

547
С-794



Б. Н. Степаненко

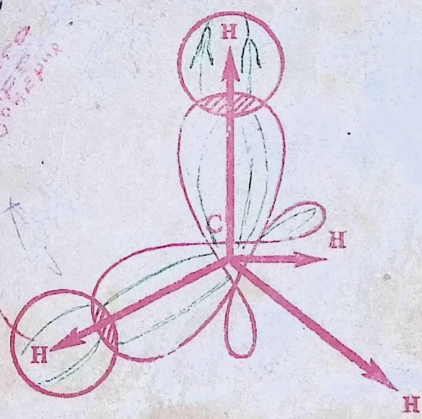
Курс органической ХИМИИ.

216045

ХИМИИ

Степаненко
Б. Н.

ИРТ



Б. Н. СТЕПАНЕНКО

547
С 494

276348

Курс органической ХИМИИ

ИЗДАНИЕ ТРЕТЬЕ, ПЕРЕРАБОТАННОЕ
И ДОПОЛНЕННОЕ

Допущено Главным управлением учебных заведений
Министерства здравоохранения СССР в качестве учеб-
ника для студентов медицинских институтов



БИБЛИОТЕКА
Сам. СХИ
гор. Самарканд

МОСКВА «ВЫСШАЯ ШКОЛА» 1979

к

ББК 24.2

С79

УДК 547

Рецензент:

проф. Х. В. Бальян (ЛТИ им. Ленсовета)

Степаненко Б. Н.

С79 Курс органической химии: Учебник для студентов вузов.—
3-е изд., переработ. и доп.—М.: Высш. школа, 1979.—432 с.,
ил.

В пер.: 95 к.

Материал изложен по принципу функциональных групп. Закономерности органической химии демонстрируются на веществах, имеющих биологическое значение, и медицинских препаратах. Уделено внимание стереохимии, электронным представлениям и физическим методам исследования в органической химии (оптической и радио-спектроскопии, масс-спектрометрии и др.).

В третьем издании (предыдущее вышло в 1974 г.) шире описаны квантово-химические представления, даются понятия об определении реакционных индексов (порядка связи, индекса свободной валентности, распределении зарядов, энергии делокализации и т. д.), поскольку эти сведения приобретают все большее значение для медиков. Отражены успехи в изучении природных соединений.

Предназначается для студентов медицинских институтов и факультетов.

С $\frac{20504-347}{001(01)-79}$ 60-79

1803000000

547

ББК 24.2

© Издательство «Высшая школа», 1974
© Издательство «Высшая школа», 1979, с изменениями

ПРЕДИСЛОВИЕ

Органическая химия является одной из важнейших основ молекулярной биологии, молекулярной патологии, молекулярной фармакологии. Естественно, что в связи с общей тенденцией биологических дисциплин приблизиться к «молекулярному уровню», к курсу органической химии сейчас должны предъявляться повышенные требования, поскольку фундамент этого «молекулярного уровня» создается органической химией.

Написание современного учебника органической химии для студентов-медиков представляет собой исключительно трудную задачу. Главная трудность заключается в том, что согласно учебному плану на этот курс отводится весьма малое число часов, тогда как значение и роль этого курса в подготовке медиков, всегда очень большая, в последние годы чрезвычайно возросла. Эта трудность еще более усиливается самой спецификой современной органической химии.

Современная органическая химия характеризуется широчайшим использованием физических методов и электронных представлений. Отсюда вытекает вторая немаловажная трудность: необходимость дать какие-то представления о современной органической химии и ее методах студенту-медику, который еще не прошел курса физики.

Для создания основы «молекулярного уровня» биологических дисциплин в учебнике даны, по-возможности, наглядные представления об органических молекулах, их размерах, форме, стереохимических особенностях, электронном строении связей. С этой целью приведено большое количество рисунков молекулярных моделей (в том числе моделей Стюарта, Бриглеба и Куртолда). Для объяснения различного фармакологического действия стереоизомеров дана схема взаимодействия их функциональных групп с рецепторами клетки по Беккету. Помимо схем электронного строения связей включена таблица, сопоставляющая электронное строение различных связей. Равноценность двух атомов кислорода в ионизированном карбоксиле кислот (карбоксилат-ионе) иллюстрируется диаграммой распределения электронных плотностей.

Поскольку современная органическая химия немыслима без физических методов, в книге даются краткие сведения о рентгеноструктурном анализе, спектроскопии, методах ЯМР, ЭПР, масс-спектрометрии и некоторых других методах. Хотя краткое описание всех этих методов по ряду причин дано в начале книги, представляется целесообразным изучать их, сочетая с соответствующими главами основного курса.

В учебнике, естественно, отражена медицинская специальность: закономерности органической химии демонстрируются преимущественно

венно на веществах, имеющих биологическое значение, и медицинских препаратах.

При подготовке третьего издания теоретический уровень учебника значительно повышен. Даны сведения об электроотрицательности элементов как основе многих свойств органических молекул, об энергии связей. Значительно расширен материал по применению квантовой механики в органической химии. Даны понятия о молекулярных орбиталях и методах их расчетов, в частности о методе линейной комбинации атомных орбиталей (ЛК АО), о связывающих и разрыхляющих орбиталях. Излагаются сведения о реакционных индексах, позволяющих объяснить многие свойства и механизмы реакций (порядке связи, индексе свободной валентности, электронной плотности у различных атомов и т. д.). Несколько расширены сведения об электронных механизмах реакций.

Исключительная информативность метода ПМР позволила расширить сведения об этом методе и привести интерпретации спектров ПМР для нескольких соединений. Включены важнейшие достижения в области изучения нукленовых кислот. Во избежание увеличения объема книги некоторые сведения описательного характера были выпущены.

Автор будет очень признателен своим коллегам, преподающим в мединститутах, которые найдут возможным принять дружеское участие в обсуждении учебника и прислать свои замечания и пожелания автору.

Автор искренне признателен рецензенту проф. Х. В. Бальяну за ценные замечания, направленные на улучшение учебника.

Глубокую благодарность автор приносит заведующей редакцией литературы по химии издательства «Высшая школа» С. Ф. Кондрашковой за внимание, оказанное при издании данного учебника; автор благодарен также редактору книги В. Н. Бораненковой за тщательную работу над рукописью.

Автор

ВВЕДЕНИЕ

Название науки «органическая химия» произошло от слова «организм»: до середины XIX в., на заре развития органической химии, так называли науку, изучающую вещества, образующиеся в организмах растений и животных. В дальнейшем с развитием химии термин «органическая химия» приобрел другой смысл. В настоящее время органической химией называют химию соединений углерода.

КРАТКИЙ ИСТОРИЧЕСКИЙ ОЧЕРК РАЗВИТИЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Уже во времена глубокой древности люди обладали некоторыми практическими знаниями по получению и использованию органических веществ (получение спиртных напитков, уксуса, некоторых красителей, таких, как индиго, ализарин, «античный пурпур» и т.п.). В те времена, однако, люди имели дело со смесями органических соединений. Чистые органические вещества стали получать значительно позже. В средние века алхимики выработали некоторые методы очистки веществ, что в известном отношении подготовило почву для зарождающейся химии. Разработка и усовершенствование метода перегонки позволили арабским алхимикам в IX—X вв. н. э. получить почти чистый винный спирт.

В XVIII в. был выделен в чистом виде уже ряд органических веществ. Так, в 70-х годах XVIII в. были выделены кристаллическая мочевина (Руэль, 1773), винная, лимонная, яблочная, галловая кислоты и некоторые другие вещества (Шееле, 1760—1785).

В начальный период развития химии ученые не видели различий между органическими и неорганическими веществами. Однако в дальнейшем обратили внимание на то, что многие вещества, получаемые из «мертвой» природы, — различные металлы, соли и т. д., обладают малой изменчивостью, в то время как большинство веществ, получаемых из организмов растений и животных, при сравнительно малых воздействиях претерпевают глубокие изменения. Кроме того, в течение многих лет химикам не удавалось искусственно получить вещества, которые они уже умели выделять из растительных и животных организмов. Различное поведение и, как полагали, различные пути образования веществ, получаемых из мертвой и живой природы, легли в основу деления химии на органическую и неорганическую.

Таким образом, к началу XIX в. сформировалось первоначальное представление об органической химии как химии, изучающей вещества, образующиеся в животных и растительных организмах (Берцелиус, 1806). Это был период широкого распространения *витализма*, т. е.

системы представлений, согласно которым живое отличается от неживого присутствием особой «жизненной силы» (от латинского *vita* — жизнь); считалось, что именно она обуславливает образование в организмах «органических» веществ.

Возрастающая вместе с развитием капитализма классовая борьба находила отражение в новых общественно-политических течениях, а это, в свою очередь, оказывало влияние на развитие естественных наук, в частности химии. В 1824 г. немецкий врач и химик Вёлер синтезировал щавелевую кислоту, а в 1828 г. — мочевины. В последующие годы были синтезированы более сложные органические вещества. В 1854 г. французский химик Бертло синтезировал ряд органических веществ и в том числе жир; в 1861 г. А. М. Бутлеров синтезировал сахаристое вещество. Значение жиров и сахаров в жизни организмов исключительно велико, и их синтез нанес витализму решающий удар. Одновременно с работой по синтезу органических веществ еще в первой половине прошлого столетия была значительно усовершенствована техника анализа органических соединений (Либих, 1830), что дало возможность провести анализы большого числа органических соединений. Во всех этих соединениях был найден углерод.

Возможность получения органических веществ без участия организмов и наличие во всех органических веществах углерода и послужили основанием к новому определению органической химии как химии соединений углерода (Гмелин, 1848). Большой экспериментальный материал органической химии, однако, еще не был объединен единой теорией, которая бы объясняла накопленный фактический материал и служила путеводной нитью для дальнейшей работы.

Такую теорию, носящую название теории химического строения органических соединений, создал А. М. Бутлеров (1861). Со времени создания этой теории начался новый период быстрого развития органической химии, когда одно блестящее открытие следовало за другим. Было установлено строение ряда важнейших природных веществ. Зная строение тех или других молекул, химики уже сознательно, а не вслепую разрабатывали методы синтеза многих важных в практическом отношении соединений; были также получены новые, неизвестные в природе вещества, причем некоторые из них по своим качествам оказались более ценными, чем природные соединения.

Одной из первых отраслей промышленного синтеза явилось производство органических красителей, основоположником которого был русский химик-органик Н. Н. Зинин, открывший реакцию превращения нитросоединений в аминосоединения — сырье для получения анилиновых красителей.

Развитие органической химии в конце XIX и в XX вв. привело к созданию совершенно новых областей промышленности, например топливной промышленности, промышленности лекарственных веществ, синтетических волокон, пластмасс, синтетических каучуков. Благоприятные условия для развития органической химии в нашей стране возникли после Октябрьской революции. Они заключаются не только в создании превосходной материальной базы — организации научно-исследовательских институтов и высокоразвитой химической

промышленности, но и в огромной и постоянной заботе Коммунистической партии об идейной направленности советской науки. Коммунистическая партия вооружила советских ученых диалектическим материализмом, необходимым для рационального направления исследований, правильного толкования полученных данных, а также для борьбы с идеалистическими течениями в науке.

В директивах XXV съезда КПСС указаны новые рубежи, которые должны быть достигнуты советскими химиками-органиками. Так, например, в десятой пятилетке намечается к 1980 г. довести добычу нефти, включая газовый конденсат, — до 620—640 млн. т, в частности путем ввода в эксплуатацию новых нефтяных месторождений. Добычу газа предполагается довести до 400—435 млрд. куб. м. В угольной промышленности планируется довести добычу угля до 790—810 млн. т. Нефть, газ и уголь — это главная основа тяжелого химического синтеза. Объем производства синтетических смол и пластмасс будет увеличен в 1,9—2,1 раза, химических волокон будет произведено 1450—1500 тыс. т. Производство синтетического каучука возрастет в 1,4—1,6 раза и т. д.

СОЗДАНИЕ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ КАК САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ НАУКИ

Как уже отмечалось, органическая химия — это химия соединений углерода. Почему же изучение соединений лишь одного элемента составляет содержание целой науки? Причины этого заключаются в следующем.

Многочисленность органических соединений. Известно свыше 2000 000 соединений углерода, причем число это быстро возрастает за счет как открываемых природных соединений, так и синтезируемых, тогда как число соединений всех остальных элементов гораздо меньше — оно равно примерно 50 000.

Большое практическое значение соединений углерода. На их долю приходится подавляющая часть массы живых организмов, как растительных, так и животных; органические соединения являются основой жизнедеятельности всех организмов.

Большое своеобразие органических соединений. Органические соединения обладают рядом характерных особенностей, отличающих их от большинства неорганических соединений. Приведем несколько их особенностей.

1. Почти все органические соединения горят, тогда как подавляющее большинство неорганических соединений не обладает горючестью.

2. При незначительных внешних воздействиях, например при небольшом нагревании (иногда до 70—80°C), многие органические вещества изменяются, разлагаются, что вызывает необходимость применения при работе с ними ряда специфических методов.

3. В молекулах органических соединений углерод может быть соединен почти с любым элементом периодической системы (кроме инертных газов), в то время как ни один другой элемент не обладает такой способностью.

4. Молекулы органических соединений содержат несколько (часто большое число) однородных, в первую очередь углеродных, атомов, тогда как в молекулах неорганических соединений редко содержится более 2—3 однородных атомов. Две последние особенности отчасти объясняют многочисленность органических соединений.

5. Большинство органических соединений не диссоциирует на ионы, тогда как большинство неорганических распадается на ионы.

6. Реакции органических соединений за немногими исключениями протекают медленно, тогда как неорганические соединения, реагирующие обычно в виде ионов, взаимодействуют очень быстро, во многих случаях практически моментально. Реакции органических соединений, в противоположность реакциям неорганических соединений, в большинстве случаев не доходят до конца и часто дают небольшие выходы.

7. Среди органических соединений постоянно приходится встречаться с *изомерией*. Это явление было открыто в первой четверти XIX в. Велером, Либихом и Берцелиусом. Оно заключается в том, что существуют вещества, обладающие одинаковым составом, но различными свойствами. Так, синтезированное Либихом гремучекислое серебро взрывается при ударе, тогда как синтезированное Велером изоциановокислое серебро таким свойством не обладает, хотя оба имеют один и тот же состав: они содержат в молекуле по одному атому серебра, кислорода, углерода и азота.

Причина изомерии была вскрыта много позднее (в 60-х годах XIX в.) А. М. Бутлеровым, который показал, что свойства вещества зависят не только от состава, но и от строения вещества — порядка соединения атомов. Так, в молекуле гремучекислого серебра атомы связаны в такой последовательности: AgONC , тогда как в изоциановокислом серебре AgNCO . Вещества, обладающие одинаковым составом и молекулярной массой, но различными свойствами, обусловленными различным строением, называют *изомерами*. В каждом классе органических соединений приходится встречаться с явлениями изомерии — одной из причин многочисленности органических соединений.

При рассмотрении приведенных особенностей органических веществ видно, что ни одна из них не является абсолютным признаком органического соединения. Так, в большинстве случаев органические соединения не диссоциируют на ионы, но среди них существуют и диссоциирующие соединения (например, органические кислоты). Однако, хотя каждый из перечисленных признаков является относительным, взятые вместе, они характеризуют специфику органических соединений. Причину этой специфичности органических соединений нужно искать в строении атома углерода и в природе химических связей, соединяющих эти атомы с другими атомами в молекулах органических веществ (с. 27—42).

ЗНАЧЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ В НАРОДНОМ ХОЗЯЙСТВЕ, БИОЛОГИИ И МЕДИЦИНЕ

Значение органической химии настолько велико, что в настоящее время невозможно представить жизнь современного общества без использования достижений этой науки.

Органическая химия является основой очень многих важнейших отраслей промышленности. К ним относятся топливная промышленность, производство красящих веществ, производство взрывчатых веществ, лекарственных веществ, витаминов, синтетических каучуков, химических волокон, пластмасс. Сельскому хозяйству органическая химия дает удобрения, средства для борьбы с сорняками (гербициды), насекомыми и грибами (инсектофунгициды), вещества, ускоряющие рост растений и созревание фруктов и др.

Исключительно велико значение органической химии для биологии и медицины. Все живое построено, в основном, из органических веществ, и обмен веществ, лежащий в основе жизненных процессов, представляет собой превращения главным образом органических соединений. Вот почему органическая химия лежит в основе биологической химии, являющейся, в свою очередь, фундаментом медицинского образования.

Около 3/4 лекарственных веществ являются органическими веществами, поэтому основой фармакологии наряду с физиологией и биохимией является органическая химия. М. В. Ломоносов еще на заре развития естествознания, ясно видя в химии основу медицины, писал: «Медик без довольного познания химии совершенен быть не может».

С развитием естествознания химия все глубже и глубже проникает в биологию и медицину; она вскрывает сущность многих процессов, в том числе и таких, которые ранее считались чисто биологическими. Ярким примером этого является раскрытие загадки наследственности: как теперь известно, наследственные признаки организмов «записаны» в молекулах дезоксирибонуклеиновых кислот (ДНК) определенной последовательностью нуклеотидов — структурных компонентов ДНК.

Разрешение одной из самых важных и трудных проблем медицины — проблемы злокачественных опухолей, по-видимому, придет от химии. При опухолях необходимо прервать безудержный биосинтез белка на рибонуклеиновых кислотах (РНК), производимых вирусными ДНК. Предлагаются многочисленные химические средства для воздействия на этот биосинтез. В частности, включение синтетических нуклеотидов, отличающихся от природных, в нуклеиновые кислоты в некоторых случаях останавливает рост опухолей.

Бурное развитие органической и биологической химии в последние годы привело к возникновению новой отрасли медицины — «молекулярной патологии». Оказалось, что некоторые болезни обусловлены появлением вследствие нарушения нормального биосинтеза «патологических» молекул (отличающихся от нормальных). К таким молекулярным болезням относится «серповидная анемия» (малокровие), про-

являющаяся в том, что гемоглобин в красных кровяных тельцах теряет растворимость, оседает и под микроскопом такой осадок в эритроците имеет вид серпа. Причиной болезни является нарушение биосинтеза гемоглобина и появление его несколько необычных молекул. Все большее и большее число болезней и их симптомов удается объяснить появлением в тканях или изменением в них концентрации определенных органических молекул.

Химия проникла и в самую сложную сферу — изучение психической деятельности. Оказалось, что у здорового человека галлюцинации, подобные галлюцинациям у психически больных, можно вызвать определенными органическими веществами; другими веществами можно эти галлюцинации снять; можно на длительное время нормализовать расстроенную психическую деятельность больных шизофренией и других психически больных.

Таким образом, роль органической химии в медицине сейчас велика, как никогда, и значение ее в дальнейшем будет все более увеличиваться.

ВАЖНЕЙШИЕ ИСТОЧНИКИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

В животных и растительных организмах, а также в микроорганизмах непрерывно происходят процессы образования различных органических веществ.

Особенно в большом масштабе синтез органических веществ протекает в зеленых растениях, которые способны поглощать энергию света и превращать двуокись углерода в сложные органические вещества. Этот процесс носит название *фотосинтеза* (от греч. *photos* — свет). Материалом для синтеза органических веществ в животных организмах являются уже довольно сложные органические соединения, построенные в растительных или животных организмах.

Важнейшие органические вещества, составляющие основу питания (белки, жиры, углеводы), человек получает из животных и растений. Из этих же источников человек извлекает и ценные лекарственные вещества — алкалоиды, «сердечные» гликозиды (применяющиеся для лечения заболеваний сердца) и т. д. Из микроорганизмов в последние годы человек научился выделять антибиотические вещества, применяемые при лечении ряда заболеваний, в том числе туберкулеза.

Хотя почти все органические вещества могут быть синтезированы (в том числе жиры и сахара), в настоящее время многие из них выгоднее все же получать из природных источников; но тем не менее существует большое и все увеличивающееся число соединений, которые уже теперь выгоднее синтезировать, чем выделять из природных источников (многие красители, лекарственные вещества). В промышленности органического синтеза химики в большинстве случаев исходят не из углерода, а из органических соединений, получающихся при сухой перегонке каменного угля, торфа, горючих сланцев и дерева. Эти источники являются основными для промышленности органического синтеза. Очень важным источником органических веществ является нефть, при переработке которой получают не только различные виды горю-

чего (бензин и пр.), но и газы, используемые для синтеза пластмасс, спирта, каучука и т. д.

Важным методом получения органических веществ является брожение, идущее под влиянием некоторых видов микроорганизмов. Так, например, спирт образуется при спиртовом брожении сахаристых веществ; в результате ацетонового брожения получается ацетон; маслянокислым брожением получают масляную кислоту и т. д. При помощи «микробиологического синтеза» в промышленном масштабе получают разнообразные органические вещества: аминокислоты, некоторые витамины и т. д.

При быстром росте народонаселения становится весьма острой проблема обеспечения продуктами питания, прежде всего пищевым белком; та же проблема возникает в связи с необходимостью развития животноводства.

Большое значение приобретают исследования, в которых на некоторых фракциях нефти выращивают определенные микроорганизмы; эти микроорганизмы в процессе своей жизнедеятельности синтезируют кормовые белки.

Глава I

ОСНОВЫ ПЕРВОНАЧАЛЬНОГО ИЗУЧЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ ОБ ОЧИСТКЕ И ОПРЕДЕЛЕНИИ ЧИСТОТЫ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Для изучения любого органического вещества его прежде всего нужно выделить и получить в чистом виде.

Очистка вещества. В органической химии в настоящее время пользуются как старыми классическими методами очистки веществ, так и новыми.

К давно используемым методам очистки твердых веществ относятся: перекристаллизация из соответствующих растворителей, *сублимация* (возгонка). Для очистки жидких веществ пользуются различными видами перегонки: *обычной*, *фракционной* (при которой собирают в определенных интервалах температур фракции, подвергаемые затем повторной перегонке); *с водяным паром*, *в вакууме* при давлении 1330—2000 Па (10 — 15 мм рт. ст. и ниже), в высоком вакууме при давлении порядка $1,33$ — $0,0133$ Па (10^{-2} — 10^{-4} мм рт. ст.). При перегонке с водяным паром, в вакууме и высоком вакууме значительно понижается температура кипения веществ, что предохраняет их от разложения.

К числу новых методов очистки относятся различные виды *хроматографии*, впервые предложенной русским ученым М. С. Цветом в 1906 г. Этот метод был надолго незаслуженно забыт, но в настоящее время получил широкое применение.

В дальнейшем разработан ряд новых способов хроматографического разделения веществ; широко используется, в частности, так называемая бумажная распределительная хроматография, которая дает возможность, пользуясь простейшим оборудованием, разделять и определять ничтожные количества веществ (доли миллиграмма).

Один из вариантов этого метода состоит в следующем. На полосу фильтровальной бумаги по одной горизонтали наносят каплю раствора смеси разделяемых веществ и капли растворов, содержащих по одному из веществ, присутствие которых предполагают в смеси (такие чистые вещества, применяемые для распознавания состава смеси, называют «свидетелями»). Полосу бумаги с нанесенными каплями высушивают и помещают в камеру, погружая верхний конец бумаги в лодочку со смесью нескольких жидкостей, плохо растворимых одна в другой, например фенола с водой. Герметически закрывающаяся камера (рис. 1) наполнена смесью паров этих жидкостей, для чего на дно камеры ставится сосудик с этими жидкостями. Жидкость из верхней лодочки будет медленно стекать по бумаге вниз, смывая как пятно со смесью веществ, так и пятно с чистыми веществами. Различные вещества имеют различные растворимости в каждом из стекающих растворителей, различен будет и коэффициент распределения каждого вещества в этих растворителях. Поэтому по истечении опре-

деленного времени (обычно 24—48 ч) различные вещества из капель чистых веществ и из капли смеси будут смыты вниз на разные расстояния и расположатся по вертикали на разной высоте. При этом, однако, одинаковые вещества из капли смеси и из капли чистого вещества расположатся на одинаковом уровне.

Для распознавания веществ из смывых капель хроматограмму высушивают и «проявляют» подходящим реактивом, дающим окрашенные пятна (рис. 2); в других

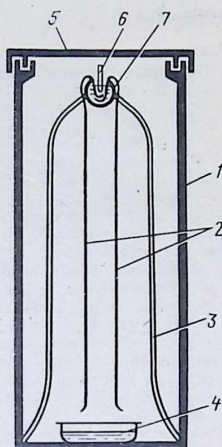


Рис. 1. Камера для бумажной распределительной хроматографии:

1 — камера; 2 — полосы бумаги (хроматограммы); 3 — подставка для лодочки с растворителем; 4 — кювета с растворителем; 5 — крышка; 6 — предметное стекло, закрепляющее бумажные полосы; 7 — лодочка с растворителем, в которую погружены верхние концы бумажных полос

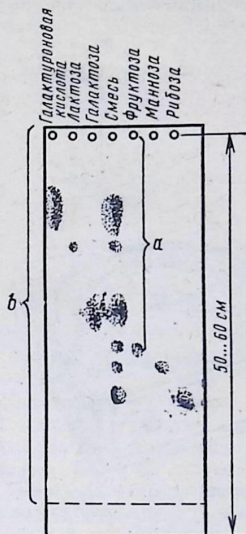


Рис. 2. Проявленная бумажная хроматограмма. В верхней хроматограмме указаны места нанесения капель растворов сахаров («свидетелей») и исследуемой смеси.

$$R_f = a/b$$

случаях освещают хроматограмму ультрафиолетовым светом и обводят светящиеся пятна карандашом.

Отношение расстояния, пройденного на хроматограмме пятном данного вещества, к расстоянию, пройденному «фронтом» растворителя, обозначается буквами R_f . Величины R_f являются константами, характеризующими вещество наряду с другими константами.

Так как в принципе описанного метода лежит использование различий коэффициентов распределения разных веществ в растворителях, его называют бумажной *распределительной хроматографией*. Метод распределительной хроматографии широко применяют для разделения различных сахаров, аминокислот и других соединений.

Можно, вырезав из бумаги кружки с пятнами, определить в них интересующие вещества количественно. Существуют и другие модификации бумажной распределительной хроматографии.

Наряду с бумажной хроматографией широкое применение получила хроматография в тонком слое или тонкослойная хроматография, впервые предложенная советскими учеными Н. А. Измайловым и М. С. Шрайбером. По принципам, лежащим в основе метода, и по техническим приемам тонкослойная хроматография близка бумажной.

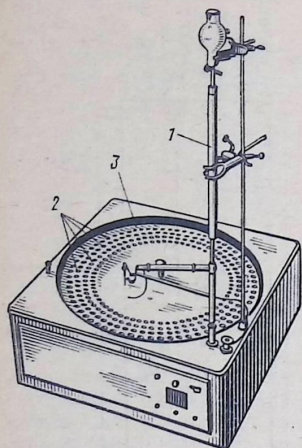


Рис. 3. Автоматический коллектор для сбора фракции при хроматографии на колонках

Разделение ведется в тонком слое сорбента (окись алюминия, кизельгур, крахмал и др.), наносимого на стеклянные пластинки в виде незакрепленного или закрепленного слоя (закрепление осуществляется при помощи гипса). Так же, как при бумажной хроматографии, капли растворов исследуемой смеси и чистых веществ — «свидетелей» наносятся на линию старта пластинки, затем пластинку помещают в наклонном положении в камеру с системой растворителей, которые, поднимаясь вследствие капиллярности слоя вверх по пластинке, перемещают нанесенные вещества на то или иное расстояние. После проявления (или — для окрашенных веществ — без него) определяют R_f .

Преимущество метода тонкослойной хроматографии перед бумажной в том, что это очень быстрый метод (обычно разделение занимает 10—30 мин) и, кроме того, он дает возможность препаративно выделить довольно значительные количества веществ.

С большим успехом пользуются также газо-жидкостной хроматографией. В отличие от бумажной и тонкослойной хроматографии применение газо-жидкостной хроматографии требует довольно сложного прибора — газо-жидкостного хроматографа.

Принцип разделения в газо-жидкостном хроматографе аналогичен таковому при бумажной распределительной хроматографии. Роль бумаги здесь выполняет колонка, заполненная твердым носителем (кизельгуром и т. п.), на который нанесена стационарная жидкая фаза (парафины и т. п.). Роль системы растворителей здесь играет индифферентный газ (азот, аргон, гелий), «вымывающий» компоненты изучаемой смеси, выходящие, в зависимости от своей химической природы, через различные промежутки времени. Метод газо-жидкостной хроматографии применяется для качественного и количественного анализа летучих веществ, содержащихся в малых количествах в сложных природных смесях, например при анализе веществ, обуславливающих аромат вин, хлеба, эфирных масел разных растений и т. д.

Бумажная, газо-жидкостная и в известной степени тонкослойная хроматография используются преимущественно для аналитических целей. Для препаративного выделения сравнительно больших количеств соединений пользуются обычно колоночной хроматографией, идея которой принадлежит М. С. Цвету. Колонку наполняют либо

сорбентами, либо ионообменными смолами. Процесс разделения автоматизируют, например, применяя автоматические коллекторы (рис. 3), дозаторы и т. д. Например, фракции растворов, вытекающие из колонки 1, собираются в пробирки 2, установленные в барабане 3, передвигающемся автоматически. Передвижение барабана происходит через определенные промежутки времени (установка «на время») или же когда в пробирку выливается определенный объем (установка «на объем»).

Огромное преимущество хроматографических методов перед ранее упомянутыми методами заключается в том, что выделяемые этим методом вещества не подвергаются нагреванию, столь опасному для многих органических веществ.

Для разделения сложных смесей органических веществ и отделения их от неорганических веществ пользуются также так называемой *гель-фильтрацией*, например, на *сефадексах*. Сефадексы — производные полисахарида декстрана, между цепями которого имеются поперечные связи. Сефадексы набухают в воде и водных растворах, образуя гель. При фильтровании через такой гель (рис. 4) крупные молекулы 2 не проникают в мелкие поры сефадекса 3 и при промывании не задерживаются им. Небольшие по размеру молекулы 1 проникают в поры и выходят позднее крупных. Подбирая сефадексы с определенными размерами пор, можно добиться разделения молекул по размерам (молекулярной массе). В связи с этим сефадексы и аналогичные вещества называют иногда «молекулярными ситами», работающими, однако, по принципу, обратному для обычных сит: «молекулярные сита» задерживают не крупные, а мелкие молекулы.

Широкое применение приобрел метод многократного фракционного экстрагирования по Крейгу, называемый также *противоточным распределением*.

Для выделения некоторых легко разлагающихся высокомолекулярных веществ из сложных смесей, например для выделения некоторых белковых веществ из их смесей, иногда применяют различные модификации *электрофореза*, в основе которого лежит неодинаковая подвижность частиц различных коллоидных веществ в электрическом поле.

Определение чистоты. Чистота органических веществ обычно устанавливается по физическим константам, чаще всего температуре плавления и кипения.

Характеризуя жидкости, помимо температуры кипения часто определяют их плотность и коэффициент преломления (рефракции).

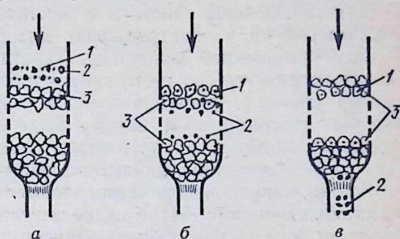


Рис. 4. Разделение веществ по молекулярной массе на колонке с сефадексом:

а — колонка в начале работы; б — проникновение молекул малого размера в зерна сефадекса; в — крупные молекулы выходят первыми

Плотность жидкости чаще всего определяют, взвешивая в пикнометре ее известный объем при заданной температуре, а затем взвешивая в том же пикнометре воду.

Показатель преломления устанавливается при помощи особых приборов — рефрактометров — обычно с точностью до пятого знака после запятой.

Для определения чистоты в настоящее время часто пользуются хроматографией и спектральными методами. Как уже упоминалось, R_f является важной величиной, характеризующей данное вещество. Обычно стремятся, во избежание ошибок, определить R_f вещества в разных системах растворителей (в большинстве случаев в разных системах растворителей каждое вещество обладает разными значениями R_f , которые можно найти в специальной литературе и сравнить с ними величины, найденные экспериментально).

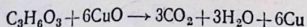
Большое значение для установления чистоты вещества имеют спектры их поглощения (с. 54). Каждое вещество обладает свойственным ему спектром поглощения. Обнаружение в спектре пиков, не характерных для данного вещества, свидетельствует о его загрязненности. Особенно сложную структуру имеют спектры поглощения в инфракрасном свете (ИК-спектры), а поэтому ими особенно часто пользуются для характеристики вещества и степени его чистоты (с. 57).

КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В том случае, если есть уверенность в чистоте органического вещества, проводят его качественный анализ, т. е. исследуют, какие элементы входят в его состав. В органических веществах помимо постоянной составной части — углерода наиболее часто содержатся водород, кислород, азот, сера, фосфор и галогены (Cl, Br, I). Общий принцип открытия этих элементов в органических соединениях заключается в том, что элементы переводят в неорганические соединения и затем открывают их методами неорганической и аналитической химии.

Открытие углерода. Прежде всего нужно убедиться в том, что данное вещество относится к органическим соединениям, т. е. содержит углерод. Простейшей пробой на содержание углерода является проба на обугливание: испытуемое вещество помещают в фарфоровый или платиновый тигель или на платиновую пластинку и нагревают на пламени газовой горелки. Если вещество органическое, то оно чернеет, обугливается, а затем сгорает. Эта проба не всегда выполняется, так как некоторые органические вещества очень летучи при нагревании. Для открытия углерода в летучих соединениях вещество сжигают с окисью меди. Обычно при этом одновременно с углеродом открывают и водород.

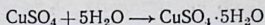
Открытие углерода и водорода. Если испытуемое вещество содержит углерод и водород, то при сжигании этого вещества с окисью меди CuO образуются двуокись углерода и водяные пары. Так, при сжигании молочной кислоты реакция идет по уравнению



Двуокись углерода можно открыть по выпадению в осадок BaCO_3 при пропускании продуктов горения через баритовую воду:

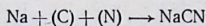


Образовавшуюся воду можно обнаружить по посинению прокаленного (белого) сульфата меди, который с водой дает синий кристаллогидрат:



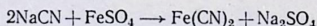
Открытие азота. Простейшим признаком содержания азота в органическом веществе считается следующий: при сжигании многих азотсодержащих веществ ощущается запах жженных волос (или рога).

Более чувствительной является реакция, при которой вещество сплавляют с металлическим натрием. Если в веществе содержится азот, то он соединяется с углеродом и натрием с образованием цианида натрия *:

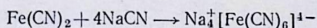


Цианид натрия переводят в «берлинскую лазурь» — вещество синего цвета. Для этого действуют раствором сульфата железа (II) FeSO_4 , хлорида железа (III) FeCl_3 и соляной кислотой.

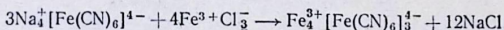
При взаимодействии цианида натрия с сульфатом железа (II) образуется цианид железа (II):



Цианид железа (II), реагируя с избытком цианида натрия, превращается в комплексную соль — гексациано- (III) феррат натрия:

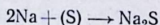


Последний с хлоридом железа (III) в кислой среде дает берлинскую лазурь:

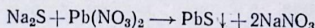


При стоянии берлинская лазурь оседает на дно пробирки.

Открытие серы. Испытуемое вещество сплавляют с кусочком металлического натрия. Если в веществе содержится сера, то она соединяется с натрием, образуя сульфид натрия:



Сульфид натрия можно открыть реакцией с $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ или $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ — выпадает черно-бурый осадок сульфида свинца:



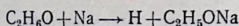
Открытие галогенов. Атомы галогена в молекулах органических веществ обычно находятся в прочно связанном состоянии, не отщепля-

* Химические символы углерода и азота взяты в скобки, чтобы показать, что они находятся в органическом веществе в связанном состоянии.

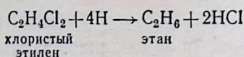
ются в виде ионов и поэтому их нельзя открыть непосредственным действием раствора нитрата серебра.

Чтобы открыть галогены в органических соединениях, нужно вначале перевести их в ионное состояние. Для этого обычно на испытуемое вещество действуют водородом в момент выделения.

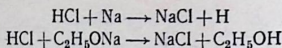
Испытуемое вещество, например хлористый этилен $C_2H_4Cl_2$, растворяют в спирте и прибавляют кусочек металлического натрия. Натрий растворяется в спирте, вытесняя из его молекул водород и образуя алкоголяты натрия:



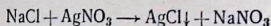
Выделяющийся в активном состоянии водород действует на хлористый этилен, заменяя в его молекуле атомы галогена; другие атомы водорода соединяются с галогеном, образуя галогеноводород, в данном случае — хлористый водород:



Хлористый водород по мере своего образования реагирует с избытком металлического натрия и с алкоголятом натрия:



Реакционную смесь подкисляют азотной кислотой и прибавляют раствор нитрата серебра. Если в испытуемом веществе содержится галоген, то выпадает осадок. При наличии хлора образуется осадок белого цвета:



В присутствии брома выпадает желтовато-белый осадок $AgBr$, а при наличии иода — желтый осадок AgI .

Для открытия галогенов часто пользуются и другим методом. Прокаленную медную петлю, покрытую окисью меди и уже не окрашивающую пламени горелки, погружают в испытуемое вещество и затем вновь прокаливают. Если в испытуемом веществе содержится галоген, то при прокаливании и сгорании вещества галоген с окисью меди дает соответствующую медную соль (например, $CuCl_2$). Испаряясь, эта соль окрасит пламя горелки в зеленый цвет.

Открытие кислорода. Кислород нельзя открыть достаточно удобными качественными реакциями, и обычно о наличии его судят по данным количественного анализа: если содержание остальных элементов (например, С, Н, N) в сумме составляет 100%, то кислорода испытуемое вещество не содержит. Если же сумма процентного содержания остальных элементов меньше 100, то вещество содержит кислород.

ПОНЯТИЕ О КОЛИЧЕСТВЕННОМ АНАЛИЗЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Определение углерода и водорода (по Либиху). Для количественного определения углерода и водорода пользуются той же реакцией, что и для качественного открытия, т. е. сжигают испытуемое вещество с окисью меди. Различие заключается в том, что сжигание ведут в специальной установке, в токе кислорода, и продукты горения — CO_2 и H_2O — поглощают в точно взвешенных поглотителях. Взвешивая каждый поглотитель после сжигания и вычитая из найденной мас-

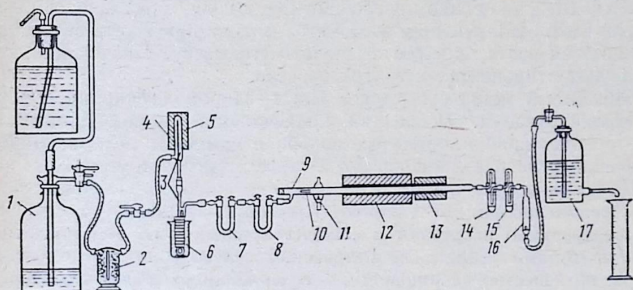


Рис. 5. Схема установки для микроаналитического определения углерода и водорода: 1 — газометр; 2 — осушительная склянка; 3 — прибор для очистки кислорода; органические примеси, содержащиеся в кислороде, окисляются окисью меди, наполняющей трубку 4, при нагревании в электропечи 5; кислород охлаждается при прохождении через спиральную трубку 6 и освобождается от CO_2 и H_2O в U-образных трубках 7 и 8; 9 — трубка для сжигания; 10 — стаканчик для сжигаемого вещества; 11 — газовая горелка; 12, 13 — электропечи; 14, 15 — поглотительные аппараты для воды и двуокиси углерода; 16 — заключительная трубка; 17 — аспиратор (при вытекании из него воды кислород засасывается из газометра в систему)

сы массу до сжигания, определяют количество образовавшихся двуокиси углерода и воды. Отсюда, зная величину взятой для сжигания навески, вычисляют процентное содержание углерода и водорода в испытуемом веществе.

Метод определения углерода и водорода, требующий сравнительно больших количеств и пытаемого вещества — 100—500 мг, называется *макрометодом*. Изучение природных соединений, получаемых часто в ничтожных количествах, потребовало разработки методов, при которых можно было бы обойтись для анализа гораздо меньшим количеством веществ. Такой метод — *микроанализ* — был разработан химиком и врачом Ф. Преглем. Для проведения микроанализа нужно лишь 1—5 мг испытуемого вещества, взвешиваемых на микроаналитических весах с точностью до 0,001 мг. Принцип микроаналитического определения углерода и водорода тот же, что и макроопределения: вещество сжигают в токе кислорода, а затем определяют увеличение массы поглотителей, улавливающих двуокись углерода и воду. Главное отличие методов заключается в том, что в качестве окислителя для наполнения трубки берут не чистую окись меди, а смесь ее с хроматом свинца:

кроме того, вся аппаратура для микроанализа гораздо меньших размеров и многие части в ней делаются из кварца (рис. 5).

Кроме макроанализа и микроанализа иногда пользуются *полумикроанализом*, для которого требуется 10—15 мг вещества.

Определение азота. Для количественного определения азота (по Дюма) точную навеску вещества сжигают с окисью меди, но в отличие от метода определения углерода и водорода сжигание ведут не в токе кислорода, а в токе двуокиси углерода. В этих условиях углерод и водород испытуемого вещества превращаются в CO_2 и H_2O , а азот вещества превращается в газообразный азот N_2 . Продукты горения пропускают через 40%-ный раствор щелочи в специальный прибор — *азотометр*. Щелочь целиком поглощает CO_2 и воду, а над ней собирается чистый азот. По делениям азотометра можно определить объем образовавшегося азота, а затем вычислить его массу. Содержание азота выражают в процентах к взятой навеске.

Описанный метод существует как в макромоодификации, так и в микромоодификации. Последняя модификация («микро-Дюма») требует специальной аппаратуры, подобной применяемой при микроопределении углерода и кислорода, а также микроазотометра.

Для микроопределения азота особенно широко применяют в биохимических лабораториях *метод Кьельдаля*. По этому методу испытуемое вещество нагревают с концентрированной серной кислотой и катализаторами (CuSO_4 , металлический селен, соли ртути и т. п.), при этом вещество разрушается, а содержащийся в нем азот переходит в сульфат аммония. После полного разрушения вещества к реакционной смеси прибавляют щелочь и отгоняют выделяющийся из $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ аммиак с водяным паром в определенный избыточный объем титрованного раствора кислоты. Титруя затем щелочью этот раствор кислоты (частично нейтрализованный отогнанным аммиаком), можно высчитать, сколько образовалось аммиака, а отсюда — сколько процентов азота было в исследуемом веществе. В настоящее время разработаны автоматические быстроработающие установки для количественного анализа, в которых используется хроматография (с. 12).

Определение кислорода. Кислород в большинстве случаев определяют по разности между 100% и суммой процентного содержания остальных элементов. Однако разработаны и прямые методы определения кислорода (М. О. Коршун).

ВЫВОД АТОМНЫХ И МОЛЕКУЛЯРНЫХ ФОРМУЛ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Атомные, или простейшие, формулы и их вывод на основании данных анализа. Произведя качественный и количественный анализы вещества, можно вывести так называемую *атомную* или *простейшую формулу*. Атомная формула дает представление о соотношении между числами атомов различных элементов в молекуле вещества. Так, атомная формула CH_2 показывает, что в молекуле на каждый атом углерода приходится два атома водорода, но это еще не говорит о том, что в молекуле содержатся один атом углерода и два атома водорода, в молекуле

могут содержаться 2 атома углерода и 4 атома водорода или 3 атома углерода и 6 атомов водорода и т. д.: вещества C_2H_4 , C_3H_6 и т. д. имеют одинаковую атомную формулу.

Познакомимся с выводом атомных формул на примере этилового спирта. По данным анализа, этиловый спирт содержит 52,1% углерода и 13,1% водорода. Качественный анализ не обнаруживает в спирте никаких элементов, кроме С и Н, а так как суммарное содержание С и Н равно только $52,1 + 13,1 = 65,2\%$, то вещество содержит еще кислород в количестве $100 - 65,2 = 34,8\%$. Таким образом, соотношение между количеством С, Н и О в спирте равно 52,1 : 13,1 : 34,8.

Чтобы перейти от соотношения весовых количеств к соотношениям между числами атомов в молекуле, нужно разделить процентные содержания элементов на соответствующие атомные массы ($C = 12, H = 1,008$ и $O = 16$)*.

Соотношения между числами атомов С, Н и О равны:

$$52,1/12 : 13,1/1,008 : 34,8/16 = 4,33 : 13,0 : 2,17.$$

Как видно, получены соотношения дробных чисел, тогда как в молекулах, несомненно, содержатся целые атомы. Поэтому полученное соотношение $4,33 : 13,0 : 2,17$ нужно преобразовать, чтобы получить соотношение целых чисел. Для этого разделим каждую величину на наименьшую из них, т. е. на 2,17. Получим

$$4,33/2,17 : 13,0/2,17 : 2,17/2,17 = 2 : 6 : 1.$$

Следовательно, в молекуле этилового спирта на каждые 2 атома углерода приходится 6 атомов водорода и 1 атом кислорода, и его атомная формула будет C_2H_6O .

Молекулярные формулы и их вывод. Молекулярная формула показывает число атомов каждого элемента в молекуле данного соединения. Получив атомную формулу, необходимо далее решить, нужно ли для перехода к молекулярной формуле умножить атомную формулу на какое-то число, например удвоить или утроить, или же атомная формула одновременно является и молекулярной. Для перехода от атомных формул к молекулярным можно воспользоваться как чисто химическими, так и физико-химическими методами.

Пользуясь химическими методами, проводят те или иные химические реакции с испытуемым веществом, анализируют полученные соединения, выводят для них простейшие формулы и сопоставляют их с исходными. При этом в ряде случаев оказывается, что атомную формулу изучаемого вещества нужно изменить, умножив число атомов каждого элемента на 2, 3 или большее число.

Рассмотрим это на примере бензола. Его простейшая формула, выведенная на основании количественного анализа, СН. Если провести реакцию бензола с бромом, выделить, очистить и проанализировать полученный бромбензол, то простейшая формула бромбензола C_6H_5Br . Так как один атом брома эквивалентен одному атому водорода, то молекулярная формула бензола будет C_6H_6 , т. е. число атомов в атомной формуле нужно увеличить в 6 раз: $(CH)_6$, или C_6H_6 .

Для перехода от простейших формул к атомным чаще пользуются физико-химическими методами. Пользуясь физико-химическими методами, определяют молекулярную массу вещества, затем подсчитывают его по атомной формуле и сравнивают с найденной экспериментально.

* При расчетах здесь и в дальнейшем даются приближенные значения атомных масс.

Пусть, например, молекулярная масса этилового спирта, найденная экспериментально, равна 46. Вычислим теперь молекулярную массу по выведенной нами атомной формуле C_2H_6O :

$$12 \cdot 2 + 1 \cdot 6 + 16 = 46.$$

Найденная экспериментально молекулярная масса соответствует вычисленной по атомной формуле, следовательно, атомная формула одновременно является и молекулярной.

Бывает и иначе. Так, на основании количественного анализа атомная формула этилена C_2H_4 , т. е. молекулярная масса равна $12 + 1 \cdot 2 = 14$. Найденная экспериментально молекулярная масса оказывается равной 28 — вдвое больше вычисленной по атомной формуле. Следовательно, число атомов в молекулярной формуле этилена должно быть в 2 раза больше, чем в атомной, т. е. $(C_2H_4)_2$ или C_4H_8 .

Часто молекулярную массу определяют по плотности пара данного вещества, а также криоскопическим методом. Из закона Авогадро — Жерара вытекает следствие: *молекулярная масса вещества равна его удвоенной плотности по водороду:*

$$M = 2D.$$

Определяя плотность пара данного вещества по водороду и удваивая полученную величину, находят молекулярную массу.

Существует большое количество органических веществ, которые разлагаются при нагревании или требуют для превращения в пар очень высокой температуры. Молекулярную массу таких веществ удобно определять криоскопическим методом.

Этот метод основан на свойствах растворов. Согласно закону Рауля, *одинаковое число частиц разных веществ, растворенных в равных объемах одного и того же растворителя, вызывает одинаковое понижение температуры замерзания раствора.* Из этого закона вытекает следствие: произведение молекулярной массы M на понижение температуры замерзания раствора d , содержащего в 1000 г раствора 1 г растворенного вещества, есть величина постоянная:

$$Md = K.$$

Произведение $Md = K$, называемое *молекулярным понижением температуры замерзания* или *криоскопической константой*, не зависит от характера растворенного вещества, но определяется природой растворителя (так, для воды $K = 1,85^\circ C$, для бензола $K = 5,07^\circ C$ и т. д.).

Таким образом молекулярную массу вещества можно определить, зная криоскопическую константу для данного растворителя и определив понижение температуры замерзания раствора, содержащего 1 г испытуемого вещества в 1000 г данного растворителя. Расчет производят по формуле

$$M = K/d.$$

На практике обычно не применяют раствор концентрации 1 : 1000, а готовят разбавленный раствор произвольной концентрации C , содержащей g г вещества на G г растворителя, определяют понижение температуры замерзания этого раствора Δt и вычисляют молекулярную массу:

$$M = \frac{Kg}{\Delta t} \frac{1000}{G}.$$

Определение понижения температуры замерзания раствора производят при помощи термометра Бекмана, позволяющего вести отсчеты с точностью 0,005—0,001°C.

Криоскопический метод неприменим в тех случаях, когда вещества диссоциируют (тогда в растворе оказывается большее количество частиц, Δt возрастает и молекулярные массы оказываются заниженными), а также в тех случаях, когда происходит ассоциация молекул — соединение нескольких молекул в более крупные частицы (тогда Δt понижается и молекулярные массы оказываются завышенными).

Часто в лабораториях пользуются определением молекулярной массы по Расту. При работе по этому методу, являющемуся видоизменением криоскопического метода, исследуемые вещества растворяют в расплавленной камфоре. Так как камфора обладает очень высоким молекулярным понижением температуры «замерзания» (затвердевания), равным 40 (тогда как для воды $K = 1,85^\circ C$), при определении молекулярной массы по Расту можно пользоваться очень малыми навесками исследуемых веществ

(несколько миллиграммов) и применять обычные термометры, отсчитывая температуру с точностью до $0,25^{\circ}\text{C}$.

Молекулярную массу можно определить по повышению температуры кипения растворов. Такой метод называется *эбуллиоскопическим*. О масс-спектрометрическом методе определения молекулярных масс см. с. 64.

Высокомолекулярные вещества вызывают ничтожно малое понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения. Так как они, кроме того, не превращаются в пар, разлагаясь при нагревании, то описанные методы определения молекулярных масс для них непригодны. В этом случае применяют другие методы, как, например, метод ультрацентрифугирования и др.

Зная на основании количественного анализа атомную формулу и определив тем или иным методом молекулярную массу, можно вывести молекулярную формулу. Однако в связи с явлением изомерии, постоянно встречающимся в органической химии, получение молекулярной формулы — это лишь первоначальный этап изучения вещества. Для полной характеристики соединения необходимо знать, в каком порядке связаны атомы в молекуле, т. е. знать структурную формулу или форму строения.

СТРОЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ И МЕТОДЫ ЕГО УСТАНОВЛЕНИЯ

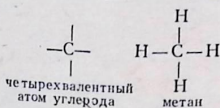
ТЕОРИЯ СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ А. М. БУТЛЕРОВА

Создание теории строения органических соединений А. М. Бутлеровым в 60-х годах XIX в. явилось крупнейшим событием в истории развития органической химии. Эта теория служит с момента ее создания и по настоящее время путеводной нитью в развитии науки.

Как и все крупнейшие теории, эта теория возникла не сразу. Первым теоретическим обобщением органической химии, возникшим в начале XIX в., можно считать *теорию радикалов* (Гей-Люссак, Вёлер, Либих). Радикалами были названы группы атомов, переходящие без изменения при химических реакциях из одного соединения в другое. Такое понятие о радикалах сохранилось до наших дней, но большинство других положений этой теории (как, например, представление о неизменности радикалов) оказалось неправильным.

