметиламина и хлоруксусной кислоты:



бетаин

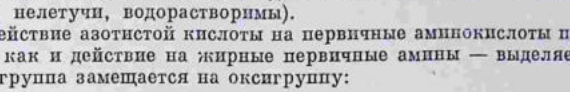
Бетаин, получивший свое название от свеклы (*Beta vulgaris*), в соке которой он находится, дал название и всему классу внутренних солей,

в которых анион и катион связаны внутри одной молекулы. В этом смысле говорят о бетаинообразной структуре самих аминокислот:



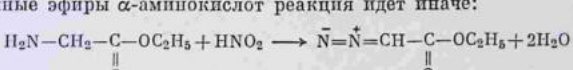
Бетаины обладают большим дипольным моментом и солеобразны (тверды, нелетучи, водорастворимы).

6. Действие азотистой кислоты на первичные аминокислоты протекает так же, как и действие на жирные первичные амины — выделяется азот и аминогруппа замещается на оксигруппу:



Так может быть установлено структурное родство аминокислот с соответствующими оксикислотами.

Все предыдущие реакции являются общими для аминокислот, независимо от положения аминогруппы. При действии азотистой кислоты на сложные эфиры α-аминокислот реакция идет иначе:

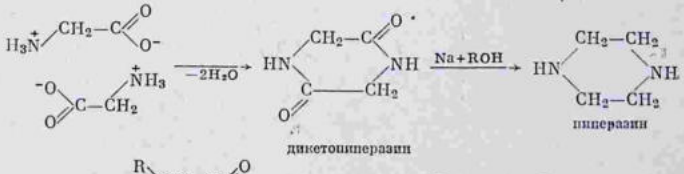


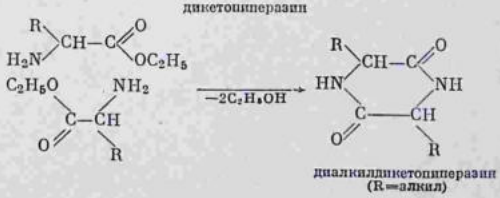
Образуется эфир α-диазокислоты, относящийся к важному типу жирных диазосоединений, который рассмотрен на стр. 231.

Все другие типы эфиров аминокислот (β, γ- и т. д.) реагируют с азотистой кислотой только как сами аминокислоты — с заменой NH_2-группы на OH.

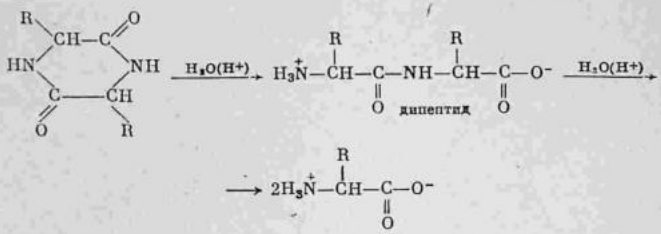
7. Особенно интересны реакции самоацилирования аминокислот. Они проходят по-разному для разных типов аминокислот.

Многие α-аминокислоты уже при простом нагревании превращаются с выделением воды в циклические замещенные амиды, часто называемые ангидридами или *дикетопиперазинами*. В случае других α-аминокислот для этой цели приходится нагревать их эфиры, которые циклизуются легче.





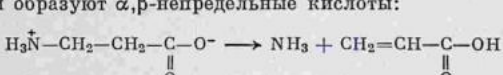
Дикетопиперазины — нейтральные твердые, довольно высокоплавкие вещества, растворимые в горячей воде и спирте. При действии водных кислот (и щелочей) они, как все амиды, гидролизуются сначала частично, с раскрытием цикла, в *дипептид*, а затем превращаются в две молекулы аминокислоты:



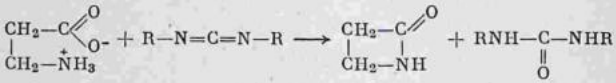
Дипептиды при нагревании способны снова замыкаться в дикетопиперазины.

Легко видеть, что дикетопиперазины являются азотистыми аналогами лактидов, получаемых из α-оксикислот (стр. 404). α-Аминокислоты — единственные из аминокислот, образующие из двух молекул циклические амиды с шестичленным гетероциклом.

β-Аминокислоты при действии кислот или при нагревании легко отщепляют аммиак (подобно тому как β-оксикислоты отщепляют в этих условиях воду) и образуют α,β-непредельные кислоты:

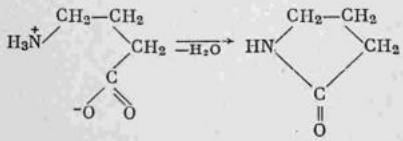


До недавнего времени считалось, что β-аминокислоты не способны давать внутренние амиды. Оказалось, однако, что при действии дициклогексилкарбодиимида R—N=C=N—R (где R — циклогексил C_6H_{11}) — сильного водоотнимающего реагента — они образуют лактамы:



Эти необычные β-лактамы лабильны и легко размыкаются при гидролизе. β-Лактамная структура найдена, например, в пенициллине (см. ч. II).

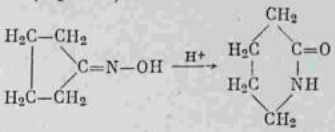
γ-Аминокислоты образуют лактамы очень легко



что находится в соответствии с обычно наибольшей устойчивостью пятичленных циклов. Как кислотным, так и щелочным гидролизом γ-лактамы,

хотя и труднее, чем β-лактамы, размыкаются в γ-аминокислоту (или ее соль).

Высшие лактамы также способны существовать. Их проще (с прекрасным выходом) получать бекмановской перегруппировкой оксимов циклических кетонов (стр. 490):

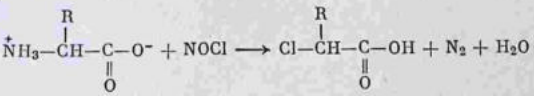


8. Кроме циклических амидов (дикетопиперазинов и лактамов), все аминокислоты способны образовывать уже упомянутые ациклические амиды — дипептиды — путем ацилирования карбоксилом одной кислоты аминогруппы другой. Эти важные вещества будут рассмотрены после разделов об установлении строения и конфигурации аминокислот, которые дополнят сведения о реакциях аминокислот.

Установление строения природных аминокислот

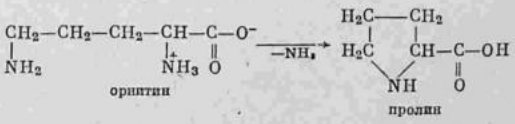
Многие простейшие аминокислоты известны с 20-х годов прошлого столетия. В 1820 г. из продуктов гидролиза белков Браконно выделил гликокол (глицин).

Принадлежность природных аминокислот к α-аминокислотам легко устанавливается по их способности образовывать дикетопиперазины и характерные внутрикомплексные медные соли. Азотистая кислота превращает их в α-оксикислоты, из которых многие известны уже со второй половины XVIII столетия. Если при этом получается неизвестная оксикислота, то аминогруппу можно заменить на хлор действием хлористого нитрозила

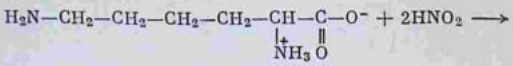


а затем, заменив действием цинка в кислой среде хлор на водород, получить известную карбоновую кислоту (в случае аминодикарбоновых кислот — двухосновную). Таким путем, например, из валина образуется изовалериановая кислота, из лейцина — изокапроновая, из глутаминовой — глутаровая, которые легко идентифицировать по каким-либо твердым производным (например, по анилидам, см. кн. 2).

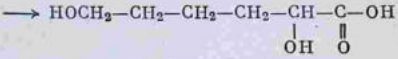
В диаминокислотах нужно еще установить положение второй аминогруппы, для чего можно в некоторых случаях использовать легкое замыкание кислот в цикл в присутствии отнимающих аммиак веществ:



Можно также, действуя азотистой кислотой, заместить обе аминогруппы на гидроксилы



лизин

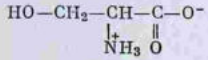


2,6-диоксикапроновая кислота

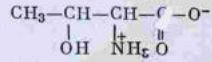
и убедиться затем, что одна гидроксильная группа — первичная, например, при окислении образует альдегидную, а не кетонную функцию.

В случае наличия кроме аминогруппы и карбоксила еще и третьей функциональной группы (практически это может быть HO—, HS—, CH_3S— или —S—S—) необходимо установить строение углеродного скелета. Это достигается восстановлением в тех или иных условиях групп SH и —S—S—, которые при гидрировании над никелем удаляются в виде сероводорода (в случае CH_3S-группы — в виде метилмеркаптана) и замещаются на водород. О замене гидроксила на водород уже было сказано.

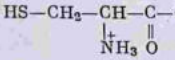
Место второй функциональной группы можно установить приведенными ниже реакциями. При этом необходимо иметь в виду, что речь идет о четырех найденных в белках аминокислотах, имеющих по три различные функциональные группы



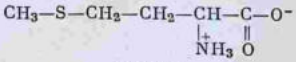
серин



треонин

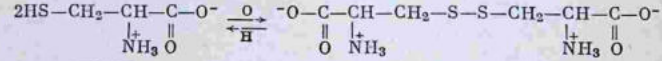


цистеин



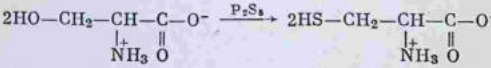
метионин

не считая цистина, строение которого определяют по его легкому взаимопревращению с цистеином:



цистеин цистин

Родственные отношения цистеина и серина устанавливаются превращением серина в цистеин действием P_2S_5:



серин цистеин

β-Положение гидроксила в серине может быть установлено превращением серина при действии азотистой кислоты в глицериновую кислоту (замена α-аминогруппы на OH-группу).

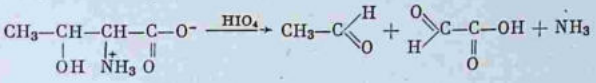
Строение треонина устанавливается окислением его иодной кислотой, которая разрывает не только связи



как это указано на стр. 269, но и связи



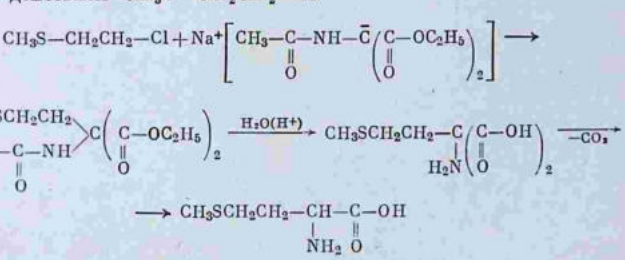
При периодатном окислении треонин превращается в ацетальдегид, глиоксиловую кислоту и аммиак



откуда следует, что в треонине имеется концевая метильная группа и группировка

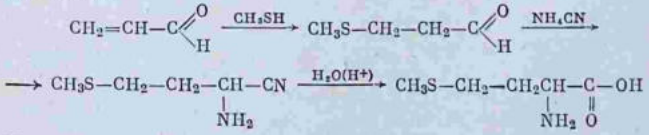


Все выводы о строении указанных аминокислот, как всегда, подтверждаются синтезом. Так, строение метионина следует из его синтеза алкилированием натриевого производного ацетиламиномалонового эфира (стр. 488) действием $CH_3S—CH_2CH_2—Cl$

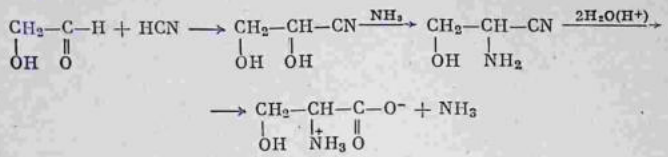


метионин

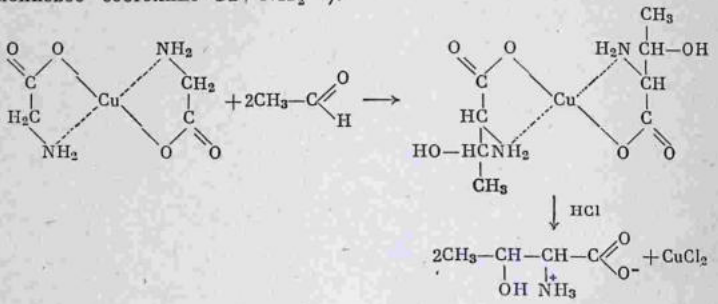
и подтверждается также синтезом из пропилена через акролеин (промышленный метод):



Серин получен (Э. Фишер и Лейхс) синтезом Штреккера из гликолевого альдегида:



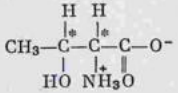
Треонин может быть получен альдольной конденсацией ацетальдегида с медной солью глицина (Акабори). Ион меди, связанный с аминогруппой, служит здесь не только защитой аминогруппы, но и протонизирует водороды α-метиленового звена (так как в медном комплексе азот приобретает аммониевое состояние $Cu{-}\overset{+}{N}H_2{-}$):



Дальнейшие реакции синтеза и взаимопревращения α-аминокислот будут приведены в следующем разделе.

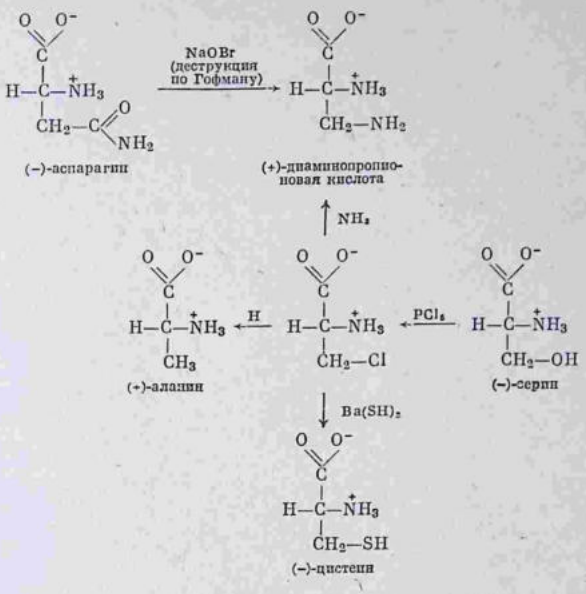
Конфигурация природных α-аминокислот

Все α-аминокислоты (кроме $H_2N{-}CH_2COOH$) имеют асимметрический углеродный атом (именно α-углеродный атом); некоторые из них имеют два асимметрических углерода, например треонин



Конфигурация α-асимметрического углеродного атома у всех природных α-аминокислот одинаковая. Это доказано взаимным превращением природных α-аминокислот друг в друга реакциями, которые не разрывают и не создают связей с асимметрическим углеродным атомом (как говорят, не затрагивают асимметрический углерод) и, следовательно,

безупречны в стереохимическом отношении (см. стр. 394 о вальденовском обращении). Вот примеры таких реакций:



Все эти аминокислоты, вращающие плоскость поляризованного света в разные стороны, относятся, следовательно, к одному и тому же ряду *D*- или *L*-. Остается установить, к какому именно ряду, а для этого необходимо выяснить их пространственное соответствие в конечном счете с *D*- или *L*-глицериновым альдегидом, или с *L*-винной кислотой, или с одной из оксикислот, отношения которых (стр. 384) с этими опорными веществами установлены. Это выполнили В. Кун и Фрейденберг довольно убедительным сравнением молекулярного вращения плоскости поляризованного света ряда производных *D*- и *L*-молочных кислот, с одной стороны, и (+)-аланина — с другой (табл. 50).

Сравниваемые производные имеют структуры:



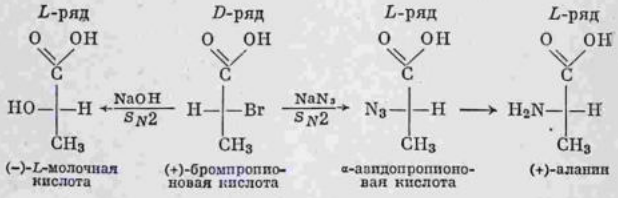
Поскольку структуры сравниваемых молочной кислоты и аланина аналогичны, естественно ожидать одинакового хода изменений молекулярного вращения при переходе от одного аналогичного производного к другому в случае одинаковой конфигурации. Сравнение столбцов III и V таблицы показывает сходство изменений $[M]_D$, а сравнение столбцов

IV и V устанавливает различие. Отсюда следует, что природный (+)-аланин по конфигурации соответствует *L*-молочной кислоте, а значит, *L*-винной кислоте и *L*-глицериновому альдегиду (стр. 384). Таким образом, все природные аминокислоты относятся к *L*-ряду.

Таблица 50. **Сравнение молекулярного вращения $[M]_D$ аналогичных производных *D*- и *L*-молочных кислот и природного аланина**

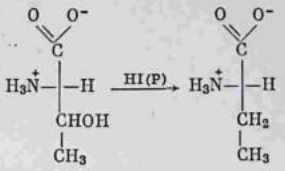
R	X	Производные молочных кислот $CH_3-CH(OR)-C(=O)X$		Производные природного (+)-аланина $CH_3-CH(NHR)-C(=O)X$
		(+)-*L*-	(−)-*D*	
I	II	III	IV	V
C_6H_5CO	NH_2	+120°	−120°	+70—80°
C_6H_5CO	OC_2H_5	+49°	−49°	+12°
C_6H_5CO	OCH_3	+35°	−35°	0°
CH_3CO	OC_2H_5	+76°	−76°	−74°
n-$CH_3C_6H_4SO_2$	OC_2H_5	−129°	+129°	−78°

Этот очень вероятный вывод становится достоверным при учете соображений, основанных на знании законов вальденовского обращения (стр. 394). Если скорость нуклеофильного замещения соответствует реакции второго порядка (символ S_N2), т. е. если скорость пропорциональна произведению концентраций обоих реагентов, то, как установили Инголд, Хьюз и сотр., реакция всегда идет с вальденовским обращением. Эта закономерность позволила упомянутым английским авторам еще раз, независимым образом, установить тождество конфигураций (+)-аланина и (+)-*L*- молочной кислоты:

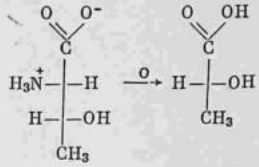


Понятие о способе установления конфигурации второго асимметрического атома углерода, если он есть, можно дать на примере треонина. Как всегда в природных α-аминокислотах, α-углеродный атом треонина имеет *L*-конфигурацию. Это следует из того, что треонин восстанавливается посредством иодистого водорода в присутствии красного фосфора

в *L*-аминомасляную кислоту (реакция не затрагивает асимметрический углеродный атом):

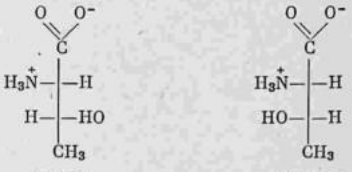


При окислении же треонина образуется *D*-молочная кислота



откуда следует *D*-конфигурация β-углеродного атома. Диастереомер треонина называется *аллотреонином*. При описанном ранее (стр. 498) синтезе треонина конденсацией ацетальдегида с медной солью глицина образуются оба диастереомера.

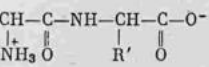
Треонин соответствует по конфигурации *L*-треозе (*трео*-конфигурация), а аллотреонин — *L*-эритрозе (*эритро*-конфигурация) (стр. 452):



треонин (*трео*-конфигурация) аллотреонин (*эритро*-конфигурация)

ДИПЕПТИДЫ И ПОЛИПЕПТИДЫ

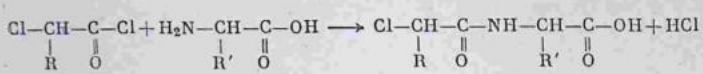
Дипептидами называются α-амино-N-ациламинокислоты

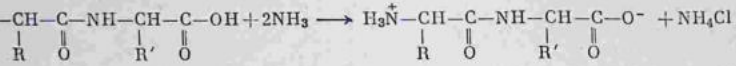


Полипептиды построены по тому же амидному принципу из нескольких одинаковых или разных аминокислот. Они называются по числу участвующих остатков аминокислот ди-, три- и т. д. полипептидами.

Дипептиды с одинаковыми α-аминокислотными остатками можно получать гидролитическим размыканием дикетопиперазинов (стр. 494). Дипептиды с любыми α-аминокислотными остатками были получены Э. Фишером

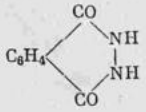
путем ацилирования аминокислоты по аминогруппе хлорангидридом α-галоидзамещенной кислоты и последующей заменой α-галоида на амино группу действием аммиака:



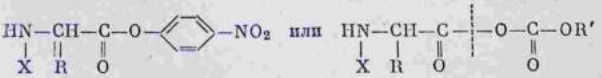


Подобная же последовательность реакций, примененная к полученному дипептиду, приведет к трипептиду и т. д. Э. Фишер получил таким путем октадекапептид, состоящий из 18 остатков аминокислот.

В более новых методах синтеза полипептидов исходят из хлорангидридов аминокислот (или из иных функциональных производных аминокислот с резко выраженной ацилирующей способностью) с защищенной аминогруппой. Такая защита необходима, чтобы хлорангидрид первой аминокислоты не проацилировал себе подобную молекулу, а осуществил связь со второй аминокислотой. Защита аминогруппы ацетилированием мало удобна, так как условия удаления ацетильной группы гидролизом таковы, что сам ди- или полипептид будет гидролизоваться, распадаясь на аминокислоты. Поэтому аминогруппу кислоты, предназначенной в качестве ацилирующего агента и превращаемой для этого в хлорангидрид, защищают, вводя в аминогруппу такую группировку, которую можно удалить из дипептида гидролизом в очень мягких условиях или каким-либо другим методом. Например, группу CF_3CO— можно удалить обработкой слабой щелочью или гидрогенолизом; группу $C_6H_5CH_2OCO$— легко удалить гидрированием над палладиевым катализатором, восстановлением раствором натрия в жидком аммиаке или действием гидразина; фталильная группа под действием гидразина отщепляется в виде



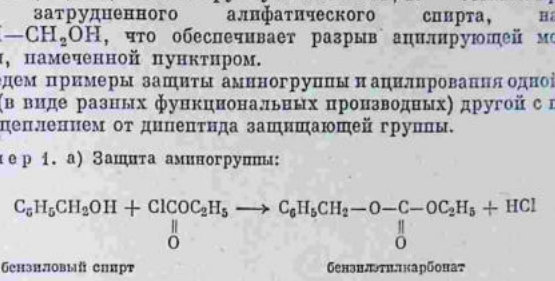
Что касается того, в форме какого функционального производного должен находиться карбоксил защищенной описанным способом аминокислоты, то чаще, чем хлорангидриды, применяют легко ацилирующие эфиры или смешанные ангидриды, например:



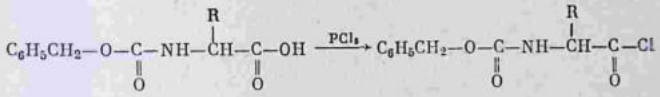
где X — защищающий аминогруппу заместитель, R′ — остаток пространственно затрудненного алифатического спирта, например $(CH_3)_2CH—CH_2OH$, что обеспечивает разрыв ацилирующей молекулы по линии, намеченной пунктиром.

Приведем примеры защиты аминогруппы и ацилирования одной аминокислоты (в виде разных функциональных производных) другой с последующим отщеплением от дипептида защищающей группы.

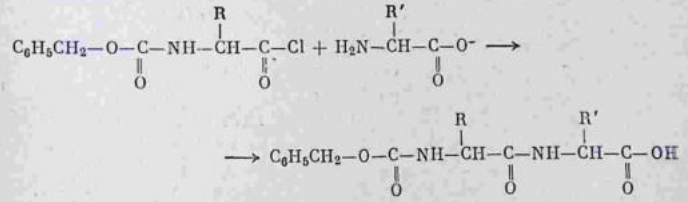
Пример 1. а) Защита аминогруппы:



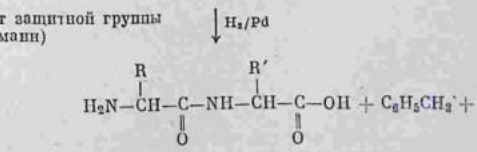
б) Превращение карбоксила защищенной аминокислоты в активное функциональное производное (в данном случае — в хлорангидрид):



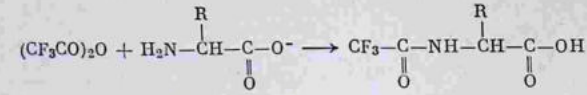
в) Спаивание в дипептид:



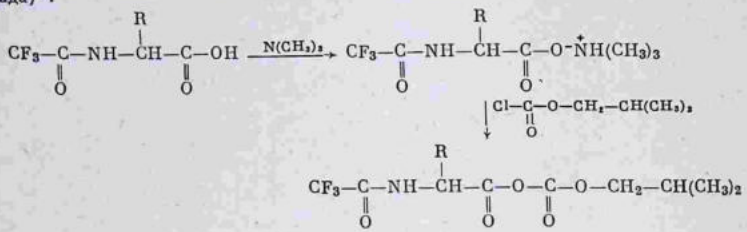
г) Освобождение от защитной группы (Э. Бергманн)



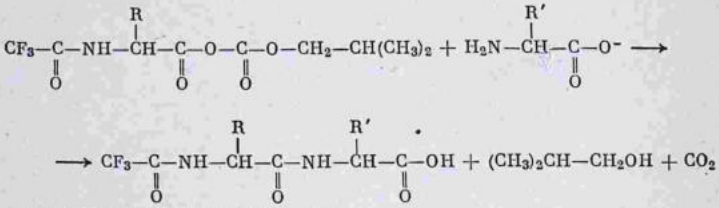
Пример 2. а) Защита аминогруппы:



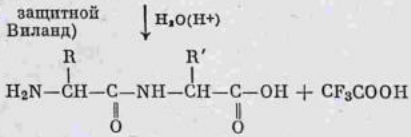
б) Получение активного функционального производного (смешанного ангидрида)*:



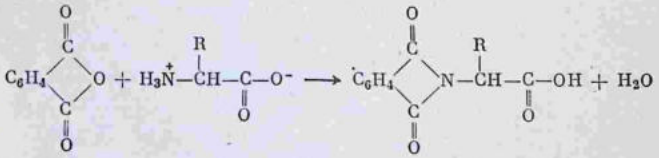
в) Спаивание в дипептид:



г) Освобождение от защитной группы (Вейганд, Виланд)

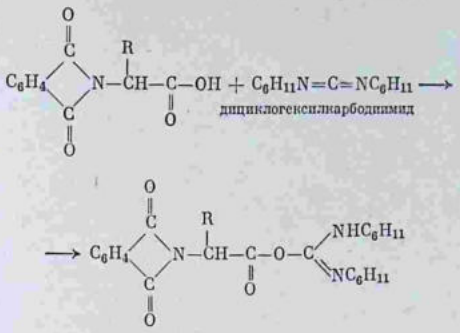


Пример 3. а) Защита аминогруппы (образование фталоильного производного):

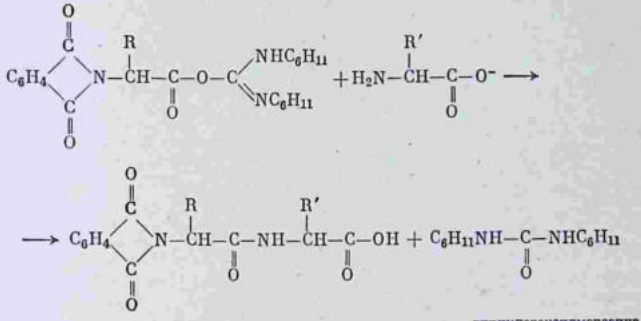


* Изобутиловый хлоругольный эфир берут потому, что он в силу пространственных препятствий не гидролизуется по связи $C—OCH_2CH(CH_3)_2$.

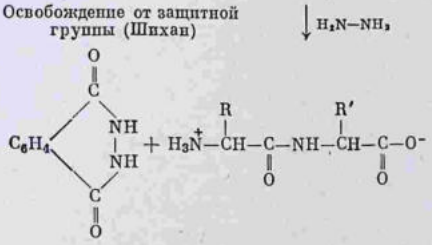
б) Получение активного ацильного производного дициклогексилизомочевины:



в) Спаивание пептида:



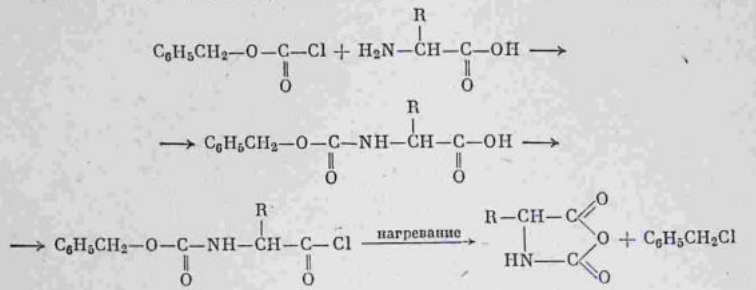
г) Освобождение от защитной группы (Шихан)



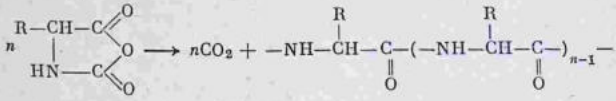
Те же методы (и ряд других, здесь не рассмотренных) пригодны и для синтеза три-, тетра- и полипептидов. Конкретные примеры природных полипептидов и их синтезы будут рассмотрены в разделе посвященном белкам (часть II). Такой направленный синтез полипептида с определенной последовательностью иногда нескольких десятков аминокислотных остатков представляет собой крайне кропотливую и трудоемкую опе-

рацию и был бы практически невозможен без применения современной техники синтеза и разделения веществ, понятие о чем будет также дано в разделе о белках.

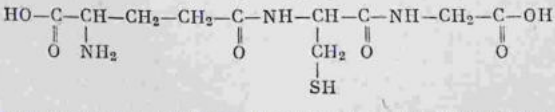
Совершенно иное дело — получение полипептидов, даже с высоким молекулярным весом, из остатков одной кислоты. Для этой цели выработан следующий метод (Лейхс), рассмотренный на примере глицина (R=H):



Такие циклические внутренние смешанные ангидриды при нагревании распадаются с выделением CO_2 и образованием высокомолекулярных полипептидов:

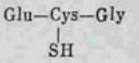


Полипептиды, так же как и сами аминокислоты, амфотерны и каждому свойственна своя изоэлектрическая точка. Они представляют собою соединения, промежуточные между аминокислотами и белками, — в условиях кислотного и щелочного гидролиза и те и другие распадаются на аминокислоты. Низшие полипептиды кристалличны, растворимы в воде; по мере перехода к более высокомолекулярным полипептидам способность к кристаллизации ослабевает. Полипептиды могут также включать моноаминодикарбоновые кислоты, подобные аспарагиновой и глутаминовой. Тогда они приобретают кислотные свойства за счет второй карбоксильной группы. Полипептиды, образованные с участием диаминокислот, имеют основной характер. Свойства полипептидов, образованных с участием серина (β-окси-α-аминопропионовой кислоты) и цистеина (β-меркапто-α-аминопропионовой кислоты), отражают наличие OH- и соответственно SH-групп. Некоторые полипептиды играют важную биологическую роль в живых организмах. Таков, например, трипептид *глутатион*

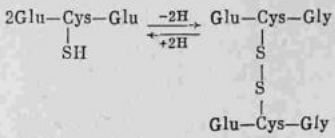


роль которого состоит в участии в окислительно-восстановительных процессах.

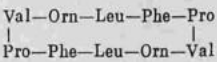
В химии белков и полипептидов для сокращения принято писать формулы, обозначая остатки аминокислот буквами (таблица с такими обозначениями приведена на стр. 485). Например, Glu — обозначение глутаминовой кислоты, Cys—SH—цистеина, Gly — глицина и т. д. Сокращенная формула глутатиона будет в таком изображении



Глутатион, как все меркаптаны, легко окисляется в дисульфидную форму и из нее легко получается снова восстановлением:



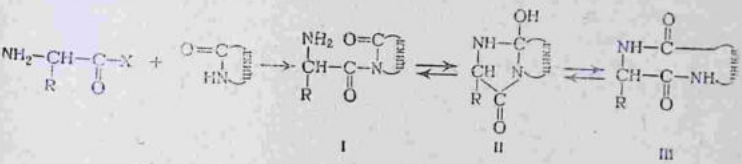
Полипептиды могут иметь и макроциклическое строение, например:



грамицидин (антибиотик)

Здесь Val — валин, Orn — орнитин, Leu — лейцин, Phe — фенилаланин, Pro — пролин.

Представление о том, каким путем идет включение в цикл новых звеньев аминокислот и, таким образом, расширение циклического полипептида, дают опыты М. М. Шемякина, который показал, что при ацилировании аминокислотой (конечно, в виде одной из аминоацилирующих ее форм) амидной группировки полипептидного цикла происходит следующий ряд превращений:



I II III

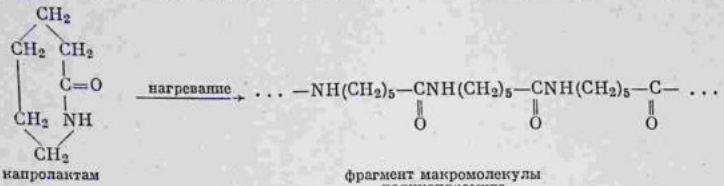
Таким образом, на стадии III новая аминокислота оказывается включенной в цикл.

Ряд относительно сложных полипептидов (или, что то же, простых белков) играет в организме роль гормонов и ферментов. Однако эти вещества удобнее рассмотреть позднее вместе с белками.

ПОЛИАМИДЫ ИЗ ω-АМИНОКИСЛОТ

Аналоги (хотя и отдаленные) полипептидов можно получить синтетически из ω-аминокислот, причем практическое применение находят соединения этого типа, начиная с «полипептида» ω-аминокапроновой кислоты.

Эти полипептиды (лучше называть их полиамидами) получаются нагреванием циклических лактамов, образуемых посредством бекмановской перегруппировки оксимов циклических кетонов (например, см. стр. 490):



Из расплава этого полимера — капроновой смолы (т. пл. 215—220° С) вытягиванием формуют волокно капрон (или найлон 6). В принципе этот метод применим и для получения гомологов капрона.

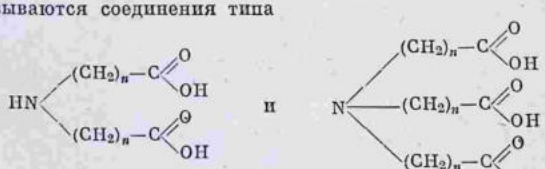
Полиамиды можно получать и поликонденсацией самих аминокислот (с отщеплением воды):



Полиамиды указанного типа идут для изготовления синтетического волокна, искусственного меха, кожи и пластмассовых изделий, обладающих большой прочностью и упругостью (типа слоновой кости). Наибольшее распространение получил капрон вследствие доступности сырья и наличия давно разработанного пути синтеза. Энант и рильсан обладают преимуществом большей прочности и легкости.

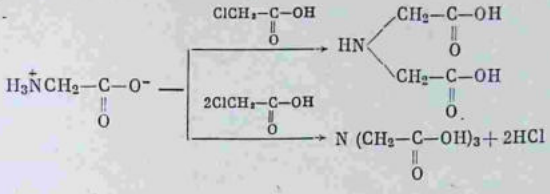
ИМИНОКИСЛОТЫ И НИТРИЛОКИСЛОТЫ

Так называются соединения типа

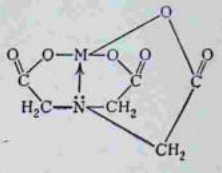


Название нитрилокислота неудачно, так как может вести к путанице с нитрилами. При $n = 1$ написанные выше формулы изображают α-иминодиуксусную и α-нитрилотриуксусную кислоты. Иминокислоты получаются как побочные продукты при синтезе аминокислот действием аммиака на галоидзамещенные кислоты, особенно при отсутствии боль-

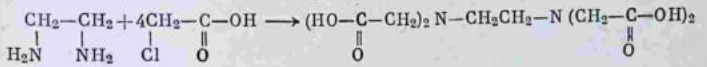
шого избытка аммиака. Обе эти кислоты можно получить, действуя монохлоруксусной кислотой на глицин:



Нитрилотриуксусная кислота, называемая в технике «трилон А», со многими металлами образует комплексные соли (отсюда название *комплексоны*) и находит применение в аналитической химии и в технике для разделения металлов, так как многие соли такого типа растворимы в органических растворителях и извлекаются ими из водных растворов. Трилон А находит широкое применение для устранения жесткости воды (связывание кальция в растворимый комплекс).



Для аналогичных целей применяется и трилон В — этилендиаминтетрауксусная кислота, получаемая действием монохлоруксусной кислоты на этилендиамин:



АМИНООКСОСОЕДИНЕНИЯ

В отличие от аминокислот аминоальдегиды и аминокетоны не связаны с какими-либо природными продуктами и не получили практического значения, поэтому мы ограничимся кратким упоминанием о них.

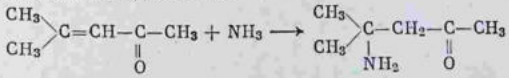
α-Аминоальдегиды очень неустойчивы. Их применяют в синтезе в виде ацеталей, получаемых из ацеталей α-хлоральдегидов:

$$ClCH_2{-}CH(OC_2H_5)_2 + 2NH_3 \longrightarrow H_2NCH_2{-}CH(OC_2H_5)_2 + NH_4Cl$$

α-Аминокетоны более устойчивы. Они получаются из хлорзамещенных кетонов:

$$ClCH_2{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}CH_3 + 2NH_3 \longrightarrow NH_2CH_2{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}CH_3 + NH_4Cl$$

β-Аминоальдегиды и β-аминокетоны получают присоединением аммиака к непредельным оксосоединениям:



Как всегда, ориентирующее влияние карбоксила таково, что водород присоединяется по двойной связи в соседнее положение, а аминогруппа — в β-положение (против правила Марковникова).

ПРОСТРАНСТВЕННЫЕ ЗАТРУДНЕНИЯ И КОНФОРМАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ

ПОНЯТИЕ О КОНФОРМАЦИОННОМ АНАЛИЗЕ

Поворот вокруг двойной связи невозможен без нарушения π-связи, что требует большой затраты энергии — около 60 *ккал/моль*. Это является причиной *цис-транс*-изомерии олефинов и их производных.

Вращение вокруг простой связи долгое время считалось вполне свободным. Лишь в 1936 г. была высказана и обоснована мысль, что это вращение затруднено, и притом у различных предельных соединений в разной степени (Кемп и Питцер). Расчет термодинамических свойств молекул углеводородов, при котором учитывались все возможные колебания и вращения атомов в молекуле, приводил к результатам, заметно отличающимся от экспериментальных данных. Кемп и Питцер показали, что эти отклонения сводятся к минимуму, если отбросить гипотезу о свободном вращении и применить в расчетах модели с синусоидальным потенциальным барьером (смысл этого термина станет ясен из дальнейшего).

При сближении двух несвязанных атомов на расстояние, чуть меньшее суммы их ван-дер-ваальсовых радиусов, начинается противодействие, отталкивание электронных оболочек этих атомов, которое резко увеличивается по мере их дальнейшего сближения. Таким образом, при оценке энергии молекулы и ее реакционной способности следует учитывать не только энергию связей, полярные эффекты и др., но и пространственное взаимодействие не связанных между собой атомов. При образовании связи между двумя атомами углерода расстояние между ними становится меньше суммы их ван-дер-ваальсовых радиусов. Вследствие этого сближаются в пространстве и связанные с ними группы, и даже, если объем их невелик, становится возможным пространственное взаимодействие между этими группами (длина связей всегда значительно меньше, чем сумма радиусов несвязанных атомов).

Рассмотрим, например, молекулу этана. При вращении одной из метильных групп относительно другой молекула принимает одну из форм, приведенных ниже, или одну из промежуточных между ними. Слева изображены проекционные формулы Ньюмена (вид на молекулу этана «сверху» вдоль оси С—С; верхний атом углерода обозначен точкой, нижний — кругом). В формуле *Б* атомы водорода при разных атомах углерода для удобства рассмотрения несколько смещены относительно друг друга.



При вращении метильной группы в этане относительно другого метила на 360° молекула трижды принимает каждую из приведенных форм. В положении *Б* атомы водорода находятся на наименьшем расстоянии друг от друга. Эта конформация называется *заслоненной* (или *эклиптической*). Ей соответствует максимум энергии, поскольку здесь отталкивание между атомами водорода наибольшее — они расположены попарно наиболее близко один к другому. Из этого энергетически невыгодного состояния молекула стремится перейти в более устойчивое, соответствующее модели *А*. В этой конформации атомы водорода находятся на наибольшем возможном расстоянии друг от друга, взаимодействие между ними минимально; такая конформация называется *заторможенной*.

Под конформацией вообще понимается форма, которую может принять молекула при вращении любой ее части около простой связи. Часто, краткости ради, под конформациями разумеют лишь заторможенные формы, которым соответствуют минимумы энергии и которые, вообще говоря, только и реализуются.

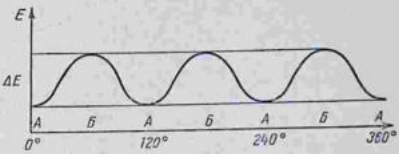


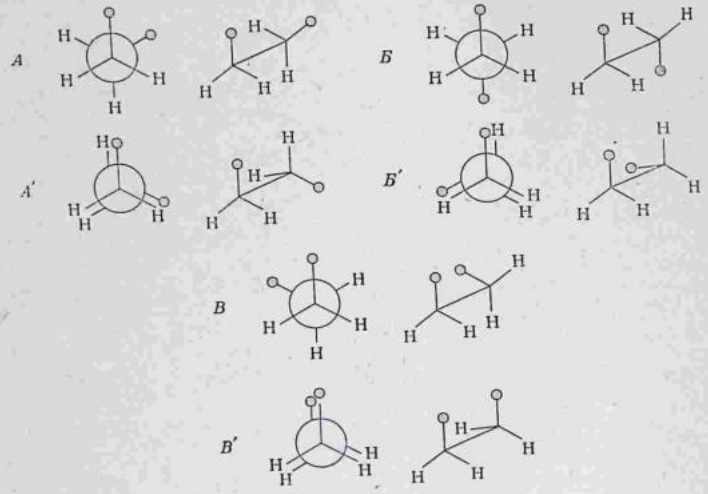
Рис. 54. Потенциальные барьеры взаимного перехода конформаций этана.

Вращение в этане оказывается, таким образом, не вполне свободным. Минимум энергии соответствует заторможенной конформации, максимум — заслоненной, энергия остальных форм принимает промежуточные значения. Энергия молекулы этана изменяется в зависимости от угла поворота одной метильной группы относительно другой в соответствии с синусоидальной кривой (рис. 54). Для перехода одной заторможенной конформации в другую (для этана они эквивалентны) необходимо преодолеть потенциальный барьер $\Delta E = 3$ *ккал/моль*, и, следовательно, получить извне соответствующую энергию (переход заслоненной конформации в заторможенную совершается самопроизвольно с выделением энергии). При комнатной и даже значительно более низких температурах этот небольшой барьер не служит препятствием. Чтобы исключить свободное вращение при 20° С, величина барьера должна составлять 30—40 *ккал/моль*, но и такие барьеры недостаточны для существования так называемых *поворотных изомеров* как химических индивидуумов.

Рассмотрим теперь конформации *н*-бутана, которые возникают при повороте этильных групп относительно друг друга около центральной С—С-связи. Ниже изображены три заслоненные (*А'*, *Б'* и *В'*) и три заторможенные (*А*, *Б* и *В*) конформации, образующиеся из конформации *А* при повороте на 360°. Взаимодействие между непосредственно не связанными группами увеличивается с увеличением их объема. Поэтому из заслоненных конформаций наибольшей энергией обладает *Б'*, а две остальные (*А'* и *Б'*) эквивалентны. Из заторможенных конформаций эквивалентны *А* и *В* (они называются *скошенными*), обладающие большей энергией, чем полностью заторможенная, или «*транс*-конформация» *Б*, поскольку в них осуществляется взаимодействие между метилами, отсутствующее в конформации *Б*. Впрочем разница в энергиях между заторможенными конформациями ΔE составляет всего 0,8 *ккал/моль*.

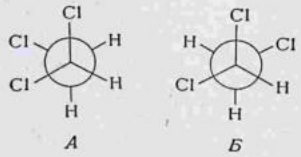
Энергетическая разность $\Delta E'$ заслоненных (например, B' и A') конформаций составляет примерно 4,4—6,1 *ккал/моль*.

На рис. 55 приведена диаграмма изменения энергии молекулы бутана при повороте одной из этильных групп на 360°. Главный максимум соответствует полностью заслоненной конформации, главный минимум — полностью заторможенной.



Очевидно, качественно та же картина должна наблюдаться у 1,2-дихлор- или 1,2-дибромэтанов; в случае более сложных молекул обычно нужно принимать во внимание большее количество конформаций.

У 1,1,2-трихлорэтана — две конформации (*А* и *Б*), обе скошенные. В одной из них атом хлора при нижнем атоме углерода взаимодействует с двумя атомами хлора при верхнем; в другой — только одно такое взаимодействие. Поэтому конформация *Б* энергетически более выгодна, чем *А*.



Устойчивость конформации следует понимать в статистическом смысле. Молекула может принимать любые конформации; однако в каждый момент бóльшая часть молекул представлена наиболее энергетически выгодной конформацией. В следующий момент процентное содержание различных конформаций остается прежним, но это не значит, что каждая отдельная молекула не изменила конформацию.

С повышением температуры содержание менее выгодных конформаций увеличивается. Напротив, понижение температуры повышает содержание наиболее устойчивой конформации, поскольку становится менее возможным преодолеть потенциальный барьер за счет энергии, взятой из среды. При достаточно низкой температуре молекулы принимают наиболее выгодную конформацию.

Установлено, что спектры некоторых 1,2-дизамещенных этанов (ИК-спектры, спектры комбинационного рассеяния), исследованных в жидком состоянии, содержат пики двух конформаций, а в твердом состоянии (т. е. при пониженных температурах) обнаруживаются полосы только одной конформации. Таким путем могут быть выделены полосы, относящиеся к каждой конформации. Относительная интенсивность полос дает возможность вычислить относительные концентрации конформаций при данной температуре:

$$K = A\frac{I_g}{I_t}$$

где K — константа равновесия (между двумя конформациями); I — мера интенсивности данной линии; A — некоторая постоянная.

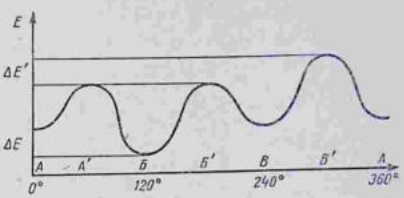


Рис. 55. Потенциальные барьеры взаимного перехода конформаций *н*-бутана.

Изучив изменение интенсивности линий в зависимости от температуры, можно вычислить теплоту превращения, т. е. разность между свободными энергиями конформаций:

$$\Delta H = R\frac{d\ln K}{d(1/T)} = R\frac{d\ln I_g/I_t}{d(1/T)}$$

Аналогичные выводы можно сделать на основании спектров ядерного магнитного резонанса (ЯМР), если снимать их при разных температурах.

Потенциальные барьеры внутреннего вращения, представляющие собой, собственно, энергии активации превращения одной конформации в другую, могут быть в некоторых случаях тоже вычислены из термодинамических постоянных и из спектроскопических данных о вращательных энергетических уровнях. Ниже приведены результаты расчетов для некоторых простейших соединений.

Энергетические разности между *транс-* и скошенной конформациями в газообразном состоянии (*кал/моль*):

Бутан	770±90	1-Хлор-2-бромэтан	1460±30
1,2-Дихлорэтан . . .	1140±20	1,1,2-Трихлорэтан . .	>2300
1,2-Дибромэтан . . .	1700±40		

Потенциальные барьеры внутреннего вращения (*кал/моль*):

$CH_3—CH_3$	2875±126	$CH_3—SiH_3$	1300±300
$CH_3—CF_3$	3000±200	$CH_3—OH$	1072

Для вычисления разницы свободных энергий между конформациями более сложных соединений и, в частности, циклических употребляются

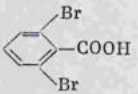
косвенные методы, основанные на том, что энергия пространственного взаимодействия между отдельными атомами уже изучена на простейших примерах. Однако для большинства целей достаточно качественной оценки сравнительной энергии конформаций.

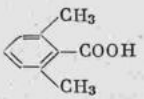
Рассмотрение возможных конформаций соединения, выбор наиболее выгодной, а также сравнение конформаций переходных состояний, объяснение направления реакции с точки зрения конформационных представлений или предсказание этого направления объединяются понятием *конформационный анализ*. Особенно важны эти представления в алициклическом ряду для шестичленных и бо́льших циклов. Рассмотрим некоторые примеры применения конформационного анализа для объяснения реакционной способности ациклических соединений.

ПРОСТРАНСТВЕННЫЕ ЗАТРУДНЕНИЯ

Выше был приведен конформационный анализ некоторых простейших нециклических соединений. Как мы видели, понятия конформации и энергии конформации тесно связаны с пространственным взаимодействием между атомами, иначе говоря с пространственными затруднениями в молекуле. Под *пространственными затруднениями* первоначально понимали накопление объемистых атомов или групп вблизи реакционного центра, геометрически затрудняющее реакцию или делающее ее невозможной. Позднее, в связи с развитием конформационного анализа и появлением более четких представлений о механизмах реакций, это понятие было расширено: теперь можно говорить о том, что пространственные накопления вблизи реакционного центра могут не только тормозить, но иногда и облегчать реакцию и часто влияют на направление реакции и соотношение образовавшихся продуктов не в меньшей степени, чем полярные эффекты.

Обобщенная концепция пространственных эффектов сформулирована и развита главным образом Инголдом и его школой. Собственно пространственные затруднения впервые были описаны В. Мейером (1894 г.), который показал, что ароматические кислоты, содержащие в орто-положениях два достаточно объемистых заместителя, не этерифицируются, например, при многодневном кипячении спиртового раствора кислоты, насыщенного хлористым водородом, а эфиры этих кислот не омыляются. Это явление не связано с полярными влияниями заместителей, потому что карбоксильная группа пассивируется и электроноакцепторными (NO_2, Br), и электронодонорными (CH_3) группами





Мейер объяснил это явление экранированием реакционного центра заместителями, которые создают пространственные затруднения для подхода атакующего агента. Постепенно количество подобных фактов возрастало.

С другой стороны, развитие кинетических методов предоставило возможность проводить количественные сравнения реакционной способности соединений с различными «пространственными нагрузками», а современ-

ные представления о механизмах реакций позволили связать пространственные эффекты с переходными состояниями. Наконец, были развиты представления конформационного анализа. Все вместе взятое дало возможность подойти к проблеме пространственных влияний и, в частности, пространственных затруднений с более общей современной точки зрения.

Как уже говорилось выше (стр. 94), каждая реакция характеризуется определенной структурой и, в данных условиях, определенной энергией переходного состояния. Чем больше разность свободных энергий исходной молекулы и переходного состояния

$$\Delta F = F_n - F_m$$

тем медленнее идет реакция, тем больше ее энергия активации. Высота потенциального барьера увеличивается при возрастании энергии переходного состояния и уменьшается с повышением энергии молекулы. Поэтому всякие пространственные изменения в молекуле, которые влекут за собой увеличение энергии переходного состояния, можно назвать пространственными затруднениями. Пространственные затруднения этого типа называются *кинетическими*, поскольку они связаны с изменением энергии активации. В отличие от них существуют и *термодинамические* пространственные эффекты (в частности, и затруднения), которые связаны, например, с блокированием реакционного центра объемистыми заместителями и трудностью достижения этого центра реагентами. Как мы увидим ниже, кинетические пространственные эффекты могут не только замедлять, но и ускорять реакции.

ПРОСТРАНСТВЕННЫЕ ЭФФЕКТЫ ПРИ НУКЛЕОФИЛЬНОМ ЗАМЕЩЕНИИ

Как известно, нуклеофильное замещение может протекать по мономолекулярному (S_N1) и бимолекулярному (S_N2) механизмам. Рассмотрим, например, наиболее изученный случай нуклеофильного замещения — обмен галоида в галоидных алкилах на другие анионы. Путем выбора условий (растворителя, соотношения реагентов) можно добиться того, что почти любой галоидный алкил будет реагировать по бимолекулярному (S_N2) механизму. Особенно склонны к реакциям по этому механизму первичные галоидные алкилы. Ниже сопоставлены для различных галоидных алкилов относительные скорости трех реакций, протекающих (что было установлено кинетически) по бимолекулярному механизму:

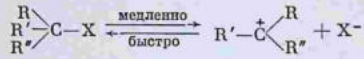
	$RBr + Cl^-$	$RBr + \overset{*}{Br}^-$	$RBr + \bar{O}C_6H_5$
C_2H_5	100	100	100
$n\text{-}C_3H_7$	65	65	28
$(CH_3)_2CHCH_2$ . .	15	3,3	2,98
$(CH_3)_3CCH_2$ . . .	0,0026	0,0015	0,000424

Как видно из этих данных, по мере разветвления радикала скорость всех трех реакций падает. Это можно было бы объяснить и увеличением положительного индуктивного эффекта в ряду этил — неопентил. Однако индуктивные эффекты этих радикалов мало отличаются один от другого, поскольку разветвленность увеличивается не у самого реакционного центра. Особенно резкое изменение скорости происходит при переходе от изобутила к неопентилу, где не должно быть заметного изменения

индуктивного эффекта, но как раз следует ожидать сильного возрастания напряженности как самой молекулы, так и переходного состояния. Чья же энергия и напряженность возрастает в большей степени — молекулы или переходного состояния?

Переходное состояние для бимолекулярного механизма имеет строение, изображенное на стр. 82. Четыре атома (углеродный атом — центр реакции и три связанных с ним) располагаются в одной плоскости, тогда как входящая и уходящая группы находятся на прямой, перпендикулярной этой плоскости. Существенно то, что в переходном состоянии центральный атом углерода связан с пятью группами, тогда как в исходной молекуле — только с четырьмя. Поэтому всякое увеличение объема этих групп скажется более резко на напряженности переходного состояния; при увеличении объема заместителей потенциальный барьер увеличится, энергия активации возрастет и реакция замедлится. Таким образом, в случае механизма S_N2 пространственные нагрузки вблизи центра реакции скажутся как пространственные затруднения, что и наблюдается в действительности.

Обратное положение создается при мономолекулярном механизме. Первая стадия этого процесса — ионизация в растворителе



медленная стадия, и поэтому она определяет общую скорость реакции. В исходном соединении валентные углы тетраэдрические (~109°); в карбониевом катионе, который в идеальном случае приобретает плоскую конфигурацию, валентные углы составляют 120°. Отсюда напряженность

Таблица 51. **Относительные скорости гидролиза хлористых алкилов**

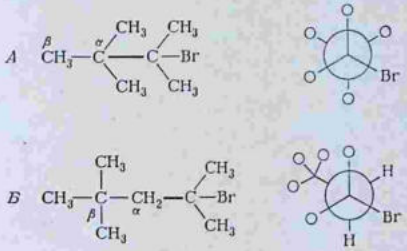


в условиях механизма S_N1

№ примера	R	R′	R″	Скорость гидролиза		
				в 80%-ном этаноле		в 90%-ном ацетоне
				при 25° С	при 35° С	при 25° С
1	CH_3	CH_3	CH_3	1,00	1,00	1,00
2	CH_3	CH_3	C_2H_5	0,87—0,67	0,86	1,8—2,5
3	C_2H_5	C_2H_5	C_2H_5	3,00	2,00	—
4	C_2H_5	C_2H_5	$(CH_3)_2CH$	—	2,6	—
5	CH_3	CH_3	$(CH_3)_3C$	5,7	—	—
6	CH_3	CH_3	$(CH_3)_3CCH_2$	21	—	—
7	CH_3	$(CH_3)_2CH$	$(CH_3)_2CH$	14	—	—
8	CH_3	$(CH_3)_2CH$	$(CH_3)_3C$	—	—	1280
9	$(CH_3)_3C$	$(CH_3)_3C$	$(CH_3)_3C$	—	590	—
10	CH_3	$(CH_3)_3CCH_2$	$(CH_3)_3CCH_2$	580	—	—

молекулы, вызываемая взаимным отталкиванием заместителей, в исходной молекуле будет больше, чем в катионе, и увеличение объема заместителей должно в большей степени повышать напряжение исходной молекулы. В табл. 51 приведены относительные скорости гидролиза галоидных алкилов с разными радикалами в условиях механизма S_N1. Небольшие изменения объема радикала (примеры 1—4) мало влияют на скорость реакции: вклады пространственного и полярного эффектов в этих случаях соизмеримы. С введением же *трет*-бутильного радикала (пример 5) на место метильного скорость реакции увеличивается более чем в 5 раз. Особенно велико возрастание скорости в примерах 8—10, из чего следует, что играют роль не индуктивные эффекты, а именно пространственные.