В дальнейшем возникла *теория типов* (Жерар), согласно которой все органические вещества можно разделить на типы, соответствующие определенным неорганическим веществам. Например, спирты $R-O-H$ и простые эфиры $R-O-R$ рассматривались как представители типа воды $H-O-H$, в которой один или два атома водорода замещены радикалами. Теория типов создала довольно совершенную классификацию органических веществ; некоторые принципы этой классификации применяются и в настоящее время. Однако в середине XIX столетия, по мере накопления все новых сведений о свойствах органических веществ, теория типов все чаще оказывалась бессильной не только предсказать, но и объяснить что-либо.

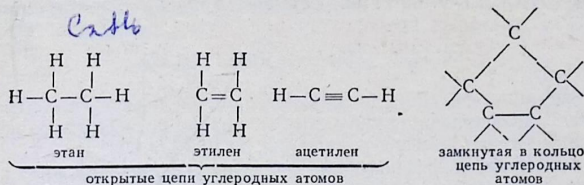
Важным достижением в органической химии в середине прошлого столетия явилось открытие *четырёхвалентности углерода* (1857). На основании этого стали обозначать четырехвалентный атом углерода в виде символа C с четырьмя валентностями — черточками, отходящими под равными углами (Кекуле):



Весьма важным явилось также открытие способности атомов углерода соединяться друг с другом с образованием цепей (Купер, 1857).

Эти открытия явились важными предпосылками создания *теории химического строения* А. М. Бутлеровым. Впервые основные идеи этой теории были высказаны А. М. Бутлеровым в его докладе «О химическом строении вещества», сделанном 19 сентября 1861 г. на конференции в Шпейере, которые могут быть кратко изложены следующим образом.

1. Все атомы, образующие молекулы органических веществ, связаны в определенной последовательности, причем на соединение их друг с другом затрачивается определенная доля химического сродства. Порядок соединения атомов в молекуле и характер их связей А. М. Бутлеров называл химическим строением. Было установлено, что при соединении атомов углерода может затрачиваться по одной, по две или по три единицы сродства, причем цепи атомов углерода могут быть открытыми или замкнутыми. Эти цепи стали выражать соответствующими формулами строения:



2. От строения молекул, т. е. от порядка соединения атомов и характера их связей, зависят свойства вещества. Это положение теории строения Бутлерова объяснило, в частности, явление изомерии.

3. Изучая свойства данного вещества, можно определить строение его молекулы и выразить его одной определенной формулой, отражающей как строение, так и в известной степени свойства данного вещества.

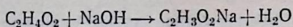
4. Химические свойства каждого атома и атомной группы не неизменны, а изменяются в зависимости от присутствия в молекуле других атомов и атомных групп, причем наиболее сильно влияние атомов, непосредственно связанных друг с другом. Это учение о взаимном влиянии атомов было развито А. М. Бутлеровым в противоположность неправильным, метафизическим воззрениям ряда ученых, считающих, что каждой группе атомов, независимо от того, с какими другими атомами они связаны, соответствует строго определенный и неизменный круг реакций. Идея А. М. Бутлерова о взаимном влиянии атомов была блестяще развита его учеником В. В. Марковниковым. Над многими сторонами этой труднейшей проблемы и в настоящее время работают химики во всех странах.

Величайшая заслуга А. М. Бутлерова заключается, конечно, не только в обобщении огромного фактического материала и выдвигании передовых идей, но и в блестящем экспериментальном доказательстве созданной им теории строения. Как Д. И. Менделеев, исходя из своей периодической системы, предсказывал неизвестные элементы, так и А. М. Бутлеров, исходя из теории строения, предсказал существование совершенно неизвестных соединений и даже классов (например, третичных спиртов) и затем смог их синтезировать.

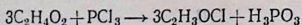
Прошло более 100 лет с тех пор, как была создана теория строения А. М. Бутлерова, но и теперь все с тем же успехом ею пользуются химики-органики всех стран.

Пример установления формулы строения. Рассмотрим вывод формулы строения уксусной кислоты. Молекулярная формула уксусной

кислоты $C_2H_4O_2$. При реакции с натрием, а также едким натром получается вещество (называемое ацетатом натрия), которое, судя по анализу, имеет формулу $C_2H_3O_2Na$. Эта реакция показывает, что в уксусной кислоте лишь один атом водорода занимает особое положение, обладая способностью замещаться металлом:

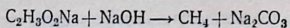


Реакция уксусной кислоты с треххлористым фосфором дает вещество C_2H_3OCl , т. е. при этой реакции гидроксил замещается атомом хлора:



Приведенные реакции доказывают наличие в молекуле уксусной кислоты гидроксильной группы, что дает право развернуть ее молекулярную формулу $C_2H_4O_2$ в рациональную $(C_2H_3O)OH$.

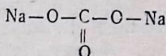
Для дальнейшей расшифровки формулы уксусной кислоты удобно провести расщепление ее молекулы с образованием известных соединений. Для этого производное уксусной кислоты — ацетат натрия — сплавляют с едким натром. При этом получают известные вещества простого строения, содержащие уже лишь по одному атому углерода, — метан CH_4 и карбонат натрия (сода) Na_2CO_3 :



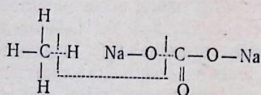
Метан может иметь только одно строение:



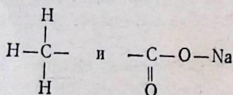
Карбонат натрия имеет строение



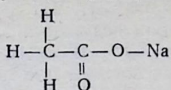
Теперь мысленно отнимем от продуктов реакции едкий натр $NaOH$, которым действовали на ацетат натрия:



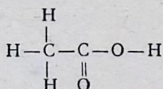
Очевидно, в ацетате натрия два остатка



были соединены друг с другом, и формула строения его



Ацетат натрия образуется в результате замещения в уксусной кислоте одного атома водорода атомом натрия; следовательно, уксусная кислота имеет строение



Формулу строения, выведенную на основании изучения химических свойств и реакций вещества, необходимо подтвердить синтезом.

В приведенном простейшем примере вывода формулы строения вещества использовалось лишь изучение химических свойств соединения. Однако в ряде случаев исключительно ценные данные о строении вещества можно получить, изучая его физические свойства.

Выяснение строения какого-либо сложного органического соединения — работа, которая раньше требовала нескольких лет труда многих химиков. Алкалоид морфин был открыт в 1805 г., и с тех пор началось его изучение. Спустя 120 лет (1925) была предложена структурная формула, достаточно хорошо объясняющая его свойства, и лишь в 1952 г. появилось сообщение о синтезе морфина.

Применение новых химических и особенно физико-химических методов во много раз ускорило расшифровку строения новых веществ. Для понимания принципов некоторых физических методов и механизма химических реакций необходимы электронные представления, поэтому прежде всего нужно познакомиться с ними.

ЭЛЕКТРОННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, ПРИРОДА ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ, ЭЛЕКТРОННЫЕ МЕХАНИЗМЫ РЕАКЦИЙ

Электронные представления в органической химии — один из важнейших этапов развития теории строения.

Строение атома углерода. Причину крайнего своеобразия и многочисленности органических соединений необходимо искать прежде всего в строении атома углерода.

Строение атома углерода, находящегося в первом ряду IV группы периодической системы Менделеева, можно выразить схемой, изображенной на рис. 6, а. Атом углерода во внутреннем электронном слое, соответствующем атому инертного газа гелия, имеет 2 электрона, в следующем, внешнем электронном слое атом углерода имеет 4 электрона, являющихся валентными. Из курса неорганической химии известно, что наличие во внешнем электронном слое малого числа электронов (у элементов I, II и III групп) приводит к легкой потере этих электронов и превращению атомов в катионы (например, Na^+ , Ca^{2+} ,

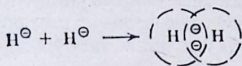
После перехода от атома натрия электрона к атому хлора у атома натрия обнажается устойчивая электронная оболочка, подобная оболочке инертного газа неона; потеряв электрон, атом натрия превращается в положительно заряженный ион. Атом хлора, получив один электрон, приобретает, таким образом, восьмиелектронный слой — октет (подобный существующему у инертного газа аргона) и превращается в отрицательно заряженный ион.

Атомы или группы атомов, потерявшие или приобретшие электроны, связываются силами электростатического притяжения. Химические связи, в основе которых лежит электростатическое притяжение ионов (как, например, у хлорида натрия), называются *гетерополярными* или *электровалентными связями*.

Долгое время было неясно, каким образом удерживаются атомы в большинстве органических соединений, а также в некоторых неорганических соединениях (например, в молекуле водорода), которые не способны существовать в виде ионов. Одним из первых ученых, распространившим электронные представления на органические соединения, был русский ученый А. М. Беркенгейм. Он считал, что связь в органических соединениях осуществляется также при помощи электронов: валентный электрон не полностью переходит из одного атома в другой, а лишь смещается из своего нормального положения по направлению к другому атому в отличие от большинства неорганических молекул, в которых электрон полностью переходит из одного атома в другой.

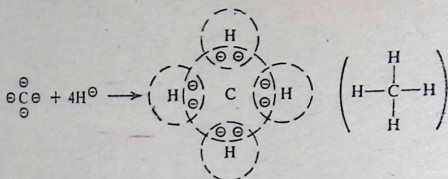
Дальнейшим развитием электронных представлений явилась теория Косселя, Льюиса и Лэнгмюра. В этой теории, подобно теории Беркенгейма, признается, что связь в органических соединениях осуществляется электронами, которые не переходят из одного атома в другой, а становятся общими для соседних атомов. Однако в отличие от теории Беркенгейма, по Косселю и Льюису, простая связь >C-C< , >C-N и т. д. осуществляется не одним, а двумя электронами, которые становятся общими. Вследствие этого данную теорию часто называют *теорией электронных пар*.

Образование молекулы водорода согласно этой теории может быть представлено следующим образом:

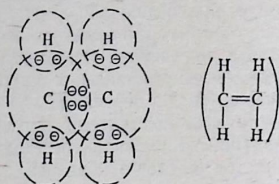


Атом углерода, как упоминалось, обладает наиболее прочно связанными с ядром валентными электронами. Поэтому, не имея способности терять свои валентные электроны, атом углерода особенно легко образует октеты как с атомами, обычно легко отдающими электроны (H), так и с атомами, легко приобретающими их (Cl).

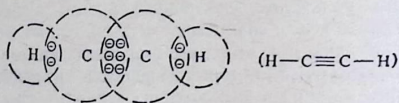
Образование метана CH_4 можно представить так:



Двойная связь, при которой на соединение атомов углерода затрачивается по две единицы сродства, обусловлена двумя парами общих электронов, как, например, в этилене C_2H_4 :



Тройная связь обусловлена существованием трех пар общих электронов, как, например, в ацетилене C_2H_2 :

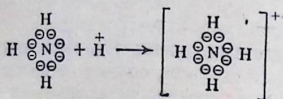


Иногда электроны в формулах обозначают не кружком, а точками. При таком обозначении формула ацетилена изобразится так:
 $\text{H} : \text{C} :: \text{C} : \text{H}$.

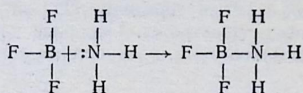
Химические связи, осуществляемые одной, двумя или тремя парами электронов, являющимися общими для соседних атомов, называются *гомополярными* или *ковалентными* связями.

При сравнении электронных и обычных структурных формул видно, что одинарная связь с точки зрения электронных представлений означает наличие общей пары электронов.

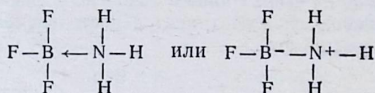
В рассмотренных случаях образования ковалентных связей каждый из соединяющихся атомов отдавал для образования электронной пары по одному электрону. Однако возможен и другой механизм образования ковалентной связи. Так, в случае присоединения протона H^+ к аммиаку происходит присоединение атома водорода, лишённого электронов, к свободной паре электронов атома азота:



В образовавшемся ионе аммония новая — четвертая — ковалентная связь совершенно тождественна трем остальным, отличаясь лишь механизмом образования. Такая разновидность ковалентной связи, которая образуется за счет свободной пары электронов одной молекулы (в некоторых случаях — пары свободных электронов иона), называется *координационной связью*. С координационными связями будем встречаться при изучении аминов. Разновидностью координационной связи является *семиполярная связь*. Такая связь образуется, например, при взаимодействии фторида бора и аммиака:

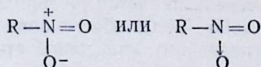


В полученном соединении ковалентная координационная связь образовалась за счет пары свободных электронов атома азота в аммиаке. Однако в отличие от рассмотренных ковалентных связей в данном случае электронная пара сильно сдвигается в сторону бора, в результате чего бор приобретает отрицательный заряд, а азот — положительный. Это изображают в формулах двумя способами:



Таким образом, семиполярная связь является сочетанием ковалентной и электрoвалентной связей или сильно поляризованной ковалентной связью.

Семиполярные связи имеются в нитросоединениях. Исходя из октетной теории электронное строение нитросоединений нужно изобразить так: $\text{R} : \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{N}}} :: \overset{\cdot\cdot}{\text{O}}$, т. е. атом азота должен нести положительный заряд, а один из атомов кислорода — отрицательный:



Исследования показывают, что практически оба атома кислорода несут слабо выраженный одинаковый отрицательный заряд, что изображают изогнутыми стрелками:

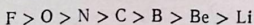


Семиполярные связи будут встречаться при изучении изоцианистой кислоты, изонитрилов и т. д. Некоторые другие типы связей (как водородная связь) будут рассмотрены в дальнейшем.

В органических соединениях ковалентные связи являются наиболее широко распространенными, однако в некоторых органических соединениях, таких, как органические кислоты и их соли, а также органические основания, наряду с ковалентными связями встречаются и электровалентные. Еще реже встречаются координационные связи и их разновидность — семиполярная связь.

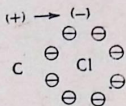
Электроотрицательность элементов и диполи. Для понимания реакционной способности органических соединений и установления механизмов реакций огромное значение имеет понятие *электроотрицательности элементов*. Этим термином Полинг определял способность атома притягивать электроны. Наиболее часто электроотрицательность элементов находится на основании сравнения с таковой атома водорода.

Исходя из величин энергий связи (с. 34), Полинг разработал шкалу электроотрицательности, включающей значения от 0,8 до 4. По этой шкале электроотрицательность водорода равна 2,2. Элементы, электроотрицательность которых равна 2,2 и менее, называются *электроположительными*. Элементы, характеризующиеся величинами более 2,2, называются *электроотрицательными*. В периодической системе электроотрицательность увеличивается слева направо в одном и том же периоде и уменьшается сверху вниз в одной и той же группе. В частности, по уменьшению электроотрицательности элементы можно расположить в следующий ряд:



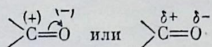
Пара общих электронов, образующих ковалентную связь, в равной степени принадлежит обоим атомам, если эти атомы совершенно равноценны, как, например, два атома водорода в молекуле водорода или атомы углерода в молекуле этана: H_3C-CH_3 .

Гораздо чаще, однако, в молекуле связаны неодинаковые атомы или же одинаковые, но соединенные в свою очередь с различными соседними атомами или группами атомов. В этих случаях пара общих электронов не в равной степени принадлежит обоим атомам, а сдвинута в сторону какого-либо одного атома. Причиной сдвига электронов в первую очередь является различная электроотрицательность атомов. Так, в связи $C-Cl$ общая пара электронов сдвинута к более сильно притягивающему электроны атому хлора:



Диссоциации, т. е. образования ионов, здесь не происходит, так как валентные электроны углерода прочно связаны с ядром. Однако часть молекулы, в которой содержится атом хлора, будет иметь несколько более отрицательный заряд по сравнению с соседним атомом углерода, что в приведенной схеме обозначено знаками (+) и (-),

взятыми в скобки (чтобы не смешивать с зарядами ионов). Эти заряды обозначают также символами $\delta+$ и $\delta-$. Аналогичное явление наблюдается у связи атомов углерода и кислорода



и во многих других случаях, когда благодаря сдвигу электронов исчезает совпадение центра тяжести положительных и отрицательных зарядов.

Система, характеризующаяся несовпадением центров тяжести электроположительных и электроотрицательных зарядов и появлением вследствие этого двух полюсов, называется *диполем*.

Степень сдвига электронов определяется степень подвижности атомов, т. е. их способность вступать в различные реакции. Степень сдвига электронов, определяющего полярность связи, характеризуется электрическим моментом диполя. Электрический момент диполя p равен произведению величины заряда Q на расстояние l между центрами тяжести зарядов:

$$p = Ql.$$

Молекулу, состоящую из нескольких атомов, обычно приходится рассматривать как систему нескольких диполей, суммирующихся в результирующий диполь. Так как электрический дипольный момент — величина векторная, т. е. характеризующаяся и направлением; то электрический дипольный момент целых молекул нужно представлять как величину, получающуюся в результате сложения электрических моментов диполей отдельных связей по правилу параллелограмма сил. В некоторых случаях такое сложение приводит к тому, что, хотя отдельные связи обладают значительным электрическим моментом диполя, молекула в целом таковым не обладает. Это наблюдается в первую очередь в случае симметрично построенных молекул, как, например, CO_2 , CCl_4 и т. д. Так, в наиболее простом случае — в молекуле CO_2 — дипольные моменты двух связей $C=O$ имеют равную величину, но взаимно противоположное направление



вследствие чего дипольный момент целой молекулы равен нулю.

Непосредственно определить дипольные моменты отдельных связей невозможно. Практически определяют дипольные моменты целых молекул, а затем, если хотят определить дипольные моменты отдельных связей, разлагают p молекулы по правилу параллелограмма, для чего необходимо знать величину угла между направлениями связей (рис. 7). Наоборот, зная величину дипольного момента данной молекулы и величины дипольных моментов отдельных связей (найденных по упомянутому способу на других известных соединениях), можно вычислить валентные углы в неизвестном соединении.

Таким образом, нахождение электрических моментов диполей в ряде случаев может дать возможность определить валентные углы (подобно рентгенографическому и электронографическому методам).

Практически электрические моменты диполей определяют, пользуясь зависимостью между диэлектрической постоянной данного вещества и температурой. Величина дипольного момента выражается в единицах Дебая*, обозначаемых буквой D . Один дебай равен 10^{-18} электростатических единиц (табл. 1).

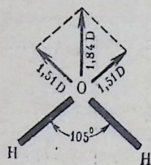


Рис. 7. Схема определения электрического момента диполя связей $O-H$ в молекуле воды по правилу параллелограмма

Сдвиги электронов и являющиеся их выражением дипольные моменты связей могут возникать вновь или изменяться по величине под влиянием электрического поля и ряда других факторов: растворителей, присутствия различных веществ и т. д.

Энергия связи. Прочность молекулы в тех или других ее местах в значительной степени определяется величинами энергии связей. Энергия связи, определяемая термохимически (с. 57) или спектроскопически (с. 59), выражается в Дж/моль или в ккал/моль. Химическая связь тем прочнее, чем больше ее энергия. Наиболее высокая энергия связи в симметричных молекулах имеет место для атомов, обладающих электроотрицательностью, равной 2—2,5, например, для связи $H-H$ она равна 437,6 кДж/моль, для связи $C-C$ 335,1 кДж/моль.

В симметричных молекулах энергии связей, образованных атомами с высокой (3,5—4), а также с очень низкой электроотрицательностью, ниже (например, для $O-O$ 147 кДж/моль, и для $Na-Na$ 75,6 кДж/моль).

Таблица 1

Приближенные значения электрических моментов диполей

Связь	Электрический момент диполя, D	Связь	Электрический момент диполя, D
$C-C$	0*	$C \equiv N$	4,0
$C-H$	0,4	$C-O$	1,5
$C-N$	1,4	$C=O$	3,2
$C=N$	1,5	$C-Cl$	2,2**

* Для этильных радикалов.

** Для галогенопроизводных с галогеном у двойной связи значения на 0,7—0,8 D меньше (с. 142).

* По системе СИ электрический момент диполя выражается в кулонах на метр (Кл·м). $1D = 3,34 \cdot 10^{-30}$ Кл·м.

В несимметричных молекулах величина энергии связи тем больше, чем выше различие в электроотрицательности соседних атомов (например, для Н—О 466,3 кДж/моль, табл. 2).

Таблица 2

Величины энергии некоторых связей

Связь	Энергия связи, кДж/моль (ккал/моль)	Связь	Энергия связи, кДж/моль (ккал/моль)	Связь	Энергия связи, кДж/моль (ккал/моль)	Связь	Энергия связи, кДж/моль (ккал/моль)
C—C	335,1 (82,6)	C—N	305,7 (72,8)	C—O	359 (85,5)	H—F	565 (134,6)
C=C	607,8 (145,8)	C=N	617 (147)	C=O	739 (176) (в альдегидах)	H—O	466,3 (110)
C≡C	838,3 (199,6)	C≡N	893 (212,6)			H—C	414,5 (98,7)
						H—N	391 (93,4)

Как видно из табл. 2, энергия кратных связей (двойных и тройных) выше, чем одинарных. Энергия связей иногда значительно изменяется в зависимости от природы заместителей, связанных с атомами, образующими эту связь.

Некоторые элементы квантовой механики. Новым этапом развития теории строения и познания сущности химической связи явилось применение в органической химии квантовой механики.

Квантовая механика — это механика микромира, мира атомов, электронов, молекул. Многие особенности строения атомов и молекул классическая механика не объясняет. Так, если принять теорию строения атома Резерфорда — Бора, то, пользуясь законами классической механики, нельзя объяснить, почему электроны не падают на ядро; невозможно объяснить тетраэдрическое строение атома углерода и т. д. Бессилие классической механики в данных случаях связано с тем, что она не принимает во внимание волновые свойства материи, которые присущи материи любой массы. При изучении макрообъектов, как например небесных тел, а также окружающих нас видимых предметов этими свойствами можно пренебречь, тогда как механика микромира обязательно учитывает волновые свойства материи.

Это вытекает из уравнения де Бройля, связывающего волновые свойства частицы (длину волны) и массу частицы

$$\lambda = h/(mv),$$

где λ — длина волны, см; h — постоянная Планка, равная $6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с, m — масса частицы, г; v — ее скорость, см/с.

Из уравнения де Бройля следует, что при делении постоянной Планка, имеющей весьма малую величину, на большие величины — массы больших тел — длины волн λ будут исчезающе малыми, стремящимися к нулю. Наоборот, при делении постоянной Планка на очень малые величины, характерные для масс молекул, атомов, протонов, электронов, будут получаться вполне заметные, реальные величины длин волн. Наличие волновых свойств у электрона было установлено при прохождении пучка элект-

ронов через очень тонкую щель. Как и видимый свет, пучок электронов после прохождения через щель расширяется, «стени», отбрасываемые в электронном пучке, не имеют резких границ. Эта и другие аналогии привели к применению волновой механики к описанию волновых свойств электрона.

Волновые свойства электронов — их дифракция — получили практическое применение в виде электронографии, которая наряду с рентгенографией широко используется для изучения тонкого строения молекул.

Квантовая механика существенно изменила представления о строении атома. Если, по Бору, атом водорода состоит из положительно

заряженного ядра, вокруг которого по круговой орбите с радиусом $0,529 \text{ \AA}$ вращается электрон в виде точечного заряда, то с позиций квантовой механики картина строения атома водорода иная: электрон движется не по определенной орбите, а может находиться в любом месте вокруг ядра атома (принцип неопределенности). Однако вероятность его нахождения в различных местах атома не одинакова. *Распределение величины вероятности нахождения электрона в пространстве вокруг ядра обычно обозначается как электронное облако.* Если бы можно было сфотографировать с выдержкой быстро движущийся электрон, то самые различные положения его были бы зафиксированы на снимке, который представлял бы собой изображение облака, подобного представленному на рис. 8.

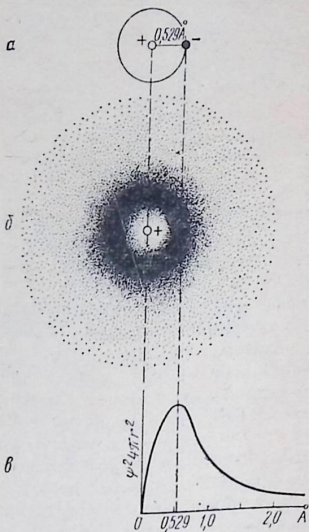


Рис. 8. Схема строения атома водорода по Бору (а), современная схема его строения (б) и зависимость электронной плотности от расстояния от ядра атома (в)

она равна нулю, потом быстро возрастает, достигая максимального значения на расстоянии $0,529 \text{ \AA}$ от ядра, а затем постепенно убывает. На рис. 8, а сопоставлена схема строения атома водорода по Бору, его современная квантовомеханическая картина (рис. 8, б) и график (рис. 8, в), показывающий изменение плотности электронного облака в зависимости от расстояния от ядра атома.

Пространство, в котором вероятность пребывания электрона достаточно велика — порядка 95%, определяет пределы электронного облака, в частности его форму (границы его не резки). Поскольку преимущественно в этом пространстве движется электрон, это прост-

ранство стали называть *орбитой* или *орбиталью*. Конечно, при этом имеют в виду не линейную круговую орбиту Бора, а исходят из современных квантовомеханических представлений, согласно которым точно определить местонахождение электрона невозможно. Практически понятия «электронное облако» и «орбиталь» очень близки и в ряде руководств их применяют как синонимы. Если принять определение электронного облака, приведенное выше (существуют и другие определения), то этот термин имеет более математическое выражение, а орбиталь — физическое.

Волновые функции электрона по отношению к ядру могут быть выражены волновым уравнением Шредингера:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{d^2\psi}{dy^2} + \frac{d^2\psi}{dz^2} + \frac{8\pi^2m}{h^2} (E - V) \psi = 0, \quad (1)$$

где волновая функция ψ — амплитуда электронной волны для любой точки пространства с координатами x , y и z ; E — общая энергия системы; V — потенциальная энергия системы; h — постоянная Планка.

Уравнение Шредингера устанавливает соотношение между общей энергией электрона E и волновой функцией, определяющей состояние электрона. Общая энергия электрона может иметь различные дискретные значения (без непрерывных переходов между ними), определяемые главным квантовым числом n ($n=1, 2, 3$ и т. д.).

Величина ψ^2 представляет собой вероятность нахождения электрона в данной точке, т. е. является мерой электронной плотности.

Интегрирование несколько измененного уравнения Шредингера дает для различных значений n (равных 1, 2 и т. д.) одно или несколько уравнений, выражающих волновые функции. Для каждого значения n существует n^2 -состояний ψ , или орбит:

$$n=1 \quad \psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-r/a}; \quad (2)$$

$$n=2 \quad \psi_{2s} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi a^3}} \left(2 - \frac{r}{a}\right) e^{-r/2a}; \quad (3)$$

$$\psi_{2p} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi a^3}} r e^{-r/2a} \cos \theta; \quad (4)$$

$$\psi_{2p} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi a^3}} r e^{-r/2a} \sin \theta \cdot \cos \varphi; \quad (5)$$

$$\psi_{2p} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi a^3}} r e^{-r/2a} \sin \theta \cdot \sin \varphi. \quad (6)$$

В этих уравнениях a — радиус орбиты электрона боровской модели водородного атома (равный 0,529 Å), r — расстояние между электроном и ядром, θ и φ — углы, определяющие положение в пространстве прямой, соединяющей электрон с ядром; e — основание натуральных логарифмов. Как видно из уравнений, электрон водородного атома с главным квантовым числом $n=1$ имеет одну орбиталь (2)*, электрон с $n=2$ имеет $2^2=4$ орбитали (3—6).

В уравнениях (2) и (3) отсутствуют значения \sin и \cos углов θ и φ . Это значит, что в этих случаях волновая функция зависит только от расстояния электрона от ядра и не зависит от направления соединяющих их прямых. Это может быть только при сферической форме орбиталей. В уравнениях (4), (5) и (6) имеются значения \sin и \cos , θ и φ , и это приводит к заключениям о несферической форме орбиталей, и что они ориентированы по направлению трех осей координат.

Вообще состояние электрона определяется не только главным квантовым числом

* При поглощении кванта энергии электрон может перейти на более высокий энергетический уровень: например, электрон водородного атома с орбитали 1s на 2s и далее — 2p. Однако практические электроны занимают обычно наиболее низкие энергетические уровни как наиболее устойчивые.*

л, но и орбитальным числом l , определяющим симметрию (форму) орбитали, магнитным квантовым числом m , указывающим на число и направление в пространстве орбиталей данной формы, а также спиновым квантовым числом s . Спиновые квантовые числа выражаются лишь двумя возможными величинами с противоположными знаками ($+1/2$ и $-1/2$). На одной орбитали может быть не более двух электронов с противоположными по знаку спинами. Тогда магнитные моменты электронов компенсируются ($\uparrow\downarrow$). При наличии одного неспаренного (магнитно некомпенсированного) электрона возникает свободный радикал, проявляющий неустойчивость и высокую реакционную способность.

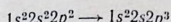
При заполнении орбиталей многоэлектронных атомов сначала заполняются орбитали с наиболее низким энергетическим уровнем. Если присутствует несколько орбиталей с одинаковым энергетическим уровнем, то каждая принимает по одному электрону; далее сюда поступает второй электрон (правило Хунда).

Электроны углеродного атома и их гибридизация. Согласно принципу Паули, играющему исключительно важную роль в квантовой механике, в атоме, как правило, не может быть двух совершенно одинаковых по состоянию электронов. Они должны отличаться или формой облака, или распределением электронной плотности, или, наконец, различным взаимным пространственным расположением.

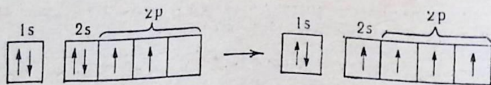
В соответствии с положением в периодической системе строение оболочки наиболее интересного для нас углеродного атома в невозбужденном состоянии записывается так: $1s^2 2s^2 2p^2$. В таком обозначении электронного строения атома цифры 1 и 2 — главные квантовые числа, определяющие энергию электронов и их расположение в той или другой электронной оболочке. Буквы s и p соответствуют орбитальным квантовым числам (s обозначает, что орбитальное квантовое число равно 0, а p — орбитальное квантовое число равно 1). Цифры в показателе степени показывают число электронов с одинаковым главным и орбитальным квантовыми числами.

Таким образом, в невозбужденном состоянии атом углерода имеет в первом электронном слое два s -электрона, а во втором электронном слое два s - и два p -электрона.

Во втором наружном электронном слое, электроны которого являются валентными (т. е. могут принимать участие в образовании химических связей), два s -электрона спарены (так как обладают противоположными спинами) и только два p -электрона могут обусловить образование химических связей, т. е. такой атом углерода должен быть двухвалентным. Однако углерод обычно четырехвалентен. По Пэлингу это объясняется тем, что энергии $2s$ - и $2p$ -состояний очень близки, а поэтому один из двух спаренных $2s$ -электронов переходит на свободную $2p$ -орбиталь, и, таким образом, на втором электронном уровне оказывается один $2s$ - и три $2p$ -электрона



или, пользуясь схемами, в которых направления спинов обозначены стрелками:



Энергия, затрачиваемая для перехода электрона, с избытком компенсируется энергией, выделяющейся вследствие образования четырех связей.

Орбитали так называемых s - и p -электронов имеют различную форму: s -орбиталь сферическая, а p -орбиталь имеет форму объемной восьмерки или гантели (рис. 9, а, б). Поскольку, согласно принципу

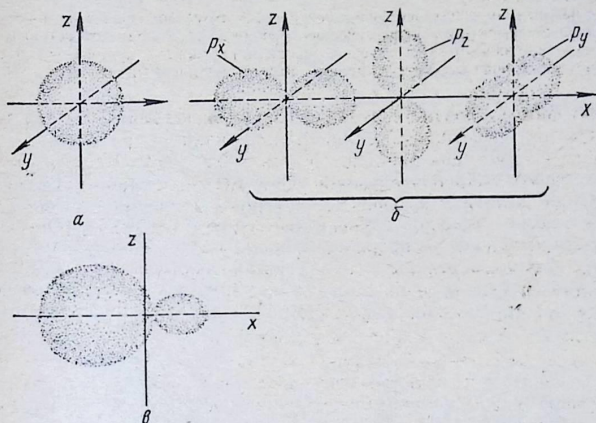


Рис. 9. Схема облаков s -электрона (а), p -электронов (б), длинные оси которых лежат в трех взаимно перпендикулярных направлениях, и гибридного электрона (в)

Паули, в атоме не может быть одинаковых электронов, три p -электрона возбужденного атома углерода имеют оси, расположенные в трех взаимно перпендикулярных направлениях. Эти орбитали обозначаются p_x , p_y и p_z (рис. 9, б).

Существуют данные, согласно которым в атоме углерода один $2s$ - и три $2p$ -электрона претерпевают гибридизацию, давая четыре гибридных, одинаковых по форме, но имеющих различное пространственное расположение электрона. Такая гибридизация называется sp^3 -гибридизацией (табл. 3). Гибридный электрон имеет форму искаженной восьмерки или гантели (рис. 9, в).

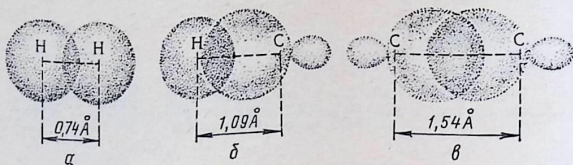
Причины гибридизации заключаются в том, что электроны вследствие отталкивания стремятся занять наиболее удаленные орбитали*; кроме того, из-за максимального удаления орбиталей друг от друга создаются условия наибольшего перекрывания электронных облаков углеродного атома с электронами других атомов, т. е. условия создания наиболее прочных химических связей. Таким образом гибридизация электронов энергетически выгодна.

* Так, например, если оси трех p -электронов расположены под углом 90° , то оси гибридных электронов расположены под углом $109^\circ 28'$.

Электронные облака в различных углеродных атомах

Углеродный атом	Орбитали				Валентное состояние
	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>p</i>	<i>p</i>	
Возбужденный, исходное состояние	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>p</i>	<i>p</i>	—
Возбужденный в предельных соединениях	<i>sp³</i>	<i>sp³</i>	<i>sp³</i>	<i>sp³</i>	I
Возбужденный в этиленовых соединениях	<i>sp²</i>	<i>sp²</i>	<i>sp²</i>	<i>p</i>	II
Возбужденный в ацетиленовых соединениях	<i>sp</i>	<i>sp</i>	<i>p</i>	<i>p</i>	III

Электронное строение простых ковалентных связей. Образование ковалентной химической связи происходит при взаимном перекрывании электронных облаков двух атомов, причем связь создается в том направлении, в котором происходит наибольшее перекрывание электронных облаков. Причиной образования ковалентной химической связи двух атомов, как показывают квантовомеханические расчеты, является то, что при сближении атомов до определенного расстояния

Рис. 10. Схема электронного строения σ -связей:

a — связь Н—Н в молекуле водорода H_2 ; *b* — связь Н—С в молекуле метана; *в* — связь С—С

система двух ядер, находящихся в поле двух электронов с определенным распределением электронных плотностей, оказывается энергетически наиболее выгодной.

Кроме того, возникновение ковалентной связи объясняется и тем, что ядра двух атомов удерживаются двумя электронами этих атомов, которые, хотя и могут находиться почти в любой точке пространства молекулы, все-таки располагаются преимущественно между двумя ядрами. Такое «электростатическое» объяснение прочности двойной связи, конечно, не охватывает всей сложности процесса.

На рис. 10, *a* представлена схема электронного строения простой связи, соединяющей два атома водорода в молекуле H_2 ; на рис. 10, *b* — схема строения связи, соединяющей атомы углерода и водорода; на рис. 10, *в* — схема строения связи С—С. Связи в приведенных случаях осуществляются за счет *s*-электронов (или гибридных *sp*-электронов) и называются σ -связями. Главным признаком, характеризующим σ -связи, является то, что наибольшее перекрыва-

ние электронных облаков, их образующих, находится на прямой, соединяющей центры атомов.

Квантовая механика объяснила не только сущность ковалентной химической связи, но и пространственную направленность связей. Как уже упоминалось, облака p -электронов имеют форму объемных восьмерок. Если атом имеет два p -электрона, то они ориентированы

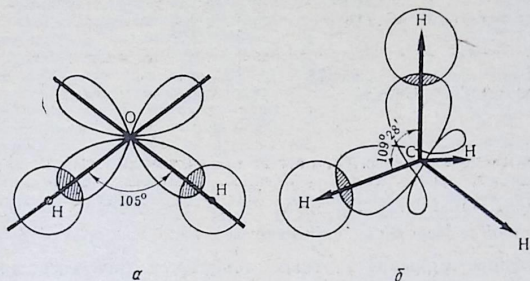


Рис. 11. Расположение электронов в молекулах воды (а) и метана (б). На схеме б, чтобы не усложнять чертеж, показаны только два sp^3 -электрона

определенным образом: длинные оси электронных облаков направлены под прямым углом относительно друг друга. Так как атом кислорода имеет два валентных p -электрона, то валентный угол в молекуле воды $H-O-H$ должен быть около 90° . Опыт дает близкую ве-

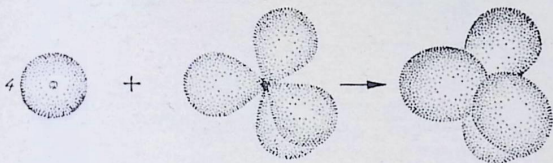


Рис. 12. Образование молекулярных орбиталей метана

личину, а именно 105° (разница в 15° между опытными и теоретическими данными объясняется отталкиванием водородных атомов) (рис. 11, а). Поскольку четыре гибридизованных электронных облака четырехвалентного углеродного атома направлены под углом $109^\circ 28'$ к углам тетраэдра, σ -связи такого атома будут направлены под такими же углами, что и объясняет «тетраэдрическую» форму атома углерода (рис. 11, б).

При образовании молекул из атомов атомные орбитали, перекрываясь в той или иной степени, дают общие молекулярные орбитали. На рис. 12 показано образование молекулы метана.

Представление о молекулярных орбиталях как о некотором объединении (перекрывании) атомных орбиталей широко применяется в органической химии. Однако квантовомеханические расчеты приводят к заключению, что при соединении двух атомов в молекулу и образовании одинарной химической связи вместо двух атомных орбиталей образуются две молекулярные орбитали — *связывающая* и *разрыхляющая*. Связывающая молекулярная орбиталь (σ -орбиталь) содержит 2 электрона (которые принадлежали ранее двум атомам) с анти-параллельными спинами и имеет яйцевидную форму (четыре таких орбитали в молекуле метана показаны на рис. 12). Разрыхляющая орбиталь обычно бывает не заполнена электронами, но при возбуждении молекулы на нее могут перейти электроны или из числа двух электронов, находящихся на σ -орбитали, или же добавочные электроны (в дополнение к паре электронов σ -орбитали).

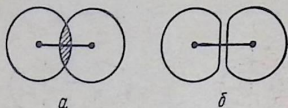


Рис. 13. Связывающая (а) и разрыхляющая (б) σ^* -орбиталь

Разрыхляющая орбиталь, обозначаемая σ^* -орбиталью, обладает большей энергией, чем σ -орбиталь (рис. 13). Если на ней находится электрон, то вследствие отталкивания от других электронов он ослабляет химическую связь (поэтому эта орбиталь и называется разрыхляющей). Сумма энергии связывающей и разрыхляющей орбиталей меньше суммы энергии двух атомных орбиталей.

На рис. 13 представлена схема связывающей и разрыхляющей орбитали.

Электронное строение кратных (двойных и тройных) связей. Согласно современным представлениям кратные ковалентные (двойные и тройные) связи неодинаковы, т. е. электронное строение двух связей

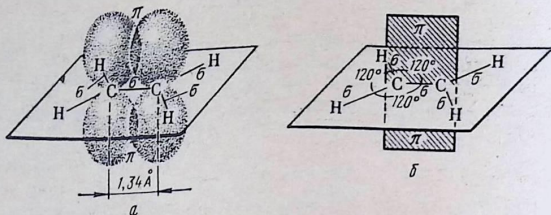


Рис. 14. Схема строения связей этилена:

а — π -электроны, перекрывающиеся друг друга и образующие π -связь; б — плоскость π -связей (в которой происходит перекрывание π -электронов), перпендикулярная плоскости σ -связей

соединяющих, например, два атома углерода в этилене $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ различно. Из четырех валентных электронов каждого углеродного атома s -электрон и два p -электрона гибридизируются (sp^2 -гибридизация), образуя три гибридизированных электрона, в некоторой степени аналогичных изображенному на рис. 9, а, а один p -электрон остается в «чистом» виде (табл. 3, с. 40).

Три гибридизированных электрона каждого углеродного атома образуют три обычные σ -связи (одну связь $\text{C}-\text{C}$ и две связи $\text{C}-\text{H}$). В молекуле этилена имеется пять таких σ -связей, расположенных в одной плоскости (рис. 14) и составляющих каждая с соседней связью угол 120° , что установлено на основании определения валентных углов физическими методами.

Оставшиеся негибридизированными p -электроны ненасыщенных углеродных атомов образуют вторую связь, соединяющую углеродные атомы этилена. Эти электронные облака имеют форму объемных восьмерок и расположены в плоскости, перпендикулярной плоскости расположения остальных σ -связей (рис. 14, а и б). Такая связь называется π -связью, она качественно отличается от σ -связи.

При образовании π -связи, так же как и σ -связи, помимо связывающей π -орбитали возникает обладающая большей энергией π^* -орбиталь, на которую может перейти электрон при возбуждении молекул (например, квантами ультрафиолетового света). Схема связывающих и разрыхляющих орбиталей π -связи представлена на рис. 15.

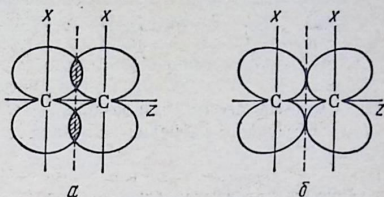


Рис. 15. Связывающая (а) и разрыхляющая (б) π -орбиталь

В случае тройных связей, как в ацетилене $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$, из четырех валентных электронов каждого атома углерода s -электрон гибридизирован с одним p -электроном (sp -гибридизация), а два p -электрона остаются в «чистом» виде (см. табл. 3). Одна из трех связей, соединяющих атомы углерода, представляет собой σ -связь, а две остальные — π -связи;

σ -связь образована гибридными sp -электронами, а π -связи — двумя парами негибридизированных p -электронов.

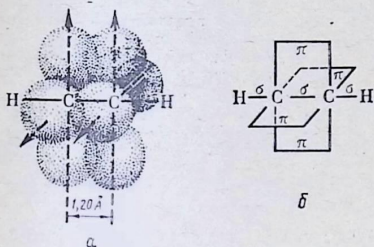


Рис. 16. Схемы строения связей ацетилен: а — две пары p -электронов, перекрывающиеся друг друга и образующие две π -связи; б — две плоскости π -связей, расположенные в двух взаимно перпендикулярных направлениях

образованные двумя парами p -электронов, находятся в двух взаимно перпендикулярных плоскостях.

Состояние четырехвалентного углерода с sp^3 -гибридизацией орбиталей называется первым валентным состоянием углерода; состояние атома углерода с sp^2 -гибридизацией орбиталей — вторым валентным состоянием и с sp -гибридизацией — третьим валентным состоянием.

Электронная структура углеродных атомов при его различных валентных состояниях представлена в табл. 3. Подобное электронное строение имеют двойные и тройные связи не только в тех случаях, когда они соединяют атомы углерода, но и тогда, когда атом углерода

связан с атомами других элементов. Так, в группах $C=O$ и $N=C$ одна связь — это σ -связь, а другая — π -связь; в нитрильной группе $C\equiv N$ имеется одна σ -связь и две π -связи.

Когда π -связь соединяет два различных атома, она бывает поляризованной, т. е. электронные облака, образующие ее, сдвинуты в сторону атома более электроотрицательного элемента.

Новые представления о химической связи вошли как составная часть в теорию строения, и под строением молекул нужно понимать не только определенный порядок соединения атомов при помощи той или иной доли химического родства, но и взаимное расположение атомов в пространстве, и электронное строение соединяющих их связей, включая то или иное распределение электронных плотностей (что, в свою очередь, отражается на химических свойствах молекул).

Понятие о квантовомеханических расчетах и реакционных индексах. Ранее приводилось волновое уравнение Шредингера и сведения о его применении для приближенного расчета электронных орбиталей ($1s, 2s, 2p$) простейших атомов. Для много-

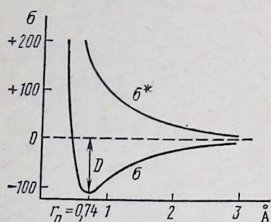


Рис. 17. Кривые потенциальной энергии, отнесенные к расстоянию между двумя атомами водорода. D — энергия диссоциации

электронных атомов волновое уравнение точно решить невозможно. Еще более сложны подобные задачи в случае молекулярных орбиталей. Тем не менее разработаны крайне упрощенные приближенные методы расчета молекулярных орбиталей (МО). К числу этих методов определения МО относится метод линейных комбинаций атомных орбиталей (ЛКАО), впервые предложенный Хундом. В основе метода лежит допущение, что при наличии на молекулярной орбитали молекулы $A - B$ двух электронов каждый электрон, проходя вблизи ядра атома A , следует по соответствующей орбитали A , точно так же каждый электрон, находясь в сфере атома B , следует по орбитале с функцией ψ_B . Таким образом, функция молекулярной орбитали получается из «линейного сочетания атомных орбиталей»:

$$\psi_{AB} = C_A \psi_A + C_B \psi_B,$$

где C_A и C_B — переменные параметры, выбираемые таким образом, чтобы энергия, вычисляемая из функции ψ_{AB} , имела наименьшую величину.

Для молекулы водорода H_2 математическая обработка приводит к двум решениям, выражающим два различных — низкое и высокое — энергетических состояния молекулы. Первое соответствует связывающей молекулярной орбитали, второе — разрыхляющей орбитали.

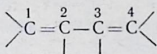
Практически электроны находятся лишь на связывающей орбитали. Рис. 17 представляет кривые потенциальной энергии, отнесенные к расстоянию между двумя атомами водорода. Для кривой σ (приводящей к образованию связывающей орбитали) вначале с уменьшением расстояния между атомами ($3 \rightarrow 2 \rightarrow 1 \text{ \AA}$) энергия системы постепенно уменьшается. На расстоянии $0,74 \text{ \AA}$, соответствующем межатомному расстоянию в H_2 в основном состоянии молекулы, энергия минимальна. Именно это и характеризует образование молекулы из атомов, т. е. образование связывающей орбитали. Верхняя кривая σ^* на всем протяжении обладает большей энергией, чем нижняя, и не имеет минимума, атомы не связываются.

Другой метод расчета МО — метод валентных пар — рассматривать не будем. Упомянем, однако, что оба метода, усовершенствованные Хюккелем, дают близкие конечные результаты расчетов.

В каждой науке наиболее ценны методы и приемы, дающие возможность не только объяснить, но и предсказать явления, особенно с количественной стороны. В этом отношении квантовая химия приобретает особое значение, так как во многих случаях дает возможность количественно характеризовать реакционную способность соединений. Наибольшей реакционной способностью обладают соединения с кратными связями, т. е. содержащие π -связи. В упрощенных квантовомеханических расчетах оказалось возможным, пренебрегая взаимодействием σ -и π -электронов, охарактеризовать реакционную способность на основании определения молекулярных орбиталей, энергии и зарядов на атомах исходя из соответствующих величин только для π -электронов.

Подобные полуэмпирические методы дали возможность вычислить так называемые *реакционные индексы*, характеризующие электронное строение и дающие представление о реакционной способности молекул. К ним относятся: порядок связи, индекс свободной валентности, π -электронная плотность, энергия делокализации электронов и некоторые другие.

Порядок связи (P). Поскольку электроны весьма подвижны, особенно на π -орбиталях, далеко не во всех случаях связи образованы парой электронов или двумя (тремя) парами, т. е. не всегда приходится иметь дело с типичными одинарными, двойными и тройными связями. Это имеет место, в частности, в диеновых системах с сопряженными связями:



В таких системах нет истинных двойных и одинарных, связей. Порядок связи в таких случаях выражается цифрами, например 1,8942 для связи $C_{(1)} - C_{(2)}$, что свидетельствует, что менее двух пар электронов, а именно 1,8942 электронной пары, соединяет эти атомы. Остальная часть электронов перемещается к связи $C_{(2)} - C_{(3)}$. Подробнее об этом будет сказано при рассмотрении диенов.

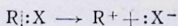
Индекс свободной валентности F. Этот индекс характеризует меры ненасыщенности того или иного атома в молекуле, его способность к присоединению (с. 94).

π -Электронная плотность (q). Величина q выражает распределение зарядов между атомами молекул, что указывает, какой из атомов наиболее легко будет вступать в реакцию с положительно или отрицательно заряженными частицами (неорганическими или отрицательно заряженными ионами или полярными группами) (с. 120).

Энергия делокализации (ЭД). Так как одним из основных принципов квантовой механики является принцип неопределенности, все электроны не локализируются на какой-либо определенной линейной орбите, они делокализованы. Делокализация электронов стабилизирует молекулу. Однако степень делокализации неодинакова. Энергия, характеризующая степень делокализации, называется энергией делокализации (с. 386); в известной степени она характеризует устойчивость молекулы.

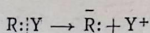
Органические ионы. Как указывалось, атом углерода, благодаря своему положению в периодической системе, весьма мало склонен терять и присоединять электроны и образует прочные ковалентные связи. Тем не менее в условиях органических реакций атом углерода способен в определенных условиях образовывать ионы.

При потере атомом углерода электрона, что обычно происходит при отщеплении какого-либо атома (или группы атомов) с парой электронов



углеродный атом превращается в положительно заряженный катион, носящий название *карбокатиона* или *иона карбония* (последнее название менее правильно, но до сих пор часто применяется в литературе).

При наличии у атома углерода лишнего электрона, остающегося в тех случаях, когда от молекулы отщепляется атом (или группа атомов) без электронов



образуется отрицательно заряженный карбоанион.

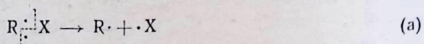
Органические ионы в подавляющем большинстве случаев существуют ничтожные промежутки времени, однако значение их очень велико, так как они образуются при многих реакциях и определяют их ход. Краткость существования органических ионов является одной из причин, весьма затрудняющей их изучение, в частности изучение их формы. Карбокатион имеет орбитали, обычно расположенные в одной плоскости. Карбоанион, имеющий три связи и пару неподеленных электронов, может иметь тетраэдрическую форму. Однако форма и устойчивость органических ионов могут быть различными, в частности, в зависимости от радикалов, которые в них имеются. Например, при наличии в радикалах карбоаниона π -связей, расположенных вблизи углеродного атома, имеющего лишний электрон, происходит изменение гибридизации, возникает сопряжение. При этом лишние электроны могут переместиться в сторону системы сопряженных π -связей — частичное распределение электронов по системе сопряженных связей — и могут возникнуть довольно прочные карбоанионы плоскостной формы.

В дальнейшем при рассмотрении электронных механизмов некоторых реакций придется встречаться с образованием органических ионов — карбокатионов и карбоанионов.

Электронные механизмы реакций органических соединений. Важнейшими типами химических реакций, известных задолго до возникновения электронных представлений, являются реакции: 1) замещения; 2) присоединения и 3) отщепления (элиминирования). Электронные представления не только дали возможность составить более точное представление о сущности этих реакций, но и позволили провести дальнейшую более детальную классификацию с учетом электронных механизмов, которые, как оказалось, внутри каждой названной группы реакций могут быть различными.

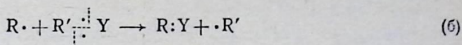
Более подробно остановимся на реакциях замещения. В реакциях замещения разрываются и вновь образуются одинарные связи — σ -связи, новая атомная группа заменяет ушедшую. При этом может иметь место один из двух механизмов: 1) гомолитический и 2) гетеролитический.

1. **Гомолитический (радикальный) механизм.** В этом случае при разрыве связи каждый атом остается с одним неспаренным электроном, т. е. молекула расщепляется на две одинаковые по электронному строению частицы — свободные радикалы:



Наиболее важной характеристикой свободного радикала является именно наличие неспаренного электрона.

Образующиеся радикалы замещают атомы или группы атомов в другой молекуле, из которой при этом освобождаются другие радикалы, например



Таким образом, в две стадии (а и б) группа X заменяется группой Y, входящей в молекулу в виде радикала (частицы с неспаренным электроном).