Из приведенных данных можно сделать еще один интересный вывод, что на напряженности молекулы сказываются главным образом разветвления у β-углеродного, а не у α-углеродного атома (относительно реакционного центра). Так, в примере 10 скорость приблизительно в 45 раз больше, чем в примере 7. Этот, на первый взгляд, странный факт становится понятным, если провести конформационный анализ соединений с α- и с β-разветвлением. Сравним формулы и конформации двух таких соединений (связь, вдоль которой рассматривается молекула, обозначена жирной чертой; метильные группы обозначены кружочками):

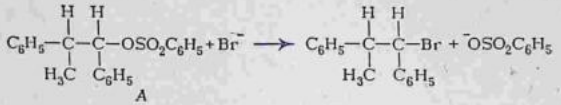


В первом случае (*А*), когда три метила находятся в α-положении, в конформации имеется шесть средних взаимодействий между группами примерно равного объема (скошенные взаимодействия бутанового типа). Во втором случае (*Б*) имеется два сильных взаимодействия между *трет*-бутильной группой и метилами. Эти взаимодействия должны превосходить по величине все остальные вместе взятые.

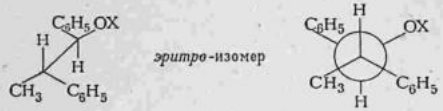
В целом можно сделать вывод, что увеличение напряженности молекулы галоидного алкила вследствие взаимного отталкивания атомов и групп ведет к увеличению скоростей реакций, протекающих по мономолекулярному механизму S_N1. Такое явление называется *пространственным содействием*. Ион галоида как бы физически выталкивается из пространственно-напряженной молекулы. Надо отметить, что разветвленность молекулы должна быть достаточно велика, чтобы этот эффект стал очевиден.

Некоторые примеры конформационного анализа. Рассмотрение пространственных эффектов и взаимодействий в молекулах в их различных конформациях и в конформациях переходных состояний позволяет предсказать или объяснить реакционную способность различных стереоизомеров или стереоспецифичность тех или иных реакций. Приведем несколько примеров этого рода.

Пример 1. Была изучена реакция *эритро-* и *трео*-изомеров соединения А с галогенидами лития в ацетоне (бимолекулярная реакция) и показано, что *трео*-изомер значительно более реакционноспособен, чем *эритро*-изомер. Этого следует ожидать из конформационного анализа переходных состояний обоих изомеров в этой реакции (наиболее объемистый заместитель C_6H_5; изображены наиболее выгодные конформации):



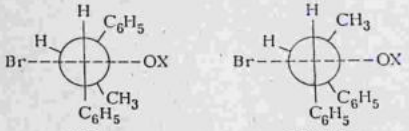
А





где X=$-SO_2C_6H_5$.

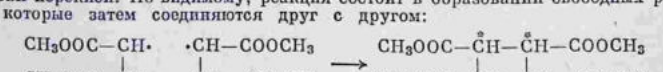
В переходном состоянии при механизме S_N2 три неизменяющиеся связи (С—фенил, С—Н и связь со вторичным атомом углерода) должны находиться в одной плоскости. Анион брома должен атаковать молекулу с наименее затрудненной стороны, т. е. противостоять атому водорода (с которым он окажется в заслоненном положении). Ниже изображены переходные состояния для *трео-* и *эритро*-изомеров:



трео- *эритро-*

Поскольку объем фенила больше объема метила, очевидно, что переходное состояние для *трео*-изомера выгоднее (менее напряжено), чем для *эритро*-изомера. Поэтому скорость реакции *трео*-изомера больше.

Пример 2. Эфиры янтарной кислоты сдваиваются при нагревании в присутствии перекиси. По-видимому, реакция состоит в образовании свободных радикалов, которые затем соединяются друг с другом:

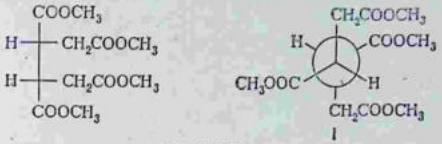


I

В результате реакции в молекуле появляются два асимметрических центра. Стереохимическое отношение в молекуле димера I такое же, как в винной кислоте; формуле I соответствуют три стереоизомера: *D-*, *L-* и *мезо*-форма.

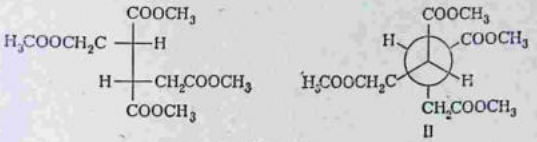
Поскольку асимметрические центры возникают в результате синтеза, а в исходных молекулах их не было, то соотношение *D-* и *L*-форм в продуктах реакции должно быть 1 : 1 (рацемическая смесь). Что касается количества диастереомеров — *мезо*-формы и рацемата, то оно должно быть различным в зависимости от пространственных факторов.

Ниже изображены проекционные формулы Фишера и Ньюмена для *мезо*-формы и одного из антиподов. Формулы Ньюмена даны для наиболее выгодных конформаций (конформации, возникающие из приведенных при повороте вокруг центральной С—С-связи на 120°, невыгодны, так как одна из объемистых групп при верхнем атоме углерода будет располагаться между двумя группами при нижнем):



I

мезо-форма

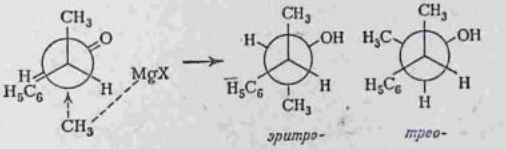


II

D-изомер

Общая скорость реакции определяется, как всегда, скоростью, с которой образуются радикалы. Однако относительная скорость образования *мезо*-формы или рацемата зависит от того, каким образом выгоднее этим радикалам соединиться друг с другом, иными словами от энергии переходных состояний к конформациям I и II. Какая конформация обладает меньшей энергией, можно решить, даже не зная сравнительного объема групп $COOCH_3$ и CH_2COOCH_3. Важно, что одна из них более объемиста и, следовательно, более сильное взаимодействие характеризует конформацию II, где в скошенном положении находятся одинаковые заместители. Одно из общих правил конформационного анализа заключается в том, что энергию конформации в первую очередь определяет наибольшее взаимодействие. Например, если $COOCH_3$-группа больше других, то конформация II менее выгодна, так как в ней такие группы находятся в скошенном положении, тогда как в конформации I они удалены одна от другой. Если более объемиста группа CH_2COOCH_3, то в отношении этой группы применимо то же рассуждение. Итак, преимущественно должна образовываться конформация I, т. е. *мезо*-форма, что и наблюдается в действительности: образуется 98% *мезо*-формы и лишь 2% рацемической смеси.

Пример 3. Известно, что если в результате реакции рядом с уже имеющимся асимметрическим атомом углерода возникает новый асимметрический центр, то обычно образуется неравное количество двух возможных диастереомеров. Пусть, например, к 2-фенилпропионовому альдегиду присоединяется реактив Гриньяра; при этом могут получиться два стереоизомерных спирта — *эритро-* и *трео-*:



эритро- *трео-*

По правилу Крама «преимущественно образуется тот изомер, который получается в результате приближения присоединяющейся группы (здесь CH_3) с наименее затрудненной стороны двойной связи в тот момент, когда последняя фланкирована (прикрыта) двумя наименее объемистыми заместителями». Наименее объемистые заместители здесь H и CH_3, наиболее выгодная конформация — когда кислород расположен между этими группами. В этом случае наименее затрудненная сторона для

атаки — между фенилом и водородом. В результате преимущественно образуется *эритро*-изомер, что очевидно из приведенной схемы.

При рассмотрении пространственных эффектов мы абстрагировались от полярных эффектов и приводили примеры, в которых последние не играли существенной роли. Следует помнить, что полярные эффекты начинают превалировать над пространственными как только вблизи реакционного центра оказывается сильный электроноакцепторный заместитель.

Конформационный анализ широко используется для объяснения или предсказания направления некоторых перегруппировок, для предсказания конфигураций, образующихся в результате асимметрического синтеза, и даже иногда для определения абсолютной конфигурации. Наибольшее развитие этот метод получил в применении к алициклическим соединениям, особенно к содержащим шестичленные циклы. С пространственными затруднениями мы встретимся также в ароматическом ряду при обсуждении орто-эффекта и пространственного затруднения сопряжения (часть II).

АЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

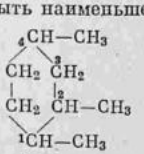


Алициклическими называются все карбоциклические соединения, т. е. соединения, включающие цикл углеродных атомов, за исключением большого класса ароматических соединений (см. кн. 2). Приставка али дана за сходство этих веществ с алифатическими.

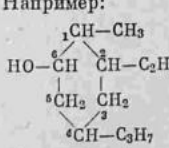
Первой в истории химии карбоциклической системой с установленной структурой был бензол, для которого Кекуле в 1865 г. предложил формулу шестичленного цикла (из 6CH) с тремя чередующимися двойными связями. Вскоре после этого было описано большое число соединений, содержащих шестичленные циклы. Некоторое время считалось, что возможны только шестичленные циклы, и химики относились с недоверием к циклам с бóльшим или меньшим числом атомов. Однако с накоплением фактов эти искусственные барьеры были преодолены: в 1882—1885 гг. стали известны трехчленные и четырехчленные карбоциклы (Фрейнд, Перкин мл.) и производные пятичленного циклопентана (Перкин мл.); в 1895 г. В. В. Марковников синтезировал семичленный циклогептан, тем самым открыв дорогу соединениям по другую сторону шестичленного цикла. В дальнейшем стало известно большое число макроциклов; Ружичка синтезировал все цикланы вплоть до 24-членного и 34-членный; в настоящее время ясно, что нет верхнего предела для размера кольца.

Номенклатура алициклических соединений

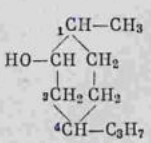
Алициклы различаются по числу членов в цикле и по числу циклических группировок в соединении. Алициклические соединения с одной циклической группировкой называют в соответствии с общими правилами женевской номенклатуры, но главной считается цепь атомов, входящая в цикл; перед ее названием добавляется приставка цикло. Если направления отсчета не эквивалентны, то их выбирают так, чтобы все ответвления получили возможно меньшие номера; точнее, сумма всех этих номеров должна быть наименьшей. Например:



1,2,4-триметилциклогексан

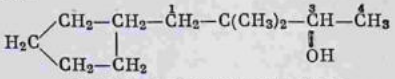


1-метил-2-этил-4-пропилциклогексанол-6



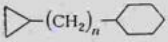
1-метил-4-пропилциклогексанол-2

Однако при большой длине и сложности боковой цепи такой способ неудобен; в этих случаях открытую цепь атомов называют по правилам женевской номенклатуры, а цикл рассматривают как заместитель в основной цепи, например:



2,2-диметил-1-циклопентилбутанол-3

Алициклические соединения с несколькими циклами в молекуле могут быть подразделены на следующие основные группы:

а  с изолированными циклами, разделенными цепью углеродных атомов (*а*);

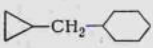
б  с циклами, соединенными простой углерод-углеродной связью (*б*);

в  с циклами, имеющими один общий атом (*спирановые системы*) (*в*);

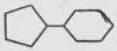
г  с циклами, имеющими два общих атома (*г*);

д  с числом общих атомов в цикле больше двух (*мостиковые* соединения) (*д*).

Для первых двух групп пользуются рациональной номенклатурой, например:

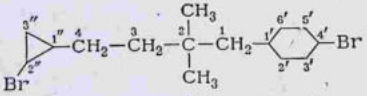


циклопропилциклогексилметан



циклопентилциклогексан

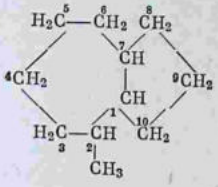
В более сложных случаях нумеруют основную цепь, соединяющую циклы, обычными цифрами, а углероды в каждом кольце — цифрами со штрихами:



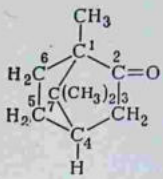
2,2-диметил-1-(4′-бромциклогексил)-4-(2″-бромциклопропил)-бутан

Номенклатура двух последних групп (*г*, *д*) строится следующим образом. Все эти соединения рассматриваются как мостиковые, нумерацию начинают от одного из узловых атомов, ведут ее вдоль наиболее длинного мостика и возвращаются к исходному атому наиболее длинным путем;

после этого нумеруют атомы меньшего мостика. Если в циклах имеются ответвления, то отсчет начинают от того узлового углеродного атома, к которому ближе ответвление. К названию главной цепи присоединяют приставку «бицикло» и вслед за ней в квадратных скобках указывают число атомов в каждом мостике. Узловые атомы, т. е. атомы, стоящие «в голове моста», в счет атомов мостика не входят:



2-метилбицикло[5,3,0]декан



1,7,7-триметилбицикло[2,2,1]-гептанон-2 (камфора)

В алициклическом ряду часто пользуются тривиальными названиями и условной для данного родоначального углеводорода нумерацией атомов, особенно это практикуется для терпенов и других природных соединений (см. кн. 2, ч. II).

Строение алициклических соединений

Первоначально считали (Байер), что все атомы цикла расположены в одной плоскости. Отсюда вытекало, что валентные углы равны: в 3-членном цикле — 60°, в 4-членном — 90°, в 5-членном — 108°, в 6-членном — 120° и т. д. Однако для цепей предельных углеродных атомов характерны тетраэдрические углы (109° 28′), и в 1885 г. Байер высказал предположение, что чем больше отклонение валентного угла в цикле от тетраэдрического, тем больше напряженность и тем меньше устойчивость цикла. Он предложил мерой напряженности того или иного цикла считать половину разности между тетраэдрическим и валентным углом — величину α, выражающую отклонение одной валентности от нормы:

n	3	4	5	6	7	8	9
α	24° 44′	9° 44′	0° 44′	−5° 16′	−9° 33′	−12° 46′	−35° 16′

Ближе всего к тетраэдрическому угол С—С—С в циклопентане, больше всего напряженность трехчленного цикла и макроциклов (если они плоские).

Судя по величинам байеровского напряжения, наименьшей энергией должен был обладать циклопентан, наибольшей — циклопропан и макроциклы. Это качественно более или менее согласовывалось с имевшимися в то время данными, поскольку макроциклы не были известны. Действительно, кольцо циклопропана очень легко размыкается под действием галоидоводородов и брома, легко каталитически гидрируется; циклобутан значительно устойчивее; циклопентан, как и следовало ожидать, чрезвычайно устойчив, и прочность его цикла напоминает прочность

обычной парафиновой цепи. Единственным исключением представлялся циклогексан: этот цикл устойчив не менее циклопентанового и образуется он в реакциях циклизации, пожалуй, легче всех других. Синтезировать средние циклы (C_7—C_{14}) оказалось довольно трудной задачей, только циклогептан был получен В. В. Марковниковым сравнительно рано — в 1893 г. Трудность их получения, казалось, подтверждала правильность теории Байера.

В 1890 г. Саксе впервые обратил внимание на то, что циклогексан необязательно должен иметь плоское расположение атомов цикла. Однако большинство ученых продолжало придерживаться прежних взглядов, до тех пор пока в 1919 г. Мор не обосновал пространственное расположение атомов в циклогексане и не предложил для этого соединения две возможные модели: форму «кресла» и форму «ванны», свободные от байеровского углового напряжения.

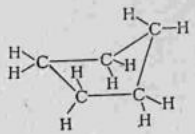
К тому времени накопилось достаточно данных, противоречащих первоначальной теории Байера. Как уже говорилось, циклогексан не уступает по прочности и легкости образования циклопентану. Далее, судя по теплотам сгорания, рассчитанным на одно метиленовое звено, энергия всех циклов от пятичленного и выше приблизительно одинакова (см. табл. 53 на стр. 536), тогда как по теории Байера она должна все время возрастать. Наконец, были получены некоторые макроциклы, устойчивость которых не отличалась от устойчивости циклогексана или алифатических изологов. Позднее структура циклогексана была подтверждена спектроскопическими данными. Стало ясно, что его достаточно большой цикл изгибается в пространстве, стремясь принять такую форму, в которой углы тетраэдрические или близкие к ним. Относительную трудность получения больших циклов стали связывать с малой вероятностью встречи концевых групп циклизующейся молекулы (эта вероятность уменьшается с увеличением длины цепи).

КОНФОРМАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ ПРОСТЕЙШИХ АЛИЦИКЛОВ

Кроме углового напряжения в циклических соединениях существует напряжение, связанное с тем, что атомы водорода находятся частично или полностью в заслоненных (см. стр. 510 сл.) положениях: в циклопропане, циклобутане и циклопентане каждый атом водорода практически соприкасается с двумя соседними. Для циклопропана к энергии углового напряжения добавляется энергия взаимного отталкивания трех пар атомов водорода. В циклопропане каждый углерод связан с двумя другими и невалентных взаимодействий атомов углерода друг с другом нет. Иначе обстоит дело в случае циклобутана, где помимо углового напряжения и энергии взаимодействия четырех пар атомов водорода существует некоторое дополнительное напряжение, связанное со взаимодействием между первым и четвертым атомами углерода, расстояние между которыми равно всего 2,2 Å. Теоретический расчет суммы всех напряжений в циклобутане приводит к цифре, которая намного превосходит экспериментальную величину, полученную из термохимических данных. Поэтому в настоящее время принято считать, что в циклобутане один из атомов цикла несколько выдается над плоскостью трех остальных. Такой выход из плоскости уменьшает общую энергию циклобутана. Напряжение моле-

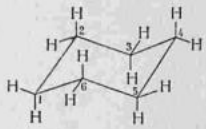
кулы, выводящее один из атомов из плоскости цикла, называется *торсионным* (поворачивающим).

В циклопентане почти нет углового напряжения (0° 44′), однако торсионное напряжение значительно. Оно связано с взаимным отталкиванием пяти пар атомов водорода, находящихся в заслоненных положениях. В результате один из атомов цикла выходит из плоскости цикла на 0,5 Å, хотя такое искривление цикла несколько увеличивает угловое напряжение. Неплоскостное расположение атомов в циклопентане доказано методом электронной дифракции. В таком особом положении оказываются поочередно все атомы кольца, так что оно находится в непрерывном волнообразном движении.

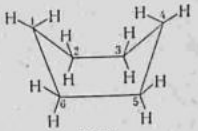


В первом приближении, которое вполне годится для химических целей, скелеты циклобутана и циклопентана можно представлять как лежащие в одной плоскости.

Чтобы избежать углового напряжения, циклогексан может принять две конформации — *ванны* и *кресла* (Мор, 1919 г.). В одной из них (ванна) четыре атома углерода лежат в плоскости, а два возвышаются над ней, в другой (кресло) атомы расположены по три в двух параллельных плоскостях.



кресло



ванна

Обе модели полностью свободны от углового напряжения, однако энергетически неравноценны. Исследование циклогексана с помощью спектров комбинационного рассеяния (Кольрауш, 1936 г.), а позднее с помощью ИК-спектров и методом электронной дифракции показало, что в пределах точности этих методов циклогексан имеет форму кресла. Это означает, что конформация кресла энергетически выгоднее ванны.

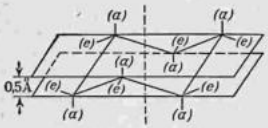
Рассмотрим последовательно каждые два углеродных атома циклогексана с их связями как вторичные углеродные атомы молекулы бутана (стр. 512). Тогда в случае кресла речь каждый раз будет идти о скошенной конформации бутанового типа. В форме кресла молекула циклогексана будет иметь шесть таких относительно слабых взаимодействий. Действительно, как следует из пространственной модели, направления связей в форме кресла чередуются в пространстве. Такое же рассмотрение конформации ванны показывает, что наряду с четырьмя скошенными имеется два заслоненных (эклиптических) взаимодействия бутанового типа, которые резко повышают энергию этой конформации. Действительно, такие взаимодействия выявляются, если рассматривать связи между атомами

2, 3 и 5, 6 подобно связям между вторичными углеродными атомами в бутане. Энергия взаимодействия метилов в скошенной конформации бутанового типа принимается равной 0,8 *ккал/моль*, а в заслоненной 4,4—6,1 *ккал/моль*. Отсюда разница в энергии между конформациями составляет от 7,2 до 10,6 *ккал/моль*:

$$2 \cdot 6{,}1 + 4 \cdot 0{,}8 - 6 \cdot 0.8 = 10{,}6 \text{ ккал/моль}$$

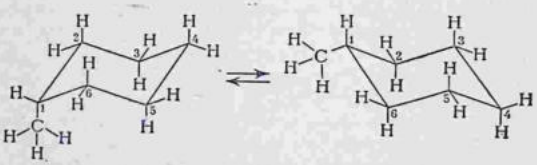
Такой метод расчета условен, поскольку скошенное взаимодействие в бутане обусловливается наличием трех атомов водорода в метильной группе, а в циклогексане взаимодействуют только метиленовые группы (по два водорода); однако метод оправдывает себя при сравнении энергии кресла и ванны, так как при вычитании эти отличия взаимно погашаются.

Итак, в более выгодной конформации кресла атомы углерода расположены по три в двух параллельных плоскостях, перпендикулярно которым проходит ось симметрии третьего порядка. Расстояние между плоскостями примерно 0,5Å.



Двенадцать связей С—Н циклогексана подразделяются на два класса: связи, параллельные оси симметрии (и друг другу), называются *аксиальными* (*a*); другие шесть атомов водорода связаны *экваториальными* связями (*e*), направленными под углом 109,5° к оси симметрии.

Молекула циклогексана может принимать две во всех отношениях эквивалентные креслообразные конформации. При переходе из одной в другую аксиальные атомы водорода становятся экваториальными и обратно. В замещенном циклогексане, например метилциклогексане, две креслообразные конформации уже не равноценны, поскольку в одной из них метил занимает аксиальное, а в другой экваториальное положение:



Если метил аксиален, возникают два дополнительных скошенных взаимодействия бутанового типа между метилом и метиленовыми группами в положениях 3 и 5. Эти взаимодействия отсутствуют в экваториальной конформации. Поэтому энергетическая разность между конформациями составляет примерно удвоенную величину скошенного взаимодействия бутанового типа, т. е. $2 \cdot 0{,}8 = 1{,}6$ *ккал/моль*. Итак, конформация монозамещенных циклогексанов с экваториальным положением заместителя выгоднее, чем с аксиальным.

Все сказанное можно резюмировать следующим образом. Циклогексан (и его производные) могут иметь конформацию двух типов: кресла и ванны. Первая более устойчива (обладает меньшей энергией) и обычно рассматривается как единственная форма существования циклогексана. Монозамещенный кресловидный циклогексан может иметь две конформации: с аксиальным и экваториальным заместителем; последняя обладает меньшим запасом энергии.

Ценные сведения о конформационном равновесии могут быть получены спектральными методами, в частности методом ядерного магнитного резонанса (о методе ЯМР см. стр. 607). Приведем в качестве примера данные исследования 1,1-дифторциклогексана.

На рис. 56 показан спектр ЯМР 1,1-дифторциклогексана (на ядрах фтора) при разных температурах. При $+30^\circ$ С наблюдается одиночный пик; это значит, что оба атома фтора — аксиальный и экваториальный — практически эквивалентны вследствие быстрого перехода одной конформации в другую (так что один атом фтора поочередно становится то акспальным, то экваториальным). При низких температурах энергетический барьер между конформациями труднее преодолим и время жизни каждой конформации больше. При понижении температуры сигнал расширяется, расщепляется на два максимума и, наконец, при -100° С появляются два сигнала, соответствующие двум разным расположениям ядер фтора (справа пики аксиального атома фтора несколько уширены за счет спин-спинового взаимодействия их с протонами кольца). Из данных спектров может быть вычислено время жизни τ отдельной конформации при каждой температуре по формуле:

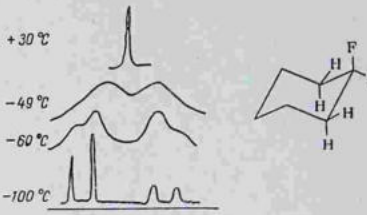


Рис. 56. Спектр ЯМР 1,1-дифторциклогексана.

$$\frac{\delta_\tau}{\delta_\infty} = \left[1 - \frac{1}{2\pi^2\tau^2(\delta_\infty)^2}\right]^{1/2},$$

где δ_τ — химический сдвиг между сигналами атомов фтора при данной температуре измерения; δ_∞ — химический сдвиг при -100° С (или более низкой температуре), когда пики четко разделены.

Так, время жизни конформации при разных температурах следующее:

°С	τ, сек
+30	$1{,}0\cdot10^{-6}$
−49	$6{,}5\cdot10^{-4}$
−60	$1{,}2\cdot10^{-3}$
−100	$2{,}0\cdot10^{-2}$

ИЗОМЕРИЯ АЛИЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

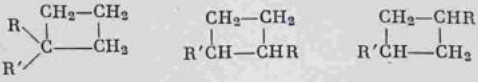
Для того чтобы понять конформационные отношения в дважды замещенном циклогексане, следует предварительно разобрать изомерию алициклических соединений.

В алициклических соединениях известны следующие виды изомерии:

1. Изомерия, связанная с разной величиной цикла. Например, изомерны друг с другом циклопентан, метилциклобутан, диметилциклопропан — изомеры с эмпирической формулой C_5H_{10}.

2. Изомерия боковых цепей (разное строение боковых цепей); например, изопропилциклобутан, пропилциклобутан, этилметилциклобутан.

3. Изомерия положения, связанная с различным относительным расположением заместителей в цикле. Для дизамещенного циклопропана возможны два изомера этого рода: 1,1- (или *гем*-) и 1,2-. В дизамещенном циклобутане положения 2 и 4 эквивалентны; дизамещенные циклобутаны представлены тремя изомерами: 1.1-; 1,2- и 1,3-:



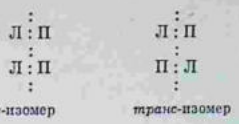
4. Стереоизомерия. В алициклах, в отличие от предельных алифатических соединений, существует (при наличии двух или более заместителей) геометрическая *цис-транс*-изомерия. Кроме того, как это будет ясно из дальнейшего изложения, в данном случае геометрическая изомерия неразрывно связана с оптической. Дело в том, что несмотря на конформационные повороты, все более свободные по мере увеличения размера цикла, малые и средние циклы (вплоть до восьми-девяти членов) в известной мере жесткие образования. Поэтому два заместителя у двух разных углеродных атомов цикла могут быть расположены или по одну сторону плоскости цикла — это будет *цис*-расположение, или по разные стороны этой плоскости — *транс*-расположение. Конечно, начиная с шестичленного цикла и выше, выражение «плоскость цикла» носит условный характер и говорить приходится о некоторой средней плоскости молекулы.

Для различения *цис*- и *транс*-изомеров в случае малых циклов (трех — пятичленных) могут служить те же методы, что и для *цис*- и *транс*-изомеров олефиновых соединений: циклизация *цис*-заместителей (например, для карбоксилов — образование ангидрида, для гидроксилов — образование циклического сложного эфира с борной кислотой) и оценка на основании дипольного момента молекулы. Добавляется еще один метод.

Монозамещенные цикланы всегда имеют плоскость симметрии, проходящую через заместитель, водородный атом и углеродный атом, с которым оба они связаны. Значит, молекула симметрична и стереоизомеров не имеет. Иначе обстоит дело, если циклан имеет два заместителя, даже одинаковых, но находящихся при разных углеродах цикла. В этом случае *цис*-соединение всегда имеет плоскость симметрии и, значит, оно оптически недеятельно, а его зеркальное изображение тождественно с оригиналом. *Транс*-соединение, напротив, обычно не имеет плоскости симметрии, в нем появляется сразу два асимметрических углерода и его зеркальное изображение энантиомерно (стр. 380) с оригиналом. С точки зрения оптической изомерии тут наблюдается полная аналогия с винными кислотами: *цис*-изомер соответствует недеятельной вследствие внутренней компенсации мезовинной кислоте, *транс*-изомер — левой и правой винным кислотам *. При разных заместителях и *цис*- и *транс*-изомер всегда имеют энантиомерные оригиналу зеркальные изображения и, таким образом,

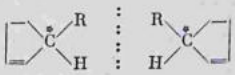
* Единственным исключением являются такие дизамещенные цикланы с четным числом звеньев в цикле, например циклобутаны, циклогексаны и т. д., у которых заместители (одинаковые или разные, в *цис*- или *транс*-положении) находятся у наиболее удаленных друг от друга атомов углерода. В этом случае и *транс*-соединение имеет плоскость симметрии, проходящую через эти два удаленных углерода и два заместителя, а потому и *цис*- и *транс*-соединения оптически недеятельны и не имеют энантиомерных форм.

существуют в виде четырех стереоизомеров — двух антиподов и двух диастереомеров, которые можно схематически изобразить так (см. стр. 391):

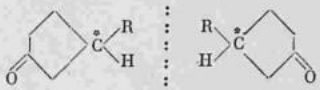


цис-изомер *транс*-изомер

В случае циклена с одним заместителем

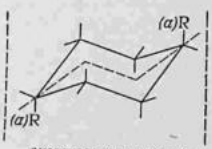


появляется один асимметрический атом углерода и, следовательно, левый и правый энантиомеры. В этом и подобных соединениях, например в замещенных цикланонах

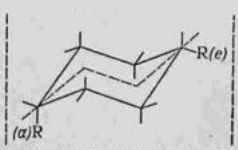


мы имеем дело с обычной оптической изомерией с одним асимметрическим углеродом, и это явление не связано с геометрической изомерией.

Дважды замещенным циклогексанам также свойственна геометрическая и оптическая стереоизомерия. Поскольку кольцо циклогексана неплоское, отнесение изомеров к *цис-* или *транс*-формам не так наглядно. Как уже говорилось, в кресловидной конформации имеются две параллельные плоскости, в каждой из которых расположено по три углеродных атома кольца. Плоскостью молекулы может считаться средняя между ними. Каждые две соседние аксиальные связи оказываются в *транс*-положении, поскольку находятся по разные стороны этой плоскости; это же касается и экваториальных связей, хотя их углы относительно плоскости кольца значительно меньше. Поэтому 1,2-, 1,3- и 1,4-дизамещенные циклогексаны проявляют геометрическую изомерию и могут существовать в виде *цис-* и *транс*-изомеров; 1,2- и 1,3-дизамещенным циклогексанам наряду с этим свойственна и оптическая стереоизомерия, тогда как 1,4-изомер лишен этой возможности, поскольку как *цис-*, так и *транс*-изомеры в этом случае имеют плоскость симметрии, проходящую через атомы 1 и 4 кольца:



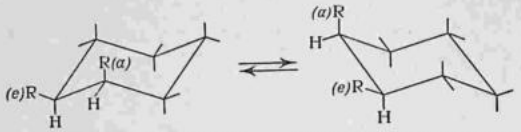
диаксиальная *транс*-1,4



аксиально-экваториальная *цис*-1,4

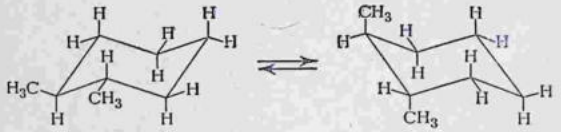
Проведем теперь конформационный анализ диметилциклогексана. Связи, расположенные по одну сторону кольца в циклогексане (в конформации кресла), чередуются у соседних атомов: экваториальная (*е*) — аксиальная (*а*) — *е* — *а* — и т. д. Следовательно, в *цис*-1,2-диметилциклогексане один метил всегда аксиален, а другой экваториален. При превращении в другую возможную кресловидную конформацию аксиальная связь становится экваториальной и наоборот. Такое же положение в *транс*-1,3- и *цис*-1,4-дизамещенных.

Следовательно, в этих случаях (*цис*-1,2, *транс*-1,3- и *цис*-1,4-диметилциклогексаны) имеется только одна конформация с одним аксиальным и одним экваториальным положением метилов, например:



экваториально-аксиальная *цис*-1,2 аксиально-экваториальная *цис*-1,2

В случае *транс*-1,2-диметилциклогексана два метила находятся либо оба в экваториальном, либо оба в аксиальном положении. Следовательно, мы имеем дело с двумя неравноценными конформациями. Аналогична ситуация для *цис*-1,3- и *транс*-1,4-дизамещенных.


H
H
H

диэкваториальная конформация также оказывается более выгодной, чем диаксиальная.

Исходя из этих соображений можно предсказать относительное энергосодержание *цис-* и *транс*-изомеров и, таким образом, их устойчивость. Например, сравнивая наиболее выгодные конформации 1,2-диметилциклогексанов (для *цис*-изомера возможна только аксиально-экваториальная, для *транс*-изомера — диэкваториальная), приходим к выводу, что *транс*-1,2-изомер лежит на низшем энергетическом уровне, так как аксиальное положение метила менее выгодно, и потому он более устойчив. В случае 1,3-диметилциклогексана, напротив, на более низком энергетическом уровне находится *цис*-изомер, поскольку он может существовать в диэкваториальной конформации.

Следует учитывать, однако, что, если в молекуле имеются полярные заместители, между которыми возможно электростатическое взаимодействие, эти выводы могут оказаться неверными.

АЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

Алициклические углеводороды представляют собой легкие жидкости (циклопропан и циклобутан — газы), не смешивающиеся с водой, но смешивающиеся во всех отношениях с большинством неполярных растворителей. Некоторые физические свойства низших и средних алициклических углеводородов сведены в табл. 52.

Как уже говорилось, термодинамическая устойчивость циклов различна. Об этом можно судить по теплотам сгорания (ΔH), рассчитанным на одну метиленовую группу (табл. 53). Наибольшие теплоты соответствуют циклопропану, затем циклобутану, в которых велики искажения валентных углов (угловое напряжение) и торсионное напряжение (стр. 527). Большие циклы обладают довольно близкими значениями ΔH. Однако и здесь имеются довольно характерные отличия. Наименьшим запасом энергии из первых десяти членов ряда обладает циклогексан. Более высокая энергия циклопентана объясняется торсионным напряжением, возникающим, как уже говорилось, в результате пространственного взаимодействия атомов водорода, которые находятся в невыгодных заслоненных, положениях. В средних циклах (C_8—C_{12}) теплота сгорания на метиленовую группу немного больше, чем в циклогексане, вследствие другого типа напряжения, небайеровского (взаимодействие атомов водорода, находящихся по разным сторонам кольца); с этим эффектом мы встретимся еще в разделе, специально посвященном большим и средним циклам. Наконец, энергия макроциклов наименьшая и близка к энергетическому уровню нециклических парафинов с нормальной цепью.

Химические свойства циклопентана и высших цикланов в общем подобны свойствам обычных парафинов: это трудноокисляемые и малореакционноспособные соединения. Они хлорируются по радикальному типу, могут быть пронитрованы в условиях реакции Коновалова и т. д. (стр. 69 сл.). Реакцией циклопентана, указывающей на наличие в нем небольшого конформационного напряжения, является открытый Б. А. Казанским и А. Ф. Платэ каталитический гидрогенолиз над платиной при 300° С, приводящий к пентану:

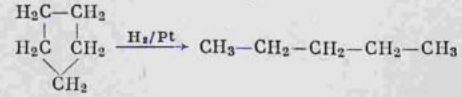


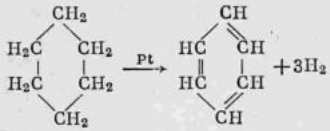
Таблица 52. **Алициклические углеводороды**

Формула	Название	Температура плавления °C	Температура кипения °C	Плотность d_4^{20}
	Циклопропан, или триметилен	−126,6	−34,4	0,720 (при −79° C)
	Циклобутан	−50	+13.0	0,703 (d_4^0)
	Циклопентан	−93,3	49,5	0,7510
	Циклогексан	6,5	81,4	0,7791
	Циклогептан	−12	118,1	0,8099
	Циклооктан	14,3	148 (при 749 *мм рт. ст.*)	0,8350
	Циклопропен	—	−36 (при 744 *мм рт. ст.*)	—
	Циклобутен	—	2,0	0,733 (d_4^0)
	Циклопентен	−93,3	44	0,7719 (при 20° C)
	Циклопентадиен	—	42,5	0,8047 (d_4^{18})
	Циклогексен	−103,7	83	0,8102
	Циклогексадиен-1,3	−98	80,5	0,8404
	Циклогексадиен-1,4	—	86—87	0,8471
	Циклогептен	—	115	0,8228
	Циклогептадиен-1,3	—	121 (при 724 *мм рт. ст.*)	0,8929 (d_0^0)
	Циклогептатриен-1,3,5 или тропилиден	—	117 (при 749 *мм рт. ст.*)	0,8875 d_4^{15+5}
	Циклооктен	—	145	—
	Циклооктадиен-1,5	−57	144	0,887 (d_4^0)
	Циклооктатриен-1,3,5	—	148	0,912 (d_4^0)
	Циклооктатетраен	−7	143	0,943 (d_4^0)

Таблица 53. **Теплоты сгорания циклоалканов в расчете на одну CH_2-группу** (*ккал*)

Соединение	Число атомов углерода	ΔH	Избыток энергии по сравнению с циклогексаном (в расчете на одну CH_2-группу)	Соединение	Число атомов углерода	ΔH	Избыток энергии по сравнению с циклогексаном (в расчете на одну CH_2-группу)
Циклопропан	3	166,6	9,2	Циклононан	9	158,7	1,3
				Циклодекан	10	158,5	1,1
Циклобутан	4	163,9	6,5	Циклопентадекан	15	157,1	−0,3
Циклопентан	5	158,7	1.3				
				Циклогептадекан	17	157,0	−0,4
Циклогексан	6	157,4	0				
Циклогептан	7	158,3	0,9				
Циклооктан	8	158,6	1,2				

Циклогексановые углеводороды (если они не имеют 1,1-заместителей) при пропускании над платиной при повышенных температурах выделяют 3 *моль* водорода и превращаются в углеводороды ряда бензола (Н. Д. Зелинский):

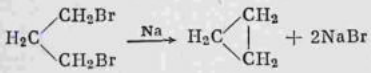


МАЛЫЕ ЦИКЛЫ

РЯДЫ ЦИКЛОПРОПАНА И ЦИКЛОБУТАНА

Методы синтеза

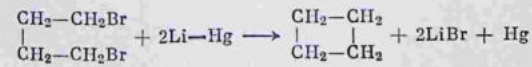
1. Действие металлического натрия на 1,3-дигалоидные производные алканов приводит к образованию углеводородов ряда циклопропана (Фрейнд):



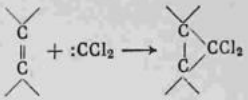
По существу, это внутримолекулярная реакция Вюрца.

Как установил Г. Г. Густавсон, дегалогенирование протекает с лучшим выходом при применении цинковой пыли в спиртовом растворе.

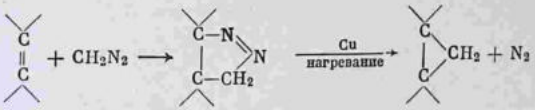
В 1967 г. Коннор и Уилсон нашли, что 1,4-дибромбутан в диоксане или тетрагидрофуране с амальгамой лития образует с хорошим выходом циклобутан:



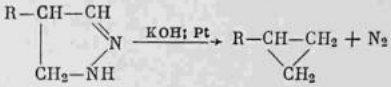
2. Важным способом получения трехчленных циклов является присоединение карбенов (стр. 235, подробнее ч. II) к непредельным соединениям:



Если применять для этой цели диазосоединения, то вначале образуются гетероциклические соединения, которые при нагревании в присутствии меди выделяют азот и образуют производные циклопропана (Бухнер и Курциус):



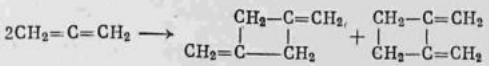
3. Трехчленные циклы получают также по методу Кижнера каталитическим разложением циклических гидразонов:

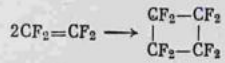


Аналогичный метод разработан и для синтеза производных циклобутана (Р. Я. Левина и Ю. С. Шабаров):

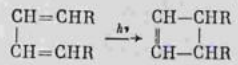


4. Димеризация алленов (С. В. Лебедев), а также перфторолефинов приводит к четырехчленным циклам:

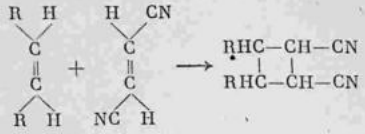




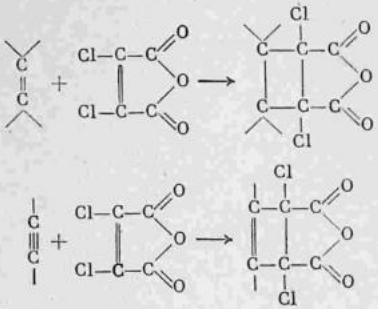
5. 1,3-Диеновые системы при ультрафиолетовом облучении замыкаются в циклобутены (Даубен, Фонкен):



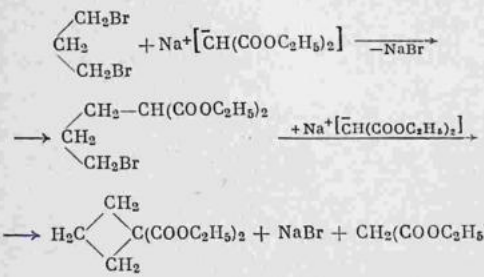
6. Малеиновый ангидрид и некоторые другие диенофилы под влиянием света способны присоединяться к олефинам с образованием четырехчленных циклов, например:



Дигалогенмалеиновый ангидрид фотохимически присоединяется к олефинам и ацетиленам по схемам (Шарф и Корте):

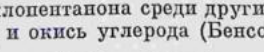


7. Наиболее старый способ синтеза четырехчленов заключается во взаимодействии натриймалонового эфира с дигалоидпроизводными углеводородов (Перкин):



Натриймалоновый эфир играет здесь роль основания, отщепляющего бромистый водород от продукта первоначальной конденсации.

9. При фотолизе циклопентанона среди других продуктов разложения образуются циклобутан и окись углерода (Бенсон, Кистяковский):



Свойства

Напряженность молекулы циклопропана объясняется главным образом ненормальными углами между С—С-связями — взаимным отталкиванием электронных облаков этих связей. В результате этого связи (т. е. максимумы перекрывания электронных облаков) не находятся на прямых, соединяющих центры атомов углерода, а располагаются на некотором расстоянии — вне треугольника молекулы (рис. 57). Несмотря на то что при подобном искажении электронного облака перекрывание становится менее полным, такое расположение связей оказывается энергетически более выгодным. Таким образом, по современным представлениям σ-связи в циклопропане отличаются от обычных σ-связей * и их гибридизация отличается от обычной sp^3-гибридизации. Они носят название *банановых связей* (банановидное электронное облако искаженной σ-связи) и, по существу, занимают промежуточное положение между обычными σ- и π-связями. Это отражается на многих свойствах циклопропана, особенно на его способности к сопряжению с кратными связями (см. далее). Угол между связями в циклопропане 106°, вместо 60° по классическим представлениям, угол Н—С—Н примерно 120°. Благодаря такому строению циклопропан склонен к реакциям электрофильного присоединения и в этом отношении напоминает соединения с двойными связями (хотя значительно пассивнее последних).

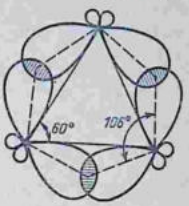
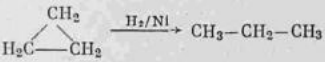
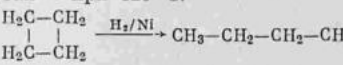


Рис. 57. Циклопропан и его «банановые связи».

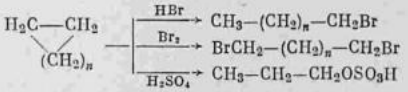
Циклопропан гидрируется над никелем с разрывом С—С-связи при 80° С



тогда как циклобутан — при 120° С:

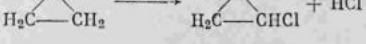


При действии галоидоводородов, галогенов и сильных минеральных кислот может происходить размыкание трех- и четырехчленных циклов (при этом циклобутан реагирует более вяло, чем циклопропан):



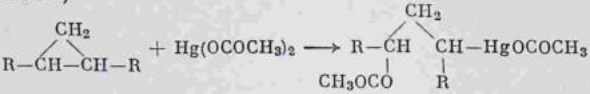
где $n = 1, 2$.

При действии хлора наряду с разрывом цикла идет также замещение водородов (реакция металепсии):

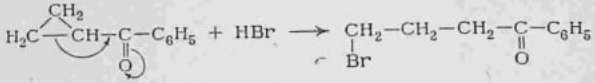


* В циклобутане σ-связи тоже изогнуты относительно оси С—С, но это отклонение невелико.

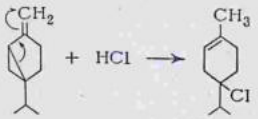
Интересно, что при наличии электроноакцепторных заместителей в кольце (COOH,  и др.) размыкание циклов сильно затрудняется. Напротив, присутствие алкильных заместителей облегчает эти реакции. Так, алкилзамещенные циклопропаны легко присоединяют ацетат ртути (Р. Я. Левина):



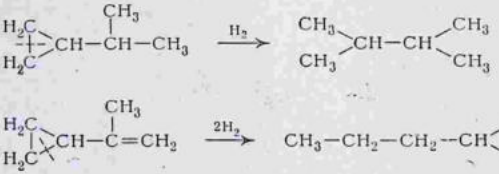
Таким образом, многие реакции циклопропанового кольца говорят о его аналогии с двойной связью. В особенности характерно сопряжение с кратными связями. Например, присоединение бромистого водорода к бензоилциклопропану происходит против правила Марковникова:



Хлористый водород присоединяется к сабинену по крайним атомам сопряженной системы циклопропан — двойная связь:



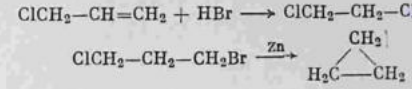
Гидрирование изопропилциклопропана и изопропенилциклопропана вследствие наличия сопряжения во втором соединении приводит к разным продуктам (Б. А. Казанский и М. Ю. Лукина):



Сопряжение циклопропана с двойной связью можно заметить и по смещению пиков поглощения в инфракрасных и ультрафиолетовых спектрах. Таким образом, уже по спектральным данным можно судить, сопряжена ли двойная связь с циклом или изолирована от него.

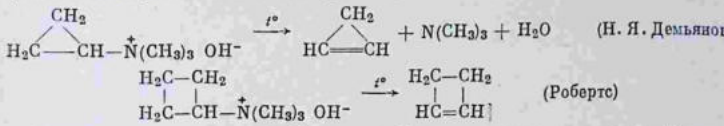
Циклопропан — газ, анестетик общего действия; широко применяется при любых хирургических операциях; его преимущество заключается в том, что он совершенно безвреден для организма и не вызывает неприятных последствий. Циклопропан получают в промышленных масштабах по Густавсону действием цинка на 1-хлор-3-бромпропан, который синтезируют присоединением бромистого водорода к хлористому аллилу в при-

сутствии кислорода воздуха (обращенное присоединение по Харашу, стр. 266):



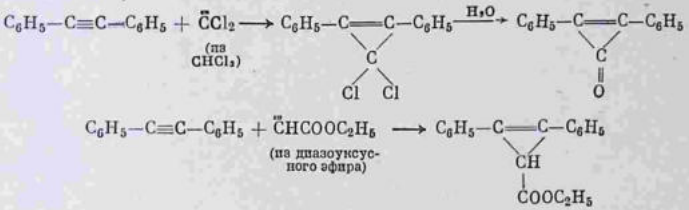
НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ ТРЕХ- И ЧЕТЫРЕХЧЛЕННЫЕ ЦИКЛЫ

Циклопропен и *циклобутен* были получены разложением гидроокиси циклоалкилтриметиламмония при нагревании:

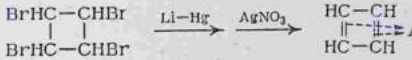


Эти соединения малоустойчивы, особенно циклопропен, который легко полимеризуется.

Известны и более устойчивые производные циклопропена. Их можно получить, например, действием некоторых карбенов на производные ацетилена:



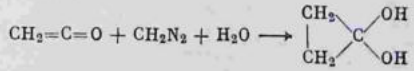
Циклобутадиен в свободном состоянии неизвестен. Он был получен Неницеску действием амальгамы лития на тетрабромциклобутан и выделен в виде π-комплекса с азотнокислым серебром:



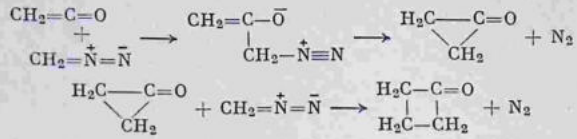
Позднее были получены другие π-комплексы циклобутадиена (см. раздел «Элементоорганические соединения», ч. II).

ОКСОСОЕДИНЕНИЯ ЦИКЛОПРОПАНОВОГО И ЦИКЛОБУТАНОВОГО РЯДА

Циклопропанон, по-видимому, в чистом виде еще не получен. При взаимодействии диазометана, воды и кетена образуется непрочный, легко изомеризующийся в пропионовую кислоту гидрат циклопропанона:

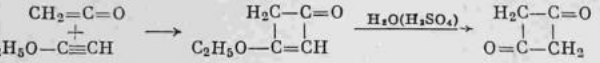


Предполагается, что синтез *циклобутанона* из кетена проходит через стадию образования циклопропанона:



Циклобутанон — жидкость, кипящая при 99° С.

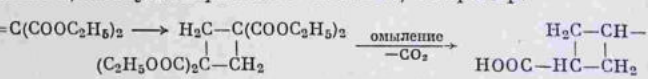
Циклобутандион-1,3, описанный впервые в 1912 г. Вассерманом и Демловом, был получен следующим путем:



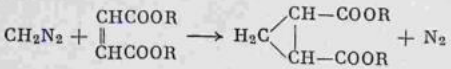
Этот дикетон — бесцветные пластинки с т. пл. 119—120° С, заметно енолизующийся. Он дает окрашивание с водным раствором $FeCl_3$; обладает довольно сильными кислотными свойствами ($pK_a \sim 3$).

КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ ЦИКЛОПРОПАНОВОГО И ЦИКЛОБУТАНОВОГО РЯДА

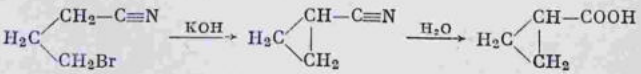
Эти кислоты получаются при многих синтезах циклопропанового и циклобутанового колец, например в синтезе при помощи малонового эфира (стр. 538). При димеризации некоторых α-непредельных кислот образуются циклобутанкарбоновые кислоты, например:



Действием диазоуксусного эфира (стр. 493) на ацетиленовые соединения или диазометана на эфиры малеиновой кислоты получаются циклопропанкарбоновые кислоты:



Циклопропанкарбоновая кислота может быть получена также действием едкого кали на нитрил γ-броммасляной кислоты:



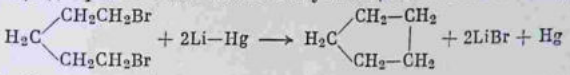
Карбоновые кислоты алициклического ряда обладают обычными свойствами карбоновых кислот. Могут быть получены все их функциональные производные. При декарбоксилировании они образуют соответствующие циклоалканы.

ПЯТИ- И ШЕСТИЧЛЕННЫЕ ЦИКЛЫ

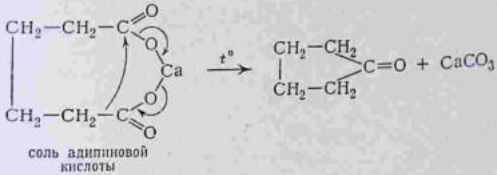
РЯДЫ ЦИКЛОПЕНТАНА И ЦИКЛОГЕКСАНА

Методы синтеза

1. До недавнего времени не были известны методы синтеза пятичленных циклов, аналогичные таковым для низших циклов. Лишь в 1967 г. Коннор и Уилсон нашли, что при действии литиевой амальгамы на диоксановый раствор 1,5-дибромпентана можно получить циклопентан с выходом 75%:



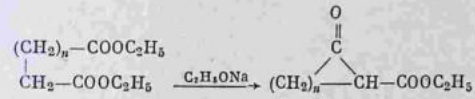
2. Наиболее старый метод синтеза пяти- и шестичленных циклических кетонов, пригодный и для получения более многочленных циклов, это вариант метода Пириа — пиролиз кальциевых солей двухосновных кислот:



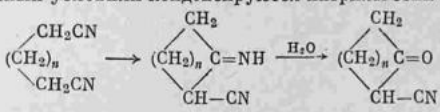
Этим способом могут быть синтезированы с хорошими выходами циклопентанон, циклогексанон и, несколько хуже, суберон (циклогептанон). Кетоны с бо́льшим числом атомов в цикле получаются с очень малыми выходами; трех- и четырехчленные циклы этим путем получить не удается.

Циклопентанон и циклогексанон готовят также нагреванием двухосновных кислот с окисью марганца, тория или бария.

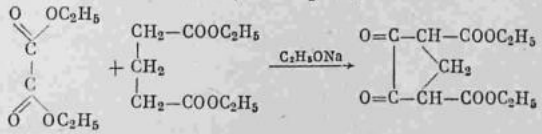
3. Сложноэфирная конденсация * эфиров дикарбоновых кислот приводит к пяти- и шестичленным циклическим β-кетонокислотам (Дикман):



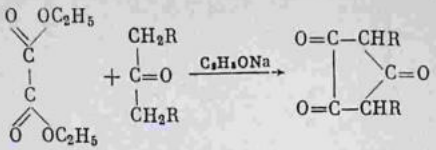
В аналогичных условиях конденсируются нитрилы этих кислот (Торп):



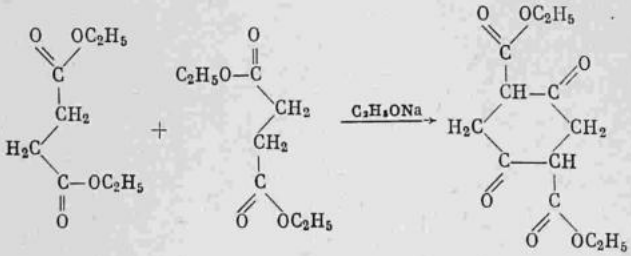
4. Сложноэфирная конденсация эфиров щавелевой кислоты с эфирами глутаровой или с гомологами ацетона приводит к пятичленным циклам:



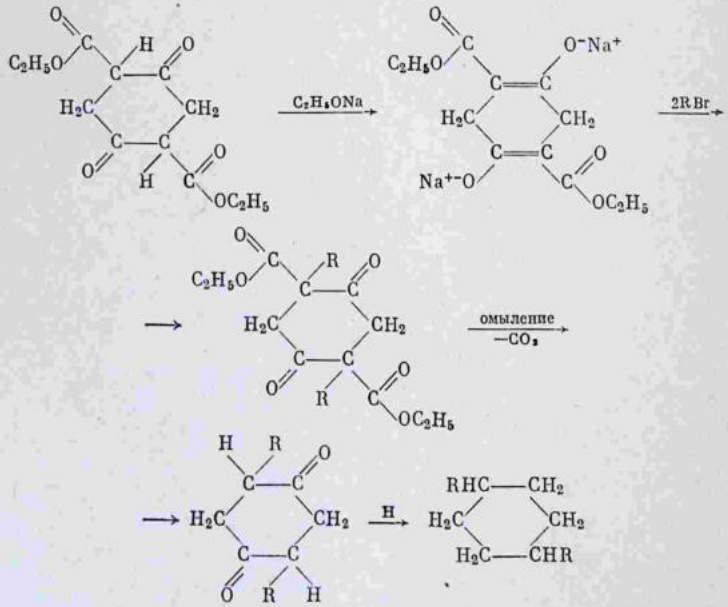
* О механизме сложноэфирной конденсации см. стр. 429.