Радикальное замещение обозначают буквами S_R (от латинского слова *substitutio* — замещение). Примером радикального замещения может служить галогенирование алифатических углеводородов.

2. Гетеролитический (ионный) механизм. В случаях гетеролитического механизма замещения при разрыве связи пара электронов остается у одного атома и он превращается в анион, а другой атом, потеряв электроны, превращается в катион. Гетеролитическим такой механизм разрыва связи называется потому, что в этом случае образуются частицы, различные по электронному строению. Далее к образовавшемуся катиону или аниону присоединяется ион противоположного знака из другой молекулы (рекомбинация молекул из различных ионов и послужила основанием называть этот механизм ионным механизмом). Замещение по ионному механизму может протекать как нуклеофильное и электрофильное замещение.

А. *Нуклеофильное замещение.* В случаях нуклеофильного замещения замещаемый атом (или группа атомов) оттягивает пару электронов и уходит с ними; к оставшемуся положительно заряженному карбокатиону присоединяется анион:



Нуклеофильным такой механизм называется потому, что замещение происходит обычно при действии отрицательно заряженной частицы Y, стремящейся к положительно заряженному ядру атома R^+ , т. е. при действии частицы, «любящей ядро» (дословный перевод слова «нуклеофил» — любящий ядро). Нуклеофильное замещение обозначается буквами S_N .

Примером нуклеофильного замещения может служить реакция замещения галогена на гидроксил:



Б. *Электрофильное замещение.* В случаях электрофильного замещения замещаемый атом (или группа атомов) уходит без пары электронов; эти электроны обуславливают отрицательный заряд остающейся частицы — карбоаниона, к которому присоединяется катион:



Электрофильным S_E такой механизм называется потому, что замещение происходит при действии положительно заряженной частицы Z^+ , стремящейся к имеющей избыток электронов частице R^- , т. е. при действии частицы, «любящей электрон» (дословный перевод *электрофил* — любящий электроны). Особенно часто приходится встречаться с электрофильным замещением атомов водорода в ароматическом ядре.

Каждый из двух основных механизмов замещения — радикальный и ионный характеризуются своими особенностями, учитывая которые, можно отнести данную реакцию к тому или другому типу.

Так, радикальные реакции ускоряются светом, высокой температурой и свободными радикалами, образующимися в результате какой-либо другой реакции (например, при разложении перекисей); они протекают в неполярных растворителях или в паровой фазе; часто они бывают цепными (см. с. 137).

Ионные реакции не ускоряются светом, нагреванием и свободными радикалами, но катализируются кислотами и основаниями. Обычно они протекают в растворах, причем полярность растворителя оказывает большое влияние на их скорости, и редко в паровой фазе; также они могут протекать на полярных поверхностях твердых катализаторов.

Другие типы реакций — присоединения и отщепления, как и реакции замещения, могут проходить и по радикальному, и по ионному механизму, но чаще по ионному.

Так, например, многие реакции присоединения к двойным связям непредельных углеводородов начинаются с присоединения к π -электронам двойной связи положительно заряженного иона и поэтому рассматриваются как электрофильное присоединение (с. 88).

В реакциях присоединения к двойной связи альдегидов и кетонов во многих случаях первой стадией является присоединение к положительно заряженному атому углерода $\text{>C}^{\delta+}=\text{O}^{\delta-}$ отрицательно заряженной частицы* и в связи с этим рассматриваются как нуклеофильное присоединение (с. 189).

Очень часто органические реакции протекают как многостадийные процессы, состоящие из ряда последовательно идущих превращений с образованием органических ионов и (или) свободных радикалов. Исследование отдельных стадий весьма сложно, и поэтому механизмы очень многих реакций остаются еще неясными или имеют различные толкования.

В дальнейшем в отдельных случаях будут приведены сведения о механизмах некоторых наиболее изученных реакций.

* В процессе нуклеофильного присоединения возможно также присоединение к карбокатиону молекулы или атомной группы с атомом, обладающим неподеленной парой электронов (см., например, присоединение гидросульфита к альдегидам, с. 191).

ПОНЯТИЕ О НЕКОТОРЫХ ФИЗИЧЕСКИХ МЕТОДАХ, ПРИМЕНЯЕМЫХ ДЛЯ УСТАНОВЛЕНИЯ СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Хотя химические методы изучения органических веществ играют в органической химии основную роль, физические методы приобрели исключительно важное значение, которое обусловлено быстротой выполнения, а также тем, что при исследовании обходятся малыми количествами веществ.

При изучении сложных веществ, крайне нестойких даже к мягким воздействиям, физические методы особенно необходимы, так как они в отличие от химических методов в большинстве своем не изменяют изучаемых веществ. В связи с этим бывают случаи, когда при выборе одной структурной формулы из нескольких возможных решающее значение имеют результаты физических исследований. Так, например, было при установлении строения одного из важнейших антибиотических веществ — пенициллина.

Физические методы позволяют изучить такие тонкие особенности строения органических веществ, которые вообще невозможно выяснить химическими методами: расстояние между центрами атомов в молекулах, взаимное расположение в пространстве отдельных частей молекулы, валентные углы, т. е. углы между направлениями сил химического сродства и т. д. Наконец, физические методы дают возможность выяснить природу химических связей.

Ниже дается краткая характеристика некоторых из важнейших физических методов*, применяемых для изучения строения органических соединений.

Определение теплоты сгорания. Определение теплоты сгорания органических веществ, производимое при помощи особых калориметрических установок в калориметрических бомбах, дает возможность вычислить энергию (теплоту) образования данных соединений, а отсюда и энергию отдельных химических связей. В этих расчетах принимается, что теплота образования данного соединения ($E_{обр}$) — это разность между теплотой сгорания С и Н до CO_2 и H_2O ($E_{эл}$) и теплотой сгорания самого соединения ($E_{соед}$)**:

$$E_{обр} = E_{эл} - E_{соед}$$

Энергию отдельных химических связей обычно находят, считая, что энергия образования молекулы вещества является суммой энергий всех химических связей, существующих в молекуле. Так, допускают, что энергия образования метана равна сумме энергий четырех связей С—Н.

Так как энергия образования метана, вычисленная из теплоты его сгорания, равна 1464 кДж/моль, то энергия одной связи С—Н равна $1464 : 4 = 366$ кДж/моль. Более точная средняя величина значения

* Определение электрических моментов диполей было рассмотрено ранее в разделе об электронных представлениях в органической химии.

** В эту разность вносят поправку на теплоту диссоциации молекул простых веществ на атомы, например $H_2 \rightarrow 2H$, а также теплоту сублимации алмаза.

энергии связи C—H 413,7 кДж/моль; средняя энергия связи C—C равна 340,2 кДж/моль.

Значение определения теплоты сгорания при изучении строения веществ весьма велико. Вычислив энергию образования вещества из экспериментальных данных определения теплоты сгорания и сравнив это число с величиной, найденной путем сложения энергии связей по формуле, предложенной для данного вещества, можно проверить, правильна ли формула. Существенное несовпадение экспериментальных данных с вычисленными говорит об особенностях строения, не учтенных предлагаемой формулой. Как будет показано, сопоставление величин энергии одинарной и кратных связей (двойных и тройных >C=C< ; $-\text{C}\equiv\text{C}-$) привело (наряду с другими фактами) к важным выводам о качественных особенностях двойных и тройных связей.

Определение молекулярного преломления, или молекулярной рефракции. Молекулярная рефракция — это произведение молекулярной массы M на удельную рефракцию R , т. е. молекулярная рефракция равна MR . Удельная рефракция R вычисляется на основании экспериментального определения показателя преломления n и плотности ρ :

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{\rho}.$$

Молекулярная рефракция является аддитивным (суммарным) свойством, она равна сумме атомных рефракций элементов, входящих в состав молекулы. При этом атомные рефракции некоторых элементов, например кислорода, имеют различные величины в зависимости от того, как связан данный атом: атом кислорода, входящий в состав гидроксильной группы $-\text{O}-\text{H}$ и в состав эфира $\text{R}-\text{O}-\text{R}$, будет иметь различную атомную рефракцию. Наличие в молекуле двойных и тройных связей увеличивает молекулярную рефракцию на определенную величину.

Показатель преломления — важная физическая константа — является показателем чистоты вещества. Определение молекулярной рефракции экспериментальным путем и сравнение ее с вычисленной по формуле, предлагаемой для данного вещества, является хорошей проверкой этой формулы. В ряде случаев по молекулярной рефракции можно различить изомеры, выбрать ту или другую формулу из нескольких возможных (при сопоставлении с данными других методов).

Методы, в которых используется взаимодействие вещества с электромагнитными волнами

В настоящее время для изучения строения органических веществ используется практически весь спектр электромагнитного излучения, от γ -излучения до радиоволн.

В табл. 4 приведены данные о действии различных участков спектра (от 1 км до 0,01 Å, т. е. длины волн пятнадцати порядков), используемом в разных группах методов, на энергетическое состояние различных структурных элементов атомов.

Области электромагнитных волн, действующих на различные структурные элементы атомов и применяемые в разных группах методов

Область	Структурные элементы	Группы методов
Радиоволны	Спины ядер и электронов	Магнитная радиоспектроскопия (ЯМР и ЭПР)
ИК-излучение	Вращение и колебание атомов	
Видимые излучения	Внешние валентные электроны	} Оптическая спектроскопия
УФ-излучение		
Рентгеновское излучение	Внутренние электроны ядра	Дифракционные методы
γ -Излучение		

Диапазон рентгеновых лучей используется в рентгеноструктурных исследованиях, которые вместе с электронографическими (и нейтронографическими) объединяются в группу *дифракционных методов*, поскольку в основе их лежит явление рассеивания и последующей интерференции.

Область ультрафиолетовых, видимого и инфракрасного излучения используется в методах *оптической спектроскопии*.

Радиоволны используются в методах *магнитной радиоспектроскопии*, характеризующейся изучением поглощения радиоволн веществом, помещенным в магнитное поле.

Дифракционные методы

Рентгенография. Исследование органических соединений при помощи рентгеновского излучения дает особенно много для изучения кристаллических веществ. Если рентгеновские лучи падают на кристаллические вещества, то рассеивание их происходит в соответствии с упорядоченным пространственным расположением рассеивающих частиц в кристаллах.

Происходит явление интерференции рентгеновского излучения, причем роль дифракционной решетки играют электроны атомной решетки кристалла. В результате интерференции в некоторых направлениях создается большая интенсивность излучения (где «гребни» волн совпадают), тогда как в других направлениях рассеянные волны гасят друг друга (где «гребни» волн совпадают с «впадинами»).

Если пучок рассеянных веществом лучей направить на фотопластинку, то на ней можно получить рентгенограммы, обычно представляющие собой концентрически расположенные темные и светлые кольца, иногда — дуги (рис. 18) и т. д. Взаимное расположение тем-

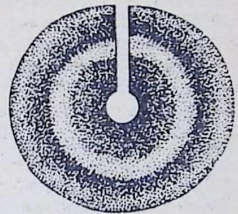


Рис. 18. Рентгенограмма фибрилл, изготовленных из белка кристаллического яичного альбумина

ных и светлых колец, а также интенсивности почернения фотопластины в разных местах рентгенограммы (в соответствии с интенсивностью рассеянных лучей) зависит от пространственного расположения атомов и молекул в кристалле. Расшифровывая рентгено-

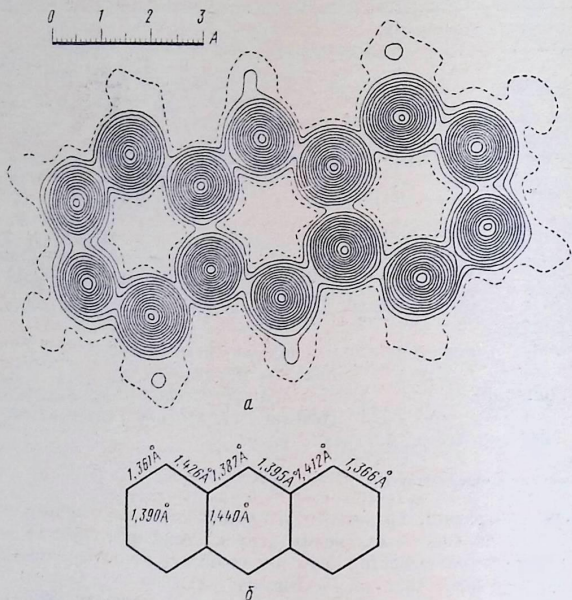


Рис. 19. Распределение электронной плотности в кристалле антрацена, найденное на основании анализа рентгенограмм (а), и схема строения антрацена с указанием межмолекулярных расстояний в Å (б)

грамму, можно получить ряд сведений о веществе на основании данных измерения расстояния между кольцами (пятнами) рентгенограммы: определить размер и форму так называемой элементарной ячейки кристалла, очень часто — найти число молекул в этой элементарной ячейке кристалла и выяснить общую конфигурацию молекулы, а также в ряде случаев — вычислить молекулярную массу вещества.

Элементарная ячейка кристалла — это пространство формы параллелепипеда (в большинстве случаев косоугольного), содержащее одну или несколько определенным образом ориентированных молекул вещества, причем весь кристалл представляет собой как бы сочетание прилегающих одна к другой элементарных ячеек.

Другая группа более трудоемких задач разрешается при расшифровке рентгенограмм по степени почернения фотопластинки, зависящей от интенсивности интерференции в разных направлениях рентгенового излучения. Весьма сложные вычисления*, производимые при этом, дают возможность выяснить распределение электронной плотности в молекуле. Отсюда можно вычислить межатомные расстояния с точностью до $0,001 \text{ \AA}$ и валентные углы с точностью до $0,5^\circ$ (рис. 19).

В молекулах органических соединений расстояния между центрами атомов углерода, связанных простой связью (C—C), в среднем равны $1,54 \text{ \AA}$, двойной связью (C=C) — $1,34 \text{ \AA}$, связанных тройной связью (C≡C) — $1,20 \text{ \AA}$.

Рентгенографический метод дает возможность исследовать и строение аморфных веществ. Получаемые при помощи рентгенографического метода данные о геометрии молекул (их размерах, общей форме, взаимном расположении атомных групп, межатомных расстояниях и т. д.) имеют огромное значение для теоретической медицины. Так, рациональные поиски лекарственных веществ не могут производиться без учета формы молекул, расстояний между действующими группами атомов. Сопоставление строения и формы молекул лекарственных веществ с их действием даст возможность сделать заключение о строении и форме «рецепторов» клетки, т. е. тех компонентов, на которые непосредственно действуют молекулы лекарственных веществ. Таким образом, представления о геометрии молекул совершенно необходимы для развития нового направления фармакологии — *молекулярной фармакологии*.

Рентгеноструктурный анализ дает точные представления о пространственном расположении частей в огромных и очень сложных молекулах белков и ферментов, нуклеиновых кислот и других важнейших для жизни человека соединений (рис. 20). В верхней части модели видна темная дискообразная частица; это гем, придающий соединению окраску. Буквой N обозначено положение N-концевой аминокислоты. Без таких представлений невозможно понять механизм действия ферментов**, механизм синтеза белков на нуклеиновых кислотах и другие важнейшие биологические (биохимические) функции.

* Математическая обработка данных рентгеноструктурных исследований требует обычно большого количества времени; в последние годы для этого прибегают к электронно-счетным машинам. Применение машинной техники в расшифровке рентгенограмм дает возможность закончить вычислительную работу в несколько месяцев, тогда как без применения машин требовалось несколько десятилетий. Однако и теперь рентгеноструктурные исследования относятся к числу наиболее трудоемких.

** Ферменты — органические катализаторы белковой природы.

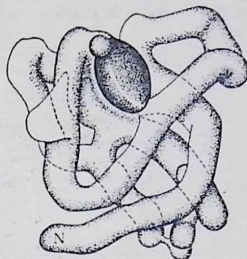


Рис. 20. Строение белка мышц — миоглобина — по данным рентгеноструктурного анализа. В верхней части модели видна темная дискообразная частица; это гем, придающий соединению окраску. Буквой N обозначено положение N-концевой аминокислоты

Электроннография. Электроннографический метод основан на дифракции электронов и служит для определения тонкого строения молекул — их геометрической формы, межатомных расстояний и т. д. Если рентгеновы лучи рассеиваются на электронах, то электронные лучи рассеиваются преимущественно на ядрах атома. Последнее дает возможность при исследовании кристаллических веществ определить положение атомов водорода, не обнаруживаемых рентгенографически. Многие важные данные, например, о линейной форме молекул $O=C=O$, о форме молекул бензола в виде правильных шестиугольников, лежащих в одной плоскости и т. д., были получены электроннографическим методом.

Оптическая спектроскопия

Оптическая спектроскопия дает возможность исследовать зависимость интенсивности поглощения света (или его рассеивания) от длины волны. Используются инфракрасный, видимый и ультрафиолетовый свет (длины волн от 10^{-10} до 10^{-6} см). Спектроскопия в каждой области спектра имеет свои особенности, но прежде всего необходимо остановиться на некоторых общих вопросах.

При пропускании через раствор органического вещества света — ультрафиолетового, видимого или инфракрасного — в области тех или иных узких диапазонов длин волн обычно происходит ослабление интенсивности света. В результате этого в случае пропускания обычного «белого» света через окрашенный раствор, а затем через спектроскоп получается спектр с одной или несколькими темными полосами, т. е. *спектр поглощения*, или абсорбции видимого света.

Аналогичные явления наблюдаются при пропускании через растворы ультрафиолетовых и инфракрасных лучей с той лишь разницей, что эти виды лучистой энергии требуют другой аппаратуры для получения спектров, и поскольку они не воспринимаются глазом, нужны дополнительные приспособления для обнаружения ультрафиолетового или инфракрасного спектра поглощения. Так, для получения ультрафиолетового спектра нужен кварцевый спектрограф, так как стекло поглощает ультрафиолетовый свет, а для того, чтобы увидеть спектр поглощения, нужно сфотографировать его на фотопленку (как известно, чувствительную к ультрафиолетовым лучам). Для получения разных диапазонов инфракрасного света применяются призмы из солей (KBr, NaCl, CaF₂, LiF).

Количественная сторона явления, т. е. интенсивности поглощения в разных частях спектра, выражается с помощью *абсорбционных кривых*, показывающих, как изменяется интенсивность поглощения в областях различных длин волн или обратных им величин — волновых чисел, пропорциональных частотам; волновое число равно $1/\lambda$ [см⁻¹]. Для построения абсорбционных кривых на оси абсцисс обычно откладывают длины волн (или волновые числа), а на оси ординат — величины, характеризующие поглощение. Такой величиной является, например, процентное отношение I/I_0 , где I_0 и I — интенсивность света данной длины волны до и после прохождения через раствор. Иногда на оси абсцисс откладывают значение оптической плотности D :

$$D = \lg \frac{I_0}{I}.$$

Возникновение определенных спектров абсорбции обусловлено тем, что атомы и молекулы в зависимости от их особенностей способны поглощать излучение определенных длин волн или определенных частот. Частоте ν соответствует квант определенной энергии $h\nu$, где h — постоянная Планка ($6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с).

Атомы и молекулы могут существовать только в определенных энергетических состояниях. Поглощаются только такие кванты, которые соответствуют разности энергий двух дозволённых состояний. Поглощая квант света с энергией $h\nu$, атомы или молекулы с одного энергетического уровня E_1 переходят на возбуждённый дозволённый уровень E_2 , т. е.

$$h\nu = E_2 - E_1.$$

Поглощение определенных квантов света в соответствии с особенностями данных атомов и молекул зависит от избирательной абсорбции света.

Таким образом, изучение избирательной абсорбции света дает возможность получить энергетическую характеристику атомов и молекул. Энергетическое состояние ϵ молекулы определяется: а) энергией, характеризующей электронное состояние, ϵ_a ; б) энергией, определяемой колебаниями атомов *, ϵ_k ; в) энергией, связанной с вращательным движением молекулы, ϵ_v .

Электронные, колебательные и вращательные состояния взаимодействуют друг с другом; однако с некоторым приближением полную энергию молекулы можно рассматривать как их сумму

$$\epsilon = \epsilon_a + \epsilon_k + \epsilon_v,$$

а электронное, колебательное и вращательное состояния можно рассматривать и изучать (с некоторым приближением) изолированно. Эта возможность обусловлена тем, что электронные процессы характеризуются значительно более высокими частотами,

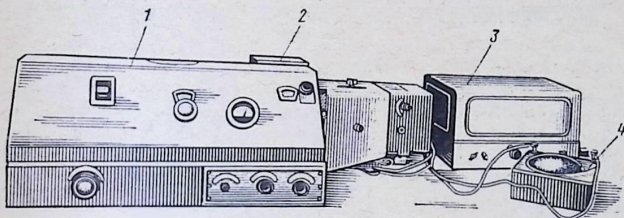


Рис. 21. Спектрофотометр СФ-4:

1 — корпус спектрофотометра; 2 — осветитель с источником ультрафиолетового излучения (водородная лампа) или видимого света (лампа накаливания); 3 — стабилизатор ЭПС-86; 4 — гальванометр напряжения

чем колебательные движения атомов, а последние обладают несколько большими частотами, чем вращательные.

Частоты, характеризующие изменения электронных состояний, имеют порядок $10\,000\text{ см}^{-1}$ и относятся к ультрафиолетовой и видимой частям спектра. Частоты, характеризующие изменения колебательных состояний атомов, имеют порядок 1000 см^{-1} (близкая инфракрасная, т. е. более коротковолновая инфракрасная область). Изменения вращательных состояний молекул характеризуются частотами $10\text{—}100\text{ см}^{-1}$ (далекая инфракрасная, т. е. более длинноволновая инфракрасная область).

Практически определить поглощение в областях различных длин волн можно различными методами. В основе одной группы методов, называемых *спектрографиче-*

* Колебания атомов являются следствием действия взаимно противоположных по направлению сил, «стягивающих» атомы и «отталкивающих» их; колебания происходят около некоторого среднего равновесного положения.

скими, лежит фотографирование спектра поглощения на фотопластинку при помощи спектрографа для видимого или ультрафиолетового света; затем производится определение степени почернения фотопластинки в различных местах спектра.

В другой группе методов, называемых *спектрофотометрическими*, при помощи фотометра определяют поглощение в разных частях спектра, пропуская через испытуемый раствор поочередно монохроматические лучи света с различными длинами волн, полученные при помощи светофильтров или других приспособлений. В настоящее время спектрофотометрические методы применяются гораздо шире, чем спектрографические.

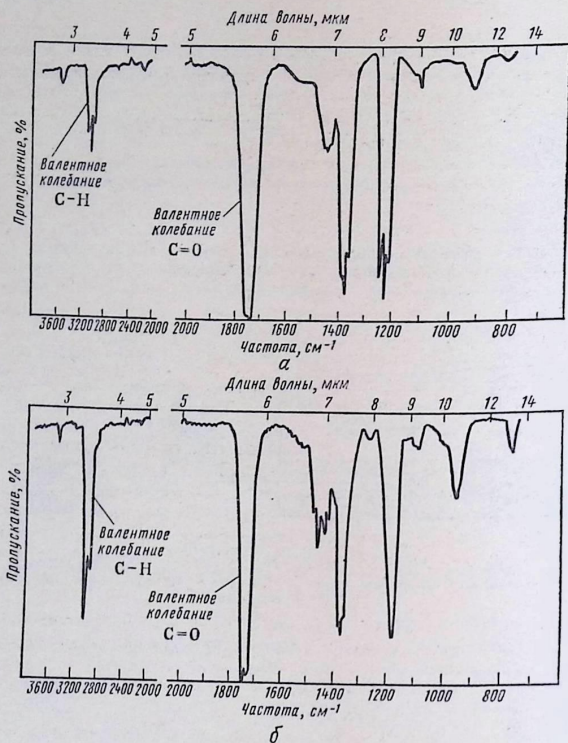


Рис. 22. ИК-спектр ацетона $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$ (а) и метилэтилкетона $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ (б). Оба спектра имеют много общего, в первую оче-

редь полосы карбонильной группы >C=O в области 1740 см^{-1} . (Объяснение см. на с. 58).

Определив при помощи фотоэлементов или другими способами поглощение в различных областях волн, вычерчивают кривую, характеризующую спектр поглощения, или абсорбции. Современные приборы «записывают» спектр автоматически. На рис. 21 изображен спектрофотометр СФ-4 для видимого и ультрафиолетового света.

Для определения поглощения в областях различных длин волн инфракрасного света пользуются установками, в которых измерение поглощения в различных областях монохроматического света производится при помощи термоэлементов или болометров (устройство последних основано на зависимости сопротивления проводника от его температуры).

Если рентгенография и электронография дают главным образом геометрическую — статическую — характеристику молекул, спектроскопия дает динамическую характеристику молекул (спектроскопия может в некоторых случаях, так же как и рентгенография, дать сведения о «геометрии» молекул).

Изучение ультрафиолетовых и видимых спектров дает возможность составить представление об электронных состояниях атомов в молекулах, поэтому эти спектры часто называют *электронными*.

Изучение инфракрасных спектров дает возможность получить характеристику состояния молекулы, в первую очередь касающуюся колебательных и вращательных движений ядер атомов и молекул. Инфракрасные спектры поэтому часто называют *молекулярными спектрами*.

Инфракрасные, или молекулярные, спектры имеют гораздо более сложную структуру, чем ультрафиолетовые, или видимые, что отчетливо видно из сравнения рис. 22 и 23. Их изучение дало особенно много для расшифровки тонкого строения молекул, поэтому рассмотрим ИК-спектры несколько подробнее.

Полная расшифровка спектров — отнесение всех его частот к определенным колебаниям, связанным с особенностями строения и состояния атомов и молекул, — задача исключительно трудная. Это было выполнено лишь в отношении сравнительно небольшого числа наиболее просто построенных молекул.

Поскольку расшифровка спектров сложно построенных молекул исключительно трудна, для изучения спектров обычно пользуются сравнительным методом. Он заключается в сопоставлении спектров соединений, близких по своему строению; при этом отмечают, как то или другое изменение строения отражается на спектрах. Таким образом удалось установить, что многие атомные группы —ОН, —NH₂, —NO₂, >CO и др., а также определенные связи, например С—С, С=C, С≡С и т. д., характеризуются определенными частотами, мало

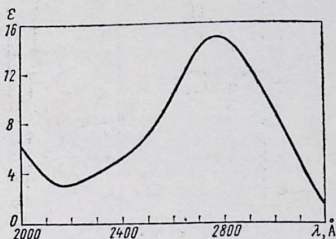


Рис. 23. Ультрафиолетовый спектр ацетона (в циклогексане). Ультрафиолетовый спектр гораздо беднее полосами, чем ИК-спектр (ср. рис. 22, а)

отличающимися в различных соединениях. Такие частоты получили название *характеристических* или *групповых частот* (табл. 5).

Таблица 5

Некоторые характеристические частоты поглощения веществ в ИК-спектрах

Соединения	Связь или группа атомов	Частота ν , см^{-1}	Интенсивность полос
Алканы	$\begin{array}{c} \diagdown \\ \text{—C—H} \\ \diagup \end{array}$	2850—2960	Сильная
Алкены	$\begin{array}{c} \diagdown \\ =\text{C—H} \\ \diagup \\ \end{array}$	3010—3106	Средняя
Алцины	$\equiv\text{C—H}$	3300	Сильная
Алкены	—C=C—	1620—1680	Переменная
Алкины	$\begin{array}{c} \quad \\ \text{—C}\equiv\text{C—} \end{array}$	2100—2260	»
Спирты, простые эфиры, кислоты, сложные эфиры	$\begin{array}{c} \diagdown \\ \text{—C—O} \\ \diagup \end{array}$	1000—1300	Сильная
Альдегиды	$\begin{array}{c} \diagdown \\ \text{>C=O} \\ \diagup \end{array}$	1720—1740	»
Кетоны	$\begin{array}{c} \diagdown \\ \text{>C=O} \\ \diagup \end{array}$	1705—1725	»
Кислоты и сложные эфиры	$\begin{array}{c} \diagdown \\ \text{>C=O} \\ \diagup \end{array}$	1700—1750	»
Амины первичные	—NH_2	3300—3500 (двойной пик)	Средняя
Амины вторичные	$\begin{array}{c} \diagdown \\ \text{>NH} \\ \diagup \end{array}$	3300—3500 (одинарный пик)	»

С другой стороны, колебания ряда связей — скелета органической молекулы (C—C, C—O, C—N) — очень сильно зависят от колебаний других частей молекулы и сильно изменяются при небольшом изменении структуры. Соответствующие области спектра обычно используют для идентификации вещества, поскольку каждое вещество имеет только для него характерный набор полос поглощения. Эти полосы находятся в области $1500\text{—}700\text{ см}^{-1}$, которую называют областью *скелетных колебаний* или областью «отпечатков пальцев» (поскольку она, подобно карточке в картотеке отпечатков пальцев, дает возможность найти «химический индивидуум»).

На рис. 22 представлены ИК-спектры ацетона и метилэтилкетона. Оба спектра имеют много общего, в первую очередь полосу валентных колебаний карбонильной группы $\begin{array}{c} \diagdown \\ \text{>C=O} \\ \diagup \end{array}$ в области 1740 см^{-1} . (Валентные колебания — колебания, происходящие по направлению валентности.) В то же время в области $1500\text{—}700\text{ см}^{-1}$ (область «отпечатков пальцев») эти спектры существенно отличаются.

Перечислим области наиболее частого применения ИК-спектроскопии.

1. Исследование строения — установление функциональных групп — по найденным характеристическим частотам.

2. Установление идентичности, например, исследуемого вещества с известным образцом, которые должны иметь тождественные спектры (как в области характеристических частот, так и в области скелетных колебаний).

3. Определение чистоты: наличие «посторонних» пиков свидетельствует о примесях.

4. Количественный анализ: интенсивность поглощения в определенных частях спектра пропорциональна концентрации вещества.

5. Изучение внутри- и межмолекулярных взаимодействий, например установление наличия водородных связей (см. с. 152).

Однако этими областями использование ИК-спектроскопии не ограничивается. В случае просто построенных молекул изучение молекулярных спектров дает возможность вычислить межатомные расстояния, валентные углы, энергию связи. Величины, полученные спектроскопическим методом, сопоставляются с величинами, полученными другими методами (например, рентгенографическим), и делают достоверными наши сведения о строении молекул.

Изучением спектров поглощения удалось открыть свободные радикалы, например CN_2 , CN и др., играющие важную роль как промежуточные продукты в ряде реакций. По спектрам излучения некоторых звезд и комет удалось установить присутствие на них таких же свободных радикалов. При помощи спектрографических методов можно определить межатомные расстояния в этих радикалах, что невозможно сделать, применяя такие методы, как рентгенографический и электронографический, поскольку в большинстве случаев радикалы не удается получить в свободном состоянии. Этими методами широко пользуются для идентификации некоторых витаминов, гормонов и других биологически активных веществ.

Магнитная радиоспектроскопия

Два вида магнитной радиоспектроскопии — ядерный магнитный резонанс (ЯМР) и электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) — основаны на одном принципе (см. ниже) и имеют то общее с обычной спектроскопией (в УФ, видимом и ИК-свете), что при применении этих методов происходит, в зависимости от особенностей строения вещества, поглощение электромагнитных волн определенных длин. Главное отличие магнитной спектроскопии от обычной заключается в том, что поглощение определенных длин волн при магнитной спектроскопии происходит лишь при наложении магнитного поля, в результате взаимодействия поля с магнитно некомпенсированными частицами — ядрами (ЯМР-спектроскопия) или электронами (ЭПР-спектроскопия). Второе менее принципиальное отличие — использование при магнитной спектроскопии более длинных электромагнитных волн — радиоволн.

Метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Этот метод стал одним из наиболее широко применяемых в органической химии методов.

Ядра с массовым числом, выражаемым четными числами: ^{12}C , ^{16}O , ^{32}S и т. д., не обладают магнитными свойствами и не дают «сигналов» ЯМР. Магнитными свойствами всегда обладают ядра с массовыми числами, выражаемыми нечетным числом: ^1H , радиоактивный углерод ^{13}C , ^{31}P и др. Наиболее широкое использование в органической

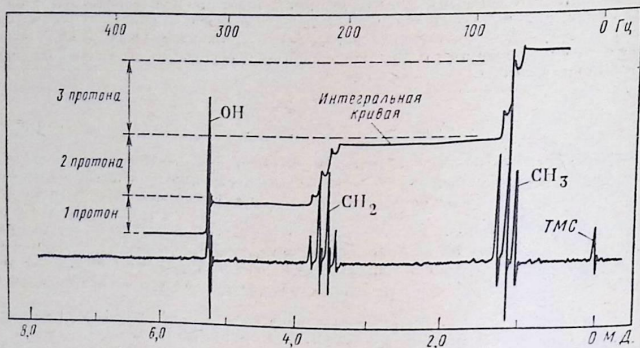


Рис. 24. ЯМР-спектр этилового спирта (ТМС — сигналы протонов тетраметилсилана)

химии получили ЯМР-спектры водорода (^1H). Этот наиболее часто применяемый вид ЯМР-спектроскопии получил название протонно-магнитного резонанса — ПМР.

Вместе с тем и другие виды ЯМР могут найти и находят применение, например ^{13}C -ЯМР-спектроскопия.

В ЯМР-спектрометрах постепенно увеличивают напряженность магнитного поля, в котором находится испытуемый образец вещества. При определенном значении напряженности магнитного поля будет поглощаться энергия одновременно направляемой через образец радиоволны (обычно неизменяемой частоты), т. е. появится сигнал ПМР.

Поглощение энергии данным ядром водорода (протоном) зависит от «магнитного окружения», т. е. соседства с другими протонами. Поэтому сигналы ПМР различных групп атомов водорода наблюдаются при разных величинах напряженности магнитного поля и могут обладать различной «тонкой структурой» пиков. Это отчетливо видно на рис. 24, на котором изображен ПМР-спектр этилового спирта. В соответствии с наличием в этиловом спирте $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—OH}$ трех типов протонов: в гидроксильной группе OH , в метиленовой группе CH_2 и в метильной группе CH_3 видны три группы пиков.

Различия напряженностей магнитного поля, при которых возникают сигналы ядер одного вида (например, ^1H), но находящихся в раз-

ном непосредственном окружении (например, в группе CH_3 , CH_2 или OH и т. д.), называются *химическим сдвигом*.

Естественно, что химические сдвиги нужно измерять относительно сигнала какого-то вещества, принятого за стандарт. В качестве такого вещества принят тетраметилсилан $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$, удобный тем, что он дает сильный и узкий сигнал ПМР в области, в которой дают сигналы лишь очень немногие виды протонов.

Величины химических сдвигов можно выражать в единицах напряженности магнитного поля, т. е. в гауссах, однако оказалось, что удобно выражать их в единицах частоты — герцах. Эта возможность определяется основным уравнением ЯМР, показывающим соотношение частоты радиоволны и напряженности магнитного поля, при которых происходит поглощение энергии

$$\nu = \gamma H / 2\pi,$$

где ν — частота; H — напряженность магнитного поля; γ — константа, характерная для каждого типа ядер.

На рис. 24 на верхней абсциссе отложены герцы. На нижней абсциссе отложены так называемые миллионные доли, в которых еще более удобно выражать химические сдвиги. Удобство это определяется следующим. Химические сдвиги прямо пропорциональны применяемому при ЯМР-спектроскопии радиочастотам, и поэтому величины химических сдвигов, выраженные в герцах и полученные на ЯМР-спектрометрах с рабочей частотой 40, 60 и 100 МГц (мегагерц), имеют разные значения. Во избежание этого делают химические сдвиги, выраженные в герцах, на примененную радиочастоту в мегагерцах (40, 60 или 100 МГц). Таким образом получаются относительные величины — миллионные доли (м. д.).

Так, например, если химический сдвиг протона метильной группы на спектрометре с рабочей частотой 60 МГц имел величину 78 Гц, то в относительных величинах он будет равен $78 \text{ Гц} / 60 \text{ МГц} = 78 / 60\,000\,000 = 1,3$ миллионных долей (м. д.).

Таким образом, при расшифровке ПМР-спектров уже наличие определенных групп пиков и их расположение (характеризующееся величинами химических сдвигов) свидетельствует о том, сколько и какие группы протонов имеются в исследуемом веществе. Так, для протонов группы CH_3 характерен химический сдвиг около 0,9—1,3 м. д. (рис. 24), для протонов метиленовой группы — 3,3 м. д. и т. д.

Чем больше экранирован протон данной группы, тем более сильное магнитное поле нужно для появления его сигнала. Максимальное магнитное поле необходимо для протонов тетраметилсилана $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$; протоны всех других органических соединений лежат в области более слабых полей. Это видно и на рис. 25: сигналы протонов CH_3 -группы лежат ближе к сигналу ТМС, чем сигналы протонов группы CH_2 , менее экранированные. Однако, поскольку отсчет величин химических сдвигов по наиболее широко принятой системе δ производят от сигнала ТМС, как от нуля, большие цифровые значения химических сдвигов соответствуют более слабым полям.

Протоны различных групп, в том числе функциональных, в зависимости от окружения дают сигналы в различных областях шкалы. Как видно из рис. 25, протон группы CH дает химический сдвиг от 1,75 до 6 м. д., группы CH_2 — от 1 до 4,2, группы CH_3 — от 0,6 до 3,7 м. д. и т. д. Таким образом, уже по величинам химических сдвигов можно судить о характере имеющихся в молекуле протонов.

Площадь, ограниченная пиками данной группы протонов (особенно точно это осуществляется в виде интегральных кривых, вычер-

чиваемых современными установками ПМР), пропорциональна числу протонов данной группы. Так, площадь трех групп пиков, принадлежащих протонам групп OH , CH_2 и CH_3 (см. рис. 24), находится в соотношении 1 : 2 : 3, т. е. соответствует числу протонов в каждой из названных групп.

Как видно из рис. 24, каждая группа пиков протонов этилового спирта состоит из более мелких пиков (обнаруживаемых при использовании достаточно чувствительных приборов). Такое расщепление

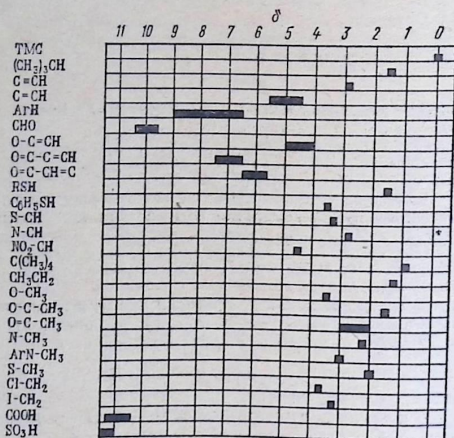


Рис. 25. Величины химических сдвигов для протонов, входящих в состав некоторых групп

(«спин-спиновое расщепление») зависит от влияния на данную группу протонов других соседних групп протонов.

Изучение расщепления пиков дает богатую дополнительную информацию о строении вещества.

Число узких сигналов (полос) или, иначе, степень мультиплетности основных сигналов ЯМР зависит от числа протонов в соседней группе. В неосложненных случаях число полос данной группы протонов равно $n+1$, где n — число протонов в соседней группе. Так, в приведенном на рис. 25 спектре этилового спирта сигнал группы CH_2 расщепляется на 4 пика — образует квадруплет, поскольку соседняя группа CH_3 содержит три протона (мультиплетность = $n+1=3+1=4$). Сигнал группы CH_3 расщепляется на три пика (триплет), так как она связана с группой CH_2 ($n+1=2+1=3$). Влияние соседних групп протонов на расщепление сильно ослабевает с увеличением расстояния и через 3—4 связи обычно уже не проявляется. Протоны одной группы (с одинаковым химическим сдвигом) не вступают в спин-

спиновое взаимодействие, поэтому, например, ТМС дает только одну резонансную линию.

Расстояния между линиями мультиплета, выраженные в герцах, называются константами спин-спинового взаимодействия и обозначаются буквой J . Значения J обычно очень невелики (всего несколько герц), но доставляют очень важную информацию о химическом строении и пространственных особенностях молекулы. Так, например,

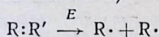
величина J для протонов $\begin{array}{c} \diagup \text{C} - \text{C} \diagdown \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ равна 2—9 Гц, для $\begin{array}{c} \text{X} \quad \text{Y} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$
 6—14 Гц, а для $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{Y} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{X} \quad \text{H} \end{array}$ 11—18 Гц.

В дальнейшем будут рассмотрены некоторые ПМР-спектры.

Детальное изучение спектров ЯМР может дать представление не только о строении и пространственном расположении атомных групп, но также об изменениях взаимного пространственного расположения атомных групп во времени, т. е. о превращениях конформеров (с. 76).

Метод электронного парамагнитного резонанса * (ЭПР) используется для изучения свободных радикалов.

Свободными радикалами называются группы атомов, возникающие вследствие такого разрыва ковалентной связи, при котором каждая часть молекулы остается с одним неспаренным магнитнонекомпенсированным электроном (такой электрон обозначается точкой, стоящей около химического символа):



Обычно свободные радикалы очень нестойки (существуют малые доли секунды); они или соединяются друг с другом, или расщепляют молекулы, присоединяясь к одному из «оторванных» от этой молекулы радикалов; однако известны и довольно стойкие свободные радикалы, относящиеся к ароматическому ряду. Наличие магнитнонекомпенсированного электрона является главной характеристикой свободного радикала.

В ЭПР-спектрометре образец вещества, содержащего свободные радикалы, помещают в магнитное поле, интенсивность которого постепенно увеличивают; по достижении определенной напряженности магнитного поля происходит поглощение энергии радиоволны **, одновременно направляемой на вещество, — возникает сигнал ЭПР.

ЭПР-спектроскопия используется не только для обнаружения свободных радикалов и количественного их определения (поскольку интенсивность пиков ЭПР пропорциональна содержанию свободных радикалов); кроме того, изучение «тонкой» структуры пиков может дать представление о строении радикалов.

* Явление ЭПР открыто Е. К. Завойским в 1944 г.

** В ЯМР-спектрометрах используются радиоволны обычного короткого, среднего и длинного диапазона, в ЭПР-спектрометрах пользуются диапазоном сверхвысоких частот, т. е. сантиметровыми и миллиметровыми волнами.

Многие реакции в органической и биологической химии, в частности процессы окисления, протекают с промежуточным образованием свободных радикалов, а поэтому метод ЭПР имеет весьма большое значение для теоретической медицины.

Масс-спектрометрия

Масс-спектрометрия дает возможность осуществить количественный анализ разнообразных смесей, содержащих частицы разной массы, например содержащих изотопы. Исследования осуществляются при помощи приборов, носящих название *масс-спектрометров*. На рис. 26 представлена схема масс-спектрометра.

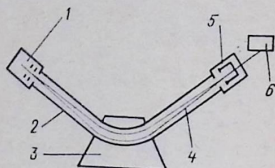


Рис. 26. Схема масс-спектрометра:

1 — ионизационная камера; 2 — изогнутая трубка с высоким вакуумом; 3 — потоки ионов, изгибающиеся под влиянием поля электромагнита; 4; 5 — коллектор ионов, в который попадают при изменении магнитного поля частицы определенной массы; 6 — чувствительный гальванометр, дающий возможность по силе тока определить количество ионов разной массы

В трубку прибора (с высоким вакуумом) через канал вводится вещество, частицы которого под влиянием электронов, поступающих из источника, ионизируются и получают нужное ускорение при действии ускорительных пластин с отрицательным потенциалом. Магнит с изменяемой напряженностью магнитного поля изгибает поток ионов, идущих по трубке, причем в зависимости от соотношения массы частицы и напряженности магнитного поля через щель в коллектор ионов попадает лишь порция однородных по массе ионов. В зависимости от числа ионов данной массы чувствительный гальванометр показывает

больший или меньший ток, благодаря чему масс-спектрометр дает возможность не только открыть ионы разной массы, но и определить их количество. На масс-спектре это выражается пиками разной высоты, соответствующими ионам разной массы.

Свободные радикалы имеют иную массу, чем целые молекулы, и поэтому масс-спектрометр дает возможность обнаружить и определить количество свободных радикалов.

Масс-спектрометрия стала широко использоваться для определения строения вещества (Биман).

При бомбардировке электронами средних энергий происходит не только ионизация вещества, но и распад молекул на большее или меньшее число фрагментов, представляющих собой положительные ионы, в том числе ионы той же массы, что и исходные молекулы («молекулярные ионы»), отрицательные ионы, ионизированные радикалы (ионорадикалы), радикалы и нейтральные молекулы.

На применяемых масс-спектрометрах можно анализировать по массе только положительно заряженные частицы, что, однако, дает уже весьма значительную информацию о химическом строении.

Распад молекул на определенные фрагменты зависит от степени прочности тех или иных связей, т. е. от строения вещества. Поэтому, определив по масс-спектру, какие именно фрагменты и в каких количествах образовались из молекул изучаемого вещества, можно сделать выводы о его строении. На рис. 27 приведены масс-спектры двух изомерных веществ общей формулы C_3H_6O : пропионового альдегида и

ацетона. Как видно из рисунка, эти изомеры фрагментируются по-разному и дают весьма различные масс-спектры.

Так, в масс-спектре пропионового альдегида рядом с пиком молекулярного иона названного вещества массы 58 (молекулярная масса пропионового альдегида равна 58) расположен высокий пик иона массы 57, принадлежащий катиону пропионила $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}^+$, прак-

тически отсутствующий в спектре ацетона, и т. д.

Так как при определении массы молекулярного иона фактически определяют молекулярную массу вещества, масс-спектрометрия яв-

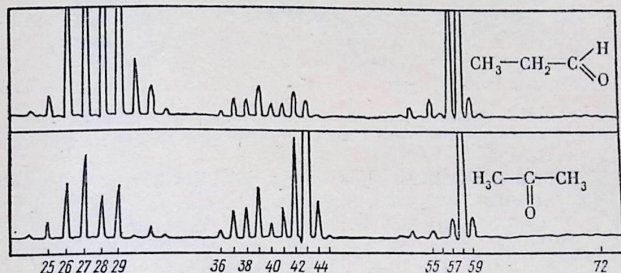


Рис. 27. Масс-спектры изомеров: пропионового альдегида и ацетона. Цифры в нижней части рисунка обозначают массы фрагментов, образовавшихся при расщеплении молекул

ляется одновременно методом определения строения и методом определения молекулярной массы (последняя превышает массу молекулярного иона на массу одного электрона, т. е. весьма малую величину).

Особенно большие результаты дает масс-спектрометрия в сочетании с другими физическими методами: ИК- и УФ-спектрофотометрией, ЯМР-спектрометрией и т. д.

Большим преимуществом метода является возможность использования очень малых количеств вещества: обычно десятых долей миллиграмма, а иногда 20—50 мкг.

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МОДЕЛИ

Физическими методами, в частности электронографическими и рентгенографическими, удалось получить прямые доказательства, что атомы в молекулах расположены в большинстве случаев не в одной плоскости, а в трехмерном пространстве. Было установлено, что в соответствии с высказанными еще в XIX в. предположениями силы химического сродства атома углерода, связанного с четырьмя другими атомами, обычно направлены под углами, равными $109^{\circ}28'$. Если представить себе тетраэдр (четыреграннык) и в центре его — атом угле-

рода, то 4 единицы валентности его направлены к четырем углам тетраэдра; углы между направлениями валентностей равны $109^{\circ}28'$. Такая тетраэдрическая модель углеродного атома изображена на рис. 28, а.

Чтобы яснее представить расположение в пространстве атомов в молекуле, в органической химии часто пользуются моделями моле-

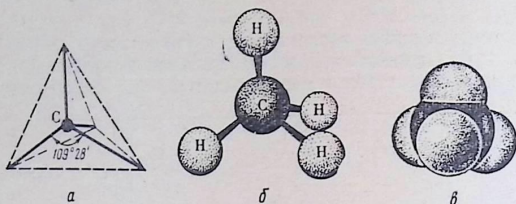


Рис. 28. Тетраэдрическая модель углеродного атома (а) и модели метана Кекуле (б) и Стюарта (в)

кул, впервые предложенными Кекуле еще в XIX в. Очень часто атомы изображают в виде шариков, например атомы углерода — в виде черных шариков, атомы водорода — в виде белых шариков и т. д. Стержни, удерживающие шарики, изображают силы валентности, соединяющие атомы. На рис. 28, б изображена модель молекулы

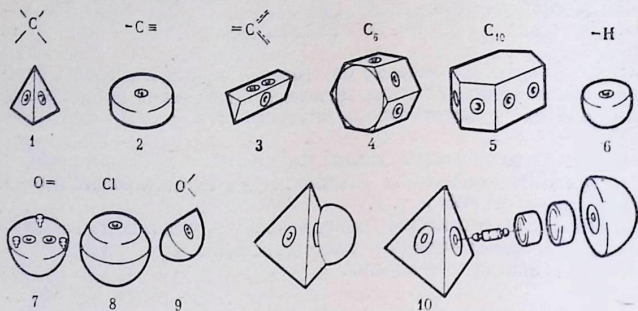


Рис. 29. Новые модели атомов Куртолда:

1 — углерод в насыщенных соединениях; 2 — углерод в ацетилене $\equiv\text{C}$; 3 — углерод в ароматических соединениях; 4 — углеродное ядро бензола; 5 — ядро нафталина; 6 — водород; 7 — кислород карбонила $\text{O}=\text{C}$; 8 — хлор; 9 — кислород эфирной связи $-\text{O}-$; 10 — сборка модели

метана по Кекуле. На рис. 28, в представлена более современная модель молекулы метана, предложенная Стюартом (1934), отражающая валентные углы и межатомные расстояния.

Позднее Бриглеб (1950), учтя новые, более точные электронографические и рентгенографические данные, усовершенствовал модели

Стюарта. В моделях Бриглеба уточнены формы углеродных атомов, связанных одинарной, двойной, тройной и ароматической связью (см. модели этана, этилена и ацетилен, рис. 33), и модели бензола (рис. 35).

В дальнейшем стали пользоваться еще более совершенными моделями Куртолда (рис. 29). Помимо точного отражения реальных размеров и форм атомов эти модели гибки и позволяют показать небольшие изменения величины валентных углов. Это достигается тем, что в отличие от моделей Стюарта — Бриглеба обращенные одна к другой поверхности моделей атомов отделены некоторым пространством, а соединяющие модели металлические стерженьки окружены резиновыми прокладками (рис. 29, 10). Для удобства построения моделей сложных молекул некоторые ядра, состоящие из нескольких атомов углерода (ядра бензола, нафталина), изготавливаются в виде одной модели (рис. 29, 4, 5).

КЛАССИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Огромное число органических соединений удается изучить благодаря очень стройным системам классификации.

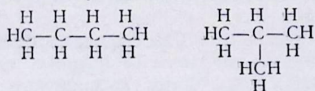
Основу каждой органической молекулы составляет углеродная цепь (называемая также углеродным скелетом молекулы) или кольцо (цикл, ядро), состоящее только из углеродных атомов или же углеродных и каких-либо других атомов.

Во многих соединениях с углеродным скелетом или с кольцом молекулы связаны атомные группы, называемые функциональными группами, определяющими химическое поведение, т. е. химические свойства вещества. К функциональным группам или функциям относятся гидроксилы —ОН, карбоксилы —СООН, аминогруппы —NH₂ и ряд других.

В соответствии с этим существуют две основные системы классификации органических соединений.

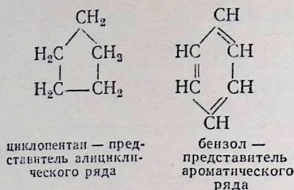
Согласно первой из них важнейшим классификационным принципом является наличие углеродной цепи или того или другого цикла, лежащего в основе молекулы. По этому принципу все органические соединения обычно делят на три больших раздела:

I. *Ациклические соединения (алифатические соединения, или соединения жирного ряда)*. К этой группе относятся вещества, имеющие незамкнутые цепи атомов углерода, например

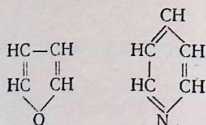


II. *Карбоциклические соединения* — это соединения, содержащие замкнутые в кольцо цепи атомов углерода. К ним относятся так называемые алициклические и ароматические соединения. Алициклические соединения — это соединения, содержащие кольца из углеродных атомов, но по свойствам близкие алифатическим соединениям.

К ароматическим соединениям относятся главным образом производные бензола:



III. Гетероциклические соединения — это соединения, которые содержат кольца и состоят не только из атомов углерода, но и из атомов других элементов, например



В пределах каждого из этих трех разделов существуют группы соединений. Например, к ациклическим соединениям относятся углеводороды, галогенопроизводные, спирты, альдегиды и т. д.

Согласно другой классификационной системе наибольшее значение придается наличию в молекуле той или другой функциональной группы, поскольку, как уже упоминалось, именно эти группы определяют химические свойства соединения. По этой системе вслед за рассмотрением углеводородов (не имеющих функциональных групп) идут группы соединений, обладающие галогенной, гидроксильной и другими функциями (табл. 6), причем в одном и том же классе оказываются соединения, содержащие различную основу молекулы, т. е., например, алифатические и ароматические амины рассматриваются вместе.

Необходимо подчеркнуть, что углеродный скелет или кольцо всегда оказывают на функциональную группу определенное влияние, иногда довольно сильное. Поэтому, рассматривая соединения по второй системе, приходится учитывать эти влияния, указывать действие «основы» молекулы, например ароматического ядра, на свойства гидроксила, аминогруппы и т. д.

Каждая из двух указанных классификационных схем имеет свои преимущества и недостатки. Одним из главных преимуществ второй схемы является возможность более компактного изложения, тогда как при использовании первой схемы на каждой группе соединений (например, спиртах, аминах и т. д.) приходится останавливаться по меньшей мере дважды — в жирном и ароматическом ряду.

В связи с этим в большинстве кратких курсов органической химии в настоящее время придерживаются второй схемы. Изложение в по-

рядке этой классификационной схемы по функциональным группам принято и в настоящем издании нашего курса.

Таблица 6

Функциональные группы и классы органических соединений

Функциональная группа	Класс соединений	Общая формула
Галогены F, Cl, Br, I Гидроксильная OH	Галогенопроизводные Спирты Фенолы	R—Cl (или F, Br, I) R—OH Ar—OH
Карбонильная $\begin{array}{c} \text{—C—} \\ \\ \text{O} \end{array}$	Альдегиды	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{R—C} \\ \\ \text{O} \end{array}$
	Кетоны	$\begin{array}{c} \text{R—C—R}^a \\ \\ \text{O} \end{array}$
Карбоксильная $\begin{array}{c} \text{—C—OH} \\ \\ \text{O} \end{array}$	Карбоновые кислоты	$\begin{array}{c} \text{R—C—OH} \\ \\ \text{O} \end{array}$
Нитрогруппа —NO ₂ Аминогруппа —NH ₂	Нитросоединения Амины	R—NO ₂ R—NH ₂
Диазогруппа —N ₂ X Тиольная группа —SH Сульфогруппа —SO ₃ H	Соли диазония Тиолы (меркаптаны) Сульфокислоты	$[\text{Ar—}\overset{+}{\text{N}}\equiv\text{N}]\bar{\text{X}}$ R—SH R—SO ₃ H

Примечание. R—остаток углеводорода жирного или карбоциклического ряда; Ar—остаток ароматического углеводорода, связанный с функциональной группой непосредственно углеродным атомом ядра; X—анион кислоты или гидроксил.

УГЛЕВОДОРОДЫ

Углеводороды, как показывает само название,— вещества, состоящие из углерода и водорода. Их состав обозначают общей формулой C_nH_m. Класс углеводородов всегда изучается в начале курса органической химии. Это объясняется не только тем, что углеводороды имеют очень простой состав — состоят только из двух элементов; главная причина заключается в том, что углеводороды являются как бы родоначальниками всех других классов органических соединений. Замена в молекулах углеводородов атомы водорода на различные атомы или группы атомов, можно получить другие классы органических соединений: галогенопроизводные, спирты и т. д.

Углеводороды могут отличаться как углеродным скелетом (наличие цепи или тех или иных циклов), так и характером углерод-углеродных связей (наличие одинарных, двойных, тройных и ароматических связей). Ниже будут рассмотрены группы углеводородов в зависимости от тех или других особенностей. Наиболее крупными будут группы алифатических, алициклических и ароматических углеводородов.

Глава III

АЛИФАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Алифатические углеводороды — это углеводороды, имеющие в своей основе незамкнутые цепи углеродных атомов.

При первоначальном знакомстве со свойствами различных алифатических углеводородов было обращено внимание на то, что некоторые из них — вещества довольно малоактивные, в частности не способные присоединять атомы галогенов (например, брома, хлора). В то же время ряд других углеводородов оказался довольно активным в химическом отношении, в частности они легко присоединяют атомы галогенов. В связи с этим весьма многочисленную группу углеводородов стали делить на две подгруппы:

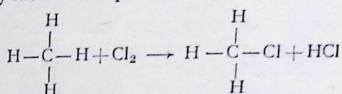
насыщенные, или предельные, углеводороды, наиболее богатые водородом и не способные присоединять атомы водорода и галогенов;
ненасыщенные, или непредельные, углеводороды, способные к реакциям присоединения.

ПРЕДЕЛЬНЫЕ, ИЛИ НАСЫЩЕННЫЕ, УГЛЕВОДОРОДЫ (ПАРАФИНЫ*, ИЛИ АЛКАНЫ)

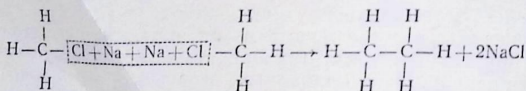
Простейший представитель подгруппы предельных углеводородов метан CH_4 . Метан называют также болотным газом, так как он выделяется со дна болот в результате разложения остатков растений, или рудничным газом, так как встречается в рудниках.

Из метана можно получить все другие предельные углеводороды, и в связи с этим все предельные углеводороды часто называются *углеводородами ряда метана*.

Для получения из метана других углеводородов вначале на метан действуют хлором. При этом атом водорода в метане заменяется атомом хлора и получается хлористый метил:



Если теперь подействовать на полученный хлористый метил металлическим натрием, то натрий отнимет хлор и образующиеся группы CH_3 , так называемые метильные радикалы, будут соединяться попарно одна с другой за счет освободившихся валентностей:



* Химической стойкостью предельных углеводородов к ряду сильных реагентов, таких, как крепкие кислоты и щелочи, объясняется их название «парафины» (от лат. *parum affinis* — мало средства).

При этом получится предельный углеводород с двумя атомами углерода — *этан* C_2H_6 .

Если, действуя на этан хлором, получим хлористый этил C_2H_5Cl , а затем, смешав его с хлористым метилом, отнимем хлор натрием, то получим следующий представитель предельных углеводородов, содержащий три атома углерода, — *пропан* C_3H_8 .

Как видно из приведенных примеров, обе реакции сводятся в конечном итоге к замене в исходном углеводороде атома водорода метильной группой. Подобным образом в две стадии можно получить и последующие представители предельных углеводородов: бутан C_4H_{10} , пентан C_5H_{12} и т. д. (табл. 7).

Эти углеводороды представляют собой так называемый *гомологический ряд*. В таком ряду каждое последующее соединение можно получить из предыдущего путем одних и тех же химических реакций. Все соединения гомологического ряда, кроме того, близки по своим свойствам. Формула каждого соединения отличается от формулы предыдущего на одну и ту же группу атомов CH_2 , которая называется *гомологической разностью*. Соединения, являющиеся членами гомологического ряда, называются *гомологами*.

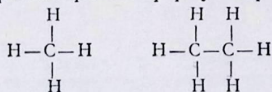
Номенклатура и изомерия

Желая показать сходство всех предельных углеводородов с их родоначальником метаном, всем этим углеводородам дали названия, имеющие окончание *-ан*. Что касается начальной части наименований, то они возникли различным путем. Наименования первых трех гомологов метана — этана C_2H_6 , пропана C_3H_8 и бутана C_4H_{10} — возникли более или менее случайно *. Начиная с C_5H_{10} названия углеводородов производятся от греческих (или в некоторых случаях латинских) названий чисел, соответствующих числу атомов углерода в данном соединении. Так, углеводород с 5 атомами углерода называется *пентан* (от греч. «пента» — пять); углеводород с 6 атомами углерода называется *гексан* (от греч. «гекса» — шесть); углеводород с 7 атомами углерода называется *гептан* (от греч. «гепта» — семь) и т. д.

При отнятии от углеводородов одного атома водорода получают остатки предельных углеводородов, называемые *одновалентными радикалами* или иногда просто *радикалами*. Радикалы называют по тем углеводородам, из которых они образованы, но окончание названий углеводородов *-ан* меняется в этом случае на *-ил* (табл. 7).

Радикалы часто обозначают буквой R. Радикалы, являющиеся остатками предельных углеводородов (алканов), часто называют алкилами и обозначают Alk.

Изомерия. При рассмотрении формул строения метана и этило-



* Так корень слова «этан» произошел от латинского слова «эфир». Группы говорят «три-» имеет не-льные группы, «три-» групп говорят «три-» что остаток этана C_2H_5 входит в состав эфира.

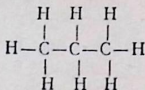
Названия углеводородов и соответствующих им радикалов

Углеводород	Формула	Радикал	Формула
Метан	CH_4	Метил	CH_3
Этан	C_2H_6	Этил	C_2H_5
Пропан	C_3H_8	Пропил	C_3H_7
Бутан	C_4H_{10}	Бутил	C_4H_9
Пентан	C_5H_{12}	Пентил (Амил *)	C_5H_{11}
Гексан	C_6H_{14}	Гексил	C_6H_{13}
Гептан	C_7H_{16}	Гептил	C_7H_{15}

* В течение многих лет радикал C_5H_{11} называли «амиллом», однако в дальнейшем было решено не делать для него исключения и называть исходя из названия исходного углеводорода пентилом.

видно, что в ином порядке их атомы соединить нельзя; следовательно, метан и этан не будут иметь изомеров.

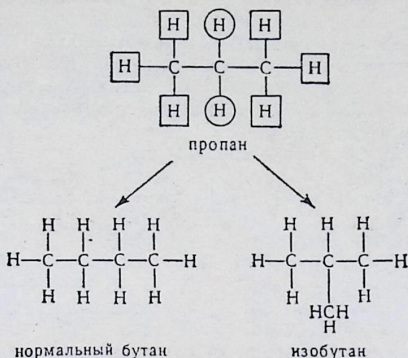
То же относится и к пропану. Для получения формулы пропана, как упоминалось, нужно заменить в формуле этана один атом водорода на метильную группу *. Все атомы водорода в молекуле этана совершенно одинаковы. Следовательно, какой бы атом водорода в формуле этана ни заменить метильной группой, все равно получится та же формула пропана:



Иначе обстоит дело с бутаном. Для получения его формулы нужно исходить из формулы пропана, заменив в ней какой-либо атом водорода метильной группой. Но не все атомы водорода в молекуле пропана занимают одинаковое положение. Все 6 атомов водорода у крайних атомов углерода занимают одинаковое положение (обведены в формуле прямоугольниками). Совсем в ином положении находятся два атома водорода, связанные со средним атомом углерода (эти атомы обведены кружками). Поэтому в зависимости от того, к какой из этих

* Необходимо еще раз подчеркнуть, что о замене водорода на метильную группу говорится лишь как о логическом приеме, применяемом при выводе возможных изомеров. Фактически замена водорода на метил осуществляется как двухстадийная реакция, требующая на каждой стадии тщательной очистки от побочных продуктов реакции.

двух групп принадлежит атом водорода, замещенный на метильную группу, получаются разные соединения — изомеры:



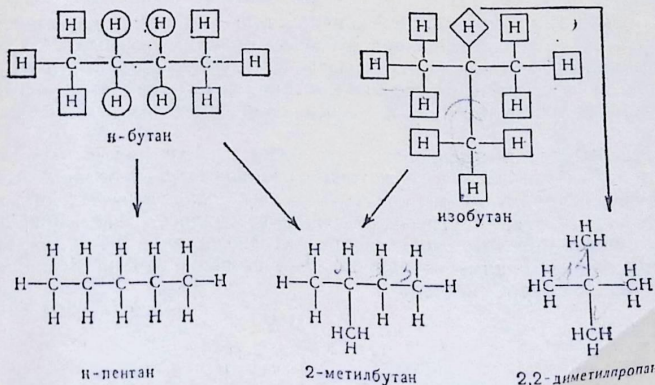
Из приведенной схемы видно, что углеводород C_4H_{10} может иметь лишь два изомера: один с прямой цепью, а другой с разветвленной.

Соединения с прямой (неразветвленной) цепью называются *нормальными*, что иногда сокращенно обозначают русской буквой *н*.

Соединения с разветвленной цепью называются *изо-соединениями*.

Таким образом, бутан имеет два изомера; нормальный бутан (*н*-бутан) и изобутан.

Выведем теперь подобным же образом, исходя из нормального бутана и изобутана, изомеры пентана:



В формуле строения нормального бутана квадратными рамками обведены атомы водорода, занимающие одинаковое положение, так как они связаны с крайними атомами углерода. При заме-

щении любого из этих шести атомов водорода метильной группой получится один и тот же изомер — нормальный пентан.

Кружками в формуле нормального бутана обведены атомы водорода, связанные с двумя средними атомами углерода. Эти четыре атома водорода по положению одинаковы между собой, но отличаются от первых упомянутых шести атомов водорода. При замещении любого из этих четырех атомов водорода на метильную группу получится второй изомер. Таким образом, исходя из *n*-бутана можно вывести только два изомера пентана.

Рассмотрим теперь, какие изомеры пентана можно получить, если исходить из *изобутана*. В формуле изобутана девять атомов водорода, обведенные квадратными рамками, занимают совершенно одинаковое положение: это атомы водорода трех метильных групп, связанных с центральным атомом углерода.

Нетрудно убедиться в том, что какой бы из этих девяти атомов водорода ни заместить метильной группой, во всех случаях получится один и тот же изомер — это будет уже известный нам второй изомер, который был получен исходя из *n*-бутана.

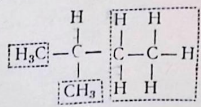
Особое положение, отличное от остальных атомов водорода, занимает водородный атом, связанный со средним атомом углерода (обведен ромбом). При замещении его на метильную группу можно получить третий изомер пентана, отличающийся от первых двух.

В конечном итоге исходя из бутана (нормального и изобутана) можно получить три изомера пентана.

С увеличением числа атомов углерода в молекуле углеводорода число изомеров резко возрастает. Как видели, бутан имеет два изомера; пентан — три изомера; гексан — уже пять изомеров. У гептана C_7H_{16} 9 изомеров, а углеводород $C_{20}H_{42}$ (эйкозан) имеет 366 319 изомеров.

Совершенно ясно, что при наличии столь большого числа изомеров давать всем им наименования стало делом очень трудным. Как уже упоминалось, соединения, обладающие неразветвленной цепью, называются нормальными; трудности возникли в названиях для многочисленных изо соединений, т. е. соединений, имеющих разветвленную цепь.

Еще в середине прошлого века отдельные химики пытались создать такую номенклатуру, которая говорила бы о строении называемых веществ; такую номенклатуру называют *рациональной*. При этом, например, названия углеводородов производились от названий первого представителя данной группы углеводородов. Так, для ряда метана основной наименования служило название метана. Например, один из изомеров пентана



Думин

можно назвать диметилэтилметан, т. е. это вещество можно представить как производное метана, у которого два атома водорода заме-

щены метильными группами CH_3 , а один атом водорода — этильной группой C_2H_5 .

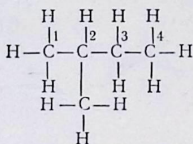
Различные химики, однако, предлагали свои «рациональные» принципы, и это неизбежно приводило к различным наименованиям одного и того же вещества, что было крайне неудобно.

Международная номенклатура. Желая создать наиболее рациональную номенклатуру органических соединений, которая была бы принята во всех странах мира, крупнейшие химики — представители химических обществ разных стран — собрались в 1892 г. в Женеве (Швейцария). На этом совещании была выработана систематическая научная номенклатура, которую теперь обычно называют *женевской* или *международной номенклатурой*.

Для того чтобы назвать какое-либо соединение по женевской номенклатуре, руководствуются следующими правилами.

1. Рассматривая структурную формулу соединения, выбирают наиболее длинную цепь атомов углерода и нумеруют атомы, начиная с того конца, к которому ближе стоит заместитель (боковое ответвление).

Желая назвать по женевской номенклатуре второй изомер пентана, выберем четырехуглеродную цепь (как самую длинную) и пронумеруем атомы углерода, начиная слева (так как заместитель — метильная группа — стоит ближе к левому концу формулы):



2. Соединение рассматривается согласно принципам женевской номенклатуры как производное нормального углеводорода, имеющего такую же соответствующую перенумерованную цепь, т. е. во взятом примере изомер пентана нужно рассматривать как производное бутана.

3. Место заместителя (ответвления цепи) обозначают цифрой, соответствующей номеру атома углерода, у которого стоит заместитель (в нашем примере 2), затем называют заместитель (в нашем случае метил) и, наконец, углеводород, от которого производят все соединение по наиболее длинной перенумерованной цепи (в нашем случае бутан). Таким образом, этот изомер пентана по женевской номенклатуре нужно назвать 2-метилбутан.

В тех случаях когда в цепи имеется несколько ответвлений, положение каждого указывается отдельно соответствующими цифрами и каждый заместитель называется особо. Если соединение имеет несколько одинаковых заместителей, например две метильные группы, то после двух цифр, обозначающих их места, говорят «диметил» (от греч. «ди» — два); при наличии трех метильных групп говорят «триметил» и т. д.

Третий изомер пентана, изображенный на с. 73, называется 2,2-диметилпропан.

После создания женеvской номенклатуры неоднократно пытались ее усовершенствовать — дополнить, исправить. Так, в г. Льеже (Бельгия) рассматривались «Льежские правила», которые, однако, не были приняты многими химиками.

В 1957 г., а затем в 1965 г. съездом Международного союза теоретической и прикладной химии International Union of Pure and Applied Chemistry, сокращенно IUPAC или ИЮПАК, были утверждены правила номенклатуры органических соединений. Эти правила в основном соответствуют женеvской номенклатуре, но вносят в нее некоторые

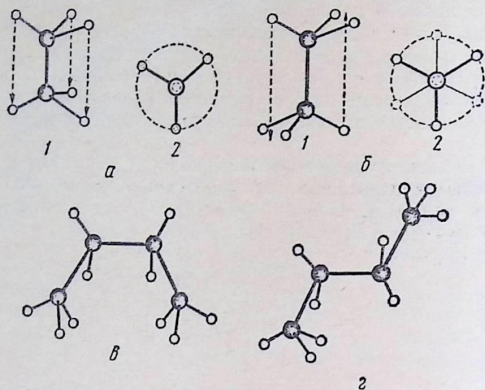


Рис. 30. Некоторые конформации этана: заслоненная (а) и заторможенная (б) и бутана (в и г):

1 — вид модели сбоку; 2 — вид сверху

поправки. В дальнейшем при изложении Международной номенклатуры различных классов соединений учтены и рекомендации ИЮПАК.

Понятие о конформациях. Метильные и метиленовые группы в углеводородах (а также в других соединениях) могут свободно вращаться вокруг соединяющих их одинарных связей, как вокруг осей, вследствие чего атомы водорода могут занимать различное пространственное положение. Возникающие при этом различные формы носят название *конформаций* или *конформеров*. Так, например, этан вследствие свободного вращения метильных групп может существовать в виде бесчисленного числа конформаций. Наименее устойчивой конформацией является так называемая *заслоненная конформация*, в которой атомы водорода двух метильных групп находятся один над другим (рис. 30, а). Нестойкость этой конформации обусловлена малыми расстояниями между атомами водорода, которые стремятся оттолкнуться друг от друга. При отталкивании этих атомов заслоненная конформация этана переходит в другие и, наконец, превращается в наиболее стойкую конформацию (рис. 30, б), в которой атомы водорода

одной метильной группы максимально удалены от атомов водорода другой метильной группы. Эта конформация называется *заторможенной*, потому что при свободном вращении метильных групп наибольшее время молекула метана находится именно в этой конформации.

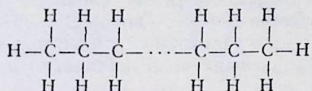
Углеводороды и другие органические соединения, содержащие четыре и более углеродных атомов, могут находиться в различных конформациях, обладающих не только различным положением атомов водорода, но и различной формой углеродной цепи. Так, например, цепь *n*-бутана может иметь зигзагообразную форму или форму полукольца (рис. 30, *в* и *г*).

Конформеры отличаются от изомеров прежде всего тем, что они образуются самопроизвольно, без разрыва химических связей, соединяющих атомы.

Выделить какую-либо одну конформацию практически невозможно, так как вращение атомных групп происходит довольно быстро и одна конформация переходит в другую. Составить достаточно точные представления о конформациях удалось лишь при помощи тонких физических методов, как, например, метод ЯМР.

Общая формула предельных углеводородов. В органической химии состав каждой группы соединений можно выразить общей молекулярной формулой.

Выведем общую формулу предельных углеводородов. Рассмотрим формулу какого-либо углеводорода с неразветвленной цепью, например



Как видно из формулы, на каждый атом углерода приходится по два атома водорода, если не считать двух атомов водорода, связанных с крайними атомами углерода. Если обозначить число атомов углерода в молекуле углеводорода буквой *n*, то число атомов водорода будет равно величине $2n$, к которой нужно прибавить еще 2 (третьи атомы водорода у крайних атомов углерода). Таким образом, общая формула предельных углеводородов $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$.

Выведенная общая формула $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ будет выражать состав и всех предельных углеводородов с разветвленной цепью, так как изообразования отличаются от соответствующих нормальных соединений лишь порядком соединения атомов.

Общая формула одновалентных радикалов предельных углеводородов — алкилов — $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$.

Природные источники предельных углеводородов

В природе широко распространены газообразные, жидкие и твердые углеводороды, в большинстве случаев встречающиеся не в виде чистых соединений, а в виде различных, иногда очень сложных смесей. Это природные газы, нефть и горный воск.

Природные газообразные смеси углеводородов. В очень многих местах земного шара из трещин земли выделяется горючий, так называемый *земляной* или *нефтяной* газ, состоящий преимущественно из метана. В СССР такие месторождения газа имеются в Баку, Грозном, Дагестане, Саратове, Тюменской области и других местах. Нефтяной газ, выделяющийся непосредственно из земли, помимо метана содержит пары бензина, который может быть из него выделен. По добыче природного газа СССР стоит на втором месте в мире. Природный газ наряду с получаемым из нефти служит сырьем для промышленности синтетических материалов.

«Болотный» и «рудничный» газы, состоящие почти исключительно из метана, также являются природными источниками предельных углеводородов. Они образуются из различных растительных органических остатков, подвергающихся медленному разложению при недостатке кислорода воздуха (например, на дне болот).

Нефть. Нефть представляет собой жидкость от желто- или светло-бурого до черного цвета, с характерным запахом, состоящую преимущественно из смеси углеводородов; в состав нефти входят также в небольшом количестве вещества, содержащие кислород, серу и азот.

Нефть легче воды: плотность различных видов нефти колеблется от 0,73 до 0,97.

В зависимости от месторождения нефть имеет различный состав, как качественный, так и количественный. Больше всего предельных углеводородов содержится в нефти, добываемой в штате Пенсильвания (США). Бакинская нефть сравнительно бедна предельными углеводородами, но богата так называемыми нафтеновыми углеводородами, содержащимися в количестве до 90%. Они имеют циклическое строение и будут рассматриваться в дальнейшем. Значительно богаче предельными углеводородами грозненская, сураханская и ферганская (Средняя Азия) нефть.

По запасам нефти Советский Союз занимает первое место в мире.

Происхождение нефти. О происхождении нефти нет единого мнения. Одна группа ученых, к которой принадлежал Д. И. Менделеев, предполагала, что нефть имеет неорганическое происхождение: она возникла при действии воды на карбиды металлов. Другие ученые, например Энглер, считали, что нефть имеет органическое происхождение, т. е. образовалась в результате медленного разложения различных остатков отмерших животных и растений при недостаточном доступе воздуха. В последующие годы в многочисленных образцах нефти были обнаружены различные торфирины — соединения, образующиеся при разложении зеленого вещества растений — хлорофилла и красящего вещества крови — гемоглобина. Это доказывает участие в образовании нефти растений и животных.

Выдвигаются и более сложные теории, согласно которым основным источником образования нефти являлись остатки животных и растений; образовавшаяся из них первичная нефть подвергалась дальнейшим вторичным изменениям, заключающимся главным образом в присоединении водорода — гидрировании. Эти процессы могли протекать при участии неорганических катализаторов. Проблема происхождения нефти очень сложна и вряд ли в настоящее время может считаться разрешенной.

Переработка нефти. Если нефть постепенно нагревать перегонным аппаратом, то вначале переходят в парообразное состояние и отгоняются углеводороды с небольшим числом атомов углерода. По мере повышения температуры перегоняются углеводороды, имеющие все более и более высокую температуру кипения. Таким образом,

можно собрать отдельные части или, как говорят, фракции нефти. Обычно получают три основные фракции: 1) фракция, собираемая до 150°C и обозначаемая как газOLIНОВАЯ фракция, или фракция бензинов; эта фракция содержит углеводороды с числом атомов углерода от 5 до 9; 2) фракция, собираемая в пределах от 150 до 300°C и после очистки дающая керосин, содержит углеводороды от C_9H_{20} до $C_{16}H_{34}$; 3) остаток нефти, называемый мазутом, содержит углеводороды с большим числом атомов углерода — до многих десятков.

Каждая из этих трех фракций подвергается более тщательной разгонке для получения фракций менее сложного состава. Так, газOLIНОВУЮ фракцию разгоняют на: 1) *n*-пентан, кипящий при 38°C (содержится главным образом в пенсильванской нефти); 2) *газолин*, или *петролейный эфир* (фракция от 40 до 70°C); 3) собственно бензин (фракция от 70 до 120°C); различают несколько видов бензина: авиационный, автомобильный и т. д.; 4) *лигроин* (от 120 до 140°C).

Мазут также разделяют на фракции. Некоторые фракции, перегоняющиеся из мазута без разложения выше 300°C, называются *соляровыми маслами*. Они применяются в качестве моторного топлива. Из солярового масла путем тщательной очистки получают также *вазелиновое масло*, применяющееся в медицине.

Во избежание разложения веществ при температуре свыше 300°C при разделении мазута на фракции применяют перегонку с водяным паром и перегонку в вакууме. Из мазута путем такого разделения и очистки фракций получают помимо соляровых масел различные смазочные масла, вазелин и парафин.

Вазелин, получающийся из мазута путем перегонки с перегретым водяным паром, представляет собой смесь жидких и твердых углеводородов и широко применяется в медицине в качестве основы для масел.

Парафин — смесь твердых углеводородов — выделяется путем их кристаллизации из так называемой парафиновой массы — смеси твердых и жидких углеводородов, получающихся при перегонке с водяным паром мазута из некоторых видов нефти, богатых соответствующими твердыми углеводородами. Парафин находит в настоящее время широкое применение не только в промышленности, но и в медицине (парафинотерапия). Остаток после отгона из мазута упомянутых фракций, называемый *гудроном* или *нефтяным пеком*, после некоторой обработки находит широкое применение в дорожном строительстве (нефтяной, или искусственный, асфальт).

Благодаря широкому применению различных двигателей внутреннего сгорания из многочисленных фракций нефти очень большое значение имеет фракция бензинов. Однако при разгонке нефти первая (легко кипящая) фракция в зависимости от вида нефти получается в количестве всего лишь 5—14% (самое большее 20%) от общего количества нефти. Это привело к коренному изменению технологии нефти.

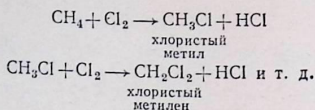
В изменении технологии нефти наибольшее значение имеет применение так называемого *крекинг-процесса* (от англ. «крекинг» — расщепление). Сущность крекинг-процесса, или крекирования тяжелых фракций нефти, заключается в том, что нефтепродукты подвергаются действию высокой температуры и давления. Крупные молекулы углеводородов с большим числом углеродных атомов расщепляются на более мелкие молекулы предельных и непредельных углеводородов, тождественные или близкие содержащимся в бензине, и газы крекинга, состоящие главным образом из газообразных непредельных углеводородов с небольшим числом углеродных атомов. Газы крекинга подвергают дополнительной обработке, при которой их молекулы соединяются в более крупные (происходит полимеризация), в результате чего также получается бензин.

колебаний связи С—С обычно мало интенсивны и меняют свое положение в зависимости от особенностей данного соединения. Эти «скелетные» колебания лежат в области 1300—700 см⁻¹.

Химические свойства

В начале главы уже указывалось, что предельные углеводороды при обычных условиях обладают большой химической инертностью. Так, например, концентрированная серная кислота, которая обугливает многие органические соединения, не действует при комнатной температуре на предельные углеводороды. Сильные окислители, например хромовая кислота, перманганат калия, при комнатной температуре тоже не действуют на парафины.

1. **Взаимодействие с галогенами.** Галогены не присоединяются к предельным углеводородам. Однако галогены вступают с ними в реакции замещения, особенно легко на солнечном свете. При этом галогеном может последовательно заместиться не один, а несколько атомов водорода. Так, метан, взаимодействуя с хлором, может дать несколько различных продуктов замещения:

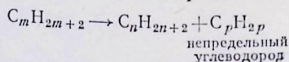


Углеводороды, в которых один или несколько атомов водорода замещены галогеном, называются *галогенопроизводными* (гл. VI).

Предельные углеводороды гораздо менее стойки в условиях высокой температуры, особенно в присутствии различных катализаторов.

2. **Окисление предельных углеводородов при повышенной температуре.** Первые представители ряда метана окисляются наиболее трудно; однако высшие предельные углеводороды, входящие в состав парафина, уже при 100—160°C можно окислить кислородом с образованием жирных кислот. Для этого обычно с целью ускорения процесса пользуются катализаторами. Это имеет огромное значение, так как дает возможность из дешевых продуктов, содержащихся в нефти, получить высшие жирные кислоты. Помимо жирных кислот из углеводородов получают и многие другие вещества, содержащие кислород, окисляя различными методами предельные углеводороды.

3. **Расщепление углеродной цепи предельных углеводородов при высокой температуре и давлении.** При 450—550°C идут реакции крекинг-процесса. Наиболее важной из них является реакция расщепления крупных молекул предельных углеводородов на более мелкие молекулы предельных и непредельных углеводородов:



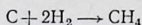
(здесь $m = n + p$).

Отдельные представители

Метан CH_4 составляет 86—90% земляного, болотного и рудничного газа; в больших количествах он входит в состав светильного газа (приблизительно 35%); в растворенном состоянии содержится в нефти.

Метан образуется из клетчатки под влиянием микроорганизмов («метановое брожение»), он входит в состав газов кишечника жвачных животных и человека.

Синтетический метан можно получить несколькими способами, например непосредственным взаимодействием углерода и водорода при высокой температуре:

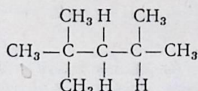


Метан не обладает ни цветом, ни запахом. При горении он дает почти бесцветное пламя со слабым синим оттенком.

При смешивании метана с воздухом образуется крайне опасная взрывчатая смесь.

В воде метан плохо растворим.

Изооктан C_8H_{18} (2,2,4-триметилпентан) — очень ценная составная часть авиационного бензина, считается стандартным жидким горючим:



Вазелиновое масло (*Oleum vaselini* или *Paraffinum liquidum*) — медицинский препарат. Содержит предельные углеводороды с числом углеродных атомов до 15.

Вазелин (*Vaselinum*) представляет собой полужидкую смесь жидких и твердых предельных углеводородов с числом углеродных атомов от 12 до 25.

Парафин (*Paraffinum solidum*) — смесь твердых углеводородов. Из различных видов парафина были выделены углеводороды от $\text{C}_{19}\text{H}_{40}$ до $\text{C}_{36}\text{H}_{74}$.

НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ, ИЛИ НЕНАСЫЩЕННЫЕ, УГЛЕВОДОРОДЫ

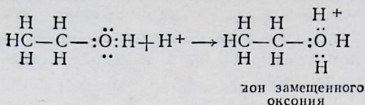
Непредельными, или *ненасыщенными*, углеводородами называются углеводороды, содержащие меньшее число атомов водорода, чем предельные углеводороды с тем же числом атомов углерода, и резко отличающиеся от предельных своей способностью легко вступать в различные реакции присоединения (например, они легко присоединяют галогены). 7

В зависимости от содержания водорода непредельные углеводороды делят на различные подгруппы, или ряды. Состав соединений, входящих в различные подгруппы, удобно выражать общими формулами.

Если состав предельных углеводородов обозначают общей формулой $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, то различные ряды непредельных углеводородов можно выразить общими формулами: C_nH_{2n} , $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ и т. д.

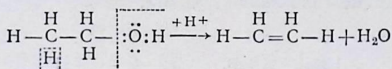
(В данном курсе будут рассматриваться лишь непредельные углеводороды, имеющие формулу C_nH_{2n} , — *алкены* или *олефины*, или *углеводороды ряда этилена*, и имеющие формулу $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$, к которым относятся *диолефины*, или *диеновые углеводороды*, а также *углеводороды ряда ацетиленов*.)

а) протон (от любой кислоты) присоединяется к свободной паре электронов кислородного атома с образованием иона замещенного оксония*:

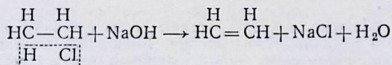


б) далее при нагревании от иона замещенного оксония отщепляется вода, в результате чего должен был образоваться карбокатион $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ | \quad | \\ \text{HC} - \text{C}^+ \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$, но так как такой ион

очень непрочен, происходит его стабилизация путем потери протона и образования двойной связи. Практически потеря воды и протона (при дегидратировании первичных спиртов) происходит почти одновременно и образуется олефин:



2. Отщепление галогеноводорода от галогенопроизводного. Для отнятия галогеноводорода обычно применяют спиртовой раствор щелочи



Физические свойства

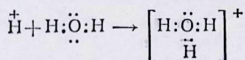
Первые три представителя ряда олефинов при обычных условиях являются газами, начиная с амиленов (C_5H_{10}), — жидкости; высшие олефины, начиная с $\text{C}_{19}\text{H}_{38}$, — твердые тела. Плотность, а также температура кипения олефинов выше, чем у соответствующих предельных углеводородов.

Химические свойства

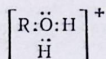
Для всех олефинов характерны многочисленные реакции присоединения, идущие с разрывом двойной связи и превращением ее в простую.

В большинстве случаев первой стадией реакции является присоединение к π -электронам двойной связи катиона (например, H^+) или катионоидной частицы ($\text{Vg}^{\delta+} : \text{Vg}^{\delta-}$) и, так как эта стадия является опреде-

* Напомним, что ион оксония образуется в результате присоединения протона к паре свободных электронов кислорода воды:

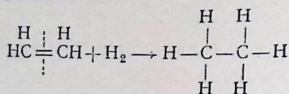


Ионы замещенного оксония имеют строение



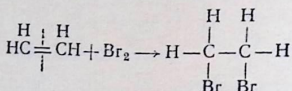
ляющей, многие реакции этого рода рассматриваются как электрофильное присоединение.

1. Присоединение водорода — гидрирование. Эта реакция легко происходит в присутствии таких катализаторов, как платина и палладий, при комнатной температуре, а в присутствии раздробленного никеля — при повышенной:



Каталитическое действие платины при гидрировании установил С. А. Фокин.

2. Присоединение галогенов Cl_2 , Br_2 , I_2



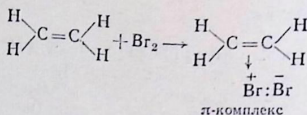
Легче всего присоединяется хлор, труднее всего иод.

Присоединение галогенов может протекать, в зависимости от условий, как по радикальному, так и по ионному механизму. Поскольку реакцию чаще проводят в условиях, в которых имеет место ионный механизм, остановимся на последнем.

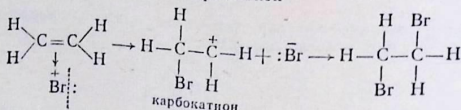
Молекула галогена в определенных условиях ведет себя в известной степени аналогично паре ионов Br^+Br^- или, если обозначить сдвиг электронов изогнутой стрелкой,



Такая поляризация происходит, в частности, под влиянием p -электронов; при этом положительно заряженный атом брома вступает во взаимодействие с p -электронами двойной связи с образованием непрочного π -комплекса: происходит электрофильное присоединение:



π -Комплекс вследствие разрыва π -связи и присоединения положительно заряженного иона брома превращается в карбокатион



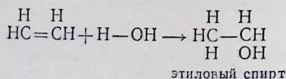
Освобождающийся анион брома присоединяется к карбокатиону с образованием конечного продукта присоединения.

Таким образом, присоединение двух атомов галогена из молекулы галогена по месту разрыва двойной связи происходит в виде разноименно заряженных ионов, но не одновременно, а последовательно, в две стадии.

Понятно, что при действии галогеноводорода, например HI, электроположительный водород присоединяется к отрицательно заряженному крайнему непредельному атому углерода пропилена, а электроотрицательный атом галогена — ко второму атому углерода молекулы пропилена.

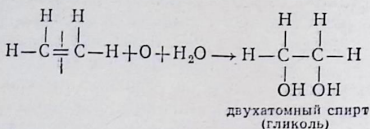
Поскольку порядок присоединения определяется фактически распределением электронных плотностей, правило Марковникова не имеет абсолютного значения, известны исключения из этого правила.

4. Присоединение к олефинам воды. Реакция протекает в присутствии таких катализаторов, как серная кислота, хлорид цинка и некоторые другие:



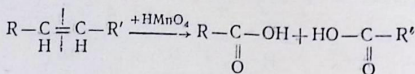
Эта реакция обратна реакции получения олефинов из спиртов. Правило Марковникова приложимо и к реакции присоединения воды.

5. Окисление олефинов. В условиях мягкого окисления, например при действии на холоду водным раствором KMnO_4 в щелочной или нейтральной среде, двойная связь олефинов разрывается и к двум освобождающимся валентностям присоединяются две гидроксильные группы — образуются так называемые двухатомные спирты:



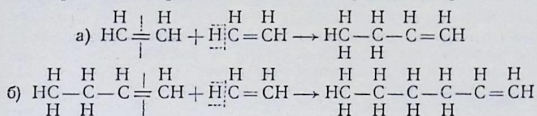
При этом раствор KMnO_4 , отдающий свой кислород, обесцвечивается или (при избытке KMnO_4) буреет (образуя MnO_2). Эта реакция очень часто применяется для обнаружения непредельности испытуемого вещества. Метод окисления олефинов слабым раствором KMnO_4 был разработан русским ученым Е. Е. Вагнером и известен в литературе как *метод Вагнера*.

В условиях энергичного окисления олефинов (например, при действии хромовой или марганцевой кислоты) углеродная цепь их полностью разрывается по месту двойной связи и образуются две молекулы кислородсодержащих веществ (органические кислоты, кетоны и т. д.):

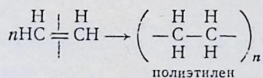


Изучение продуктов окисления олефинов, образовавшихся при расщеплении молекулы по месту двойных связей (например, определение числа атомов углерода в молекулах образовавшихся кислот), дает возможность определить положение двойной связи и строение исходного олефина.

6. **Полимеризация олефинов.** При полимеризации происходит последовательное присоединение к одной молекуле олефина других молекул вследствие разрыва двойной связи (у одной или нескольких молекул). При соединении двух молекул мономера в одну получаются так называемые *димеры*, при соединении трех молекул — *тримеры* и т. д. Так, при полимеризации этилена протекают реакции:



В общем виде реакцию полимеризации этилена можно выразить схемой

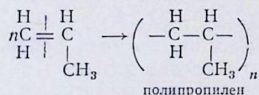


После второй мировой войны *полиэтилен* (*политен*) начали производить в большом масштабе.

Как все полимеры с высокой молекулярной массой — *высокополимеры*, полиэтилен представляет собой смесь молекул различной величины, построенных по одному типу, — *полимергомологов*. Поэтому о молекулярной массе высокополимеров можно говорить лишь условно как о *средней молекулярной массе*.

Обычно используется твердый полимер этилена со средней молекулярной массой порядка 6000—12000. Полиэтилен применяется для производства пленок, посуды, водопроводных труб, упаковочных материалов и т. д.

Большое практическое значение получил полимер пропилена — *полипропилен*, который может быть получен аналогично полиэтилену:



Полипропилен — очень прочный полимер, идущий, в частности, для изготовления волокон. Полипропиленовые волокна используются для изготовления канатов, сетей, тканей различного назначения.

Реакции полимеризации олефинов вообще имеют очень большое значение в технике, примером может служить получение бензина из отходящих газов крекинг-процесса.

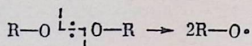
Механизм реакции полимеризации олефинов. Приведенное уравнение полимеризации этилена является суммарным. Как теперь известно, полимеризация протекает значительно сложнее. Полимеризация может протекать как по радикальному, так и ионному механизму. Здесь будет рассмотрен радикальный механизм как имеющий большее практическое значение.

Свободные радикалы, образующиеся как нестойкие промежуточные продукты реакции, обладают большой активностью. Они не только соединяются друг с другом,

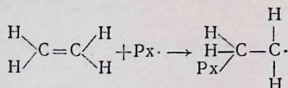
но и взаимодействуют с целыми молекулами. При этом образуются другие свободные радикалы, которые действуют на другие молекулы, из которых опять образуются свободные радикалы. Таким образом, возникает цепь реакций или *цепная реакция*. Теория цепных реакций была создана советским ученым акад. Н. Н. Семеновым и английским ученым Хиншельвудом, работавшими в тесном контакте (оба ученых были удостоены Нобелевской премии).

Все цепные реакции, и в том числе полимеризация, обычно начинаются стадией иницирования, в которой образуются первые свободные радикалы, затем уже следует основная цепь реакций.

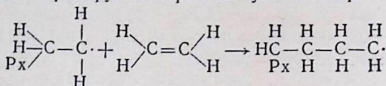
В реакции иницирования обычно пользуются каталитически действующими нестойкими веществами, легко дающими свободные радикалы. В качестве таких веществ часто пользуются органическими перекисями $R-O-O-R$ — соединениями, аналогичными перекиси водорода $H-O-O-H$, в которой атомы водорода замещены радикалами. Молекула органической перекиси легко распадается с образованием пары свободных радикалов:



Обозначим для краткости радикал перекиси символом $Px\cdot$ (перекись — пероксид). Такой радикал присоединяется по месту разрыва двойной связи олефина, превращая его в другой радикал:



Образующийся радикал реагирует со второй молекулой мономера:



Новый радикал в свою очередь взаимодействует с третьей молекулой мономера и т. д. В зависимости от условий реакция повторяется то или иное число раз и обычно заканчивается соединением одинаковых или разных радикалов.

Отдельные представители

Этилен обладает свойством вызывать наркоз (общую нечувствительность), благодаря чему некоторое время он применялся при операциях. Следует отметить, что появление двойной связи в молекуле резко усиливает наркотическое действие вещества на организм.

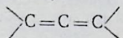
Этилен служит сырьем для получения винного спирта (см. с. 158); из него синтезируют крайне ядовитое отравляющее вещество — *иприт*. Интересно применение этилена в качестве вещества, ускоряющего созревание фруктов.

ДИЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ, ИЛИ ДИОЛЕФИНЫ

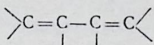
*Диолефинами, диеновыми углеводородами, или диенами**, называются ненасыщенные углеводороды, имеющие две двойные связи, общей формулы C_nH_{2n-2} .

* Названиям соединений, содержащих двойную связь добавляют окончания *-ен*; если же в молекуле углеводорода имеются две двойные связи, то его названию дают окончание *-диен* (от греч. «ди» — два).

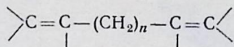
Две двойные связи в молекуле углеводорода могут быть расположены различным образом. Если они сосредоточены у одного углеродного атома, их называют *кумулярованными*:



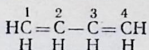
Если две двойные связи разделены одной простой связью, их называют *сопряженными* или *конъюгированными*:



Если же двойные связи разделены двумя и более простыми связями, то их называют *изолированными*:



Положение двойных связей по международной номенклатуре ИЮПАК обозначают номерами тех углеродных атомов, от которых начинаются эти двойные связи. Так, углеводород

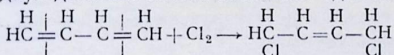


называют 1,3-бутадиен.

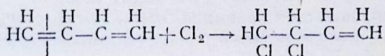
Диены с кумулированными и изолированными двойными связями обладают свойствами, близкими свойствам олефинов. Как и последние, они легко вступают в многочисленные реакции присоединения.

Диены с сопряженными двойными связями рассмотрим более подробно, так как, во-первых, по некоторым свойствам они обладают важными отличиями от олефинов, а во-вторых, некоторые их представители имеют огромное значение как исходные продукты для получения синтетического каучука.

Важнейшей особенностью соединений с сопряженными связями является их более высокая реакционная способность по сравнению с соединениями, имеющими изолированные связи, причем реакции присоединения к ним обычно протекают очень своеобразно. Так, если подействовать на 1,3-бутадиен хлором, то последний присоединится преимущественно не к двум соседним атомам углерода, которые связаны двойной связью, а иначе: атомы хлора присоединятся к концам цепи, а вместо двух двойных связей возникает одна на месте простой:



Лишь часть молекул бутадиена будет реагировать подобно олефинам:



Объяснение своеобразного присоединения к концам сопряженной системы связей дают современные электронные представления.

Электронографическое исследование 1,3-бутадиена показывает, что расстояния между первым и вторым, а также третьим и четвертым атомами углерода несколько

больше расстояния между атомами, связанными обычными двойными связями. Расстояние между вторым и третьим атомами равно 1,46 Å, т. е. меньше расстояния между атомами, связанными обычной одинарной связью (1,54 Å). Таким образом, в бутадиене расстояния между атомами углерода, связанными двойной и одинарной связью, в некоторой степени как бы выравнены. Уже это показывает, что одинарные и двойные связи в бутадиене несколько отличаются от обычных. Причиной отличия является то, что электронные облака двух близко расположенных π-связей частично перекрывают друг друга, как показано на рис. 32. Это и является главной причиной отклонения межатомных расстояний от обычных.

Квантовая механика дает возможность определить порядок связей (P), соединяющих атомы углерода в бутадиене. Порядок связи $C_{(1)}-C_{(2)}$, а также $C_{(3)}-C_{(4)}$ в бутадиене выражается величиной 1,8942 (т. е. это не полная двойная связь). Порядок

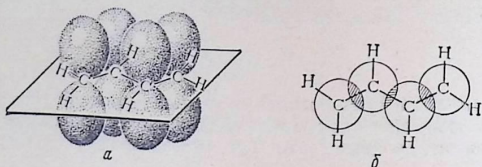
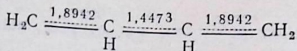


Рис. 32. Схема строения связей в углеродной цепи дивинила (1,3-бутадиена):

a — перекрывание электронов; *b* — проекция схемы *a*; на схеме видно, что перекрывание электронов $C_{(1)}-C_{(2)}$ и $C_{(3)}-C_{(4)}$ больше, чем электронов $C_{(2)}-C_{(3)}$ (область перекрывания заштрихована)

связи $C_{(2)}-C_{(3)}$ 1,4473, т. е. это не истинная одинарная связь, а как бы промежуточная между одинарной и двойной:



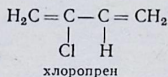
При помощи квантовой механики можно количественно выразить разную насыщенность углеродных атомов в бутадиене и других соединениях в виде индекса свободной валентности (*F*). Максимальная степень связывания атома углерода из теоретических расчетов составляет 4,732 условные единицы. Индекс свободной (*P*) данного атома с другими атомами. Так, величина *F* для $C_{(1)}$ (а также $C_{(4)}$), связанных с СН и Н, будет равна $4,732 - (1,8942 + 2 \cdot 1) = 0,8378$. Аналогично для $C_{(2)}$ и $C_{(3)}$ их углеродных атомов в системе гораздо выше, чем средних, что и проявляется в легкости присоединения именно к крайним атомам бутадиена.

Сопряжение связей в нереагирующей молекуле называется *статическим эффектом сопряжения*.

Если соединение с системой сопряженных связей вступает в реакцию, то вследствие взаимного перекрывания *p*-электронных облаков в момент реакции во всей системе происходит перераспределение электронной плотности, носящее название *динамического эффекта сопряжения*. Характерной особенностью системы сопряженных связей является то, что перераспределение электронных плотностей по указанным причинам передается по всей системе без заметного ослабления. Поэтому когда происходит присоединение к первому атому сопряженной системы, то перераспределение электронной плотности идет по всей

- Синтез каучука состоит из двух важнейших этапов:
- 1) синтез бутадиена, его гомологов или каких-либо производных;
 - 2) полимеризация диенов в длинные цепи.

О первом этапе синтеза и применении бутадиена и изопрена для получения синтетического каучука уже говорилось. Здесь следует добавить, что наряду с названными диеновыми углеводородами удобным исходным продуктом для синтеза каучука оказалось галогенопроизводное бутадиена — *хлоропрен*, или *2-хлор-1,3-бутадиен*:



Получающийся из ацетилена хлоропрен полимеризуется, подобно бутадиену или изопрену, в длинные цепи каучукоподобного вещества, имеющего формулу $(\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl})_n$. Это вещество получило название *наирит*.

Второй этап синтеза каучука — полимеризация диенов — производится в присутствии катализаторов, например малых количеств металлического натрия.

В настоящее время широко применяют разнообразные синтетические каучуки, получаемые путем полимеризации диенов (например, дивинила) с другими непредельными соединениями: стиролом $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$, акрилонитрилом $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CN}$ и др. Такой процесс называется *сополимеризацией*.

Многие из таких каучуков обладают ценными специфическими свойствами, выгодно отличающими их от природных каучуков.

Долгое время дороговизна изопренового каучука была большим препятствием к организации его производства в промышленном масштабе. Однако в настоящее время производство это уже осуществляется.

В Советском Союзе впервые в мире было создано промышленное производство синтетического каучука (работы И. Л. Кондакова, И. И. Остромысленского, А. Е. Фаворского и др., и особенно С. В. Лебедева).

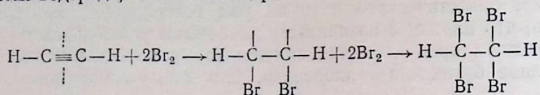
УГЛЕВОДОРОДЫ РЯДА АЦЕТИЛЕНА, ИЛИ АЛКИНЫ

Углеводороды ряда ацетилена, имеющие общую формулу $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ содержат на четыре атома водорода меньше, чем соответствующие углеводороды ряда метана, на два атома водорода меньше, чем олефины, и столько же водорода, сколько диены, т. е. являются изомерами последних.

Строение, номенклатура и изомерия

Первым простейшим углеводородом этого ряда является *ацетилен* C_2H_2 . В ацетиле, как и в других углеводородах этого ряда, содержится тройная связь. Действительно, к ацетилену присоединяется четыре атома галогена (или водорода), причем нетрудно убедиться, что присоединение идет к обоим атомам углерода. Следовательно, строе-

ние ацетилена нужно выразить формулой $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$. При реакции присоединения тройная связь разрывается, у каждого из углеродных атомов освобождается по две валентности, к которым и присоединяются атомы водорода, галогенов и др.:



Большая реакционная способность тройной связи легко объясняется с позиции электронных представлений. Электронное строение тройной связи уже рассматривалось (с. 43). Среди трех связей, соеди-

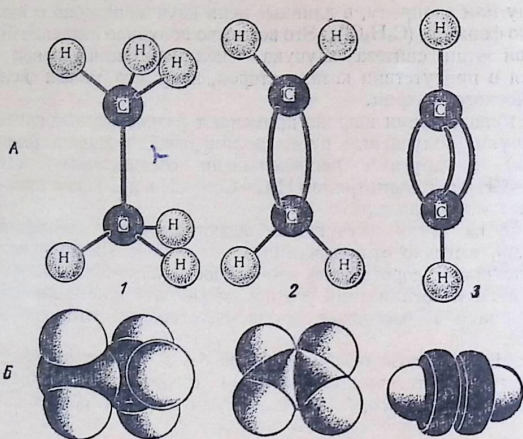


Рис. 33. Модели молекул по Кекуле (А) и Бригглебу (Б):
1 — этан; 2 — этилен; 3 — ацетилен

няющих атомы углерода в ацетиле, одна σ -связь и две π -связи. Энергия образования тройной связи 840 кДж/моль, тогда как энергия образования одинарной связи — 340 кДж/моль. Если бы три связи в молекуле ацетилена были одинаковы, то можно было бы ожидать энергию образования тройной связи $340 \cdot 3 = 1020$ кДж/моль. Следовательно, природа двух связей в тройной связи иная, чем в одинарной.