5. Сложноэфирная конденсация двух молекул эфира янтарной кислоты дает шестичленный сукцинилянтарный эфир:

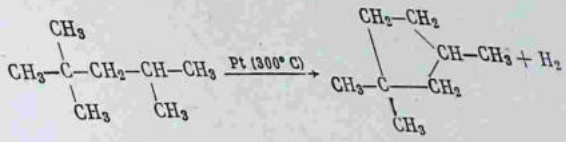


Последние три метода особенно ценны, так как дают возможность получать эфиры β-кетонокислот или трикетоны с 1,3-диоксогруппировкой. Те и другие соединения можно использовать в синтезе через их натриевые производные (наподобие натрийацетоуксусного эфира или натрийацетилацетона) для наращивания боковых цепей с последующим омылением, кетонным расщеплением и, если нужно, восстановлением CO-группы до CH_2 по Клемменсену:

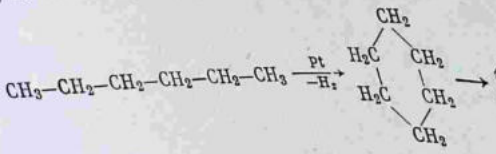


Другой пример применения метода 4 — синтез камфорной кислоты и камфоры (см. раздел «Изопреноиды», ч. II).

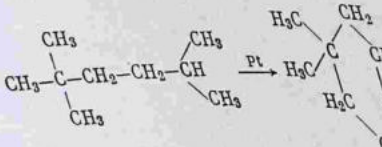
6. При пропускании над платиновым катализатором при 300° С али-фатических углеводородов с длиной цепи не более C_9 происходит их дегид-роциклизация в циклопентановый углеводород (Б. А. Казанский, А. Л. Либерман):



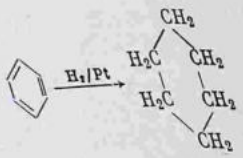
Если в цепи больше пяти углеродных атомов, происходит зам шестичленного цикла, который, однако, при отсутствии четве атома в цикле далее дегидрогенизуется в бензол или его гомолог (занский, А. Ф. Платэ):



Четвертичный атом углерода препятствует ароматиза

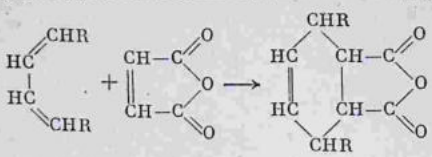


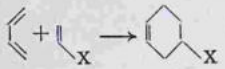
7. Главным методом синтеза циклогексана и водных служит каталитическое гидрирование его производных над никелем, платиной и



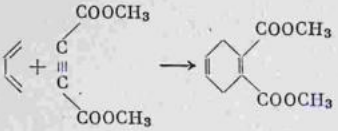
Таким путем нельзя получить циклогексанов, так как эти эл на водород (Сабатье).

8. С 1920 г. очень важным способом синтеза шестичленов с непредельными связями служит диеновый синтез Дильса и Альдера:



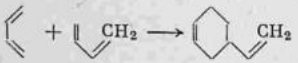


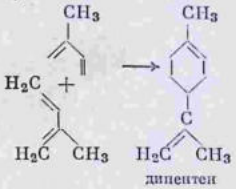
Здесь X может быть почти любым заместителем; особенно легко идет реакция, если X — электроноакцепторный заместитель:



Присоединение по кратной связи в реакции Дильса — Альдера идет всегда в *цис*-положение.

Прообразом реакции диенового синтеза является димеризация бутадиена и изопрена по С. В. Лебедеву (1912 г.):





(Дипентен в оптически активной форме терпен — лимонен, стр. 293).

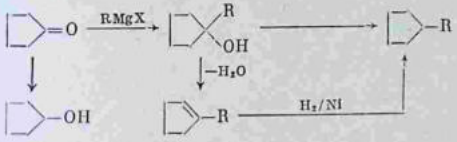
ЦИКЛОПЕНТАН И ЕГО ПРОИЗВОДНЫЕ

В нефти содержатся самые различные углеводороды. Исследования Ф. Ф. Бейльштейна, А. А. Курбатова, В. В. Марковникова и Н. Д. Зелинского показали, что в бакинской нефти содержатся значительные количества углеводородов ряда C_nH_{2n}, обладающих свойствами насыщенных соединений. Этим углеводородам присвоили название *нафтенов*. В. В. Марковникову и В. Н. Оглоблину удалось выделить из нефти циклопентан. Позднее Н. Д. Зелинским было показано, что главная масса нафтенов состоит из гомологов циклопентана и циклогексана. Содержание нафтенов в разных нефтях различно. Россини (США), начиная с 1928 г. исследовал состав некоторых нефтей физико-химическими методами и выделил около 90 индивидуальных углеводородов. Надо сказать, что многие

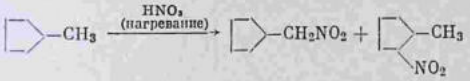
изомеры гомологов циклопентана и циклогексана неразделимы методами обычной перегонки даже с помощью мощных ректификационных колонн, поскольку их температуры кипения очень близки. Спектроскопические методы дают возможность определять состав не слишком пестрых смесей углеводородов (разумеется, этому предшествовал большой труд выделения и изучения спектров соединений заведомо известного строения).

В Советском Союзе разработан комбинированный метод исследования состава бензинов (Б. А. Казанский, Г. С. Ландсберг и сотр.), заключающийся в разделении бензина на узкие фракции путем тщательной ректификации, затем хроматографии и дегидрогенизации над платиной; полученные узкие фракции углеводородов исследуются затем с помощью спектров комбинационного рассеяния. В последнее время для исследования таких смесей приобрел особое значение метод газо-жидкостной хроматографии.

Синтетически производные циклопентана проще всего получать из циклопентанона, который образуется с хорошим выходом при прокаливании кальциевой соли адипиновой кислоты или путем сложноэфирной конденсации ее эфиров (конденсация Дикмана). Можно также превращать циклопентанон в циклопентанол или в гомологи циклопентена (через реакцию Гриньяра), дающие при гидрировании гомологи циклопентана:

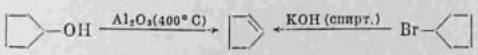


Циклопентан и его гомологи могут быть пронитрированы (по М. И. Коновалову); при нитровании, например, метилциклопентана получаются два продукта:



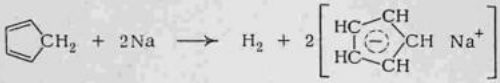
Циклопентановое кольцо размыкается только в очень жестких условиях. Так, циклопентан гидрируется с разрывом цикла до пентана над платиновым катализатором при 250—300° С (Б. А. Казанский и А. Ф. Платэ).

Непредельные соединения с пятичленным циклом могут быть получены обычными способами:



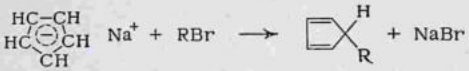
Циклопентадиен. Циклопентен и его гомологи обладают свойствами обычных непредельных углеводородов. Особыми интересными свойствами обладает циклопентадиен, получаемый в промышленности из газов коксования, головного погона сырого бензола, продуктов пиролиза керосина или бензина. Циклопентадиен замечателен тем, что атомы водорода его единственной метиленовой группы чрезвычайно подвижны. Один из этих

атомов может быть замещен на натрий, причем в анионе образующегося натриевого соединения все атомы углерода равноценны и отрицательный заряд равномерно распределен между ними:

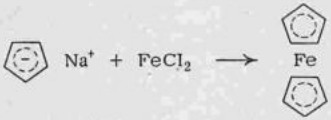


Этот анион — циклопентадиенил представляет собой ароматическую в смысле Хюккеля систему (см. ч. II, раздел «Карбанионы»); он весьма стабилен, не изомеризуется и не вырывает протон из таких растворителей, как эфир или тетрагидрофуран.

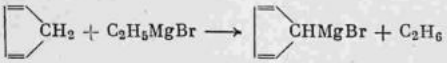
Действием галоидных алкилов на натрийциклопентадиенил могут быть получены гомологи циклопентадиена



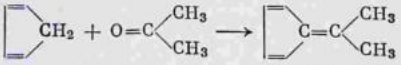
а при действии хлоридов многих металлов — металлоорганические соединения типа *ферроцена* *



Магнийорганическое соединение циклопентадиена получается при обработке циклопентадиена алкилмагнийгалогенидами:



Подвижность водорода в циклопентадиене проявляется и в легко идущей конденсации его с альдегидами и кетонами:



диметилфульвен

Получаемые таким образом *фульвены* — непредельные окрашенные углеводороды с большим дипольным моментом ($\sim$1,5 D).

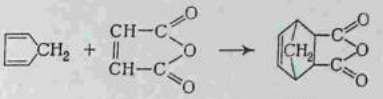
Циклопентадиен быстро димеризуется в *дициклопентадиен*



---

* Подробнее см. ч. II, раздел «Небензоидные ароматические системы».

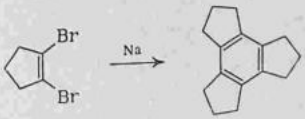
и легко вступает в реакции, характерные для диенов, например в реакцию Дильса — Альдера:



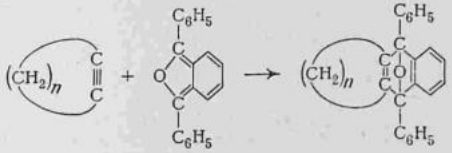
А. Е. Фаворский, изучавший, начиная с 1912 г., возможность введения тройной связи в средние циклы и пользовавшийся для этой цели действием натрия на дибромиды типа



вместо циклоалкина получил в своей работе с М. Ф. Шостаковским тример — производное бензола:



Наряду с тримером получался также полимер — по-видимому, полимер циклопентадиена. Виттигу, однако, удалось уловить промежуточно образующийся циклоалкин, отщепляя бром от дибромидов Фаворского с $n = 3$, 4 и 5 магнием в присутствии весьма активного диена. Таким, в высшей степени активным диеном оказался *дифенилизобензфуран*, который вступал в реакцию с мимолетно существующим циклоалкином (в опытах Фаворского циклоалкин тримеризовался в бензольное производное):



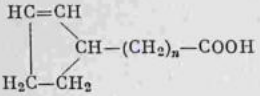
Реакция доказывает промежуточное существование циклопентина, циклогексина и циклогептина. Циклооктин уже более устойчив, хотя еще очень реакционноспособен. Он был получен Бломквистом.

КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ ЦИКЛОПЕНТАНОВОГО РЯДА

Циклопентанкарбоновые кислоты, наряду с кислотами циклогексанового ряда, входят в состав так называемых *нафтеновых кислот*, выделяемых из нефти. В этой смеси находятся, в частности, циклопентанкарбоновая, 1,2,2-триметилциклопентанкарбоновая кислоты и др. Области применения солей нафтеновых кислот самые разнообразные. Их медные

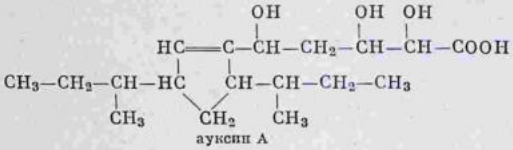
и марганцовые соли используют в лакокрасочной промышленности в качестве сиккативов — инициаторов окисления и полимеризации высыхающих масел (олиф); медная соль является хорошим фунгицидом; некоторые соли нафтеновых кислот применяют как инсектициды и эмульгаторы.

В состав эфирных масел некоторых тропических растений входят содержащие циклопентеновое кольцо кислоты — *гиднокарповая* ($n=10$) и *хаульмугровая* ($n=12$):

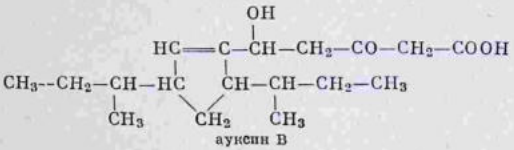


Растительные жиры — гиднокарповое и хаульмугровое масла — применялись как народное средство в терапии проказы.

Пятичленный цикл входит также в структуру важных природных веществ — *ауксинов* (ростовых веществ):



ауксин А



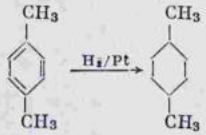
ауксин В

Ауксины сосредоточиваются в растущих частях растений (зеленых побегах) и способствуют их дальнейшему росту (Кёгль).

ЦИКЛОГЕКСАН И ЕГО ПРОИЗВОДНЫЕ

Соединения, содержащие в своей структуре шестичленные алициклы,— одни из наиболее распространенных в органической природе. Соответствующие циклические группировки атомов входят в большинство терпенов, стероидов, алкалоидов. Часто встречаются циклогексановые мостиковые соединения, соединения со сращенными циклами. Эти типы соединений будут рассмотрены специально (см. ч. II, раздел «Изопреноиды»). Циклогексан и его гомологи в значительных количествах содержатся в бензинах, особенно входящих в состав кавказских нефтей.

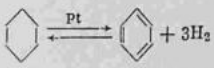
Производные циклогексана получают главным образом гидрированием ароматических соединений над платиной или никелем (Сабатье):



Сам циклогексан получают гидрированием бензола.

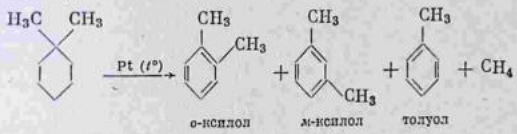
Циклогексан и его гомологи, подобно гомологам циклопентана, вступают в реакции, характерные для парафинов: галоидируются, нитруются и сульфохлорируются по гомолитическому типу. Циклогексановое кольцо весьма устойчиво к окислению и гидрированию. Значительно легче подвергаются окислению кислородсодержащие производные циклогексана — циклогексанон и циклогексанол.

Дегидрогенизация циклогексана. Необратимый катализ. Гидрогенизация производных бензола, как и многие каталитические реакции, является обратимым процессом. В тех же условиях и на тех же катализаторах, но в отсутствие водорода циклогексан может быть дегидрирован до бензола (над платиной или палладием при ~300° С):



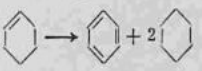
Водород постепенно уходит из сферы реакции, и поэтому превращение протекает практически количественно.

Гомологи циклогексана также могут быть превращены в гомологи бензола без изменения углеродного скелета (Н. Д. Зелинский). Это, разумеется, не может касаться 1,1-диметилциклогексана и других *гем*-замещенных циклогексанов. Их дегидрогенизация происходит в значительно более жестких условиях и сопровождается отщеплением одной из алкильных групп или изомеризацией. Так, из 1,1-диметилциклогексана получается смесь *орто*- и *мета*-ксилолов, толуол и метан (Б. А. Казанский, А. Л. Либерман):



Циклогексен и циклогексадиены гидрируются примерно так же, как обычные непредельные соединения. Легкость же их дегидрирования объясняется тем, что при этом получается энергетически выгодная ароматическая система бензола.

В этой связи интересна способность циклогексена к *диспропорционированию*. В присутствии платинового или палладиевого катализатора циклогексен уже при комнатной температуре диспропорционируется на бензол и циклогексан в результате экзотермической реакции:



Эта реакция была названа Н. Д. Зелинским *необратимым катализом*, поскольку обратная реакция неосуществима — из смеси бензола с циклогексаном не может быть получен ни циклогексен, ни циклогексадиен. Очевидно, реакция заключается в дегидрировании циклогексена, причем выделяющийся водород гидрирует не успевший вступить в реакцию циклогексен.

Дегидрирование гомологов циклогексана, т. е. сведение их к гомологам бензола, используется для установления их структуры.

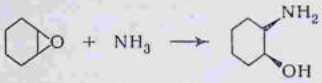
НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ РЯДА ЦИКЛОГЕКСАНА

Циклогексен получают каталитической дегидратацией циклогексанола, пропуская его пары над окисью алюминия при 350—400° С. Водоотнимающими средствами при дегидратации могут служить также серная или фосфорная кислота.

Циклогексен обладает всеми обычными свойствами непредельных соединений: присоединяет галоиды, обесцвечивает раствор перманганата калия, при действии надкислот образует *окись циклогексена*:



Интересно, что окись циклогексена реагирует с нуклеофильными агентами, например с аминами



с *транс*-раскрытием эпоксидного цикла, т. е. с вальденовским обращением у атакуемого углерода. При этом оба заместителя оказываются первоначально в аксиальных положениях (аксиальное раскрытие цикла). Это правило имеет значение для определения взаиморасположения заместителей в жесткопостроенных системах циклогексанового типа, например в стероидах.

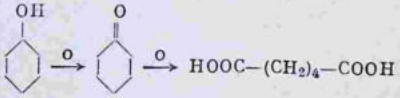
Циклогексадиен — типичный диен с сопряженной системой связей — вступает в реакции диенового синтеза и др.

О гидро- и дегидрогенизации циклогексана и циклогексена говорилось выше.

СПИРТЫ ЦИКЛОГЕКСАНОВОГО РЯДА

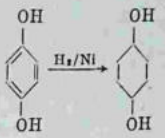
Циклогексанол получают каталитическим гидрированием фенола. Его можно получить также восстановлением циклогексанона и другими общими методами.

При окислении циклогексанола образуется циклогексанон, который может быть окислен дальше до адипиновой кислоты:



Циклогексанол является полупродуктом в производстве капролактама и адипиновой кислоты (следовательно, капрона и найлона).

Циклогександиолы получаются гидрированием соответствующих ароматических оксисоединений — фенолов. Например, диол хинит получают гидрированием гидрохинона:

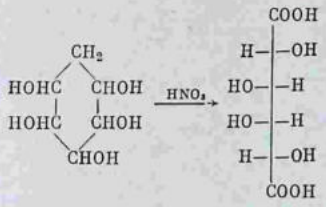


хинит

Известны *цис-* и *транс*-изомеры хинита.

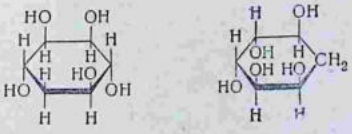
Кверцит, молекула которого содержит пять гидроксилов, называется также *желудевым сахаром*, так как содержится в желудях и обладает сладким вкусом. Сладкий вкус характерен для большинства спиртов с несколькими оксигруппами.

При окислении кверцита азотной кислотой получается слизевая кислота, конфигурация которой известна:



слизевая кислота

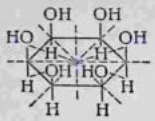
Следовательно, кверциту, который оптически деятелен, следует приписать одну из следующих двух формул, в которых конфигурация четырех асимметрических центров совпадает с конфигурацией четырех центров в слизевой кислоте:

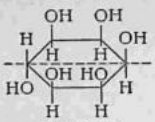


Было показано, что кверциту соответствует именно левая из приведенных формул.

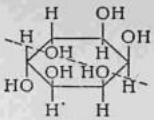
Инозитами называются стереоизомеры циклогексангексаола (восемь геометрических изомеров, из которых один может быть разделен на оптические антиподы).

Во всех стереоизомерах, кроме *D-* и *L*-инозитов, имеется хотя бы одна плоскость симметрии. Молекулы *D-* и *L*-инозитов построены асимметрично (см. схему на стр. 554).

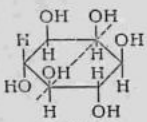




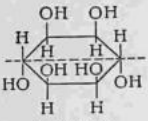
эпиинозит



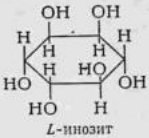
аллоинозит



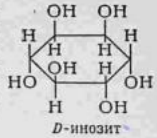
мезоинозит



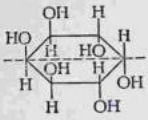
муконинозит

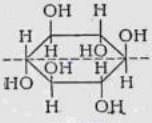


L-инозит



D-инозит



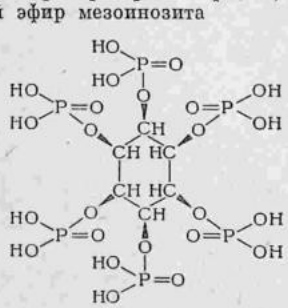


сциллит
(сциллоинозит)

(пунктиром обозначены плоскости симметрии.)

Мезоинозит широко распространен в растительном и животном мире. Он содержится в свободном виде или в виде производных в мышцах и разных органах животных, в семенах растений и др. Мезоинозит — фактор роста некоторых микроорганизмов (дрожжей) и носит название биос-1 (Кёгль). В некоторых растениях содержатся также *D*- и *L*-инозиты (их монометиловые эфиры).

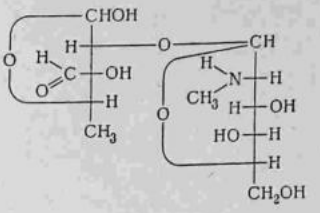
В растениях широко распространен фитин, который представляет собой фосфорнокислый эфир мезоинозита



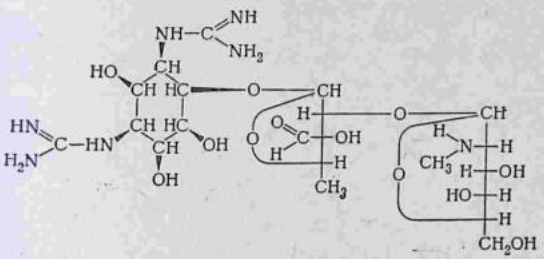
и встречается в виде магниевой, кальциевой или калиевой солей. Фитин применяется в медицине.

В 1944 г. из грибков *Streptomyces griseus* Ваксман выделил получивший огромное значение антибиотик *стрептомицин*. Он широко применяется для борьбы с туберкулезом, а также с болезнями, вызываемыми стрептококками и стафилококками. Гидролиз в кислой среде приводит к расщеплению его молекулы $C_{21}H_{39}N_7O_{12}$ на две части:

$C_8H_{18}N_6O_4$, в основе которой лежит циклогексановое кольцо, и дисахарид *стрептобиозамин* $C_{13}H_{23}NO_9$, гидролизующийся далее на два моносахарида (у одного из них α-гидроксил замещен на метиламиногруппу). Обычное установление структуры и конфигурации углеводов приводит к следующей формуле стрептобиозамина:



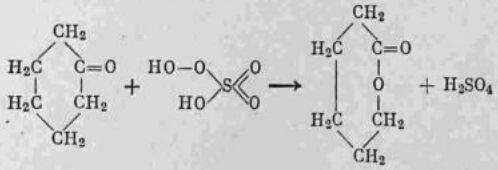
Циклогексановая половина молекулы содержит четыре вторичноспиртовых гидроксила и два остатка гуанидина. Один из гидроксилов связан с стрептобиозамином гликозидной связью, так что вся структура стрептомицина такова (Фолкерс):



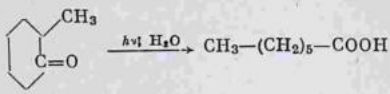
КЕТОНЫ ЦИКЛОГЕКСАНОВОГО РЯДА

Циклогексанон получается при окислении циклогексанола или каталитическим окислением самого циклогексана. Он является важным растворителем и полупродуктом в одном из синтезов капролактама. Более старый способ получения циклогексанона — пиролиз кальциевой соли пимелиновой кислоты (Пириа), почему этот кетон и называли *пимелинкетоном*. Химические свойства его подобны свойствам алифатических кетонов.

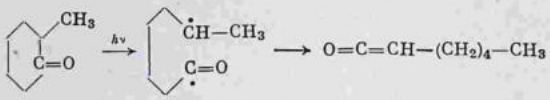
При окислении HNO_3, $KMnO_4$ или $H_2Cr_2O_7$ циклогексанон образует с хорошим выходом адипиновую кислоту (обычный путь ее получения). Окисление кислотой Каро приводит к капролактону (Байер и Виллигер):



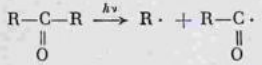
Под действием света циклические кетоны размыкаются и в присутствии воды дают одноосновные жирные кислоты (Чиамичиан): циклогексанон дает капроновую кислоту $CH_3—(CH_2)_4—COOH$, метилциклогексанон — энантовую кислоту:



В аналогичных реакциях, протекающих в отсутствие воды, инфракрасной спектроскопией обнаружено образование кетена, откуда можно заключить, что механизм этой реакции включает стадии, изображенные на схеме:

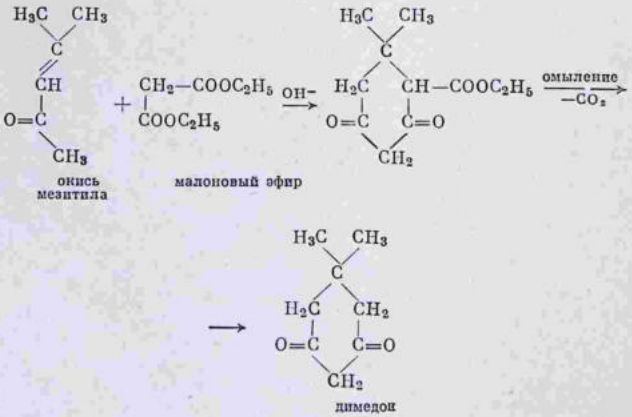


Напомним, что фотолиз жирных кетонов протекает следующим образом:

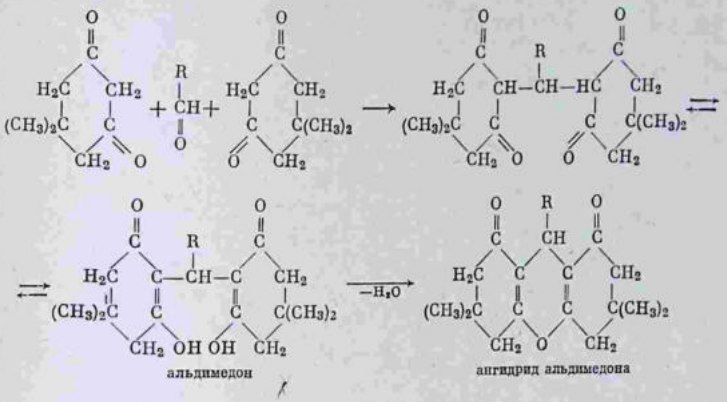


Циклогексанон содержит в равновесии при 25° С на два порядка больше енольной таутомерной формы, чем ацетон, а именно 0,02%.

1,1-Диметилциклогександион-3,5 (*димедон*), используемый как реагент для открытия и идентификации альдегидов, получается конденсацией малонового эфира и окиси мезитила по реакции Михаэля:



С альдегидами димедон конденсируется с образованием кристаллических высокоплавких продуктов — *альдимедона* или, в более жестких условиях, ангидрида альдимедона:

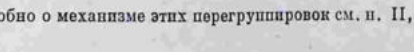


Эти соединения имеют большой молекулярный вес, высокие температуры плавления и хорошо кристаллизуются, поэтому они очень удобны для идентификации альдегидов.

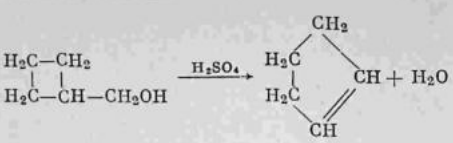
ПРЕВРАЩЕНИЕ ЦИКЛОВ ДРУГ В ДРУГА

Циклические галоидпроизводные, спирты, амины, оксосоединения могут изомеризоваться с расширением цикла или сжатием его. Многие реакции циклических соединений происходят с изменением размера цикла. Трех- и четырехчленные циклы наиболее склонны к расширению. Расширение цикла происходит таким образом, что один из атомов боковой цепи вступает в цикл; сужение цикла сопровождается переходом одного из углеродных атомов цикла в боковую цепь. Перегруппировки этого рода * особенно подробно были изучены Н. Я. Демьяновым и Н. М. Кижнером.

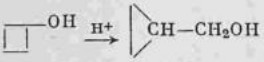
1. Дегидратация спиртов алициклического ряда часто сопровождается перегруппировкой. Если гидроксильная группа находится в боковой цепи у α-углеродного атома, то происходит расширение цикла, особенно легко в случае спиртов циклопропанового и циклобутанового рядов. Катализаторами служат сильные водородные или льюисовы кислоты (хлористый цинк, хлористый алюминий):



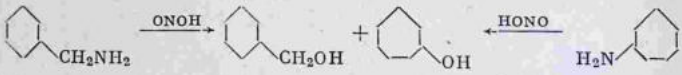
* Более подробно о механизме этих перегруппировок см. н. II, раздел «Перегруппировки».



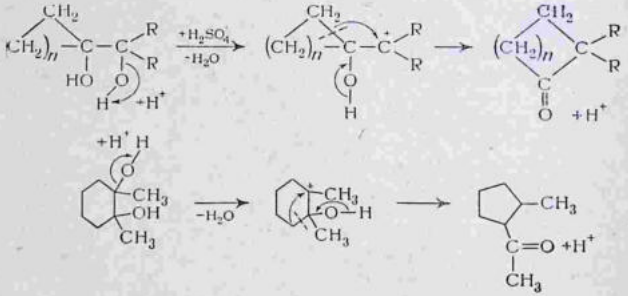
Дегидратация циклогексанола и циклопентанола в некоторых случаях сопровождается сжатием цикла. Циклобутанол под действием кислот может частично превращаться в циклопропилкарбинол:



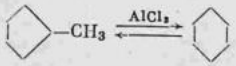
2. Дезаминирование алициклических аминов азотистой кислотой также приводит к алициклическим спиртам с циклами большего или меньшего размера. Так, аминометилциклогексан дает в этих условиях смесь циклогептилового спирта и циклогексилкарбинола и продукты дегидратации. Те же продукты получаются при действии азотистой кислоты на циклогептиламин (Н. Я. Демьянов):



3. При пинаколиновой перегруппировке цикланов может происходить как сужение, так и расширение цикла. Механизм этой перегруппировки тот же, что и в алифатическом ряду: происходит протонирование и отрыв в виде воды одного из гидроксилов, а к положительно заряжающемуся при этом атому углерода мигрирует один из соседних радикалов вместе с парой электронов связи. В случае циклических соединений таким радикалом является одно из звеньев цикла:

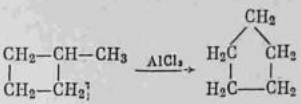


4. При нагревании с хлористым алюминием наступает равновесная изомеризация между углеводородами циклопентанового и циклогексанового рядов (Н. Д. Зелинский, О. Ашан, К. Неницеску). Например:



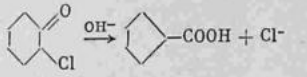
В смеси находятся одновременно метилциклопентан и циклогексан, причем при температурах 70—80° С равновесие устанавливается при относительной концентрации циклогексана и метилциклопентана 3 : 1. Отсюда следует, что по термодинамической устойчивости циклопентановый и циклогексановый циклы довольно близки.

Под влиянием того же катализатора гомологи циклобутана необратимо превращаются в гомологи циклопентана (М. Б. Турова-Поляк). Например:



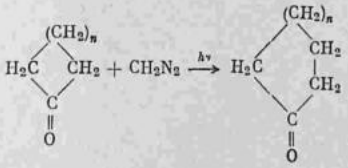
Циклогептан изомеризуется в этих условиях с сужением цикла.

5. Сжатие циклов перегруппировкой Фаворского. Циклические α-хлоркетоны при действии щелочи претерпевают перегруппировку А. Е. Фаворского, гладко превращаясь в циклоалканкарбоновые кислоты с меньшим на одно звено циклом:

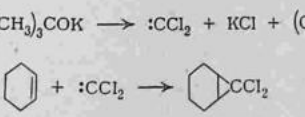


О механизме перегруппировки см.ч. II, раздел «Перегруппировки». Об использовании этой реакции при построении тетрациклического алицикла кубана см. стр. 586.

6. Расширение циклов при помощи карбенов. При фотохимическом разложении диазометана в присутствии циклических кетонов происходит внедрение образующегося карбена $:CH_2$ (стр. 572 и кн. 2, «Карбены») между карбонильным атомом углерода и соседним атомом цикла:

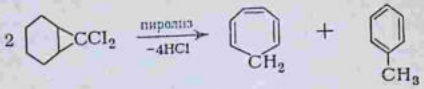


Дихлоркарбен гладко присоединяется к двойной связи циклогексена:



дихлорноркаран

Полученный дихлорноркаран может быть пиролитически изомеризован в производные циклогептана:

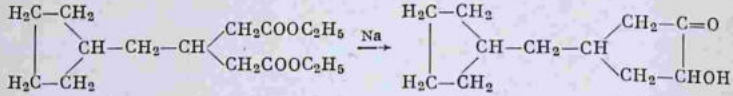


АЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ С ДВУМЯ ИЛИ НЕСКОЛЬКИМИ ЦИКЛАМИ

ДВУХЯДЕРНЫЕ АЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ С ИЗОЛИРОВАННЫМИ ЦИКЛАМИ

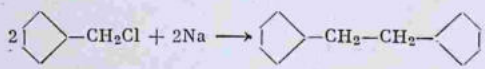
Здесь мы рассмотрим соединения двух классов, близких по свойствам и методам получения: алициклы, кольца в которых разделены цепью атомов, и алициклы с кольцами, соединенными только простой связью.

Эти соединения могут быть получены теми же способами, что приведены для моноциклических соединений. Проще исходить из соединений, у которых один цикл уже имеется в молекуле, пользуясь, например, методом ацилоиновой конденсации (стр. 571):

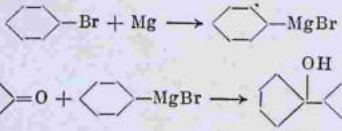


Их можно также получать конденсацией двух молекул, в каждой из которых имеется циклическая группировка, следующими путями.

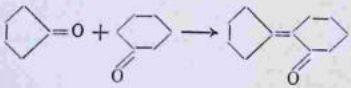
1. Реакцией Вюрца:



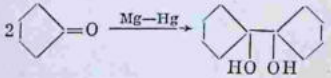
2. При помощи магнийорганических соединений:



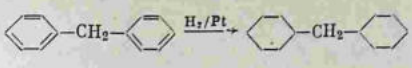
3. Конденсацией циклических альдегидов, кетонов и др.:



4. Восстановлением кетонов (получение циклических пинаконов):



5. Гидрированием соответствующих ароматических соединений

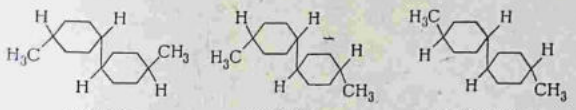


и многими другими методами.

Свойства бициклических соединений с изолированными циклами практически не отличаются от свойств моноциклических соединений.

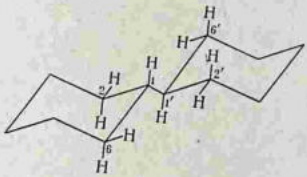
Важными природными веществами этого класса (с двумя изолированными циклическими группировками в молекуле) являются многие каротиноиды и некоторые витамины группы А (см. ч. II, раздел «Изопреноиды»).

Бициклические соединения, в которых циклы связаны между собой простой углерод-углеродной связью, проявляют новый вид стереоизомерии. Например, 4,4′-диметилдициклогексил существует в виде трех стереоизомеров (ниже для простоты кольца циклогексана изображены плоскими):



цис-цис- *цис-транс-* *транс-транс-*

Такая стереоизомерия объясняется невозможностью (при обычных температурах) поворота колец относительно друг друга. При таком повороте должно наступить положение, когда метиленовые группы двух циклов в положениях 2,2′ и 6,6′ окажутся на слишком малых расстояниях и дальнейший поворот станет невозможным:



Еще больше стереоизомеров у 2,2′- или 3,3′-дизамещенных дициклогексилов. Из шести геометрических стереоизомеров 2,2′-диметилдициклогексила четыре существуют в виде оптически деятельных форм. Таким образом, общее число стереоизомеров в этом случае равно десяти.

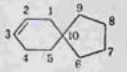
СПИРАНЫ

Спиранами называются бициклические соединения, циклы которых имеют один общий атом углерода. Название спиранов начинается приставкой «спиро», после которой в квадратных скобках указывается число углеродных атомов (кроме общего, спиранового) в каждом цикле, далее, если в цикле нет заместителей, следует название соответствующего

углеводорода — нонан, декан и т. п., в зависимости от общего числа углеродных атомов в бициклической системе спирана. Например:

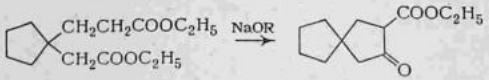


спиро[2,5]октан

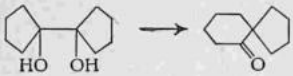


спиро[4,5]децен-2

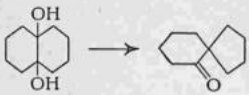
Спирановые соединения могут быть получены обычными методами циклизации, например:



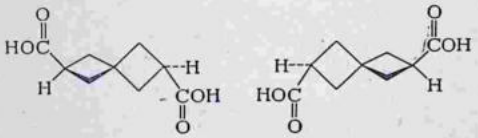
Сужение или расширение циклов некоторых двухядерных алициклических соединений также может приводить к спиранам. Это происходит, например, при пинаколиновой перегруппировке дициклопентилдиола-1,1′ (Н. Д. Зелинский, Н. И. Шуйкин):



Другой пример пинаколиновой перегруппировки, сопровождающейся сужением цикла:



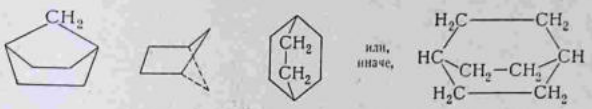
Для соединений спиранового ряда характерен особый вид стереоизомерии. Например, спиро[3,3]гептандикарбоновая-2,5-кислота, несмотря на отсутствие асимметрических атомов углерода, существует в виде двух оптических антиподов. Это связано с асимметрией молекулы в целом. Циклы молекулы спиро[3,3]гептана расположены во взаимно перпендикулярных плоскостях. В связи с этим молекула рассматриваемой кислоты не может быть совмещена со своим зеркальным изображением:



Спирановые соединения, как правило, менее устойчивы, чем обычные алициклические соединения. Их циклы (малые) легче размыкаются под действием сильных кислот, хлора, брома и др.

АЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ С КОНДЕНСИРОВАННЫМИ ЯДРАМИ

Прежде всего нужно отметить, что в случае конденсированных полициклов может возникнуть путаница со счетом циклов. Например, изображенные ниже алициклы



C_7H_{12} C_6H_{10} C_8H_{14}

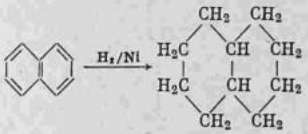
могут быть ошибочно приняты за трициклы. Следует помнить, что предельные (т. е. лишенные π-связей) моноалициклические углеводороды имеют общую формулу ряда C_nH_{2n}, бициклические C_nH_{2n-2}, трициклические C_nH_{2n-4} и т. д.

Все написанные выше углеводороды — бициклы.

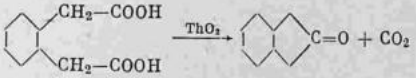
Методы синтеза

Для получения конденсированных алициклов пригодны следующие способы.

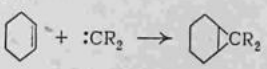
1. Каталитическое гидрирование конденсированных ароматических систем, таких, как нафталин — для бициклов, антрацен или фенантрен — для трициклов (см. кн. 2):



2. Циклизация одним из способов, приведенных на стр. 543, но исходя из соединений, уже содержащих один цикл. Например:

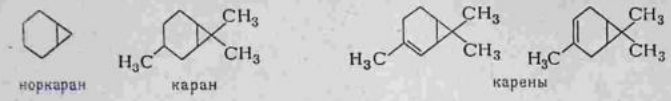


3. Присоединение карбенов (см. стр. 84, 235 и ч. II, раздел «Карбены») к непредельным моноциклам

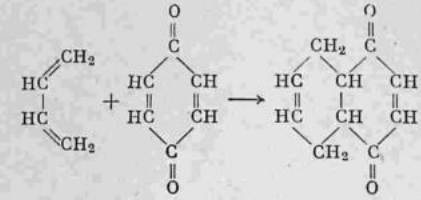


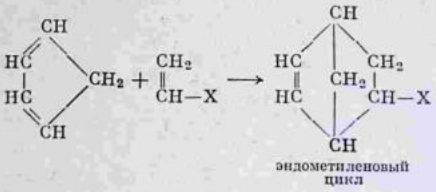
Если в данном примере R = H, получается бицикло[1,4,0]гептан, называемый *норкараном*. Сам каран $C_{10}H_{18}$, имеющий ту же бициклическую систему, —

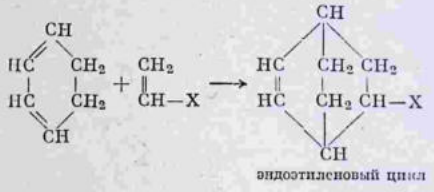
родоначальный углеводород каренов $C_{10}H_{16}$, открытых в скипидаре русской сосны (Б. А. Арбузов):

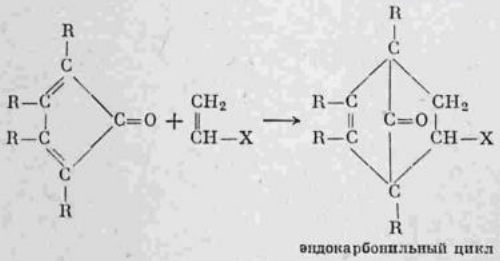


4. Диеновый синтез в разных вариантах:







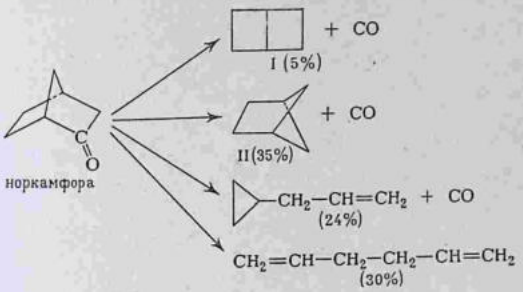


Гидрогенизацией приведенного эндометиленового соединения получается *норкамфан* (если X — галоид, он при гидрогенизации замещается на H). Это — бицикло[2,2,1]гептан, имеющий скелет камфоры, борнеола и других терпеноидов (см. ч. II, раздел «Изопреноиды»). Дегидрогениза-

ция эндоэтиленовых соединений происходит с отщеплением этилена и приводит к производным бензола.

5. Выделение из природных продуктов (см. ч. II, раздел «Изопреноиды»).

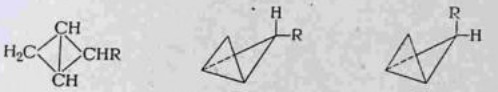
6. Можно, наконец, использовать фотосенсибилизированное (парами ртути) разложение бициклических кетонов. Так, норкамфора в этих условиях в числе других продуктов разложения образует бицикло[2,2,0]гексан (I) и бицикло[2,1,1]гексан (II) (Срнивазан):



Бицикло[3,2,0]гептанон-3 в этих условиях образует тот же бицикло[2,2,0]гексан (I), однако выход и здесь не превышает 5%. Вещество это кипит при 90° С (Кромер, Срнивазан).

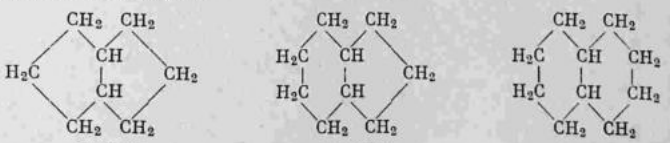
СТЕРЕОХИМИЯ

Стереохимия конденсированных алициклов весьма сложна. Это связано с пространственным расположением скелета, его относительной жесткостью и малой симметрией молекул. Уже монозамещенные бицикло[1,1,0]бутаны представлены двумя геометрическими изомерами *:



экзо-R-бициклобутан *эндо*-R-бициклобутан

Конденсированные системы с бо́льшим числом атомов в циклах сами по себе, даже без заместителей, могут существовать в виде двух изомеров. Так, пенталан, гидриндан и декалин — каждый представлен парой геометрических изомеров.



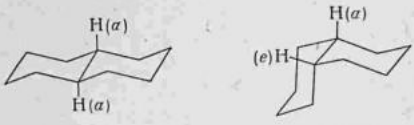
пенталан
бицикло[3,3,0]октан

гидриндан
бицикло[3,4,0]нонан

декалин
бицикло[4,4,0]декан

* Приставка *эндо* обозначает внутрь, *экзо* — вовне.

Рассмотрим подробнее изомерию декалина, предсказанную в 1918 г. Мором и доказанную в 1925 г. В. Хюккелем, который разделил дробной перегонкой смесь декалинов, получающуюся при гидрировании нафталина, и выделил *транс*-декалин (т. кип. 185° С) и *цис*-декалин (т. кип. 194° С). Можно представить себе две модели, в которых кресловидные конформации циклогексана сконденсированы друг с другом. В модели *А* ангулярные атомы водорода (при узловых атомах молекулы) расположены по разные стороны циклической системы (*транс*-декалин); в *цис*-декалине (модель *Б*) они лежат по одну сторону:



транс-декалин — *цис*-декалин

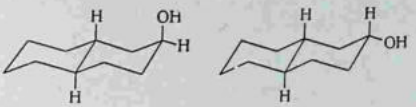
А *Б*

Эти модели не могут быть переведены друг в друга поворотом около простых углерод-углеродных связей и являются изомерами, а не разными конформациями одного соединения. Как *цис*-, так и *транс*-декалин могут принимать несколько конформаций; здесь изображены наиболее выгодные конформации каждого изомера, а именно кресло — кресло (Хассель, 1946 г.).

Если рассматривать одно из колец декалина как дважды замещенный циклогексан (заместители — углеродные атомы другого кольца), то в *транс*-декалине эти заместители оба экваториальные, тогда как ангулярные атомы водорода — аксиальные. В *цис*-декалине сочленение колец экваториально-аксиальное, и один из ангулярных водородов аксиален, а другой экваториален. Как уже говорилось, в циклогексане более выгодно диэкваториальное расположение заместителей. С этой точки зрения *транс*-декалин должен обладать меньшим запасом энергии. К такому же выводу можно прийти, если оценить энергию двух изомеров по теплотам сгорания, как это было сделано для циклогексана (стр. 527).

Разный характер связей в декалинах обусловливает и некоторые другие их различия. Диэкваториальное сочленение колец в *транс*-декалине придает относительную жесткость его молекуле. Действительно, хотя каждое кольцо *транс*-декалина может принять конформацию ванны, полная конверсия молекулы в новую креслообразную конформацию невозможна, поскольку экваториальные связи у третичных атомов углерода не могут стать аксиальными. Это и понятно: нельзя построить цикл с участием двух соседних аксиальных связей, направленных в противоположные стороны под углом 180°. Ангулярные водороды *транс*-декалина могут быть только аксиальными. Если β- (или 2-) заместитель в *транс*-декалине находится в *цис*-положении к ближайшему из этих водородов, то он может быть тоже только аксиальным, если в *транс*-положении — только экваториальным. Например, *транс*-декалол-2 представлен двумя

геометрическими изомерами; в одном из них гидроксил аксиален (*а*), в другом — экваториален (*е*):



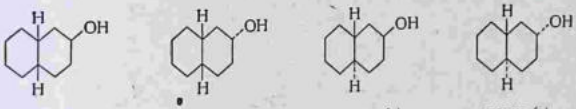
транс-(а)-декалол-2 *транс-(е)*-декалол-2

Таким образом, в *транс*-декалинах речь идет уже не об экваториальной или аксиальной конформациях, но об *экваториально-аксиальной изомерии*.

Система *цис*-декалина, построенная за счет экваториальной и аксиальной связей, более гибка, и переходы между аксиальной и экваториальной конформациями замещенного *цис*-декалина возможны. Однако число изомеров остается тем же самым, поскольку заместитель может находиться либо по ту же сторону кольца, что и ангулярные водороды (*цис-цис*-изомер), либо с противоположной стороны (*цис-транс*-изомер).

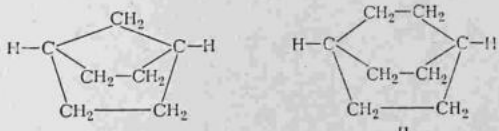
Для изображения конденсированных систем приняты компактные формулы, в которых связи ангулярных водородов и заместителей, расположенных под кольцом, обозначаются пунктиром, а над кольцом — черточкой.

Например, для четырех возможных изомеров β-декалола:



цис-цис- *цис-транс*- *транс-(а)*- *транс-(е)*-

Уже на примере декалинов видна значительно бóльшая жесткость (закрепленность конформации) бициклов сравнительно с моноциклами. Эта жесткость становится еще гораздо большей в системах с мостиками из одного и двух звеньев, например в бицикло[1,2,2]гептане I (норкамфане) и в бицикло[2,2,2]октане II:

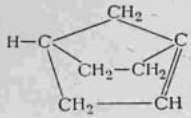


I II

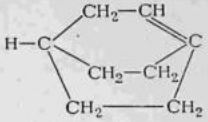
Эта закрепленность отражается на стереохимии таких жестких циклов в следующем:

1. Конформация в большей или меньшей степени закреплена.

2. В явлениях, связанных с геометрической изомерией, действует эмпирическое правило Бредта: «двойная связь неосуществима у головы моста». Другими словами, систем типа III и IV не существует:

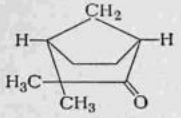


III



IV

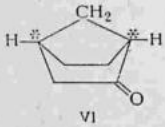
Это правило легко понять с точки зрения геометрии олефиновой группировки атомов, которой присуще плоское расположение всех атомов и углы 120°. Очевидно, что искажения геометрии второго валентного состояния углерода в системах с π-связью у «головы моста» невозможны энергетически. В частности, поэтому кетоны, подобные камфенилону V



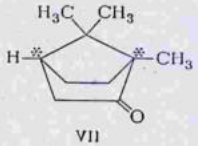
V

совершенно не способны к енолизации, которая привела бы к образованию двойной связи у головы моста.

3. В оптической изомерии. Кетоны и другие подобные соединения, как норкамфора VI и камфора VII



VI



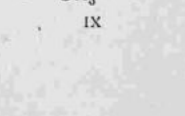
VII

имеющие по два асимметрических атома в молекуле, тем не менее существуют только в двух энантиомерных формах каждая и не образуют диастереомеров. Происходит это по той очевидной причине, что мост может быть замкнут только в *цис*-положение на оба асимметрических углерода, стоящих в голове моста, между тем как перемена на антиподную конфигурацию одного из двух углеродов требовала бы замыкания моста в *транс*-положение, что геометрически невозможно.

4. В динамической стереохимии. Поскольку реакции S_N2 идут с вальденовским обращением, замещения этого типа невозможны у головы моста. Например, в бромноркамфоре VIII или бромкамфенилоне IX



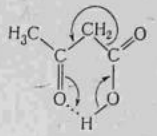
VIII



IX

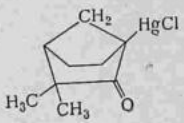
бром неподвижен, т. е. не поддается нуклеофильному замещению, хотя нормально бром в α-положении кетонов весьма подвижен. Это не касается радикальных реакций — водород у головы моста VI может быть замещен на бром действием бромсукцинимида. Радикальные реакции идут без вальденовского обращения.

Если на месте брома в бромкамфенилоне IX находится карбоксил, то такая камфенилоновая кислота, несмотря на то что она является β-кетонокислотой, не теряет карбоксила даже при перегонке при 312° С. Это также объяснимо с точки зрения правила Бредта, так как декарбоксилирование β-кетонокислот идет через циклическое переходное состояние с образованием енола кетона



что в данном случае невозможно.

Однако есть еще один факт, подтверждающий прочность связи атома с углеродом у головы моста, что, по-видимому, не может быть объяснено с точки зрения правила Бредта, — устойчивость ртутного производного камфенилона (А. Н. Несмеянов, И. И. Крицкая)



совершенно беспрецедентная для α-ртутных производных кетонов (см. ч. II, раздел «Элементоорганические соединения»).

α-Ртутные производные оксосоединений не способны к таутомерии и не образуют ртутных енолятов. По мнению авторов, это явление вызвано отсутствием σ—π-сопряжения соседних связей С—Н и С=О вследствие пространственной невозможности перекрывания орбиталей соответствующих σ- и π-связей (направления их осей взаимно перпендикулярны). С явлениями этого рода в случае π—π-сопряжения и p—π-сопряжения мы встретимся при изучении соединений ароматического ряда (см. кн. 2); укажем также на неподвижность водорода в триптицене и брома в бромтриптицене (см. кн. 2).

СРЕДНИЕ ЦИКЛЫ И МАКРОЦИКЛЫ

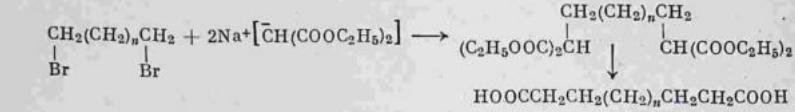
Средними циклами обычно называют циклы, включающие 7—12 (реже 7—14) атомов углерода. Макроциклы содержат более 14 звеньев.

Методы синтеза

Для получения больших и средних циклов можно применять те же общие методы, что и для синтеза пяти- и шестичленных циклов, а именно: пиролиз двухосновных кислот над ThO_2, конденсацию нитрилов и особенно

ацилоиновую конденсацию. Многие макроциклические соединения впервые были синтезированы Ружичкой прокаливанием ториевых солей двухосновных кислот в вакууме. Ему удалось получить этим способом почти все кетоны от 5- до 20-членного, а также 34-членный и некоторые другие.

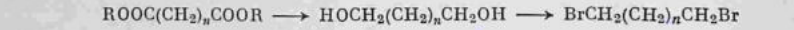
Для синтеза требуемых двухосновных кислот с нормальной цепью Ружичка применял два способа:



$$\mathrm{HOOCCH_2CH_2(CH_2)_nCH_2CH_2COOH}$$



Эфиры полученных двухосновных кислот восстанавливали натрием в спирте до гликолей, которые затем переводили в бромиды, а последние использовали для дальнейшего удлинения цепи:



Соединения со средними циклами могут быть получены также в результате сложноэфирной конденсации (Дикман) и конденсации нитрилов двухосновных кислот (Торп) (стр. 543). Всеми этими методами с хорошими выходами получались пяти-, шести- и семичленные циклы, но наблюдалось резкое падение выходов (иногда до 0%) в случае средних циклов, особенно 9- и 10-членных. С удлинением цепи до 13 углеродных атомов и выше выход макроциклов несколько возрастал, но ненамного.

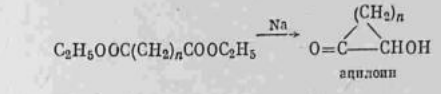


Рис. 58. Выходы производных циклоанов при разных способах циклизации:

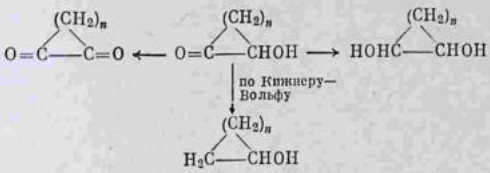
1 — ацилоиновая конденсация (Прелог); *2* — способ Торпа — Циглера (конденсация нитрилов двухосновных кислот в условиях сверхразбавления); *3* — сухая перегонка редкоземельных солей двухосновных кислот (Ружичка).

Низкий выход макроциклов объясняется меньшей вероятностью встречи концевых групп (энтропийный фактор). С увеличением длины цепи вероятность встречи концов двух разных молекул становится больше вероятности столкновения концов одной молекулы. Для уменьшения возможности таких побочных реакций Циглер предложил *метод сверхразбавления*. Конденсация, вообще говоря, может итти внутримолекулярно — с образованием циклических продуктов и межмолекулярно — с образованием димеров и полимеров. Скорость циклизации пропорциональна концентрации вещества в первой степени, тогда как скорость линейной конденсации пропорциональна квадрату концентрации, поскольку реакция бимолекулярна. Поэтому разбавление уменьшает возможность межмолекулярной конденсации. Метод сверхразбавления за-

ключается в том, что, во-первых, используются большие количества растворителя и, во-вторых, реагирующее вещество вводят по каплям в раствор, содержащий конденсирующий агент. Метод сверхразбавления давал хорошие результаты при получении макроциклов, однако средние циклы, особенно 9—11-членные, получались с выходами 0,2—2%. *Ацилоиновый метод* (Штолль, Прелог), при котором конденсация происходит на поверхности натрия, позволил резко увеличить выход средних циклов. При медленном введении сложного эфира дикарбоновой кислоты в кипящий растворитель (ксилол, толуол), содержащий расплавленный натрий, происходит *ацилоиновая конденсация* (циклизация):



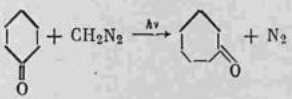
Образующийся оксикетон (ацилоин) может быть затем подвергнут дальнейшим превращениям: переведен в дикетон, гликоль, углеводород и т. д.



На рис. 58 приведены выходы алициклов при различных способах их получения.

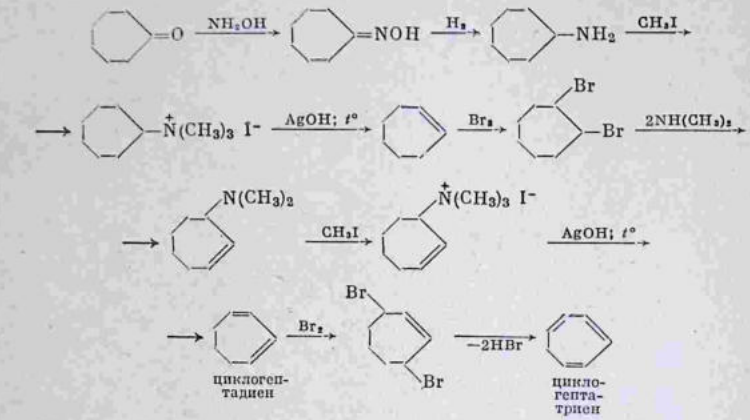
ПРОИЗВОДНЫЕ ЦИКЛОГЕПТАНА

Соединения циклогептанового ряда синтезируют одним из общих методов циклизации или расширением шестичленных циклов до семичленных. Например, *суберон* (циклогептанон) можно получить либо из производных пробковой кислоты (стр. 577), либо действием диазометана на циклогексанон при освещении:

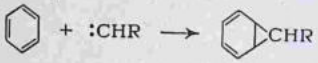


Циклогептанон может быть использован для получения других производных соединений циклогептанового ряда (см. выше для циклопентанона).

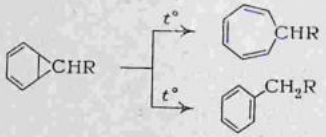
Чрезвычайно интересны производные максимально ненасыщенного углеводорода — *циклогептатриена*. Впервые их синтез был осуществлен Вильштеттером, исходя из циклогептанона, по следующей схеме:



Производные циклогептатриена могут быть получены также действием жирных диазосоединений на бензол. Образующийся первоначально при распаде диазосоединения карбен присоединяется к бензолу, и осуществляется переход к производным норкарана:



Образующееся бициклическое соединение при пиролизе изомеризуется:

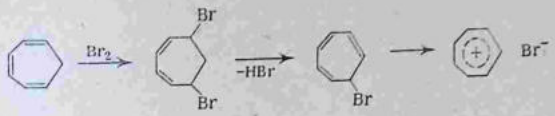


Строение продукта взаимодействия бензола с диазоуксусным эфиром доказывается тем, что при окислении он дает циклопропан-1,2,3-трикарбоновую кислоту, а при восстановлении — циклогептанкарбоновую кислоту:

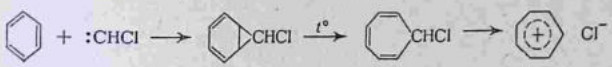


Сам циклогептатриен представляет собой реакционноспособное непредельное легко полимеризующееся вещество, растворимое в органических растворителях и нерастворимое в воде. Получаемый из него бромистый

тропилий — это соль, где катионом является ароматический ион — *тропилий-ион* (подробнее см. ч. II, раздел «Карбкатионы»):



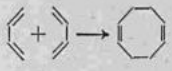
Бромистый тропилий солеобразен, хорошо растворяется в воде, при добавлении нитрата серебра ион брома полностью и сразу осаждается в виде AgBr. По способу Д. Н. Курсанова и М. Е. Вольпина соли тропилия можно получить в результате присоединения к бензолу хлоркарбена, генерируемого из хлористого метилена:



ПРОИЗВОДНЫЕ ЦИКЛООКТАНА

Производные циклооктана могут быть получены способами, описанными на стр. 570, циклооктаполиены — конденсацией ацетилена по Реппе и бутадиена по Циглеру.

Бутадиен над катализаторами Циглера $[Al(C_2H_5)_3 + TiCl_3]$ димеризуется в *циклооктадиен*:

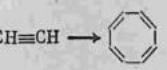


Этот диен образует с «нульвалентным» никелем π-комплекс

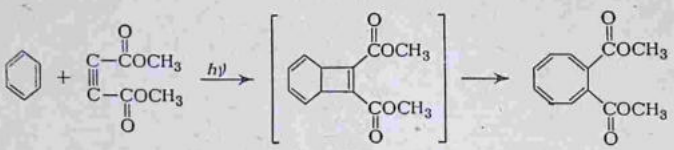


при нагревании разлагающийся на металл и исходный непредельный углеводород (Вильке).

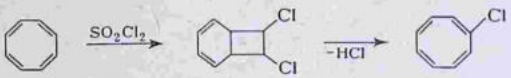
Наиболее интересен *циклооктатетраен* — восьмичленный цикл с четырьмя сопряженными двойными связями. Молекула циклооктатетраена имеет неплоскостное расположение атомов и не является ароматической. Впервые циклооктатетраен был получен Вильштеттером путем многостадийного синтеза, аналогичного вышеприведенному синтезу циклогептатриена, исходя из алкалоида псевдопельтьерина (см. ч. II, «Алкалоиды»). В настоящее время циклооктатетраен получают по способу Реппе — конденсацией ацетилена при нагревании под давлением в присутствии цианида никеля (в виде аммиачного комплекса):



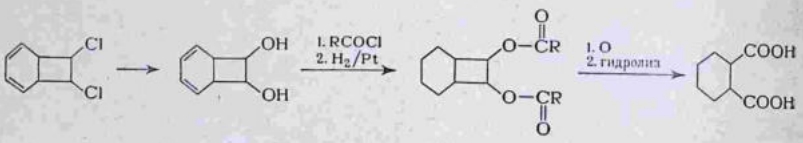
Бензол при освещении присоединяет некоторые производные ацетилена, образуя производные циклооктатетраена:



Циклооктатетраен легко гидрируется над Pt или Ni до циклооктана. В других условиях он может быть восстановлен как до циклооктена, так и до циклооктатриена. Многим реакциям циклооктатетраена сопутствует изомеризация скелета. Так, при хлорировании хлористым сульфурилом образуется дихлорпроизводное бицикло[4,2,0]октадиена-2,4, дегидрогалоидирование которого посредством $NaN(C_2H_5)_2$ приводит к хлорциклооктатетраену:

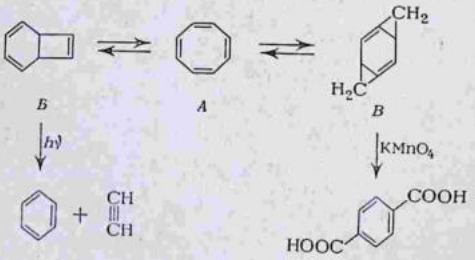


Строение бицикла доказывается, в частности, превращением его в гексагидрофталевую кислоту по схеме:

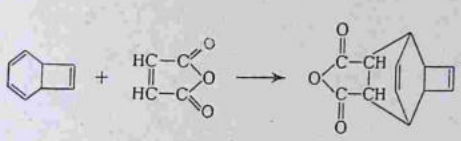


Окисление циклооктатетраена приводит прямо к *п*-бензолдикарбоновой — терефталевой кислоте.

При УФ-облучении Танаки и Акида превратили циклооктатетраен в бензол и ацетилен. В этих реакциях циклооктатетраен реагирует как таутомерное соединение:



Известен и ряд других реакций, в которых циклооктатетраен реагирует в одной из трех форм *А*, *Б* и *В*. Результаты описанного выше гидрирования соответствуют структуре *А*; распад на бензол и ацетилен — структуре *Б*; окисление в *п*-бензолдикарбоновую кислоту — структуре *В*. Сюда можно добавить окисление циклооктатетраена NaOCl, приводящее к *п*-бензолдиальдегиду. Хлорирование посредством SO_2Cl_2 отвечает структуре *Б*. Многочисленные реакции диенового синтеза с разнообразными диенофилами (малеиновым ангидридом, тетрацианэтиленом и др.) также идут в соответствии с формой *Б*. Например:



Понятно, что форма *А*, как неплоскостная и потому не имеющая сопряженных π-связей (по крайней мере лишенная полной меры сопряжения), не вступает в диеновый синтез. Наоборот, форма *Б*, подобно циклогексадиену-1,3, имеет сопряженные π-связи.

ВАЛЕНТНАЯ ИЗОМЕРИЯ И ТАУТОМЕРИЯ

Спрашивается, однако, существуют ли реально формы *Б* и *В* или это только «реакционные формы», т. е. структуры, образующиеся в момент реакции под влиянием реагента. Другими словами, вопрос заключается в том, имеется ли здесь редкий случай *валентной таутомерии* с раздельным существованием индивидуальных изомерных веществ *А*, *Б* и *В*, способных к взаимным превращениям по законам таутомерного равновесия. Подчеркнем, что такая валентная таутомерия связана только с перераспределением валентных связей, т. е. электронов, но не атомов (отсюда ее второе название — *электронная таутомерия*), и, таким образом, не относится ни к катионотропной (стр. 421), ни к анионотропной таутомерии *.

Заметим также, что *валентная изомерия* (без обратимого взаимного превращения таких изомеров) в настоящее время известна для ряда случаев, из которых приведем один — валентные изомеры бензола:

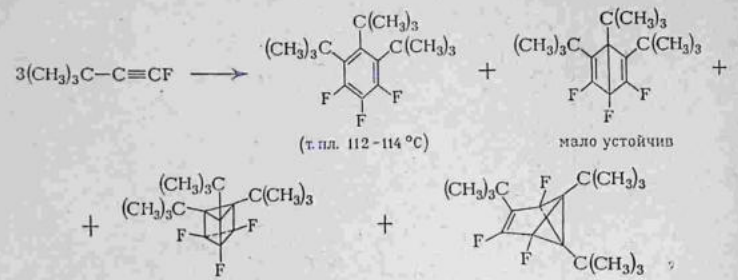


Г *D* *E*

При нагревании изомеры *D* и *E* превращаются необратимо в бензол *Г*.

* Перераспределение связей может иметь следствием изменение их длины и валентных углов и, следовательно, изменение геометрии молекулы.

При самопроизвольной полимеризации *трет*-бутилфторацетилена образуются четыре валентных изомера изображенных ниже:



Эти изомеры разделены хроматографически, и структура их установлена по спектрам ЯМР и по оптическим спектрам (Внхе и др.).

Гексаметильное производное «ладенбурговского бензола» * получил в 1966 г. Шеффер препаративно пригодной реакцией: оставляя стоять бензольный раствор диметилацетилена с хлористым алюминием. Получаемое вещество — *гексаметилпризман* (стр. 586) при комнатной температуре (быстрее при нагревании) изомеризуется в свой валентный изомер — гексаметилбензол. В этих случаях, как и при истинной изомерии, каждое из индивидуальных веществ отделено от другого энергетическим барьером и для превращения требуется энергия активации.

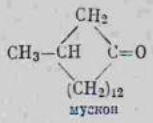
Наличие таутомерных форм *А* и *Б* для циклооктатетраенов однозначно подтвердил Хьюсген. Изучая кинетику диенового синтеза циклооктатетраена с диенофилами, этот исследователь показал, что форма *А* не вступает в реакцию, что скорость реакции при избытке диенофила не зависит от концентрации последнего и контролируется скоростью превращения *А* в *Б*. Хьюсген смог определить концентрацию таутомера *Б* в диоксановом растворе при 100° С и установил, что она очень мала — всего 0,01%. Из наблюдений над скоростью диенового синтеза при разных температурах (в среде этилацетата) он нашел параметры энергии активации процесса таутомеризации [$\Delta H^* = 25{,}0$ *ккал/моль* и $\Delta S^* = 3$ *кал/(град·моль)*], величины которых, как оказалось, не выходят за рамки типичных термодинамических констант для обычных реакций.

ПРОИЗВОДНЫЕ ДРУГИХ ЦИКЛАНОВ

Высшие алициклы изучены относительно мало. Наибольшее значение имеют более доступные циклические кетоны. Все высшие кетоны, начиная с циклододеканона, обладают характерным запахом. Кетоны с 10, 11 и 12 атомами в цикле пахнут камфорой, с 14—18 атомами имеют мускус-

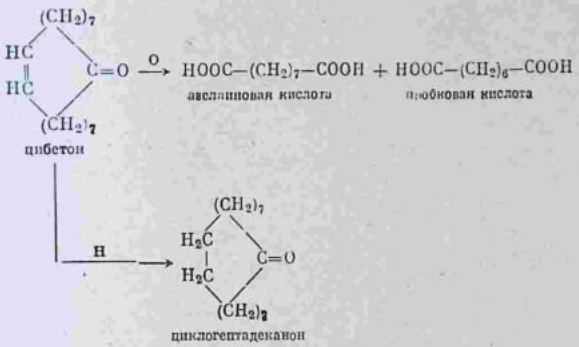
* Поскольку в прошлом столетии Ладенбург предлагал призматическую формулу для бензола, эту структуру (формула *Е* на стр. 575) называют *ладенбурговским бензолом*. Современное название производных с этим скелетом — *призманы*.

ный запах. Циклопентадеканон применяется в парфюмерии под названием *экзальтон*. Душистым веществом животного мускуса является, главным образом, кетон *мускон*



мускон

Цибетон, душистое вещество циветты, представляет собой непредельный кетон с 17 углеродными атомами в цикле. При окислении цибетона получаются азелаиновая и пробковая кислоты, а в результате гидрирования двойной связи — циклогептадеканон:



Циклогептадеканон окисляется до тетрадекандикарбоновой кислоты.

ТРАНСАННУЛЯРНЫЙ ЭФФЕКТ

Трудность образования средних циклов (8—13-членных) и их несколько более высокие теплоты сгорания (в расчете на одну метиленовую группу) связаны, главным образом, с новым типом неклассического напряжения в цикле. Оно вызывается тем, что некоторые атомы водорода, расположенные по разные стороны кольца, оказываются слишком сближенными и взаимно отталкиваются (*трансаннулярное взаимодействие*, или взаимодействие через кольцо). Особенно велик этот эффект в 9—11-членных циклоанах.

Судя по рентгеноскопическим данным, молекула циклодекана в твердом состоянии находится в конформации, изображенной на рис. 59. Из этого рисунка (вид молекулы сверху) ясно видно, что три атома водорода над кольцом и три атома водорода под кольцом располагаются особенно близко друг к другу. Это взаимодействие приводит к некоторому отклонению валентных углов от тетраэдрических и к ряду аномальных реакций.

Бо́льшая часть известных трансаннулярных реакций происходит так, что положительный карбониевый центр, возникающий в результате той или иной реакции на одном из углеродов цикла, перемещается на другой

углерод, удаленный по цепи, но пространственно близкий. Это перемещение реакционного центра происходит по механизму гидридного перехода, т. е. миграции атома водорода вместе с парой электронов связи. Приведем примеры реакций этого типа, открытых одновременно Коупом и Прелогом в 1952 г.

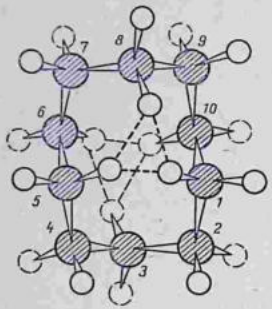
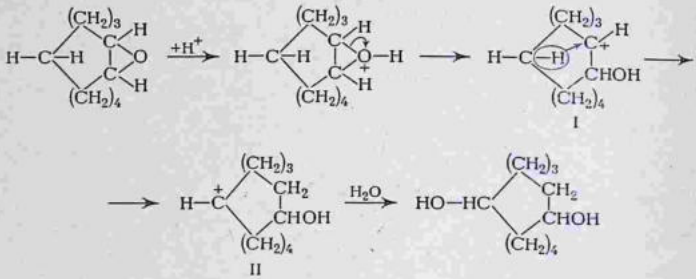


Рис. 59. Циклодекан.

Казалось бы, кислотный гидролиз α-окиси циклодецена должен привести к циклодекандиолу-1,2. В действительности же этот гликоль совсем не образуется. Вместо него получается смесь продуктов, в которой преобладает циклодекандиол-1,6. Аналогично из окиси циклононена получается циклононандиол-1,5, а из окиси циклооктена — смесь нормального продукта реакции с диолом-1,4. Механизм реакции заключается в следующем. При размыкании α-окисного кольца циклодецена под действием протона образуется карбоний-катион I. Затем происходит перескок к положительно заряженному углеродному атому пространственно сближенного с ним атома водорода в виде гидрид-иона и образуется новый карбоний-катион II, который и присоединяет гидроксил:



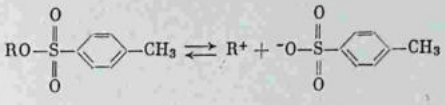
Это только приближенный механизм превращения. Возможно, что переход гидрид-иона начинается одновременно с размыканием окисного цикла, и тогда становится понятным отсутствие 1,2-диола в продуктах реакции.

Таким образом, гидроксилы оказываются в положениях 1,6, а не в соседних положениях, как этого следовало бы ожидать, исходя из классических представлений.

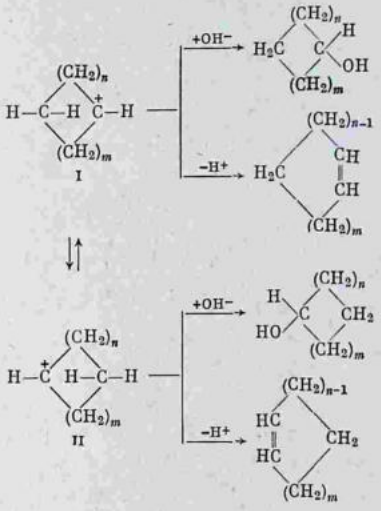
Превращение α-окисей в гликоли — удобная реакция для изучения трансаннулярного эффекта, так как в результате нормальной и трансаннулярной реакции образуются разные изомерные гликоли *.

* В действительности, реакция значительно сложнее, чем это представлено нашей схемой. Например, в реакции циклодецена с надмуравьиной кислотой (идущей через стадию образования α-окиси) получается кроме гликоля еще восемь продуктов. Потребовался большой труд, чтобы разделить эти вещества, идентифицировать и доказать их строение.

Трансаннулярный переход гидрид-иона отмечен и в других случаях, причем для доказательства такого перехода были использованы меченые атомы. Разберем, например, гидролиз *п*-толуолсульфонатов (тозилатов) * циклодеканола. Гидролиз по мономолекулярному механизму S_N1 заключается в обратимом образовании карбоний-катиона



где R^+ — карбкатион циклодецил $C_{10}H_{19}^+$, который далее может реагировать несколькими способами: либо сразу соединяться с гидроксилом, либо превращаться в непредельное соединение (выброс протона), либо, наконец, в результате гидридного перехода превращаться в другой катион, также способный давать спирт или непредельное соединение:



Продукты, получающиеся из обоих катионов (I и II), идентичны. Однако, если один или несколько атомов углерода в молекуле помечены ^{14}C, то продукты нормальной и трансаннулярной реакции будут содержать меченый атом углерода в разных положениях по отношению к двойной связи (в циклодецене) или к гидроксилу (в карбиноле).

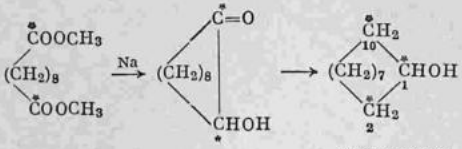
---

* *Тозил* — остаток *п*-толуолсульфокислоты — $CH_3C_6H_4—O—\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}}—O$; *тозилат* — сложный эфир этой кислоты.

С помощью ацилоиновой конденсации Прелог с сотр. осуществил синтез циклодеканола, меченного ^{14}C, из меченной по карбоксильной группе себациновой кислоты:

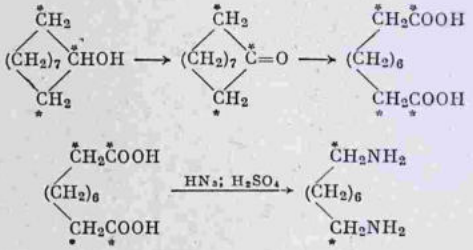
$$Cl(CH_2)_8Cl + Mg \longrightarrow ClMg(CH_2)_8MgCl \xrightarrow{2CO_2} HOO\overset{*}{C}-(CH_2)_8-\overset{*}{C}OOH$$

себациновая кислота

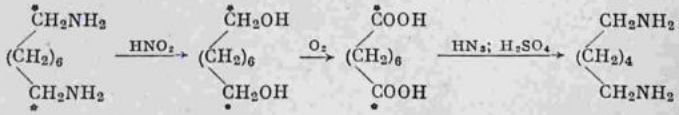


циклодеканол

Естественно, что полученный таким образом циклодеканол содержит 50% радиоактивности в положении 1 и 50% в α-положениях 2 и 10 (разумеется, в действительности все 50% активности приходятся лишь на один из α-углеродных атомов, но, поскольку они эквивалентны, можно считать, что каждый из них несет по 25% радиоактивности). Для доказательства такого распределения активности в полученном алкоголе его окисляют до себациновой кислоты. В последней 75% активности должно приходиться на карбоксилы и 25% на α-углеродные атомы. Это и подтверждается тем, что октаметилендиамин, полученный из себациновой кислоты по Курциусу — Шмидту, содержит 25% активности

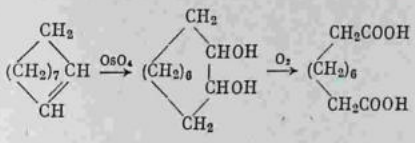


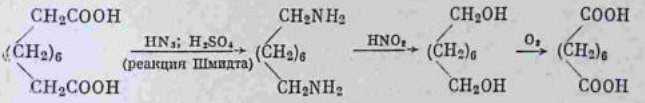
а гексаметилендиамин, полученный из октаметилендиамина (превращение в гликоль действием HNO_2, окисление гликоля до пробковой кислоты и перегруппировка последней по Курциусу — Шмидту), практически неактивен:

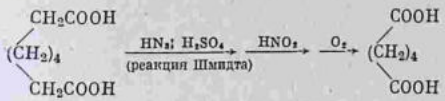


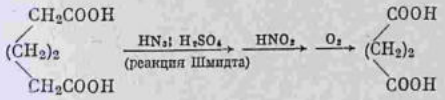
Перейдем теперь к анализу продуктов гидролиза тозилатов циклодеканола, меченного ^{14}C в положениях 1,2 и 10. При гидролизе по мономолекулярному механизму получается, главным образом, циклодецен

и небольшое количество циклодеканола. Доказательство распределения радиоактивности основывается на окислении этих соединений до себациновой кислоты и постепенной «стрижке» концов цепи атомов:









Оказалось, что даже янтарная кислота, полученная из себациновой кислоты, содержит значительную долю радиоактивного изотопа ^{14}C. При этом метку несет не только тот атом углерода, где был тозилатный заместитель, но и углерод, находившийся по другую сторону кольца. Следовательно, и в этом случае наблюдается трансаннулярный гидридный переход.

Трансаннулярные реакции другого типа, не связанные с гидридным переходом, были обнаружены у некоторых циклических полиенов. Например, циклооктатетраен, как уже указывалось на стр. 574, способен к трансаннулярной циклизации, приводящей к валентной таутомерии:



Подобного вида трансаннулярная циклизация свойственна и циклононатриену:



При этих таутомерных превращениях не происходит значительного изменения геометрии молекулы (т. е. ее формы).

Трансаннулярная циклизация происходит также при действии органических оснований на 2,2-дибромциклононанон (или 2,2-дибромциклодеканон)



Трансаннулярные реакции известны и в гетероциклическом ряду.

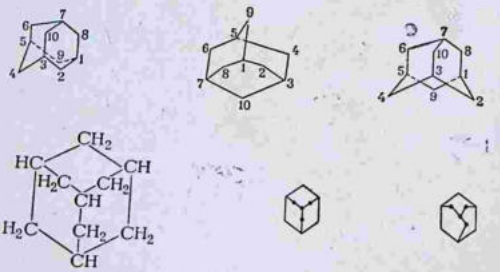
ПОЛИЭДРИЧЕСКИЕ АЛИЦИКЛЫ

Известны также алициклические соединения с более высокой степенью конденсированности, в которых каждый из циклов сконденсирован с тремя или четырьмя соседними, например:



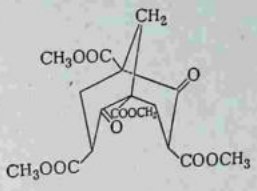
Наиболее давно известен *адамантан*. Он был выделен из нефти С. Ланда и В. Михачеком в 1933 г. (содержание в нефти ~0,0004%). Особый интерес химиков к адамантану объясняется отчасти тем, что скелет этого соединения представляет собой структурную единицу алмаза. Кристалл алмаза — это как бы полимер, построенный на основе скелета адамантана, в котором все С—Н-связи заменены С—С-связями.

Молекула адамантана обладает высокой симметрией; все три циклогексановых кольца закреплены в форме кресла и лишены углового напряжения. Приводим разные изображения формулы адамантана, представляющего собой трицикло[3,3,1,1]декан:



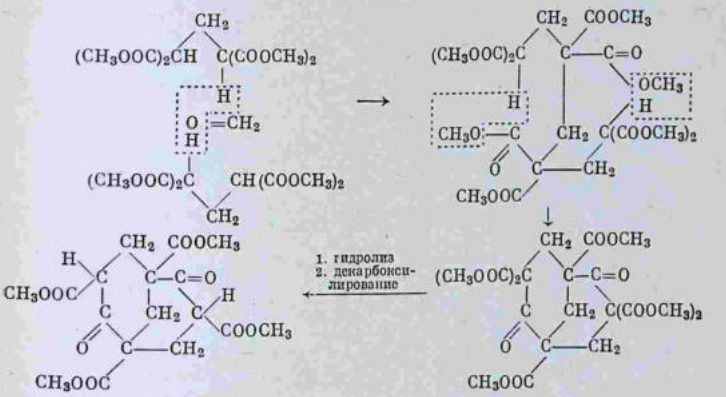
Температура плавления адамантана (269° С) необычайно высока для углеводородов; он легко возгоняется, перегоняется с водяным паром и хорошо кристаллизуется. Эти свойства позволили выделить его из пестрой смеси углеводородов, содержащихся в соответствующей фракции нефти.

Позднее были осуществлены синтезы адамантана. Исходным соединением в большинстве случаев служил так называемый *эфир Меервейна*



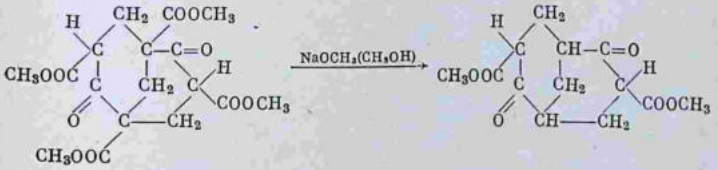
получающийся при конденсации формальдегида с эфиром малоновой кислоты.

Образование эфира Меервейна при этой конденсации можно представить следующим образом:



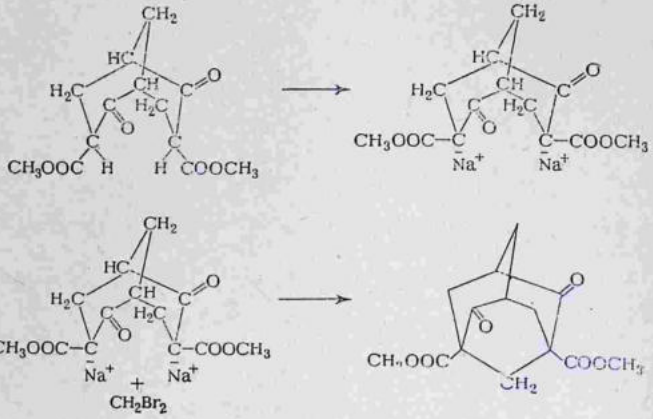
иначе написанный эфир Меервейна

Карбоксильные группы при третичных ангулярных атомах эфира Меервейна в β-положении к кетонным карбонилам были удалены декарбоксилированием в спирте в присутствии метилата натрия:

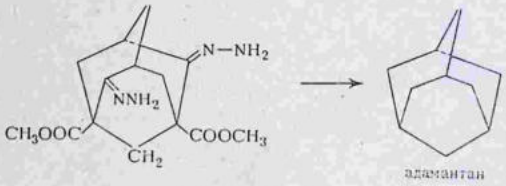


В полученном кетоэфире атомы водорода при углеродах, расположенных между сложноэфирной и кетонной группами, подвижны, так же

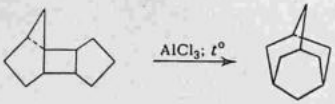
как в ацетоуксусном эфире, и могут быть замещены на натрий. При конденсации натриевого производного с бромистым метиленом цикл замыкается и происходит переход к структуре адамантана (для наглядности формулы даны не в виде енолятных, а с C^-- и Na^+- связью):



В полученном соединении кетонные группы были восстановлены по Кижнеру—Вольфу (через гидразоны), а сложноэфирные группировки омылены и затем декарбоксилированы:



Адамантан может быть получен также изомеризацией других полициклических углеводородов в присутствии хлористого алюминия, например:

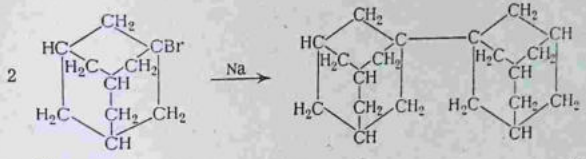


Структура адамантана доказана (кроме методов синтеза) измерением параметров молекулы методом электронной дифракции и рентгенографии. Молекула адамантана свободна от углового напряжения. Его структура нарушается с большим трудом.

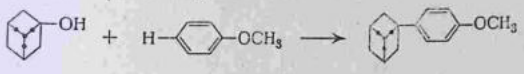
При кипячении адамантана с бромом получается монозамещенный продукт (бром замещает водород при одном из третичных атомов углерода). Это бромирование — ионный процесс, поскольку он ускоряется в при-

сутствии кислот Льюиса, таких, как хлористый алюминий, а перекиси на его скорость не влияют. В присутствии кислот Льюиса можно ввести в молекулу четыре атома брома.

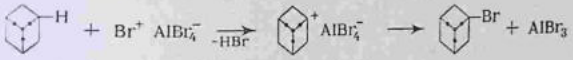
При действии натрия на бромадамантан в ксилоле образуется *диадамантан*:



трет-Бромадамантан относительно легко гидролизуется. Скорость его гидролиза лишь в 1000 раз меньше, чем скорость гидролиза *трет*-бутилбромида. В соответствующих окси- и метоксиадамантанах группы OH и OCH_3 замещаются на хлор уже при действии холодной соляной кислоты (Штеттер, Ф. Н. Степанов). Легко протекают и другие реакции отрыва гидроксила, в частности конденсация оксиадамантана с анизолом, протекающая без катализатора:



Эти реакции свидетельствуют о стабильности и легкости образования *иона адамантония*, например, при бромировании:



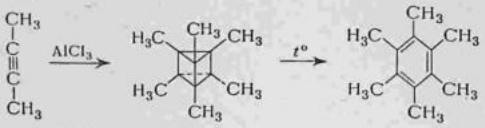
Катион адамантония — энергетически более выгоден по сравнению, например, с карбкатионом норкамфана, несущим положительный заряд на мостиковом атоме углерода. Это объясняется тем, что молекула камфана уже значительно напряжена и изменение валентных углов при переходе к катиону, сопровождающееся вдавливанием мостикового атома внутрь молекулы (так как катион стремится принять плоскую конфигурацию), еще более и очень резко увеличивает напряжение катиона. В молекуле же адамантана угловое напряжение отсутствует. Образующийся катион принимает форму, среднюю между исходной формой молекулы и формой, в которой положительно заряженный атом углерода находится в одной плоскости с тремя соседними атомами углерода.



Адамантилметил-катион, который можно получить, действуя кислотой на адамантилкарбинол или азотистой кислотой на соответствующий амин, претерпевает скелетную перегруппировку в гомоадамантил-катион, включающий одно дополнительное звено CH_2 и стабилизующийся захватом аниона из среды (Ф. Н. Степанов):



Гораздо проще синтез производных *призмана*. При рассмотрении реакций ацетилена мы уже говорили о работе Шеффера (1966), которому удалась тримеризация диметилацетилена (хлористым алюминием в бензольном растворе) в гексаметилпризман:

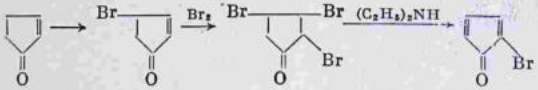


Этот углеводород непрочен и при нагревании изомеризуется в гексаметилбензол.

Известна подобная тримеризация и других производных ацетилена (стр. 576).

Призман (ладенбурговский бензол, см. также стр. 575) — изомер бензола, и все его производные — изомеры соответствующих замещенных бензолов.

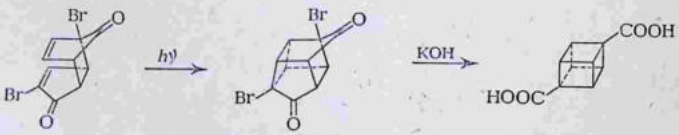
Производные *кубана* были синтезированы в последние годы. Приводим синтез кубандикарбоновой кислоты. При действии бромсукцинимида на циклопентенон-2 получено бромпроизводное, которое присоединяет бром по двойной связи. Образующийся при этом 2,3,4-трибромциклопентанон-1 под действием амина легко отщепляет две молекулы бромистого водорода, образуя α-бромциклопентадиенон



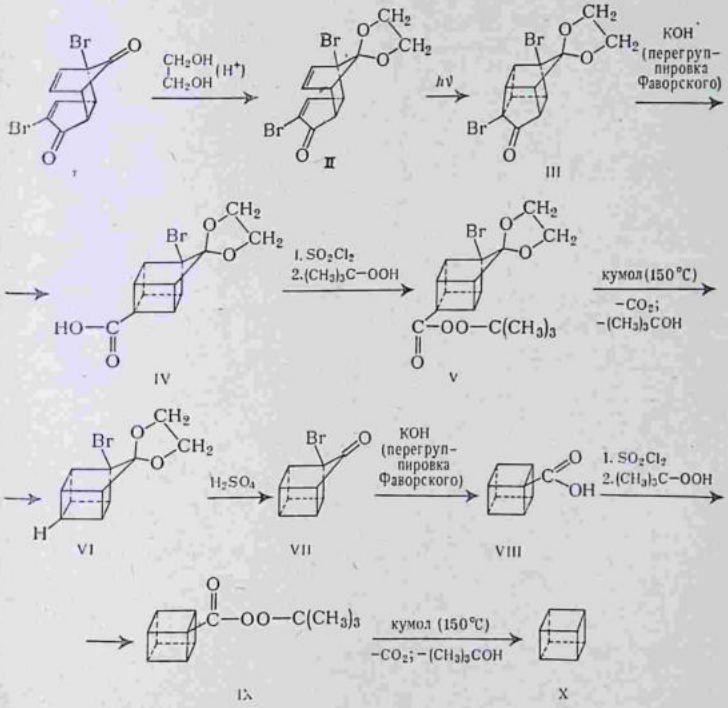
который самопроизвольно димеризуется:



Полученный димер имеет две двойные связи. Под действием излучения происходит его циклизация за счет этих двойных связей, причем возникает новый четырехчленный цикл. Образующееся соединение, содержащее четыре пятичленных и два четырехчленных цикла, при действии 50%-ной щелочи претерпевает перегруппировку Фаворского. При этом образуется кубандикарбоновая кислота:



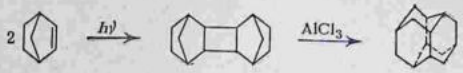
В 1966 г. Итон и Коул сходным путем осуществили и синтез самого кубана. Они исходили из того же димера бромциклопентадиенона I, который действием этиленгликоля в кислой среде превращали в циклический кеталь II, циклизуемый при действии света в соединение III. Под действием щелочи происходит перегруппировка Фаворского, а затем превращение полученной при этом кислоты IV в хлорангидрид, из которого взаимодействием с гидроперекисью *трет*-бутила получается перекись сложноэфирного типа V. При нагревании в изопропилбензоле (кумоле) до ~150° С перекись V распадается по радикальному механизму и захватывает из изопропилбензола водородный атом, становящийся на место уходящего в виде CO_2 карбоксила. Далее следует гидролиз кеталя VI и возвращение к кетонной функции VII. Действием щелочи производят новую перегруппировку Фаворского, полученную кислоту VIII снова (через хлорангидрид) этерифицируют перекисью *трет*-бутила в перекись IX, которая, аналогично предыдущему, подвергается радикальному распаду в изопропилбензоле при 150° С, образуя кубан X:



Кубан — кристаллическое вещество с т. пл. 130—131° С, возгоняющееся; был перекристаллизован из метанола. Доказательства структуры

были получены физическими методами. Масс-спектр имел пик при *m/e* 104, спектр протонного резонанса — единственный пик (один «сорт» водородов); инфракрасный спектр в области от 4000 до 660 $см^{-1}$ имел всего три линии: 3000, 1231 и 851 $см^{-1}$, — что доказывает отсутствие кратных углерод-углеродных связей.

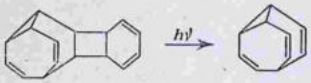
Символом XVII международного конгресса по чистой и прикладной химии служила формула еще неизвестного тогда симметричного алицикла, построенного из пяти циклогексановых колец. Недавно (1965 г.) этот углеводород был синтезирован изомеризацией димера норборнена и назван в честь конгресса *конгрессаном* (пентацикло[7,3,1,$1^{4,12}$,$0^{2,7}$,$0^{6,11}$]тетрадекан):



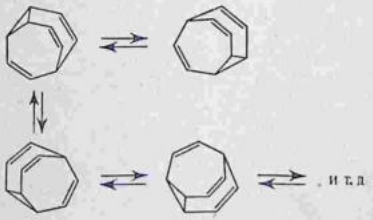
(т. пл. 262 °С)

Его строение было доказано измерением параметров молекулы в Х-лучах и подтверждено другими физическими методами.

Одним из интереснейших полиэдрических углеводородов является так называемый *бульвален*, или трицикло[3,3,2,0]декатриен-2,7,9, полученный в 1965 г. Шредером путем облучения ультрафиолетом нижеприведенного углеводорода — димера циклооктатетраена. При этой фотохимической реакции от димера отщепляется бензол:



Этот углеводород замечателен тем, что выше 100° С он непрерывно претерпевает перегруппировку Коупа (см. кн. 2), которая в данном случае изображается следующими формулами:



При повышенной температуре (100° С) этот углеводород в результате такой непрерывной быстрой перегруппировки обнаруживает одинаковость протонов по ЯМР-спектру, который имеет один четкий пик при $\tau=5{,}8$. Это означает, что все водородные атомы равноценны. Однако при —25° С эта перегруппировка уже исключается, водороды перестают быть эквивалентными и ЯМР-спектр усложняется.

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ УСТАНОВЛЕНИЯ СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ. II*

УСТАНОВЛЕНИЕ СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТОДОМ ОСКОЛОЧНОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

Если молекулу органического соединения, находящегося в парообразном состоянии в условиях высокого вакуума (10^{-7}—10^{-9} *мм рт. ст.*), подвергнуть бомбардировке пучком электронов средних энергий (25—70 электрон-вольт), то происходит элиминирование одного из валентных электронов и возникает сильно возбужденный, положительно заряженный молекулярный ион (M^+). Как правило, электронная бомбардировка выбивает один из электронов свободной (неподеленной) пары гетероатома или один из π-электронов ароматической системы или кратной связи. Молекулярный ион, будучи весьма лабильным вследствие высокой степени возбуждения, претерпевает ряд последовательных распадов с образованием положительно заряженных ионов (фрагментов) и нейтральных молекул или радикалов.

Суммарный пучок ионов после ускорения в электростатическом поле поступает в перпендикулярно направленное магнитное поле, в котором ионы с различным отношением массы к заряду (m/e) дифференцированно отклоняются от первоначального направления. Разделенный ионный пучок попадает на коллектор, где после усиления регистрируется осциллографически или при помощи самописца. В получаемом масс-спектре исследуемого вещества каждый ион образует отдельный пик, интенсивность которого соответствует величине m/e образующегося при распаде *иона*.

Пути распада молекулярного иона и последующие распады осколочных ионов определяются уже строением самой молекулы органического вещества, т. е. набором и последовательностью в нем атомов, групп и связей. Характер масс-спектра достаточно точно отражает строение молекулы и может служить для определения ее структуры. Распад (так называемая *фрагментация*) включает в себя как гомолитические, так и гетеролитические разрывы связей, хотя чаще наблюдаются первые. Таким образом, в отличие от других физико-химических методов исследования органических веществ, масс-спектрометрический метод основан на деструкции молекулы, точнее, возбужденного положительного иона, возникающего из молекулы органического вещества под действием удара электрона. Этим самым масс-спектрометрический метод близок к классическим методам установления строения органических веществ путем деструкции молекулы, но в данном случае весь ход деструкции регистрируется сразу и для всего сложного распада нужно менее одного миллиграмма вещества.

В целом распад ионов подчиняется обычным для органических реакций закономерностям. Например, преимущественно образуются энергетически более выгодные третичные карбкатионы, а не первичные или вторичные (см. ч. II, раздел «Карбкатионы»), устойчивые аллильные и бензильные группировки, ионы и радикалы, легко протекают процессы дегидратации и декарбонилирования и т. д.

Обычно при распаде молекулярного иона происходит разрыв связей вблизи места локализации положительного заряда, что позволяет

* Физические методы исследования строения органических молекул. I см. стр. 341.

классифицировать происходящие разрывы следующим образом: разрыв связи у углеродного атома, связанного с гетероатомом (т. е. неуглеродным атомом) или группой, на которой локализован положительный заряд, называется α-разрывом. Соответственно разрывы следующих С—С-связей называются β-, γ- и т. д. разрывами; чаще всего наблюдаются α-разрывы.

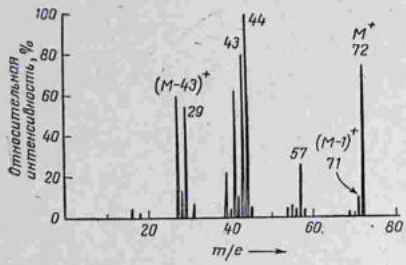
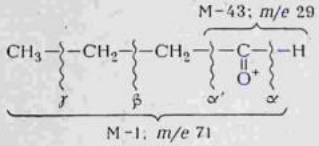


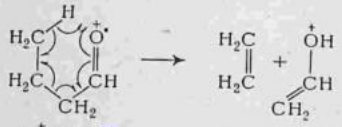
Рис. 60. Масс-спектр масляного альдегида. Образование пика иона $(M-1)^+$ с m/e 71 и пика иона M^+ с m/e 72.

Разрывы связей без миграции отдельных атомов или групп называются простыми разрывами, а сопровождающиеся миграцией — перегруппировочными разрывами.

Если рассмотреть масс-спектр, например, *н*-масляного альдегида (рис. 60), то в нем можно обнаружить ряд пиков, обусловленных ионами, возникающими в результате различных разрывов. Образование пика иона $(M-1)^*$ с m/e 71 и пика иона $(M-43)^*$ с m/e 29 обусловлено простыми α-разрывами. В результате одного такого разрыва (α) элиминируется атом водорода, а в результате другого (α′) — алкил в виде радикала $\cdot C_3H_7$. Как видно из сравнения интенсивностей этих пиков, предпочтителен α′-разрыв с элиминированием более тяжелого радикала:



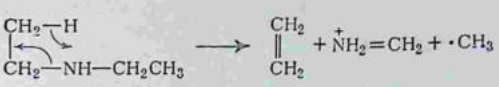
Пики с m/e 57 и 43 соответственно обусловлены простыми β- и γ-разрывами. Однако самый интенсивный пик в спектре (принятый за 100%) с m/e 44 обусловлен ионом, возникающим вследствие перегруппировочного β-разрыва с миграцией γ-водородного атома. Разрыв протекает через шестичленное переходное состояние:



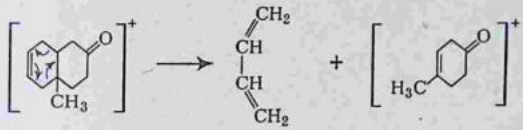
(перемещение одного электрона при гомолитическом разрыве связи изображается обычно знаком ⌒ или пунктирной стрелкой ⌒)

* $(M-1)$, $(M-43)$ и т. д. обозначают однозарядные ионы, на 1 и на 43 массовых числа более легкие, чем M — молекулярный вес исходной молекулы.

В случае аминов и амидов аналогичные перегруппировки часто протекают через четырехчленное переходное состояние (радикал элиминируется в результате простого α-разрыва):



В масс-спектрах непредельных полициклических соединений часто встречаются пики фрагментов, образование которых обусловлено распадом, обратным диеновому синтезу (*ретродиеновый распад*). Примером может служить распад, наблюдаемый в спектре *транс*-10-метил-Δ^6-октанона-2:



Справедливость структур, приписываемых образующимся под действием электронного удара фрагментам, и их происхождение из той или иной части молекулы подтверждают сравнением с масс-спектрами модельных соединений с заведомо известной структурой и изучением масс-спектров дейтероаналогов. В отдельных случаях прибегают к метке другими стабильными изотопами (^{18}O, ^{15}O) или к химической метке (например, к введению CH_3- или OCH_3-группы). Однако последнее возможно только в том случае, если нет опасения, что данная химическая метка вызовет изменение всего пути фрагментации.

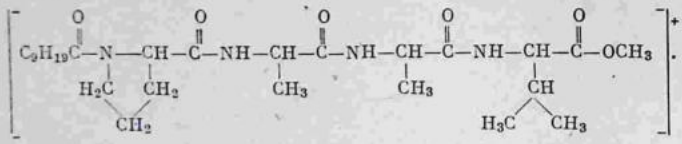
Масс-спектрометрический метод уже сейчас очень широко применяется для установления строения органических соединений. Он быстро развивается, охватывая почти все классы органических веществ. Особенно велико его значение при установлении строения сложных природных веществ; здесь он дает возможность решать сложные задачи с использованием очень малого количества вещества (долей миллиграмма). Метод находит также применение для количественного анализа смесей (особенно углеводородных).

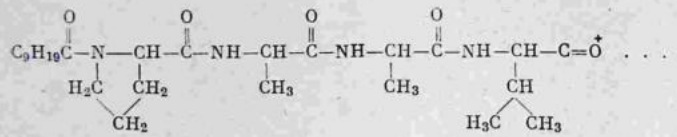
Проиллюстрируем использование метода на нескольких примерах.

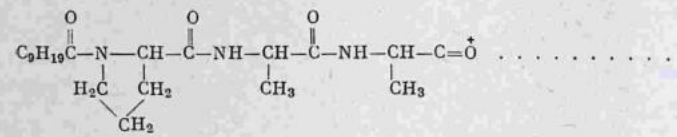
1. Определение последовательности аминокислотных остатков в пептидах (Ледерер; М. М. Шемякин и Н. С. Вульфсон). Благодаря широкому применению автоматических аминокислотных анализаторов определение аминокислотного состава пептидов не представляет в настоящее время значительных трудностей. Однако один из важнейших вопросов установления первичной структуры белков и пептидов — определение последовательности аминокислотных остатков в цепи продолжает оставаться весьма трудоемким и сложным. Недавно было установлено, что при масс-спектрометрировании эфиров N-ацилированных олигопептидов * в качестве первого акта фрагментации молекулярного иона происходит элиминация алкоксильной группы и возникает линейный ион, у которого положительный заряд локализован на С-конце, а N-конец защищен ацильным остатком. Дальнейший распад этого иона заключается в последовательной элиминации аминокислотных остатков с перемещением положительного заряда вдоль цепи. Например, фрагментация

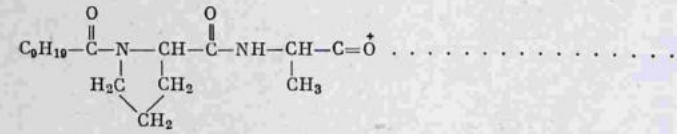
* Полипептидов из малого числа аминокислотных звеньев.

метилового эфира N-деканоилпролил-аланил-аланил-валина (рис. 61) может быть изображена схемой:

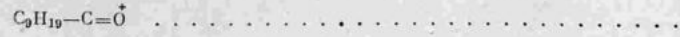












Таким образом, зная аминокислотный состав исследуемого олигопептида, на основании анализа масс-спектра можно определять последовательность аминокислотных остатков в цепи, располагая всего 20—50 *мкг* вещества. При этом следует подчеркнуть, что особенно хорошие результаты получаются при вводе образца непосредственно в ионный источник и при работе на масс-спектрометрах высокого разрешения.

2. Установление строения производных сахаров (Н. К. Кочетков, О. С. Чижов). Для того чтобы органическое вещество могло подвергаться масс-спектрометрическому анализу, оно должно обладать хотя бы минимальной летучестью, поэтому сахара переводят в метиловые эфиры или ацетаты. Молекулярный ион моносахарида распадается сразу несколькими путями и дает

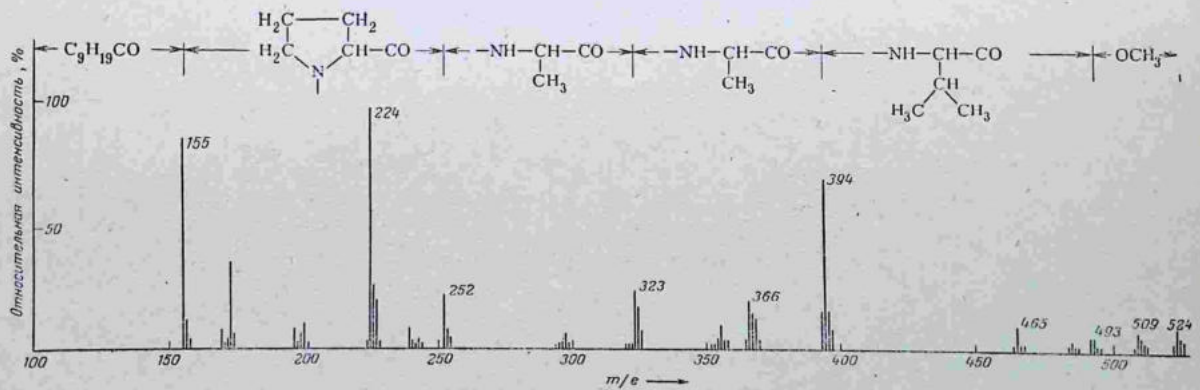
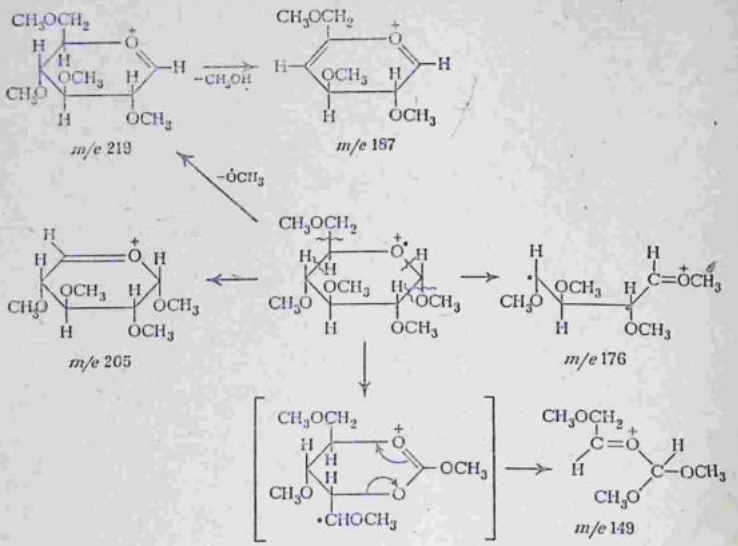


Рис. 61. Масс-спектр метилового эфира N-декапоилпролил-аланил-аланил-валина (фрагментация приведена на схеме).

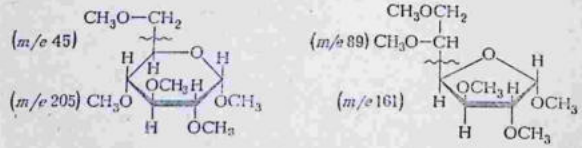
несколько серий характерных ионов; важнейшие пути фрагментации метилового эфира глюкозы представлены на схеме:



Можно, кстати, отметить, что почти все распады идут по одному типу, включающему β-разрывы, и разнообразие путей фрагментации определяется обилием функциональных групп в молекуле сахара.

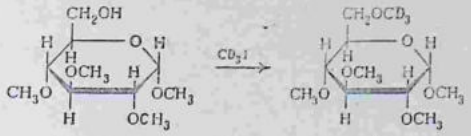
Из масс-спектра метилированного моносахарида вытекает, прежде всего, заключение о числе углеродных атомов в углеродной цепи сахара, поскольку ион с максимальным массовым числом (M—31) образуется при отрыве гликозидного метоксильного радикала и имеет m/e, в случае гексозы равное 219. Это позволяет отнести сахар к гексозам, пентозам, тетрозам и т. д.

Далее, масс-спектр дает возможность непосредственно определить размер окисного кольца в производном сахаре, так как для пиранозы и фуранозы получаются разные характеристические пики, например, при отрыве боковой цепи от цикла (β-разрыв):

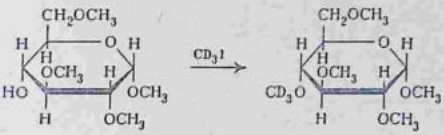


Если сахар содержит вместо гидроксильных групп другие функции и относится к классу аминосахаров, дезоксисахаров и т. д. то при помощи метода масс-спектрометрии можно определить место этого заместителя и, следовательно, строение сахара. Так, например, при распаде метилового эфира N-ацетильного производного гликозамина появляется ряд ионов (m/e 172, 168, 98), которые могут возникнуть только при распаде сахара с N-ацетильной группой в положении 2.

Можно определить также структуру многочисленных производных сахаров. Наибольшее значение имеет определение строения частично метилированных сахаров, получаемых при установлении строения полисахаридов методом метилирования (стр. 442). Для определения местоположения свободных гидроксильных групп частично метилированный моносахарид подвергают действию иодистого дейтерометила CD_3I, в результате чего свободные гидроксильные группы замещаются на дейтерометоксильные. Так, например, метилгликозиды 2,3,4-триметилглюкозы и 2,3,6-триметилглюкозы дают дейтерометильные производные *A* и *B*:



A



B

Ниже приведены величины *m/e* некоторых пиков масс-спектров метилглюкозидов 6-дейтерометил-2,3,4-триметилглюкозы (*A*), 4-дейтерометил-2,3,6-триметилглюкозы (*B*) и 2,3,4,6-тетраметилглюкозы (*C*).