Названия углеводородного ряда ацетилена по женеvской номенклатуре производятся от названий соответствующих предельных углеводородов, но окончание *-ан* заменяется на окончание *-ин*. Сам ацетилен по женеvской номенклатуре называется *этин*.

Нумерацию атомов в формуле ацетиленового углеводорода начинают с того конца, к которому ближе расположена тройная связь.

Место тройной связи обозначается цифрой — номером того атома углерода, от которого начинается тройная связь. В табл. 9 приводятся формулы и названия некоторых представителей ряда ацетилена. На рис. 33 приведены молекулярные модели этана, этилена и ацетилена.

Изомерия углеводородов ряда ацетилена зависит от изомерии цепи углеродных атомов и положения тройной связи (см. в табл. 9 изомерный 1-бутин и 2-бутин).

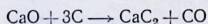
Таблица 9

Формулы и названия некоторых представителей ряда ацетилена

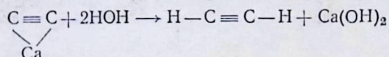
Молекулярная формула	Формула строения	Название	
		эмпирическое или рациональное	по международной номенклатуре ИЮПАК
C_2H_2	$H-C \equiv C-H$	Ацетилен	Эгин
C_3H_4	$H-C \equiv C-CH_3$	Аллилен, или метилацетилен	Пропин
C_4H_6	$H-C \equiv C-CH_2-CH_3$	Этилацетилен	1-Бутин
C_4H_6	$H_3C-C \equiv C-CH_3$	Диметилацетилен	2-Бутин

Способы получения

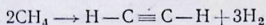
Простой и широко распространенный способ получения ацетилена — получение его из карбида кальция CaC_2 . Карбид кальция получают в промышленном масштабе нагреванием угля в электрических печах с негашеной известью при температуре около $2500^\circ C$ по реакции



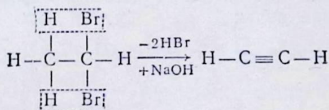
Если на карбид кальция, представляющий собой обычно твердую серовато-коричневатую массу, подействовать водой, то он бурно разлагается с выделением газа — ацетилена:



Более новый производственный метод получения ацетилена — пиролиз углеводородов, в частности метана, который при 1400° дает смесь ацетилена с водородом:



Общий способ получения углеводородов ацетиленового ряда — синтез их из дигалогенпроизводных путем отщепления элементов галогеноводорода спиртовым раствором щелочи:



У исходного галогенопроизводного атомы галогена могут стоять у одного и того же атома углерода, как в приведенной выше схеме реакции, или у разных (соседних) атомов углерода.

Физические свойства

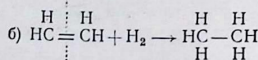
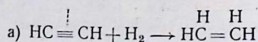
Углеводороды от C_2H_2 по C_4H_6 представляют собой при обычных условиях газы, начиная с углеводорода с пятью атомами углерода в молекуле — жидкости, а начиная с $C_{16}H_{30}$ — твердые тела. Закономерности в отношении температур кипения и плавления в этом ряду те же, что и углеводородов ряда метана и ряда этилена.

Наличие тройной связи в ИК-спектрах проявляется характерным поглощением при $2300-2100\text{ см}^{-1}$. Иногда, однако, при полностью симметричных соединениях (как ацетилен) эта полоса не проявляется.

Химические свойства

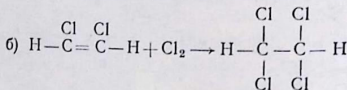
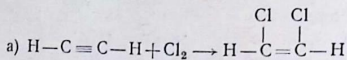
Углеводороды ряда ацетилена в еще большей степени являются ненасыщенными, чем олефины. Для них характерны следующие реакции.

1. Присоединение водорода. При этой реакции, так же как и при ряде других реакций, процесс присоединения идет в две стадии:



(реакция, как в случае олефинов, протекает в присутствии катализаторов Pt, Ni).

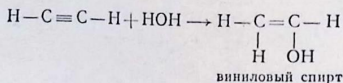
2. Присоединение галогенов:



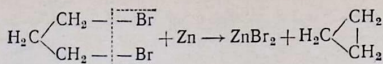
Механизм присоединения галогенов к ацетилену такой же, как и к этилену.

Две стадии присоединения галогенов к ацетилену идут с разными скоростями: первая стадия идет медленнее, чем при присоединении к олефинам, т. е. практически ацетилен галогенизуется медленнее этилена. Это объясняется меньшим межатомным расстоянием между ненасыщенными атомами в молекуле ацетилена и близостью положительно заряженных ядер, способных отталкивать приближающиеся катионы.

3. Присоединение воды:



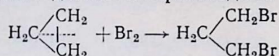
углерода:



Физические и химические свойства

Циклопропан и циклобутан при обычной температуре — газы, циклопентан и циклооктан — жидкости, высшие представители — твердые вещества.

По химическим свойствам циклопарафины близки парафинам. Это довольно стойкие в химическом отношении вещества, вступающие с галогенами в реакции замещения. Исключение составляют первые два представителя — циклопропан и циклобутан. Эти вещества, особенно циклопропан, ведут себя подобно ненасыщенным соединениям жирного ряда — они способны присоединять галогены с разрывом кольца и образованием дигалогенопроизводных жирного ряда:



Различия в поведении циклопропана и циклобутана и остальных представителей циклопарафинов объясняется теорией напряжения Байера. Согласно этой теории чем больше отличаются валентные углы, образованные атомами кольца, от «нормальных», равных $109^\circ 28'$, тем более напряженным будет кольцо. Угол между направлениями сил химического сродства в циклопропане равен 60° (как угол в равностороннем треугольнике), т. е. очень сильно отличается от обычного угла — $109^\circ 28'$. Валентные углы в циклобутане, если представить его

молекулу лежащей в одной плоскости, равны 90° (как углы в квадрате). Большое отклонение от «нормальных» углов обуславливает напряжение циклов и легкость их разрыва. Валентные углы в циклогептане и циклогексане гораздо ближе к обычному углу — $109^\circ 28'$, вследствие чего здесь напряжение гораздо меньше и кольца циклопентана и циклогексана являются наиболее прочными.

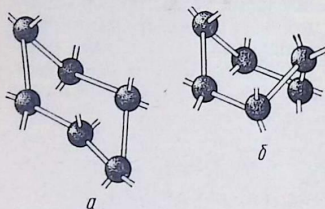


Рис. 34. Конформация циклогексана:
а — кресла; б — лодки

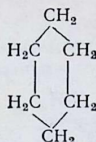
Валентные углы в циклопентане, если представить его цикл в виде правильного пятиугольника, лежащего в одной плоскости, равны 108° , т. е. очень мало отличаются от нормальных, но в циклогексане (при том же плоскостном его расположении) валентные углы равны 120° , т. е. больше отличаются от «нормальных». Отсюда нужно было бы ожидать меньшей прочности циклогексана по сравнению с циклопентаном, чего на самом деле не наблюдается. Причиной является то, что кольцо циклогексана лежит не в одной плоскости, вследствие чего

может быть не напряженным. Наименее напряженными являются две конформации циклогексана: конформация «кресла» (рис. 34, а) и конформация «лодки» (рис. 34, б), наибольшей стабильностью из них обладает конформация «кресла».

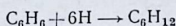
Ядро циклопентена — производного циклопентана, содержащего одну двойную связь, лежит в основе биологически активных соединений: гиднокарповой и хаульмурговой кислот, применяемых для лечения проказы, а также гормонов простагландинов.

Отдельные представители

Циклогексан C_6H_{12}



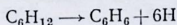
имеет весьма близкое отношение к ароматическому углеводороду бензолу, из которого может быть легко получен путем гидрирования:



В связи с этим циклогексан часто называют *гексагидробензолом*, рассматривая его как гидроароматическое соединение.

Гидроароматическими называются соединения, получающиеся в результате полного или частичного гидрирования бензольного ядра в ароматических соединениях.

Циклогексан в значительном количестве содержится в кавказской нефти. Как показал Н. Д. Зелинский, циклогексан при $300^\circ C$ в присутствии палладиевой черни (тонко раздробленного палладия) дегидрируется, превращаясь в бензол:

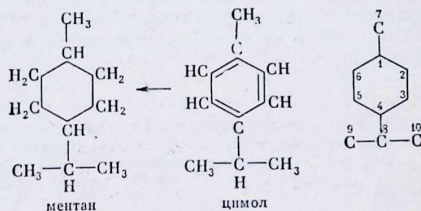


Эта реакция лежит в основе процесса ароматизации нефти, имеющего большое народнохозяйственное значение.

При окислении азотной кислотой кольцо циклогексана разрывается и образуется адипиновая кислота $HOOC-(CH_2)_4-COOH$.

МЕНТАН, ТЕРПЕНЫ

Ментан, или *n*-метилизопропилциклогексан, можно рассматривать, как полностью гидрированный цимол, или *n*-метилизопропилбензол:



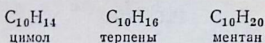
Ментан в природе не встречается, а получается синтетически гидрированием цимола.

Для облегчения обозначений многочисленных производных ментана нумеруют атомы углерода в его формуле, как показано выше.

ТЕРПЕНЫ

Терпены — группа углеводородов, имеющих общую формулу $C_{10}H_{16}$ и близких по своему строению ментану и цимолу*. От ментана терпены отличаются меньшим содержанием водорода (т. е. обладают ненасыщенностью), а от цимола — большим содержанием водорода (т. е. являются гидрированными, хотя и не полностью, производными цимола).

Таким образом, терпены занимают промежуточное положение между цимолом — веществом ароматического ряда, и ментаном — полностью гидрированным производным цимола:



Терпены встречаются в природе в соке и смоле хвойных деревьев, а также во многих эфирных маслах ряда растений. Эфирные масла получают из различных частей растений, причем лучшие эфирные масла получают из цветов. Для получения эфирных масел пользуются различными методами; чаще всего их отгоняют с водяным паром, реже — извлекают органическими растворителями; существуют и другие способы получения. В эфирных маслах наряду с терпенами содержатся самые различные вещества, относящиеся к спиртам, альдегидам, кетонам и другим группам органических соединений.

Общие свойства терпенов

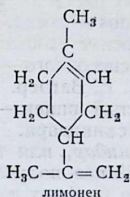
Все терпены — жидкости. Являясь неполностью гидрированными производными цимола, они содержат в молекулах двойные связи (одну или две) и поэтому способны присоединять бром, хлористый водород и т. д. Важное свойство терпенов — их способность окисляться кислородом воздуха. Процесс окисления терпенов очень сложен и протекает по-разному в сухом и влажном воздухе. В сухом воздухе происходит образование перекисных соединений, которые далее отдают свой кислород, превращаясь в окисные соединения. Окисляющие свойства долго стоявшего «озонированного» скипидара, основанные на присутствии в нем перекисных соединений, использовались ранее при применении такого скипидара в качестве противоядия (например, при отравлении фосфором).

* В настоящем курсе рассматриваются лишь циклические монотерпены $C_{10}H_{16}$. Фактически группа терпенов шире: помимо циклических терпенов существуют терпены с открытой цепью; существуют также *сесквитерпены* $C_{15}H_{24}$ (содержащие полуторакратное количество атомов углерода и водорода), *дитерпены* $C_{20}H_{32}$ (с двойным количеством C и H) и т. д.

Терпены в зависимости от строения делятся на несколько групп, из которых наиболее важное значение имеют *моноциклические* и *бициклические* терпены.

Моноциклические терпены

Моноциклические терпены содержат в молекуле один цикл. Они присоединяют четыре атома брома, т. е. имеют две двойные связи. Представителем моноциклических терпенов может служить лимонен. Строение лимонена было установлено русским ученым Е. Е. Вагнером.



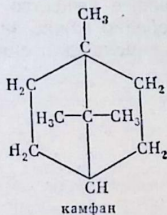
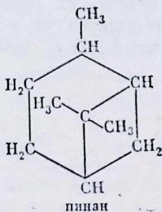
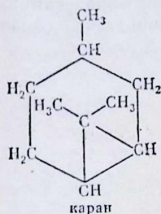
Лимонен имеет одну двойную связь в ядре — между первым и вторым атомами углерода, и вторую — в боковой трехуглеродной цепи. Лимонен содержится во многих эфирных маслах, в частности в лимонном масле. Приятный запах лимонов зависит от лимонена, находящегося в эфирном масле лимонов; отсюда и возникло название «лимонен».

Лимонен содержится также в эфирных маслах некоторых хвойных растений, например в эфирном масле сосновых игол. При перегонке с водяным паром хвои сосны и пихты получают «лесную воду» — жидкость с приятным ароматическим запахом.

Бициклические терпены

Бициклические терпены содержат в молекуле два цикла. Их молекулы присоединяют по два атома брома, следовательно, бициклические терпены имеют одну двойную связь.

Различные группы бициклических терпенов обычно производят от углеводов, не содержащих двойных связей, — *карана*, *пинана* и *камфана*, которые кроме шестичленного цикла содержат трех-, четырёх- и пятичленные циклы:



Соответственно различают бициклические терпены групп: карана, пинана и камфана.

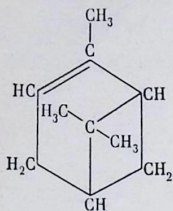
При внимательном рассмотрении формул бициклических терпенов видно, что в построении их меньшего кольца принимает участие изопропильная группа $\text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3$, которая содержится также в ментане.

Наибольшее значение из бициклических терпенов имеет пинен, относящийся к группе пинана.

Пинен — главная составная часть скипидаров, или терпентинных масел, получаемых из хвойных растений. Название «пинен» произошло от латинского названия *pinus* — сосна.

Строение пинена — вещества высокореакционноспособного — установил русский ученый Е. Е. Вагнер.

Чистый пинен — жидкость, обладающая запахом скипидара.



Скипидар, или терпентинное масло, *Oleum terebinthinae* получается следующим образом. На коре хвойных деревьев, главным образом сосен, делают разрезы. Из этих разрезов вытекает жидкая смола, называемая также *бальзамом* или *терпентином*. Собранный жидкий терпентин, а

также подсохшую смолу перегоняют с водяным паром, при этом отгоняются жидкие вещества смолы. Полученный отгон, отделенный от воды, и называется *скипидаром*, а остающаяся твердая смола — *канифолью*.

Существуют и другие способы получения скипидара, например экстрагирование его из измельченных пней растворителями (бензином).

В медицине применяется лишь наиболее чистый скипидар, полученный путем перегонки терпентина с водяным паром.

Скипидар, очищенный обработкой щелочью и перегонкой, состоит преимущественно из терпенов.

Скипидар нерастворим в воде, но смешивается в любых отношениях с рядом органических растворителей (эфиром, хлороформом, бензином).

Скипидар применяется в технике в качестве ценного растворителя. В медицине иногда применяют скипидар для втирания в кожу как раздражающее вещество при некоторых простудных заболеваниях.

Особенно важно значение скипидара, или, точнее, содержащегося в нем пинена, для синтеза камфары (с. 204).

АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Название «ароматические соединения» возникло на ранних этапах развития органической химии. К группе ароматических соединений относили ряд веществ, получаемых из природных смол, бальзамов и эфирных масел и обладающих приятным запахом. Впоследствии оказалось, что в основе ряда этих соединений лежит ядро углеводорода бензола C_6H_6 . В связи с этим ароматическими соединениями стали называть все соединения, являющиеся производными бензола. Известно огромное количество ароматических соединений, из которых только очень небольшая часть обладает приятным ароматическим запахом.

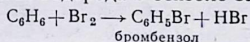
БЕНЗОЛ И ЕГО ГОМОЛОГИ

Подобно тому как метан является «родоначальником» всех предельных углеводородов, бензол также считается «родоначальником» всех ароматических углеводородов. Ароматические углеводороды — это бензол и производные бензола, у которого один или несколько атомов водорода замещены радикалами.

Строение бензола

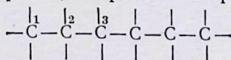
В течение нескольких десятилетий строение бензола было темой оживленных научных споров. Молекулярная формула бензола C_6H_6 как будто говорит о большой ненасыщенности бензола, соответствующей ненасыщенности ацетилена C_2H_2 . Тем не менее бензол в обычных условиях не вступает в реакции присоединения, характерные для непредельных углеводородов: он не присоединяет галогенов, не обесцвечивает раствора $KMnO_4$. Для бензола более характерны реакции замещения, вообще свойственные предельным углеводородам.

Так, например, атомы водорода в бензоле замещаются галогенами:



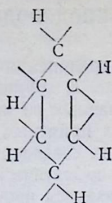
Важным шагом в выяснении строения бензола явилась теория о циклическом строении его молекулы, высказанная Кекуле в 60-х годах прошлого столетия. Экспериментальные данные для этой теории были получены нашим соотечественником Ф. Ф. Бейльштейном и другими учеными. Было доказано, что однозамещенные бензола не имеют изомеров. Например, существует только один бромбензол C_6H_5Br , один нитробензол $C_6H_5NO_2$ и т. д.

Если бы атомы углерода в бензоле были соединены в виде незамкнутой цепи, то тогда существовало бы не менее трех изомеров однозамещенных бензола, эти изомеры отличались бы положением заместителя (например, брома) у первого, второго или третьего атома углерода:



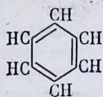
Совершенно ясно, что если атомы углерода в бензоле связаны в виде цикла, то тогда нет «начала» цепи, все атомы углерода равноценны, и

изомеров у однозамещенных бензола быть не может:

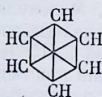


Циклическое строение бензола получило признание большинства химиков, но вопрос о валентности атомов углерода и характере их связей друг с другом еще служил предметом споров. В приведенной циклической формуле каждый атом углерода имеет свободную четвертую валентность. Так как прочные соединения со свободными валентностями неизвестны, нужно было предположить, что четвертые валентности всех 6 атомов углерода как-то насыщены друг другом.

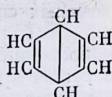
В связи с этим многие химики предлагали различные формулы бензола, в которых углерод был, как и всегда, четырехвалентен, причем четвертые валентности атомов углерода тем или иным способом насыщали друг друга. Ниже приведены некоторые из предложенных формул бензола:



формула
Кекуле



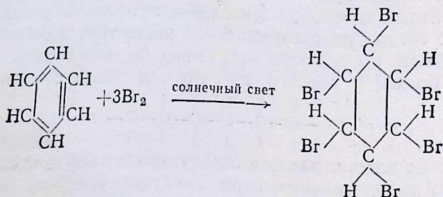
формула
Клауса



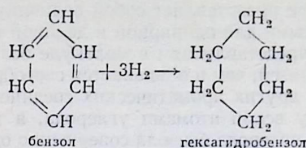
формула
Дюара

Из ряда формул была принята формула Кекуле, хотя и не сразу, так как и она не полностью объясняла свойства бензола. Прежде всего казалось непонятным, почему бензол, если он содержит 3 двойные связи, не присоединяет галогенов и водорода подобно этиленовым углеводородам.

Через некоторое время, однако, были найдены условия, при которых происходят эти реакции присоединения. Оказалось, что галогены при ярком солнечном свете в отсутствие катализаторов и кислорода, хотя и медленно, присоединяются к бензолу. Например, при действии брома получается бензолгексабромид:



Далее оказалось, что под влиянием катализаторов никеля при высокой температуре или платины в кислой среде при комнатной температуре молекула бензола присоединяет три молекулы водорода, превращаясь в гексагидробензол:



Чрезвычайно интересные и принципиально важные результаты дали изучение производных бензола при помощи рентгеновых лучей.

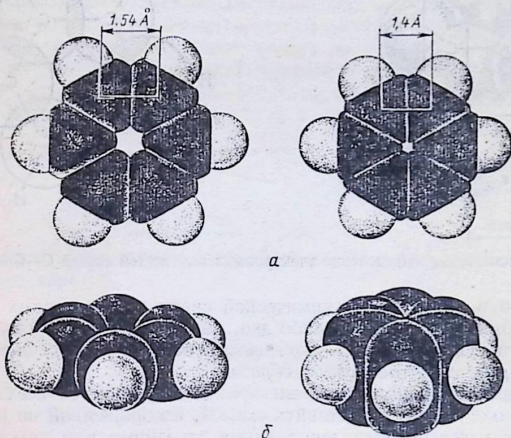


Рис. 35. Модели молекул бензола по Стюарту (слева) и Бриглебу (справа):
а — вид сверху; б — вид сбоку

Оказалось прежде всего, что кольцо бензола полностью симметрично и лежит в одной плоскости. Это хорошо отражают модели (рис. 35). Как известно, расстояние между центрами атомов углерода, связанных одинарной связью, равно 1,54 Å, а между центрами атомов углерода, связанных двойной связью, — 1,34 Å.

При наличии систем с сопряженными связями, как, например, в бутadiене $\text{H}_2\text{C}=\overset{1}{\text{C}}\text{H}-\overset{2}{\text{C}}\text{H}=\overset{3}{\text{C}}\text{H}_2$, вследствие сопряжения p -электронов происходит некоторое выравнивание межатомных расстояний, но все-таки длина связей первого и второго, а также третьего и четвертого атомов углерода значительно меньше длины связей второго и третьего атомов (с. 94).

В отличие от бутадиена сопряжение p -электронов в молекуле бензола гораздо полнее, оно здесь достигло предела. При исследовании бензола оказалось, что расстояния между центрами всех шести атомов одинаковы и равны $1,40 \text{ \AA}$, т. е. расстояние между центрами атомов в бензольном ядре представляет собой величину, среднюю между величинами, найденными для одинарной и двойной связей.

По современным представлениям в молекуле бензола нет обычных простых и двойных связей, чем и объясняется своеобразие химического поведения бензола и других ароматических соединений.

Расстояния между всеми атомами углерода, а также химические свойства всех атомов углерода бензола совершенно одинаковы. Нельзя

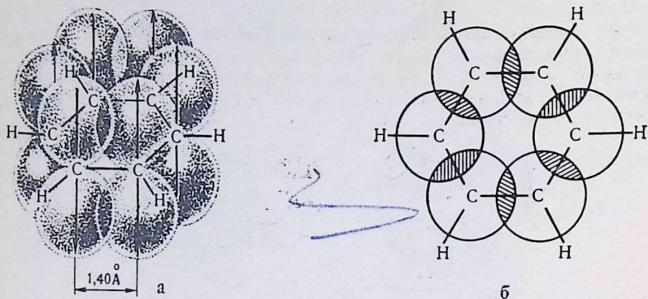


Рис. 36. Равномерное распределение электронных плотностей связей $C-C$ в бензоле

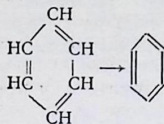
считать, что в образовании химической связи двух соседних атомов углерода принимают участие либо два, либо четыре электрона. Установлено, что во всех связях $C-C$ в молекуле бензола электронная плотность распределена одинаковым образом.

Равномерное распределение электронных плотностей всех связей $C-C$ в бензоле можно представить схемой, изображенной на рис. 36. Каждый атом углерода связан с двумя соседними при помощи sp^2 -электронов, а также p -электронов. Облака последних, имеющие форму объемных восьмерок (рис. 36, а) расположены в направлениях, перпендикулярных плоскости, в которой расположена молекула, причем облако каждого p -электрона в одинаковой степени перекрывается двумя облаками соседних p -электронов (рис. 36, б). Такое расположение электронных облаков и обуславливает специфику связи $C-C$ в бензоле, так называемой ароматической связи.

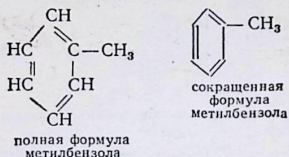
Ранее упоминалось, что делокализация электронов стабилизирует молекулу. Энергия делокализации (ЭД) электронов в молекуле бензола довольно велика и выражается величиной 151 кДж/моль . Это нужно понимать таким образом, что молекула бензола на 151 кДж/моль устойчивее гипотетической молекулы с тремя истинными двойными связями, чередующимися с одинарными. Названная величина ЭД была не только вычислена, но и экспериментально проверена.

Таким образом, формула Кекуле не полностью соответствует строению бензола. Тем не менее из всех предложенных формул она все же полнее отражает строение бензола, чем другие формулы.

Очень часто формулу Кекуле несколько упрощают для написания: не обозначая групп СН, изображают лишь шестиугольник с чередующимися одинарными и двойными связями:



В тех случаях, когда нужно написать формулы гомологов или каких-либо производных бензола, поступают аналогичным образом, т. е. изображают ядро бензола в виде шестиугольника, а затем заместители в бензольном кольце. Например, вместо полной формулы гомолога бензола — метилбензола — пишут сокращенную формулу:



В научной литературе теперь применяются новые обозначения бензольного ядра:



Круг в середине последней формулы обозначает выравнивание электронных плотностей между углеродными атомами.

Номенклатура и изомерия

Номенклатура. Рациональные названия ароматических углеводов обычно производят от названия «бензол», прибавляя название одного или нескольких радикалов, которые замещают в молекуле бензола атомы водорода. Так, углеводород $C_6H_5CH_3$ называют *метилбензол*; углеводород $C_6H_4(CH_3)(C_2H_5)$ — *метилэтилбензол* и т. д.

Наряду с этим способом наименований иногда пользуются и другим: гомолог бензола рассматривают как производное углеводорода жирного ряда, в котором атом водорода замещен остатком бензола C_6H_5 , который называется *фенилом*. Тогда углеводород $C_6H_5-CH_3$ по этому способу называется *фенилметаном*.

Некоторые гомологи бензола, широко применяющиеся в практике, имеют прочно укоренившиеся эмпирические названия. Так, например,

метилбензол $C_6H_5-CH_3$ называют толуолом; диметилбензол — $C_6H_4(CH_3)_2$ — ксилолом и т. д.

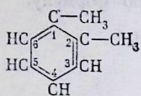
Остатки ароматических углеводородов, их радикалы, носят общее название *арил*ов по аналогии с названием остатков жирных углеводов — алкилов.

Изомерия. В ряду ароматических соединений очень часто приходится встречаться с изомерией, зависящей от расположения двух и более заместителей относительно друг друга. Так, в молекуле двухзамещенного бензола два заместителя могут находиться в различных положениях, давая три изомера:

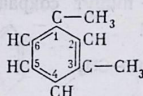
1) заместители могут находиться у соседних атомов углерода: изомеры с таким расположением называются *орто-изомерами*;

2) заместители могут находиться у атомов углерода, разделенных еще одним атомом углерода, — *мета-изомеры*;

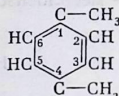
3) заместители могут находиться у атомов углерода, разделенных двумя атомами углерода, т. е. расположенных по диагонали, — *пара-изомеры*:



о-диметилбензол
(орто-диметилбензол)

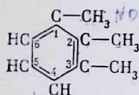


м-диметилбензол
(мета-диметилбензол)

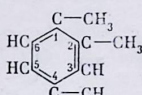


п-диметилбензол
(пара-диметилбензол)

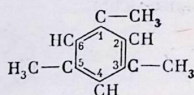
Для трехзамещенного бензола также возможны три различных порядка расположения заместителей:



рядовой
триметилбензол



несимметричный
триметилбензол



симметричный
триметилбензол

1) все три заместителя могут быть расположены у трех соседних атомов углерода; изомер с таким расположением заместителей называется рядовым или *вицинальным* (*v*);

2) три заместителя могут быть расположены таким образом, что два из них находятся у соседних атомов углерода, а третий — в *мета*-положении по отношению к одному из них; такой изомер называется несимметричным (*несим.*, или *ас.*);

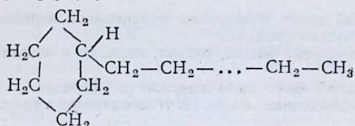
3) все три заместителя могут быть расположены в *мета*-положении один к одному; такое расположение называется симметричным (*симм.*, или *с.*).

Часто для обозначения положения заместителей нумеруют атомы углерода в бензольном кольце. Тогда *о*-диметилбензол будет называться 1,2-диметилбензолом, *м*-диметилбензол — 1,3-диметилбензолом, *п*-диметилбензол — 1,4-диметилбензолом, рядовой триметилбензол — 1,2,3-триметилбензолом и т. д.

Помимо рассмотренной изомерии, зависящей от расположения заместителей в кольце, в группе ароматических углеводородов могут быть и другие виды изомерии. Например, радикалы, замещающие атомы водорода в бензольном кольце, могут иметь прямую цепь углеродных атомов и цепь, в той или иной степени разветвленную. Далее, изомерия может зависеть от числа радикалов, содержащих для разных изомеров в общей сумме с остатком бензола одинаковое количество атомов углерода и водорода. Так, этилбензол $C_6H_5-C_2H_5$, имеющий один этильный радикал, изомерен диметилбензолу — $C_6H_4(CH_3)_2$, имеющему два метильных радикала при общей молекулярной формуле обоих соединений C_8H_{10} .

Общая формула ароматических углеводородов. Если радикалы, замещающие атомы водорода в бензольном ядре, представляют собой остатки предельных углеводородов, то общая формула этих углеводородов C_nH_{2n-6} . Эту формулу можно легко вывести.

Бензольное ядро, как уже знаем, способно гидрироваться с присоединением шести атомов водорода. В качестве примера гидрированного производного гомолога бензола рассмотрим следующую формулу:



Как видно из этой формулы, на каждый атом углерода в молекуле этого вещества приходится по 2 атома водорода. Атом углерода в бензольном кольце, соединенный с боковой цепью углеродных атомов, связан с одним водородным атомом, но углерод в конце цепи связан с тремя водородными атомами (CH_3) и, таким образом, в среднем каждый из этих двух атомов углерода связан с двумя атомами водорода. Таким образом, формула гидрированного гомолога бензола C_nH_{2n} . При гидрировании к бензольному ядру присоединилось шесть атомов водорода, следовательно, исходный ароматический углеводород содержал на шесть атомов водорода меньше, и его формула C_nH_{2n-6} .

Получение ароматических углеводородов. Природные источники

Сухая перегонка каменного угля. Ароматические углеводороды получают главным образом при сухой перегонке каменного угля. При нагревании каменного угля в ретортах или коксовых печах без доступа воздуха при $1000-1300^\circ\text{C}$ происходит разложение органических веществ каменного угля с образованием твердых, жидких и газообразных продуктов.

Твердый продукт сухой перегонки — *кокс* — представляет собой пористую массу, состоящую из углерода с примесью золы. Кокс вырабатывается в огромных количествах и потребляется главным образом металлургической промышленностью в качестве восстановителя при получении металлов (в первую очередь железа) из руд.

Жидкие продукты сухой перегонки — это черная вязкая смола — *каменноугольный деготь*, и водный слой, содержащий аммиак, — *аммиачная вода*. Каменноугольного дегтя получается в среднем 3% от массы исходного каменного угля. Аммиачная вода — один из важных источников получения аммиака.

Газообразные продукты сухой перегонки каменного угля носят название *коксового газа*.

Коксовый газ имеет различный состав в зависимости от сорта угля, режима коксования и т. д. Коксовый газ, получаемый в коксовальных батареях, пропускают через ряд поглотителей, улавливающих смолы, аммиак и пары легкого масла. Легкое масло, получаемое путем конденсации из коксового газа, содержит 60% бензола, толуола и другие углеводороды. Большая часть бензола (до 90%) получается именно этим способом и лишь немного — путем фракционирования каменноугольного дегтя.

Переработка каменноугольного дегтя. Каменноугольный деготь имеет вид черной смолистой массы с характерным запахом. В настоящее время из каменноугольного дегтя выделено свыше 120 различных продуктов. Среди них ароматические углеводороды, а также ароматические кислородсодержащие вещества кислого характера (фенолы), азотсодержащие вещества основного характера (пиридин, хинолин), вещества, содержащие серу (тиофен), и др.

Каменноугольный деготь подвергают фракционной перегонке, в результате которой получают несколько фракций.

1. *Легкое масло* содержит бензол, толуол, ксилолы и некоторые другие углеводороды.

2. *Среднее, или карболовое, масло* содержит ряд фенолов.

3. *Тяжелое, или креозотовое, масло.* Из углеводородов в тяжелом масле содержится нафталин.

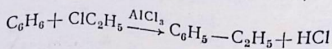
4. *Зеленое, или антраценовое, масло.* Остаток от перегонки представляет собой твердую, размягчающуюся при нагревании массу, носящую название *пека*.

Получение из нефти. Нефть — один из главных источников ароматических углеводородов. Большинство видов нефти содержит лишь очень небольшое количество углеводородов ароматического ряда. Из отечественных нефтей богата ароматическими углеводородами нефть Уральского (Пермского) месторождения. Нефть «Второго Баку» содержит до 60% ароматических углеводородов.

В связи с дефицитностью ароматических углеводородов теперь пользуются «ароматизацией нефти»: нефтяные продукты нагревают при температуре около 700°C, в результате чего из продуктов разложения нефти удается получить 15—18% ароматических углеводородов.

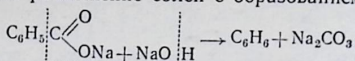
Синтез ароматических углеводородов. 1. Синтез из ароматических углеводородов и галогенопроизводных жирного ряда в присутствии катализаторов (синтез Фриделя — Крафтса).

В присутствии катализатора (безводного $AlCl_3$, $FeCl_3$, $SnCl_4$, $SnCl_2$ и др.) от сухого ароматического углеводорода и сухого галогенопроизводного жирного ряда отщепляется галогеноводород и происходит соединение радикалов (механизм реакции — с. 121):



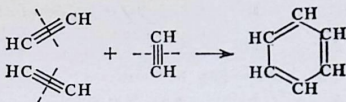
2. Синтез из солей ароматических кислот. При нагревании сухих солей ароматических кислот с натронной из-

вестью происходит разложение солей с образованием углеводородов:



Этот способ аналогичен получению углеводородов жирного ряда.

3. Синтез из ацетиленов. Эта реакция представляет интерес как пример синтеза бензола из углеводородов жирного ряда. При пропускании ацетилена через нагретый катализатор (при 500°C) происходит разрыв тройных связей ацетилена и полимеризация трех его молекул в одну молекулу бензола:



Физические свойства

Ароматические углеводороды представляют собой жидкости или твердые тела с характерным запахом. Углеводороды, имеющие в молекулах не более одного бензольного кольца, легче воды. В воде ароматические углеводороды растворимы мало.

Для ИК-спектров ароматических углеводородов (и в известной степени других ароматических соединений) характерны в первую очередь три области:

- 1) около 3000 см^{-1} , обусловленная валентными колебаниями С—Н;
- 2) область 1600—1500 см^{-1} , связанная со скелетными колебаниями ароматических углерод-углеродных связей и значительно варьирующая по положению пиков в зависимости от строения;
- 3) область ниже 900 см^{-1} , относящаяся к деформационным колебаниям С—Н ароматического кольца (например, для бензола характерна полоса 671 см^{-1}).

Химические свойства

Важнейшими общими химическими свойствами ароматических углеводородов являются их склонность к реакциям замещения (а не присоединения) и большая прочность бензольного ядра.

Гомологи бензола имеют в своей молекуле бензольное ядро и боковую цепь, например в углеводороде $\text{C}_6\text{H}_5\text{—C}_2\text{H}_5$ группа C_6H_5 — бензольное ядро, а C_2H_5 — боковая цепь. Свойства бензольного ядра в молекулах гомологов бензола приближаются к свойствам самого бензола (хотя и не совершенно тождественны). Свойства боковых цепей, являющихся остатками углеводородов жирного ряда, приближаются к свойствам жирных углеводородов.

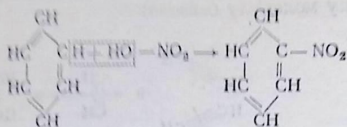
Для удобства изучения можно разделить реакции бензольных углеводородов на три группы.

I. Реакции замещения

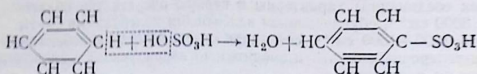
1. Замещение атомов водорода в бензольном ядре радикалами приводит к получению гомологов бензола. Такое замещение производится по реакции Фриделя — Крафта (с. 121).

2. Замена атомов водорода галогенами приводит к получению галогензамещенных ароматических рядов. Как показал Ф. Ф. Бейльштейн, при действии галогенов на ароматические углеводороды при различных условиях происходит замещение атомов водорода либо преимущественно в ядре, либо в боковой цепи (с. 135).

3. Замещение атомов водорода в бензольном ядре остатком азотной кислоты — нитрогруппой NO_2 — приводит к получению нитропроизводных. Эта реакция называется *реакцией нитрования*.



4. Замещение атомов водорода в бензольном ядре остатком серной кислоты — сульфогруппой — SO_3H приводит к получению сульфопроизводных. Эта реакция называется *реакцией сульфирования*.



Эта реакция имеет огромное значение, так как сульфопроизводные являются промежуточными продуктами в ряде синтезов. Реакции нитрования и сульфирования характерны для ароматических соединений.

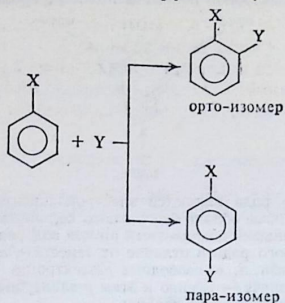
Правила ориентации в бензольном ядре

При изучении реакций замещения в бензольном ядре было обнаружено, что если в бензольном ядре уже содержится какая-либо замещающая группа, то вторая группа вступает в определенное положение в зависимости от характера первого заместителя. Таким образом, каждый заместитель в бензольном ядре обладает определенным *направляющим*, или *ориентирующим*, действием.

На положение вновь вводимого заместителя также оказывает влияние природа самого заместителя (т. е. электрофильная или нуклеофильная природа действующего реагента). Подавляющее большинство наиболее важных реакций замещения в бензольном кольце — это реакции электрофильного замещения (замена атома водорода, отщепляющегося в виде протона, положительно заряженной частицей) — реакции галогенирования, сульфирования, нитрования и др. Поэтому в нашем небольшом курсе правила замещения будут рассмотрены лишь для этих реакций.

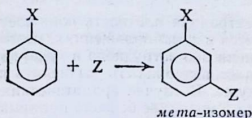
Все заместители по характеру своего направляющего действия делятся на две группы.

Заместители первого рода в реакциях электрофильного замещения направляют последующие вводимые группы в *орто*- и *пара*-положение:

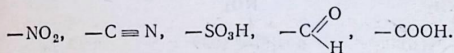


К заместителям этого рода относятся, например, следующие группы, расположенные в порядке убывания своей направляющей силы: $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{CH}_3$ и другие алкилы, а также Cl, Br, I.

Заместители второго рода в реакциях электрофильного замещения направляют последующие вводимые группы в *мета*-положение:



К заместителям этого рода относятся следующие группы, расположенные в порядке убывания своей направляющей силы:



Заместители первого рода содержат одинарные связи; для заместителей второго рода характерно наличие двойных или тройных связей.

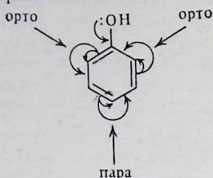
Заместители первого рода в подавляющем большинстве случаев облегчают реакции замещения. Например, для нитрования бензола нужно нагревать его со смесью концентрированных азотной и серной кислот, тогда как фенол $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ можно успешно нитровать разбавленной азотной кислотой при комнатной температуре с образованием *орто*- и *пара*-нитрофенола.

Заместители второго рода обычно вообще затрудняют реакции замещения. Особенно затруднено замещение в *орто*- и *пара*-положении и относительно легче происходит замещение в *мета*-положении.

В настоящее время влияние заместителей объясняют тем, что заместители первого рода являются электронодонорными (отдающими электроны), т. е. их электронные облака смещаются в сторону бензольного ядра, что повышает реакционную способность атомов водорода.

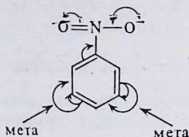
Повышение реакционной способности атомов водорода в кольце облегчает течение электрофильных реакций замещения. Так, например, при наличии гидроксильных свободных электронов кислородного атома сдвигаются в сторону кольца, что повышает

электронную плотность в кольце, причем, как видно из приведенной схемы, особенно повышается электронная плотность у атомов углерода в *орто*- и *пара*-положениях к заместителю (сдвиги электронов показаны на схеме кривыми стрелками):



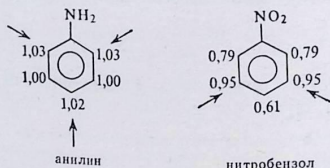
Заместители второго рода являются электроноакцепторными (принимающими электроны), т. е. электронные облака бензольного кольца смещаются в сторону этих групп, что приводит к меньшей подвижности атомов водорода.

В заместителях второго рода в отличие от заместителей первого рода имеются двойные или тройные связи, т. е. свободные *p*-электроны. Поэтому в этих случаях сопряжение происходит иначе — именно к этим *p*-электронам смещаются весьма лабильные *p*-электроны ароматического кольца:



В результате этого электронная плотность понижается во всем кольце; относительно меньше она понижается в *мета*-положениях, поэтому, хотя вообще замещение затруднено, в меньшей степени оно затруднено в *мета*-положениях.

Квантовая механика дает возможность вычислить π -электронную плотность q у различных атомов молекулы. В случае ароматических соединений π -электронная плотность у атомов углерода в молекуле бензола принимается за единицу. Тогда для анилина и нитробензола получается следующая картина распределения электронной плотности:

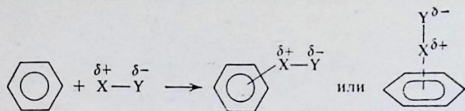


Величины q количественно показывают повышение электронной плотности в ядре под влиянием аминогруппы и ее понижение под влиянием нитрогруппы. Эти цифры наглядно объясняют *орто-пара*-направляющее действие ориентантов I рода и *мета*-направляющее действие групп II рода.

Правила замещения в бензольном ядре имеют огромное практическое значение, так как дают возможность предсказать ход реакции и выбрать правильный путь синтеза того или другого нужного вещества.

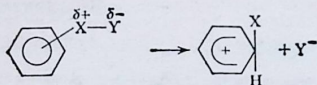
Механизм реакций электрофильного замещения в ароматическом ряду. Современные методы исследования дали возможность в значительной степени выяснить механизм замещения в ароматическом ряду. Интересно, что во многих чертах, особенно на первых стадиях, механизм электрофильного замещения в ароматическом ряду оказался сходным с механизмом электрофильного присоединения в жирном ряду.

Первой стадией электрофильного замещения является (так же, как при электрофильном присоединении) образование π -комплекса:



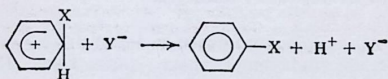
Электрофильная частица $X^{\delta+}$ связывается со всеми шестью π -электронами бензольного кольца.

Вторая стадия — образование σ -комплекса. При этом электрофильная частица «вытягивает» из шести π -электронов два электрона для образования обычной ковалентной связи:



Образовавшийся σ -комплекс уже не обладает ароматической структурой: это нестабильный карбокатион, в котором четыре π -электрона в делокализованном состоянии распределены между пятью углеродными атомами *, тогда как шестой углеродный атом переходит в насыщенное состояние (sp^3 -гибридизация). Вступивший заместитель X и атом водорода находятся в плоскости, перпендикулярной плоскости шестичленного кольца. σ -Комплекс — это промежуточный продукт, образование и структура которого были доказаны рядом методов, в частности спектроскопией.

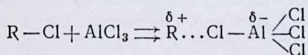
Третья стадия электрофильного замещения заключается в стабилизации σ -комплекса, которая достигается путем отщепления атома водорода в виде протона:



Два электрона, участвовавшие в образовании связи C—H, после отделения протона вместе с четырьмя делокализованными электронами пяти углеродных атомов дают обычную стабильную ароматическую структуру замещенного бензола.

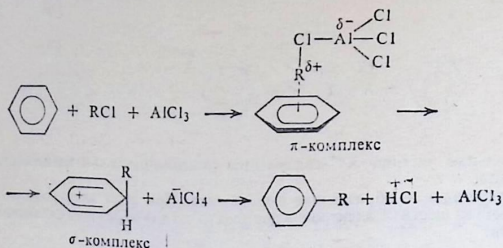
В дальнейшем механизм электрофильного замещения будет рассмотрен на некоторых конкретных примерах в соответствующих главах, здесь же остановимся лишь на реакции алкилирования по Фриделю — Крафтсу, в общих чертах рассмотренную ранее.

Роль катализатора (обычно $AlCl_3$) при этом процессе заключается в усилении поляризации галогеналкила с образованием положительно заряженной частицы, которая и вступает в реакцию электрофильного замещения:



* Распределение четырех электронов по орбиталиям пяти атомов и создает недостаток электронов, т. е. положительный заряд карбокатиона.

Механизм реакции в соответствии с рассмотренными положениями можно представить следующим образом:

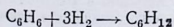


II. Реакции присоединения

Бензолыные углеводороды с большим трудом вступают в реакцию присоединения — не обесцвечивают бромной воды и раствора KMnO_4 . Однако в особых условиях реакции присоединения все же возможны.

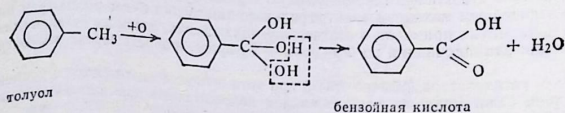
1. Присоединение галогенов. Кислород при этой реакции играет роль «отрицательного катализатора»: в его присутствии реакция не идет.

2. Присоединение водорода в присутствии катализатора:



III. Окисление ароматических углеводородов

Сам бензол исключительно стоек к окислению — более стоек, чем парафины. При действии энергичных окислителей (KMnO_4 в кислой среде и др.) на гомологи бензола ядро бензола не окисляется, тогда как боковые цепи подвергаются окислению с образованием ароматических кислот, например

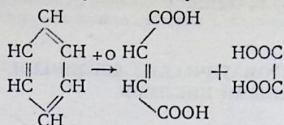


Длинные боковые цепи при окислении постепенно укорачиваются и в конечном итоге получаются ароматические кислоты — производные бензола, у которого один или несколько атомов водорода замещены одной или несколькими карбоксильными группами.

Окисление гомологов бензола — важный метод получения ароматических кислот.

В условиях очень энергичного окисления, например при действии на бензол $\text{KClO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$, кольцо бензола разрушается, окисляется

и превращается в малеиновую кислоту:



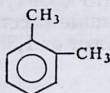
Такое же превращение происходит при окислении бензола кислородом воздуха в присутствии катализатора V_2O_5 . Эта реакция является примером превращения ароматического соединения в соединение жирного ряда.

Отдельные представители

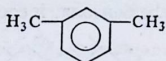
Бензол C_6H_6 — жидкость с довольно приятным ароматическим запахом, легче воды.

Толуол (метилбензол, или фенилметан) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ — жидкость с характерным запахом.

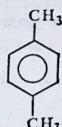
Ксилол, или диметилбензол, встречается в виде трех изомеров:



o-ксилол



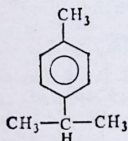
m-ксилол



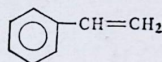
p-ксилол

Эти изомеры имеют очень близкие температуры кипения.

Цимол, или пара-метилизопропилбензол, встречается в природных условиях в эфирных маслах растений, например тимьяновом. Близок большой группе очень важных для медицины соединений — терпенам (с. 106):



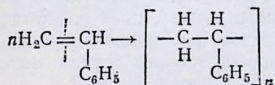
цимол



стирол

Стирол, или винилбензол, или фенилэтилен, — простейший представитель ароматических углеводородов с ненасыщенной простейшей боковой цепью $\text{CH}=\text{CH}_2$.

Стирол очень легко полимеризуется в стекловидный полимер:



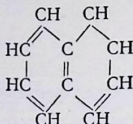
Полистиролы с молекулярной массой от 20 000 до 300 000 и выше применяются как электроизоляционные материалы. Стирол используется для сополимеризации

с бутадиеном для получения некоторых видов синтетического каучука. Полистиролы, в фенильные остатки которых введены различные функциональные группы: $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ и т. д., применяются в качестве ионитов — ионообменных смол (с. 177).

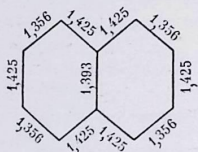
МНОГОЯДЕРНЫЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ С КОНДЕНСИРОВАННЫМИ ЦИКЛАМИ

ГРУППА НАФТАЛИНА

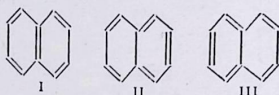
Родоначальником соединений группы нафталина является углеводород нафталин C_{10}H_8 . Молекулярная формула нафталина была впервые установлена А. А. Воскресенским:



Строение нафталина очень сходно со строением бензола. Рентгенографические исследования свидетельствуют, что молекула нафталина плоская, как и молекула бензола, но межатомные расстояния не так выравнены, как в молекуле бензола, и составляют от 1,356 до 1,425 Å:



Строение нафталина можно обозначить одной из трех следующих формул:



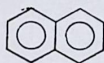
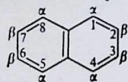
Из трех формул только в первой имеется полностью симметричное расположение двойных связей. Детальное изучение химических свойств нафталина говорит в пользу того, что во многих случаях нафталин реагирует так, как будто он имеет симметричное расположение двойных связей, соответствующее формуле I. Это подтверждается и приведенными значениями межатомных расстояний в формуле нафталина: четыре симметрично расположенные связи, имеющие длину 1,356 Å, значительно короче четырех других связей (1,425 Å), т. е. они несколько приближаются к двойным связям.

При сопоставлении всех химических данных с физическими (рентгенографическими) можно сделать заключение, что в молекуле нафта-

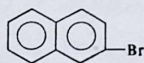
лина, как и в молекуле бензола, нет обычных простых и двойных связей; однако той выравненности связей, которая имеется в бензоле, в молекуле нафталина все-таки нет, что проявляется при некоторых реакциях.

Изомерия производных нафталина

Однозамещенные бензола не имеют изомеров. Иначе обстоит дело с однозамещенными нафталина. В молекуле нафталина есть два атома углерода, принадлежащих одновременно обоим бензольным ядрам; из остальных восьми атомов углерода нафталина четыре связаны непосредственно с общими атомами углерода — эти четыре атома углерода обычно обозначают буквой α . Остальные четыре атома углерода отделены от двух общих атомов углерода α -атомами; удаленные атомы углерода обозначают буквой β :



α -бромнафталин



β -бромнафталин

В связи с этим каждое однозамещенное нафталина может существовать в виде α - и β -изомера, в зависимости от того, у какого из атомов углерода произошла замена.

Иногда атомы углерода, у которых может произойти замещение, нумеруют цифрами от 1 до 8, как показано на схеме строения нафталина. Положения 1, 4, 5 и 8 совершенно равнозначны; они соответствуют α -положениям. Положения 2, 3, 6 и 7 также равнозначны между собой и соответствуют β -положениям.

Получение нафталина

Главный источник получения нафталина — каменноугольный деготь, содержащий 8—10% нафталина. При фракционировании каменноугольного дегтя нафталин переходит вместе с фенолами преимущественно во фракцию карболового масла. Фенолы отделяют от нафталина при помощи щелочи, растворяющей фенолы, затем нафталин очищают перегонкой под вакуумом и возгонкой.

Нафталин можно получить и синтетически. Однако в связи с высоким содержанием нафталина в каменноугольном дегте и его дешевизной синтетические способы получения практического значения не имеют.

Нафталин в виде своих многочисленных производных широко применяется для изготовления красителей, лекарственных, взрывчатых веществ, растворителей и т. д.

Физические свойства

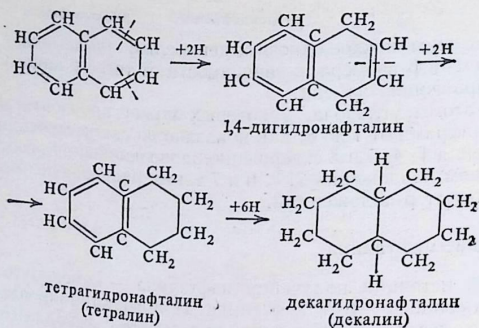
Нафталин — твердое кристаллическое вещество с характерным запахом; летуч и легко возгоняется. В воде нафталин нерастворим, хорошо растворим в горячем спирте, эфире, бензоле.

Химические свойства

Нафталин, сходный с бензолом по своему строению, обладает ароматическим характером, т. е. легко нитруется, сульфруется и т. д. По сравнению с бензолом нафталин отличается меньшей стойкостью и легче вступает в ряд реакций, чем бензол.

I. Присоединение водорода (гидрирование)

К двойным связям нафталина может присоединяться водород. В зависимости от условий гидрирования получают дигидронафталин, тетрагидронафталин и декагидронафталин:

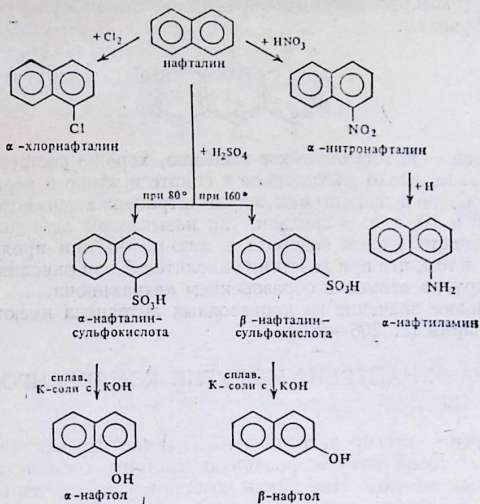


Продукты восстановления нафталина — *тетралин* и *декалин* — получили широкое применение в технике в качестве растворителей, горючего и т. д.

II. Замещение атомов водорода

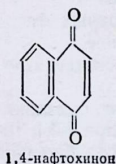
Атомы водорода в нафталине легко замещаются, причем в большинстве случаев легче получаются α -производные. Во многих случаях β -производные получают более длительным путем. Реакции замеще-

ния в молекуле нафталина можно представить следующей схемой:



III. Окисление

Энергичное окисление нафталина или более легко идущее окисление его окси- и аминопроизводных приводит к образованию нафтохинонов (с. 205):

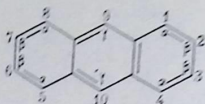


ГРУППА АНТРАЦЕНА

Антрацен и фенантрен, имеющие одинаковую молекулярную формулу $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$, содержатся в каменноугольном дегте; их выделяют из фракции «антраценового масла».

Антрацен представляет собой сочетание трех шестичленных циклов. Изучение антрацена при помощи рентгеноструктурного анализа показывает, что все 14 атомов углерода молекулы антрацена лежат в одной плоскости.

Для наименования производных антрацена в его формуле атомы углерода, у которых могут находиться заместители, нумеруют или обозначают буквами:



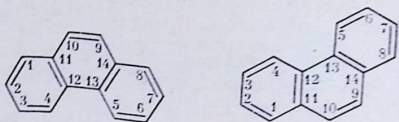
Антрацен — кристаллическое вещество, хорошо растворимое в горячем бензоле, плохо растворимое в спирте и эфире и нерастворимое в воде. Особенно подвижны в молекуле антрацена атомы водорода в положении 9 и 10, т. е. в среднем, так называемом *мезо-положении*.

Подвижность атомов водорода в *мезо-положении* проявляется, в частности, в том, что при действии окислителей они окисляются гораздо легче других атомов с образованием антрахинона.

Наибольшее значение из производных антрацена имеют антрахинон и ализарин (с. 206—207).

ГРУППА ФЕНАНТРЕНА И ДРУГИЕ КОНДЕНСИРОВАННЫЕ СИСТЕМЫ

Фенантрен — изомер антрацена ($C_{14}H_{10}$) так же, как и последний, представляет собой конденсированную систему, состоящую из трех шестичленных циклов. Эти циклы сочетаются иначе, чем в молекуле антрацена, и изображаются двояко:



Для обозначения производных фенантрена его атомы в формуле нумеруют, как показано выше.

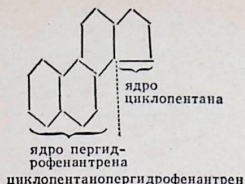
Фенантрен — блестящие бесцветные кристаллы, легко растворимые в бензоле и его гомологах.

Крайние ядра фенантрена обладают ароматическим характером подобно бензолу. В среднем ядре 9-й и 10-й атомы углерода, связанные двойной связью, ведут себя подобно цепям ненасыщенных углеводов, легко присоединяя бром (с разрывом двойной связи), легко окисляясь и т. д.

Фенантрен не нашел такого широкого технического применения, как антрацен. Однако значение его очень велико. Оказалось, что ядро фенантрена лежит в основе большого ряда соединений, обладающих физиологическим действием. Так, например, ядро фенантрена (частично гидрированного, т. е. имеющего меньшее число двойных связей) лежит в основе таких важнейших алкалоидов, как морфин и кодеин.

Ядро полностью гидрированного фенантрена, конденсированное с пятичленным кольцом циклопентана, называется *циклопентано-*

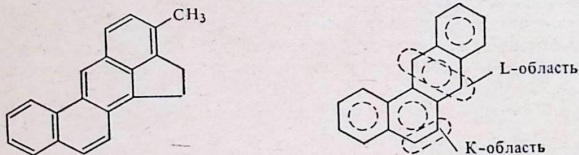
пергидрофенантrenom:



Это ядро лежит в основе молекул стероидов, к которым относятся стеринны, витамины группы D, желчные кислоты, половые гормоны, агликоны сердечных гликозидов и ряд других исключительно важных в биологическом отношении веществ.

Другие конденсированные системы. Наряду с нафталином, антраценом и фенантреном в каменноугольном дегте содержится большое число других углеводородов с конденсированными циклами.

Многие ароматические углеводороды со спаянными циклами являются канцерогенными веществами, т. е. обладают способностью вызывать рак (сапсер). Особенно сильным канцерогенным действием обладает так называемый метилхолантрен:



Это вещество, содержащее фенантреновое ядро, было получено из желчной кислоты.

Проблема связи канцерогенности и строения соответствующих соединений очень сложна, даже в пределах группы многоядерных ароматических соединений. Так, из нескольких десятков соединений этой группы сильным канцерогенным действием обладало лишь несколько соединений. Была сделана попытка подойти к решению этой проблемы с позиций тонкого электронного строения и квантовой химии. Так, было установлено, что на проявление биологической активности большое влияние оказывают определенные соотношения реакционных индексов мезофенантреновой и мезоантраценовой областей (*K*- и *L*-области в приведенной формуле). Хотя и не всегда, но в ряде случаев расчетные данные находились в соответствии с результатами биологических экспериментов. Работа по исследованию связи канцерогенности и строения должна продолжаться.

НЕБЕНЗОЛЬНЫЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Выше указывались основные характерные признаки ароматических соединений: устойчивость к окислению, легкость реакций электрофильного замещения — нитрования, сульфирования, галогенирования, весьма малая склонность к реакциям присоединения.

В дальнейшем, используя механические расчеты, показана возможность существования гораздо большего числа ароматических систем, в состав которых входит не только пять и семичленные циклы.

Согласно правилу Хюккеля, ароматическими свойствами обладают все циклы с сопряженными связями, имеющие число сопряженных π-электронов, равное $4n+2$ (где $n=0, 1, 2, 3$ и т. д.). Для бензола $n=1$, число сопряженных π-электронов равно $4 \cdot 1 + 2 = 4 + 2 = 6$.

Многие из предсказанных теорией небезопасных ароматических систем были синтезированы.

В этом учебнике кратко рассмотрены лишь небензолыные ароматические системы, иллюстрируя секстет электронов в пяти- и семичленном циклах.

АРОМАТИЧЕСКАЯ СИСТЕМА С ПЯТИЧЛЕННЫМ ЦИКЛОМ

Циклопентадиенильный анион. Циклопентадиенильный анион можно получить из циклопентадиена — вещества, относящегося к алициклическому ряду. Атомы водорода в метиленовой группе этого вещества обладают большой подвижностью. При действии порошкообразного металлического натрия в кипящем растворе из этой метиленовой группы отделяется водород и образуется циклопентадиенил-натрий:



В процессе отщепления атома водорода и образования циклопентадиенильного иона у углеродного атома остается два электрона (из которых один — собственный электрон углерода, а другой — от отщепившегося водорода)



Присходит изменение гибридизации

орбиталей электронов. Из двух оставшихся электронов один в виде p -электронного облака перекрывается с двумя соседними p -электронами, образуя единую сопряженную систему пяти p -орбиталей (рис. 37, *а* и *б*), а другой электрон равномерно распределяется между пятью p -орбиталями, т. е. с одинаковой степенью вероятности может находиться на каждой из них. Таким образом, за счет пяти собственных электронов углеродных атомов и одного лишнего создается секстет сопряженных p -электронов, необходимый для проявления ароматических свойств.

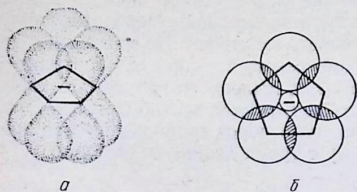


Рис. 37 Сопряжение p -орбиталей в циклопентадиенильном анионе:
а — вид сбоку; *б* — вид сверху

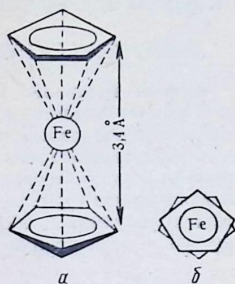



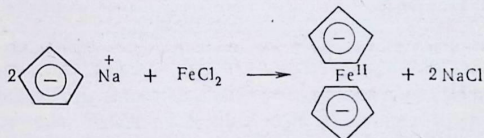
Рис. 38. Структура ферроцена:
а — вид сбоку; *б* — вид сверху

Вся эта система, обладая лишним электроном, имеет отрицательный заряд, является циклопентадиенильным анионом. Чтобы отразить равномерное распределение отрицательного заряда между пятью углеродными атомами, циклопентадиенильный анион изображают сле-

дующей формулой:  . Ароматические свойства циклопента-

диенильного аниона проявляются в его устойчивости, способности давать в результате реакций электрофильного замещения сульфопроизводные, галогенопроизводные.

Металлоцены. С пятидесятых годов нашего столетия большой интерес стали вызывать соединения, образованные циклопентадиенильным ионом с ионами металлов группы железа — *металлоцены*. Из них впервые был получен и наиболее тщательно изучен *ферроцен*, или *циклопентадиенилжелезо*. Ферроцен может быть получен, например, при взаимодействии циклопентадиенилнатрия с хлоридом железа (II):



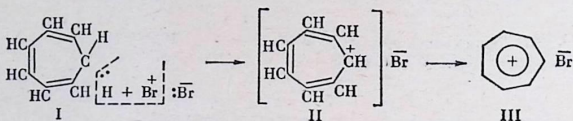
Структура ферроцена, напоминающая бутерброд (сэндвич), представлена на рис. 38.

Ферроцен — оранжевое кристаллическое вещество, растворимое в органических растворителях и нерастворимое в воде. Ферроцен обладает типичными свойствами ароматических соединений: он вступает (одним или двумя циклами) в реакцию Фриделя — Крафтса, легко сульфuriруется.

Ферроцен применяется не только в технике (в качестве антидетонатора), но и в медицине (как органический препарат железа).

АРОМАТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ С СЕМИЧЛЕННЫМ ЦИКЛОМ

Катион тропилия. В циклопентадиенильном анионе ароматический секстет создается за счет пяти электронов углеродных атомов пятичленного кольца и одного лишнего электрона. Но возможен и другой путь образования ароматического секстета — при потере одного электрона от семи углеродных атомов семичленного кольца (это характерно для катиона тропилия). Катион тропилия можно получить при действии молекулярным бромом на углеводород тропилиден или циклогексатриен — семичленную систему с тремя двойными связями:



Приведенное уравнение является суммарным. В конечном итоге сущность реакции заключается в отщеплении от метиленовой группы

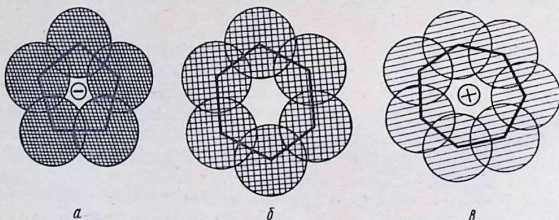


Рис. 39. Схема перекрытия *p*-орбиталей в различных ароматических системах (*p*-орбитали показаны в плане). Степень электронной плотности показана штриховкой разной интенсивности:

a — циклопентадиенильный анион (6 электронов расположены на 5 орбиталях, лишний электрон обуславливает отрицательный заряд аниона); *b* — бензол (6 электронов располагаются на 6 орбиталях, система электронейтральна); *в* — тропилиевый катион (6 электронов располагаются на 7 *p*-орбиталях, «дефицит» электронов обуславливает положительный заряд катиона)

тропилидена (I) атома водорода с двумя электронами, т. е. так называемого гидридного аниона \bar{H} . При этом углеродный атом, от которого вместе с электроном водорода ушел один из его собственных электронов, приобретает положительный заряд и превращается в карбокатион (II).

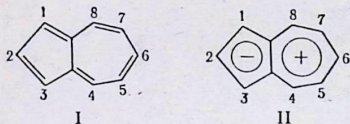
При этом тут же происходит стабилизация этого карбокатиона вследствие изменения характера гибридизации: если у тропилидена было 6 *p*-орбиталей (у трех двойных связей), то в образующемся ионе тропилия (III) появляется седьмая *p*-орбиталь, перекрывающаяся с соседними. Таким образом, создается единая система семи сопряженных *p*-орбиталей с одинаковыми расстояниями С—С. Однако эти семь орбиталей заполнены лишь шестью электронами. Недостаток одного электрона в этой системе является причиной положительного заряда катиона тропилия (рис. 39).

Соли тропилия хорошо растворимы в воде и нерастворимы в органических растворителях. Ионы тропилия, обладающие положительным зарядом, легко вступают в реакции нуклеофильного замещения, в результате чего образуются нейтральные производные тропилидена, например:



АРОМАТИЧЕСКАЯ СИСТЕМА, СОДЕРЖАЩАЯ КОНДЕНСИРОВАННЫЕ ПЯТИЧЛЕННОЕ И СЕМИЧЛЕННОЕ КОЛЬЦА

Азулен. Азулен представляли ранее как конденсированную систему, содержащую пятичленное кольцо циклопентадиена и семичленное кольцо циклогексатриена, или систему циклопентадиеноциклогексатриена (I):

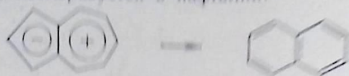


По современным данным азулен правильнее представлять как конденсированную систему циклопентадиенильного аниона и катиона тропилия. Каждый из 10 углеродных атомов азулена имеет *p*-орбиталь, все они образуют единую электронную систему. Однако электронная плотность в пяти- и семичленном кольцах не одинакова. Поскольку каждое кольцо стремится иметь ароматический секстет электронов, семичленное кольцо отдает пятичленному один электрон. В результате в пятичленном кольце шесть электронов располагаются на пяти *p*-орбиталях (это кольцо будет иметь отрицательный заряд), а в семичленном кольце оставшиеся шесть электронов расположатся на семи *p*-орбиталях (это кольцо будет иметь положительный заряд). Такие представления подтверждаются высоким электрическим момен-

том диополя азулена (1,0 D), ряда квантовых реакций, а также квантово-механическими расчетами.

Азулен — кристаллическое вещество синего цвета. Синий или синевато-фиолетовый цвет имеют и производные азулена. Окраска обусловлена наличием в молекуле достаточно длинной сопряженной системы p-электронов.

Азулен легко изомеризуется в нафталин:



Производные азулена, в частности различные алкилзамещенные, содержатся в эфирных маслах ряда растений, в том числе лекарственных (римская ромашка, эвкалипт, некоторые виды полыни), чем объясняется противовоспалительное действие этих растений.

СОЕДИНЕНИЯ С ОДНОЙ ИЛИ НЕСКОЛЬКИМИ ОДИНАКОВЫМИ ФУНКЦИЯМИ

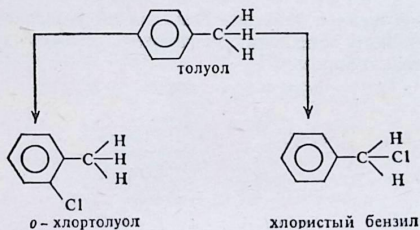
Глава VI

ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

Галогенопроизводными углеводородов называются такие производные, которые можно получить замещением в молекулах углеводородов одного или нескольких атомов водорода атомами галогенов.

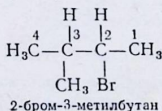
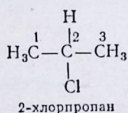
Галогенопроизводные делят на две подгруппы в зависимости от того, производят их от насыщенных или ненасыщенных углеводородов. В пределах каждой подгруппы в зависимости от наличия одного, двух, трех и т. д. атомов галогена различают моногалогенопроизводные, дигалогенопроизводные, тригалогенопроизводные и т. д.

Галогенопроизводные гомологов бензола могут содержать галоген в ядре и в боковой цепи. Например, из толуола, замещая галогены в ядре или в боковой цепи, можно получить изомерные производные толуола — *хлортолуол* и *хлористый бензил*:



Номенклатура и изомерия

По международной номенклатуре нумеруют атомы углерода в наиболее длинной цепи, начиная с того конца, к которому ближе стоит галоген; положения ответвлений углеродной цепи, а также положение галогена обозначают соответствующими цифрами; называют после соответствующих цифр галогены (Cl, Br, I, F) и имеющиеся ответвления, а затем основную (перенумерованную) цепь углеводорода, от которого производят данное соединение. Например:

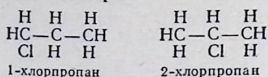


Наряду с этими новыми названиями все еще широко применяются старые названия, которые обычно производятся от названий галогенов и названий радикалов, которые с ними соединены. Так, CH_3Cl называют хлористым метилом (по международной номенклатуре — хлорметан); $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ — бромистым этиленом (или дибромэтаном); $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ — хлористым бензилом и т. д.

Некоторые галогенопроизводные кроме этих названий имеют еще наименования, часто возникшие исторически и сохранившиеся до сих пор. Так, например, трихлорметан CHCl_3 называют хлороформом; CHI_3 — иодоформом и т. д.

Изомерия галогенопроизводных зависит от изомерии углеродной цепи и от положения галогена.

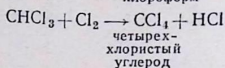
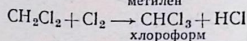
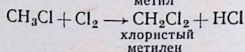
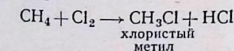
Моногалогенопроизводные метана и этана не имеют изомеров, но уже у хлорпропана два изомера:



В этом случае изомерия зависит от положения галогена в цепи (не-разветвленной).

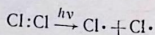
Способы получения

1. Непосредственное действие галогена на углеводороды приводит к последовательному замещению на галогены одного, двух, трех и т. д. атомов водорода, например

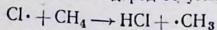


Энергичнее всего действует хлор, слабее — бром; иод реагирует совсем слабо. Реакцию ускоряет действие солнечного света, а также некоторых веществ (Fe, AlCl_3).

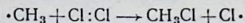
Механизм галогенирования алифатических углеводородов. Галогенирование алифатических углеводородов — это типичная радикальная реакция, идущая, как цепь. Стадией инициирования является образование первых свободных радикалов в виде атомов хлора с неспаренными электронами $\cdot\text{Cl}$. Энергия света, катализирующая эту реакцию, или другие реагенты расщепляет молекулу галогена на два атома, обладающие неспаренными электронами:



Свободный радикал $\text{Cl}\cdot$ отнимает водород от углеводорода:



Далее идет образование галогенопроизводного:

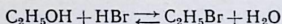


Последние две реакции повторяются: идет *цепная реакция*.

Этот способ получения галогенопроизводных имеет тот недостаток, что при нем всегда получается смесь различных веществ — моно-, ди-, тригалогенопроизводных и т. д. Ниже будут рассмотрены способы, которые ведут к получению индивидуальных галогенопроизводных.

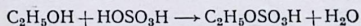
2. Получение моногалогенопроизводных из спиртов — один из самых простых способов, легко воспроизводимых в лабораторных условиях. Гидроксил спирта заменяется галогеном при действии галогеноводорода или галогенидов фосфора.

а. Действие галогеноводорода



Соединения, которые получаются при отщеплении воды от спирта и кислот, называются сложными эфирами (с. 153). Поэтому галогенопроизводные углеводов (галогеналкилы) можно рассматривать как сложные эфиры, образованные спиртами и галогеноводородными кислотами.

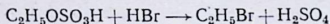
Обычно для получения галогенопроизводного углеводорода нагревают спирт (например, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) с концентрированной серной кислотой и солью галогеноводородной кислоты (например, KBr). Реакция спирта с галогеноводородом фактически проходит в несколько стадий. Спирт с H_2SO_4 дает этилсерную кислоту:



Бромид калия с H_2SO_4 образует HBr :



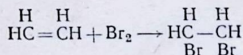
Этилсерная кислота с бромистым водородом дает бромистый этил:



б. Действие на спирт галогенидов фосфора

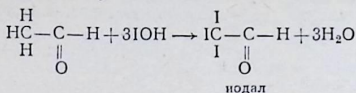


3. Дигалогенопроизводные с атомами галогена у двух соседних атомов углерода получают присоединением галогенов к олефинам:



4. Дигалогенопроизводные с атомами галогена у одного и того же атома углерода получают действием галогенида

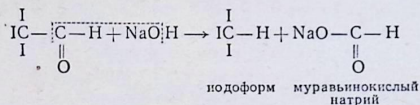
большой подвижностью, значительно большей, чем в метильной группе спирта, благодаря чему они легко замещаются на галоген:



Это уравнение можно выразить более точно, если написать в нем вместо $3\text{HIO} \rightleftharpoons 3\text{I}^+ + 3\text{OH}^-$. Катионы иода могут иметь двойное происхождение. Во-первых, иодоватистая кислота, как известно, может диссоциировать и как кислота $\text{HIO} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{IO}^-$, и как основание $\text{HIO} \rightleftharpoons \text{I}^+ + \text{OH}^-$, причем диссоциация по второму уравнению происходит легче (константа диссоциации приблизительно в 1000 раз выше).

Во-вторых, возможна диссоциация молекулы иода на катион и анион: $\text{I}_2 \rightleftharpoons \text{I}^+ + \text{I}^-$.

Четвертая стадия — образование иодоформа из иодаля:

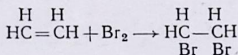


Реакция образования иодоформа применяется, например, для обнаружения винного спирта (некоторые другие вещества, кроме винного спирта, как будет указано в дальнейшем, также дают реакцию образования иодоформа).

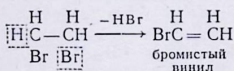
Реакции образования бромформа CHBr_3 и хлороформа CHCl_3 протекают аналогично.

6. Галогенопроизводные непредельных углеводородов обычно получают в две стадии:

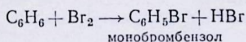
а) присоединение галогена к непредельным соединениям, например



б) отнятие галогеноводорода от полученного ди- или полигалогенопроизводного при помощи спиртового раствора щелочи:

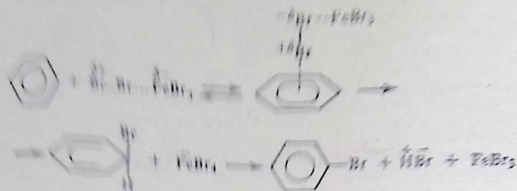


7. Получение галогенопроизводных ароматического ряда. а. Замещение в бензольном ядре происходит при действии галогенов на холоду (при комнатной температуре). Реакцию обычно проводят в присутствии катализаторов (иод, галогениды некоторых металлов и другие вещества):

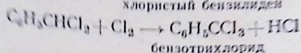
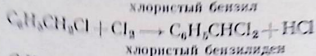
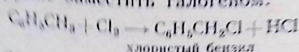


В присутствии катализаторов реакция идет и далее, причем галогеном могут быть замещены два, три и более атомов водорода.

Механизм галогенирования и окисления алкилов представляет собой электрофильное замещение. Для катализируемой $FeBr_3$ реакция заключается в образовании с молекулой галогенной кислоты, взаимодействии алкилбензола с электрофильным комплексом галогенной кислоты, вступающей в электрофильное замещение:



В. Замещение в боковой цепи ароматических углеводородов происходит при нагревании без катализаторов. Так, при действии хлора на пары кипящего толуола можно все три атома водорода в боковой метильной группе заместить галогеном:



Реакция, аналогично галогенированию соединений жирного ряда, идет как реакция радикального замещения (см. с. 136) и катализируется солнечным светом.

Все способы получения галогенопроизводных жирного ряда пригодны для получения галогенопроизводных ароматического ряда с галогеном в боковой цепи.

Физические свойства

Галогенозамещенные алифатических углеводородов имеют характерный запах и многие из них обладают наркотическим действием. Они почти нерастворимы в воде, но очень легко растворяются в органических растворителях, таких, как спирт, эфир и др.

Температура кипения и плотность хлористых, бромистых и иодистых соединений возрастают с повышением атомной массы галогена, т. е. наиболее высокую температуру кипения и плотность имеют хлористые, а наиболее высокую — иодистые. Моногалогенопроизводные (хлористые и бромистые) горят характерным пламенем с зеленой каймой; трех- и четырехгалогенопроизводные метана, такие, как CHCl_3 и CCl_4 , не горят. Галогенопроизводные ароматического ряда представляют собой тяжелые жидкости или кристаллические вещества. Галогенопроизводные с галогеном в боковой

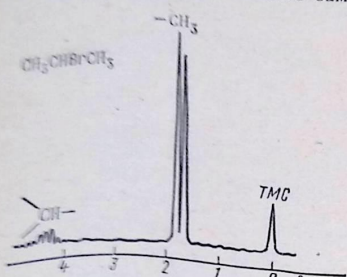


Рис. 40. ПМР-спектр 2-бромпропана

цепи обладают запахом, раздражающим слизистые оболочки и вызывающим слезотечение; галогенопроизводные с галогеном в ядре обладают слабым запахом.

Рис. 40 изображает ПМР-спектр 2-бромпропана. Помимо сигнала ТМС в спектре имеются 2 группы линий в области 1,71 м. д. и 4,32 м. д. В 2-бромпропане имеются две разные по положению группы протонов в двух метилах CH_3 и метине CH . Ближайшие к нулевой точке сигналы, лежащие в области сильных полей, принадлежат более экранированным группам протонов, т. е. CH_3 ; расположенные в области более слабых полей полосы ($\delta=4,32$ м. д.) — CH . Это подтверждается характером спин-спинового расщепления: сигналы $\delta=1,71$ представляют собой дублет, так как метильные группы связаны с CH ($n+1=1+1=2$); сигналы $\delta=4,32$ м. д. — это септет, поскольку CH связан с двумя метильными группами, содержащими 6 протонов ($n+1=3 \cdot 2+1=7$). Площади, очерчиваемые двумя группами пиков, находятся в отношении 6 : 1, что соответствует шести протонам двух метильных групп и одному протону CH .

Химические свойства

Галогенопроизводные способны к весьма многочисленным и разнообразным превращениям, ведущим к образованию различных других групп органических соединений. Так, в предыдущих главах уже накопились со следующими реакциями:

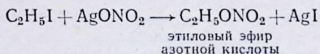
1. **Получение предельных углеводородов из галогенопроизводных** путем замены галогена (при действии металлического натрия) радикалом (реакция Вюрца).

2. **Получение из галогенопроизводных олефинов** при отнятии галогеноводорода.

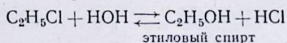
3. **Действие нитрата серебра.** Атом галогена в галогенопроизводных не находится в диссоциированном состоянии, не образует ионов, и поэтому эти вещества при обычных условиях, как правило, не дают осадка галогенидов серебра. Тем не менее атомы галогенов обладают некоторой подвижностью, причем неодинаковой для различных галогенов: фтор в галогенопроизводных связан наиболее прочно, а иод отличается наибольшей подвижностью.

Большая подвижность иода связана с его большим атомным радиусом и большим электрическим моментом диполя, поскольку $\rho=Ql$ (с. 33). В соответствии с этим иодистые алкилы, например CH_3I и $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$, хотя и медленно, но реагируют с AgNO_3 .

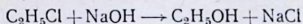
В спиртовых растворах реакции галогеналкилов, например CH_3I и $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ с AgNO_3 , проходят лучше и до конца, в результате чего образуются эфиры азотной кислоты:



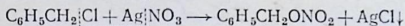
4. **Обмен галогена на гидроксил с образованием спирта** при действии воды происходит обычно медленно, иногда практически не идет вследствие обратимости процесса:



Энергичнее действуют щелочи, которые связывают образующуюся кислоту, а кроме того, сами взаимодействуют с галогенопроизводными:



Это можно очень легко показать на реакции с раствором AgNO_3 . Если подействовать этим раствором на два изомера — хлортолуол $\text{C}_6\text{H}_4\text{ClCH}_3$ и хлористый бензил $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$, то осадок в случае хлортолуола образуется лишь после длительного кипячения жидкости, тогда как в случае хлористого бензила такой осадок образуется очень быстро при небольшом нагревании:



Прочность связи галогена, стоящего в ядре, объясняется теми же причинами, что и для галогена у двойной связи алифатических соединений: вследствие сопряжения свободных электронов галогена с π -электронами ядра происходит сокращение межатомного расстояния $\text{C}-\text{Cl}$, уменьшение электрического момента диполя, а отсюда и уменьшение подвижности галогена.

Отдельные представители

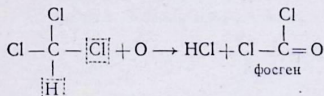
Многие галогенопроизводные используются в качестве промежуточных продуктов при синтезах других веществ (например, хлоропрен при синтезе каучука). Наряду с этим галогенопроизводные применяются в медицине как наркотические (обезболивающие) и дезинфицирующие (обеззараживающие) вещества.

Из галогенопроизводных метана наибольшее значение имеют хлороформ и иодоформ.

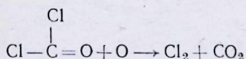
Хлороформ CHCl_3 впервые был синтезирован одновременно Либихом и Субейраном в 1831 г. Однако наркотическое действие хлороформа еще ряд лет оставалось неизвестным. Лишь в 1848 г. хлороформ был впервые применен англичанином Симпсоном для наркоза при хирургических операциях. В России был применен знаменитым хирургом Н. И. Пироговым.

Хлороформ представляет собой бесцветную жидкость с характерным сладковатым запахом, тяжелее воды; в воде он очень мало растворим, но хорошо растворим в органических растворителях. Хлороформ хорошо растворяет многие органические вещества, например жиры, и поэтому применяется в больших количествах как растворитель в химических производствах, а также для извлечения многих веществ из растительного сырья (жиры, смолы, алкалоиды и т. д.).

При действии на хлороформ кислорода воздуха образуются хлористый водород и фосген (последний применялся в качестве боевого отравляющего вещества):



Разложение идет и дальше:



Эти процессы могут привести в негодность медицинский хлороформ.

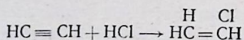
Иодоформ CHI_3 (Iodoformium) получают из спирта (или ацетона, с. 203) при действии иода в щелочной среде. Иодоформ представляет собой твердое кристаллическое вещество беловато-желтого и желтого цвета с резким характерным запахом. При микроскопическом исследовании можно установить, что кристаллы иодоформа имеют характерную форму звездочек или квадратных конвертиков. Иодоформ с давних времен стали применять в качестве обеззараживающего (антисептического) средства в зубо-врачебной практике, а также при приготовлении некоторых масел, повязок и т. д.

Четыреххлористый углерод CCl_4 — тяжелая бесцветная жидкость. Пары его ядовиты. Широко применяется в технике в качестве растворителя, хорошо растворяющего каучук, жиры, лаки и т. д. и имеющего перед рядом других растворителей преимущество как вещество негорючее. В быту применяется для выведения пятен. Четыреххлористый углерод применяют для тушения пожаров.

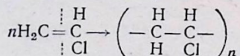
Хлористый этил получают обычно из винного спирта при действии HCl в момент выделения. Хлористый этил при обычных условиях газ, т. кип. $+12^\circ\text{C}$. При сравнительно небольшом охлаждении хлористый этил превращается в жидкость, которая при обычной температуре кипит, поглощая большое количество теплоты. Это свойство его используется в медицине для получения местного обезболивания (анестезии) при небольших операциях.

Из неопредельных галогенопроизводных остановимся на следующих веществах.

Хлорвинил, винилхлорид, или монохлорэтилен, получают из ацетиленов путем присоединения HCl :

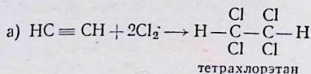


Он полимеризуется в присутствии катализаторов:

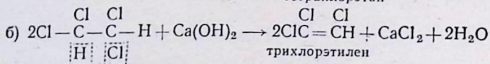


Получающиеся полимеры — поливинилхлориды, или винилитовые смолы, очень дешевы и получили широкое применение для изготовления электроизоляционных материалов, искусственной кожи, пленочных материалов технического и бытового назначения.

Трихлорэтилен получают из ацетиленов в две стадии:



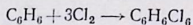
тетрахлорэтан



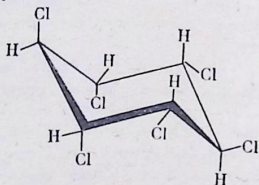
трихлорэтилен

Трихлорэтилен — тяжелая жидкость. Не горит. Пары его очень ядовиты.

Гексахлорциклогексан, или гексахлоран, получается в результате присоединения хлора к бензолу на свету:



Конформационная формула гексахлорана такова:



Он обладает очень сильным инсектицидным действием.

Хлористый бензил $C_6H_5CH_2Cl$, бромистый бензил $C_6H_5CH_2Br$ и иодистый бензил $C_6H_5CH_2I$ вызывают слезоточение и находили применение в качестве БОВ как слезоточивые вещества — лакриматоры. Иодистый бензил вызывает слезоточение и отек слизистых оболочек глаз уже в концентрации 0,002 мг/л.

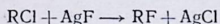
Понятие о фторзамещенных углеводородах. По способам получения и некоторым необычным свойствам, отличающим их от других галогенопроизводных, фторпроизводные требуют отдельного рассмотрения.

Химия фторзамещенных углеводородов развивалась гораздо медленнее и позднее химии других галогенопроизводных, что объясняется малой доступностью фтора (по сравнению с другими галогенами), а также трудностями работы с фтором: вследствие высокой химической активности многие реакции его с органическими веществами сопровождаются взрывами. Однако в химии фторпроизводных достигнуты серьезные успехи и многие их представители получили широкое и разнообразное практическое применение. Большие заслуги в этом принадлежат акад. И. Л. Кнулянцу.

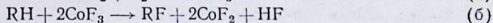
Номенклатура. Частично замещенные фтором углеводороды называются по тем же принципам, как и другие галогенопроизводные. Полностью замещенные углеводороды называются фторуглеродами или перфторуглеродами. По номенклатуре ИЮПАК полностью галогенированные углеводороды называют по наименованиям последних с приставкой перфтор-, перхлор- и т. д. Следовательно, CF_4 называется перфторметан, C_2F_6 — перфторэтан и т. д.

Получение. Многие типичные способы, применяемые для получения других галогенопроизводных, не могут быть использованы для синтеза фторпроизводных, так как попытки проведения этих реакций ведут к взрывам, разрушению углеродного скелета исходных веществ. К числу наиболее часто применяемых реакций получения фторпроизводных относятся следующие:

1. Замещение в галогеналкилах иода, брома и хлора на фтор при действии фторидами металлов (например, AgF , SbF_3):



2. Фторирование углеводородов при каталитическом действии фторида кобальта CoF_3 . При этом применяют попеременное пропускание фтора и углеводородов над двухфтористым кобальтом:



Пользуясь этим способом, можно заместить в углеводороде все атомы водорода фтором.

Физические свойства. Плотность и вязкость полностью фторированных углеводородов гораздо выше, чем у соответствующих углеводородов.

Химические свойства. В зависимости от числа атомов фтора, связанных с одним и тем же углеродным атомом, фторпроизводные резко отличаются по своим свойствам. Монофторзамещенные обладают высокой реакционной способностью, настолько высокой, что способны

существовать лишь первые члены гомологического ряда (до C_4H_9F). Они высокотоксичны.

Ди- и трифторзамещенные, содержащие атомы фтора у одного углеродного атома, представляют собой весьма инертные в химическом отношении вещества и не токсичны.

Исключительную химическую прочность проявляют полностью фторированные соединения, являясь наиболее устойчивыми из всех известных органических веществ. Перфторуглероды не реагируют с сильными кислотами и основаниями, с металлическим натрием и калием; они реагируют лишь при $400^\circ C$, не горючи и не токсичны.

Причина высокой химической инертности перфторуглеродов заключается в уменьшении межатомных расстояний связей (а отсюда и их электрического момента диполя) вследствие сильного электронопритягивающего действия атомов фтора.

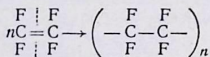
Вследствие высокой химической прочности фторуглероды являются очень ценными материалами. Развитие химии полифторсоединений было вызвано в свое время потребностями производства атомных бомб в США, нуждавшегося в таких химически стойких материалах (например, для разделения гексафторидов изотопов урана).

Дихлордифторметан CCl_2F_2 , известный под названием фреона 12, в обычных условиях представляет собой газ без вкуса и запаха; т. кип. — $30^\circ C$, т. зам. — $155^\circ C$. Широко применяется в холодильной технике вследствие весьма большой инертности и неядовитости.

Фторотан — 1,1,1-трифтор-2-хлор-2-бромэтан $FC(Cl)(Br)CF_3$ — бесцветная, тяжелая,

летучая жидкость с запахом, напоминающим запах хлороформа. Применяется как одно из самых эффективных новых средств для наркоза. Имеет ряд преимуществ перед хлороформом (мало токсичен, почти не дает стадии возбуждения, наркоз быстро проходит).

Полиперфторэтен (или тефлон) — очень ценный полимер тетрафторэтилена. Полимеризация происходит в присутствии перекисей по реакции



Тефлон устойчив при высоких температурах (размягчается при $327^\circ C$) и стоек к химическим воздействиям, включая действие элементарного фтора.

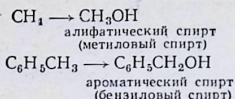
Глава VII

ГИДРОКСИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

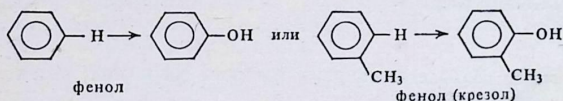
И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

Важнейшими подгруппами гидроксильных соединений являются спирты и фенолы.

Спирты — производные углеводородов, которые можно представить как результат замещения гидроксилом атомов водорода в алифатических углеводородах или боковых цепях ароматических углеводородов:



Фенолы — производные углеводородов, которые можно представить как результат замещения гидроксилом атомов водорода в ядре ароматических углеводородов:



В зависимости от числа гидроксильных спирты и фенолы делят на следующие группы:

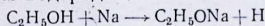
1. Одноатомные спирты (и фенолы), содержащие один гидроксил.
2. Многоатомные спирты (и фенолы), содержащие два, три и более гидроксильных в молекуле.

СПИРТЫ

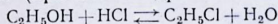
ОДНОАТОМНЫЕ СПИРТЫ

Строение, изомерия и номенклатура

Наличие гидроксильной группы в этиловом спирте $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ доказывается следующими реакциями: с щелочными металлами, вытесняющими лишь один атом водорода:



с галогеноводородами (при этом гидроксил заменяется на галоген):



Изомерия спиртов зависит от изомерии углеродной цепи и положения гидроксильной группы. В зависимости от положения гидроксильной группы в спирте у различных атомов углерода — первичных, вторичных или третичных — одноатомные спирты делят на группы первичных, вторичных и третичных спиртов.

По международной номенклатуре названия производят от названий соответствующих углеводов, прибавляя окончание *-ол*. Например, метиловый спирт, производимый от метана, называется *метанол*, этиловый спирт — *этанол* и т. д. В случае возможности изомеров нумеруют цепь атомов углерода и соответствующими цифрами обозначают положение гидроксила, а также ответвлений цепи. Первичный пропиловый спирт называется 1-пропанол, а вторичный — 2-пропанол.

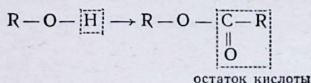
Ароматический бензиловый спирт $C_6H_5CH_2OH$ по международной номенклатуре называется *фенилметанол*.

Кроме этих наименований некоторые спирты имеют еще эмпирические наименования, связанные с историей открытия в том или ином природном продукте, способом получения и т. д. Например, метиловый спирт часто называют *древесным спиртом*, так как он получается при сухой перегонке дерева; этиловый спирт называют *винным спиртом*, так как он был впервые обнаружен в виноградном вине, и т. д.

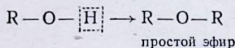
Природные источники и способы получения

В свободном состоянии в природных условиях встречаются лишь некоторые спирты, причем всегда в ничтожных количествах. Например, первый представитель группы спиртов — метанол — в виде очень незначительной примеси содержится в эфирных маслах * некоторых растений. Этиловый спирт обнаружен в животных и растительных организмах также лишь в виде следов. Однако в соединении с кислотами, т. е. в виде так называемых сложных эфиров, спирты широко распространены в природе; встречаются спирты в природных условиях и в виде простых эфиров.

Сложный эфир можно рассматривать как производное спирта, которое получается при замещении атома водорода в его гидроксиле остатком кислоты:



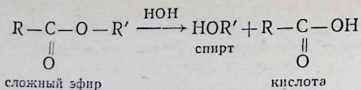
Простой эфир можно рассматривать как продукт замещения атома водорода в гидроксиле спирта радикалом:



1. Получение из сложных эфиров. Природные вещества — сложные эфиры, могут быть подвергнуты гидролизу с образованием спирта и

* Эфирные масла — это группа соединений, весьма различных по своему химическому составу. Лишь некоторые сходные свойства послужили причиной объединения этих веществ в одну группу, а именно: эфирные масла, подобно жирным маслам, смачивают бумагу, оставляя как бы жирное пятно; однако в отличие от жирных масел эфирные масла очень летучи, и пятно их, нанесенное на бумагу, быстро улетучивается. Эфирные масла обладают сильными запахами. Они образуются в растениях, содержатся в цветах, обуславливая их аромат, а также в других частях растений. В эфирных маслах содержатся сложные эфиры, терпены и другие вещества.

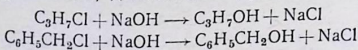
КИСЛОТЫ:



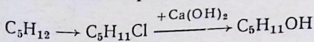
Гидролиз сложных эфиров производится обычно в присутствии кислот или щелочей, играющих роль катализаторов.

2. При брожении под влиянием ферментов дрожжей можно получить этиловый спирт и спирты с большим числом атомов углерода до изомеров амилового спирта (C₅H₁₁ОН) включительно. При этом этиловый спирт образуется обычно из сахаров, а высшие спирты — из белковых веществ. Последние, всегда находясь в сбраживаемой жидкости, при брожении расщепляются до аминокислот, которые затем превращаются в соответствующие спирты.

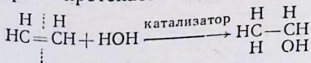
3. Получение спиртов из галогенопроизводных путем замены галогена гидроксилом проводится действием воды или едкой щелочи, или, что еще эффективнее, действием гидроокиси серебра:



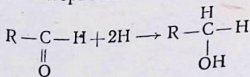
Реакция этого типа стала применяться в промышленном масштабе для получения амиловых спиртов:



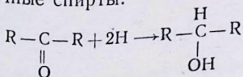
4. Присоединение воды к непредельным углеводородам ряда этилена с образованием спиртов протекает по схеме



5. При восстановлении альдегидов и кетонов получают спирты, причем из альдегидов — первичные спирты:



из кетонов — вторичные спирты:



Физические свойства

В табл. 10 приведены физические константы некоторых первичных спиртов с неразветвленной цепью.

Если сравнить температуру кипения спиртов ROH с температурой кипения их производных — простых эфиров ROR, то окажется, что спирты имеют ненормально высокие температуры кипения.

Физические константы некоторых первичных спиртов
с неразветвленной цепью

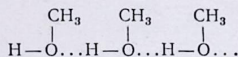
Название спирта	Формула	Т. пл., °С	Т. кип., °С	Плотность, г/см ³
Метилловый	СН ₃ ОН	-97	+65	0,812
Этиловый	С ₂ Н ₅ ОН	-114	+78	0,806
Пропиловый	С ₃ Н ₇ ОН	-127	+97	0,817
Бутиловый	С ₄ Н ₉ ОН	-80	+117	0,823
Амиловый	С ₅ Н ₁₁ ОН	-78,5	+138	0,829
Цетиловый	С ₁₆ Н ₃₃ ОН	+50	+190 *	0,818
Мирициловый	С ₃₁ Н ₆₃ ОН	+88	—	0,808

* При давлении 15 мм рт. ст.

Высокие температуры кипения спиртов по сравнению с эфирами обусловлены образованием ассоциатов, т. е. соединением нескольких молекул. Так как при нагревании спиртов нужно не только перевести молекулы в газообразное состояние, но и предварительно расщепить эти соединения, то необходимо большее количество энергии, т. е. более высокая температура для доведения спиртов до кипения.

Молекулы спиртов удерживаются в ассоциатах при помощи водородных связей.

Водородные связи возникают между электроотрицательными атомами молекул (например, О, N) за счет атомов водорода, как бы связывающих молекулы. Физическая сущность образования водородных связей такова. Сильно электроотрицательный атом, как, например, О, N, очень сильно притягивает к себе электроны, образуя связи О—Н, N—Н. Вследствие этого водородный атом становится настолько «электронодефицитным», что способен частично принимать неподеленную электронную пару другого электроотрицательного атома. Так, образование водородных связей в метиловом спирте можно представить следующим образом:



(водородные связи обычно обозначают стрелками или точками).

Атомы водорода в радикалах не способны образовывать водородные связи. Атом водорода, образующий водородную связь, находится не на равном расстоянии от электроотрицательных атомов двух молекул, соединенных этой водородной связью: он ближе к тому атому, с которым связан ковалентной связью.

Энергия водородной связи много меньше энергии обычной связи. Она равна 21—42 кДж/моль, тогда как, например, энергия обычной связи О—Н равна 458 кДж/моль.

При кипении спиртов все водородные связи разрываются.

Образование и разрушение водородных связей можно легко наблюдать по изменению ИК-спектров. В ИК-спектре спиртов, находящихся в газообразном состоянии, когда отсутствуют ассоциации, гидроксильная группа дает характеристическую полосу при 3700 см^{-1} (рис. 42, а).

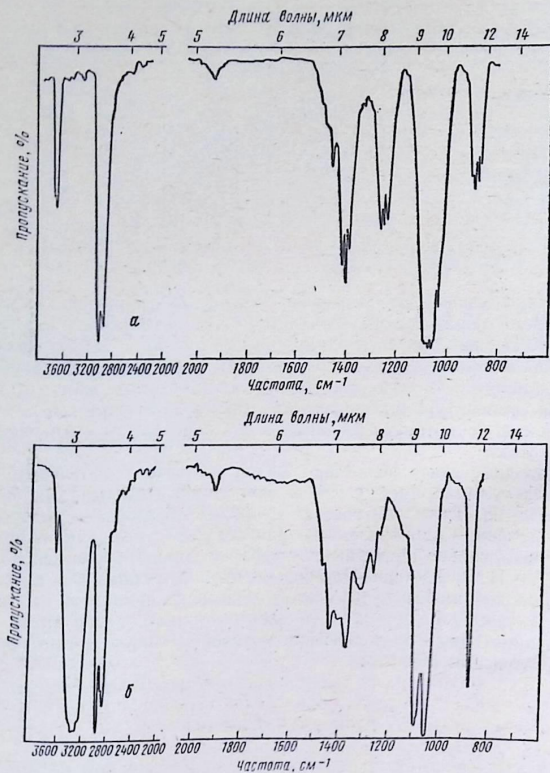


Рис. 42. ИК-спектр этилового спирта в газообразном состоянии (а) и 10%-ного раствора в CCl_4 (б)

В растворе эта полоса становится мало заметной (рис. 42, б), но появляется интенсивная относительно широкая полоса при 3350 см^{-1} , характерная для гидроксильной группы, связанной водородной связью. Для спиртов характерна также полоса в области $1200\text{—}1000\text{ см}^{-1}$, обусловленная скелетными колебаниями связи С—О. Кроме того, в области $1400\text{—}1250\text{ см}^{-1}$ имеются пики, обусловленные деформационными колебаниями группы ОН.

Плотность всех спиртов меньше единицы, т. е. все они легче воды.

Первые представители спиртов — до пропилового включительно — смешиваются с водой в любых отношениях; средние члены гомологического ряда растворяются в воде, но растворимость их быстро уменьшается по мере увеличения молекулярной массы, высшие спирты практически нерастворимы в воде.

Низшие спирты имеют сильный характерный «спиртовой» запах; средние члены ряда обычно обладают неприятными запахами; высшие спирты запаха не имеют.

Многие ароматические спирты обладают приятным ароматическим запахом и поэтому применяются в парфюмерии — в свободном состоянии или в виде эфиров.

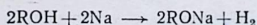
Химические свойства

Для удобства рассмотрения довольно многочисленных реакций спиртов разделим их на группы I—V прежде всего в соответствии с рациональной формулой спиртов $R-O-H$.

I. Свойства атома водорода в гидроксиле

Атом водорода в гидроксиле спирта обладает большой реакционной способностью и легко замещается.

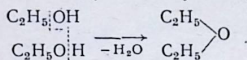
1. Замещение водорода в гидроксиле металлами с образованием алкоголятов. При действии металлического натрия на спирт происходит выделение газообразного водорода и образование алкоголята натрия:



Алкоголят натрия очень нестоек и уже в присутствии следов влаги разлагается по уравнению

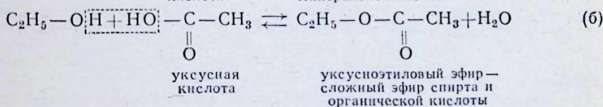
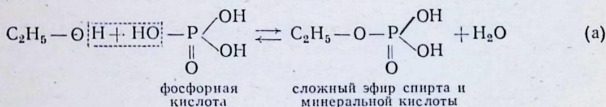


2. Замещение атома водорода в гидроксиле радикалами с образованием простых эфиров происходит по схеме $ROH \rightarrow ROR$. Практически эту реакцию проводят, нагревая спирт с таким водоотнимающим средством, как концентрированная серная кислота. Реакция сводится к отнятию молекулы воды от двух молекул спирта:



Механизм реакции образования простых эфиров рассматривается в разделе, посвященном этим соединениям (с. 166).

3. Замещение атома водорода в гидроксиле на остаток кислоты с образованием сложного эфира происходит при действии на спирт минеральной (а) или органической (б) кислоты:



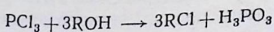
Реакция образования сложного эфира носит название *реакции этерификации* (от лат. слова aether — эфир). Она является обратимой реакцией: вода разлагает сложные эфиры с образованием исходных веществ — кислоты и спирта.

Механизм реакции образования сложных эфиров рассматривается в главе, посвященной этим соединениям (с. 243).

II. Свойства гидроксила спирта

Молекулы спирта не диссоциируют, не образуют гидроксильных ионов, поэтому спирты не имеют щелочной реакции; на лакмус они нейтральны. Тем не менее в некоторых реакциях гидроксильная группа обладает известной реакционной способностью, целиком замещаясь или отщепляясь.

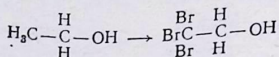
4. **Замещение гидроксила атомом галогена с образованием галогенопроизводного** происходит при действии галогеноводорода или галогенидов фосфора:



III. Свойства радикала спирта

Атомы водорода в радикале спирта, подобно атомам водорода в углеводородах, способны замещаться различными атомами или группами атомов, например галогенами, аминогруппами (тогда получаются аминоспирты) и т. д.