A	222	205	190	176	173	162	152
B	222	208	187	179	173	162	149
C	219	205	187	176	173	159	149

Как видно из этих данных, масс-спектры двух дейтерированных производных различны и отличаются от масс-спектра недейтерированного тетраметильного производного *C*, взятого для сравнения.

Введение трех атомов дейтерия должно увеличить *m/e* соответствующего иона на три единицы. Поэтому, зная структуру и происхождение соответствующего иона (см. схему на стр. 594) и сравнивая значение *m/e* пика с величиной его в недейтерированном производном, мы можем легко определить, у какого углеродного атома вместо метоксильной группы находится дейтерометоксильная, т. е. в каком месте исходного частично метилированного сахара находился свободный гидроксил. Так, например, ион с *m/e* 205 (см. ту же схему) для дейтерированного производного *B* увеличился на 3 единицы, а для *A* остался неизменным. Ясно, что во втором случае дейтерометоксильная группа отщепилась. Но мы знаем, что этот ион возникает с отщеплением шестого углеродного атома и связанного с ним метоксила; следовательно, дейтерированное производное *A* содержало дейтерометоксильную группу у C_6. Наоборот, ион с *m/e* 187 сохранил свою величину в случае дейтерометильного производного *B* и увеличился на 3 единицы для *A*. В то же время мы знаем, что ион с *m/e* 187 возникает за счет отщепления метоксильной группы у C_4. Следовательно, дейтерированное производное *B* содержало дейтерометоксильную группу у четвертого углеродного атома. Отсюда можно сделать вывод о местах свободных гидроксилов в исходных частично метилированных производных.

Масс-спектрометрический анализ дает возможность решать и более сложные задачи при исследовании углеводов. Так, например, удается на основании одного только масс-спектра определять структуру дисахаридов, поскольку ряд пиков в масс-спектрах дисахаридов с разным типом связи между моносахаридами различается.

Ниже приведены величины m/e некоторых характерных пиков метилированных изомерных глюкозилглюкоз, содержащих связи $1 \rightarrow 6$, $1 \rightarrow 4$:

Генциобиоза ($1 \rightarrow 6$-связь)	—	353	—	—
Целлобиоза ($1 \rightarrow 4$-связь)	380	—	305	161

Из этих данных видно, что мы можем на основании масс-спектров различать между собой генциобиозу ($1 \rightarrow 6$-связь), целлобиозу ($1 \rightarrow 4$-связь) и т. д. Различая в масс-спектрах являются следствием разных путей фрагментации дисахаридов за счет распада восстанавливающей моносахаридной единицы, поскольку последняя замещена невосстанавливающим моносахаридом в разных положениях — у шестого, четвертого и т. д. углеродных атомов.

ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС

С момента открытия явления ядерного магнитного резонанса (ЯМР) прошло немногим более 20 лет. За этот относительно короткий период ЯМР стал одним из основных методов исследования органических молекул. ЯМР предоставляет значительно больше информации, чем любой другой вид спектроскопии или масс-спектрометрия. При его помощи можно изучать строение молекул, их конформацию, распределение электронной плотности, слабые межмолекулярные взаимодействия (комплексообразование, сольватация, водородные связи), заторможенное внутреннее вращение, таутомерное равновесие, а иногда и кинетику реакций. Ниже будут изложены лишь простейшие представления и примеры применения метода.

Метод. Многие атомные ядра обладают спиновым магнитным моментом, связанным с циркуляцией атомного заряда вокруг оси ядра. По значению спинового квантового числа I атомные ядра можно разделить на следующие группы:

а) $I=0$ (нет спинового момента) — ^{12}C, ^{16}O, ^{28}Si
б) $I=1/2$ . . . . . — ^{1}H, ^{3}H (ядро трития), ^{13}C, ^{19}F, ^{31}P
в) $I=1$ . . . . . — ^{2}H (ядро дейтерия), ^{14}N
г) $I=3/2$ . . . . . — ^{11}B, ^{35}Cl, ^{37}Cl
д) Ядра с более высокими значениями I.

В качестве примеров приведены только наиболее важные для органической химии ядра.

Ядра со спином $I = 0$ не имеют магнитного момента и не чувствительны к методу ЯМР. Ядра со спином $^1/_2$ наиболее удобны для исследования методом ЯМР. Особенно большой чувствительностью к методу обладают протоны и ядра ^{19}F. Ядра со спинами, большими $^1/_2$, обладают также электрическим квадрупольным моментом. Наличие квадрупольного момента сильно усложняет наблюдение сигналов ЯМР, однако такие ядра могут быть изучены методом *ядерного квадрупольного резонанса* (ЯКР). Метод ЯКР имеет меньшее значение для органической химии и здесь не рассматривается. Для исследования с помощью ЯМР используются, главным образом, протоны, поскольку они присутствуют почти в каждой органической молекуле, а также в связи с особой чувствительностью протонов к этому методу. В дальнейшем речь будет идти почти исключительно о *протонном магнитном резонансе* (ПМР).

Если поместить ядро с магнитным моментом μ и спиновым квантовым числом I во внешнее магнитное поле H_0, то в соответствии с принципами квантовой механики магнитный момент может занимать $2I + 1$ устойчи-

вых ориентаций относительно направления H_0. Так, для протона ($I = {}^1/_2$) возможны две ориентации магнитного момента — параллельно направлению напряженности поля H_0 (по полю) $m = +{}^1/_2$ и антипараллельно ему (против поля) $m = -{}^1/_2$. Таким образом, протоны во внешнем магнитном поле располагаются на двух энергетических уровнях с энергией $E_1 = +\mu H_0$ и $E_2 = -\mu H_0$. Ориентация магнитного момента по полю более выгодна, разность уровней составляет:

$$\Delta E = 2\mu H_0 \tag{1}$$

Энергетическая разность ΔE зависит только от напряженности магнитного поля H_0, и ее можно оценить, подставив в выражение (1) значение μ протона $1{,}42 \cdot 10^{-23}$ и напряженность магнитного поля в эрстедах, например 10 000 *э*:

$$\Delta E = 2 \cdot 1{,}42 \cdot 10^{-23} \cdot 10^4 = 2{,}84 \cdot 10^{-19}\ эрг$$

т. е. энергетическая разность очень мала. Тем не менее если бы не было теплового движения, то все протоны находились бы на нижнем уровне. Однако энергия теплового движения стремится привести «населенности» уровней в соответствие с законом Больцмана:

$$\frac{N_1}{N_2} = e^{\frac{\Delta E}{kT}} \tag{2}$$

где N_1 и N_2 — количество молекул на соответствующих уровнях. При приведенном значении H_0 это соотношение составляет при комнатной температуре примерно 1,000007 (т. е. если на верхнем уровне находится 1 000 000 протонов, то на нижнем всего на 7 протонов больше). Разность в населенности уровней ничтожна, однако она существует, и система протонов, находящихся в магнитном поле, способна поглощать небольшие кванты так, чтобы выполнялось условие:

$$h\nu = 2\mu H_0 \tag{3}$$

Это соответствует примерно метровым электромагнитным волнам. Частоты резонанса для протонов составляют: в поле напряженностью 10 *кгс* (килогаус) — 42 *Мгц*, 14 *кгс* — 60 *Мгц*, 24,5 *кгс* — 100 *Мгц*. Важно отметить, что резонансные частоты для разных ядер (^{1}H, ^{19}F, ^{31}P и др.) резко отличаются друг от друга и никогда не происходит перекрывания их спектров.

Итак, частота, при которой происходит поглощение, называется *резонансной*, а само явление — *ядерным магнитным резонансом*. При постепенном изменении частоты специально наложенного на образец электромагнитного поля при некотором значении ν начинается поглощение, интенсивность которого зависит от концентрации протонов в образце. При дальнейшем повышении частоты энергия квантов возрастает выше необходимого значения и поглощение прекращается. Таким образом, спектр ЯМР должен иметь форму узкого пика.

Практически для получения спектра ЯМР поступают следующим образом. В зазор между полюсами электромагнита (рис. 62), создающего однородное постоянное поле высокой напряженности, помещают ампулу с образцом. Ампула окружена катушкой, в которую пропущен переменный ток для создания радиочастотного электромагнитного поля. Далее

теоретически безразлично, будем ли мы плавно изменять частоту этого электромагнитного поля ν, оставляя постоянной напряженность магнитного поля H_0, либо, напротив, изменять H_0 при постоянной ν. Имеются приборы, основанные на обоих принципах. Если изменяют напряженность магнитного поля H_0, то при некотором значении H_0 происходит поглощение энергии образцом, причем сила тока в катушке падает. Это изменение усиливается и передается на самописец или осциллограф.

Обычно снимают спектры жидкостей или растворов, иногда газов. В кристаллах магнитные моменты ядер находятся под воздействием фиксированных в пространстве магнитных моментов соседних ядер, и полосы поглощения получаются размытыми. В жидкостях влияние ядер соседних молекул усредняется до нуля в результате быстрого хаотического движения. Разумеется, растворителями должны быть жидкости, не дающие спектра ЯМР (CCl_4, $CDCl_3$, CS_2) либо поглощающие в другой области.

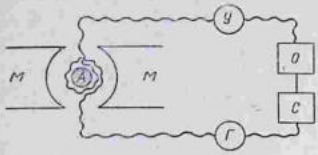


Рис. 62. Схема прибора ЯМР:

А — ампула с образцом; *М* — магнит; *Г* — генератор; *У* — усилитель; О — осциллограф; *С* — самописец.

Приборы ЯМР характеризуются тремя основными параметрами: рабочей частотой (40, 60 и 100 *Мгц*), которая зависит от напряженности поля H_0 в магните, чувствительностью и разрешающей способностью. Более чувствительный прибор дает более интенсивные сигналы при той же концентрации протонов в образце. Современные приборы позволяют различать две линии, которые отстоят друг от друга всего на 0,2—0,5 *гц*. *Разрешающей способностью* называется отношение этого минимального расстояния (когда линии еще можно различать как раздельные) к рабочей частоте прибора в герцах. Разрешающая способность лучших приборов с рабочей частотой 100 *Мгц* составляет:

$$\frac{0{,}2\ гц}{10^8\ гц} = 2 \cdot 10^{-9}$$

С уширением линий разрешение спектра, естественно, ухудшается. Разрешение спектра зависит от разрешающей способности прибора, скорости развертки спектра и от свойств образца (например, от вязкости раствора).

Химический сдвиг. На основании изложенного может показаться, что ядро одного и того же изотопа, например протон, всегда дает один и тот же пик в спектре ЯМР. Ведь в уравнении $h\nu = 2\mu H$ h и μ постоянные, а ν и H постоянные при достижении резонанса. Однако атомные ядра в молекулах окружены электронами, которые экранируют их от действия поля H_0. Поэтому на каждый протон фактически действует не поле H_0, а несколько меньшее поле $H_{эфф}$:

$$H_{эфф} = H_0 - \sigma H_0 = (1 - \sigma) H_0 \qquad (4)$$

Коэффициент σ называют *константой экранирования* данного протона в данной молекуле. Значения σ для протонов очень невелики (порядка 10^{-6} и несколько больше для других ядер). Постоянная экранирования неодинакова для протонов, находящихся в разном окружении, и определяется прежде всего плотностью окружающего их электронного облака.

Электроноакцепторные группы и атомы по соседству с протоном уменьшают плотность электронного облака и константу экранирования, и поэтому резонанс наступает при меньшей напряженности поля H_0. К таким группам относятся NO_2, F, Cl, CN, OR, COOR и др. Обратное действие оказывают электронодонорные группы.

На рис. 63 приведен спектр уксусной кислоты. Он состоит из двух сигналов в соответствии с двумя типами атомов водорода в молекуле. Сигнал в более слабом поле относится к атому водорода карбоксильной группы. Расстояние между сигналами, которое можно измерить в единицах частоты или напряженности поля, называется *химическим сдвигом*. Экранирование σH_0 пропорционально напряженности поля H_0, поэтому значения химических сдвигов, выраженные в единицах частоты или напряженности, также будут зависеть от H_0. Для удобства сравнения данных, полученных

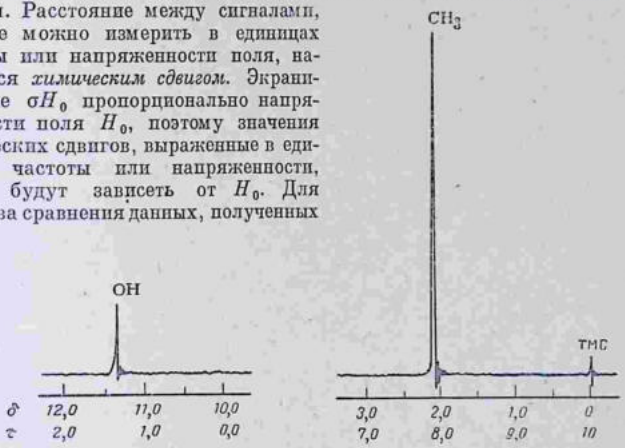


Рис. 63. Спектр ЯМР (ПМР) уксусной кислоты при частоте генератора 40 *Мгц* (приведены шкала δ и шкала τ).

на приборах с различной рабочей частотой, химические сдвиги выражают в долях поля или частоты, умножая это отношение на 10^6. Тогда химический сдвиг между двумя протонами A и B равен:

$$\delta_{AB} = 10^6 \cdot \frac{H_A - H_B}{H_0} = \frac{\nu_A - \nu_B}{\nu_0} \cdot 10^6 \qquad (5)$$

где ν_A и ν_B — значения резонансных частот для протонов A и B, а ν_0 — рабочая частота прибора.

Химический сдвиг δ_{AB} уже не зависит от H_0 и измеряется в безразмерных единицах — миллионных долях (м. д. в русской и *ppm* в английской литературе).

Если смешать ряд соединений, каждое из которых имеет протоны только одного сорта, то спектр этой смеси будет содержать столько узких одиночных линий, сколько веществ в смеси. На рис. 64 приведен спектр смеси тетраметилсилана, циклогексана, ацетона, 1,1,1-трихлорэтана, диоксана, хлористого метилена и хлороформа. Легко видеть, что химические сдвиги хорошо согласуются с представлением об электроноакцепторности атомов и групп, с которыми связан протон. Удобно отсчитывать величину химического сдвига от сигнала одного стандартного соединения. Чаще всего

в качестве стандарта используется тетраметилсилан (ТМС), который в небольшом количестве добавляют в ампулу с образцом. Его узкая интенсивная линия находится в более сильном поле по сравнению с сигналами большинства атомов водорода в других соединениях, кроме того, ТМС химически инертен.

В настоящее время существуют две шкалы для измерения химических сдвигов — шкала дельта (δ) и шкала тау (τ). В обеих шкалах отсчет производится в м. д. и стандартом служит ТМС. Однако в шкале δ сигнал ТМС принят за 0, а в шкале τ за 10 м. д., т. е.

$$\delta = \frac{H_{\text{ТМС}} - H_{\text{X}}}{H_{\text{ТМС}}} \cdot 10^6$$

$$\tau = \left[10 - \frac{H_{\text{ТМС}} - H_{\text{X}}}{H_{\text{ТМС}}} \cdot 10^6\right]$$

$$\tau = 10 - \delta \qquad (6)$$

Площадь под кривой пика в спектре ЯМР пропорциональна числу ядер данного типа в образце. Например, в уксусной кислоте (см. рис. 63)

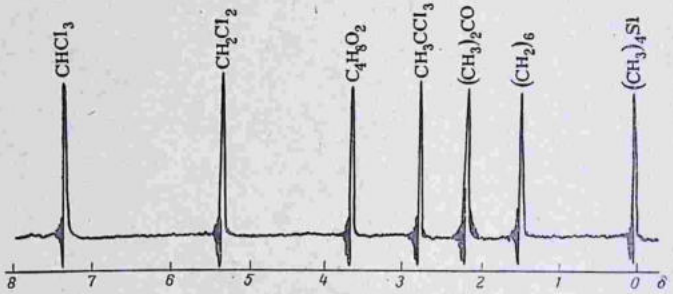


Рис. 64. Спектр ЯМР смеси веществ.

отношение площадей (которое можно определить графически или с помощью электронного интегратора) составляет 3 : 1. Благодаря этому спектры ЯМР можно применять для количественного анализа смесей. Так, на рис. 64 интенсивности всех сигналов одинаковы, поэтому концентрации компонентов смеси обратно пропорциональны числу однотипных протонов, содержащихся в их молекулах, а именно:

$$[C_6H_{12}] : [C_2H_6O] : [CH_3CCl_3] : [C_4H_8O_2] : [CH_2Cl_2] : [CHCl_3] = 2 : 4 : 8 : 3 : 12 : 24$$

Итак, протон каждого сорта должен иметь свой собственный химический сдвиг. На очень большом числе примеров было показано, что протоны изоструктурных фрагментов разных молекул дают резонансные сигналы в постоянной узкой области спектра. Это позволяет использовать данные ЯМР для суждения о строении молекул. Большую помощь при расшифровке спектров оказывает определение интенсивности линий и анализ тонкой структуры линий, обусловленной спин-спиновым взаимодействием.

В табл. 54 приведены примерные значения химических сдвигов протонов, стоящих у атомов углерода в различном окружении. Видно, что, во-первых, экранирование возрастает при переходе от метиновой к метиленовой и метильной группам (сравнить данные различных колонок в одних и тех же горизонтальных графах); это соответствует уменьшению химического сдвига в шкале δ. Во-вторых, значения химических сдвигов существенно зависят от заместителей. Это можно проследить на примере альдегидной группы в ароматических соединениях. С уменьшением электроноакцепторности заместителя в пара-положении бензальдегида сигнал протона группы CHO смещается в область более сильных полей.

Таблица 54. Химические сдвиги протонов в шкале δ (в скобках — в шкале τ)

1. Протоны групп CH_3, CH_2 и CH, связанных с различными группами Y

Y	CH_3Y	RCH_2Y	R_2CHY
R (алкил)	0,90 (9,10)	1,25 (8,75)	1,50 (8,50)
$CH_2{=}CH$	1,70 (8,30)	1,90 (8,10)	—
COOR	2,00 (8,00)	2,10 (7,90)	—
CN	2,00 (8,00)	—	—
COOH	2,07 (7,93)	2,34 (7,66)	—
CHO	2,17 (7,83)	2,20 (7,80)	—
NR_2	2,15 (7,85)	2,50 (7,50)	2,87 (7,13)
I	2,15 (7,85)	3,15 (6,85)	4,20 (5,80)
C_6H_5	2,34 (7,66)	2,62 (7,38)	2,87 (7,13)
Cl	3,05 (6,95)	3,40 (6,60)	4,00 (6,00)
OR	3,30 (6,70)	3,35 (6,65)	3,80 (6,20)
OH	3,38 (6,62)	3,56 (6,44)	3,85 (6,15)
OCOR	3,65 (6,35)	4,15 (5,85)	5,01 (4,99)
OC_6H_5	3,70 (6,30)	3,90 (6,10)	—
$OCOC_6H_5$	3,90 (6,10)	4,23 (5,77)	5,12 (4,88)

2. Протоны альдегидной группы

n-$C_6H_4(CHO)_2$	10,08 (−0,08)
C_6H_5CHO	9,965 (0,035)
n-ClC_6H_4CHO	9,933 (0,67)
n-$CH_3C_6H_4CHO$	9,98 (0,02)
CH_3CHO	9,72 (0,28)

3. Протоны некоторых ароматических соединений

Пиридин (-2)	8,50 (1,50)
n-$C_6H_4(CHO)_2$	7,54 (2,46)
Бензол	7,27 (2,73)
Толуол	7,10 (2,90)
n-Крезол	6,75 (3,25)
Пиррол (-3)	6,09 (3,91)

Спин-спиновое взаимодействие. Спектры редко имеют такой простой вид, как приведенный спектр уксусной кислоты. В результате взаимодействия между близко расположенными протонами одной молекулы появляется тонкая структура спектра. Ниже (рис. 65) приведен спектр этилбензола при разном разрешении. При более высоком разрешении полоса, отвечающая метиленовым протонам, расщепляется на четыре линии (квадруплет), а полоса метильных протонов — на три (триплет). Спин-спиновое взаимодействие состоит в том, что магнитный момент соседнего протона (или другого ядра, обладающего магнитным моментом) вносит некоторую поправку в эффективное магнитное поле $H_{эфф}$, в котором находится рассматриваемый протон или группа эквивалентных протонов. Рассмотрим молекулу с двумя различными взаимодействующими протонами A и B. Во внешнем магнитном поле протон A может занимать только две ориентации: по полю (спин $+^1/_2$) и против поля ($-^1/_2$). Тогда на протон B будет действовать в одном случае поле $H_{эфф} - a$, в другом $H_{эфф} + a$, где a — поправка, вносимая магнитным моментом ядра A.

Поскольку в образце практически одинаковое количество протонов А с обеими ориентациями, то появятся две линии равной интенсивности (дублет); так же расщепится и сигнал протона А на ядре В. Рассмотрим теперь более сложный случай, а именно спектр этильной группы этилбензола, протоны которой не взаимодействуют с протонами кольца. Итак, кроме эффективного магнитного поля протоны метильной группы находятся под суммарным воздействием протонов метиленовой группы. Суммарный спин метиленовой группы может принять три значения:

$$+1/2\ +1/2 = +1 \quad +1/2\ -1/2 = 0 \quad -1/2\ +1/2 = 0 \quad -1/2\ -1/2 = -1$$

В соответствии с этим сигнал протонов метила должен расщепиться на три линии, причем средняя должна быть вдвое интенсивней двух других (см. рис. 65), поскольку суммарный нулевой спин вдвое более вероятен. Аналогичное рассмотрение спиновых состояний протонов метильной группы приводит к выводу о том, что сигнал метиленовой группы должен представлять собой квадруплет с относительными интенсивностями линий 1 : 3 : 3 : 1, что и наблюдается *.

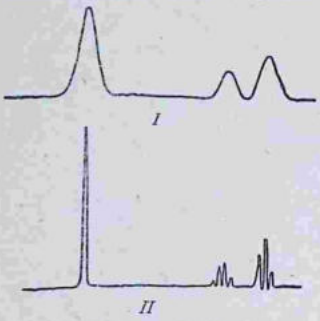
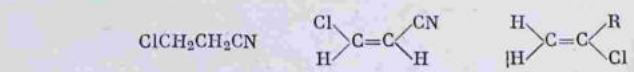


Рис. 65. Спектры ЯМР этилбензола:

I — при частоте генератора 40 *Мгц* и разрешении 10^{-6}; *II* — при той же частоте и разрешении 10^{-8}.

Вообще говоря, если протон или группа эквивалентных протонов находится в спин-спиновом взаимодействии с n эквивалентными протонами, то ее сигнал состоит из $n + 1$ линий. Расстояния между ближайшими линиями мультиплета строго одинаковы. Эта величина измеряется в герцах и носит название *константы спин-спинового взаимодействия* J. Важно отметить, что J одинакова в обоих мультиплетах двух групп взаимодействующих ядер (J одна и та же в триплете и в квадруплете этилбензола). Мультиплет всегда симметричен относительно центра, от которого и отмеряются химические сдвиги.

Необходимо помнить, что спин-спиновое расщепление наблюдается только между магнитно-неэквивалентными ядрами, они же и химически неравноценны. Например, всегда имеется такое взаимодействие между протонами и ядрами ^{19}F или ^{31}P (у всех этих ядер спин $1/2$). Между протонами в CH_2Cl_2, $ClCH_2CH_2Cl$, циклобутане, $ClCH{=}CHCl$ нет спин-спинового взаимодействия. Оно появляется в следующих случаях, например:



В первых двух веществах протоны при соседних атомах углерода неэквивалентны из-за того, что к этим атомам углерода присоединены

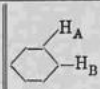
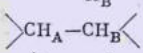
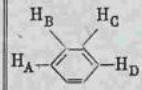
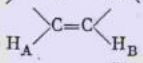
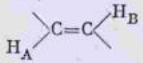
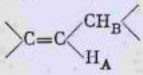
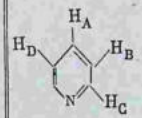
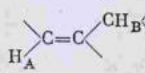
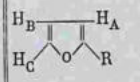
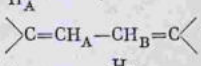
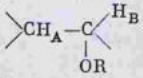
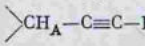
* Распределение спинов протонов метила $+1/2\ +1/2\ +1/2 = +1\,1/2$; $+1/2 + 1/2 - 1/2 = 1/2$; $+1/2\ -1/2 + 1/2 = +1/2$; $-1/2 + 1/2 + 1/2 = +1/2$; $-1/2 - 1/2 + 1/2 = -1/2$; $-1/2 + 1/2 - 1/2 = -1/2$; $+1/2 - 1/2 - 1/2 = -1/2$; $-1/2 - 1/2 - 1/2 = -1\,1/2$. Таким образом, значения суммарного спинового момента, равные $+1/2$ и $-1/2$, втрое более вероятны, чем значения $+1\,1/2$ и $-1\,1/2$.

различные группы. В последнем примере отсутствие эквивалентности объясняется их геометрически разным положением по отношению к заместителям у соседнего атома углерода.

Спин-спиновое взаимодействие передается посредством электронов химических связей, и поэтому величина J зависит от числа связей, разделяющих взаимодействующие ядра, и от характера этих связей. Скажем, в ряду $FHCCl_2$, HCl_2CCl_2F, $HCl_2CCl_2CCl_2F$ спин-спиновое взаимодействие уменьшается, и в последнем случае величина J_{HF} пренебрежимо мала. Через тройные связи спин-спиновое взаимодействие передается эффективнее, чем через двойные, а через двойные сильнее, чем через простые; при двойной связи *транс*-протоны имеют большую J, чем *цис*-протоны. Аксиально-аксиальное спин-спиновое взаимодействие больше аксиально-экваториального и экваториально-экваториального. Характерные значения J приведены в табл. 55.

В отличие от химического сдвига (выраженного в герцах), величина константы спин-спинового взаимодействия не зависит от напряженности внешнего магнитного поля H_0, поэтому, проводя измерения в разных

Таблица 55. **Характеристические значения констант спин-спинового взаимодействия для некоторых соединений**
(*а* — аксиальный, *е* — экваториальный)

Фрагмент	J, гц	Фрагмент	J, гц	
	12—15		J_{aa} J_{ae} J_{ee}	9—13 2—4 2,7—4
	0,35—2			
	2—9		J_{AB} J_{AC} J_{AD}	7—10 2—3 <1,5
	6—14			
	11—18			
	4—10		J_{AB} J_{AC} J_{BC} J_{CD}	7,5—8 1,4—2 5,2—5,5 0,9
	0,5—2		J_{AB} J_{AC} J_{BC}	3—4 0,6—1 1,8—2
	10—13			
	1—3			
	2—3			

полях, легко определить, связаны ли те или иные линии со спин-спиновым взаимодействием или представляют собой самостоятельные сигналы.

Спин-спиновое расщепление дает чрезвычайно ценную информацию о строении молекулы, но, с другой стороны, сильно осложняет общую картину спектра. В сложных спектрах ЯМР иногда оказывается необходимым избавиться от спин-спинового взаимодействия на том или ином участке спектра, чтобы упростить спектр. В современных приборах это можно сделать с помощью метода «двойного резонанса».

К сожалению, спектры легко расшифровываются только в тех случаях, когда константа спин-спинового расщепления J значительно (в несколько раз) меньше, чем химические сдвиги между взаимодействующими ядрами. Такие спектры называются *спектрами первого порядка*. Если же эти величины близки, то часто спектры усложняются настолько, что их анализ возможен только с применением электронных вычислительных машин. Иногда удается свести сложный спектр к спектру первого порядка, исследуя тот же образец на приборе с более высокой рабочей частотой. Замена одного или нескольких протонов на дейтерий приводит к сильному упрощению спектра. Спектры различных изотопов никогда не перекрываются, поэтому сигналы протонов, подвергшихся замещению, исчезают. Константа спин-спинового взаимодействия J протона с ядром дейтерия в семь раз меньше, чем между двумя протонами в тех же положениях, поэтому обычно исчезает и мультиплетная структура. Интересно, что анализ спектра ЯМР частично дейтерированного соединения может указать положение дейтерия в молекуле, а часто и процент дейтерирования.

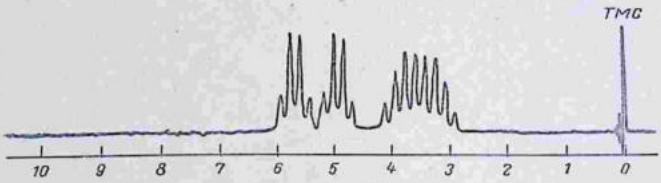


Рис. 66. Спектр ЯМР (ПМР) соединения $(CF_3)_2CH-CF=CH-CF_3$ при частоте генератора 40 *Мгц*.

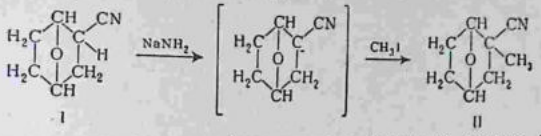
Примеры применения спектров протонного магнитного резонанса.

Пример 1. Отщеплением хлористого водорода от $(CF_3)_2CH-CFCl-CH_2CF_3$ получено соединение, которому можно приписать одну из следующих формул:

$$(CF_3)_2C=CFCH_2CF_3 \qquad (CF_3)_2CHCF=CHCF_3$$
$$\text{I} \qquad \text{A} \quad \text{B} \quad \text{II}$$

Спектр протонного резонанса (рис. 66) показывает, что справедлива формула II. Напомним, что ядра F имеют спин $^1/_2$, но их сигналы в спектре ЯМР лежат совсем в другой области, чем сигналы протонов. Спин-спиновое взаимодействие между ^1H и ^{19}F такого же порядка, как и между протонами. Формула I отпадает потому, что тогда спектр должен содержать два эквивалентных протона и, следовательно, им должен отвечать один мультиплет (из восьми линий). В действительности имеется два мультиплета. В мультиплете протона B должно быть восемь линий (расщепление сигнала на трех ядрах фтора CF_3-группы и на ядре фтора —CF-группы каждого из этих сигналов). В мультиплете протона A должно быть 14 линий, но не все видны на спектре в связи с тем, что крайние линии мультиплета малоинтенсивны.

Пример 2. При алкилировании нитрила I иодистым метилом (после обработки соединения I натрием в жидком аммиаке) ожидали получить нитрил II:



I II

Однако в результате реакции было получено соединение состава $C_9H_{13}NO$, спектр протонного резонанса которого приведен на рис. 67. Интенсивные синглеты принадлежат, безусловно, двум различным метильным группам. Об этом можно судить по интенсивности сигналов и химическим сдвигам. В слабых полях должен лежать

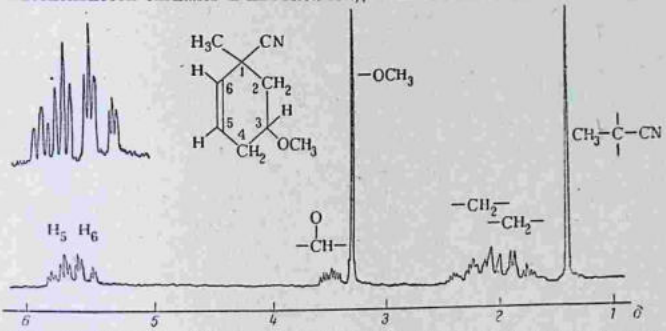
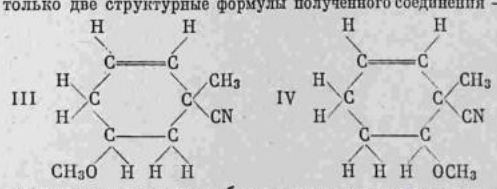


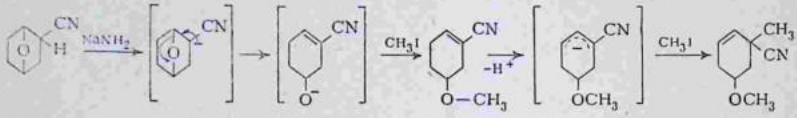
Рис. 67. Спектр ПМР нитрила 1-метил-3-метоксициклогексен-5-карбоновой кислоты (III) при частоте генератора 100 *Мгц* (10%-ный раствор в CCl_4).

сигнал более дезэкранированных протонов, т. е. метила, связанного с электроотрицательным атомом — кислородом. Отсюда ясно, что произошло двойное метилирование исходного соединения с разрывом мостиковой связи; это согласуется и с формулой $C_9H_{13}NO$. На основании химического сдвига, а также по относительной интенсивности сигнала можно утверждать, что мультиплет при $\delta = 5{,}6$ м. д. отвечает протонам при двойной связи (сигналы таких протонов лежат всегда в более слабых полях, чем протонов при насыщенных атомах углерода). Для дальнейшей расшифровки этой части спектра нужны дополнительные пояснения. Если бы взаимодействовали только два протона и разность химических сдвигов была бы значительно больше, чем J, то спектр представлял бы два раздельных дублета, причем интенсивность всех четырех линий была бы одинакова (спектр типа AX). Если же $\Delta\delta$ и J были бы одного порядка, то внешние компоненты спектра были бы менее интенсивны, чем внутренние (спектр типа AB). Полученный спектр отличается от последнего только тем, что каждая его линия расщеплена еще на три. Это означает, что оба протона, находящиеся при двойной связи, вступают в спин-спиновое взаимодействие с двумя эквивалентными протонами (CH_2-группы) и больше ни с какими. На основании сказанного можно предложить только две структурные формулы полученного соединения — III или IV:

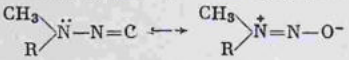


Выбор между этими структурами был сделан на основании мультиплета метинового протона (3,45 м. д.). В структуре IV сигнал этого протона должен содержать

три линии (если протоны соседней метиленовой группы эквивалентны) или максимум четыре (если они неэквивалентны из-за разного положения по отношению к группе OCH_3), следовательно, формула IV отпадает. Механизм образования III можно представить следующим образом:



Пример 3. Распределение электронной плотности в нитрозаминах должно быть каким-то средним между двумя крайними формулами:



Вследствие частичного удвоения связи N = N возможно существование устойчивых конформаций типа *син-* и *анти-*:



При помощи спектров ЯМР было показано, что это действительно так, и было установлено соотношение конформаций в зависимости от объема заместителя R.

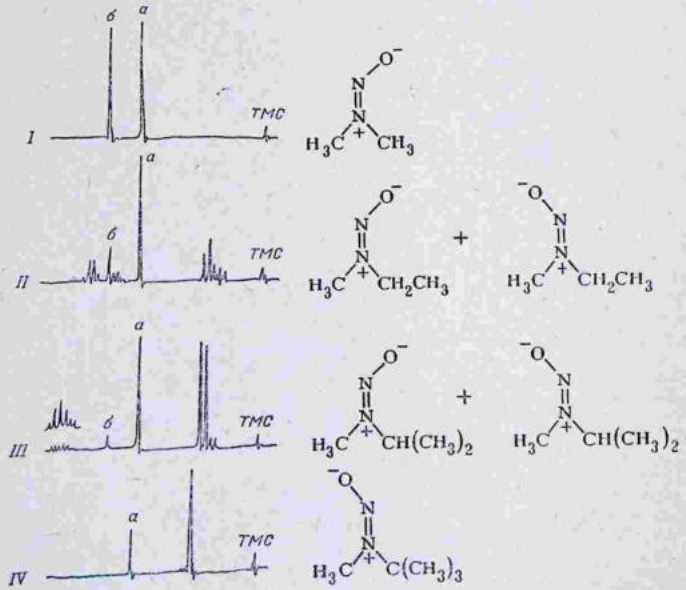


Рис. 68. Спектры ПМР нитрозаминов при частоте генератора 60 *Мгц*:
I — диметилнитрозамин; *II* — метилэтилнитрозамин; *III* — метилизопропилнитрозамин; *IV* — метил-*трет*-бутилнитрозамин.

Сняты спектры четырех нитрозаминов, в ряду которых R постепенно возрастает [CH_3, CH_2CH_3, $CH(CH_3)_2$ и $C(CH_3)_3$].

В случае диметилнитрозамина на спектре ПМР (рис. 68, *I*) наблюдаются два острых пика одинаковой интенсивности. Это означает, что метилы неэквивалентны (очевидно, вследствие затрудненного вращения около N=N-связи).

В спектре метил-*трет*-бутилнитрозамина (спектр IV) имеются также два пика: интенсивный (протоны третичной бутильной группы) и менее интенсивный (протоны одиночной метильной группы). Более объемистая *трет*-бутильная группа должна находиться в *анти*-положении по отношению к кислороду. Из-за пространственных затруднений вторая возможная конформация невыгодна и в спектре ПМР не наблюдается.

Из двух других спектров следует, что в случае нитрозаминов, где R=—C_2H_5 и —$CH(CH_3)_2$ (спектр III), соединения представлены смесью двух неравноценных конформаций. Соотношение площадей пиков *а* и *б* в каждом из этих спектров равно соотношению количества молекул в каждой конформации (это сигналы протонов метила в разных конформациях). Чем больше объем заместителя R, тем меньше доля той конформации, в которой этот заместитель находится в *син*-положении по отношению к кислороду. Об этом можно судить и по сравнительной интенсивности сигналов протонов этильной и изопропильной групп в разных конформациях.

Пример 4. Изучение конверсии циклогексана (рис. 69). Молекула циклогексана имеет устойчивую конформацию кресла. В соответствии с этим в молекуле должны существовать протоны двух типов — аксиальные и экваториальные. Однако при комнатной температуре в спектре ПМР содержится только один острый синглет. Это связано с очень быстрой конверсией цикла из одной кресловидной конформации в другую, так что аксиальные и экваториальные протоны все время меняются местами. При пониженных температурах (раствор циклогексана в сероуглероде) начиная с —30° С сигнал уширяется и при —100° С уже ясно видны два сигнала и их тонкая структура, обусловленная спин-спиновым взаимодействием. Изучая температурные зависимости подобных переходов, можно вычислить энергетические барьеры таких конформационных превращений.

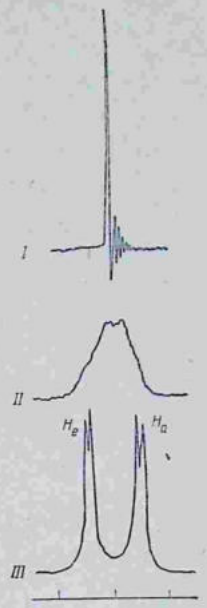


Рис. 69. Спектры ПМР циклогексана при частоте генератора 100 *Мгц* и температурах +20° С (*I*); —30° С (*II*); —100° С (*III*).

ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

В основе всех спектроскопических методов лежит измерение зависимости интенсивности поглощения, испускания или рассеяния света веществом от частоты света (или длины волны). В оптической спектроскопии используются спектры поглощения в инфракрасной, видимой или ультрафиолетовой областях в интервале длин волн от 10^{-1} до 10^{-6} $см^{-1}$, а также спектры комбинационного рассеяния света и спектры люминесценции (менее важный и общий метод спектров люминесценции здесь не рассматривается). На рис. 70 приведена классификация спектров в зависимости от длины волны (или частоты). Разделение оптического спектра на эти участки связано с возможностями приборов, а также с природой поглощения света в разных областях. Для химиков-органиков наибольшее

значение имеют: ближняя ультрафиолетовая и видимая (от 220 до 800 *ммк* *), фундаментальная инфракрасная (от 5000 до 200 $см^{-1}$).

Принцип измерения оптических спектров очень прост. Через слой вещества (чаще в растворе) пропускают пучок монохроматического света, длина волны которого постепенно меняется с помощью специального прибора, так называемого монохроматора (часто роль монохроматора играет призма).



Рис. 70. Области оптического спектра.

Интенсивность прошедшего света I измеряется и передается на самописец, который записывает ее в виде графика (спектра), где на оси ординат отложено значение I, а на оси абсцисс — длина волны или частота.

Описанная схема измерения характерна для так называемых однолучевых приборов. Современные спектрофотометры действуют по схеме двухлучевого измерения, которая состоит в следующем. Приемник излучения и регистрирующее устройство фиксируют интенсивность не только прошедшего через вещество света I, но и интенсивность падающего света I_0. Сигнал записывается либо в виде разности $I_0 - I$, либо в виде отношения I_0/I; при этом принимают меры, чтобы оба измеряемых пучка света — падающего и проходящего — были оптически эквивалентны. При измерении спектров поглощения растворов один из измеряемых пучков света (I_0) проходит сквозь кювету с растворителем, а другой (I) сквозь кювету с раствором испытуемого вещества.

При работе в ультрафиолетовой области спектра применяется кварцевая, а в инфракрасной — солевая оптика (призмы из NaCl, LiF и KBr, в зависимости от длины волны); источниками света обычно служат лампы или (в ИК-области) накаливаемые стержни из определенных материалов.

Основополагающими законами спектроскопии являются законы Ламберта и Бера.

Закон Ламберта. Относительное количество поглощенного света не зависит от интенсивности падающего света, и каждый последующий слой всегда поглощает одну и ту же долю проходящего света. Эту закономерность записывают в виде

$$\ln \frac{I_0}{I} = al \quad \text{или} \quad I = I_0 e^{-al}$$

* *ммк* = миллимикрон = 10 ангстрем (10 Å); Å = 10^{-8} *см*.

а в переводе на десятичные логарифмы

$$\lg \frac{I_0}{I} = kl$$

где l — толщина слоя, k — коэффициент, зависящий только от поглощающей среды.

В законе Ламберта не учитываются концентрации.

Закон Бера. Поглощение света пропорционально числу молекул поглощающего вещества на его пути:

$$I = I_0 \cdot 10^{-Ecl} \qquad D = \lg \frac{I_0}{I} = Ecl$$

где E — молярный коэффициент поглощения (погашения); c — молярная концентрация вещества; D — оптическая плотность.

Надо сказать, что закон Бера соблюдается не всегда. Отклонения связаны с различной степенью ассоциации, сольватации и диссоциации молекул в растворах разной концентрации. Поэтому при измерении спектров поглощения в растворах разной концентрации необходимо проверять соблюдение этого закона (например, увеличение концентрации вдвое должно быть эквивалентно удвоению толщины пропускающего слоя при той же концентрации).

Поглощение света может фиксироваться на графиках в виде различных величин:

$\frac{I}{I_0}$ — пропускание света;

$\frac{I}{I_0} 100$ — процент пропускания света;

$\frac{I_0 - I}{I_0}$ и $\frac{I_0 - I}{I_0} 100$ — доля поглощенного света и процент поглощения;

$D = \lg \frac{I_0}{I}$ — оптическая плотность;

$E = \frac{D}{cl}$ — молярный коэффициент поглощения, т. е. оптическая плотность 1 M раствора при толщине слоя 1 *см*.

В УФ-спектрах по оси ординат откладывается обычно молярный коэффициент поглощения E или $\lg E$, а по оси абсцисс — длина волны в миллимикронах (*ммк*) или ангстремах (Å). При записи ИК-спектров по оси ординат откладывают процент поглощения или процент пропускания, а по оси абсцисс — частоты в обратных сантиметрах ($см^{-1}$) или, реже, длины волн в микронах (*мк*). Примеры спектров приведены на рис. 71 и 72.

Физическая сущность спектров поглощения и комбинационного рассеяния света. Поглощая свет, молекула «возбуждается» и переходит из основного состояния в одно из возбужденных состояний с бо́льшим содержанием энергии:

$$h\nu = E_1 - E_0$$

где E_0 и E_1 — энергия основного и возбужденного состояний.

Эту избыточную энергию молекула отдает впоследствии в виде тепла или излучения; сейчас это для нас, однако, несущественно.

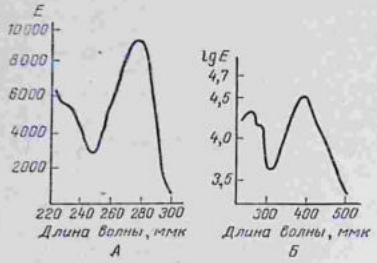


Рис. 71. УФ-Спектры в спиртовом растворе: *А* — кофеина; *Б* — кротонового альдегида.

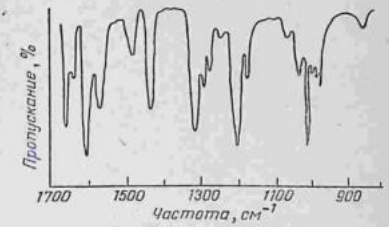


Рис. 72. ИК-Спектр бензальацетофенона.

При поглощении энергии в пределах оптического спектра может изменяться вращательная, колебательная энергия молекулы или энергия возбуждения внешних, валентных электронов (для возбуждения внутренних электронов требуется более жесткое излучение). Для повышения вращательной энергии молекулы достаточны относительно небольшие кванты энергии, поэтому соответствующее поглощение лежит в далекой ИК-области — области больших длин волн (мы не будем более возвращаться к вращательным спектрам, так как они редко применяются в органической химии). Для увеличения колебательной энергии молекулы (т. е. для возбуждения колебаний атомов относительно друг друга) требуются кванты большей величины — поглощение лежит в близкой ИК-области.

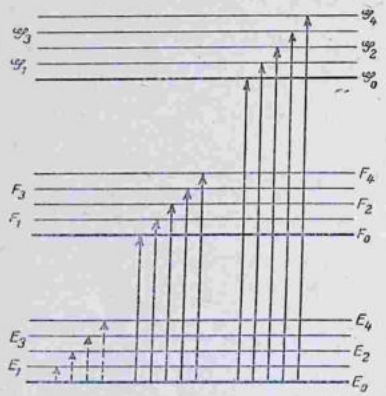


Рис. 73. Возбуждение молекулы при поглощении кванта света:

E_0 — основное электронное состояние; G, F — возбужденные электронные состояния; E_1—E_4 — возбужденные колебательные состояния основного электронного состояния. Как видно: $E_n - E_0 \ll F_n - E_0$. Схема условна; расстояния $E_n - E_{n-1}$, $F_n - F_{n-1}$ и т. д. отнюдь не равны.

Бо́льшие кванты энергии требуются для возбуждения внешних электронов молекулы (поглощение в видимой и УФ-области). При этом кванты, необходимые для изменения электронной энергии, примерно на один-два порядка больше, чем требуемые для изменения колебательной энергии. Поэтому при облучении ультрафиолетовым светом меняются все три вида энергии молекулы; поглощение же в далекой ИК-области сопровождается изменением только вращательной энергии.

Изменение энергии молекулы при поглощении (энергетические переходы) представлено на рис. 73, где изображены электронные и колебательные уровни (каждому колебательному уровню сопутствует также ряд вращательных уровней, что на схеме не отражено). Максимумы в спектрах поглощения соответствуют наиболее вероятным переходам между энергетическими уровнями молекул. Каждый максимум относится к определенному виду электронного или колебательного возбуждения молекулы.

На основании приведенных рассуждений и рис. 73 можно заключить, что электронные спектры должны быть наиболее сложными, так как в них одновременно должна проявляться тонкая структура спектра: колебательная и вращательная. Однако колебательная структура электронного спектра наблюдается только в газовой фазе и редко в растворах (рис. 74). Это же можно сказать о вращательной структуре колебательного спектра.

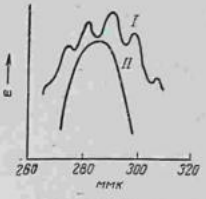


Рис. 74. УФ-Спектр уксусного альдегида в газовой фазе (*I*) и спиртовом растворе (*II*). На спектре *I* видна тонкая структура.

Итак, спектры поглощения тесно связаны со строением молекулы: колебательные — с колебаниями атомов молекулы около равновесных положений, а ультрафиолетовые и в видимой области — с возбуждением валентных электронов в молекуле. При этом каждый максимум поглощения соответствует определенному виду электронного или колебательного возбуждения молекулы. Некоторые максимумы настолько характерны для отдельных групп атомов или связей, что положение этих максимумов мало меняется при переходе от одной молекулы к другой. Такими являются, например, валентные колебания связи C=O (ИК-область, около 1700 $см^{-1}$), связи C=N (~2250 $см^{-1}$), связи O—H (3550—3650 $см^{-1}$) и др. Они называются характеристическими и позволяют определить наличие или отсутствие в молекуле тех или иных групп атомов или связей.

Спектры комбинационного рассеяния света (СКР), или раман-спектры, также являются колебательными спектрами. Для их изучения измеряют спектр излучения, рассеянного веществом. Практически поступают следующим образом. Образец индивидуальной жидкости или раствора облучают светом определенной длины волны (длина волны не имеет принципиального значения) и исследуют спектральный состав излучения, обычно рассеянного под углом 90°. В спектре появляются очень интенсивные линии источника света, рассеянного с неизменной длиной волны. По одну сторону от этих линий имеется серия слабых спутников (линии Стокса); по другую сторону — еще менее интенсивные антистоксовы линии, расположенные симметрично линиям Стокса на тех же расстояниях от интенсивной линии источника света (рис. 75).

Практически всегда пользуются более интенсивными линиями Стокса. Расстояние максимумов этих линий (выраженное в единицах частоты) от центра линии источника света и является частотой спектра комбинационного рассеяния (раман-спектра). Спектр комбинационного рассеяния может быть измерен и в координатах частота — интенсивность. В этом случае он будет иметь примерно такой же вид, как и ИК-спектр (рис. 76).

При рассеянии света в молекулярной среде возможны два случая. В первом случае световые кванты рассеиваются в неизменном виде

(упругое релеевское рассеяние). Это приводит к появлению в спектре рассеянного излучения линии с той же частотой ν_0 (с той же длиной волны λ_0), что и падающее излучение (релеевская линия). Во втором случае в результате обмена энергией между квантом падающего излучения и молекулой рассеяние света имеет иную частоту ν_k (неупругое рассеяние). Разность соответствует частоте колебаний молекулы. Эта разность

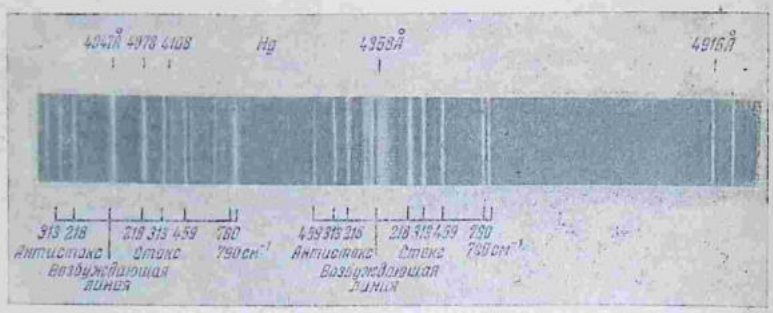


Рис. 75. Спектр комбинационного рассеяния CCl_4.

положительна (стоксовы линии), если рассеяние света сопровождается повышением запаса колебательной энергии молекулы. В этом случае в результате неупругого рассеяния молекула переходит на один из

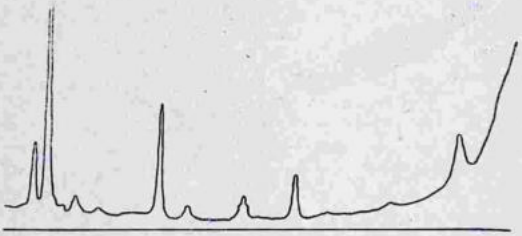


Рис. 76. Спектр комбинационного рассеяния (раман-спектр) тоуола.

возбужденных колебательных уровней (E_1, E_2 и т. д., рис. 77). Разность $\Delta\nu_k$ может быть и отрицательной, если молекула была возбуждена и находилась на одном из возбужденных колебательных уровней (антистоксовы линии). В этом случае реализуется передача колебательной энергии падающему кванту и его энергия, а значит и частота рассеянного света, растет ($\Delta\nu_k < 0$). Поскольку доля возбужденных молекул по сравнению с невозбужденными мала, интенсивность антистоксовых линий меньше, чем стоксовых.

Колебательные спектры. Итак, два спектроскопических метода связаны с переходом молекулы на различные колебательные уровни энергии — метод ИК-спектров и метод спектров комбинационного рассеяния. Однако эти методы не заменяют, а удачно дополняют друг друга. Чтобы получить полный колебательный спектр молекулы, во многих случаях надо изучить как ИК-спектры, так и спектры комбинационного рассеяния.

Всего в молекулах с n атомами возможно $3n - 6$ независимых колебательных движений (цифра 6 исключает согласованные движения атомов, которые приводят к перемещению всей молекулы в пространстве, т. е. в трех измерениях). Каждому виду колебаний должна была бы отвечать своя полоса в спектре поглощения (соответствующий квант света возбуждает именно этот вид колебаний). В действительности часть полос не проявляется в ИК-спектре, если соответствующие энергетические переходы «запрещены». Для поглощения в ИК-области спектра необходимо, чтобы отвечающее ему колебание атомов в молекуле было связано с изменением дипольного момента молекулы. По этой причине в ИК-спектре некоторые типы симметричных колебаний запрещены. Напротив, именно эти колебания, как правило, «активны» и наиболее характерны для спектра комбинационного рассеяния света. Например, в ацетилене возможны три вида валентных колебаний, изображенных ниже:

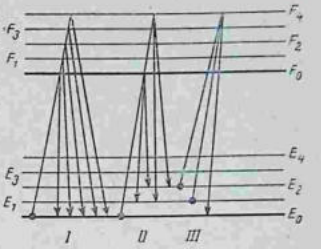


Рис. 77. Комбинационное рассеяние света. Энергетические переходы, отвечающие:

I — возбуждающей линии источника света; *II* — линиям Стокса; *III* — антистоксовым линиям.

1) ← H ← C — C → H → . . . Колебания связи C—C

2) ← H — C → ← C — H → . . . Симметричные колебания связей C—H

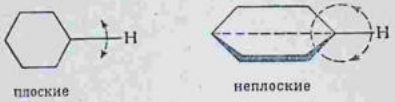
3) H → ← C ← C — H → . . . . . Асимметричные колебания связей C—H

Дипольный момент молекулы меняется только в случае колебаний третьего типа. Поэтому в ИК-спектре проявляется лишь частота этих колебаний, а колебания первого и второго типов запрещены. Напротив, в спектре комбинационного рассеяния «разрешены» колебания первых двух типов, а колебания третьего типа запрещены.

Число линий в спектре может уменьшиться также за счет наложения отдельных близколежащих полос.

Для молекул возможны колебания двух основных типов: валентные и деформационные. Колебания атомов вдоль оси, соединяющей их центры (т. е. типа растягивание — сокращение связи), называются *валентными*. В двухатомной молекуле это единственно возможный вид колебания. *Деформационные колебания* сопровождаются изменением валентных углов. В молекуле бензола, например, возможны

два вида деформационных колебаний связи С—Н — плоские и неплоские:



плоские неплоские

Система из двух колеблющихся атомов может быть представлена в виде двух гирек с массой m_1 и m_2 на концах пружины, сокращающейся с частотой ν по закону Гука для гармонического осциллятора:

$$\bar{\nu}=\frac{1}{2\pi}\left(\frac{k}{\mu}\right)^{1/2}$$

где k — упругая, или силовая, постоянная связи; μ — приведенная масса $\left(\mu=\frac{m_1m_2}{m_1+m_2}\right)$.

Согласно законам квантовой механики, энергия такого осциллятора определяется выражением:

$$E_v=\left(v+\frac{1}{2}\right)h\bar{\nu}$$

где v — колебательное квантовое число, принимающее целочисленные положительные значения ($v = 0,1$).

Для гармонического осциллятора «разрешены» только переходы между состояниями, квантовые числа которых различаются лишь на единицу, т. е. переходы с $\Delta v = 1$. Энергия перехода при поглощении равна:

$$\Delta E_v=\left[(v+1)+\frac{1}{2}\right]h\bar{\nu}-\left[v+\frac{1}{2}\right]h\bar{\nu}=h\bar{\nu}$$

Такие переходы приводят к появлению в спектре так называемых «основных», или «фундаментальных», полос, которые и определяют общий вид спектра поглощения. Реальные осцилляторы в молекуле обладают ангармоничностью, поэтому в спектре поглощения проявляются не только переходы с $\Delta v = \pm 1$, но и переходы с $\Delta v = \pm 2$; ± 3 и т. д., а также переходы, сопровождающиеся возбуждением двух и более колебаний. Полосы таких колебательных переходов (обертонов и составных тонов), как правило, значительно слабее.