5. **Замещение атома водорода в радикале галогенами.** При этом образуются вещества со смешанными функциями — спиртовыми и галогенидными. Примером таких веществ является *нарколан*, или *авертин*, представляющий собой галогенопроизводное этилового спирта:



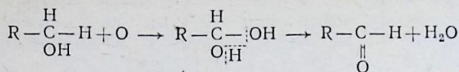
IV. Реакции окисления спиртов

Реакции окисления спиртов протекают по-разному в зависимости от того, какой спирт — первичный, вторичный или третичный, подвергается окислению.

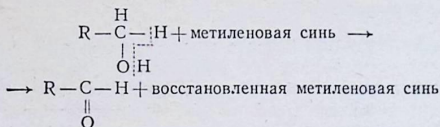
6. **Окисление спиртов** обычно производят довольно сильными окислителями, как, например, дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и перманганат калия KMnO_4 в кислой среде (обычно в присутствии H_2SO_4).

а. При окислении **первичных спиртов** образуются *альдегиды* — вещества, для которых характерно наличие альдегидной группы. При этой реакции, по-видимому, вначале окисляется атом водорода, связанный с тем же атомом углерода, что и гидроксил; полученный двухатомный спирт, у которого оба гидроксила стоят у одного и того же атома углерода, непрочен, он разлагается с выделением воды

и образованием альдегидной группы:



Возможен и другой механизм окисления, доказанный при проведении реакции в отсутствие кислорода — при наличии веществ, способных отнимать водород (например, метиленовая синь или мелко раздробленный палладий). Тогда реакция окисления, или, точнее, дегидрирования, будет протекать по другой схеме:



По-видимому, в зависимости от условий окисления возможны оба пути превращения спирта в альдегид.

Альдегиды, полученные при окислении первичных спиртов, содержат то же число атомов углерода, что и исходные спирты. Альдегиды легко окисляются далее с образованием кислот с тем же числом углеродных атомов (с. 187).

б. При окислении в т о р и ч н ы х с п и р т о в образуются кетоны — вещества, для которых характерно наличие карбонильной группы $\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-$, связанной с двумя радикалами.

В случае окисления вторичных спиртов также можно представить два механизма реакции, как при окислении первичных спиртов.

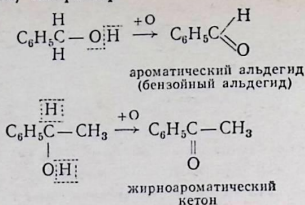
Кетоны содержат то же число атомов углерода, что и исходные вторичные спирты. Кетоны в отличие от альдегидов окисляются с трудом; при действии очень энергичных окислителей углеродная цепь кетона разрывается и получаются кислоты с меньшим числом атомов углерода, чем было в исходном спирте и кетоне.

в. Т р е т и ч н ы е с п и р т ы окисляются очень трудно. Так, хромовый ангидрид CrO_3 , который с воспламенением окисляет первичные и вторичные спирты, не окисляет третичных спиртов, а образует с ними сложные эфиры хромовой кислоты (красного цвета). Если все-таки удастся провести окисление третичных спиртов, то оно происходит с глубоким расщеплением молекулы и с образованием смеси органических кислот, содержащих меньшее число атомов углерода, чем было в исходном спирте.

Таким образом, пользуясь реакцией окисления, можно различить первичные, вторичные и третичные спирты по продуктам окисления.

А р о м а т и ч е с к и е с п и р т ы способны окисляться подобно спиртам жирного ряда. При окислении их получают ароматические

альдегиды или кетоны, например



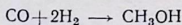
V. Образование комплексов

Спирты образуют комплексы с рядом соединений, причем проявляется аналогия спиртов с водой. Как известно, вода образует со многими веществами комплексные соединения, называемые кристаллогидратами, как, например, $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Кристаллогидратам аналогичны кристаллоалкоголяты, например $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

Отдельные представители

Метиловый спирт (метанол, или древесный спирт). В технике получается в больших количествах главным образом двумя способами.

1. При сухой перегонке дерева.
2. Синтез из CO и H_2 проводится при помощи катализаторов (окисей цинка и хрома) при $300-450^\circ\text{C}$ под давлением в 300 атм:



Синтетический метанол чище метанола, получаемого при сухой перегонке дерева. Метанол — бесцветная жидкость, кипящая при 65°C . Химически чистый метанол имеет приятный запах, напоминающий запах винного спирта. Технический метиловый спирт, который обычно называют древесным спиртом, имеет неприятный запах, обусловленный примесью ряда других веществ, в том числе ацетона.

Метиловый спирт применяется в больших количествах в химической технологии. Принятый внутрь метиловый спирт вызывает опьянение и тяжелое отравление, сопровождающееся потерей зрения и часто заканчивающееся смертью.

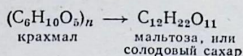
Этиловый спирт, этанол, или винный спирт (*Spiritus vini*), в промышленности получается различными способами.

1. Получение этилового спирта путем брожения осуществляется при участии ряда ферментов*. При этом сбраживанию с образованием винного спирта подвергается виноградный сахар — глюкоза $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (или близкие ей сахара). Однако обычно в качестве исходного продукта берут более дешевые вещества, так называемые полисахариды, например крахмал, содержащийся в картофеле и хлебных злаках (рожь, пшеница, кукуруза), и даже целлюлозу древесины.

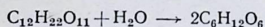
Производство спирта, таким образом, обычно распадается на ряд этапов.

* Ферменты — это органические катализаторы белковой природы.

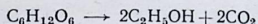
а. Осахаривание крахмалистых веществ производится при помощи ферментов солода (солод — проросшие, а затем высушенные и измельченные зерна ячменя) по схеме



б. Брожение осахаренного раствора проводят, прибавляя к жидкости винные дрожжи. Последние содержат ряд ферментов, в том числе мальтазу, которая действует на мальтозу. Мальтоза присоединяет воду и распадается на две молекулы глюкозы:



Важнейший процесс брожения — превращение глюкозы или близких ей веществ в спирт выражается уравнением



Это уравнение является лишь суммарным уравнением, итогом более десятка промежуточных химических реакций.

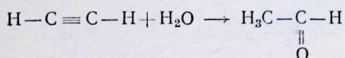
в. Отгонка спирта. Перебродившая под влиянием дрожжей жидкость содержит около 15—18% спирта. После перегонки спирта получается спирт-сырец, содержащий около 90% спирта.

г. Очистка, или *ректификация*, спирта производится путем тщательной фракционной (дробной) перегонки. Прежде всего отгоняется фракция, содержащая уксусный альдегид, затем главная фракция — 95%-ный *спирт-ректификат*, и, наконец, так называемое сивушное масло, представляющее собой смесь высших спиртов от C_3H_7OH до $C_8H_{17}OH$.

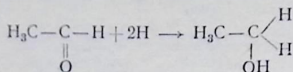
В настоящее время разработаны промышленные способы получения спирта из древесины. Клетчатка, представляющая собой, как и крахмал, полисахарид $(C_6H_{10}O_5)_n$, подвергается гидролизу серной кислотой, в результате чего образуется глюкоза. Последняя сбраживается с образованием винного спирта. Спирт, полученный из клетчатки, обычно содержит ряд примесей, в частности метиловый спирт, и поэтому применяется лишь для технических целей. Лучшие результаты получаются при гидролизе целлюлозы ферментом целлюлазой с последующим сбраживанием.

Помимо получения спирта высокой концентрации по описанным способам путем брожения готовят ряд напитков, содержащих спирт в меньших количествах. Это вина, получаемые при брожении виноградного сока и содержащие обычно от 8 до 16% спирта, пиво (3—6% спирта); небольшие количества спирта содержатся в кефире и кумысе.

2. Химические (синтетические) методы получения этилового спирта. Среди них большое значение имеет получение спирта из ацетилена. К ацетилену присоединяется вода (реакция Кучерова, с. 100):



Образующийся уксусный альдегид восстанавливают, например, действуя водородом в присутствии катализатора (Ni):



Еще более экономичным способом является получение этилового спирта присоединением воды к этилену (с. 90). К дешевым источникам этилена относятся газы крекинга.

Этиловый спирт представляет собой прозрачную жидкость с приятным запахом и жгучим вкусом. Обычный спирт-ректификат содержит около 95,5% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и около 4,5% H_2O . Такая смесь перегоняется нацело при $78,15^\circ\text{C}$, поэтому чистый, так называемый абсолютный спирт путем фракционной перегонки получить нельзя.

«Абсолютный», т. е. безводный, спирт (точнее, содержащий лишь доли процента воды) обычно получают, связывая химически последние 4,5% воды (при помощи CaO или безводного CuSO_4) и перегонкой над металлическим Ca или Mg . Абсолютный спирт кипит при $78,3^\circ\text{C}$.

При смешивании спирта с водой происходит уменьшение общего объема; так, при смешивании 52 объемов спирта и 48 объемов воды получается не 100, а 96,3 объема разбавленного спирта.

Концентрацию спирта удобно выражать не в массовых (как обычно), а в объемных процентах. Объемные проценты называются также *градусами*.

Вследствие сокращения общего объема при смешивании спирта с водой и различной плотности спирта и воды концентрация одного и того же спирта, вычисленная в процентах и градусах (т. е. объемных процентах), выражается разными числами.

Так, спирт-ректификат, содержащий около 95 масс. % $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, имеет крепость 96° (т. е. 96 об. %).

Концентрацию спирта в спирто-водных смесях обычно определяют при помощи особых ареометров — *спиртометров*, градуированных в градусах.

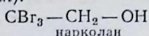
В медицине спирт применяется для приготовления спиртовых настоек, в качестве обеззараживающего вещества, в частности в хирургии для мытья операционного поля, рук хирурга и обеззараживания хирургических инструментов.

Этиловый спирт применяется и в качестве горючего. Чтобы сделать спирт, употребляемый для технических целей, негодным для питья, его *денатурируют*, т. е. прибавляют к нему пиридиновые основания (обладающие крайне неприятным запахом), иногда формалин. *Денатурат* вследствие этого очень ядовит. Чтобы денатурат по виду легко можно было отличить от чистого винного спирта, его подкрашивают.

Этиловый спирт в небольших дозах действует опьяняюще, при больших количествах вызывает состояние, близкое к наркозу (с общей нечувствительностью), иногда заканчивающееся смертью.

Открывают этиловый спирт реакцией образования иодоформа (с. 138), а также реакцией образования бензойноэтилового эфира (с.

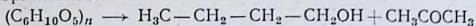
Трибромэтанол. Наркотические свойства этилового спирта удалось значительно усилить, введя в его метильную группу три атома брома, т. е. превратив его в трибромэтанол (*авертин*, или *нарколаин*):



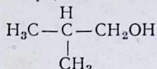
Пропиловый спирт (первичный) $\text{СН}_3-\text{СН}_2-\text{СН}_2-\text{ОН}$ содержится в сивушном масле.

Бутиловые спирты. Из четырех возможных изомеров бутанола наибольшее значение имеют:

а) первичный нормальный бутиловый спирт, который получают в промышленности биохимическим путем из крахмала при действии на него ферментов некоторых видов микроорганизмов:

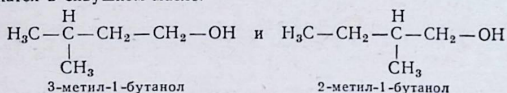


б) первичный изобутиловый спирт, или 2-метил-1-пропанол:



Оба эти спирта являются ценными растворителями (для лаков, смол и т. д.), применяются для синтеза сложных эфиров (обладающих приятными запахами) и т. д. Из нормального бутилового спирта путем окисления получают масляный альдегид и масляную кислоту.

Амиловые спирты. Существует восемь изомеров амилового спирта, из которых два содержатся в сивушном масле:



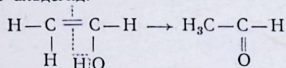
Они составляют главную часть сивушного масла — около 68%.

Обычно смесь этих двух спиртов не разделяют и часто называют ее просто амиловым спиртом. Большая часть его идет на приготовление уксусноамилового эфира, обладающего приятным запахом и применяемого под названием «грушевой эссенции» при приготовлении фруктовых вод, конфет.

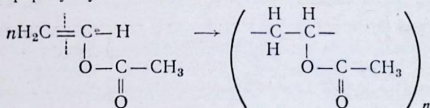
Сивушное масло представляет собой маслянистую жидкость крайне неприятного запаха: на 90% оно состоит из пропилового спирта, первичного изобутилового и двух изомеров амилового спирта. Сивушное масло очень ядовито, чем объясняется отравляющее действие спирта-сырца.

Из высших (твердых) спиртов наибольшее значение имеют **цетиловый спирт** $\text{С}_{16}\text{Н}_{33}\text{ОН}$ (цепь его не разветвлена), входящий в виде сложного эфира в состав сперматета, и **мирициловый спирт** $\text{С}_{31}\text{Н}_{63}\text{ОН}$, входящий в виде сложного эфира в состав пчелиного и растительного воска.

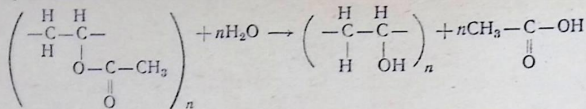
Непредельные спирты. Простейший непредельный спирт — виниловый $\text{Н}_2\text{С}=\text{СН}-\text{ОН}$ не удается выделить в свободном состоянии. При проведении таких реакций, при которых он должен бы образоваться, виниловый спирт превращается в изомерный ему уксусный альдегид:



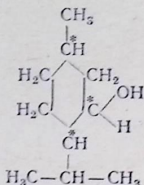
Известны сложные эфиры винилового спирта. Весьма широко применяется полимер винилового эфира уксусной кислоты — поливинилацетат:



При омылении поливинилацетата образуется поливиниловый спирт:



Ментол, или 3-ментанол, — главная составная часть эфирного масла перечной мяты, обуславливающая ее запах:



Ментол обычно получают, выделяя из эфирного масла мяты, или же синтезируют путем гидрирования тимола (с. 178). Втирание ментола в кожу вызывает чувство холода, вследствие чего он применяется как успокаивающее средство при головных болях. Он обладает также антисептическими свойствами и часто применяется при воспалении слизистых оболочек носа и горла (при насморке и ларингите) в виде ингаляций и пр.

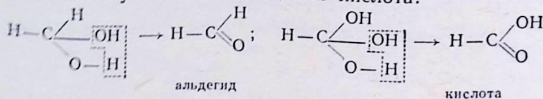
Валидол — средство, широко применяемое при стенокардии и неврозах, представляет собой раствор ментола в ментоловом эфире изовалериановой кислоты.

Бензиловый спирт (фенилкарбинол $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$) — бесцветная жидкость со слабым ароматическим запахом. Сложный эфир бензилового спирта и уксусной кислоты, пахнет туберозой; бензиловый эфир пропионовой кислоты имеет запах жасмина.

Фенилэтиловый спирт $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ содержится в эфирном масле розы в большом количестве (до 60%). В значительном количестве фенилэтиловый спирт изготовляют синтетически.

МНОГОАТОМНЫЕ СПИРТЫ

Многоатомные спирты содержат две и более спиртовые гидроксильные группы. Гидроксильные группы в многоатомных спиртах находятся у различных атомов углерода: попытки получить и выделить такие спирты, у которых, например, два или три гидроксила стоят у одного атома углерода, не удаются, так как в подобных случаях выделяется вода и получается альдегид или кислота:



По международной номенклатуре двухатомные спирты называют *диолы*, трехатомные — *триолы* и т. д., обозначая цифрами положение гидроксильных групп.

Многоатомные спирты можно получать теми же методами, что и одноатомные спирты. Один из общих способов получения многоатомных спиртов — замена атомов галогена в полигалогенозамещенных углеводородах, содержащих атомы галогена у различных атомов углерода,

При получении клетчатки из древесины пользуются ее большой химической прочностью; при жесткой обработке древесины удаляются примеси — лигнин и гемицеллюлозы, в результате остается чистая целлюлоза («сульфитный процесс»).

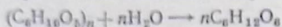
Проверить наличие в клетчатке примеси лигнина можно очень простой реакцией. Лигнин окрашивается в ярко-желтый цвет в присутствии солей аниллина.

Поскольку целлюлоза имеет широкое промышленное применение, производство ее осуществляется в огромных масштабах.

Свойства. Клетчатка обладает чрезвычайно большой механической и химической прочностью. Она нерастворима в воде и растворяется лишь в небольшом числе растворителей. К ним относятся реактив Швейцера, представляющий собой раствор $\text{Cu}(\text{OH})_2$ в крепком аммиаке; солянокислые растворы ZnCl_2 и некоторых других солей и концентрированная серная кислота.

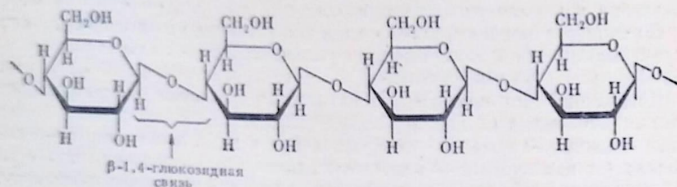
При растворении в двух последних кислотных растворителях ($\text{HCl} + \text{ZnCl}_2$ и H_2SO_4) происходит частичный гидролиз клетчатки.

Для проведения полного гидролиза ее растворяют в концентрированной серной кислоте, затем разбавляют водой и кипятят длительное время. При этом происходит полный гидролиз:



Строение. Молекулы клетчатки представляют собой чрезвычайно длинные цепи глюкозных остатков, причем кислородные мостики, соединяющие эти остатки, связывают первый атом углерода одного остатка с четвертым атомом углерода следующего глюкозного остатка. Таким образом, по общему типу строения клетчатка сходна с амилозой, но в отличие от амилозы все глюкозные остатки клетчатки находятся в β -форме, т. е. если в молекуле амилозы имеются α -1,4-гликозидные связи, то в целлюлозе имеются β -1,4-гликозидные связи.

Строение участка молекулы целлюлозы можно изобразить следующей формулой:



Общее число глюкозных остатков в молекуле целлюлозы равно в среднем 6000—12 000, что соответствует молекулярной массе 1 000 000—2 000 000. Обработка клетчатки при очистке обычно сопровождается некоторым расщеплением ее молекулы; технические образцы имеют молекулярную массу 50 000—150 000.

При сравнении строения клетчатки со строением амилозы видно, что различие сводится лишь к другому пространственному расположению кислородных мостиков, соединяющих глюкозные остатки, по отношению к плоскости циклов этих остатков. Однако эта, казалось бы, небольшая деталь строения приводит к огромным различиям в свойствах: в то время как амилоза относится к питательным веществам

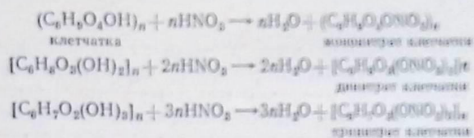
и очень легко расщепляется, целлюлоза является веществом крайне прочным как к механическим, так и к химическим воздействиям.

Каждый глюкозный остаток клетчатки содержит три свободных спиртовых гидроксила (так же, как и у амлозы — у второго, третьего и шестого углеродных атомов).

Производные клетчатки. В связи с нерастворимостью клетчатки наличие свободных гидроксильных групп нельзя доказать обычной реакцией растворения гидроксида меди (II), но можно доказать реакциями образования простых и сложных эфиров. Реакция получения некоторых сложных эфиров имеет огромное практическое значение.

Азотнокислые эфиры, или *нитраты*, *клетчатки* получают обработкой клетчатки смесью концентрированных азотной и серной кислот.

В зависимости от условий реакции можно получить замещение остатками азотной кислоты одного, двух или всех трех гидроксильных в каждом остатке глюкозы. Продукты реакции в зависимости от числа замещенных гидроксильных в каждом глюкозном остатке называются мононитратом, динитратом и тринитратом клетчатки:



Смесь моно- и динитрата клетчатки носит название *коллодийной ваты* или *коллоксилина* и имеет большое практическое значение. Например, раствор коллодийной ваты в смеси спирта с эфиром применяют в медицине под названием коллодия. После нанесения тонкого слоя коллодия растворители (спирт и эфир) быстро испаряются и остается тонкая прочная пленка моно- и динитрата клетчатки. Этим пользуются для закрытия ссадин, прикрепления небольших повязок и т. д.

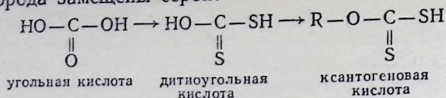
Из коллоксилина, камфоры и спирта готовят *целлулоид*. Коллоксилин применяется также для изготовления нитроцеллюлозных лаков, пленок и т. д.

Тринитроклетчатка представляет собой взрывчатое вещество, применяемое под названием *пироксилина*. Из пироксилина готовят бездымный порох. В некоторых случаях пироксилин используют вместе с нитроглицерином.

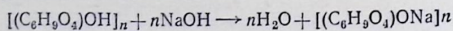
Уксуснокислые эфиры, или *ацетаты*, *клетчатки* получают при действии на клетчатку смеси уксусного ангидрида, уксусной кислоты и катализатора серной кислоты. Так же, как в случае нитратов, возможно получение моно-, ди- и триацетата клетчатки. Наиболее широкое применение имеет диацетат клетчатки (диацетицеллюлоза) $[C_6H_7O_2(OCOSCH_3)_2]_n$. Его (а также триацетат клетчатки) применяют для приготовления искусственного шелка, лаков и т. д.

Ксантогенаты клетчатки. Ксантогенатами называются соли и эфиры ксантогеновой кислоты. Ксантогеновая кислота — это неполный эфир дитиоугольной кислоты, т. е. угольной кислоты, в которой два

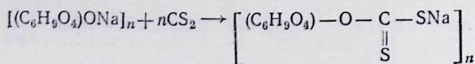
атома кислорода замещены серой:



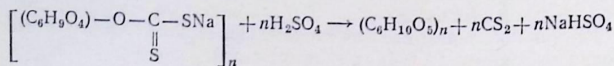
Практически ксантогенаты клетчатки получают следующим образом. Клетчатку вначале обрабатывают щелочью. При этом в каждом остатке глюкозы атом водорода одного гидроксила замещается атомом металла с образованием алкалицеллюлозы:



Далее на алкалицеллюлозу действуют сероуглеродом, молекулы которого как бы внедряются в молекулу алкалицеллюлозы в те места, где связан металл:



Ксантогенат целлюлозы легко растворяется в разбавленных щелочах с образованием вязкого раствора, называемого *вискозой*. Из вискозы делают искусственный шелк. При этом пользуются непрочностью ксантогенатов, которые после стояния («созревания») продавливаются через тонкие отверстия (фильтры) в ванны с солями (например, H_2SO_4 , NaHSO_4), где быстро разлагаются с обратным выделением целлюлозы в виде блестящих нитей:



Применение клетчатки и ее эфиров. Клетчатка и ее эфиры лежат в основе ряда производств: текстильного (хлопчатобумажных и льняных изделий), производства бумаги, искусственного шелка, целлофана, пластических масс, пленок (фотографических и др.), коллодия, лаков, для получения которых используются как нитратами клетчатки (нитролаки), так и ацетатами (невоспламеняющиеся лаки, применяемые в самолетостроении), производства взрывчатых веществ — пироксилина и др.

Декстраны — полисахариды бактериального происхождения, общей формулы $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$, построенные из остатков D-глюкозы. От ранее рассмотренных полисахаридов — крахмала, гликогена и клетчатки — они отличаются тем, что основным типом связи в декстранах является α -1,6-гликозидная связь. Молекулы декстрана разветвлены, в точках ветвления имеются α -1,4-, α -1,3- и реже α -1,2-гликозидные связи. Содержание разных типов связей в разных типах декстрана неодинаково.

Декстраны используются (после частичного гидролиза — доведения молекулярной массы до 50 000—100 000) в качестве кровозаменителей (при кровопотерях). Советский декстран, применяемый в клинике, называется *полиглокином*. Декстраны применяются также для изготовления молекулярных сит — сефадексов.

Понятие о некоторых гетерополисахаридах. Гетерополисахариды (молекулы которых построены из остатков различных моносахаридов) встречается как в растительных, так и в животных организмах, а также в микроорганизмах.

Примером растительных гетерополисахаридов являются некоторые *гемицеллюлозы* (например, некоторые *глюкоманнаны*, состоящие из остатков глюкозы и маннозы, *арабогалактаны*, состоящие из остатков арабинозы и галактозы, и др.), *камеди* и др.

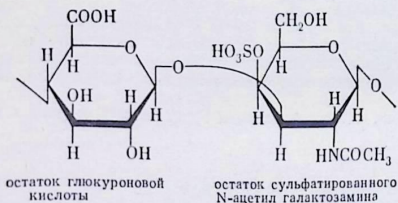
Камеди — вещества углеводной природы, выделяющиеся в виде прозрачных густеющих масс при повреждении растений (механических повреждениях или патологических процессах, вызываемых бактериями или грибами). Таковы *гуммиарабик* (или аравийская камедь), *камедь трагаканта*, *вишневый клей*. Обычно камеди представляют собой нейтральные соли (Ca, Mg, K) высокомолекулярных кислот, состоящих из остатков гексоз, пентоз, метилпентоз и уроновых кислот. Наиболее изученная аравийская камедь состоит из остатков L-арабинозы, D-галактозы, метилпентозы — рамнозы и D-глюкуроновой кислоты. Эта камедь применяется в медицине, являясь одним из лучших эмульгаторов при приготовлении эмульсий.

Среди гетерополисахаридов животного происхождения особое значение имеют *мукополисахариды*; к мукополисахаридам относят также и некоторые вещества бактериального происхождения. Название «мукополисахариды» происходит от латинского слова *мисог* — слизь. Этим наименованием стали (с 1938 г.) обозначать довольно разнообразное вещества, содержащие в своих молекулах остатки аминокислот и обладающие высокой вязкостью. Мы будем придерживаться терминологии Жанло, относящего к мукополисахаридам сложные углеводы, содержащие остатки аминокислот и уроновых кислот.

К мукополисахаридам животного происхождения относятся хондроитинсульфаты, гиалуроновая кислота и гепарин.

Из нескольких известных в настоящее время хондроитинсульфатов остановимся кратко лишь на хондроитинсульфате А.

Хондроитинсульфат А (или *хондроитин-4-сульфат*) — одна из главных составных частей хряща (около 40% его сухой массы), содержится, кроме того, в коже, роговице, склере, костях. Молекула хондроитинсульфата состоит из чередующихся остатков глюкуроновой кислоты и N-ацетилгалактозамина, сульфатированного в положении 4. Эти остатки соединены β -1,3-гликозидной связью:



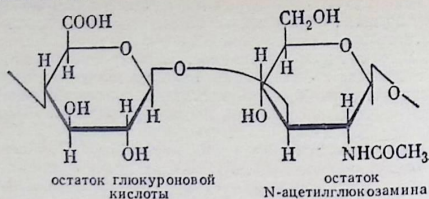
Дисахаридные фрагменты, подобные изображенным, соединены β -1,4-гликозидными связями. Молекулярная масса хондроитинсульфата 40 000—50 000.

Хондроитинсульфат связывает воду и ионы Ca^{2+} . В тканях он соединен ковалентными связями со специфическим белком, образуя гликопротеин.

Гиалуроновая кислота называется так потому, что впервые была получена из стекловидного тела глаза (*hiyaloid*) и среди ее структурных компонентов была найдена уроновая кислота. Гиалуроновая кислота содержится во многих видах соединительной ткани (до 5% сухой массы ткани): в пупочном канатике, стекловидном теле, синовиальной (суставной) жидкости, в меньших количествах — в костях и т. д. Она содержится также в капсулах некоторых микроорганизмов (стрептококков).

Молекула гиалуроновой кислоты представляет собой неразветвленную цепь чередующихся остатков глюкуроновой кислоты и N-ацетилглюкозамина, соединенных

β -1,3-гликозидными связями



Дисахаридные фрагменты соединены один с другим β -1,4-гликозидными связями. Гиалуроновая кислота благодаря высокой вязкости препятствует проникновению инфекции в ткани; она содержится в оболочках яйцеклетки; служит в суставах смазочной жидкостью. Подобно хондроитинсульфату гиалуроновая кислота в тканях связана с белком ковалентными связями.

Гепарин — вещество, впервые выделенное из печени (hepar). Впоследствии гепарин был найден во многих тканях и органах (мышцах, легких и т. д.). Взгляды на строение гепарина много раз менялись и, по-видимому, структура его не может считаться окончательно установленной. В основе молекулы гепарина имеется полигликозидная цепь, построенная из чередующихся остатков D-глюкуроновой кислоты и глюкозамина, соединенных лишь α -1,4-связями.

В построении гепарина помимо D-глюкуроновой кислоты участвует также ее стереоизомер (у C⁵) — L-идуроновая кислота. Остатки глюкозамина и уроновой кислоты в гепарине частично сульфатированы: на дисахаридный фрагмент приходится 2,5-3 сульфатных остатка. Эти остатки замещают водородные атомы как в некоторых спиртовых группах, так и в аминогруппе глюкозамина.

Значение гепарина исключительно велико: он препятствует свертыванию крови в кровеносных сосудах. Поэтому, когда у человека повышается свертываемость крови и ему грозит тромбоз сосудов, вводят препарат гепарина. Кроме того, гепарин участвует в регулировании обмена липидов — жиров и холестерина, что имеет особенное значение при атеросклерозе. В тканях гепарин связан ковалентными связями с белком.

Сложные гетерополисахаридные цепи участвуют в построении *групповых веществ крови и тканей*, которые представляют собой гликопротеины, приблизительно на 80% состоящие из углеводов и на 20% — из аминокислотных фрагментов. Специфичность этих веществ определяется углеводными компонентами.

Наконец, в весьма сложно построенных *антигенах* * микроорганизмов гетерополисахаридные фрагменты играют исключительно важную роль, определяя их специфичность.

Более подробно гетерополисахариды будут рассматриваться в курсе биологической химии.

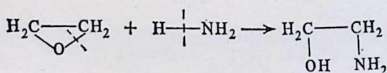
* Антигены — вещества микробного происхождения, представляющие собой полисахариды или гликолипиды, обуславливающие при введении в организм животных и человека образование иммунитета.

АМИНОСПИРТЫ

Аминоспиртами, или аминоалкоголями, называют производные углеводов, в которых атомы водорода замещены аминогруппой (или группой замещенного аммония) и спиртовым гидроксилом.

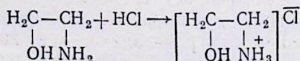
Коламин, или 2-аминоэтанол, $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ | \quad | \\ \text{HC}^1 - \text{C}^2\text{H} \\ | \quad | \\ \text{OH} \quad \text{NH}_2 \end{array}$ может быть получен

при действии аммиака на окись этилена:

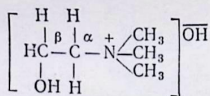


Представляет собой густую жидкость, смешивающуюся с водой, с характерным запахом, напоминающим запах аминов.

Обладает сравнительно сильно выраженными основными свойствами; с кислотами образует соли:

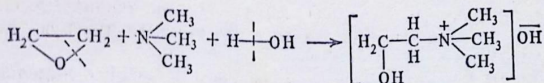


Холин, или гидроокись триметил-β-оксиэтиламмония, представляет собой гидроокись аммония, в аммонийной группе которой 3 атома водорода замещены метильными группами, а один — оксиэтильной группой:



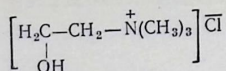
Холин широко распространен в природе как в свободном состоянии, так и в виде фосфатидов и других производных.

Синтетически холин можно получить, действуя триметиламином на окись этилена в присутствии воды:



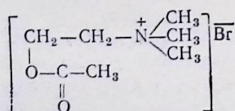
Холин представляет собой очень гигроскопическое кристаллическое вещество. Растворы его обладают сильнощелочной реакцией. С кислотами он дает нейтральные соли, например солянокислый хо-

лин (кристаллическое, также очень гигроскопическое вещество):



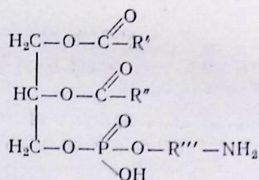
Холин физиологически активен и играет в жизнедеятельности человека и животных важную роль. Он понижает кровяное давление; является витамином, регулирующим жировой обмен. Холин отдает свои метильные группы в процессах метилирования в организме.

Очень важную биологическую роль играет ацетильное производное холина — *ацетилхолин*, активно действующий в ничтожных концентрациях и влияющий на ряд функций; в частности, он действует на мускулатуру кишечника, вызывая его перистальтику. Ацетилхолин обычно применяют в виде бромистоводородной соли:



ФОСФАТИДЫ

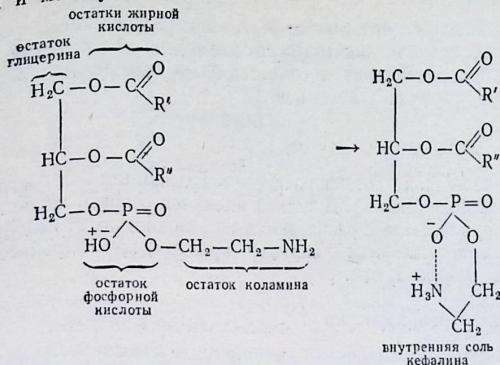
Наиболее изученные и наиболее широко распространенные фосфатиды — это соединения, аналогичные жирам, но содержащие в отличие от них вместо одного из остатков высшей жирной кислоты остаток фосфорной кислоты, эфиروобразно связанный с аминоспиртом.



В качестве аминоспиртов в состав наиболее изученных фосфатидов входят коламин и холин, в зависимости от чего эти фосфатиды делят на кефалины и лецитины.

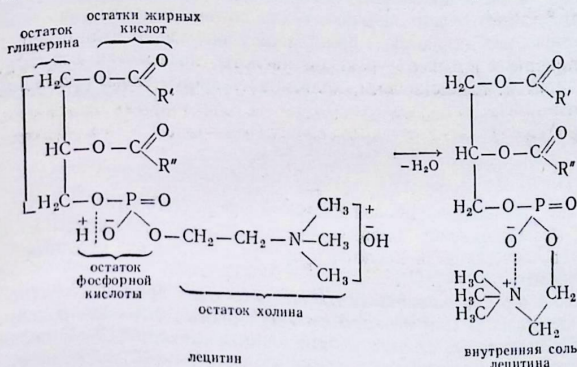
Кефалины — фосфатиды, содержащие аминоспирт коламин. При гидролизе из каждой молекулы кефалина образуется молекула глицерина, две молекулы высшей жирной кислоты, молекула фосфорной

КИСЛОТЫ И МОЛЕКУЛА КОЛАМИНА:



Обладая одновременно кислотной группой (остаток фосфорной кислоты со способным к диссоциации атомом водорода) и основной группой (аминогруппа в остатке коламина), кефалины существуют в виде внутренних солей.

Лецитины — фосфатиды, содержащие аминокислот холин. Строение лецитинов доказывается их полным и неполным гидролизом:



Так как в лецитине содержится кислотная группа в виде остатка фосфорной кислоты со способным к диссоциации атомом водорода и основная группа в виде остатка холина со способным к диссоциации гидроксильным, происходит отщепление воды и образование внутренней соли.

Как кефалины, так и лецитины в природных условиях встречаются в виде смесей многочисленных представителей и изомеров.

АМИНОКИСЛОТЫ

Аминокислотами называются такие производные кислот, которые можно рассматривать как продукты замещения одного или более атомов водорода в их радикалах на одну или более аминогруппу. В простейшем случае формула аминокислоты:

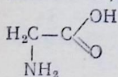


Значение аминокислот исключительно велико, так как построенные из них гигантские молекулы белков являются основой жизни.

Белки при гидролизе распадаются на аминокислоты, подобно тому как высшие полисахариды (например, крахмал) при гидролизе распадаются на моносахариды.

Номенклатура и изомерия

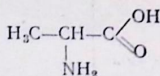
Многие аминокислоты имеют эмпирические названия, которые прочно вошли в обиход и стали наиболее употребительными. Так, аминокислота с двумя атомами углерода — производное уксусной кислоты



называется гликоколом, она обладает сладким вкусом и

впервые была выделена из «животного клея» (от греч. glycos — сладкий и kolla — клей и произошло название гликокол).

Аминокислоты часто называют также по тем кислотам, производными которых они являются, с приставкой слова *амино*. Например, гликокол, производимый от уксусной кислоты, называется аминокислотой. Аминокислота, являющаяся производным пропионовой кислоты



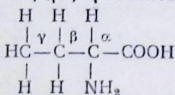
называется аминопропионовой кислотой и т. д. (табл. 13).

По международной номенклатуре названия составляются из названия соответствующей кислоты и приставки *амино-* с указанием положения группы — NH₂.

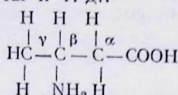
Изомерия аминокислот зависит от ряда причин.

1. От большей или меньшей разветвленности углеродной цепи.

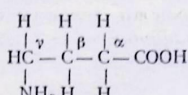
2. От положения аминогруппы в цепи: в зависимости от положения аминогруппы в цепи, так же как и в группе оксикислот, различают α-, β-, γ-аминокислоты и т. д.:



α-аминокислота



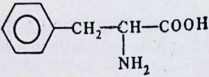
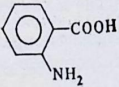
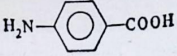
β-аминокислота



γ-аминокислота

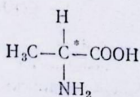
В природных условиях, как правило, встречаются α-аминокислоты. В. С. Гулевич впервые выделил β-аминокислоту из веществ мы-

Некоторые важнейшие аминокислоты жирного ряда

Название	Формула
Гликокол, глицин, или аминокислота (аминоуксусная) кислота	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$
Аланин, или α -аминопропионовая (2-аминопропановая) кислота	$\text{H}_3\text{C}-\overset{*}{\underset{\text{NH}_2}{\text{C}}}-\text{COOH}$
Валин, или α -аминоизовалериановая (2-амино-3-метилбутановая) кислота	$\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{H}_3\text{C}}{\text{C}}-\overset{*}{\underset{\text{NH}_2}{\text{C}}}-\text{COOH}$
Лейцин, или α -аминоизокапроновая (2-амино-4-метилпентановая) кислота	$\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{H}_3\text{C}}{\text{C}}-\text{CH}_2-\overset{*}{\underset{\text{NH}_2}{\text{C}}}-\text{COOH}$
Аспарагиновая, или аминотарная (2-аминобутандиовая) кислота (двухосновная аминокислота)	$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\overset{*}{\underset{\text{NH}_2}{\text{C}}}-\text{COOH}$
Лизин, или диаминокапроновая (2,6-диаминогексановая) кислота (диаминокислота)	$\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{*}{\underset{\text{NH}_2}{\text{C}}}-\text{COOH}$
Фенилаланин (2-амино-3-фенилпропановая кислота)	
Антралиловая или <i>o</i> -аминобензойная (2-аминобензойная) кислота	
<i>p</i> -Аминобензойная (4-аминобензойная) кислота	

печной ткани. В дальнейшем β -аминокислоты были выделены и из некоторых других природных источников.

3. Так же, как в группе оксикислот, в группе аминокислот очень часто приходится встречаться с оптической изомерией. Почти все аминокислоты, получаемые из природных источников, обладают оптической активностью. Одной из простейших оптически активных аминокислот является α -аминопропионовая кислота, называемая также аланином:



рѣнной соли аминокислоты называют *биполярным ионом*, т. е. ионом, имеющим два противоположных заряда, два полюса.

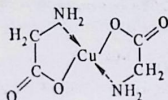
Об образовании внутренних солей аминокислот свидетельствует не только нейтральная реакция их растворов, но и малая растворимость их в органических растворителях и другие признаки.

Следует, однако, подчеркнуть, что реакция образования внутренних солей обратима, и в некоторых случаях реагирует аминокислота со свободными карбоксильными и аминогруппами, т. е. форма, в которую постепенно превращается внутренняя соль (см. реакции 3 и следующие).

2. Образование солей. Аминокислоты, будучи биполярными ионами, проявляют амфотерные свойства, т. е. они способны образовывать соли как с основаниями, так и с кислотами.

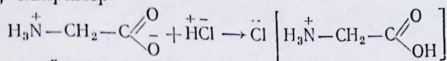
С основаниями аминокислоты образуют соли за счет карбоксилата. Из них особенно характерны медные соли, кристаллизующиеся обычно в виде крупных кристаллов темно-синего или синеволетового цвета и дающие той же окраски растворы.

В таких солях ион меди координационными связями соединен с аминогруппами, образуя комплексный ион темно-синего цвета, подобный комплексным ионам, образующимся при взаимодействии ионов меди с аммиаком (например, при растворении гидроксида меди (II) в аммиаке). Строение медных солей аминокислот, например гликокола, можно выразить следующей формулой (пунктиром обозначены координационные связи меди):

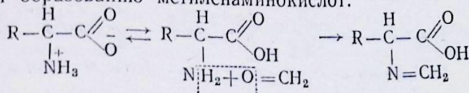


Комплексные циклические соединения, образующиеся за счет координационных связей, соединяющих внутри молекулы отдельные ее атомы, называются *внутрикомплексными соединениями* или *хелатами*. Последнее наименование происходит от греческого слова — «хела» — клешня: во внутрикомплексных соединениях происходит образование кольца как бы за счет замыкания клешней. При образовании хелатов замыкающим является или атом металла, или атом водорода (при образовании внутримолекулярных водородных связей). Образование хелатных соединений сопровождается сильным изменением их свойств (растворимости и пр.).

В связи с наличием а м и н о г р у п аминокислоты дают соли с кислотами, например

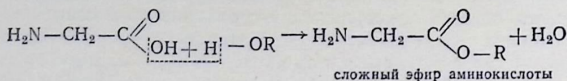


3. Взаимодействие с формальдегидом ведет к связыванию аминогруппы и образованию метиленаминокислот:



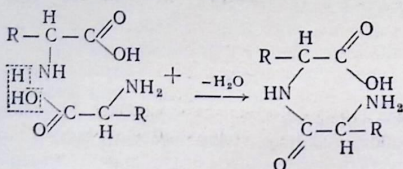
Если свободные аминокислоты вследствие образования внутренних солей нейтральны на лакмус, то после связывания аминогруппы они приобретают кислую реакцию и могут количественно определяться титрованием (метод Зёрнсена).

4. Образование сложных эфиров:

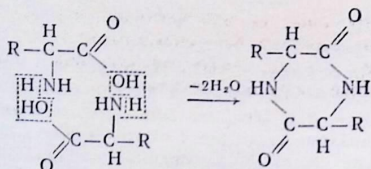


5. Выделение воды. Подобно оксикислотам аминокислоты легко выделяют воду и дают соединения, различные у α -аминокислот и γ -аминокислот*.

Из двух молекул α -аминокислот может выделиться либо одна молекула воды, либо две молекулы воды. При выделении одной молекулы воды образуются *дипептиды*:



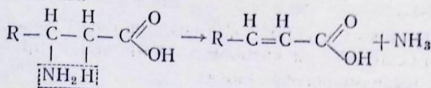
При выделении двух молекул воды получают циклические соединения, носящие названия *дикетопиперазинов*:



Образование дикетопиперазинов чрезвычайно сходно с образованием лактидов из оксикислот (с. 304).

Дипептиды, как это видно из их формулы, так же, как и исходные аминокислоты, содержат одну свободную карбоксильную группу и одну свободную аминогруппу. Вследствие этого молекула дипептида опять может реагировать с молекулой аминокислоты с выделением

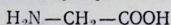
* β -Аминокислоты при нагревании выделяют не воду, а аммиак и превращаются в непредельные кислоты:



Отдельные представители

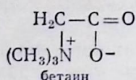
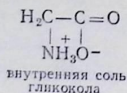
Одноосновные моноаминокислоты — аминокислоты, содержащие один карбоксил и одну аминогруппу.

Гликокол, глицин, или аминокусная кислота



получается в больших количествах путем кислотного гидролиза животного клея. Кристаллизуется в виде крупных кристаллов, сладких на вкус. Аминокусная кислота является одной из немногих природных аминокислот, не обладающих оптической активностью.

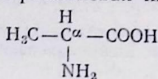
Полностью метилированная у азота внутренняя соль гликокола называется *бетаном*:



Название «бетанн» возникло в связи с тем, что впервые это вещество было выделено из сока свеклы (*Beta vulgaris*). Бетанн очень широко распространен в природе; он содержится в растениях, а также в некоторых животных (слизнях, крабах). Свободный бетанн — кристаллы, хорошо растворимые в воде.

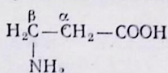
Бетанн — простейший представитель группы бетаннов — так называются внутренние соли четвертичных аммониевых оснований.

α-Аланин, или *α-аминопропионовая кислота*:



Природный аланин вращает плоскость поляризации вправо. Синтетический аланин оптически не активен. В большом количестве содержится в белках шелка.

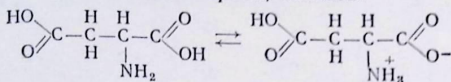
β-Аланин, или *β-аминопропионовая кислота*:



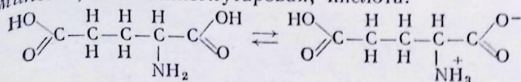
Впервые был обнаружен в мышцах (в виде дипептида) В. С. Гулевичем. *β-Аланин* не содержит асимметрического атома углерода и не обладает оптической активностью.

Двухосновные моноаминокислоты — аминокислоты, содержащие два карбоксила и одну аминогруппу.

Аспарагиновая, или *аминоянтарная*, кислота:



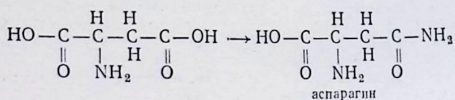
Глутаминовая, или *аминоглутаровая*, кислота:



Эти кислоты, как и другие двухосновные моноаминокислоты, обладают кислой реакцией, так как при образовании внутренних солей у них остается одна свободная карбоксильная группа. Обе кислоты постоянно встречаются среди продуктов гидролиза белковых веществ. Аспарагиновая кислота в свободном состоянии встречается в животных и растительных организмах, играя важную роль в азотистом обмене. Обе кислоты способны связывать обладающий токсическими свойствами аммиак с образованием амидов — *аспарагина* и *глутамина* (см. ниже). Глутаминовая кислота применяется при лечении психических заболеваний.

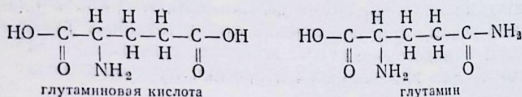
Натриевая соль глутаминовой кислоты в малых концентрациях обладает вкусом мяса, мясного бульона и в некоторых странах, особенно в Японии, производится в огромных количествах и подается как приправа к столу.

Амиды двухосновных аминокислот. В азотистом обмене растений большое значение имеет неполный амид аспарагиновой кислоты, носящий название *аспарагина*:



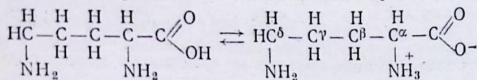
Интересно, что D-аспарагин сладкий, а L-аспарагин безвкусен.

Как в организмах растений, так и в организмах животных важную роль играет гомолог аспарагина — *глутамин*, представляющий собой амид глутаминовой кислоты:

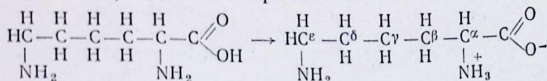


Одноосновные диаминокислоты содержат один карбоксил и две аминогруппы.

Орнитин, или нормальная α , δ -диаминовалериановая кислота

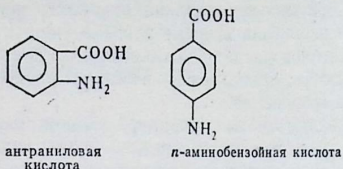


и *лизин*, или α , ϵ -диаминокапроновая кислота



обладают сильными основными свойствами, так как после образования внутренней соли одна аминогруппа в их молекуле остается свободной. Обе аминокислоты образуются при гидролизе белков. При гниении белков происходит декарбоксилирование орнитина и лизина и

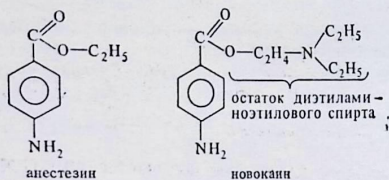
Ароматические аминокислоты. *o*-Аминобензойная, или антралиловая, кислота имеет важное значение в производстве красителей:



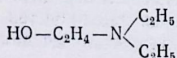
p-Аминобензойная кислота является витамином группы В. Она представляет большой интерес как исходное вещество для синтеза ряда анестезирующих (обезболивающих) препаратов для местного обезболивания.

Этиловый эфир *p*-аминобензойной кислоты применяется в качестве анестезирующего средства под названием *анестезина*.

Особенно широкое применение имеет *новокаин*:



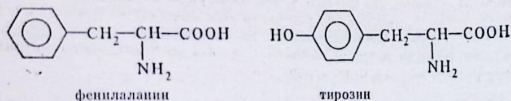
Новокаин представляет собой сложный эфир, образованный *p*-аминобензойной кислотой и диэтиламиноэтиловым спиртом:



Этот эфир применяется в виде солянокислой соли.

Новокаин вытеснил при хирургических операциях ранее применявшийся кокаин, так как он менее токсичен.

Фенилаланин и *тирозин* (*p*-оксифенилаланин) — ароматические аминокислоты, образующиеся при гидролизе белков:



Полипептиды — продукты расщепления белковых веществ; к группе полипептидов относятся также некоторые представители антибиотических веществ (например, грамицидин С), а также некоторые гормоны.

Антибиотические вещества, или антибиотики, — вещества, образующиеся в некоторых видах микроорганизмов (а также растений и животных) и в очень малых концентрациях подавляющие или замедляющие рост других видов микроорганизмов. Так, *пенициллин*, обра-

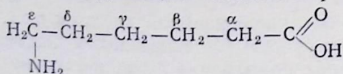
зующийся в результате жизнедеятельности плесени *Penicillium* по-
тип, угнетает рост золотистого стафилококка и ряда других микроор-
ганизмов. Действие пенициллина, открытого первым из антибиотиков,
наблюдали и описали впервые русские ученые — В. А. Манассеин и
А. Г. Полотебнов еще в прошлом столетии. В настоящее время извест-
ны антибиотики, принадлежащие к самым разнообразным группам ор-
ганических соединений.

Полиамидные смолы (например, капрон, найлон) близки к поли-
пептидам в том отношении, что в их молекулах, как в полипептидах,
остатки углеводов связаны группами —C—N— , однако в их



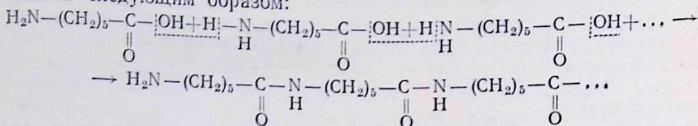
образовании принимают участие не α -аминокислоты.

Капрон — продукт конденсации ϵ -аминокапроновой кислоты:



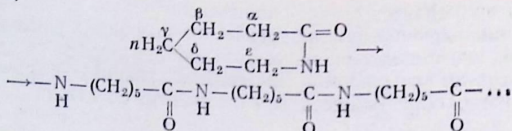
ϵ -аминокапроновая кислота

Реакцию конденсации ϵ -аминокапроновой кислоты можно пред-
ставить следующим образом:

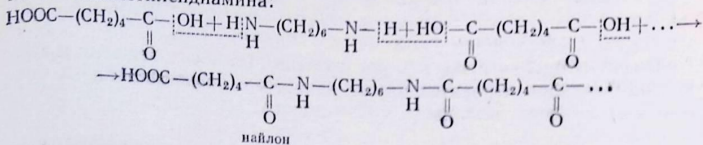


Из капрона получают прочное синтетическое волокно, широко приме-
няющееся в производстве автопокрышек, для изготовления рыболов-
ных сетей, чулок, как шовный материал в хирургии и т. д.

Получение капрона практически удобнее проводить нагреванием
при 200°C циклического ангидрида ϵ -аминокапроновой кислоты (кап-
ролактама):



Найлон — продукт конденсации двухосновной адипиновой кисло-
ты и гексаметилендиамина:



Для получения волокна капрон и найлон и близкие им вещества
продавливают в расплавленном состоянии через фильеры (отверстия
диаметром 0,25 мкм).