По формуле Гука можно примерно рассчитать частоту той или иной характеристической полосы поглощения. Для этого надо знать силовую постоянную k и массы атомов. Однако в многоатомных молекулах такой упрощенный расчет будет очень приблизителен, поскольку не учитывается окружение рассматриваемой связи другими атомами.

Валентные колебания отдельных связей. Полосы поглощения, отвечающие колебаниям простых С—С-связей, как правило, нехарактеристичны, т. е. существенно меняются при переходе от одной молекулы к другой. Валентные и валентно-деформационные колебания углеродного скелета лежат преимущественно в области 600—1300 $см^{-1}$. Линии этой области отличны и специфичны даже для родственных молекул. Поэтому иногда ее называют областью «отпечатков пальцев» молекулы. Если она не всегда может служить для выяснения строения моле-

кулы, то наиболее удобна для идентификации индивидуальных соединений. В эту же область попадают валентные колебания простых связей C—O, C—N, N—O.

Напротив, частоты поглощения двойных связей C=C, C=O, N=O характеристичны, т. е. мало отличаются для разных молекул и лежат в области 1500—1950 $см^{-1}$. Поглощение тройных связей находится в еще более коротковолновой области; для C≡C-связи, например, при 2100—2250 $см^{-1}$. Частоты колебаний связей C—H, O—H и N—H также характеристичны и соответствующие полосы поглощения интенсивны. Частота валентного колебания гидроксила, не участвующего в водородной связи, лежит в области 3590—3650 $см^{-1}$; во вторичных аминах полоса валентного N—H-колебания лежит при 3300—3500 $см^{-1}$; C—H-связи поглощают вблизи 3000 $см^{-1}$, причем поглощение различно для метильной, метиленовой и метиновой групп, а также зависит от того, связан ли атом углерода простой, двойной или тройной связью с соседним атомом.

В метиленовой группе возможно два вида валентных колебаний C—H: симметричное и асимметричное. При симметричных валентных колебаниях оба атома водорода одновременно приближаются и удаляются от атома углерода, при асимметричных — поочередно:



симметричное

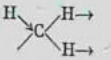


асимметричное

Такие же колебания наблюдаются для метильной группы



симметричное



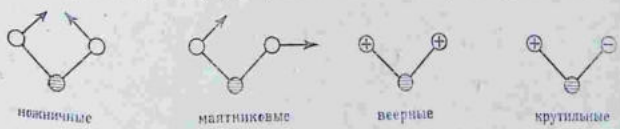
асимметричное

а также для первичноаминной. В парафинах полосы симметричных и асимметричных колебаний четко различаются:

	Симметричные	Асимметричные
Частоты CH_3	2872 $см^{-1}$	2962 $см^{-1}$
Частоты CH_2	2853 $см^{-1}$	2926 $см^{-1}$

Частоты C—H-связей в этиленовых углеводородах (H при двойной связи) лежат выше — при 3000—3100 $см^{-1}$.

Деформационные колебания. Как уже говорилось, деформационные колебания сопровождаются изменением валентных углов. В бензоле, например, атомы водорода могут совершать угловые колебания в плоскости кольца (плоскостные) и с выходом из этой плоскости (внеплоскостные, стр. 614). Атомы водорода метиленовой группы могут участвовать в четырех видах деформационных колебаний, изображенных ниже:

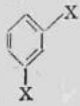


ножничные маятниковые веерные крутильные

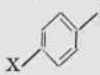
Стрелки показывают направление движения атомов в одной из фаз колебания; знак (+) означает движение вверх от плоскости чертежа; знак (—) — в обратном направлении; атом углерода принимается неподвижным.

Для метильной группы возможно два вида деформационных колебаний.

Полосы деформационных колебаний скелета молекул лежат в длинноволновой части спектра и за редкими исключениями нехарактеристичны. Полосы дефомационных колебаний связей типа А—Н (где А = С; N; О) имеют более высокие частоты (от 600 до 1650 $см^{-1}$); они достаточно характеристичны и их часто используют для выводов о строении. Так, основываясь на положении полос неплоских колебаний ароматических связей С—Н в области 680—860 $см^{-1}$, можно сделать заключение о положении заместителей в ароматическом кольце, например:



мета-



пара-

и др.

На основании частот неплоских деформационных колебаний С—Н-связей в олефинах можно судить о *цис-* или *транс*-строении этих соединений. Для ацетиленовых соединений характерна полоса при 600—650 $см^{-1}$, которая относится к деформационным колебаниям С—Н-связи.

Применение ИК-спектров и спектров комбинационного рассеяния. ИК-Спектры и спектры комбинационного рассеяния применяются для идентификации соединений и для установления степени их чистоты (качественно). ИК-Спектр (особенно в области «отпечатков пальцев») специфичен для каждой молекулы, поэтому, как правило, нет необходимости в определении молярного коэффициента поглощения E (в отличие от УФ-спектров). ИК-Спектры могут быть использованы также для качественного анализа смесей при контроле за ходом реакции и для кинетических измерений.

Однако наиболее распространенное и важное применение ИК-спектров и спектров комбинационного рассеяния в органической химии — это выяснение и подтверждение предполагаемого строения соединений. Наличие почти любой функциональной группы в молекуле можно установить с помощью одних только ИК-спектров. Поскольку положение полосы характеристического колебания изменяется в небольших пределах в зависимости от ближайшего окружения рассматриваемой группы, часто можно не только установить присутствие той или иной функциональной группы в соединении, но и сделать выводы о ее «соседях».

Рассмотрим несколько примеров:

Пример 1. *Полоса валентного колебания С=О.* В табл. 56 приведены значения частот этой линии спектра для различных классов соединений, содержащих карбонильную группу.

Прежде всего следует сказать, что карбонильная полоса в ИК-спектре очень интенсивна и легко идентифицируется. Из таблицы видно, что значение частоты повышается при переходе от кетонов к альдегидам и сложным эфирам.

На основании ИК-спектра можно составить себе более тонкие суждения об окружении карбонильной группы. Например, легко судить о расположении электроноакцепторных групп по отношению к карбонилу.

Таблица 56. Характеристические частоты ИК-спектров карбонильной группы в разных типах соединений

№ примера	Тип соединения	Интервалы частот, $см^{-1}$
1	Насыщенные кетоны	1725—1705
2	Арилкетоны	1700—1680
3	Диарилкетоны	1670—1660
4	α,β-Ненасыщенные кетоны	1685—1665
5	α-Галоидированные жирные кетоны	1745—1725
6	α-Дикетоны	1730—1710
7	β-Дикетоны	1640—1540
8	Алифатические альдегиды	1740—1720
9	α,β-Ненасыщенные альдегиды	1705—1680
10	Ароматические альдегиды	1715—1695
11	Сложные эфиры жирных кислот	1750—1730
12	Сложные эфиры с электроноакцепторными заместителями в α-положении	1770—1745
13	Карбонилы металлов мостиковая группа CO односвязная	<1900 * 1900—2150

* См. ч. II, раздел «Элементоорганические соединения».

Если электроноакцепторные группы (F, C≡N, >C=O и др.) занимают α-положение, то частота поглощения увеличивается (табл. 56, примеры 5, 6), то же наблюдается и для альдегидов. Напротив, если карбонильная группа сопряжена с ароматическим кольцом или двойной C=C-связью, то частота поглощения смещается в обратную сторону на 20—40 $см^{-1}$.

На рис. 78 приведен спектр сложного эфира с сильным электроноакцепторным заместителем ($\nu_{C=O}$ 1787 $см^{-1}$, вместо обычной для сложных эфиров частоты поглощения 1740 $см^{-1}$), на рис. 79 — спектр непредельного альдегида (смещение карбонильной полосы поглощения в низкочастотную область). На спектре непредельного альдегида виден также меньший пик при 1650 $см^{-1}$, соответствующий валентным колебаниям C=C-связи.

Полоса валентного колебания C=O-связи удобна для количественных определений, например для кинетических измерений или для контроля за ходом реакции.

Пример 2. *Валентные колебания O—H-связи.* Полоса поглощения гидроксила очень характерна и лежит, как правило, в области 3500—3650 $см^{-1}$, где мало других полос поглощения. Гидроксильная группа обычно образует внутри- и межмолекулярные водородные связи. С увеличением их прочности интенсивность полосы поглощения растет, полоса смещается в низкочастотную область и расширяется. Узкая полоса при 3550—3650 $см^{-1}$ характерна для несвязанного водородной связью гидроксила. Количество межмолекулярных водородных связей изменяется с концентрацией раствора и зависит от природы растворителя, поэтому вид и положение этой полосы поглощения зависят также и от этих факторов. Прочные внутримолекулярные водородные связи сдвигают полосу поглощения до 3200—2500 $см^{-1}$ (например, в хелатных соединениях).

Пример 3. *Ароматические соединения.* Часто требуется определить характер замещения в ароматическом кольце, например, в какое положение к первому заместителю прошло замещение — в орто-, мета- или пара-. Для решения этого вопроса часто пользуются полосами поглощения в интервале 860—700 $см^{-1}$, соответствующими неплоским деформационным колебаниям С—Н-связей. В случае орто-дизамещенных соединений интенсивная полоса поглощения лежит в интервале 735—770 $см^{-1}$. Для мета- и пара-дизамещенных она сдвигается в более высокочастотную область: 750—810 $см^{-1}$ и 800—860 $см^{-1}$. Определение строения по этой полосе затрудняется, если она попадает на границу интервалов (~800 $см^{-1}$ или ~740 $см^{-1}$); однако помощь могут оказать тогда другие полосы в этой же и в других областях спектра.

Если известны спектры эталонных образцов, то можно определить относительное содержание изомеров (орто-, пара-, мета-) в смеси. Это может быть очень существенным, например, при определении ориентирующего влияния заместителя в той или иной реакции или для выяснения относительных количеств изомеров, образующихся в разных условиях.

Для аналогичных целей применяются и спектры комбинационного рассеяния.

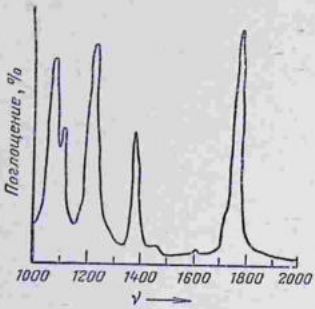


Рис. 78. Инфракрасный спектр эфира $CHF_2CFClCOOCH_3$ в тонком слое: $\nu_{C=O}$=1785 $см^{-1}$.

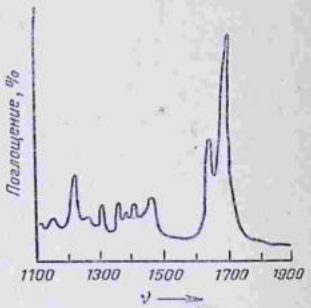


Рис. 79. Инфракрасный спектр альдегида $CH_3CH_2CH=C(CH_3)CHO$ в тонком слое: $\nu_{C=C}$ = 1650 $см^{-1}$; $\nu_{C=O} \cong$ 1710 $см^{-1}$.

Электронные спектры. Электронные спектры поглощения, охватывающие область электромагнитного спектра от 100 до 800 *ммк*, следует разделить на три части: видимая часть спектра (400—800 *ммк*), ближняя ультрафиолетовая (200—400 *ммк*) и далекая (или вакуумная) ультрафиолетовая (200 *ммк* и менее). В органической химии обычно применяется область спектра от 220 до 800 *ммк*. Очень важная область спектра короче 220 *ммк*, к сожалению, недоступна для распространенных в настоящее время спектрофотометров.

Возбуждение молекулы при поглощении кванта энергии ведет к перестройке, вообще говоря, всего электронного облака, однако практически изменяется лишь распределение облака валентных электронов.

Процесс возбуждения можно приближенно описать моделью одноэлектронных переходов. Валентные электроны располагаются на молекулярных орбиталях, энергии которых могут быть вычислены приближенными методами квантовой химии. В основном состоянии молекулы электроны расположены (как правило, попарно) на молекулярных орбиталях с наименьшим значением энергии. В процессе возбуждения электроны молекулы переходят на более высокие незанятые орбитали. Различают переходы трех типов.

а) $N \rightarrow V$-переходы. Этот тип связан с переходом электрона со связывающей орбитали на разрыхляющую (или, что то же, антисвязывающую). Возбужденное состояние поляризовано. Тем самым переход электрона сопровождается большим изменением дипольного момента и соответствующая полоса очень интенсивна. Переходы $N \rightarrow V$ для σ-электронов связей ($\sigma \rightarrow \sigma^*$-переходы) лежат в вакуумной УФ-области спектра. Соответствующие $\pi \rightarrow \pi^*$-переходы требуют меньшей энергии возбуждения и расположены в ближней УФ-, видимой, а иногда даже в ближней ИК-области спектра.

Полосы поглощения, соответствующие $\pi \rightarrow \pi^*$-переходам, характеризуются большой интенсивностью, коэффициенты ε обычно больше 1000. В полярных растворителях поглощение сдвигается в этом случае в длинноволновую область спектра.

б) $N \rightarrow Q$-переходы. В этом случае электрон переходит с несвязывающей орбитали на антисвязывающую. Наиболее распространенный вид $N \rightarrow Q$-перехода — переход электрона неподеленной пары на возбужденную π-орбиталь ($p \rightarrow \pi^*$-переход). Эти переходы лежат в более длинноволновой области, чем $\pi \rightarrow \pi^*$-переходы, и малоинтенсивны. Соответствующие коэффициенты экстинкции ε обычно меньше 100. В полярных растворителях поглощение сдвигается в коротковолновую область. Так же действует введение в молекулу электронодонорных заместителей. По этим и ряду других признаков p — π^*-переходы можно отличить от $\pi \rightarrow \pi^*$-переходов.

в) «Атомарные», или ридберговы, переходы. Если энергия возбуждения велика, то возможен выход электрона из валентной оболочки молекулы. При очень больших энергиях возбуждения молекула теряет электрон, т. е. происходит фотоионизация. Ридберговы переходы проявляются в вакуумной УФ-области спектра в виде очень интенсивных, довольно узких полос.

Наиболее интересны для органической химии переходы первых двух типов (т. е. *а* и *б*).

Часто возмущение электронного облака при поглощении кванта энергии затрагивает в основном небольшую часть молекулы. На этом основана грубая интерпретация наблюдаемых полос поглощения как переходов электронов отдельных связей или групп связей молекулы. Это приближение в ряде случаев очень плодотворно. Так, поглощение в области 1700—2100 Å в спектрах моноолефинов относится к возбуждению π-электронов двойных связей ($\pi \rightarrow \pi^*$-переходы). Число изолированных двойных связей в молекуле практически не влияет на положение этой полосы, лишь пропорционально возрастает ее интенсивность. Если увеличивается число двойных сопряженных связей, полоса $\pi \rightarrow \pi^*$-перехода смещается в длинноволновую область спектра (*батохромный сдвиг*). Достаточное удлинение сопряженной системы связей само по себе может вывести максимумы поглощения в видимую область спектра, и соединение станет окрашенным (табл. 57, 58). Непредельные группировки, ответственные за поглощение в указанной области спектра, например C=C, C=O, C=N, N=N, C=S, называются *хромофорами*.

Подключение к хромофорам электронодонорных групп, особенно групп, обладающих неспаренными электронами, приводит к батохромному сдвигу полос поглощения (соответствующих $\pi \rightarrow \pi^*$-переходам). Группы, которые сами по себе не обладают интенсивной полосой поглощения при

Таблица 57. **Значения $\lambda_{макс}$ для молекул с различной длиной цепи сопряжения**

Соединение	$\lambda_{макс}$, ммк				
	$n=1$	$n=2$	$n=3$	$n=4$	$n=5$
$CH_3-(CH=CH)_n-COOH$ (в спирте)	204	254	294	327	—
$CH_3-(CH=CH)_n-CHO$ (в спирте)	220	271	315	353	393
$C_6H_5-(CH=CH)_n-C_6H_5$ (в бензоле)	306	334	358	384	420
Значения $\varepsilon \cdot 10^{-3}$ для последнего примера	24	40	75	86	114

Таблица 58. **Значения $\lambda_{макс}$ и ε для углеводородов с постепенно увеличивающейся цепью сопряжения**

Соединение	Число сопряженных связей	$\lambda_{макс}$ ммк	$\varepsilon \cdot 10^{-3}$	Цвет
Бутадиен	2	217	21	Бесцветен
Гексатриен	3	258	35	»
Декатетраен	4	310	42	»
Витамин «А»	5	328		»
Тетрадекагексаен	6	360	70	»
α-Каротин	10	445	145	Оранжевый

200—800 *ммк*, но приводят к батохромному сдвигу полос, ответственных за $\pi \rightarrow \pi^*$-переход хромофоров, называются *ауксохромными группами* или *ауксохромами*. Наиболее типичными ауксохромами являются $\ddot{N}H_2$, $\ddot{N}R_2$, $\ddot{O}H$, $\ddot{O}R$, $\ddot{S}H$, $\ddot{S}R$.

Полоса поглощения, ответственная за $\pi \rightarrow \pi^*$-переход, называется обычно *K*-полосой. В случае сопряженных систем имеется не несколько, а одна общая *K*-полоса, по расположению максимума и интенсивности которой, вообще говоря, можно сделать заключение о длине сопряженной системы (табл. 57 и 58).

Интенсивность поглощения связана с изменением дипольного момента при возбуждении; естественно, что в случае длинных сопряженных систем дипольные моменты возбужденных биполярных состояний должны быть больше. С другой стороны, для возбуждения π-электронов таких длинных сопряженных систем требуется меньшая энергия; этим и объясняется батохромный сдвиг.

В случае карбонильных соединений (альдегидов, кетонов, сложных эфиров и др.) кроме интенсивной *K*-полосы имеется еще малоинтенсивная, расположенная в более длинноволновой части спектра полоса $p \rightarrow \pi^*$-перехода. Она отличается от *K*-полосы не только меньшей интенсивностью, но и другим «поведением». Так, с увеличением полярности растворителя полоса $p \rightarrow \pi^*$-перехода подвергается *гипсохромному смещению* (в коротковолновую часть спектра), тогда как *K*-полоса ($\pi \rightarrow \pi^*$-переход) сдвигается обычно в обратном направлении.

Бензол имеет три полосы поглощения: $\lambda_{макс.} = 180$ *ммк* ($\varepsilon = 47\,000$), 200 *ммк* ($\varepsilon = 7400$) и 260 *ммк* ($\varepsilon = 220$). При помощи обычных приборов

можно исследовать только две последние полосы: *K* и *B*. *K*-Полосу приписывают биполярному возбуждению (подобно *K*-полосе полиенов), а малоинтенсивную *B*-полосу — «запрещенному» бирадикальному возбуждению. Любые заместители вызывают батохромное смещение *K*- и и *B*-полос и возрастание их интенсивности, хотя количественно эти влияния сильно различаются.

Особенно сильное влияние на спектр бензола оказывают заместители, способные к сопряжению. Таковы группировки с двойными связями, с атомами, несущими неспаренные электроны (NH_2, OH и др.), и, наконец, такие электроноакцепторные группы, как NO_2, C=O и др.

По величине оказываемого ими влияния (батохромного сдвига) заместители I и II рода можно расположить в два ряда:

$$-CN < -SO_2R < -COOH < -COCH_3 < -CHO < -NO_2$$

$$Cl < OH < SR < NR_2$$

Очевидно, вместе с увеличением возможности групп к сопряжению возрастает и батохромный сдвиг. Когда заместители разного рода (способные к сопряжению) расположены в пара-положении, происходит особенно сильный батохромный сдвиг: для анилина (аминобензола) $\lambda_{макс.} = 230$ *ммк*, для нитробензола 269 *ммк*, для *п*-динитробензола 266 *ммк*, а *п*-нитроанилин имеет интенсивный максимум поглощения при 381 *ммк* (!), в то время как $\lambda_{макс}$ для *м*-нитроанилина 280 *ммк*. Такой значительный батохромный сдвиг *K*-полосы бензола под влиянием сопряжения используется химиками в самых разных целях, например для определения положения заместителя в бензольном кольце — для анализа смесей мета- и пара-замещенных.

Как мы увидим из дальнейшего, такое сопряжение электроноакцепторной и электронодонорной групп наблюдается во многих красителях; при этом в цепь сопряжения могут входить не только ароматические кольца, но и обычные системы сопряженных связей.

УФ-Спектры хорошо известны для всех обычных классов соединений. Известны спектры различных гетероциклов и их производных, конденсированных систем, многих стероидов, терпенов и др. Для многих классов соединений выведены свои эмпирические правила, позволяющие иногда судить о расположении заместителей или двойных связей.

Окраска соединений и красители. Окрашены все соединения, поглощающие свет в видимой области спектра, т. е. от 700 до 400 *ммк*. Видимый цвет соединения является дополнительным к поглощенному. Так, если максимум поглощения лежит в области 400—435 *ммк* (поглощаются фиолетовые лучи), то окраска соединения желто-зеленая. Поглощение желтого цвета при 580—595 *ммк* приводит к синей окраске. Батохромный сдвиг, т. е. смещение поглощения в длинноволновую область, называется *углублением окраски*, а обратное, гипсохромное смещение — *повышением окраски* или тона. Так что переход от желтого к красному, фиолетовому, синему и, наконец, зеленому цвету — это углубление цвета.

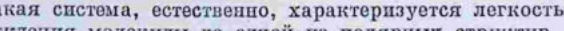
Как мы видели, удлинение цепи сопряжения может привести к поглощению в видимой области спектра и появлению окраски. Это наблюдается, например, в каротинах (кн. 2). У β-каротина одиннадцать сопряженных связей ($\lambda_{макс}$ 483 и 453 *ммк*). Хотя интенсивность окраски такого рода

соединений велика, она недостаточна для их практического применения как красителей (не говоря уже о том, что красители должны прочно связываться с волокном).

Для красителей особенное значение имеет присутствие на концах сопряженной цепи двух групп, способных к сопряжению, но носящих противоположный характер (в смысле электроотрицательности). Это ведет к сопряжению этих двух групп через всю соединяющую сопряженную цепь и к распределению заряда между этими группами. Одним из таких примеров, приведенных выше, был *n*-нитроанилин. В качестве другого, еще более характерного примера можно указать на азометиновые красители. Они представляют собой соли с катионом, построенным из полиметиновой цепи с нечетным числом членов —CH=, которая заканчивается с одной стороны трехвалентным азотом, а с другой — четырехковалентным, положительно заряженным азотом (или подобными группами). Сопряжение неподеленной пары электронов трехвалентного азота с положительным зарядом через всю полиметиленовую цепь приводит к равномерному распределению заряда между обоими атомами азота:



Такая система, естественно, характеризуется легкостью биполярного возбуждения молекулы до одной из полярных структур



Вероятность поглощения такой системой очень велика, поэтому велика и интенсивность поглощения.

ПОЛЯРИМЕТРИЯ

При изучении «оптической» стереоизомерии первостепенное значение имеет измерение угла вращения плоскости поляризации света при прохождении луча, поляризованного в определенной плоскости, через жидкое вещество или раствор известной концентрации. Для измерения угла вращения применяются поляриметры. Если α — наблюденный угол вращения (в градусах), l — толщина слоя, через который проходит свет (в дециметрах), c — концентрация раствора, *г/мл*, d — плотность жидкости, *г/см*^{3}, λ — длина волны света, $[\alpha]_\lambda^{t^\circ}$ — удельное вращение для данной t° и λ, то

$$[\alpha]_\lambda^{t^\circ} = \frac{100\alpha}{lc} \text{ (для растворов)} \qquad [\alpha]_\lambda^{t^\circ} = \frac{\alpha}{ld} \text{ (для жидкостей)}$$

Молекулярное вращение [M] равно:

$$[M]_\lambda^{t^\circ} = \frac{[\alpha]_\lambda^{t^\circ} m}{100}$$

где m — молекулярный вес исследуемого вещества.

Как уже говорилось, $[\alpha]$, а следовательно и [M], для оптических антиподов в одинаковых условиях равны по абсолютной величине и противоположны по знаку. В неодинаковых условиях, например в разных растворителях, $[\alpha]_\lambda^{t^\circ}$ и $[M]_\lambda^{t^\circ}$ могут меняться вплоть до перемены знака.

Диастереомеры вообще обладают разными $[\alpha]_\lambda^t$ и $[M]_\lambda^t$. Молекулы, содержащие асимметрические атомы, но имеющие плоскости симметрии, не вращают плоскость поляризации, т. е. $[\alpha]_\lambda^t = 0$ и $[M]_\lambda^t = 0$. В более общей форме: молекула асимметрична, если она не имеет ни плоскости, ни центра симметрии. Вещество, состоящее из таких одинаковых молекул, вращает плоскость поляризации света и в жидком, и в газообразном состоянии. Уже отсюда видно, каким мощным средством исследования стереоизомерии является измерение вращения плоскости поляризации (см., например, раздел «Стереохимия моносахаридов»).

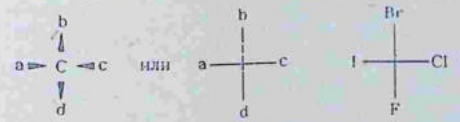
Л. А. Чугаев, широко использовавший сопоставление молекулярных вращений рядов соединений, установил, что в ряду гомологов и производных оптически активных веществ молекулярное вращение постоянно (выпадают только первые члены ряда). Так, для сложных эфиров оптически активного амилового спирта (2-метилбутанол-1) значения молекулярного вращения таковы:

	[M]		[M]
Формиат	3,96°	Валерат	4,33°
Ацетат	2,33°	Капронат	4,46°
Пропионат	3,99°	Лаурат	4,21°
Бутират	4,25°	Стеарат	4,49°

Чугаев установил также правило, согласно которому наиболее сильное влияние на оптическую активность оказывают заместители, непосредственно связанные с оптическим центром, причем это влияние быстро ослабляется по мере их удаления по цепи.

В результате большой предварительной работы и ряда попыток (Л. А. Чугаев, Эйринг, В. Кун) в 1959 г. Брюстеру удалось полуэмпирически количественно связать структуру, конфигурацию и конформацию молекулы с ее оптической активностью, а именно с величиной [M]. Последняя оказалась функцией поляризуемости групп, связанных с асимметрическим центром, а поляризуемость функционально связана (как уже было сказано) с молекулярной и атомной рефракцией.

Если с углеродом связаны атомы, подобные галоидам, вращение которых вокруг валентной связи как оси ничего не меняет, или группы, подобные метилу, гидроксилу и другим простейшим группировкам, повороты которых вокруг связи их ключевого атома с асимметрическим углеродом меняют конформацию незначительно, знак вращения можно предсказать. Для этого нужно расположить (проекция Фишера) проекцию молекулы с асимметрическим углеродом так, чтобы атом [a] был наиболее поляризуемым (в проекции Фишера, как известно, одна перемена мест двух заместителей приводит к антиподу, а две перемены не меняют конфигурации), а остальные атомы по возможности располагались бы по часовой стрелке в порядке убывающей поляризуемости:

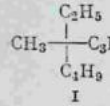


Такое расположение дано в приведенной справа формуле ClBrClF. Это расположение соответствует правому вращению, обозначаемому знаком (+). Противоположное расположение соответствует левому (—) вращению

Ниже приведены атомные рефракции, приходящиеся на один связанный с асимметрическим углеродом атом в следующих группах, т. е. величины, которые и следует принимать во внимание при расчете знака вращения:

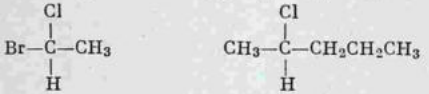
I	13,954	C≡N	3,580	NH_2	2,382
Br	8,741	C=C	3,379	OH	1,518
SH	7,729	C_6H_5	3,379	H	1,028
Cl	5,844	COOH	3,379	D	1,004
C≡C	3,580	CH_3	2,591	F	0,81

Так обстоит дело, когда с асимметрическим углеродом связаны сравнительно простые группы или атомы. По такому расчету вращение, например, антиподов предельных углеводородов с асимметрическим атомом, типа соединения I, должно было бы быть равно нулю, поскольку поляризуемость всех предельных углеродных атомов, привязанных к асимметрическому, одинакова. На деле это не так: в данном случае $[M]_D = 9{,}9°$.



I

Здесь приходится принять во внимание «конформационную асимметрию», вклад которой, как будет показано ниже, можно оценить количественно. Можно привести следующий пример:

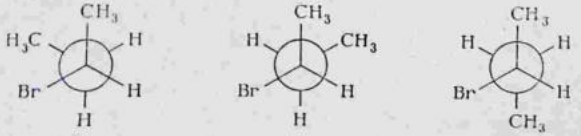


атомная асимметрия конформационная асимметрия

Естественно, что возможны случаи, когда имеется и та и другая асимметрия. Тогда общее молекулярное вращение представляет собой сумму вкладов «атомной» и «конформационной» асимметрии. При этом вклад конформационной асимметрии можно рассчитать, тогда как вклад атомной поддается лишь качественной оценке. Следует отметить, что атомный вклад часто можно определить экспериментально, поскольку углы вращения многих простых соединений хорошо известны.

Смысл «конформационной асимметрии» заключается в следующем. Различные конформации одного и того же соединения имеют различную симметрию и различный статистический вес (т. е. их процентное содержание различно). Поэтому общий эффект, оказываемый на поляризацию света, будет зависеть от того, как расположены атомы в той или иной конформации, а также от статистического веса той или иной конформации.

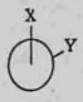
Например, в случае $CH_3CH_2\overset{*}{C}H(CH_3)Br$ имеется только конформационная асимметрия, поскольку у асимметрического центра находятся два одинаковых атома (C). Для этого соединения возможны три заторможенные конформации:



А *Б* *В*

Конформация A исключается как невыгодная (с малым весом), поскольку в ней все три заместителя находятся в скошенных положениях (правило 1) (см. ниже). Оценим вклад каждой из двух остальных конформаций.

Постулируется, что фрагмент



вносит вклад $+kXY$, где k — постоянная, равная 160, а $X = \sqrt{R_X}$, $Y = \sqrt{R_Y}$ (здесь R_X и R_Y — атомные рефракции атомов X и Y).

Осуществим по методу Брюстера обход каждой конформации по часовой стрелке следующим образом (причем переход от верхнего атома к нижнему идет со знаком плюс, а обратный переход — со знаком минус):

$$\Delta [M]_B = 160\,(C \cdot C{-}C \cdot H + H \cdot H{-}H \cdot Br + H \cdot Br{-}H \cdot C) =$$

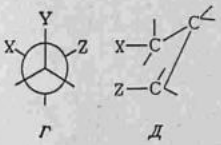
$$= 160\,(C{-}H)^2 = 160\left(\sqrt{R_C} - \sqrt{R_H}\right)^2$$

$$\Delta [M]_B = 160\,(C \cdot H{-}H \cdot H + H \cdot C{-}C \cdot Br + Br \cdot H{-}H \cdot C) = -160\,(Br{-}H)(C{-}H)$$

$$[M] = k\,\frac{\Delta [M]_B}{2} - k\,\frac{\Delta [M]_B}{2} =$$

$$= 160\,\frac{\left(\sqrt{R_C} - \sqrt{R_H}\right)^2 - \left(\sqrt{R_{Br}} - \sqrt{R_H}\right)\left(\sqrt{R_C} - \sqrt{R_H}\right)}{2}$$

В предыдущем случае имелись только три конформации; однако если цепь атомов углерода более длинна, то количество конформаций резко возрастает. Расчет по Брюстеру для таких соединений более сложен и требует построения пространственных моделей. Для ознакомления с методом следует обратиться к оригинальным статьям Брюстера. Укажем только, что при расчете производится сравнение возможных конформаций и отбрасываются наименее энергетически выгодные типы $Г$ и $Д$, в которых заместители X, Y и Z более объемисты, чем H.



$Г$ $Д$

Остальные конформации считаются условно равновероятными, поскольку обычно нет возможности определить их относительный статистический вес. Несмотря на такое приближение расчет хорошо соответствует экспериментальным данным.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Авертин (β-Трибромэтанол) 106
Адамантан (Трицикло[3,3,1,1]декан) 582 сл.
Адамантилкарбинол 585
Адамантилметил-катион 585
Адамантоний-катион 585
Аденин 465
Аденозиндифосфат (АДФ) 463, 464
Аденозинтрифосфат (АТФ) 462
Адипиновая кислота (Гександикислота, 1,4-Бутандикарбоновая кислота) 194, 195, 547
получение 197, 552, 555
применение 228
соли 432
Адонит 113
Адсорбенты для хроматографии 38, 39
Адсорбционная хроматография, 38 сл., 547
АДФ 463, 464
Азелаиновая кислота (Нонандикислота, 1,7-Гептандикарбоновая кислота) 194, 195
образование 329, 577
Азеотропные смеси 35, 102
α-Азидопропионовая кислота 500
Азиды кислот 184
Азины 140
Азоксисоединения 215
Азометиновые красители 622
Азосоединения 141, 215
Азот, определение 46
Азулен 349
Аконитовая кислота 466
Акриловая кислота 323, 324
полимеры метиловых эфиров (Полиметилакрилаты) 327, 328
получение 283, 325
реакции 191, 399, 401
физические свойства 324
Акрилонитрил
полимеры и сополимеры 302, 327
получение 274, 277, 283
реакции 325, 327, 328
Акроза (Глицероза) 435
Акролеин (Пропеналь) 314, 323
в синтезе глицерина 111, 112
реакции 293, 316, 317, 497
Аксиальные заместители 455, 552, 566
Аксиальные связи 528, 531, 607
Аланин (α-Аминопропионовая кислота) 485, 487, 499, 500
производные 489
Алициклические (карбоциклические) соединения 67, 202, 203, 523 сл.
двухъядерные 560 сл.
дегидрирование 545, 547, 551
изомерия 529 сл., 575
классификация 524
конформационный анализ 526 сл.
макроциклы 576
малые циклы 536 сл.
мостиковые 524, 563 сл.
напряженность циклов 525
непредельные 541, 547, 552, 572
номенклатура 523 сл.
полиэдрические 582 сл.
превращения циклов друг в друга 557—559, 562
пятичленные циклы 543 сл.
с изолированными циклами 524, 560
с конденсированными циклами 522, 563 сл.
спирановые 524, 561
средние циклы 569 сл.
стереохимия 530, 565 сл.
строение 525 сл.
с циклами, соединенными С—С-связью 524, 560 сл.
шестичленные циклы 550 сл.
Алкалицеллюлоза (Щелочная целлюлоза) 481
Алкалоиды 11, 550
Алканали см. Альдегиды
Алкандиолы см. Спирты двухатомные
Алканолы см. Спирты одноатомные
Алканоны см. Кетоны

Алкансульфокислоты 212, 213
Алкантионы см. Тиокетоны
Алкантриолы 110
Алканы (Парафины, Предельные углеводороды) 59 сл.
азотистые производные 214 сл.
бромирование 77
галоидирование 72, 76 сл.
дегидрирование 71, 74, 265, 289
дегидроциклизация 545
иодпроизводные 77, 78
клатратные соединения 66
конформации 66
крекинг 70, 72, 217, 265
нахождение в природе 66, 67
нитрование 72, 73
номенклатура 74, 75
окисление 69, 70
получение 67, 68
структурные изомеры 61
сульфирование 73
сульфохлорирование 73, 74
физические свойства 62—64
фторпроизводные 76, 77
хлорирование 72, 77
Алкены см. Олефины
Алкилбромвиниловый эфир 314
Алкилвиниловые эфиры 281
Алкилирование
аминов 224
аминокислот 492
натриймалонового эфира 199
синильной кислоты 230
целлюлозы 481
Алкилирующие средства 81, 115, 119
электрофильность 430
Алкилнитрилиевые соли 183
Алкилсерные кислоты 119
Алкилсульфаты 114, 119
Алкилфосфиновые кислоты 161
Алкилы 59
Алкилэтиниловые эфиры 313
Алкины (Ацетилены) 277 сл.
Алкоголяты (Алкоксиды) 103, 104, 114, 134
Алкоксид-анион 103, 104, 116
Алкоксиды см. Алкоголяты
Алкоксильные группы 442
Аллеллотропные смеси сахаров 445
Аллен (Пропадиен) 285, 286, 288
димеризация 537
полимеризация 291
Алленовая (кумулированная) система двойных связей 287
Аллил
бромистый (3-Бромпропен-1) 304
иодистый (3-Иодпропен-1) 304
реакционная способность 274
свободный радикал 274
хлористый (3-Хлорпропен-1) 111, 273, 291, 304 сл.
— гидролиз 312
Аллилен см. Метилацетилен
Аллиловый спирт 112, 312
реакции 305
Аллильная перегруппировка 292, 307, 308, 313
Аллильная система 274, 307, 332
Аллозы 474
Аллоинозит 554
Аллотреонин 501
Алмаз 359
Альдегидаммиаки 138
Альдегидокетоны 152 сл.
Альдегидокислоты, эфиры 432
Альдегиды (Алканали) 129 сл., 314 сл.
бисульфитные соединения 137
галоидирование 146
мезомерный сдвиг 133
номенклатура 129
окисление 142
отличие от кетонов 318
полимеризация 149, 150
применение 152
реакции замещения 139 сл., 143 сл.
— присоединения 136 сл.
— с диазометаном 233
спектры ЯМР 601
T-эффект 133, 189
физические свойства 130
Альдимедон 557
Альдогексоза (Пентаоксигексаналь) 436, 437, 440
Альдогексозы
окисление 454
стереохимия 445 сл., 448, 449
таутомерия 443
Альдогептозы 451, 454
Альдозы 440, 452, 456
Альдоксимы 215
Альдолаза 463
Альдоли 149
Альдоль (β-Оксимасляный альдегид) 310, 399, 434, 435
Альдольная конденсация 146, 147 435, 489
Альдоновая (полиоксикарбоновая) кислота 436
Альдопентоза (Тетраоксипентаналь) 436, 437, 440
окисление 454
стереохимия 445 сл., 449, 450
таутомерия 442, 443
Альдопентоновая кислота 446
Альдотетрозы 445, 450
Альтрозы 474
Амидины 184, 187
Амидразоны кислот 184
Амиды карбоновых кислот 180 сл., 187, 188
ацилирование 322
внутренние 494
деструкция по Гофману 225
образование 226
Амиды сульфокислот (Сульфамиды) 213
Амил иодистый 440

Амилаза 477
н-Амиламин 223
α-Амилен (Пентен-1, *н*-Пропилэтилен) 262
β-Амилен (Пентен-2, Метилэтилэтилен) 262
γ-Амилен (2-Метилбутен-1, 1-Метил-1-этилэтилен) 262
н-Амилкарбинол см. Гексанол-1
н-Амилмеркаптан 209
Амиловый спирт (см. также Пентаноды) 77, 106
вторичный см. Пентанол-3
оптически активный см. 2-Метилбутанол-1
третичный см. 2-Метилбутанол-2
Амилоза (Растворимый крахмал) 476, 478—480
Амилопектин 476, 478—480
Аминоальдегиды 509
α-Амино-N-ацилампинокислоты (Дипептиды) 501
Аминогруппа, защита 502—504
α-Аминоизомасляная кислота 487
Аминокапроновая кислота 490, 507
Аминокетоны 509
Аминокислоты 484 сл., 506
алкилирование 492
асимметрический углеродный атом 498
внутренние соли 486, 491
выделение индивидуальных 492
деструкция 499
конфигурация 448
природные 485, 486
— конфигурация 498 сл.
— установление строения 495 сл.
самоацилирование 493
свойства 485, 486, 491 сл.
синтез 487 сл.
Аминомалоновый эфир 488
Аминомасляная кислота 501
Аминометилциклогексан 558
Аминооксосоединения 509 сл.
α-Аминопропионовая кислота см. Аланин
β-Аминопропионовая кислота 484
Аминосахара 460, 483
Аминоспирты 363 сл.
α-Аминоуксусная кислота см. Глицин
Амины предельные 222 сл.
ацилирование 226, 322
получение 81, 224 сл.
реакции 226 сл., 230
свойства 223
третичные 227
I-эффект 223
Аммонолиз сложных эфиров 180
Анализ органических соединений 46 сл.
Ангидриды карбоновых кислот 178 сл.
Ангидрон (Перхлорат магния) 48
Ангулярные атомы водорода 566
Анилин 12, 621
Анилиновые красители 12
Аномерия 456
Антибиотики 460
Антидетонаторы 69, 70
Антиоксиданты (Ингибиторы окисления) 316, 317
Антиподы оптические (см. также Энантиомеры) 380, 381
инверсия 381
разделение 390—392
Антистоксовы линии 612
Антифриз 277
Антрахинон 161
Антрацен 357, 563
Аллоза 462
Апротонные растворители 181
Арабан 482
Арабиноза 447, 450, 482, 483
Арабинофураноза, ортоэфир 484
Арахидоновая кислота 330
Аргинин 485
Арилгидразин 140, 141
Аровые кислоты см. Сахарные кислоты
Ароматические соединения 55, 67
гидрирование 550
ИК-спектры 618
протоны в спектрах ЯМР 601
Асимметрический синтез 392 сл.
Асимметрический углеродный атом 378, 382, 388 сл., 623, 624
в алициклах 530, 531
в аминокислотах 484, 498, 501
в камфоре 568
в кверците 553
в оксиальдегидах 436, 445, 449
в полимерах 397
образование 518, 519
Асимметрия
атомная и конформационная 624
молекул 562
Аскарит 48
Аскорбиновая кислота (Витамин С) 458, 459
Аспарагин 485, 499
Аспарагиновая кислота 485, 506
Атактический полимер 397, 398
Атом, электронная структура 237 сл.
Атомарные (ридберговы) переходы 619
Атомные
орбитали 254 сл.
радиусы элементов 357, 358
АТФ 462 сл.
Ауксины (Ростовые вещества) 550
Ауксохромные группы 620
Аутопротолиз 419
Ацетали 110
Ацетальдегид (Уксусный альдегид, Этаналь) 24, 44, 129, 130 сл., 277
альдольная конденсация 220, 498
дипольный момент 349
енолизация 189, 428
конденсация с формальдегидом 113, 315

Ацетальдегид
кротоновая конденсация 295
модели Стюарта — Бриглеба 358
образование 263, 309, 311, 320, 465, 497
полимеризация 149
получение из ацетилена 281
применение 152
реакции 310, 326, 501
T-эффект 333
УФ-спектр 611
физические свойства 130
Ацетамид 181
Ацетатный шелк 482
Ацетиламиномалоновый эфир 497
Ацетилацетон (Пентандион-2,4) 153 сл., 420 сл.
алкилирование 426
в реакции Михаэля 326
N-Ацетилгалактозамин 460
Ацетилгалогениды 176, 177
Ацетилглицин 492
N-Ацетилглюкозамин 460, 483
метиловый эфир 594
Ацетилен (Этин) 21, 109, 261, 277 сл.
алкилирование 279
галоидирование 280
галоидпроизводные 305
гидратация 135, 281
гидрирование 280
димеризация 297
озонирование 281
окисление 281
полимеризация 281, 282
применение 285, 325
протонизация водородных атомов 283
реакции 289, 290, 310, 311, 541
— замещения 283 сл.
— присоединения 280 сл.
синтез из элементов 279
способы получения 71, 277 сл.
тетрамеризация 282, 573, 574
тримеризация 89, 281, 282
физические свойства 278
эндотермичность 285
Ацетилендикарбоновая кислота 362
Ацетилениды металлов 282, 283
Ацетиленкарбоновые кислоты 361, 362
Ацетиленовые простые эфиры 313
Ацетиленовые спирты 313, 314
Ацетилены (Алкины) 277 сл.
Ацетилирование 178
Ацетилкоэнзим А 465
Ацетилуксусноэтиловый эфир см. Ацетоуксусный эфир
Ацетилхолин (Холинацетат) 365
Ацетилциклогексанон 422
Ацетилциклопентанон 422
Ацетилянтарная кислота 433
Ацетобромглюкозы 475
Ацетогалогенозы 457, 474
Ацетоин 330, 434
Ацетон (Пропанон-2) 35, 44, 129, 131, 134, 135
альдольная конденсация 147
ацилирование 429
енолизация 143, 144
константы ионизации и таутомерного равновесия 422
модели Стюарта — Бриглеба 358
окисление 142
пиролиз 322
полимеризация 149
применение 152, 325
реакции 106, 148, 290, 543
хлорирование 112
элюирующая способность 40
I-эффект 193
Ацетондикарбоновая кислота 407, 410
Ацетондиуксусная кислота, эфир 412
Ацетонилацетон (Гександион-2,5) 153, 157
Ацетонилацетоуксусный эфир 155
Ацетонитрил 183
Ацетоновый (диацетоновый) спирт 147, 435
Ацетоуксусная кислота 362, 410, 416
Ацетоуксусный (ацетилуксусноэтиловый) эфир 412, 428
кето-енольная таутомерия 413 сл., 418, 420
кетонное расщепление 433
кислотное расщепление 417
константа енолизации 419
константы ионизации и таутомерного равновесия 422
β-лактон 323
реакции 326, 415 сл., 432, 433, 488, 584
Ациклические соединения 55, 59 сл.
Ацил 170
галоидный 177, 178
гидроперекись 402
Ациламины 322
Ацилатная группа (Ацилоксигруппа) 170
Ацилиевый катион 177
Ацилирование
аминов 226
аммиака 180, 184
гидроксиламина 185
этанола 178
О-Ацилирование 430
Ацилирующие средства 177, 178
Ацилоин 571
Ацилоиновая конденсация 560, 570, 571
Ацилоксигруппа 170
Аци-нитросоединения 219

Байеровское напряжение 525
Барбитуровая кислота (Малонилмочевина) 368, 372
Батохромный сдвиг 619
Бездымный порох 482
Бекмана аппарат (Криоскоп) 52, 53

Бекмановская перегруппировка оксимов 490, 495, 508
Белки 506
гидролиз 484
Бензальацетофенон 161, 610
Бензальдегид 461, 601
Бензилдифенил 43
Бензиловый спирт 503
Бензилэтилкарбонат 503
Бензин 66 сл., 550
комбинированный метод исследования 547
октановое число 69, 70, 71
Бензоил 14
Бензоилацетон 422
Бензоилгликокол (Гиппуровая кислота) 492
Бензоилциклопропан 540
Бензойная кислота 161, 492
Бензол 12, 27, 40, 55
азеотропные смеси 35, 102
валентные изомеры 575
гидрирование 545, 551
деформационные колебания 615
дизамещенные производные 340
константы эбуллиоскопическая и криоскопическая 52, 54
ладенбурговский (Призман) 576, 582, 586
модели Стюарта — Бриглеба 358
окисление 336
получение 89, 282, 536
реакции 572, 574
спектр ЯМР 601
спектры поглощения 621
строение 252, 254, 524, 575, 576, 586
энергия резонанса 343
п-Бензоилбифенил 161
п-Бензолдиальдегид 575
п-Бензолдикарбоновая (терефталевая) кислота 574, 575
Бетаин 492
Бимолекулярные реакции 91, 94
Биозы см. Дисахариды
Биос-1 (Мезоинозит) 554
Бис-дикетен (Недокись углерода) 201, 323
Биурет 371
Бициклические соединения 560 сл.
двухъядерные с изолированными циклами 560, 561
с конденсированными циклами 563 сл.
спираны 561 сл.
Бицикло[1,1,0]бутаны, замещенные 565
Бицикло[2,1,1]гексан 565
Бицикло[2,2,0]гексан 565
Бицикло[1,2,2]гептан (Норкамфан) 564, 567
карбкатион 585
Бицикло[1,4,0]гептан 563
Бицикло[3,2,0]гептанон-3 565
Бицикло[4,4,0]декан см. Декалин
Бицикло[3,4,0]нонан (Гидриндан) 565
Бицикло[4,2,0]октадиен-2,4, дихлорпроизводные 574
Бицикло[3,3,0]октан (Пенталан) 565
Бицикло[2,2,2]октан 567
Болотный газ 66
Бомбикол 313
Борнометиловый эфир (Триметилборат) 115
Борноэтиловый эфир (Триэтилборат) 115
Брожение
крахмала 102
лимоннокислое 408
молочнокислое 403, 408
сахаров 102, 403, 408
— спиртовое 101, 102, 462
Бромадамантан 585
Бромангидриды кислот 176
Бромацетилацетон 422
2-Бромбутан 263
3σ-Бромвалериановая (3-бром-3-метилпентановая) кислота 388
Бромгидрины 109
α-Бромизовалериановая кислота, уреид (Бромурал) 372
Бромкамфенилон 568, 569
γ-Броммасляная кислота, нитрил 542
3-Бром-3-метилпентановая (3σ-бромвалериановая) кислота 388
Бромноркамфора 568
Бромоформ 146
3-Бромпропен-1 (Аллил бромистый) 304
Бромпропионовая кислота 500
этиловый эфир 393
Бромсукцинимид 202, 273, 569, 586
Бромтриптицен 569
Бромурал (α-Бромизовалериановая кислота, уреид) 372
α-Бромциклопентадиенон 586
димер 586, 587
Бромэтен (Винил бромистый) 281, 304
Бромэтин (Монобромацетилен) 304
Бульвален (Трицикло[3,3,2,0]декатриен-2,7,9) 588
Бутадиен-1,2 (Метилаллен) 286
Бутадиен-1,3 (Дивинил) 286 сл.
гидрирование 287, 292
ди- и тримеризация 292, 295, 546, 573
молекулярная диаграмма 249, 250
полимеризация 294, 302
получение 107, 109, 271, 272, 288
применение 277
промышленный синтез 285, 288—289
реакции 113, 292
резонанс структур 254
спектры поглощения 620
экзальтация 352
энергия резонанса 343
Бутадиен-акрилонитрильные (бутадиен-нитрильные) каучуки 302
Бутадиеновый каучук 282, 295
Бутадиин (Диацетилен) 298, 299
Бутан 59, 61 сл.
дегидрирование 289

Бутан
конформации 511—513, 527, 528
модели Стюарта — Бриглеба 358
окисление 69, 70
получение 68, 263
физические свойства 62, 63
Бутаналь (Масляный альдегид) 44, 130, 311, 590
Бутандиаль (Янтарный диальдегид) 153, 157
1,4-Бутандикарбоновая кислота см. Адипиновая кислота
Бутандикислота см. Янтарная кислота
Бутандиол-1,4 (Тетраметиленгликоль) 107—109, 289
Бутандион-2,3 см. Диацетил
1-Бутанкарбоновая кислота см. Валериановая кислота
Бутановая кислота см. Масляная кислота
Бутанол-1 (*н*-Бутиловый спирт первичный, *н*-Пропилкарбинол) 41, 42, 98
Бутанол-2 (Бутиловый спирт вторичный, Метилэтилкарбинол) 41, 98, 381, 393
Бутанон-2 см. Метилэтилкетон
Бутантетраол-1,2,3,4 (Эритрит) 113
Бутен-1 см. α-Бутилен
Бутен-2 см. Псевдобутилен
Бутен-1-ол-4 290
втор-Бутил иодистый 426
трет-Бутил
гидроперекись 203, 204, 587
перекись 203, 204, 208
н-Бутиламин 223
н-Бутилацетат 41, 173
α-Бутилен (Бутен-1, Этилэтилен) 262
γ-Бутилен см. Изобутилен
н-Бутилены 277
н-Бутилкарбинол см. Пентанол-1
втор-н-Бутилкарбинол см. 2-Метилбутанол-1
трет-Бутилкарбинол см. Неопентиловый спирт
Бутилкаучук 302
Бутиллитий 84, 306
н-Бутилмеркаптан 209
Бутиловый спирт
вторичный см. Бутанол-2
первичный см. Бутанол-1
третичный см. 2-Метилпропанол-2
Бутиловый (ди-*н*-бутиловый) эфир 122, 123
трет-Бутилпербензоат 205
трет-Бутилперстеарат 205
трет-Бутилфторацетилен 576
трет-Бутилхлорид 517
трет-Бутилэтилпероксикарбонат 205
Бутин-1 (Кротонилен, Этилацетилен) 278
Бутин-2 (Кротонилен, Диметилацетилен) 278, 576
тримеризация 283, 586
Бутин-2-диол-1,4 109, 313
получение 284
реакции 289, 298
н-Бутирамид 181
н-Бутирил хлористый 177
γ-Бутиролактон 405
Бутирон 129
Бутиронитрил 183

Вазелин 66
Валентность 16
Валентные
колебания 613—615
состояния 254 сл.
углы 126, 525
— искажение 359
н-Валерамид 181
Валериановая (пентановая, 1-бутанкарбоновая) кислота 162
эфир 173
н-Валериановый альдегид (Пентаналь) 44, 130
Валериановый ангидрид 180
н-Валерил хлористый 177
Валерилены 278
Валеронитрил 183
Валин 495, 507
получение 489
физические свойства 485
Вальденовское обращение 82, 94, 394 сл., 499
в реакции $S_N 2$ 568
при окислении кротоновых кислот 402
при раскрытии эпоксидного цикла 552
Ван-дер-ваальсовы радиусы 357, 358, 510
Веронал (Диэтилбарбитуровая кислота) 372
Винил
бромистый (Бромэтен) 281, 304
иодистый (Иодэтен) 304
хлористый (Хлорэтен) 280, 303—306, 308, 311, 349
— полимеры и сополимеры 308, 311
Винилацетат 281, 310
сополимеризация с хлористым винилом 311
Винилацетилен 281, 290, 297, 298
Винилбутиловый эфир 312
Винилиден хлористый (1,1-Дихлорэтен) 303—305, 308
Винилкетоны 316
Виниловые эфиры 188
гидролиз 188
полимеризация 312
получение 310
таутомерный эффект 188
Виниловый спирт 309, 310
Винилогия 333, 334
Винилуксусная кислота 328
Винилциклогексен 292
Винилэтинилдиалкилкарбинолы 298

Винокаменная кислота 408
Винные (диоксиянтарные) кислоты
D- и *L*-379, 389 сл., 408
конфигурация 384 сл.
мезовинная 379, 385, 391, 393, 403, 450
оптическая изомерия 378, 389 сл.
получение 390, 392
разделение антиподов 390
рацемическая (виноградная) 379, 390, 391, 411
установление строение 407
Винный спирт см. Этиловый спирт
Виноградная кислота 379, 390, 391, 411
Виноградный сахар см. Глюкоза
Вискоза 481
Вискозиметрический метод определения молекулярного веса 54
Вистанекс см. Оппанол
Витамины
группы А 561
— — спектры поглощения 620
B_{12} 360
С (Аскорбиновая кислота) 458, 459
Вишневый клей 483
Водород, обнаружение в органических соединениях 46
Водородные связи 97, 123, 127
в карбоновых кислотах 165, 196, 361
в спиртах 97, 100
изучение методом ЯМР 596
сдвиг в ИК-спектрах 617
теплота образования 97
Водяной газ 136
Волновая функция 235 сл.
Восстановление (см. также Гидрирование)
нитрилов 225, 228
оксимов 225
по Буво 100
по Кижнеру — Вольфу 139, 141, 571, 584
по Клемменсену 139, 544
Вращательные спектры 608
Вращение
внутреннее в молекуле 513, 596
плоскости поляризации 386
Вулканизация 299, 300

Газовая постоянная 88
Галактаны 482
Галактаровая (слизевая) кислота 378, 379, 400, 553
Галактоза 440
конфигурации 456
образование 473, 483
окисление 482
спиртовое брожение 462
физические свойства 474
Галактозамин 460
4-(β-Галактозидо)-глюкоза см. Лактоза
Галактозилглюкоза, ортоэфир 484
Галактоновая кислота 379, 400
4-(β-*D*-Галактопиранозил)-*D*-глюкоза см. Лактоза
6-(α-*D*-Галактопиранозил)-α-*D*-глюкопиранозил-β-*D*-фруктофуранозид (Рафиноза) 473
Галактуроновая кислота 482, 483
Галогенкарбены 84, 573
Галоидалканы 75 сл.
гидролиз 80, 83, 84
номенклатура 75, 76
получение 76—78
реакции 80 сл.
физические свойства 79
Галоидангидриды карбоновых кислот 176—178, 334
Галоидгидрины (Спирты галоидзамещенные) 106, 107
Галоидпроизводные предельных углеводородов см. Галоидалканы
Галоформы 84, 146
Гаммметта функция кислотности 159 сл.
Гексагидрофталевая кислота 574
Гексадекан 62
1-Гексадеканкарбоновая кислота см. Маргариновая кислота
Гексадекановая кислота см. Пальмитиновая кислота
Гексадиен-1,5 (Диаллил) 286—288
Гексадиеналь 295
Гексакозановая кислота см. Церотиновая кислота
Гексаметилбензол 283, 576
Гексаметилбицикло[2,2,0]гексадиен (Гексаметилдьюаровский бензол) 283
Гексаметилендиамин (1,6-Диаминогексан) 228, 580
Гексаметилентетрамин см. Уротропин
Гексаметилпризман 576, 586
Гексан 61 сл.
азеотропная смесь 35
октановое число 70
Гексаналь (Капроновый альдегид) 130
1,6-Гександикарбоновая кислота см. Пробковая кислота
Гександикислота см. Адипиновая кислота
Гександион-2,5 (Ацетонилацетон) 153, 157
1-Гексанкарбоновая кислота см. Энантовая кислота
Гексановая кислота см. Капроновая кислота
Гексанол-1 (*н*-Гексиловый спирт, *н*-Амилкарбинол) 41, 99
Гексатриен 620
Гексатриин (Триацетилен) 298
Гексахлорэтан 75
Гексил иодистый 440
н-Гексиламин 223
н-Гексиловый спирт см. Гексанол-1
Гекситы см. Спирты шестиатомные
Гексозы 440 сл.

Гель-хроматография (Гель-фильтрация) 45
Гем-заместители 409
Гемицеллюлозы 476, 483
Генцианоза 473
Генциобиоза 474 сл., 596
Гепарин 460
Гептадекан 62
1-Гептадеканкарбоновая кислота см. Стеариновая кислота
Гептадекановая кислота см. Маргариновая кислота
Гептадная таутомерия 424
н-Гептан 61 сл.
азеотропная смесь 35
октановое число 69, 70
Гептаналь см. Энантовый альдегид
1,7-Гептандикарбоновая кислота см. Азелаиновая кислота
Гептандикислота см. Пимелиновая кислота
1-Гептанкарбоновая кислота см. Каприловая кислота
Гептановая кислота см. Энантовая кислота
Гептанон-4 (Дипропилкетон) 131
Гептозы 440 сл.
Гераниллхлорид 321
Гераниол 312, 313
окисление 320
Гербициды 373, 374
Гетеролиз 24
Гетеролитическая реакция 24, 25, 133, 271, 319
Гетеролитический разрыв связи 24 сл.
Гетерологический ряд 15
Гетерополисахариды 476
Гетерофункциональные соединения 16
Гетероциклические соединения 54, 55
Гибридизация атомных орбиталей 254 сл.
Гиднокарповая кислота 550
Гиднокарповое масло 550
Гидразиды кислот 184
Гидразоны 140, 141
циклические 537
Гидракриловая (β-оксипропионовая) кислота 379, 399
Гидратцеллюлоза 481
Гидрид-ион 110, 141, 578 сл.
Гидридное перемещение 110, 134, 142, 578 сл.
Гидриндан (Бицикло[3,4,0]нонан) 565
Гидрирование (см. также Восстановление)
ароматических конденсированных систем 563
ароматических соединений 545, 550, 561
ацетиленов 280
бурых углей 67
винилацетилена 290
гидрохинона 316, 553
малеиновой кислоты 197
Гидрирование
нафталина 563
олефинов 265
теплота реакции 343
фенола 552
Гидроксамовые кислоты 185, 221, 225
Гидроксиламин 185, 221, 225
Гидроксоний-катион 22, 127
Гидролиз
белков 484
виниловых эфиров 188
галоидпроизводных алканов 80, 83, 84
дисахаридов 468, 469
1,3-дихлорацетона 434
жиров 174
нитрилов 167, 182, 196, 231
сложных эфиров 172, 187
ферментативный 473, 478
целлюлозы 478, 480, 481
Гидропероксиды 69, 203 сл.
ацетила (Надуксусная, Перуксусная кислоты) 203, 204
ацилов 204, 402
трет-бутила 203, 204, 587
кислот 332, 401
метила 204
формила (Пермуравьиная кислота) 204
этила 204
этилового эфира 206
Гидрохинон 316, 553
Гиперконъюгация см. σ,π-Сопряжение
Гиппуровая кислота (Бензоилгликокол) 492
Гипсохромное смещение 620
Гистидин 486
Гликоген 476 сл.
Гликозидная связь 468, 555
Гликозидный гидроксил 444, 473
Гликозидогликозиды 469
Гликозиды 442, 457
Гликокол см. Глицин
Гликолевая кислота 155, 409
получение 399
строение 406
физические свойства 379
Гликолевый альдегид 313, 433, 434
Гликоли (Спирты двухатомные) 96, 107 сл.
ацетилирование 110
взаимодействие с борной кислотой 116
дегидратация 109
образование циклических ацеталей 110
окисление 109, 433
получение 108, 109
реакции 109, 110
трансаннулярные реакции 578
хлоргидрины 267
Гликолид 404
Гликоксаль (Этандиаль) 109, 152
восстановление 434
присоединение воды 155

Глиоксиловая кислота 336, 409 сл., 497
Глифталевые смолы 113
Глицериды 174, 331
Глицерин (Пропантриол-1,2,3) 30, 97, 110 сл.
  бромирование 228
  в фосфатидах 331
  дегидратация 312
  нитрат 117, 118
  окисление 434 сл.
  пиролиз 316
  получение 111
  промышленный синтез 111, 273
  реакция с борной кислотой 116, 456
  сложные эфиры (Глицериды) 174, 331
Глицериновая кислота 401, 436, 496
  фосфорный эфир 463 сл., 467
Глицериновый альдегид 112, 434 сл.
  наращивание цепи 435
  озазон 438
  озон 438
  относительная и абсолютная конфигурации 384 сл., 445
  D- и *L*-формы 449 сл.
  фосфат 463, 467, 468
Глицероза (Акроза) 435
Глицидные кислоты (α,β-Эпоксикислоты) 402
Глицидный спирт 112
Глицин (α-Аминоуксусная кислота, Гликокол) 16, 484, 485, 487, 495, 506 сл.
  алкилирование 492, 509
  синтез треонина 501
Глутамин 485
Глутаминовая кислота 485, 495, 506 сл.
Глутаровая кислота (Пентандикислота, 1,3-Пропандикарбоновая кислота) 194 сл., 197
  ангидрид 202
  образование 495
  синтез 200
  эфиры, конденсация 543
Глутатион 507
Глюкаровая кислота см. Сахарная кислота
Глюкоза (Виноградный сахар) 101, 440, 447 сл., 474 сл.
  ацилирование 475
  восстановление 459
  в составе полисахаридов 476 сл.
  в цикле Кребса 466
  гель-хроматограмма 45
  конфигурации 456
  конформации 454
  масс-спектры 594
  окисление 400
  спиртовое брожение 462
  физические свойства 474
  фосфорилирование 463
Глюкозамин 460, 483
4-(α-Глюкозидо)-глюкоза см. Мальтоза
4-(β-Глюкозидо)-глюкоза см. Целлобиоза
α,α-Глюкозидоглюкозид см. Трегалоза
α-Глюкозидо-β-фруктозид см. Сахароза
Глюкозиды 442
Глюконовая кислота 379, 400
4-(α-Глюкопиранозил)-*D*-глюкоза см. Мальтоза
4-(β-*D*-Глюкопиранозил)-*D*-глюкоза см. Целлобиоза
1-(α-*D*-Глюкопиранозил)-α-*D*-глюкопиранозид см. Трегалоза
6-(β-*D*-Глюкопиранозил)-α-*D*-глюкопиранозидо-β-*D*-фруктофуранозид (Генцианоза) 473
(α-*D*-Глюкопиранозил)-β-*D*-фруктофуранозид см. Сахароза
4-(β-*D*-Глюкопиранозил)-4-β-*D*-глюкопиранозил-*D*-глюкопираноза (Целлотриоза) 473, 478, 480
Глюкуроновая кислота 458, 483
Гомеополярные вещества 21
Гомоадамантил-катион 585
Гомолиз 25
Гомолитические реакции 25, 319
  цепные инициированные 208, 217
Гомологическая разность 13
Гомологические ряды 18
Гомология 13 сл.
Гомополисахариды 476
Гормоны 507
Грамицидин 507
Графит 359
Гремучая кислота 376
Гремучая ртуть 376, 377
Гриньяров реактив (см. также Магний-органические соединения) 101
  в синтезе оксосоединений 135
  реакции с альдегидами и кетонами 101, 137, 381
  — с ацетиленами 297
  — с лактонами 406
  — с непредельными кетонами 319, 425
  — с ортоугольным эфиром 369
Гуанидин 367, 374, 375
Гулозы 458, 474
Гуммиарабик 483
Гурдинамит 118
Гуттаперча 301, 302

Двигатели внутреннего сгорания 69
Двойная связь 16, 21, 287
  передвижение 329
  сопряжение 287, 293, 316
Двуокись углерода в фотосинтезе 467
Дегидратация
  алициклических спиртов 547, 557 сл.
  аммониевых солей 182
  гликолей 109
  глицерина 312
  поливинилового спирта 296
  спиртов 105, 120, 264, 557

Дегидрирование (Дегидрогенизация)
алканов 71, 74, 265, 289
гликолей 154
спиртов 105, 132
циклопарафинов 545, 547, 551
Дегидрогеназа 463, 465
Дегидроциклизация алканов 545
Деградация (деструкция) молекул 19, 341, 589 сл.
2-Дезоксиальдозы 461
6-Дезоксигалактоза (Фукоза) 461
2-Дезокси-*D*-рибоза 461
Дезоксирибонуклеиновые кислоты 461
Дезоксисахара 461
Дейтеробензол 27
6-Дейтерометил-2, 3, 4-триметилглюкоза 595
4-Дейтерометил-2, 3, 6-триметилглюкоза 595
Дейтерохлороформ 27
γ-Декалактон (γ-Деканолид) 330, 406
Декалин (Бицикло[4,4,0]декан) 565
изомерия 566, 567
конформации 566
Декалол 566, 567
Декан 61, 62, 70
Декандикислота см. Себациновая кислота
N-Деканоилпролил-аланил-аланил-валин, метиловый эфир 592, 593
Деканолид (Декалактон) 330, 406
Декарбоксилаза 465
Декатетраен 620
Декстраны 45, 482
Декстрины 476
Деструкция (деградация) органических соединений 19, 341, 589 сл.
Детонация 69
Дефлегматоры 32
Деформационные колебания молекул 613, 615 сл.
Диадамантан 585
Диадная таутомерия 424
Диазирины 235
Диазоаминобензол 302
Диазокетон 234
α-Диазокислоты 493
Диазометан 231 сл.
получение 374
присоединение по двойной связи 541, 542
реакции 234, 559, 571
строение 233
Диазосоединения жирного ряда 231 сл.
в синтезе циклогептатриена 572
Диазоуксусный эфир 232, 542
Диалкилборные кислоты 161
Диалкилдихлорсиланы 117
Диалкилсульфиды см. Тиоэфиры
Диалкилфосфиновые кислоты 161
Диаллил (Гексадиен-1,5) 286—288
Диальдегиды 152 сл.
Диамилсульфид 210
1,6-Диаминогексан (Гексаметилендиамин) 228, 580
1,2-Диаминопропан 228
Диаминопропионовая кислота 499
1,2-Диаминоэтан 228
Диамины 228, 229
Диастазы (Ферменты солода) 102, 476
Диастереомерия 388 сл.
моносахаридов 446
Диастереомеры 389 сл., 402
удельное вращение 623
Диацетамид 181
Диацетил (Диметилглиоксаль, Бутандион-2,3) 152 сл., 156, 330
Диацетилен (Бутадиин) 298, 299
Диацетилянтарный эфир 155
Диацетонамин 317
Диацетониды 459
Диацетоновый спирт 147, 435
Дибромацетальдегид, ацеталь 314
1,4-Дибромбутан 536
1,5-Дибромпентан 543
2,2-Дибромциклодеканон 582
2,2-Дибромциклононанон 582
1,2-Дибромэтан, конформации 512, 513
1,2-Дибромэтилен 304
Ди-*н*-бутиловый (бутиловый) эфир 122, 123
Ди-*трет*-бутилперсукцинат 205
Дибутилсульфид 210
Дивинил см. Бутадиен-1,3
Дивинилацетилен 281, 282, 297
Дивинилметан (Пентадиен-1,4) 286—288
окисление 291
Дигалогенкарбены 84, 230, 559
Дигалогенмалеиновый ангидрид 538
Дигалоидалканы 83 сл.
Дигептилсульфид 210
Диглим (Диэтиленгликоль, диметиловый эфир) 122, 125
Диеновые углеводороды 286 сл., см. также Диеновый синтез
окисление 294
полимеризация 291, 294 сл. 302
получение 288 сл.
1,4-присоединение 292
реакции 291 сл.
с сопряженными двойными связями 288, 292
циклизация под действием ультрафиолетового облучения 537
Диеновый синтез 293, 327, 546, 538, 549, 564, 575 сл.
Диенофилы 538
Диизокротил (2,5-Диметилгексадиен-2,4) 286
Диизопропенил (2,3-Диметилбутадиен-1,3) 286, 352
Диизопропилкетон (2,4-Диметилпентанон-3) 131
Диизопропиловый (ди-*втор*-пропиловый) эфир 121 сл.
Дикарбоновые кислоты (см. также Карбоновые кислоты) 543

Дикетен (Недокись углерода) 201, 323
Дикетогулоновая кислота 458
Дикетоны 152 сл.
  енолизация 156
  реакция Михаэля 318
  Т-эффект 189
Дикетопиперазины 493 сл., 501
Димедон (1,1-Диметилциклогександион-3,5) 442, 556, 557
Димезитиленкобальт 283
Диметиламин 222, 223
2-Диметиламиноэтанол 364
Диметиламмоний, соль 224
Диметилацетамид 227
Диметилацетилен см. Бутин-2
2,2-Диметил-1 - (4′-бромциклогексил) -4-(2″-бромциклопропил)-бутан 524
2,3-Диметилбутадиен-1,3 (Дизопропенил) 286, 352
2,3-Диметилбутандиол-2,3 (Пинакон, Тетраметилэтиленгликоль) 107
3,3-Диметилбутанон-2 см. Пинаколин
Диметилбутаны 63
Диметилвинилкарбинол 290
2,5-Диметилгексадиен-2,4 (Дизиокротил) 286
2,3-Диметилгексан 70
Диметилглиоксаль см. Диацетил
Диметилглиоксим 145, 152, 155
2,3-Диметилглюкоза 479 сл.
Диметилдициклогексилы 561
Диметилкарбинол см. Изопропиловый спирт
Диметилкарбонат 367
Диметилкетен 322
Диметилкетон см. Ацетон
Диметилнитрозамин 606, 607
Диметиловый (метиловый) эфир 19, 121—123
2,4-Диметилпентанон-3 (Дизопропилкетон) 131
Диметилпентаны 63, 64
2,2-Диметилпропанол-1 см. Неопентиловый спирт
Диметилсульфат 22, 119
  метилирование биоз 471
Диметилсульфид 23, 210
Диметилсульфоксид 26, 211
Диметилсульфон 23
Диметилформамид 26, 181
Диметилфульвен 548
1,1-Диметилциклогександион-3,5 (Димедон) 442, 556, 557
Диметилциклогексаны 532 сл., 551
  конформационный анализ 532, 533
  энергии конформаций 533
Диметилциклопропан 529
1,1-Диметилэтилен см. Изобутилен
  полимеризация 275, 277
1,2-Диметилэтилен см. Псевдобутилен
Диметилэтилкарбинол см. 2-Метилбутанол-2
Диметилэтинилкарбинол 290
1,2-Диметоксиэтан см. Этиленгликоль, диметиловый эфир
Динамит 118
Динамический эффект сопряжения см. Таутомерный эффект
Динатриймалоновый эфир 199
2,4-Динитроанилин 161
Динитробензол 621
Динитроэтан 221, 222
Диозонид 207
Диоксаны 122, 124, 271
  комплексы с солями тяжелых металлов 127
  спектры ЯМР 599, 600
Диоксиацетон 112, 434 сл., 468
2,6-Диоксикапроновая кислота 496
Диоксимасляные кислоты 401
Диоксиперекиси 207
γ-Диоксисоединения 157
Диоксиянтарные кислоты см. Винные кислоты
Диоксосоединения 152 сл.
  восстановление 155
  диоксимы 155
  получение 153, 154
  реакции 155 сл.
Дипентен 293, 546
Дипептиды 494 сл., 501 сл.
Диперекиси
  альдегидов 207
  ацетона 207
  метилэтилкетона 207
Дипольные моменты 346 сл., 613
  геометрических изомеров 339
Ди-*н*-пропиламин 223
Дипропилкетон (Гептанон-4) 131
Ди-*н*-пропиловый (пропиловый) эфир 122
Ди-*втор*-пропиловый (дизопропиловый) эфир 121—123
Дипропилсульфид 210
Диродан 377
Дисахариды (Биозы) 439, 468 сл.
  гидролиз 468, 469
  окисление 473
  спиртовое брожение 462
  α- и β-стереоизомеры 469
  физические свойства 474
  фрагментация 596
Диспропорционирование циклогексена 551
Дисульфиды 209, 210, 300
Дитиоугольная кислота, соль 369
Дифениламин 482
Дифенилпзобензфуран 549
Дифосген 368
Дифракционные методы анализа 352 сл.
Дифторкарбен 84
Дифторхлорметан 305
1,1-Дифторциклогексан 529
Дихлоральмочевина 373
1,3-Дихлорацетон 112, 434
Дихлоргидрины 112
Ди-β-хлордиэтиловый эфир (Хлорекс) 268

Дихлоркарбен 84, 230, 559
Дихлорнорканан 559
1,2-Дихлорпропан 111
1,3-Дихлорпропанол 111
Дихлоруксусные кислоты 14, 189
Дихлорэтан (Этилен хлористый) 75, 76, 83
аммонолиз 228
конформации 512, 513
1,1-Дихлорэтен (Винил хлористый) 303—305, 308
Дихлорэтилен (1,2-Дихлорэтен) 303 сл., 338 сл.
геометрическая изомерия 263, 339
получение 280
Дициан см. Щавелевая кислота, нитрил
Дициклогексилкарбодиимид 494, 505
Дициклогексилмочевина 505
Дициклопентадиен 548
Диэлектрическая проницаемость растворителей 26
Диэтаноламин 125, 364
Диэтиламин 223
Диэтилбарбитуровая кислота (Веронал) 372
Диэтиленгликоль, диметиловый эфир (Диглим) 124, 125
Диэтилкарбинол (Пентанол-3)
Диэтилкарбонат 367
Диэтилкетон (Пентанон-3) 131
Диэтиловый (этиловый, серный) эфир 11, 120 сл.
гидроперекись 206
окисление 123
применение 123
эбуллиоскопическая константа 54
элюирующая способность 40
Диэтилсульфат 119
Диэтилсульфид 210
1,2-Диэтоксиэтан (Этиленгликоль, диэтиловый эфир) 122
Додекан 61, 62
Додекандикислота 197
Дрожжи 101, 102
Дуалистическая электрохимическая теория 13, 14
Дульцит 113

Еннины 297, 298
Енолаза 464
Енолизация 141, 143, 152, 189, 412 сл.
Еноляты металлов 427

Жиры 174, 329—332

Закон
Авогадро — Жерара 12, 15, 52
Бера 609
Гесса 87, 342
Гука 614
действия масс 85, 86
Кирхгоффа 89
Ламберта 608, 609
Рауля 52, 54
Замещение нуклеофильное
см. Нуклеофильное замещение
Зарин 365
Защита аминогруппы 502—504
Зимаза 102, 462

Идит 113
Идозы 474
Изатин 417
Изоамилацетат 173
α-Изоамилен (3-Метилбутен-1, Изопропилэтилен) 262, 290
β-Изоамилен (2-Метилбутен-2, Триметилэтилен) 262, 263
Изоамилмеркаптан 209
Изоамилнитрит 117
Изоамиловый спирт
вторичный см. 3-Метилбутанол-2
оптически активный см. 2-Метилбутанол-1
первичный см. 3-Метилбутанол-1
Изобарно-изотермический потенциал (Свободная энергия при постоянном давлении) 86, 87
Изобутан 60, 68, 271
модели Стюарта — Бриглеба 358
физические свойства 63
1-Изобутанкарбоновая кислота см. Изовалериановая кислота
Изобутилен (γ-Бутилен, 2-Метилпропен, 1,1-Диметилэтилен)
полимер см. Оппанол
получение 283
применение 277
реакции 266, 271, 274, 275, 291
физические свойства 262
Изобутилкарбинол см. 3-Метилбутанол-1
Изобутилмеркаптан 209
Изобутиловый спирт первичный см. 2-Метилпропанол-1
Изобутирил хлористый 177
Изобутиронитрил 183
Изовалериановая (3-метилбутановая, 1-изобутанкарбоновая) кислота 162, 495
Изовалериановый альдегид (2-Метилбутаналь) 44, 130
Изовалерил хлористый 177
Изокапроновая кислота 495
Изокротоновая (*цис*-β-метилакриловая) кислота 324, 338
Изолейцин 485
Изолимонная кислота 466
Изологи 55
Изологический ряд 13
Изомасляная (2-метилпропановая, 2-пропанкарбоновая) кислота 162
Изомасляный альдегид (2-Метилпропаналь) 44, 130
Изомераза 463
Изомеризация циклов друг в друга 557—560

Изомерия 12, 13, 18
валентная 575
геометрическая 261, 263, 264, 336 сл., 510
декалинов 566, 567
нитрозосоединений 215
оптическая см. Оптическая изомерия
спиртов 96
фумаровой и малеиновой кислот 336 сл.
циклических соединений 338, 553, 561
экваториально-аксиальная 576
Изомеры
валентные бензола 575
вращения (конформеры) 263
поворотные 511 сл.
структурные 61
трео-эритро 402
цис-транс 263, 264, 336 сл.
Изонитрилы (Карбиламины) 227, 230, 231
Изонитрозокетоны 153
Изооктан (2,2,4-Триметилпентан) 69, 277
октановое число 70, 274
Изопентан 55, 60
нитрование 73
получение 68
физические свойства 63
Изопрен (2-Метилбутадиен-1,3) 271, 286
получение 288, 290, 291, 301
ди- и полимеризация 293, 294, 546
реакции 320, 321
эказальтация 352
Изопреновый каучук 294, 296, 301, 398
Изопреноиды 312
Изопропенил хлористый (2-Хлорпропен-1) 304
Изопропенилциклопропан 540
Изопропилацетилен (3-Метилбутин-1, Валерилен) 278
Изопропилбензол см. Кумол
Изопропилкарбинол см. Изобутиловый спирт первичный
Изопропилмеркаптан 209
Изопропиловый спирт (Пропиловый спирт вторичный, Диметилкарбинол, Пропанол-2) 96, 98, 101, 106, 121, 134, 277
реакции 132, 136
Изопропилциклобутан 529
Изопропилциклопропан 540
Изопропилэтилен см. α-Изоамилен
Изотактические полимеры 276, 397, 398
Изотактичность 277
Изотиомочевина 375
Изотиоцианаты 377, 378
Изотиуроновые соли 375
Изотопный эффект 133
Изохорно-изотермический потенциал 86
Изохорный потенциал 86
Изоциановая кислота, эфиры (Изоцианаты) 225
Изоциклические соединения 55
Изоэлектрическая точка 491
ИК-спектры 608—610, 613
применение 616—618
Имидхлориды кислот 183
Имиды 322
Имино-енаминная таутомерия 423
Иминокислоты 508, 509
Иминоэфиры 183
Инверсия антиподов 381
Ингибиторы окисления (Антиоксиданты) 316, 317
Индекс свободной валентности (F) 249
Индексы Миллера 355
Индуктивный эффект (Индукционный, *I*-Эффект) 192, 194, 423, 515
в аминах 223
в диазоалканах 232
в малоновом эфире 421
в непредельных кислотах 334
в олефинах 266, 295
гидроксильной группы 403
нитрогруппы 218, 222
Инициаторы
окисления 316, 550
полимеризации 317, 550
Инкременты кратных связей 351
Инозиты 553, 554
Инсектициды 217, 550
Инсулин 477, 484
Инулин 476, 477
Иодангидриды кислот 176
Иодоформ 146
3-Иодпропен-1 (Аллил иодистый) 304
Иодэтен (Винил иодистый) 304
Ионная теория строения 14, 20
Иононы 321
Иприт 364
Ирон 321
Искусственное волокно 481, 482
«ИФК» 373

Кадаверин 229
Калийсукцинимид 201
Кальцекс см. Уротропин
Камеди 476, 483
Камфан 585
Камфен 54
Камфенилон 568, 569
Камфора (1,7,7-Триметилбицикло-[2,2,1]гептанон-2) 52, 525, 576
оптическая изомерия 568
получение 545
Камфорная кислота 545
Канонические структуры 185; 252
Канцеролитические средства 365
к-Капрамид 181
Каприловая (октановая, 1-гептанкарбоновая) кислота 44, 162
Каприловый альдегид (Октаналь) 130
Каприновая кислота 44

Капролактам 490, 508, 552
получение 555
Капролактон 555
Капрон 486, 508, 552
Капроновая (гексановая, 1-пентанкарбоновая) кислота 44, 162, 556
ангидрид 180
Капроновое волокно 480
Капроновый альдегид (Гексаналь) 130
Каран 563, 564
Карбамид см. Мочевина
Карбаминовая кислота 373
производные 375
Карбены 234, 559, 572
галоидзамещенные 84, 230, 559, 573
реакции 537, 541, 563
Карбиламины (Изонитрилы) 227, 230, 231
Карбинол см. Метанол
Карбитолы 125
Карбкатионы см. Катионы
Карбоксилат-анион 187
Карбоксильная группа 162, 164, 188
Карбонат-анион 186, 187
Карбонил
никеля 168, 283
хлористый (Фосген) 190, 366, 367
Карбонилирование 168
Карбонильная группа 128, 130, 193
поляризуемость 131
характеристические частоты ИК-спектров 617
Карбоновые кислоты 157 сл., 323 сл., 361 сл., 549
азиды 184
амиды см. Амиды карбоновых кислот
ангидриды 178 сл.
ацетиленовые 361, 362
водородные связи 165, 196, 361
высшие непредельные 329 сл.
галоидангидриды 176 сл., 334
галоидзамещенные 189 сл.
гидразиды 184
гидроперекиси 332, 401
двухосновные 194 сл., 335 сл., 361
— непредельные 335 сл., 361
— предельные 194 сл.
значения p*Ka* 161
имиды 183
индуктивный эффект 191 сл., 334
константы диссоциации 163, 164, 195
мезомерия 185 сл., 188, 194
непредельные 323 сл.
— высшие 329 сл.
нитрилы см. Нитрилы
номенклатура 162, 163, 194
окисление 169, 401
получение 165, 196 сл., 325 сл., 361 сл., 549
причины кислотных свойств 185 сл.
распределение заряда в анионе 185, 186
Карбоновые кислоты
реакции 168 сл., 198 сл., 230, 323 сл., 361 сл.
сложные эфиры см. Сложные эфиры
соли 169 сл.
— дегидратация 182
— пиролиз 169, 182, 569, 570
— электролиз 169
T-эффект 189
удлинение цепи 167
физические свойства 163, 195
функциональные производные 170 сл.
хлорангидриды см. Хлорангидриды
циклопентанового ряда 549, 550
этерификация, 104 сл., 171 сл.
Карбоциклические соединения см. Алициклические соединения
Карены 564
Каротиноиды 561
Каротины 297, 620, 622
Катализаторы
асимметрического синтеза 393
гидратации 362
гидрирования — дегидрирования 67, 362, 545, 547, 550, 551
дегидратации 303, 552
дегидрирования — окисления 74, 165, 274, 336
изомеризации и крекинга 24, 71, 557—559
карбонилирования 168
Лебедева 289
Циглера 295, 398, 573
Каталитический крекинг 24, 71
Катионотропия 421
Катионы 20, 21, 82
адамантилметила 585
адамантонный 585
аллильный 307
ацилиевый 177
гидроксоний 22, 127
гомоадамантил 585
норкамфана 585
образование при масс-спектрометрии 589
сульфоний 210
циклодецил 579
Каучук(и) 299 сл., 398
бутадиен-акрилонитрильный 302
бутадиеновый 282, 295, 302
бутилкаучук 302
вулканизация 299, 300
изопреновый 294, 296, 301, 398
натуральный (*цис*-Полиизопрен) 294 сл., 301, 398
озонирование 301
рентгеноструктурный анализ 361
синтетические 107, 109, 277, 282, 302, 327
строение 301, 302
хлоропреновый 282, 297, 302
Качественный анализ органических соединений 46 сл.
Квадрупольный момент 596

Квантовые числа 237—240
Кварцит 553
Керосин 66, 67
  пиролиз 279, 547
Кетены 179, 321—323, 541, 542
  получение 152, 234, 322, 556
  реакции 201, 310, 429
Кетогексозы 440, 443
α-Кетоглутаровая кислота 465, 466
α-Кетогулоновая кислота 458
Кето-енольная
  таутомерия 413 сл.
  триада 430
Кетоксимы см. Оксимы
Кетонное расщепление 417, 544
α-Кетонокислоты 488
β-Кетонокислоты 569
  получение 543
  эфиры 432, 433
  — кетонное расщепление 417, 544
  — получение 412, 543 сл.
  — реакции 318
Кетоны 128 сл., 314 сл., 541, 555 сл., 565
  бисульфитные соединения 137
  бициклические 565
  восстановление по Меервейну — Понндорфу 134
  галоидирование 146
  действие азотистой кислоты 145
  координационные соединения с алкоголятами алюминия 134
  мезомерный сдвиг 133, 145
  метилирование 144, 145
  непредельные 315, 316
  номенклатура 129
  окисление 142, 144, 165, 197
  отличие от альдегидов 318
  реакции замещения 139 сл., 143 сл.
  — присоединения 136 сл.
  — с диазометаном 234
  T-эффект 189
  физические свойства 131
  циклические, получение 570
  циклогексанового ряда 555 сл.
Кетопентозы 440
Кефалины 331, 366
Кислород
  бирадикал 205
  открытие в органических соединениях 46
Кислотное расщепление 417
Классификация органических соединений 54, 55
Клатратные соединения 66, 392, 480
Клетчатка см. Целлюлоза
Ковалентная связь 21—23
Когазин 70, 73, 74
Кокосовое масло 174
Коламин (Этаноламин) 125, 331, 364
Колебательные спектры 608, 611, 613, 614
Коллоксилин (Целлюлоза, динитрат) 482
Кольчато-цепная таутомерия 441
Комбинационное рассеяние света (КРС) 609 сл.
  применение метода 616—618
  спектры 612
π-Комплекс
  циклобутадиена 541
  циклооктадиена с никелем 573
Комплексоны 509
Конгрессан 582, 588
Конденсация
  альдольная 146, 147, 151, 435, 489
  ацилоиновая 560, 570, 571
  Гейтера — Клайзена 411
  кротоновая 147, 295, 321, 489
  сложноэфирная 202, 411, 429, 433, 547, 570
Константы
  Больцмана 95
  диссоциации кислот 191, 195, 335, 337
  енолизации ацетоуксусного эфира 419
  ионизации кето-енолов 422
  равновесия 86, 87, 93, 94
  — кето-енолов 422
  — между двумя конформациями 513
  — таутомерного 420, 422
  скорости реакции 91—94
  спин-спинового взаимодействия 601 сл.
  экранирования 598
Конфигурации 336, 380
  абсолютная 382, 384—388
  альдоз 456
  α-аминокислот 498
  глицеринового альдегида 384, 445
  дихлорэтиленов 339
  кверцитов 553
  методы установления 342, 445
  моносахаридов 448, 456, 473
  обращение 341, 394
  относительная 382, 384—388
  связь с оптической активностью 623
  хлоряблочных кислот 389
Конформации 338, 511
  алканов 66
  бутана 511—513, 527, 528
  гликозидного углерода 456
  глюкозы 454
  декалина 566
  1,2-дибромэтана 512, 513
  диметилциклогексана 532
  1,1-дифторциклогексана 529
  заслоненные 510, 511, 526
  заторможенные 229, 338, 510, 511, 624
  методы установления 342, 596
  моносахаридов 455
  оптически активных веществ 623, 625

Конформации
относительная устойчивость 512
переходных состояний 514
пиранозного цикла 451
скошенные 511, 527
торсионное напряжение 527
1,1,2-трихлорэтана 512
целлюлозы 479
циклогексана 526 сл., 566, 607
энергия 513, 533
этана 510, 511
янтарной кислоты 338
Конформационная асимметрия 624
Конформационный анализ 455, 510 сл., 514, 526 сл., 532, 533
методы 529
Конформеры 263
Кофеин 610
Коэнзим А 465, 466
Коэффициент
активности 86, 159
распределения 37, 38
Краспители 12, 621, 622
Крахмал 476, 477, 480
п-Крезол 601
Крекинг 25
алканов 70—72, 217, 265
изменение энтропии 89
механизмы 71
нефти 68, 277
Криоскоп 53
Криоскопические константы 52
Криоскопическое определение молекулярного веса 52
Кристаллизация 27, 31, 35, 36
Кросс-димеризация 283
Кротонилены см. Бутин-1 и Бутин-2
Кротоновая (*транс*-β-метилакриловая) кислота 323, 324, 326, 328
Кротоновые кислоты 338, 401
Кротоновый альдегид 147, 315, 610
получение 310
реакции 295, 323, 326
КРС см. Комбинационное рассеяние света
Ксантогеновые кислоты, соли 370
Ксилоза 450, 482, 483
Ксилозан 482
Ксилолы 551
Кубан 582, 587, 588
Кубандикарбоновая кислота 586
Кумол (Изопропилбензол) 587
гидроперекись 152
Кумулены 297
Кумулированная (алленовая) система двойных связей 287
Купрен 282

Ладенбурговский бензол (Призман) 576, 582, 586
Лактамы 486, 494, 508
Лактиды 404, 494
Лактим-лактамная таутомерия 417, 424, 430
Лактогидрогеназа 465
Лактоза [Молочный сахар, 4-(β-Галактозидо)-глюкоза, 4-(β-*D*-Галактопиранозил)-*D*-глюкоза] 462, 470, 474
реакции 400
Лактоны 323, 405
Латекс 299
Левулеза см. Фруктоза
Левулиновая кислота 320, 410, 412, 433
Левулиновый альдегид 301, 313
Лейцин 485, 489, 495, 507
Лецитины 331, 365, 366
Лигнин 477, 478, 482
Лигносульфокислоты 477
Лизин 485, 489, 496
Ликопин 297
Ликсоза 450
Лимонен 293, 546
Лимонная кислота 11, 379, 465, 466
получение 408
реакции 407
Лимоннокислое брожение 408
Линалоол 312, 313
Линалоолацетат 313
Линолевая кислота 324, 330
Линоленовая кислота 324, 330, 331
Липиды 331, 365
Льюисовские формулы 21 сл.
Люизит 281

Магнийорганические соединения (см. также Гриньяров реактив и Металлоорганические соединения) 68, 265, 297, 381, 519
получение 68, 83, 214, 548
реакции 101, 103, 135, 137, 284, 288, 319, 361, 406, 425, 560
Макроциклы см. Алициклические соединения
Макроэргические связи 463
Малеиновая (*цис*-1,2-этилендикарбоновая) кислота 197, 335—340
производные 542
реакции 393, 401
Малеиновый ангидрид 293, 336
галоидзамещенный 358
реакции 538, 575
Малонилмочевина (Барбитуровая кислота) 368, 372
Малоновая кислота (Пропандикислота, Метандикарбоновая кислота) 194—199, 326, 470, 490, 583
Малоновый диальдегид (Пропандиаль) 152, 154
Малоновый эфир 421, 542
реакции 318, 326, 488, 538, 556
Мальтоза [4-(α-Глюкозидо)-глюкоза, 4-(α-Глюкопиранозил)-*D*-глюкоза] 469, 474—478
брожение 101, 102, 462
Маннаровая (манносахарная) кислота 400, 450
Маннит 113

Манноза 440, 447—451, 456, 483
реакции 400, 462
физические свойства 474
Маннановая кислота 379, 400
Манносахарная (маннаровая) кислота 400, 450
Маргариновая (гептадекановая, 1-гексадеканкарбоновая) кислота 162
нитрил 183
Масло(а)
аллиловое горчичное 378
бергамотовое 313
вербеновое 320
высыхающие 330, 550
гиднокарповое 550
горчичные 378
кокосовое 174
конопляное 330
корпандровое 313
коровье 174
лавандовое 313
лемонграссовое 320
лимонное 320
льняное 330, 331
оливковое (прованское) 329
ореховое 330
подсолнечное 330
растительные 331 сл.
сивушное 102
смазочное 66, 67
соляровое 66
тунговое 332
хаульмугровое 550
эвкалиптовое 320
эфирные 312, 313, 320, 550
Масляная (бутановая, 1-пропанкарбоновая) кислота 44, 162, 192
ангидрид 180
производные 173, 174
Масляный альдегид (Бутаналь) 44, 130, 311, 590
Масс-спектрометрия 20, 341, 589 сл.
Межатомные расстояния 354
Мезитила окись 147, 315 сл., 556
Мезитилен (1,3,5-Триметилбензол) 147
Мезовинная кислота 379, 385, 391, 393, 401, 450
Мезоинозит (Биос-1) 554
Мезоксалевая кислота 407
Мезомерия 185—188, 251—254
Мезомерный эффект (*М*-эффект, Статический эффект сопряжения) 133, 296, 306, 394
в аллильном катионе 307
в амидах кислот 188
в кетонах 133, 145
в непредельных соединениях 305, 309
в хлорангидридах 194
Мезо-формы сахаров 450
Мепробамат 373
Меркаптаны (Тиоспирты, Тиолы) 208—210, 370
номенклатура 209
получение 81
Меркаптиды 209
β-Меркапто-α-аминопропионовая кислота см. Цистеин
Меркаптофос 365
Меркурацетальдегид, пон 189
Мерсеризация 481
Метакриловая (α-метилакриловая) кислота 323, 325
производные 152, 327
Металепсия 14
Металлоорганические соединения 25, 69, 83, 84, 103, 265, 276, 284
получение 68, 83, 232, 281
реакции 83, 101, 135, 137, 234, 279, 288, 294, 297, 306, 361, 427, 548, 560
Металлотропия 424, 427
Метальдегид 144
Метан 16, 25, 59, 61
в природе 66
гомологический ряд 59
нитрование 73
окисление 69
пиролиз 279
применение 67
реакции 73, 77
синтез 68
физические свойства 62, 63
эквивалентные орбитали 256
Метаназобензол 141
Метаналь см. Формальдегид
Метандикарбоновая кислота см. Малоновая кислота
Метанкарбоновая кислота см. Уксусная кислота
Метановая кислота см. Муравьиная кислота
Метанол (Карбинол, Метиловый, Древесный спирт) 16, 17, 22, 96 сл.
азеотропные смеси 35
модели Стюарта — Бриглеба 358
получение 70, 100 сл.
применение 40, 107
реакции 103 сл., 132, 178
физические свойства 98
Метил
иодистый 23, 24
радикал 59, 71, 72
хлористый 22, 24, 72, 75, 349
Метила гидроперекись 204
Метилакрилат 326
α-Метилакриловая кислота см. Метакриловая кислота
β-Метилакриловая (кротоновая) кислота 323, 324, 326, 328
цис-β-Метилакриловая (изокротоновая) кислота 324, 338
Метилаллен (Бутадиен-1,2) 286
Метиламин 22, 222, 223
Метиламмоний, соль 224
Метилацетат 173
Метилацетилацетон 422

Метилацетилен (Аллилен, Пропин) 278, 361
2-Метилбицикло[5,3,0]декан 525
2-Метилбутадиен-1,3 (см. Изопрен)
2-Метилбутаналь (Изовалериановый альдегид) 44, 130
3-Метилбутановая кислота см. Изовалериановая кислота
2-Метилбутанол-1 (Амиловый спирт, оптически активный, *втор-н*-Бутилкарбинол) 99, 102, 291, 381
молекулярное вращение 623
2-Метилбутанол-2 (Амиловый спирт третичный, Диметилэтилкарбинол) 99
3-Метилбутанол-1 (Изоамиловый спирт первичный, Изобутилкарбинол) 99, 102
3-Метилбутанол-2 (Изоамиловый спирт вторичный, Метилизопропилкарбинол) 99
3-Метилбутанон-2 (Метилизопропилкетон) 131
2-Метилбутен-1 см. γ-Амилен
2-Метилбутен-2 см. β-Изоамилен
3-Метилбутен-1 см. α-Изоамилен
Метил-*трет*-бутилкетон см. Пинаколин
Метил-*трет*-бутилнитрозамин 606, 607
3-Метилбутин-1 см. Изопропилацетилен
Метилбутират 173
Метилвалерат 173
α-Метилгалактоза 457
Метилгексаны 63
Метилгептенон 320
Метилгликозид 442, 443
Метил-*D*-глюкозиды 457, 469
Метилдиазогидрат 232
Метилен
иодистый 78, 128
радикал 59
хлористый 72, 75, 77, 84, 573, 599, 600
Метиленпан 434
Метилизопропилкарбинол см. 3-Метилбутанол-2
Метилизопропилкетон (3-Метилбутанон-2) 131
Метилизопропилнитрозамин 606
Метилизоцианат 374, 376
2-Метилиндандион 422
Метилкарбамат (Метилуретан) 231, 367, 374
Метилкарбинол см. Этиловый спирт
α-Метилманноза 457
Метилмеркаптан 22, 208, 209
Метилметакрилат 325
Метилмочевина 231, 367
Метилнафталин 70
Метилнитрат 117
Метилнитрит 117
3-Метилнонан 392
Метиловый спирт см. Метанол
Метиловый (диметиловый) эфир 19, 121—123
3-Метилоктан 392
транс-10-Метил-Δ^6-октанон 591
Метилольные соединения 363
Метилпентаны 63
2-Метилпентен см. Изобутилен
2-Метилпропаналь (Изомасляный альдегид) 44, 130
2-Метилпропановая кислота см. Изомасляная кислота
2-Метилпропанол-1 (Изобутиловый спирт первичный, Изопропилкарбинол) 98, 100, 102
2-Метилпропанол-2 (Бутиловый спирт третичный, Триметилкарбинол) 98, 101, 277
2-Метилпропен см. Изобутилен
Метил-*н*-пропилкарбинол см. Пентанол-2
Метил-*н*-пропилкетон (Пентанон-2) 44, 131
1-Метил-4-пропилциклогексанол-2 523
Метилпропионовая (тетроловая) кислота 361, 362
Метилпропионат 173
Метилсерная кислота 114, 119
α-Метилстирол 352
Метилуретан (Метилкарбамат) 231, 367, 373
Метилфениловый эфир 233
Метилформиат 173
Метилфосфиновая кислота 118
Метил-*D*-фруктозид 469
Метилхлорформиат (Метилхлоркарбонат) 367
Метилцеллозольв (Этиленгликоль, монометиловый эфир) 122, 125
Метилциклобутан 529
Метилциклогексанон 393, 556
Метилциклопентан 558, 559
Метилэтилацетилен см. Пентин-2
Метилэтилен см. Пропилен
Метилэтилкарбинол см. Бутанол-2
Метилэтилкетон (Бутанон-2) 44, 129, 131, 393
применение 35, 152
Метилэтилнитрозамин 606
1-Метил-2-этил-4-пропилциклогексанол-6 523
1-Метил-1-этилэтилен см. γ-Амилен
Метиновая группа 59, 73
Метионин 485, 496, 497
Метод(ы)
Брюстера 625
Буво 100
валентных схем (валентных связей, метод ВС) 251
Гейтлера — Лондона 251
гликозилирования 457, 475
Кижнера 537
Лейхса 506
локализованных пар 345

Метод(ы)
молекулярных орбиталей (МО) 241—251
объединенного атома 251
оврагов 355
Пиria 135, 543
Раста 52
Родионова 490
сверхразбавления 570, 571
циангидриновый 399, 449
Штаудингера 481
Метоксиадамантан 585
Микроанализ 47, 48
Миоглобин 360
Мирцен 296
Мовеин 12
Молекулярность реакции 90—92
Молекулярные
диаграммы 247, 249, 250
орбитали 237, 244 сл.
Молекулярный
вес, определение 51 сл.
ион 589
Молочная кислота 11, 499—501
получение 399, 403, 408, 465
реакции 407
физические свойства 379
Молочнокислое брожение 403, 408
Молочный сахар см. Лактоза
Монобромацетилен (Бромэтин) 304
Моноглим см. Этиленгликоль, диметиловый эфир
Моносы см. Моносахариды
Моносфосфаты 463
Мономер 151
Мономолекулярные реакции 91, 94
Моносахариды (Моносы) 439 сл.
аномерия 456
конфигурации 448, 456, 473
конформации 455
метилирование 442
окисление 400, 454
оксо-циклотаутомерия 482
синтез в растениях 467
спиртовое брожение 462 сл.
стереохимия 445 сл.
физические свойства 474
циклическое строение 441 сл.
Монохлорацетилен (Хлорэтин) 304
Монохлорацетон 146
Монохлоруксусная кислота 14, 189
получение, 190, 280
реакции 216, 509
Монурон 373
Моторное топливо 277
Мочевина (Карбамид) 11, 12, 51, 66, 228, 370
клатратные соединения 392
синтез 371
физические свойства 367
Мочевино-формальдегидные смолы 372
Моющие средства 212
Муконоизит 554
Муравьиная (метановая) кислота 24, 26, 42, 162 сл., 170
нитрил см. Синильная кислота
ортоэфир 139
промышленное получение 167
реакции 135, 168
соли 196, 226
физические свойства 163
этиловый эфир 173
Муравьиный альдегид см. Формальдегид
Мускон 577
Мутагенные свойства 229
Мутаротация 446
Мыла 171

Надугольная кислота, эфиры (Перкарбонаты) 208
Надуксусная кислота (Гидроперекись ацетила) 203, 204
соли 214
Найлон 203, 228, 552
Найлон 6, 508
Нарцилен 286
Натрийацетилацетон 544
Натрийацетоуксусный эфир 155, 425, 544
реакции 426, 430, 432
таутомерия 426
Натриймалоновый эфир 197, 199, 488
конденсация по Перкину 538
Натрийорганические соединения 427
Натрийсукцинимид 201
Натрийциклопентадиенил 548
Нафталин 282
гидрирование 563
карта электронной плотности 357
Нафтеновые кислоты 549
Нафтены см. Алициклические углеводороды
α-Нафтилметилкарбамат (Севин) 373, 374
α-Нафтол 374
Недокись углерода (Бис-дикетен) 201, 323
Нейрин 365
Нейтронография 360
Неопентан 55, 60, 63
строение 65
Неопентиловый спирт (2,2-Диметилпропанол-1, *трет*-Бутилкарбинол) 99
Неопреновый каучук см. Хлоропреновый каучук
Непредельные соединения 260 сл. (см. также Олефины, Ацетилены)
Неспаренный электрон 25
Нефть 66, 67, 546
групповой состав 67, 550
крекинг 68, 277
сырье для олефинов 265
Никотинамидаденинди нуклеотид 463
Ниндрин 42
Нитрилокислоты 508, 509

Нитрилотриуксусная кислота (Трилон А) 509
Нитрилы
гидролиз 167, 182, 196, 231
двухосновных кислот 570
конденсация 570
одноосновных кислот 182—184
получение 81, 167
циклизация 543
п-Нитроазобензол 161
Нитроанилины
батохромный сдвиг 621, 622
величины p*K*a 161
Нитро-*аци*-нитро-таутомерия 423
Нитробензол 12, 621
Нитрование
парафинов 72, 73, 216
циклопентана 547
Нитрогликоль 117
Нитроглицерин 112, 117, 118, 482
п-Нитродифениламин 161
Нитрозамины 227, 606
Нитрозомалоновый эфир 488
Нитрозометан 214
Нитрозометилуретан 231, 374
Нитрозо-оксимная таутомерия 423
Нитрозосоединения 214, 215
восстановление 215
геометрическая изомерия 215
окисление 215
Нитропентан 73
Нитроклетчатка 118
Нитроловая кислота 219, 220
Нитрометан 73, 216, 217
конденсация с оксосоединениями 220, 461
Нитрон 327
Нитросоединения 216 сл.
свойства 218—222
строение 217, 218, 219
Нитроуксусная кислота
натриевая соль 216
эфир 489
Нитроформ (Тринитрометан) 222
Номенклатура 54, 55
алициклов 523
алканов 74, 75
аминов 222
галоидпроизводных 76
диенов 286
кислот 163, 194
лактонов 405
меркаптанов 209
оксосоединений 129
олефинов 262, 263
спиртов 96
Нонадекан 62
Нонан 61, 62, 70
Нонандикислота см. Азелаиновая кислота
Нонановая кислота см. Пеларгоновая кислота
Нонанолид 406
Норборнен 588
Норкамфан (Бицикло [1, 2, 2] гептан) 564, 567, 585
карбкатион 585
Норкамфора 565, 568
Норкаран 563, 564, 572
Нуклеофильное замещение 82, 341, 394, 395, 569
пространственные эффекты 515
Нуклеофильные реакции 24, 326, 327, 552

Озазоны 438
Озокерит 66
Озониды 207
Озоны (Оксикетоальдегиды) 438
Окиси
аминов 227
мезитила 147, 315 сл., 556
триметиламмония 22, 23
углерода 168, 181
— в синтезе Фишера — Тропша 67
циклогексена 552
этилена 151, 270, 277, 364
— получение 124
— реакции 125, 126, 325
Окисление
алканов 69, 70
кетонов 165, 197
механизм образования перекисей 206, 207
моносахаридов 400
оксосоединений 142, 144, 153, 206 сл.
олефинов 268, 272 сл., 396, 397
спиртов 132—134
Окислительно-восстановительная реакция в клетке 459
Оксалил хлористый 198
Оксалилмочевина (Парабановая кислота) 367, 371
Оксамид 198
Оксаминовая кислота 198
Оксадамантан 585
β-Окси-α-аминопропионовая кислота см. Серин
Оксигидроперекиси 206
Оксикетоальдегиды (Озоны) 438
Оксикислоты 366 сл., 378 сл.
доказательство строения 406 сл.
получение 398 сл.
производные 432, 433
реакции 403 сл.
физические свойства 379
Оксималоновая (тартроновая) кислота 379, 407
β-Оксимасляная кислота 399
β-Оксимасляный альдегид (Альдоль) 310, 399, 434, 435
Оксиметиленацетон 154
Оксимуравьиная кислота см. Угольная кислота
Оксимы 140, 145, 215
циклические 490, 495, 508
Оксинитрилы (Циангидрины) 137, 325
Оксоксосоединения 433 сл.
реакции 436 сл.

Оксипролин 486
β-Оксипропионовая (гидракриловая) кислота 379, 399
производные 325
β-Оксипропионовый альдегид 315
Оксихлорянтарные (хлоряблочные) кислоты 389
β-Оксиэтилтриметиламмония гидроокись (Холин) 331, 364, 365
Оксиянтарная кислота см. Яблочная кислота
Оксокислоты 409 сл.
реакции 411
синтез 409 сл.
таутомерия 413 сл.
физические свойства 410
эфиры 432
Оксониевые
соединения 123, 127, 128
соли 123, 211
Оксосинтез 136, 272
альдегиды 272
Оксосоединения 128 сл., 314 сл.
восстановление 136, 139, 155
галоидирование 143 сл.
галоформное расщепление 146
дипольные моменты 129, 130
енолизация 141, 143
конденсация 146 сл.
— альдольная 146 сл., 435, 489
— кротоновая 147, 295, 321, 489
непредельные 314 сл.
номенклатура 129
окисление 142, 153, 206 сл.
получение 132, сл., 222
производные 139, 140, 225 сл.
протонизация 132, 141
реакции 136 сл., 147 сл., 316 сл.
— замещения 139 сл., 143 сл.
— присоединения 136 сл.
физические свойства 130, 131
Оксо-цикло-таутомерия 439, 441, 482
Октадекан 62
Октадекановая кислота см. Стеариновая кислота
Октадекапептид 502
Октаметилбиоза 471
Октаметилендиамин 580
Октаметилтрегалоза 472
Октан 61, 62
Октаналь (Каприловый альдегид) 130
1,8-Октандикарбоновая кислота см. Себациновая кислота
Октандикислота см. Пробковая кислота
Октандион-2,7 432
1-Октанкарбоновая кислота см. Пеларгоновая кислота
Октановая кислота см. Каприловая кислота
Октановое число 69, 70, 71, 277
Октозы 440
Олеиновая кислота 329 сл., 338, 340
физические свойства 324
Олефины (Алкены) 260 сл.
галоидирование 265, 267, 273, 274, 303 сл.
галоидпроизводные 303 сл.
геометрическая изомерия 263 сл., 510
гидрирование 265
качественная реакция 268, 269
номенклатура 262, 263
озонирование 270
окисление 268, 272 сл., 396, 397
окислительный аммонолиз 274
оксосинтез по Реппе 272
полимеризация 274 сл.
получение 71, 80, 264 сл., 370
применение 277, 278
присоединение галоидных алкилов (реакция Принса) 272
— галоидоводородов 266, 267
— сопряженное 268 сл.
— *транс-* и *цис-* 395
— формальдегида 271 сл.
I-эффект 266, 295
Олигосахариды 45, 439, 468 сл.
Омыление 171 сл., 174
Ониевые соединения 23
Оновые кислоты 437
Оппанол (Вистанекс, полимер изобутилена) 275, 277
Оптическая изомерия 378 сл., 445 сл.
мостиковых систем 568
Орбитали
атомные (АО) 237
граничные поверхности 238, 239
молекулярные (МО) 237, 244—247
эквивалентные 255
Орбитальное квантовое число 237, 238
Органическое стекло см. Полиметилметакрилат
Органогены 11
Орлон 327
Орнитин 485, 495, 507
Ортомуравьиный эфир 175
Ортоугольные эфиры 175, 369
Ортоуксусный эфир 175
Ортоэфиры 166, 174, 175, 369
сахаров 484
Орто-эффект 520
Осколочный ион 589
Осмометрия 54
Основания 157, 158
индуктивный эффект 193
константа диссоциации 159
коэффициенты активности 86, 159
функция кислотности 159
Отверждение жиров 329
Оцимен 296

Пальмитиновая (гексадекановая, 1-пентадеканкарбоновая) кислота 162, 331
глицерид 174
нитрил 183
Пальмито-дилиноленин 331
Пальмито-олео-линоленин 331

Пантотеновая кислота 465, 484
Парабановая кислота (Оксалилмочевина) 367 371
Паральдегид 149
Парафин 66
Парафиновые углеводороды см. Алканы
Параформ (Полиоксиметилен) 150, 226
Пектиновые вещества 482
Пектиновые кислоты 482
Пектовые кислоты 482
Пеларгоновая (нонановая, 1-октанкарбоновая) кислота 44, 162, 329
Пенициллин 494
Пентаацетилглюкоза 475
Пентадекан 61, 62
1-Пентадеканкарбоновая кислота см. Пальмитиновая кислота
Пентадиен-1,3 (Пиперилен) 286
Пентадиен-1,4 (Дивинилметан) 286—288, 291
Пентадная таутомерия 424
Пентакозан 61
Пентакозанкарбоновая (церотиновая) кислота 162
Пенталан (Бицикло [3, 3, 0] октан) 565
Пентаметилальдогексоза 443
Пентаметилкетогексоза 443
н-Пентан 55, 60 сл., 70
физические свойства 63
Пентаналь (Валериановый альдегид) 44, 130
1,5-Пентандикарбоновая кислота см. Пимелиновая кислота
Пентандикислота см. Глутаровая кислота
Пентандион-2,4 см. Ацетилацетон
1-Пентанкарбоновая кислота см. Капроновая кислота
Пентановая кислота см. Валериановая кислота
Пентанол-1 (*н*-Амиловый спирт первичный, *н*-Бутилкарбинол) 77, 98, 106
Пентанол-2 (*н*-Амиловый спирт вторичный, Метил-*н*-пропилкарбинол) 99
Пентанол-3 (Амиловый спирт вторичный, Диэтилкарбинол) 99
Пентаноны 44, 131
Пентаоксигексаналь (Альдогексоза) 436, 437, 440
Пентацикло [7, 3, 1, $1^{4,12}$, $0^{2,7}$, $0^{6,11}$] тетрадекан см. Конгрессан
Пентаэритрит (Тетраоксинеопентан) 113
нитрат 118
тетранитрат (Пентрит) 113, 118
Пентен-1 см. α-Амилен
Пентен-2 см. β-Амилен
Пентин-1 (*н*-Пропилацетилен, Валерилен) 278
Пентин-2 (Метилэтилацетилен, Валерилен) 278
Пентиты 113
Пентозаны 482
Пентозы 440
Пентрит (Пентаэритрит, тетранитрат) 113, 118
Пепсин 484
Пептиды 501 сл., 591
Перегонка 28
вакуумная 28, 29
молекулярная 27, 29
рабочая линия 34
с водяным паром 30
сухая солей двухосновных кислот 570
фракционная 27, 29, 31
Перегруппировка
аллильная 292, 307, 308
Арбузова 118
ацетилен-аллен-диеновая 285
Бекмана 490, 495, 508
Клайзена 311
Коупа в бульвалене 588
Курциуса 225, 488
пинаколиновая 109, 110, 558
спиртов алициклического ряда 557
Фаворского 168, 285, 559 586, 587
Перекиси органические 203 сл.
алкил-алкильные 205
ацетила 203, 204, 208, 214
ацил-ацильные 205
бензоила 208
трет-бутила 203, 204, 208
источники свободных радикалов 316
метила 204
сукцинила 204
термический распад 208
формальдегида 207
хлораля 207
этила 204
Перенесение реакционного центра 425, 428
Переходное состояние (Реакционный комплекс) 82, 83, 172
конформации 514
при вальденовском обращении 395
теория 94, 95
Перкарбонаты (Надугольная кислота, эфиры) 208
Пермуравьиная кислота (Гидроперекись формила) 204
Перуксусная кислота см. Гидроперекись ацетила
Перфторалканы 76, 78, 80, 84
Перфторолефины 537
Перфторполиэтилен (Тефлон) 80, 84, 309
Перфторпропилен 191
Перфторуглеводороды см. Перфторалканы
Перэфиры 205
Петролейный эфир 40, 66
Пимелинкетон 555
Пимелиновая кислота (Гептандикислота, 1,5-Пентандикарбоновая кислота) 194, 195
соли 555
Пинаколин 110

Пинаколиновая перегруппировка 109, 110, 558
Пинакон 107, 110
Пинаконы 108—110
Пиперазин 493
Пиперидиноз 460
Пиперилен (Пентадиен-1,3) 286
Пирановый цикл 473
Пиранозный цикл 451
таутомерия 472
Пиранозы 444
Пиридин 461, 601
Пировиноградная кислота 399, 407—410, 465, 466, 487
фосфат 464
Пировиноградный альдегид (Пропаналь) 153
Пироксилин (Целлюлоза, тринитрат) 482
Пиролиз
бензина 547
керосина 279, 547
метана 182, 279
солей двухосновных кислот 569, 570
Пиррол 601
Плексиглас см. Полиметилметакрилат
ПМР (Протонный магнитный резонанс) 596 сл.
Поверхностно-активные вещества 171
Поворотные изомеры 511
Полиакриламид 45
Полиакрилонитрил 327, 328
Полиалкилсилоксаны 117
Полиалкоксисилоксаны 116
Полиамиды 507, 508
Полибутадиен 302, 398
Поливинилацетат 281, 310
Поливинилбутираль 311
Поливиниловый спирт 281, 296, 310, 311
Поливинилхлорид 303, 308
Полиеновые углеводороды 295 сл.
Полиизобутилен 277
цис-Полиизопрен (Натуральный каучук) 294 сл., 301, 398
Полимеры 298, 299
Поликапроамид 490, 508
Полимергомологи 151
Полимеризация 150, 151
стереорегулярная 398
Полимеры 151
изотактические 276, 397, 398
рентгеноструктурный анализ 361
синдиотактические 397
стереорегулярные 397, 398
Полиметилакрилат 327, 328
Полиметилметакрилат (Плексиглас, Органическое стекло) 152, 327, 328
Полинитросоединения 222
Полиоксиальдегиды 436
Полиоксикислоты 400 сл.
Полиоксиметилен (Параформ) 150, 226
Полипептиды 501 сл.
Полипропилен 277, 398
Полисахариды (Полиозы) 439, 476 сл.
животных тканей 483
микроорганизмов 483
морских водорослей 483
синтез 483
строение 478 сл.
таутомерия 480 сл.
Полисилоксаны 43
Полистирол 45
Полихлортрифторэтилен 309
Полиэдрические циклы 582 сл.
Полиэтилен 65, 276, 277
строение 65
Полиэтиленгликоль 124, 125
Полуацетали 444
Поляриметрия 380, 622 сл.
Пороха 477
Порядок
реакции 90—92
связи 248
Потенциал ионизации 245
Потенциальный барьер 510
Правило
Бредта 568, 569
Вернера 340
Зайцева 303
Кана — Инголда — Прелога 388
Клайзена 420
Марковникова 101, 136, 168, 267, 317, 326, 509, 540
октета 23
Попова 142
Хадсона 431
Хунда 241, 244
Эльтекова — Эрленмейера 309, 317, 418
Эрленмейера 317, 440
Призман (Бензол ладенбурговский) 576, 582, 586
Принцип Паули 236, 237, 240, 244, 251
Природный газ 66
Пробковая кислота (Октандикислота, 1,6-Гександикарбоновая кислота) 194, 195, 571, 577, 581
Проекционные формулы 518
Ньюмена 338, 510, 519
Фишера 382, 388, 449, 451, 469, 519, 623
Пролин 486, 495, 507
Пропадиен см. Аллен
Пропан 59—63, 66, 68
Пропаналь (Пропионовый альдегид) 44, 130, 136
Пропандиаль (Малоновый диальдегид) 152, 154
Пропандикарбоновая кислота см. Глутаровая кислота
Пропандикислота см. Малоновая кислота
Пропандиол-1,2 (Пропиленгликоль) 107—109
Пропандиол-1,3 (Триметиленгликоль) 107
1-Пропанкарбоновая кислота см. Масляная кислота

2-Пропанкарбоновая кислота см. Изомасляная кислота
Пропановая кислота см. Пропионовая кислота
Пропанол-1 см. *н*-Пропиловый спирт
Пропанол-2 см. Изопропиловый спирт
Пропанон-2 см. Ацетон
Пропаналь (Пировиноградный альдегид) 153
Пропантиол 209
Пропантриол-1, 2, 3 см. Глицерин
Пропаргиловая (пропиоловая) кислота 361, 362
Пропаргиловый спирт 284, 313
Пропен см. Пропилен
Пропеналь см. Акролеин
Пропенил хлористый (1-Хлорпропен-1) 304
Пропил иодистый 426
н-Пропиламин 223
втор-Пропилат алюминия 136
н-Пропилацетат 173
н-Пропилацетилен см. Пентин-1
Пропилен (Пропен) 111, 265, 266
  алкилирование 270
  конденсация с формальдегидом 271, 290
  окисление 325
  окислительный аммонолиз 274
  полимеризация 274—277
  применение 270, 277, 497
  физические свойства 262
  хлорирование 273, 291, 312
Пропиленгликоль (Пропандиол-1,2) 107—109
н-Пропилкарбинол см. Бутанол-1
н-Пропилмеркаптан 209
н-Пропиловый спирт первичный (Пропанол-1, Этилкарбинол) 96, 98, 100, 102
н-Пропиловый спирт вторичный см. Изопропиловый спирт
Пропиловый (ди-*н*-пропиловый) эфир 122
Пропилпропиоловая кислота 362
Пропилциклобутан 529
н-Пропилэтилен см. α-Амилен
Пропин см. Метилацетилен
Пропиоловая (пропаргиловая) кислота 361, 362
Пропионамид 181
Пропионил хлористый 171
Пропионитрил 183
Пропионовая (пропановая, этанкарбоновая кислота 162, 168, 541
  ангидрид 180
  β-оксинитрил 326
  получение 407
  эфир 173
Пропионовый альдегид (Пропаналь) 44, 130, 136
Пространственное содействие 517
Пространственные взаимодействия несвязанных атомов 359
Пространственные затруднения 83, 514 сл.
Простые эфиры 120 сл.
  водородная связь 123
  многоатомных спиртов 124 сл.
  оксониевые соединения 123, 127
  смешанные 120
  физические свойства 122
Протонный
  катализ 141
  магнитный резонанс (ПМР) 596 сл.
Прототропия 421
Псевдобутилен (Бутен-2, 1,2-Диметилэтилен) 262, 263
Псевдоионон 321
Псевдокислоты 219
Псевдомерные системы 427
Путресцин 229

Раман-спектры (Спектры комбинационного рассеяния) 611 сл.
Расширение циклов 557—560, 562
Рафиноза 473
Рацемизация 382
Рацемическое соединение 381, 382
Реактивы
  Гриньяра см. Гриньяров реактив
  Иоцича 279, 361
  Лемье 269
  Чугаева 145
Реакции
  Анри 461
  Бамбергера 221
  бимолекулярные 91, 94
  Буво 169
  Вагнера 268, 269
  Вильгеродта 106, 168
  Вильямсона 120
  Виттига 264, 330, 436
  второго порядка 82
  Вюрца 15, 68, 536, 560
  Гейтера — Клайзена 428
  Геллермана 232
  Гелля — Фольгарда — Зелинского 169, 189
  гетеролитические 24, 275, 398
  гомолитические 25, 273, 276
  Гофмана 224—226, 228
  Гриньяра см. Магнийорганические соединения
  Дикмана 202, 411, 429, 543, 547, 570
  Дильса — Альдера см. Диеновый синтез
  Каниццаро 155
  Кижнера — Вольфа 139, 141, 571, 584
  Кольбе 68, 169, 198, 216
  Коновалова 72, 73
  Конрада 197, 199, 200
  Курциуса — Шмидта 580
  Кучерова 311
  Лейкарта 226
  Львова 111, 273
  Манниха 363
  Меервейна 123

Реакции
Меервейна — Понндорфа 106, 134, 136
металепсии 14, 72, 77, 539
Михаэля 318, 326, 417, 433, 556
молекулярность 90—92
мономолекулярные 91, 94
Нефа 461
Остромысленского 222
порядок 90—92
псевдомономолекулярные 92
Принса 271, 272, 290
радикальные 25, 69, 77, 205, 274, 302, 316, 332, 397
Реппе 136, 168, 311, 325
Реформатского 399
Розенмунда 136, 164, 169
скорость 81, 90—95
Соммле 321
с перенесением реакционного центра 425, 428, 429
теломеризации 191, 197, 400, 406, 490
тепловой эффект 342
Тищенко 142, 152
трансаннулярные 577—579
Финкельштейна 94
Фишера — Тропша 67, 68
цепные 25, 69, 72, 73, 77, 206, 212, 213, 273
цианэтилирования 328
Чугаева 370
Шмидта 581
Штреккера 498
экзо- и эндотермические 94, 551
Реакционный комплекс см. Переходное состояние
Резина 300
Резонанс
структур (Мезомерия) 185—188, 251—254
ядерный квадрупольный 596, 597
— магнитный 342, 596 сл.
Ректификационные колонки 32, 33
Ректификация 27, 31 сл., 547
Рентгеноструктурный анализ 342, 352—357, 360, 382
Ретродиеновый распад 591
Рефракция 348, 350 сл.
экзальтация 352
Рибоза 450, 465
Рибулоза 440
дифосфорный эфир 467, 468
Ридберговы («атомарные») переходы 619
Рильсан (Ундекан) 61, 62, 508
Ростовые вещества (Ауксины) 550
Ртутные производные оксосоединений 425
Рудничный газ 66

Сабинен 540
Саркозин 492
Сарколизин 365
Сахара см. Углеводы
Сахараты 455
Сахарная (глюкаровая, «аровая») кислота 379, 400, 437, 450, 458
Сахароза (Тростниковый сахар, Свекловичный сахар) 101, 468—470, 476
брожение 462
реакции 471, 474
физические свойства 474
Свободная энергия
конформации 513, 533
при постоянном давлении (Изобарно-изотермический потенциал) 86, 87
Свободные радикалы 25, 77, 274
образование 205, 316
при окислении непредельных кислот 332
при полимеризации бутадиена 302
реакции 69, 302, 332, 397
Связь (и)
водородная см. Водородная связь
гибридизация 256 сл., 260, 261
ковалентная 21 сл.
кумулированная (алленовая) 287
макроэргические 463
межмолекулярная в кристалле 65
σ-связь 246, 247, 261
семиполярные 23, 211, 227
сопряженные 287, 293, 316, 318
углерод — азот 233
углерод — водород 65
углерод — кислород 130
углерод — углерод 65
углерод — фтор 80
энергия образования 70, 342-344
Связывающие молекулярные орбитали 244
Себациновая кислота (Декандикислота, 1,8-Октандикарбоновая кислота) 194, 195, 581
меченная ^{14}C 580
применение 203
производные 203
Севин (α-Нафтилметилкарбамат) 373, 374
Седиментационный метод 54
Семикарбазид 140, 141, 375
Семикарбазоны 140
Семиполярная связь 23
в N-окисях 227
в сульфоксидах 211
Сера, определение 46
Серин (β-Окси-α-аминопропионовая кислота) 496, 499, 506
получение 498
физические свойства 485
Серный эфир см. Диэтиловый эфир
Сероорганические соединения 208 сл.
Сероуглерод 369, 607
Сефадексы 45, 482
Сивушное масло 102
Синдиотактический полимер 397
Синильная кислота (Формонитрил, Муравьиная кислота, нитрил) 16 сл., 24, 167

Синильная кислота
промышленный способ получения 182
реакции 230, 325
физические свойства 183
Синтетические волокна 508
Синтетические каучуки 107, 109, 277, 282, 302, 327
Синтин 67, 68, 70
Синтол 100
Сквален 296
Скипидар 293
Скорость реакции 81, 90—95
СКР см. Спектры комбинационного рассеяния
Слизевая (галактаровая) кислота 378, 379, 400, 553
Сложноэфирная конденсация 202, 411, 429, 433, 547, 570
механизм 429
Сложные эфиры
карбоновых кислот 81, 104, 171
механизм гидролиза 172, 187
минеральных кислот 114 сл.
перкислот (Перэфиры) 205
Солод 102, 476
Сольватация 596
σ, π-Сопряжение (Гиперонъюгация) 143, 425, 429
эффект (С-эффект) 296, см. также Динамический, Мезомерный, Таутомерный
Сопряжение связей 318
в диенах 287
в диенофилах 293
в оксосоединениях 316
Сопряженные кислоты 165
Сорбиновый альдегид 315
Сорбит 113, 459
Сорбоза 440, 459, 468
Спектры
ИК- см. ИК-Спектры
комбинационного рассеяния света (Рамаспектры, СКР) 611 сл.
поглощения 609 сл.
УФ-см. Ультрафиолетовые спектры
ЯМР см. Ядерный магнитный резонанс
Спиновое квантовое число 240, 596
Спиновый магнитный момент ядра 596
Спин-орбиталь 237
Спин-спиновое взаимодействие 601 сл.
константа расщепления 602
Спирановые системы 524, 561 сл.
Спиро[3,3]гептан 562
Спиро[3,3]гептандикарбоновая-2,5-кислота 562
Спирты 96 сл., 552 сл.
азеотропные смеси 102
алициклического ряда 552 сл.
вторичные 134, 136
галоидзамещенные (Галоидгидрины) 106, 107
двухатомные (Гликоли, Алкандиолы) 96, 107 сл.
Спирты
дегидратация 105, 120, 264, 557
дегидрогенизация 105, 132
изомерия 96
изотопный эффект 133
константа диссоциации 103
многоатомные 110 сл.
непредельные 309 сл.
номенклатура 96
одноатомные (Алканолы) 96 сл.
окисление 132—134
получение 80, 100 сл.
применение 106, 107, 118
пятиатомные (Пентиты) 113
реакции 103 сл., 109 сл., 133
физические свойства 97 сл., 107
четырехатомные (Эритриты) 113
шестиатомные (Гекситы) 113
Статический эффект сопряжения см. Мезомерный эффект
Стеариновая (октадекановая, 1-гептадеканкарбоновая) кислота 162, 329, 331
амид 181
ангидрид 180
нитрил 183
соли (мыла) 170
эфиры с глицерином (Глицериды) 174, 331
Стеарон 129
Стереоизомерия 263 сл., 336 сл.
бициклических соединений 561
оптическая 378 сл., 445 сл., 568
Стереорегулярные полимеры 397, 398
Стереохимия
алициклических соединений 526 сл., 565 сл.
геометрическая изомерия 261, 263, 264, 336 сл., 510 сл.
моносахаридов 445 сл.
оптическая изомерия 378 сл., 445 сл.
Стероиды 550
Стирол 352
полимеризация 302, 397
Стокса линии 611, 612
Стрептобиозамин 554
Стрептомицин 554, 555
Стрихнин 390
Суберон (Циклогептанон) 543, 571, 572
Сукцинилянтарный эфир 544
Сукцинимид 201
Сульфамиды 213
Сульфиды 81
Сульфинимины 227
Сульфиновые кислоты 161
Сульфирование алканов 73
Сульфитная целлюлоза 477
Сульфокислоты производные 212, 213
Сульфоксониевые соли 211
Сульфоновые кислоты 161
Сульфоны 211
Сульфоокиси 211
Сульфохлориды 212

Сульфохлорирование алканов 73 сл.
Сухая перегонка солей двухосновных кислот 570
Сциллит (Сциллоинозит) 554

Табун 365
Талозы 474
Тартроновая (оксималоновая) кислота 379, 407
Таутомерия 413 сл.
аскорбиновой кислоты 459
аци-нитро-219
валентная 575, 581
гептадная 424
диадная 424
имино-енаминная 423
кето-енольная 413 сл.
кислотно-основное равновесие 419 — 421
кольчато-цепная 441
лактим-лактамная 417, 424, 430
моносахаридов 447
нитрозо-оксимная 423
оксо-цикло- 439, 441, 482
олефинов 189
пентадная 424
пиранозного цикла 472
пировиноградной кислоты 464
полисахаридов 480
сахаров в растворе 444, 446
тион-тиольная 424
тиооксикислот фосфора 424
триадная 424, 430
циклооктатетраена 574, 581
электронная 575
Таутомерное равновесие 596
непредельных спиртов 309
сахаров 445, 451
Таутомерный эффект (Динамический, Электромерный эффект, *T*-эффект) 133, 188, 296, 309, 311, 423, 431
в непредельных спиртах 309
двойной связи 333
карбонильной группы 189, 319, 333, 334
нитрогруппы 218, 222
Теломеризация 191, 197, 400, 406, 490
Теория
Байера 526
Льюиса 21
направленной валентности 257
переходного состояния 94, 95
радикалов 14, 17
таутомерии 419—421
типов 14—17
химического строения Бутлерова 17, 20
электролитической диссоциации 20
электрохимическая 13, 14, 20
Тепловой эффект реакции 89
Теплоты
гидрирования 343
испарения 88
образования соединений 342—344
Теплоты
плавления 88
полиморфного перехода 88
реакции 87, 88, 342
сублимации 88
Терефталевая (*п*-бензолдикарбоновая) кислота 574, 575
Термодинамическая константа равновесия 86
Термометр Бекмана 52, 53
Терпены 550
Тетрагидрофуран 122, 285, 289, 405
Тетрадекан 61, 62
Тетрадекагексаен-2,4,6,8,10,12 296, 620
Тетрадекандикарбоновая кислота 577
Тетраконтан 61
Тетраметилальдогексозы 443
Тетраметиламмоний 22, 23
Тетраметилгалактоза 471
2,3,4,6-Тетраметилглюкоза 479, 480, 595
Тетраметиленгликоль (Бутандиол-1, 4) 107—109, 289
Тетраметилкетогексозы 443
Тетраметилортокарбонат 367
2,2,3,3-Тетраметилпентан 70
Тетраметилпентоза 442
2,2,6,6-Тетраметилпиперидон-4 (Триацетонимин) 138, 318
Тетраметилсвинец 25
Тетраметилсилан 599, 600
Тетраметилэтилен 262, 266
Тетраметилэтиленгликоль см. 2,3-Диметилбутандиол-2,3
Тетранитрометан 222
Тетраозы 473
Тетраоксипентан см. Пентаэритрит
Тетраоксипентаналь см. Альдопентоза
Тетрапептиды 505
Тетрафторэтилен 80, 303—305, 309
Тетрахлоралканы 197
Тетрахлорметан 76
1,1,2,2-Тетрахлорэтан 280, 303
Тетрахлорэтилен 303, 304
Тетрацианэтилен 575
Тетраэдрическая конфигурация углеродного атома 65
Тетраэтилортокарбонат 367
Тетраэтилсвинец 69
Тетроловая (метилпропиоловая) кислота 361, 362
Тефлон (Перфторполиэтилен) 80, 84, 309
Тиали см. Тиоальдегиды
Тиаминпирофосфат 465
Тибетолид 406
Тиоальдегиды (Тиали) 213, 214
Тиоацетон 214
Тиогликоль 125
Тиокетоны (Алкантионы, Тионы) 214 сл.
Тиокислоты 214 сл.
Тиоловые кислоты 214
Тиолы см. Меркаптаны
Тиомочевина 375

Тионовые кислоты 214
Тионтиоловые кислоты 214
Тион-тиольная таутомерия 424
Тионы см. Тиокетоны
Тиооксикислоты фосфора 424
Тиосахара 462
Тиоспирты см. Меркаптаны
Тиофос 365
Тиоэтаноламин 465
Тиоэфиры (Диалкилсульфиды) 210, 211
комплексные соединения 210
сульфониевые соли 210
Тирозин 486
Тозилаты (*п*-Толуолсульфонаты) 579
Толуол 348, 551, 601, 612
п-Толуолсульфонаты (Тозилаты) 579
Торсионное напряжение 527
Трагакант 483
Трансаннулярный эффект 577 сл.
Трегалоза 468, 470, 474, 475
реакции 471, 472
Треозы 450, 501
Трео-изомер 401
Трео-конфигурация 501
Треонин 485, 489, 496, 498, 500
Трипадная таутомерия 424
Триаконтан 61
Триалкилбораты 115
Триалкилоксониевые соли 128
Триацетилбензол 154
Триацетилен (Гексатрин) 298
Триацетонимин 138, 318
2,3,4-Трибензоилметилглюкозид 475
1,2,3-Трибромпропан 288
2,3,4-Трибромциклопентанон-1 586
β-Трибромэтанол (Авертин) 106
Тридекан 61, 62
Триизобутилен 274
Трикарбаллиловая кислота 407
Трикетоны циклические 544
Тринолеин 331
Трилон А (Нитрилотриуксусная кислота) 509
Трилон В (Этилендиаминтетрауксусная кислота) 509
Тримезиновая кислота 362
Триметиламин 22, 222, 223, 226
Триметиламмония соль 22, 224
1,3,5-Триметилбензол (Мезитилен) 147
1,7,7-Триметилбицикло[2,2,1]гептанон-2 см. Камфора
Триметилборат 115
2,2,3-Триметилбутан 64, 69, 70
2,3,6-Триметилглюкоза 479, 595
Триметилен см. Циклопропан
Триметиленгликоль (Пропандиол-1,3) 107
Триметилкарбинол см. 2-Метилпропанол-2
Триметилмоноза 472
2,2,4-Триметилпентан (Изооктан) 69, 70, 274, 277
Триметилпентоза 442
Триметилсульфоний подистый 23
Триметилуксусная кислота 183
1,2,4-Триметилциклогексан 523
1,2,2-Триметилциклопентанкарбоновая кислота 549
Триметилэтилен см. β-Изоамилен
Триметоксиглутаровая кислота 444, 472
2,4,6-Тринитроанилин 161
Тринитрометан (Нитроформ) 222
Триозы (Трисахариды) 439, 468, 473
Триоксиметилен 150
Триолеин 329
Трипептиды 502, 505
Триплекс 310
Три-*н*-пропиламин 223
Триптицен 569
Триптофан 486
Трисахариды 439, 468, 473
Тристеарин 329
Трифенилметилнатрий 428, 429
Трифенилфосфинкарбэтоксиметилен 436
Трифосген 368
Трифтордиазоэтан 232
Трифторуксусная кислота 178, 191
ангидрид 178
Трифторхлорэтилен 303
Трифторэтиламин 232
Трихлорацетальдегид (Хлораль) 106, 137, 146, 155
Трихлорацетон 146
Трихлор-*трет*-бутиловый спирт 106
Трихлорметан 76
Трихлорнитрометан (Хлорпикрин) 217
1,2,3-Трихлорпропан 111
Три-β-хлортриэтаноламин 364
Трихлоруксусная кислота 14, 189, 190
1,1,1-Трихлорэтан 599, 600
1,1,2-Трихлорэтан 303, 512, 513
Трихлорэтанол 106
Трихлорэтилен 190, 280, 303, 304
Трицикло[3,3,1,1]декан (Адамантан) 582 сл.
Трицикло[3,3,2,0]декатриен-2,7,9 (Бульвален) 588
Триэтаноламин 125, 364
Триэтилалюминий 276
Триэтиламин 223
Триэтилборат 115
Тропилиден (Циклогептатриен-1,3,5 535, 572
Тропилий 573
Тростниковый сахар см. Сахароза
Т-эффект см. Таутомерный эффект

Углеводы (см. также Моносахариды) 439 сл.
брожение 403, 462 сл.
— лимоннокислое 408
— молочнокислое 403, 408,
— спиртовое 101, 102, 462 сл.
масс-спектрометрический анализ 592 сл.
ортоэфиры 484
производные 457
синтез в растениях 467, 468

Углеводы
стереохимия 445 сл.
строение 440 сл.
таутомерные формы 444—446, 451
ЯМР 456
Углерод 12, 21
валентные состояния 260, 261
вторичный 61
гибридизация 260, 261
качественное обнаружение 46
первичный 61
третичный 61
тяжелый 27, 307
четвертичный 61
четырехвалентность 16, 21
Угли бурые, гидрогенизация 67
Угольная (оксимуравьиная) кислота 366 сл.
нитрилы 375 сл.
производные 366 сл.
— физические свойства 367, 368
хлорангидрид см. Фосген
Уксусная (этановая, метанкарбоновая) кислота 14, 22, 162 сл.
декарбоксилирование 68
криоскопическая константа 52
модели Стюарта — Бриглеба 358
пиролиз 179, 322
получение 70, 199, 200, 281
спектр ЯМР (ПМР) 599
физические свойства 162, 163
Уксусный альдегид см. Ацетальдегид
Уксусный ангидрид 152, 180, 222
получение 179
реакции 310
электролиз 191
Ультрафиолетовые спектры 415, 608—611, 619
Ундекан (Рильсан) 61, 62, 508
Унитарная теория типов 14, 15, 17
Уравнения
Аррениуса 93, 95
Шредингера 235
Клаузиуса — Моссотти — Дебая 347
Уреиды 371
Уретан (Этилкарбамат) 367, 373, 376
Уроновые кислоты 437, 483
Уротропин (Гексаметилентетрамин) 138
комплекс с $CaCl_2$ (Кальцекс) 138

Фазовое равновесие 30
Фарнезол 313
Фенантрен 563
Фенилаланин 486, 507
Фенилгидразон 140
2-Фенилпропионовый альдегид 519
Фенол 41, 52, 152, 233
гидрирование 552
Ферментативный
гидролиз 473, 478
катализ 475
Ферменты 102, 462, 476, 484, 507
действие 392
Ферроцен 548
Физические методы исследования 341, 589
Фитин (Мезоинозит, фосфорнокислый эфир) 554
Фитол 313
Фишеровские проекционные формулы 382, 388, 441, 451, 469, 519, 623
Флегмовое число 33, 34
Формалин 12, 150, 152
Формальдегид (Метаналь, Муравьиный альдегид) 21, 129 сл., 193
дипольный момент 349
конденсация 148, 220, 298, 435
— с ацетальдегидом 113, 315
— с ацетиленом 289
полимеризация 150
получение 70, 107, 128, 132 сл.
применение 107, 109, 152
реакции 137 сл., 155, 193, 220, 226, 271, 272
фенилгидразон 141
физические свойства 130
Формамид 43, 180, 181
Формил
фтористый 176, 177
хлористый 176
Формилацетон 154
Формилимидазол 176
Формилирование метанола 178
Формилуксусная кислота 410
Формилуксусноэтиловый эфир 412, 432
Формилциклогексанон 422
Формилциклопентанон 422
Формонитрил см. Синильная кислота
Формулы строения
Льюиса 21 сл.
моносахаридов 441
Ньюмена 338, 510, 519
Фишера 382, 388, 441, 451, 469, 519, 623
Хеуорса 451, 469
Форон 138, 147, 316, 317
Фосген (Карбонил хлористый, Угольная кислота, хлорангидрид) 190, 366, 367
Фосфатаза 476
Фосфатиды 331
Фосфиты (Эфиры фосфористой кислоты) 118
Фосфоглицеромутаза 464
Фосфор, определение 47
Фосфофруктокиназа 463
Фотолиз (Фотосенсибилизированное разложение) 72, 556, 565
Фотохимический синтез 393, 467
Фрагментация 589 сл.
Фракционное разделение веществ 30
Фриделя соединение 123
Фруктоза (Левулеза) 101, 440 сл., 448, 451, 474
в полисахаридах 477
дифосфат 468
получение 435, 447
реакции 412, 476

Фруктоза
спиртовое брожение 462, 463
строение 473
физические свойства 474
Фторангидриды кислот 176 сл.
Фталевая кислота 43, 105
Фукоза (6-Дезоксигалактоза) 461
Фуксин 12
Фульвен 349, 548
Фумаровая (*транс*-1,2-этилендикарбоновая) кислота 279, 335 сл., 393, 465, 466
эфир 393
Фунгициды 550
Фуранозный цикл 444, 473

Хаульмугровая кислота 550
Хаульмугровое масло 550
Хелатные соединения 157
Химический сдвиг 598, 599
Химическое равновесие 85 сл.
Хинин 390
Хинит 553
Хитин 460, 483
Хлораль (Трихлорацетальдегид) 106, 137, 146, 155, 193
Хлоральгидрат 137, 190
Хлорангидриды кислот 176 сл.
реакции 136, 178, 234
Хлорацетальдегид 146
Хлорацетон 155
Хлорбензол 349
1-Хлор-3-бромпропан 540
1-Хлор-2-бромэтан 513
Хлорбромэтилены 339
2-Хлорбутадиен-1,3 (Хлоропрен) 297, 302
Хлорвинилкетон 334
β-Хлорвинилмеркурхлориды 340
Хлоргидрины 108, 109
гликолей 267
Хлорекс (Ди-β-хлордиэтиловый эфир) 268
Хлоринолиз 72
Хлорирование
металептическое 111
метана 72, 77
Хлор-ИФК 373
Хлоркарбен 573
α-Хлоркарбоновые кислоты 268
α-Хлоркетоны 168
Хлормалоновая кислота 407
Хлормасляные кислоты 192
Хлормеркурацетальдегид 425
Хлорметан 76
2-Хлорметил-4,4-диметил-1-фтор-3-хлорпентан 76
Хлорметилмеркурхлорид 232
Хлормуравьиная кислота 190
Хлоропрен (2-Хлорбутадиен-1,3) 297, 302
Хлоропреновый каучук 282, 297, 302
Хлорофилл 313, 467
Хлороформ 27, 40, 75
азеотропные смеси 35
Хлороформ
получение 72, 77, 146
реакции 84, 106, 175, 217, 230, 305
спектр ЯМР 599, 600
физические свойства 78, 79
эбуллиоскопическая константа 54
Хлорпикрин (Трихлорнитрометан) 217
1-Хлорпропен-1 (Пропенил хлористый) 304
2-Хлорпропен-1 (Изопропенил хлористый) 304
3-Хлорпропен-1 см. Аллил хлористый,
п-Хлортолуол 349
Хлоругольный эфир 430
N-4-Хлорфенил-N′, N′-диметилмочевина (Монурон) 373
Хлорциклооктатетраен 574
β-Хлорэтанол см. Этиленхлоргидрин
Хлорэтен (Винил хлористый) 280, 303—306, 308, 311, 349
Хлорэтин (Монохлорацетилен) 304
Хлорэтон (Трихлор-*трет*-бутиловый спирт) 106
Хлоряблочные (оксихлорянтарные) кислоты 389
Хлорянтарные кислоты 335, 336, 394
Холин (β-Оксиэтилтриметиламмония гидроокись) 331, 364, 365
Холинацетат (Ацетилхолин) 365
Хондроитины 460
Хроматография 38 сл.
адсорбционная 38 сл., 547
бумажная 27, 40 сл., 392
газо-жидкостная 43 сл., 547
распределительная см. бумажная
тонкослойная 41 сл.
Хромофоры 619

Целлобиоза 470, 475, 478
масс-спектрометрический анализ 596
получение 480
физические свойства 474
Целлогексаоза 45
Целлотетраоза 480
Целлотриоза 473, 478, 480
Целлюлоза (Клетчатка) 439, 476 сл.
гидролиз 478, 480, 481
конформации 479
кристалличность 481
производные 481 сл.
промышленное получение 477, 478
реакции 482
сульфатная 478
сульфитная 477, 483
физико-химические методы анализа 45, 361, 481
Цепные реакции 25
окисление алканов 69, 206
сульфохлорирование алканов 73, 77, 212, 213
хлорирование алканов 72, 77
Церезин 66
Церотиновая (гексакозановая, пентакозанкарбоновая) кислота 162

Цетановые числа 70
Цианелид 376
Циан хлористый 368
Цианамид 368
Циангидриновый метод 399, 449
Циангидрины (Оксинитрилы) 137, 325
Цианмуравьиная кислота 198
Циановая кислота 368, 375
  производные 368
Циановокислый аммоний 12
Цианоуксусная кислота 197
Цианоуровая кислота 375
Цианэтилирование 328
Цибетон 577
Цикл Кребса 465—467
Цикланы см. Алициклические соединения
Циклизация (см. также Ацилоиновая конденсация)
  диенов 537
  изменение энтропии 89
  парафинов 71, 545, 571
  трансаннулярная 581
Циклоалкилтриметиламмоний 541
Циклобутадиен 541
Циклобутандион-1,3 542
Циклобутанкарбоновые кислоты 542
Циклобутанон 542
Циклобутаны 526, 534
  гидрирование 539
  изомеризация 530, 559
  напряжение 526, 534
  получение 536-538
  реакции 539
  теплота сгорания 534, 536
  физические свойства 535
Циклобутен 535, 537, 541
Циклогексадиены 532, 355, 551, 552
Циклогексан 526 сл., 535, 536, 550 сл.
  азеотропные смеси 35
  дегидрирование 551
  дизамещенный, изомерия 531
  конформации 526 сл., 566, 607
  нахождение в природе 546
  октановое число 70
  получение 545, 559
  применение 555
  производные 531, 550—552, 582
  спектр ЯМР 599, 600
  элюирующая способность 40
  энергия цикла 534
Циклогександиолы 553
Циклогексанол 41, 53
  реакции 555, 558
Циклогексанон 197, 490, 543
  применение 41, 555
  реакции 552, 571
  таутомерия 556
Циклогександикарбоновый эфир 421, 422
Циклогексена окись 535, 551, 552
Циклогексилкарбинол 558
Циклогексин 549
Циклогептадекан 536
Циклогептадеканон 577
Циклогептадиен-1,3 535, 572
Циклогептан 535, 536 524, 526
  производные 560, 571—573
Циклогептанкарбоновая кислота 572
Циклогептанон (Суберон) 543, 571, 572
Циклогептатриен-1,3,5 535, 572
Циклогептен 535
Циклогептиламин 558
Циклогептиловый спирт 558
Циклогептин 549
Циклодекан 536
  конформации 577, 579
Циклодекандиолы 578
Циклодеканол 579—581
Циклодекапентаен 282
Циклодецен 579, 580
  α-окись 578
Циклододеканон 197, 576
Циклододекатриен 295
Циклононан 536
Циклононандиол-1,5 577
Циклононатриен 581
Циклононен, α-окись 578
Циклооктадиены 535, 573
Циклооктан 535, 536, 574
  производные 573—575
Циклооктандиол-1,4 578
Циклооктатетраен 282, 352, 535
  производные 574—576, 588
  реакции 581, 588
Циклооктатриен-1,3,5 535, 574
Циклооктен 535, 574
  α-окись 578
Циклооктин 549
Циклопентадекан 536
Циклопентадеканон (Экзальтон) 577
Циклопентадиен 535, 547—549
  полимеризация 549
Циклопентадиенил-анион 548
Циклопентан 534 сл.
  изомерия 529
  конформации 526, 527
  нахождение в природе 546
  получение 543, 559
  производные 543 сл., 546—550, 559
  энергия цикла 534
Циклопентанкарбоновые кислоты 549, 550
Циклопентанол 547, 558
Циклопентанон 197, 423, 543, 547
Циклопентанонкарбоновый эфир 421, 422
Циклопентен 535, 547
Циклопентенон-2 586
Циклопентилциклогексан 524
Циклопентин 549
Циклопропан (Триметилен) 534, 535, 536 сл.
  гидрирование 539
  изомерия гомологов 530
  напряженность цикла 525, 536, 539
  получение 536, 537, 540
  применение 540
  реакции 539, 540
  сопряжение 540
  строение 526, 539

Циклопропан
энергия взаимного отталкивания 526
— углового напряжения 526
Циклопропанкарбоновые кислоты 542
Циклопропанон 541, 542
Циклопропан-1,2,3-трикарбоновая кислота 572
Циклопропен 535, 541
Циклопропилциклогексилметан 524
Цистеин (β-Меркапто-α-аминопропионовая кислота) 506, 507
реакции 496, 499
физические свойства 485
Цистин 485, 496
Цитраль 319—321
Цитронеллаль 319, 320
Цитронеллол 312

Частота поглощения, разонансная 597
Четыреххлористый углерод 40, 72, 75, 77, 369
спектр комбинационного рассеяния 612

Шелк ацетатный 482
Шиффовы основания 149

Щавелевая кислота (Этандикислота) 11, 12, 105, 194 сл., 198
нитрил (Дициан) 12, 196, 198
применение 203
производные 198, 543
реакции 406, 409, 543
Щавелевоуксусная кислота 410, 466, 467
таутомерные формы 410
Щавелевоуксусный эфир 412
Щавелевоянтарная кислота 466
Щелочная целлюлоза (Алкалицеллюлоза) 481

Эбонит 300
Эбуллиоскопический метод определения молекулярного веса 54
Эйкозан 61, 62
Экваториально-аксиальная изомерия декалинов 567
Экваториальные связи 455, 528, 531, 566, 607
Экзальтация молекулярной рефракции 352
Экзальтон (Циклопентадеканон) 577
Экзосоединения 565
Экстракция 27, 36, 37
Элаидиновая кислота 324, 332, 338, 340
Электромерный эффект см. Таутомерный эффект
Электронная
плотность 242, 357
структура атомов 237 сл.
таутомерия 575
Электронные
индексы молекулы 247
спектры 608, 618 сл.
Электронный сдвиг 133, 186
«Электронный центр» атома 353
Электроноакцепторность заместителя 601
Электронография 360
Электроотрицательность элементов 344, 345
Электрофильное
замещение 340
присоединение 395, 396, 425, 429
Электрофильные реагенты 24, 430
Электрохимическая (дуалистическая) теория строения 13, 14, 20
Элеостеариновая кислота 332
Эмульгирующие средства 212, 550
Эмульсин 476
Энант 508
Энантиомеры 380, 393
Энантовая (гептановая, 1-гексанкарбоновая) кислота 162, 556
Энантовый альдегид (Энантол, Гептаналь) 130
Энантовый ангидрид 180
Эндометиленовый цикл 564
Эндосоединения 564, 565
Эндоэтиленовый цикл 564
Энергия
активации 82, 93, 94, 513, 515
образования связей 70, 342—344
резонанса (делокализации, сопряжения) 186, 187, 245, 254, 287, 343
конформаций 513, 533
Энергосодержание *цис-* и *транс*-изомеров 340
Энзиматические реакции 468
Энтальпия 87, 95
Энтропийный фактор 423, 570
Энтропия 86, 87, 89, 95
Эпинозит 554
Эпимеры 447
Эпихлоргидрин глицерина 112, 113
Эпоксидные смолы 113
α, β-Эпоксикислоты (Глицидные кислоты) 402
Эритрит (Бутантетраол-1,2,3,4) 113
Эритриты 113
Эритрозы 450, 461, 501
Эритро-изомеры 401
Эритро-конфигурация 501
Этан 16, 18, 59 сл.
дегидрирование 71
конформации 510, 511
нитрование 73
окисление 69, 70
получение 67 сл.
строение 261
физические свойства 62, 63
Этаналь см. Ацетальдегид
Этандиаль см. Глиоксаль
1,2-Этандикарбоновая кислота см. Янтарная кислота
Этандикислота см. Щавелевая кислота
Этандиол-1,2 см. Этиленгликоль
Этанкарбоновая кислота см. Пропионовая кислота
Этановая кислота см. Уксусная кислота

Этанол см. Этиловый спирт
Этаноламин (Коламин) 125, 331, 364
Этаноламины 277
Этаноltриметиламмоний, соль 365
Этантиол (Этилмеркаптан) 208, 209
1,2,2-Этантрикарбоновая кислота 200
Этен см. Этилен
Этерификация 104, 172
Этил
  гидроперекись 204
  хлористый 75, 349
Этиламин 223
Этилацетамид 226
Этилацетат 40, 173
Этилацетилен см. Бутин-1
Этилацетоуксусный эфир 422
Этилбензол 601, 602
3-Этилбутаналь (α-Этилмасляный альдегид) 130
Этилбутират (Масляная кислота, этиловый эфир) 173
Этилвалерат (Валериановая кислота, этиловый эфир) 173
Этилен (Этен) 12, 21, 262, 277
  бромистый 12
  молекулярная диаграмма 250
  окисление 124
  окись см. Окись этилена
  полимеризация 151, 274—276
  получение 71, 264 сл.
  реакции 119, 136, 222, 265 сл. 325
  строение 260, 261
  теломеризация 198, 490
Этиленгликоль (Этандиол-1,2) 30, 97, 107 сл., 587
  дегидратация 124
  диметиловый эфир (1,2-Диметоксиэтан, Моноглим) 122, 125
  диэтиловый эфир (1,2-Диэтоксиэтан) 122
  монометиловый эфир (Метилцеллозольв) 122, 125
  моноэтиловый эфир (Этилцеллозольв) 122, 125
  нитрат 117
  окисление 196, 406, 409
  получение 108
  применение 277
  реакции 109 сл., 151, 456
Этилендиамин 228, 509
  комплексные соединения 229
Этилендиаминтетрауксусная кислота (Трилон Б) 509
Этилен-1,2-дикарбоновые кислоты см. Малеиновая кислота
Этиленимин 126, 229
Этиленовые углеводороды см. Олефины
Этиленхлоргидрин (β-Хлорэтанол) 106, 268, 277
  получение 124
  реакции 190, 325
Этилиден
  бромистый 281
  хлористый 75
Этилкапроновая кислота 44
Этилкарбамат (Уретан) 367, 373, 376
Этилкарбинол см. н-Пропиловый спирт
α-Этилмасляный альдегид (3-Этилбутаналь) 130
Этилмеркаптан (Этантиол) 208, 209
Этилметилциклобутан 529
Этилнитрат 114, 117
Этилнитрит 117
Этиловая жидкость 69
Этиловый спирт (Этанол, Метилкарбинол) 18, 21, 40, 96 сл.
  азеотропная смесь с бензолом 35, 102
  модели Стюарта — Бриглеба 358
  получение 100 сл., 277, 281, 462 сл.
  применение 106, 107, 166
  реакции 103 сл., 120, 166, 178
  физические свойства 97, 98
  этерификация 104
Этиловый эфир см. Диэтиловый эфир
3-Этилпентан 64
Этилпропионовая кислота 362
Этилпропионат 173
Этилсерная кислота 119, 120
Этилформиат (Муравьиная кислота, этиловый эфир) 173
Этилхлорформиат (Этилхлоркарбонат) 367
Этилцеллозольв (Этиленгликоль, моноэтиловый эфир) 122, 125
Этилэтилен см. α-Бутилен
Этин см. Ацетилен
Эфир(ы)
  ацетиленовых спиртов 313
  двухосновных карбоновых кислот 198, 200, 202, 203
  карбоновых кислот 171 сл.
  Меервейна 583, 584
  минеральных кислот 114 сл.
  непредельных спиртов 310, 311 сл.
  β-оксокислот 432 сл.
  простые см. Простые эфиры
  сложные см. Сложные эфиры
  циклизация 543
Эффективный заряд атома 248

Яблочная (оксиянтарная) кислота 379, 384—386, 394, 408, 465
  получение 336
  реакции 335, 407, 466
Ядерный резонанс
  квадрупольный (ЯКР) 596, 597
  магнитный (ЯМР) 342, 456, 596 сл.
Янтарная (бутандикислота, 1,2-этандикарбоновая) кислота 194—197, 336—338, 465
  ангидрид 201, 405
  конформации 338
  меченная ^{14}C 581
  получение 200, 201, 407
  производные 201, 433, 518, 544
  реакции 466, 518, 544
Янтарный диальдегид (Бутандиаль) 153, 157

СОДЕРЖАНИЕ КНИГИ I

Предисловие 5

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

Введение 11
Предмет органической химии. Исторический обзор 11
Понятие о химическом индивидууме 26
Способы выделения индивидуальных веществ в органической химии 27
Перегонка 28
Фракционное разделение веществ, основанное на фазовом равновесии 30
Хроматография 38
Анализ органических соединений 46
Качественный анализ 46
Количественный анализ 47
Вывод эмпирической формулы вещества 51
Определение молекулярного веса 52
Классификация органических соединений 54

АЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Предельные соединения

Углеводороды (алканы) 59
Нахождение алканов в природе 66
Способы получения алканов 67
Химические свойства алканов 69
Номенклатура алканов 74

Галоидпроизводные предельных углеводородов 75
Получение галоидпроизводных 76
Физические свойства галоидпроизводных 78
Химические свойства галоидпроизводных 80
Установление строения галоидпроизводных 84
Химическая реакция 85
Химическое равновесие 85
Скорость реакции 90

Предельные спирты 96
Одноатомные спирты (алканолы) 96
Физические свойства 97
Получение спиртов 100
Химические свойства спиртов 103

Галоидзамещенные спирты (галоидгидрины) 106
Применение спиртов 106
Двухатомные спирты, или гликоли (алкандиолы) 107
Способы получения 108
Химические свойства гликолей 109
Многоатомные спирты 110
Сложные эфиры минеральных кислот 114
Способы получения сложных эфиров 115

Простые эфиры 120

Простые эфиры многоатомных спиртов 124

Оксониевые соединения 127

Оксосоединения (альдегиды и кетоны) 128

Способы синтеза оксосоединений 132
Синтетические реакции, специфические для альдегидов 136
Химические свойства оксосоединений 136
Полимеры и полимеризация 150
Применение альдегидов и кетонов 152
Диальдегиды, альдегидокетоны, дикетоны 152
Способы получения 153
Свойства диоксосоединений 155

Кислоты 157

Функция кислотности H_0 159

Карбоновые кислоты 162

Одноосновные предельные кислоты 162
Способы получения карбоновых кислот 165
Химические свойства карбоновых кислот 168

Функциональные производные карбоновых кислот 170

Соли карбоновых кислот 170
Сложные эфиры карбоновых кислот 171
Ортоэфиры кислот 174
Галоидангидриды кислот 176
Ангидриды кислот 178
Амиды кислот 180
Нитрилы кислот 182
Амидины 184
Гидразиды кислот 184
Гидроксамовые кислоты 185
Причины кислотных свойств карбоновых кислот. Понятие о мезомерии 185
Галоидзамещенные кислоты 189
Константы диссоциации галоидзамещенных кислот. Индуктивный эффект 191
Двухосновные карбоновые кислоты 194
Способы получения 196
Особенности химического поведения двухосновных кислот 198
Применение двухосновных кислот 203

Органические производные перекиси водорода 203

Соединения серы 208

Гиоспирты (меркаптаны) 208
Тиоэфиры (диалкилсульфиды) 210
Сульфоокиси и сульфоны 211
Алкансульфокислоты 212
Тиоальдегиды и тиокетоны (тиали и тионы) 213
Тиокислоты 214

Азотистые производные алканов 214

Нитрозосоединения 214
Нитросоединения 216

Строение нитросоединений 217
Свойства нитросоединений 218
Полинитросоединения 222
Предельные амины 222
Способы получения аминов 224
Химические свойства аминов 226
Диамины 228
Изонитрилы (карбиламины) 230
Диазосоединения жирного ряда 231
Основы квантово-химического описания электронного строения молекул 235
Волновая функция стационарного состояния молекулы . . 235
Электронная структура атомов 237
Основы молекулярно-орбитального описания электронных оболочек молекул 241
Резонанс структур или мезомерия 251
Гибридизация атомных орбиталей и «валентное состояние» 254

Непредельные соединения

Олефины (алкены) 260
Номенклатура 262
Геометрическая изомерия. I 263
Способы получения олефинов 264
Реакции олефинов 265
Применение олефинов 277
Ацетилены (алкины) 277
Способы получения 278
Реакции тройной углерод-углеродной связи 280
Реакции замещения водородных атомов ацетилена . . . 283
Ацетилен 285
Диеновые углеводороды 286
Общие способы получения диенов 288
Получение 1,3-диенов 288
Реакции диенов 291
Полиеновые углеводороды 295
Кумулены 297
Енины 297
Полины 298
Каучуки 299
Непредельные галоидпроизводные 303
Свойства галоидпроизводных олефинов 305
Применение галоидпроизводных олефинов 308
Непредельные спирты и их эфиры 309
Ацетиленовые спирты и простые эфиры 313
Непредельные оксосоединения 314
Оксосоединения с олефиновой связью 314
Синтез непредельных альдегидов с сопряженными связями C=C и C=O 314
Синтез непредельных кетонов 315
Свойства оксосоединений с сопряженными двойными связями 316
Кетены 321
Непредельные кислоты 323
Одноосновные кислоты этиленового ряда 323

Высшие жирные непредельные кислоты. Жиры. Липиды . . 329
Винилогия и Т-эффект двойной C=C-связи 333
Двухосновные кислоты этиленового ряда. Малеиновая и фумаровая кислоты 335
Стереохимия. Геометрическая изомерия. II. 336
Физические методы установления строения органических молекул. I 341
Теплоты образования соединений и энергия образования связей 342
Шкала электроотрицательности элементов 344
Дипольные моменты молекул 346
Молекулярная рефракция 350
Дифракционные методы анализа в органической химии 352
Карбоновые кислоты ряда ацетилена 361

Гетерофункциональные соединения

Аминоспирты 363
Оксикислоты 366
Угольная кислота и ее производные 366
Функциональные производные угольной кислоты 366
Сернистые производные угольной кислоты 369
Азотистые производные угольной кислоты 370
Нитрилы угольной кислоты и ее функциональных производных 375
Оксикислоты — гомологи гликолевой кислоты 378
Стереохимия. Оптическая изомерия. I 378
Относительная и абсолютная конфигурации 384
Соединения с двумя асимметрическими углеродными атомами. Диастереомерия 388
Стереорегулярные полимеры 397
Синтез оксикислот 398
Свойства и реакции оксикислот 403
Доказательство строения некоторых оксикислот 406
Значение оксикислот 408
Оксокислоты 409
Синтез оксокислот 409
Таутомерия 413
Эфиры β-оксокислот 432
Оксооксосоединения 433
Свойства оксооксосоединений 436
Углеводы 439
Моносахариды 440
Строение моносахаридов 440
Стереохимия моносахаридов. Оптическая изомерия. II . . . 445
Спиртовое брожение и клеточное дыхание 462
Цикл дикарбоновых и трикарбоновых кислот (цикл Кребса) . . 465
Синтез сахаров в растениях 467
Олигосахариды. Биозы и триозы (дисахариды и трисахариды) 468
Полисахариды 476
Строение полисахаридов 478
Производные целлюлозы 481
О синтезе полисахаридов 483
Аминокислоты 484
Синтез аминокислот 487
Свойства аминокислот 491
Установление строения природных аминокислот 495
Конфигурация природных α-аминокислот 498
Дипептиды и полипептиды 501
Полиамиды из ω-аминокислот 507

Иминокислоты и нитрилокислоты 508
Аминооксосоединения 509
Пространственные затруднения и конформационный анализ . . 510
Понятие о конформационном анализе 510
Пространственные затруднения 514
Пространственные эффекты при нуклеофильном замещении . . 515

АЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Номенклатура алициклических соединений 523
Строение алициклических соединений 525
Конформационный анализ простейших алициклов 526
Изомерия алициклических соединений 529

Алициклические углеводороды и их производные

Малые циклы 536
Ряды циклопропана и циклобутана 536
Методы синтеза 536
Свойства 539
Непредельные трех- и четырехчленные циклы 541
Оксосоединения циклопропанового и циклобутанового ряда 541
Карбоновые кислоты циклопропанового и циклобутанового ряда 542
Пяти- и шестичленные циклы 543
Ряды циклопентана и циклогексана 543
Методы синтеза 543
Циклопентан и его производные 546
Карбоновые кислоты циклопентанового ряда 549
Циклогексан и его производные 550
Непредельные соединения ряда циклогексана 552
Спирты циклогексанового ряда 552
Кетоны циклогексанового ряда 555
Превращение циклов друг в друга 557
Алициклические соединения с двумя или несколькими циклами 560
Двухъядерные алициклические соединения с изолированными циклами 560
Спираны 561
Алициклические соединения с конденсированными ядрами 563
Методы синтеза 563
Стереохимия 565
Средние циклы и макроциклы 569
Методы синтеза 569
Производные циклогептана 571
Производные циклооктана 573
Валентная изомерия и таутомерия 575
Производные других циклов 576
Трансаннулярный эффект 577
Полиэдрические алициклы 582
Физические методы установления строения органических молекул. II 589
Установление строения органических соединений методом осколочной масс-спектрометрии 589
Ядерный магнитный резонанс 596
Оптическая спектроскопия в органической химии 607
Поляриметрия 622
Предметный указатель 626

АЛЕКСАНДР НИКОЛАЕВИЧ НЕСМЕЯНОВ
НИКОЛАЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ НЕСМЕЯНОВ

НАЧАЛА ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ,

Книга первая

Издательство «Химия». М., 1969 г.
664 с. УДК 547 (075.8)

Редакторы *Р. С. Ромм, Ф. Б. Рабинович*
Технический редактор *Е. Г. Шпак*
Художник *К. М. Егоров*
Корректоры *Л. П. Кирьянова, Н. А. Ваничкова*

Т-14735. Подписано к печати 22/X 1969 г. Формат бумаги 70×100¹/₁₆.
Печ. л. 41,5. Усл. печ. л. 53,95. Уч.-изд. л. 53,63. Типогр. бум. № 2.
Тираж 40 000 экз. БЗ № 34—1969 г.—№ 32.
Цена 2 р. 06 к. Зак. № 145.

Ленинградская типография № 14 «Красный Печатник» Главполиграфпрома Комитета по печати при Совете Министров СССР. Московский пр., 91.