Огромная роль в разработке в СССР теории и практики получения полиамидных смол типа капрона и нейлона принадлежит академикам И. Л. Кнунянцу, В. В. Коршаку и А. Н. Несмеянову.

ПОНЯТИЕ О БЕЛКОВЫХ ВЕЩЕСТВАХ

Белки (протеины) — вещества, совершенно необходимые для жизни животных, растений и микроорганизмов. Более того, сама жизнь является процессом сложных превращений белковых веществ. «Жизнь есть способ существования белковых тел, и этот способ существования состоит по своему существу в постоянном самообновлении химических основных частей этих тел»*.

При полном кислотном и ферментативном гидролизе белков образуются аминокислоты, молекулы которых, следовательно, являются такими же «кирпичиками» в сложном «здании» молекулы белка, как и простые сахара в молекулах высших полисахаридов. Но в то время как высшие полиозы построены в большинстве случаев из одного какого-либо моносахарида (например, крахмал из глюкозы) или небольшого числа различных моносахаридов, белки всегда построены из большого числа различных аминокислот. В состав большинства белков входит по крайней мере 25 различных аминокислот, и из них около двадцати входят в белковые вещества как постоянные составные части**. Отсюда понятно огромное разнообразие белков. Ведь если в состав молекулы белка входит под одной молекуле каждой из 20 аминокислот, то они, соединяясь друг с другом в различном порядке, могут дать свыше $1,4 \cdot 10^{18}$ различных комбинаций. Если же в молекулу белка входит по несколько молекул каждой из 20 аминокислот (а это во многих случаях вытекает из огромной молекулярной массы белковых молекул)***, то число возможных комбинаций должно возрасти во много раз. Поэтому выяснение строения белков является задачей значительной трудности.

В изучении строения и свойств белков выдающаяся роль принадлежит нашим соотечественникам — А. Я. Данилевскому, Н. Д. Зелинскому, В. С. Садикову, Д. Л. Талмуду и др., а также зарубежным ученым — Гофмейстеру, Фишеру, Шорму, Фромажо, Сенджеру и др.

Представления об общем типе строения белков создались на основании очень многих фактов. Особенно продуктивными оказались два пути, как бы идущие навстречу друг другу: тщательное изучение полного и частичного гидролиза белков и синтез из аминокислот, являющихся простейшими конечными продуктами гидролиза, сравнительно сложных веществ; эти синтезированные вещества сравниваются с промежуточными продуктами гидролиза.

* Ф. Энгельс. Анти-Дюринг. Госполитиздат, 1972, с. 78.

** В последние годы достигнуты большие успехи в технике определения аминокислотного состава белка. Сконструированы автоматические аппараты, которые через 12 ч после введения в них гидролизата белка дают ответ о качественном и количественном содержании в данном белке различных аминокислот.

*** Молекулярная масса белков колеблется от 5000 до нескольких миллионов.

Постепенный гидролитический распад белков можно выразить схемой

Белок → Пептоны → Полипептиды → Аминокислоты

Путь синтеза принес блестящее подтверждение полипептидной теории строения белка. Фишер синтезировал полипептиды из аминокислот, являющихся конечными продуктами гидролиза белков. Оказалось, что ряд синтетических полипептидов обладает теми же свойствами, что и полипептиды, являющиеся промежуточными продуктами гидролиза. Полипептид с 18 остатками аминокислот, синтезированный Фишером, по ряду свойств приближался к пептонам.

Полипептидная теория белков блестяще подтвердилась последующим развитием химии белков и особенно достижениями последних лет, приведшими к полной расшифровке строения ряда белков.

Как теперь известно, молекулы белков могут состоять из одной или нескольких полипептидных цепей. Каждая полипептидная цепь может быть открытой, разветвленной или циклической. На одном конце открытой полипептидной цепи находится аминокислота со свободной карбоксильной группой (так называемая С-концевая аминокислота), а на другом конце — аминокислота со свободной аминогруппой (N-концевая аминокислота). Наиболее часто связями, соединяющими разные полипептидные цепи (а иногда вызывающими скручивание одной цепи), являются дисульфидные связи—S—S— молекулы цистина.

Первый белок, строение которого было полностью расшифровано, — гормон инсулин (работы Фромажо, Сенджера и др.). Его молекула оказалась состоящей из двух полипептидных цепей А и В (связанных двумя дисульфидными мостиками), которые удалось разделить. Полипептид А оказался состоящим из 21 аминокислотного остатка, полипептид В — из 30 остатков. В 1963—1964 гг. обе полипептидные цепи были синтезированы.

Расшифровано строение и ряда еще более сложно построенных белков-ферментов (рибонуклеазы, лизоцима). Оказалось, что фермент рибонуклеаза (расщепляющий рибонуклеиновую кислоту) содержит одну полипептидную цепь из 124 остатков аминокислот (молекулярная масса 13 500). Участки этой цепи в четырех местах фиксированы четырьмя дисульфидными мостками. Недавно завершена расшифровка еще более сложного белка — пищеварительного фермента — химотрипсина, содержащего 246 аминокислотных остатков с молекулярной массой 27 000, а также карбоксипептидазы (255 остатков, молекулярная масса 34 000) и некоторых других белков.

В нашей стране акад. Ю. А. Овчинников с сотрудниками полностью расшифровал строение белка-фермента аспартаттрансаминазы, содержащей 412 аминокислотных остатков.

Значительно возросла техника исследования полипептидов и белков. Сконструированы автоматические аппараты для определения последовательности аминокислот в полипептидах — так называемые *секвинаторы* (от англ. sequence — последовательность).

Более подробно белки изучаются в курсе биологической химии.

ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Гетероциклические соединения — это соединения, содержащие в своих молекулах кольца (циклы), в образовании которых кроме атомов углерода принимают участие и атомы других элементов. Иными словами, гетероциклические соединения — это соединения, содержащие кольца, построенные из атомов различных элементов. Отсюда возникло и само название «гетероциклические» (от греч. «гетерос» — разный, различный).

Некоторые соединения, содержащие циклы из атомов различных элементов, уже встречались в предыдущих главах. Таковы лактоны, циклические формы сахаров, циануровая кислота и др. Эти вещества, однако, очень легко получаются и очень легко распадаются и поэтому их не считают гетероциклическими. В отличие от них гетероциклическим соединениям свойственна известная прочность, многие из них по своей прочности, а также другим свойствам приближаются к бензолу, имея ароматический характер.

Во многих гетероциклических соединениях электронное строение связей в кольце такое же, как и в ароматических соединениях, и обозначается в формулах, как и в формуле бензола, чередующимися двойными и одинарными связями.

Атомы других элементов, входящие, помимо атомов углерода, в состав гетероцикла, называются *гетероатомами*. Наиболее часто встречаются в составе гетероциклов гетероатомы азота, кислорода и серы, хотя могут существовать гетероциклические соединения с самыми различными элементами.

Гетероциклические соединения могут иметь в цикле 3, 4, 5, 6 и более атомов. Однако наибольшее значение имеют пяти- и шестичленные гетероциклы. Эти циклы, так же как и в ряду карбоциклических соединений, образуются наиболее легко и отличаются наибольшей прочностью. В гетероцикле может содержаться один, два и более гетероатомов. Огромное количество гетероциклических соединений обычно делят на группы прежде всего по общему числу атомов в цикле. В настоящем курсе будут рассмотрены пятичленные и шестичленные гетероциклы. Каждая из этих групп делится на подгруппы в зависимости от числа гетероатомов. Большое значение имеют также более сложные гетероциклы, представляющие собой системы конденсированных циклов.

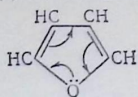
Гетероциклические соединения имеют огромное значение. Многие из них являются основой молекул алкалоидов — важных лекарственных препаратов, участвуют в построении некоторых аминокислот, входящих в состав белков, некоторые гетероциклы лежат в основе природных окрашенных веществ, таких, как зеленое вещество растений — хлорофилл и др.

Глава XIX

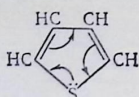
ПЯТИЧЛЕННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

ПЯТИЧЛЕННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ С ОДНИМ ГЕТЕРОАТОМОМ

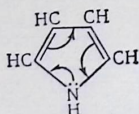
Важнейшие пятичленные гетероциклы с одним гетероатомом — фуран, или *фурфуран*, содержащий кислород, *тиофен*, содержащий серу, *пиррол*, содержащий азот:



фуран



тиофен



пиррол

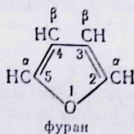
Ароматический характер этих соединений (как и других гетероциклов) обусловлен тем, что в них происходит сопряжение шести электронов; в отличие от ароматических соединений, в которых во взаимодействии вступают шесть π -электронов, в пятичленных гетероциклах четыре π -электрона взаимодействуют с двумя неподеленными p -электронами гетероатомов (в приведенных формулах это показано стрелками).

Энергия делокализации (ЭД) электронов трех названных гетероциклов различна и составляет:

Гетероциклы	Фуран	Тиофен	Пиррол
ЭД, кДж/моль (ккал/моль)	67,04 (16)	117,32 (28)	87,99 (21)

Исходя из этих величин, можно думать, что тиофен является наиболее стабильной системой, что и подтверждается его химическими свойствами (см. ниже).

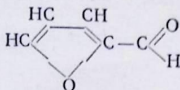
Фуран, или *фурфуран*, представляет собой бесцветную жидкость



фуран

имеющую запах хлороформа. Это вещество нейтрального характера. Подобно бензолу, фуран обладает ароматическими свойствами. Так, при реакции с бромом происходит не присоединение по месту двойных связей, а замещение атомов водорода. Однако фуран не стоек к действию кислот, которые осмоляют его.

Фурфузол

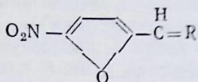


— важнейшее производное фурана. Он легко получается из пентоз при нагревании их с кислотами (с. 348).

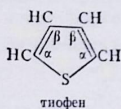
Фурфурол представляет собой маслообразную жидкость. В малых концентрациях он обладает приятным запахом, напоминающим запах свежего ржаного хлеба; в больших концентрациях пахнет неприятно, раздражая слизистые оболочки. По химическим свойствам фурфурол очень сходен с ароматическими альдегидами, например бензальдегидом. В присутствии HCl фурфурол образует с флороглюцином продукт конденсации красного цвета.

Фурфурол является дешевым продуктом, так как он получается из пентоз, образующихся при гидролизе пентозанов, содержащихся в древесине. В промышленности он применяется вместо формальдегида для производства пластмасс, в качестве растворителя и т. д.

Ядро α -нитрофурана содержится в молекулах новых ценных бактерицидных препаратов — *фурацилине* и *фуразолидоне*, имеющие общую формулу



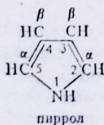
Тиофен. Содержится в каменноугольном дегте; при фракционировании каменноугольного дегтя отгоняется с фракцией, содержащей бензол, так как по своим физическим и химическим свойствам очень с ним сходен. Впервые тиофен был открыт именно как примесь к бензолу:



Тиофен — бесцветная жидкость с запахом, очень похожим на запах бензола. Тиофен обладает ароматическими свойствами: он даже легче, чем бензол, хлорируется (путем замещения атомов водорода), сульфuriруется и нитруется (в α -положении).

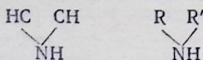
Производные тиофена содержатся в медицинском препарате ихтиоле, представляющем собой сложную смесь веществ, получаемых в результате сухой перегонки битуминозных сланцев и обработки жидких продуктов перегонки. Ихтиол применяется при лечении некоторых кожных болезней, рожистого воспаления и т. д.

Пиррол. Получают в результате сухой перегонки обезжиренных костей. Синтетический пиррол можно получить различными методами. Один из них — получение из янтарной кислоты — уже рассматривался. Этот синтез — доказательство строения пиррола:



Пиррол — бесцветная жидкость, буреющая на воздухе вследствие окисления. Он плохо растворим в воде, легко растворяется в спирте и эфире. Запах пиррола напоминает запах хлороформа. Весьма чувствительна следующая реакция на пиррол: сосновая лучинка, смоченная соляной кислотой, окрашивается парами пиррола в красный цвет. Эта реакция явилась поводом для названия пиррола (руггол — красное масло).

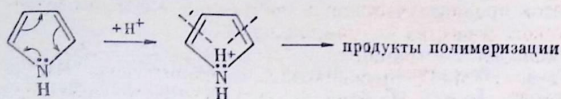
В молекуле пиррола содержится атом азота, связанный с атомом водорода и двумя атомами углерода, этот атом в известной степени можно рассматривать как остаток аммиака во вторичных аминах:



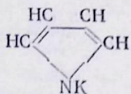
Действительно, пиррол, как и амины, обладает основными свойствами, хотя они и выражены очень слабо.

Крайне слабо выраженные основные свойства пиррола можно объяснить взаимодействием неподеленной пары электронов атома азота с π -электронами двух сопряженных двойных связей, имеющих в молекуле, вследствие чего создается «ароматический» характер кольца и затрудняется присоединение протона к атому азота.

Сильные кислоты очень быстро осмоляют пиррол; происходит полимеризация. Действие сильных кислот на пиррол (как и на фуран) заключается в присоединении протона к паре электронов гетероатома, вследствие чего нарушается «ароматический секстет» электронов, теряются ароматические свойства и названные гетероциклы, как диеновые системы, вступают в реакцию полимеризации:



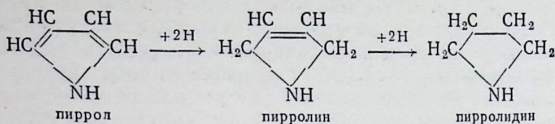
Обладая крайне слабо выраженными основными свойствами, пиррол одновременно имеет слабокислый характер: атом водорода в амминогруппе пиррола (>NH) под влиянием металлического калия замещается калием с образованием твердого пиррол-калия:



Пиррол обладает ароматическими свойствами, но они выражены гораздо слабее, чем у тиофена.

Продукты восстановления пиррола. При восстановлении пиррола в мягких условиях ($\text{Zn} + \text{HCl}$) происходит присоединение двух атомов водорода. В результате такого восстановления пиррола образуется *пирролин* (жидкость). В условиях более энергичного восстановления (например, при действии HI) происходит пол-

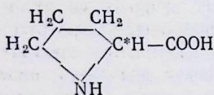
ное гидрирование. Полностью гидрированный пиррол носит название *пирролидина* (жидкость с острым аммиачным запахом):



Уже при присоединении двух атомов водорода, т. е. при образовании из пиррола пирролина, происходит резкое изменение свойств гетероцикла: ароматические свойства пиррола, а также его слабокислотные свойства исчезают, пирролин является уже сильным основанием, аналогичным ненасыщенным аминам жирного ряда. Пирролидин — сильное основание, но со свойствами насыщенных аминов.

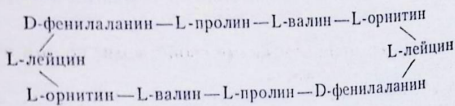
Ядро пирролидина содержится в молекуле никотина и некоторых других алкалоидов, а также некоторых аминокислот, участвующих в построении белков. Ядра пиррола и продуктов его восстановления содержатся в молекулах таких исключительно важных веществ, как *хлорофилл* и *гемоглобин*.

Пролин, или α -пирролидинкарбоновая кислота, — аминокислота, образующаяся при гидролизе белковых веществ:



Остаток пролина участвует в построении молекулы ценного антибиотического вещества — грамицидина С.

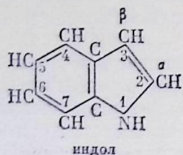
Грамицидин С (грамицидин советский) был выделен в 1942 г. Г. Ф. Гаузе и М. Г. Бражниковой из одного вида *Bacillus brevis* (из садовой земли). Изучение его химического строения, начатое А. Н. Белозерским и Т. С. Пасхиной и продолженное затем зарубежными исследователями, показало, что он представляет собой полипептид, дающий при гидролизе эквимолекулярную смесь пяти аминокислот: L-лейцина, D-фенилаланина, L-пролина, L-валина и L-орнитина. Этот пентапептид повторяется в молекуле грамицидина дважды, причем концы цепи из десяти остатков аминокислот замыкаются в одно гигантское кольцо. Таким образом, грамицидин С представляет собой циклический декапептид:



Интересно, что одна из этих аминокислот — фенилаланин — является кислотой D-ряда, отличаясь этим от L-фенилаланина, выделяемого из белковых гидролизатов.

Грамицидин очень эффективно действует на стафилококки, стрептококки и некоторые другие микроорганизмы (применяется для лечения ангины и т. д.). Недостатком грамицидина является его токсичность (он применяется лишь наружно) и малая растворимость.

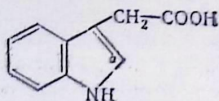
Индол. В ряде важных соединений ядро пиррола встречается в виде конденсированной системы, состоящей из ядер пиррола и бензола. Такая система носит название *индола*, или *бензопиррола*. Свое название индол получил в связи с тем, что впервые был получен из синего красителя индиго:



Индол образуется при гниении белка. Это твердое кристаллическое вещество с неприятным запахом экскрементов. Однако в очень малых концентрациях индол пахнет приятно — жасмином (индол содержится в масле жасмина), поэтому индол применяется в парфюмерии.

По химическим свойствам индол очень сходен с пирролом: темнеет на воздухе вследствие окисления, осмоляется кислотами и т. д.

Ядро индола содержится в ряде очень важных соединений, в частности в гетероауксине, триптофане, серотонине и индиго. Гетероауксин, или β -индолилуксусная кислота

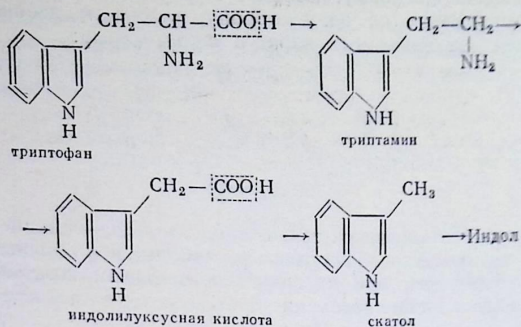


содержится в растениях в ничтожных количествах, но оказывает огромное влияние на их рост.

Оказалось, что некоторые вещества, влияющие в очень малых количествах на рост растений, в несколько больших количествах задерживают их рост, причем в разной степени влияют на растения разных видов. Это наблюдение послужило началом поисков так называемых *гербицидов* — веществ, препятствующих росту сорняков.

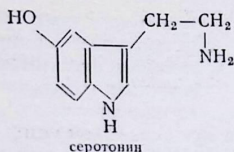
Триптофан (β -индолил- α -аминопропионовая кислота) — одна из важнейших гетероциклических аминокислот, образующихся при гидролизе белков. Триптофан необходим в питании человека («незаменимая» аминокислота). Под влиянием гнилостных бактерий при декарбонировании превращается в ядовитый *триптамин*, который при окислении дает β -индолилуксусную кислоту; при последующих пре-

вращения образуется *скатол* и, наконец, *индол*:

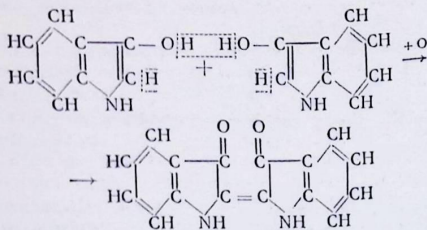


Скатол наряду с индолом в значительной степени обуславливает неприятный запах экскрементов.

Серотонин, или *5-окситриптамин*, — гормон, повышающий кровяное давление, по-видимому, играющий роль в развитии гипертонии и вместе с тем регулирующий психическую деятельность. Интересно, что некоторые близкие серотонину вещества вызывают расстройства психической деятельности, снимаемые серотином:

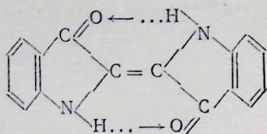


Индиго — очень прочный и ценный синий краситель, известный со времен глубокой древности. Индиго получали путем окисления гидроксильного производного индола — индоксила, содержащегося в виде гликозида в некоторых растениях (в видах *Indigoferae*):

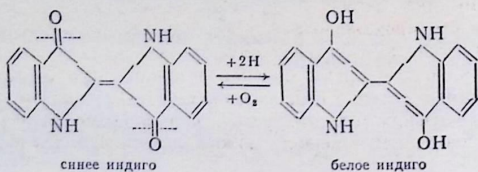


Индиго в больших количествах производят синтетически, получая индоксил из антраниловой кислоты, а затем окисляя его.

Как показали рентгенографические исследования, индиго представляет собой не *цис*-форму, изображенную выше, в которой оба карбонила расположены по одну сторону плоскости двойной связи, соединяющей два индольных ядра, а *транс*-форму:

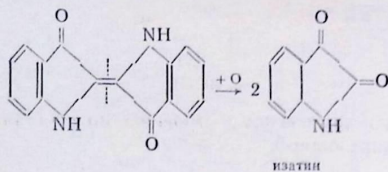


Синее индиго, называемое также *индиготином*, — синий порошок, весьма прочное вещество. Индиго не растворяется в обычных растворителях, поэтому его при крашении осторожным восстановлением переводят в белое индиго (реакция обратима):



Присутствие в белом индиго енольных гидроксидов, по характеру близких фенольным, обуславливает растворимость его в щелочах (с образованием енолятов, подобным фенолятам). Окрашиваемую ткань погружают в бак (куб) с щелочным раствором белого индиго, а затем вынимают: кислород воздуха окисляет белое индиго в синее, которое прочно удерживается на волокне. Такой метод крашения, при котором краситель образуется на ткани из бесцветного соединения, получил название «кубового крашения».

Энергичное окисление индиго азотной кислотой разрушает его молекулу, которая превращается в две молекулы *изатина* — кристаллическое вещество оранжево-красного цвета:

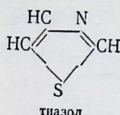
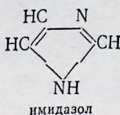
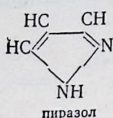


При сульфировании индиго получается его 5,5'-дисульфопроизводное, хорошо растворимое в воде и называемое *индиго-кармином*.

Ядро индола участвует в построении молекул некоторых алкалоидов, например *стрихнина*.

ПЯТИЧЛЕННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ С ДВУМЯ ГЕТЕРОАТОМАМИ

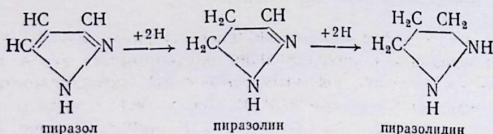
Из пятичленных гетероциклов с двумя гетероатомами рассмотрим *азолы*, т. е. такие пятичленные гетероциклы, у которых оба или хотя бы один гетероатом является атомом азота. Важнейшие азолы — *пиразол*, *имидазол* и *тиазол*:



Пиразол и имидазол можно рассматривать как вещества, получающиеся в результате замещения в пирроле одной группы СН атомом азота; в зависимости от того, замещена ли группа СН в α - или β -положении, возможны два изомера — пиразол и имидазол.

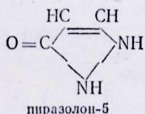
Пиразол и его производные. Пиразол (формулу см. выше) обычно получают синтетически. Пиразол представляет собой бесцветные кристаллы. В отличие от пиррола он обладает ясно выраженными основными свойствами (наличие второго атома азота). Пиразол еще легче, чем тиофен, сульфурится, нитруется; к окислению очень стоек.

При восстановлении пиразола можно получить *пиразолин* и *пиразолидин*:

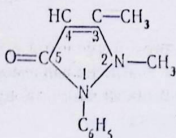


Пиразолин и пиразолидин — гораздо более сильные основания, чем пиразол.

Производным пиразолина является *пиразолон*, содержащий кетонную группу. Ядро пиразолонна лежит в основе молекул ценных медицинских препаратов — антипирина и амидопиррина:

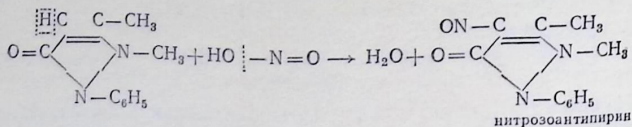


Антипирин по химическому строению представляет собой 1-фенил-2,3-диметилпиразолон-5:



Антипирин — белое кристаллическое вещество с горьковатым вкусом. В воде растворяется очень легко.

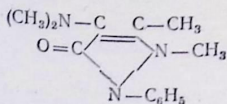
С азотистой кислотой антипирин дает зеленое окрашивание. Эта реакция обусловлена тем, что атом водорода у 4-го атома пиразолонового кольца, вообще отличающийся большой реакционной способностью, легко замещается на нитрозогруппу, т. е. происходит нитрозирование антипирина:



Получающийся при этой реакции нитрозоантипирин — вещество зеленого цвета — является важным промежуточным продуктом при синтезе производного антипирина — амидопирина.

Антипирин широко применяется в медицине как жаропонижающее средство (anti — против, rugos — жар, огонь), а также как болеутоляющее средство (например, при головной боли).

Амидопирин, или *пирамидон*, — производное антипирина — является по своему строению диаметиламиноантипиринном, или 1-фенил-2,3-диметил-4-диметиламинопиразолоном-5:



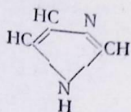
Амидопирин — белое кристаллическое вещество.

С FeCl_3 и HNO_2 пирамидон дает фиолетовое окрашивание. В основе реакции лежит образование окрашенных промежуточных продуктов окисления; в случае избытка окислителей — FeCl_3 и HNO_2 — быстро происходит дальнейшее окисление и раствор обесцвечивается.

Амидопирин — жаропонижающее и болеутоляющее средство.

Производные пиразолона применяются также для синтеза красителей.

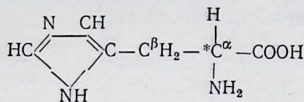
Имидазол, или глиоксалин



Ядро имидазола входит в состав некоторых аминокислот, участвующих в построении белковых веществ, а также в состав более сложно построенного гетероциклического ядра — *пурина*.

Кольцо имидазола содержится в молекулах некоторых алкалоидов (например, пилокарпина). Имидазол — твердое вещество (т. пл. 90°) с сильно выраженными основными свойствами.

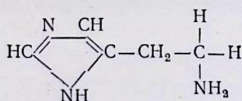
Гистидин, или β-имидазолил-α-аланин, — гетероциклическая аминокислота, образующаяся при гидролизе белковых веществ:



гистидин

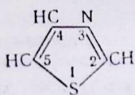
В значительном количестве содержится в глобине — белковой части гемоглобина. Как и другие аминокислоты, входящие в состав белков, имеет L-конфигурацию. Обладает сильнощелочными свойствами.

Гистамин, или β-имидазолилэтиламин, — гетероциклический амин, который образуется путем декарбоксилирования гистидина при действии гнилостных бактерий. Обладает большой токсичностью, сильно расширяет кровеносные сосуды:

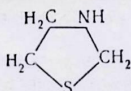


гистамин

Тиазол можно рассматривать как имидазол, в котором группа NH замещена серой. Ядро тиазола содержится в ценном медицинском препарате норсульфазоле, витамине В₁; ядро полностью гидрированного тиазола — **тиазолидин** — содержится в пенициллине:

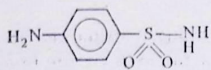


тиазол

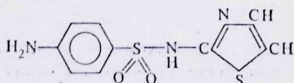


тиазолидин

Норсульфазол, как и все сульфаниламидные препараты, можно рассматривать как производное белого стрептоцида. Норсульфазол отличается от белого стрептоцида наличием тиазолового кольца, заменяющего атом водорода в сульфамидной группе:



белый стрептоцид



норсульфазол

Пенициллин был открыт как первое антибиотическое вещество В. А. Манассеиным и Н. Г. Полотебновым, показавшими благоприятное действие плесени *Penicillium* на заживление гнойных ран. Лишь во время второй мировой войны многочисленной группе английских ученых (Флеминг и др.) удалось выделить пенициллин и выяснить его строение. Огромная работа по созданию производства пенициллина в СССР проделана З. В. Ермольевой.

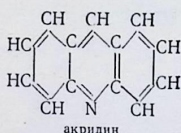
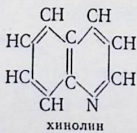
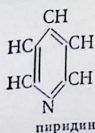
Микроорганизмы, способные быстро изменяться, привыкают к применяемым антибиотикам и становятся к ним нечувствительными. Вследствие этого поиски новых антибиотиков приобретают особое значение. В СССР такая работа успешно проводится М. Н. Колосовым, А. С. Хохловым, Г. Ф. Гаузе и другими учеными.

Глава XX

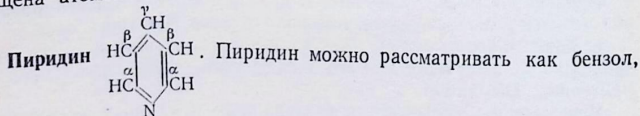
ШЕСТИЧЛЕННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

ШЕСТИЧЛЕННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ С ОДНИМ ГЕТЕРОАТОМОМ

Важнейший шестичленный гетероцикл с одним гетероатомом азота — *пиридин*. Наряду с пиридином большое значение имеют конденсированные системы, в которых ядро пиридина сочетается с одним или двумя ядрами бензола. Такие конденсированные системы носят название *хинолина* и *акридина*:

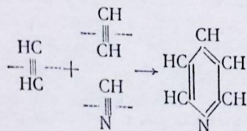


Эти три гетероцикла можно представить как вещества, аналогичные бензолу, нафталину, и антрацену, в которых одна группа СН замещена атомом азота.



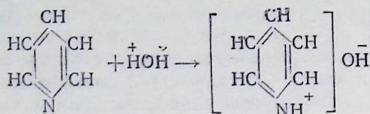
в молекуле которого одна группа СН замещена атомом азота. Электронное строение связей в молекуле пиридина сходно со строением связей в молекуле бензола. Для удобства наименования производных пиридина атомы в его формуле обозначают греческими буквами или цифрами (нумерацию начинают от гетероатома).

Пиридин вместе со своими гомологами, объединяемыми в группу пиридиновых оснований, содержится в каменноугольном дегте, в костном масле (получающемся при сухой перегонке обезжиренных костей) и т. д. Получается он обычно из каменноугольного дегтя. Синтетически пиридин можно получить различными способами, например, пропуская смесь ацетилена и синильной кислоты через раскаленные трубки:

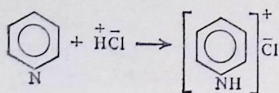


Пиридин — бесцветная жидкость с сильным, своеобразным неприятным запахом. С водой, а также с рядом органических растворителей пиридин смешивается во всех отношениях.

Пиридин обладает основными свойствами, так как содержит атом азота, в известной степени аналогичный азоту аминов. Водные растворы пиридина окрашивают лакмус в синий цвет, так как пиридин, подобно аминам, образует с водой соединение, аналогичное гидрокси-си аммония NH_4^+OH^- :



С сильными минеральными и органическими кислотами пиридин дает хорошо кристаллизующиеся соли:



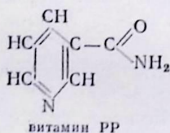
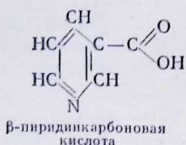
К окислению ядро пиридина более стойко, чем ядро бензола. При окислении гомологов пиридина окисляются лишь боковые цепи и получаются *пиридинкарбоновые кислоты*.

Пиридин способен сульфироваться, нитроваться и галогенироваться, хотя эти реакции идут значительно труднее, чем с бензолом.

Пиридин и его гомологи, пользуясь их неприятным запахом, прибавляют к спирту-сырцу для его денатурации, чтобы сделать его непригодным для питья.

Ядро пиридина содержится в молекулах некоторых алкалоидов, например никотина, а также в молекулах *витамина РР*.

Витамин РР предупреждает развитие пеллагры*, он необходим для нормального протекания в организме ряда жизненно важных процессов. Витамин РР представляет собой амид β -пиридинкарбоновой кислоты:



β -Пиридинкарбоновая (никотиновая) кислота и ее амид применяются при лечении пеллагры, а также при других заболеваниях.

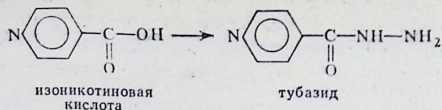
Большое значение получили производные *изоникотиновой кислоты* — *изоникотиноилгидразиды*** , например *тубазид* — противоту-

* Пеллагра — заболевание, развивающееся при недостатке в пище витамина РР и проявляющееся поражениями кожи, желудочно-кишечного тракта и психики.

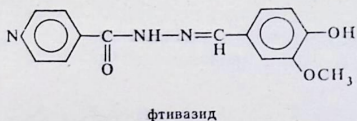
** Гидразиды называются производные кислот, гидроксил в карбоксиле которых замещен остатком гидразина: $\text{R} - \text{C} - \text{NH} - \text{NH}_2$.



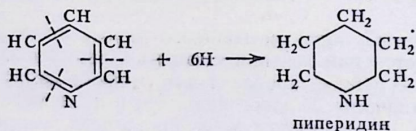
беркулезный препарат:



Очень высокой противотуберкулезной активностью, превышающей активность ПАСК и стрептомицина, обладают гидразоны — продукты конденсации изоникотиноилгидраза с некоторыми альдегидами, например *фтивазид* — продукт конденсации изоникотиноилгидразина с ванилином:



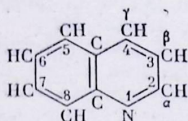
Пиперидин. При каталитическом восстановлении пиридина происходит постепенное присоединение водорода и в конечном итоге в результате присоединения 6 атомов водорода получается пиперидин:



Пиперидин — бесцветная жидкость с запахом, напоминающим запах аммиака; легко растворяется в воде и органических растворителях. Пиперидин — гораздо более сильное основание, чем пиридин. При окислении пиперидина получается пиридин.

Ядро пиперидина содержится в ряде алкалоидов, например в алкалоиде перца (*пиперине*), в алкалоиде растения болиголов (*coniине*).

Хинолин можно рассматривать как продукт конденсации ядер бензола и пиридина или как нафталин, у которого одна группа СН в α -положении заменена атомом азота. Для обозначения производных хинолина атомы в его формуле нумеруют так:



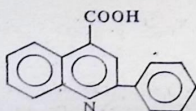
Хинолин содержится в каменноугольном дегте и костном масле, откуда его получают тщательным фракционированием. Синтетически хинолин получают обычно по методу, разработанному Скраупом.

Хинолин — бесцветная маслянистая жидкость, кипящая при 238°C, имеющая своеобразный запах. В воде хинолин довольно мало растворим. Хинолин обладает основным характером, выраженным еще слабее, чем у пиридина.

При окислении гомологов хинолина обычно окисляются лишь боковые цепи, ядро же хинолина обладает известной стойкостью (подобно пиридину). При восстановлении хинолина водород присоединяется в первую очередь к пиридиновому ядру с образованием дигидрохинолина, а затем тетрагидрохинолина; можно получить и декагидрохинолин. Хинолин сульфuriруется и нитруется (в бензольном кольце), но с трудом.

Ядро хинолина содержится в молекулах некоторых алкалоидов, имеется оно также в молекулах некоторых ценных синтетических лекарственных веществ (атофан, плазмоцид).

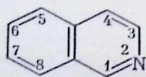
Цинхофен, или атофан, представляет собой 2-фенил-4-хинолинкарбоновую кислоту:



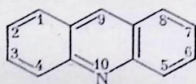
Это желтоватый порошок горького вкуса, плохо растворимый в воде. Применяется при лечении подагры и ревматизма.

Плазмоцид — ценный препарат для лечения малярии. В нем имеется то же метоксихинолиновое ядро, что и в хинине.

Изохинолин. В молекулах ряда алкалоидов, например в папаверине (содержится в спящем маке), гидрастине (содержится в растениях вида *Hidrastis*) и др., имеется ядро изохинолина, представляющего собой изомер хинолина:



изохинолин



акридин

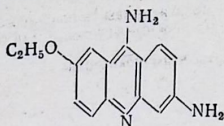
По химическим свойствам он очень сходен с хинолином.

Акридин можно рассматривать как продукт конденсации хинолинового и бензольного ядер или же как антрацен, в среднем ядре которого группа СН заменена атомом азота.

Свое название акридин получил вследствие едкого раздражающего действия на кожу (от слова *acer*, *acris* — острый, едкий). Для обозначения производных акридина атомы в его формуле нумеруют так же, как в антрацене.

Акридин содержится в каменноугольном дегте. Его выделяют из дегтя и получают синтетически. Он представляет собой бесцветные кристаллы; является слабым основанием, дающим соли с сильными кислотами. Соли акридина окрашены в желтый цвет.

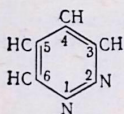
Многие производные акридина являются красителями, некоторые акридиновые красители применяются в качестве лекарственных веществ, например *этакридин (риванол)* и *акрихин*:



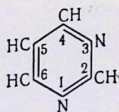
этакридин (риванол) —
2-этокси-6,9-диаминоакридин

ШЕСТИЧЛЕННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ С ДВУМЯ ГЕТЕРОАТОМАМИ

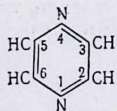
В азотсодержащих гетероциклах два атома азота могут быть расположены в непосредственном соседстве и могут быть разделены одной или двумя группами СН. Эти изомерные вещества называются *пиридазином*, *пиримидином* и *пиазином*:



пиридазин



пиримидин



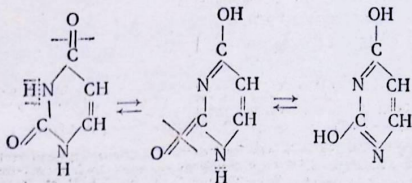
пиазин

Эти соединения имеют общее название *азины*.

Наибольшее значение из них имеют пиримидин и пиазин и их производные.

Пиримидин представляет собой кристаллическое вещество, обладает слабыми основными свойствами. Из производных пиримидина рассмотрим ди- и триоксипроизводные пиримидина, носящие название урацила и барбитуровой кислоты.

Урацил, или 2,6-диоксипиримидин, в зависимости от условий может существовать в таутомерных формах:



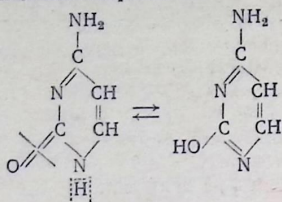
ИЮТ
ИДЫ
ВЫХ,
ИЗИ-
ТЕЗЕ
ЗАНА
НЫХ
ЗИД-
НА
НУК-
ЭТ—
В И
НИ).
ЮТА

ИЖ-
НОЙ

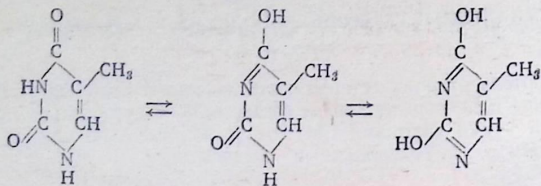
МО-
КОЕ
АЛО
ЧТО
ИНО
ТНЕ
ОБ-

03

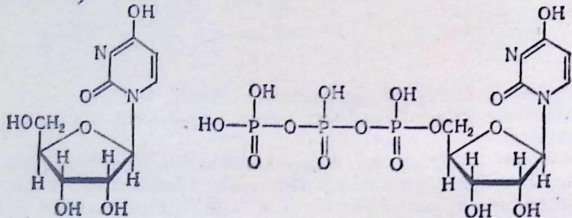
Наряду с урацилом важное значение имеют близкие ему вещества — цитозин, или 2-окси-6-аминопиримидин:



а также тимин, или 5-метилурацил:



В организмах урацил, цитозин и тимин встречаются в виде N-гликозидов рибозы или дезоксирибозы (N-гликозидами называются гликозиды, в которых сахар и агликон связаны не атомом кислорода, а атомом азота), например



уридин

уридинтрифосфат

Такие N-гликозиды, образованные пиримидиновыми, а также пуриновыми производными и сахарами рибозой и дезоксирибозой, называются нуклеозидами*.

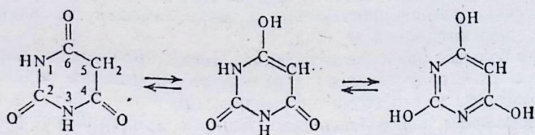
Большую роль играют нуклеозиды, этерифицированные (обычно в 5-м положении сахара) фосфорной кислотой, присутствующей в виде одного или же двух-трех цепеобразно связанных остатков, так называемые нуклеозидмоно-, ди- и трифосфаты, например уридинмонофосфат, уридинди- и уридинтрифосфат.

* Название «нуклеозид» происходит от слов «нуклеиновая кислота», поскольку эти вещества были выделены при гидролизе нуклеиновых кислот; окончание -озид указывает на их гликозидный характер.

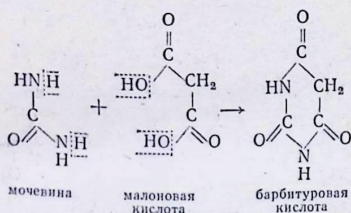
Нуклеозиддифосфаты и нуклеозидтрифосфаты часто объединяют термином *нуклеозидполифосфаты*. Все фосфорилированные нуклеозиды включаются в группу *нуклеотидов*, точнее мононуклеотидов.

Значение мононуклеотидов исключительно велико. Во-первых, мононуклеотиды, особенно нуклеозидполифосфаты, являются коэнзимами * многих биохимических реакций; они участвуют в биосинтезе белков, углеводов, жиров и других веществ. Большая роль их связана с наличием запаса энергии, аккумулированной в их полифосфатных связях. Известно также, что по крайней мере некоторые нуклеозидполифосфаты в ничтожных концентрациях оказывают действие на сложные функции, например деятельность сердца. Во-вторых, мононуклеотиды являются структурными компонентами нуклеиновых кислот — высокомолекулярных соединений, определяющих синтез белков и передачу наследственных признаков (они изучаются в биохимии).

Барбитуровая кислота и *барбитураты*. Барбитуровая кислота является 2, 4, 6-триоксипиримидином:



Можно барбитуровую кислоту рассматривать и иначе — как циклический уреид, образованный остатками мочевины и двухосновной малоновой кислоты:

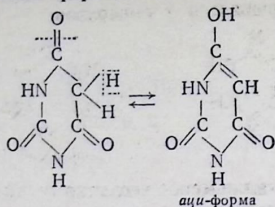


В связи с этим барбитуровую кислоту называют также *малонилмочевиной*. Барбитуровая кислота представляет собой кристаллическое вещество, разлагающееся при нагревании. В холодной воде мало растворима, в горячей — легко растворима.

Кислотные свойства барбитуровой кислоты объясняются тем, что наряду с приведенной формой в растворах ее содержится одновременно

* Коэнзимами называются низкомолекулярные вещества, принимающие участие в некоторых энзиматических реакциях и необходимые для них; иногда коэнзимы образно называют «реактивами энзимов».

и таутомерная кислотная форма, носящая название *аци-формы*:

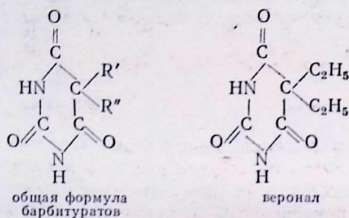


В аци-форме имеется гидроксильная группа, в известной степени аналогичная фенольной группе; водород этой группы отщепляется в виде иона и обуславливает кислотные свойства барбитуровой кислоты. Кислотность барбитуровой кислоты довольно значительна: она в 5—6 раз сильнее уксусной кислоты.

Атомы водорода метиленовой группы CH_2 в барбитуровой кислоте вообще очень реакционноспособны и легко замещаются, например, бромом, нитрозогруппой и т. д.

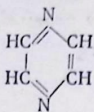
Очень большое значение в медицине имеют производные барбитуровой кислоты, получающиеся в результате замещения радикалами атомов водорода у 5-го атома пиримидинового ядра. Такие производные, называемые *барбитуратами*, широко применяются главным образом в качестве снотворных средств.

Веронал представляет собой 5,5-диэтилбарбитуровую кислоту:



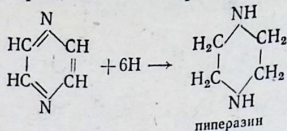
Пиримидиновое ядро вместе с ядром имидазола образует сложное ядро *пурина* (с. 406), которое участвует (вместе с тиазоловым кольцом) в построении витамина B_1 (тиамина, аневрина).

Пиразин. В кольце пиразина два гетероатома азота разделены двумя группами CH :



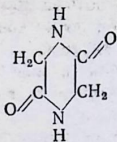
Пиразин — кристаллическое вещество (т. пл. 52°C) с приятным запахом, легко растворимое в воде. Обладает слабо выраженными

основными свойствами. При восстановлении присоединяет шесть атомов водорода и превращается в пиперазин:



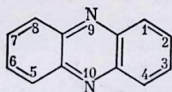
Пиперазин — кристаллическое вещество (т. пл. 104°C), легко растворимое в воде, с сильно выраженными основными свойствами.

Большое значение имеют производные пиперазина, носящие название **дикетопиперазинов**, или, точнее, **2,5-дикетопиперазинов**:

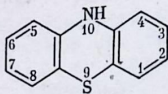


Эти вещества являются полными ангидридами аминокислот.

Феназин, фентиазин. Ядро феназина — конденсированная система, состоящая из кольца пиперазина, спаянного с двумя бензольными кольцами:



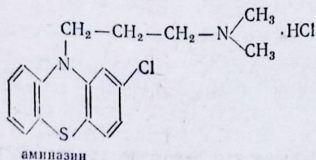
феназин



фентиазин

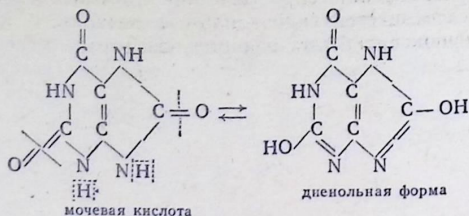
При замещении в феназине одного атома азота на атом серы получается **фентиазин**. Феназин и фентиазин — соединения, окрашенные в желтый цвет. Введение в их молекулу ауксохрома (например, амино- и оксигрупп) превращает их в красители. К фентиазиновым производным относятся многие психотропные средства, а также метиленовый синий, являющийся медицинским препаратом.

Примером психотропных средств является **ампазин** — солянокислый 3-хлор-10-диметиламинопропилфентиазин, применяемый при лечении психических заболеваний:



patriobenzoicum и coffeinum patriosalicylicum). Он действует на центральную нервную систему возбуждающим образом и в небольших дозах повышает работоспособность. На этом основано широкое применение чая, кофе и какао, содержащих кофеин. Кофеин повышает также работоспособность сердца и мочеотделение.

Мочевая кислота, или 2,6,8-триоксипурин, выделяется с мочой человека и высших животных (человек выделяет в сутки в среднем 0,5—1 г мочевой кислоты); особенно много мочевой кислоты в экскрементах птиц.



При некоторых болезнях, например при подагре, мочевая кислота накапливается в организме человека.

Мочевую кислоту можно рассматривать не только как производное пурина, но и как циклический уренд, содержащий два остатка мочевины (1, 2, 3-й, а также 7, 8 и 9-й углеродные атомы молекулы мочевой кислоты являются остатками мочевины). В организмах животных мочевая кислота синтезируется из мочевины; мочевина является также исходным веществом при химическом синтезе мочевой кислоты.

Мочевая кислота — кристаллическое вещество, очень плохо растворимое в воде и нерастворимое в спирте и эфире. Она обладает слабо выраженными кислотными свойствами, обусловленными енолизацией, и поэтому растворяется в щелочах. Мочевая кислота дает кислые соли с одним эквивалентом металла и средние соли с двумя эквивалентами металла. Это свидетельствует о том, что при обычных условиях енолизируются две карбонильные группы.

Средние соли, образованные мочевой кислотой с щелочными металлами (Na, K, Li), хорошо растворимы в воде; растворы их вследствие гидролиза имеют щелочную реакцию; из растворов уже при пропускании CO_2 выпадает мочевая кислота. Это свидетельствует о том, что соли мочевой кислоты обладают свойствами фенолятов. Кислые соли щелочных металлов, за исключением литиевых, плохо растворимы. В связи с этим при подагре прописывают неорганические соли лития (например, Li_2CO_3), рассчитывая на то, что образуются хорошо растворимые соли мочевой кислоты, быстрее выделяющиеся из организма.

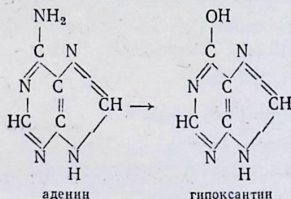
Мочекислые соли аммония очень плохо растворимы: «мочевые камни» и «мочевой песок» часто состоят из мочекислого аммония.

Мурексидная реакция. Производные пурина — ксантин, теобромин, кофеин (а также мочевую кислоту) — можно открыть качественной реакцией, носящей название мурексидной реакции. Сухое испытуемое вещество (или сухой остаток после выпаривания раствора) нагревают в фарфоровой чашке на водяной бане с 1—2 кап-

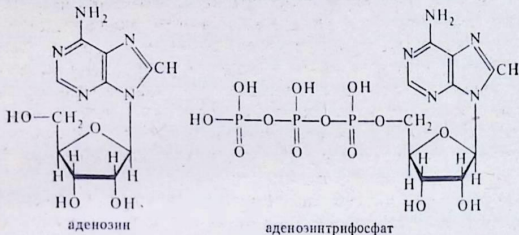
лями концентрированной азотной кислоты; к сухому остатку желто-коричневого цвета прибавляют каплю раствора аммиака: появляется ярко-красное (пурпурное) окрашивание, обусловленное образованием мурексида — аммонийной соли пурпурной кислоты. Если прибавить вместо аммиака раствор KOH, то появляется сине-фиолетовое окрашивание (образуется калиевая соль пурпурной кислоты).

Аминопурины. Аденин, или *6-аминопурин*, широко распространен в природе. В свободном состоянии он содержится в растительных и животных тканях (например, мышцах, печени и т. д.). Представляет собой кристаллическое вещество, трудно растворимое в воде.

Аминогруппа аденина при действии фермента аденазы, а также HNO_2 легко замещается гидроксиллом, в результате чего из аденина образуется гипоксантин (эта реакция называется дезаминированием):



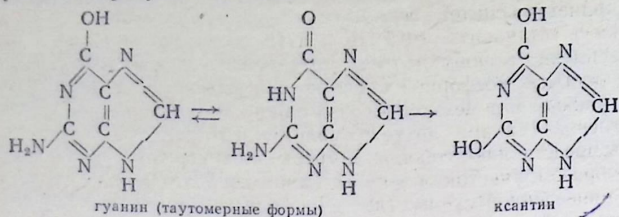
Подобно ряду производных пиримидина (урацилу, цитозину и тимину), аденин встречается в природе в виде N-гликозидов рибозы и дезоксирибозы — нуклеозидов, например *аденозина*, а также нуклеотидов — *аденозинмоно-, ди- и трифосфата* (АМФ, АДФ и АТФ):



Аденозинтрифосфорная кислота (АТФ) благодаря своим богатым энергией полифосфатным связям и широкому распространению в животных и растительных организмах является главным энергетическим веществом живых организмов. Энергия АТФ потребляется при большом числе биохимических реакций. Исключительно важную роль АТФ играет в энергетике сокращения мышц. Адениновые нуклеотиды участвуют в построении нуклеиновых кислот.

Гуанин, или *2-амино-6-оксипурин*, вместе с аденином содержится в растительных и животных тканях. Кристаллы его содержатся в рыбьей чешуе, коже рыб, пресмыкающихся и амфибий, придавая им всеобразный блеск. В воде и спирте гуанин почти нерастворим, но легко растворяется в кислотах и щелочах с образованием солей.

Так же, как и в аденине, аминогруппа в молекуле гуанина легко заменяется под влиянием фермента (гуаназы) гидроксиллом. При этом из гуанина образуется ксантин:



Гуанин, подобно аденину, в качестве структурного компонента содержится в гуаниновых нуклеозидах (*гуанозине*) и нуклеотидах (например, *гуанозинтрифосфате* — ГТФ).

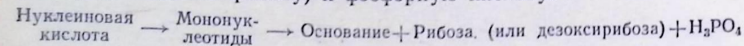
ПОНЯТИЕ О НУКЛЕИНОВЫХ КИСЛОТАХ

Название нуклеиновых кислот произошло от латинского слова *nucleus* — ядро в связи с тем, что эти вещества, обладающие кислым характером, были впервые обнаружены в клеточных ядрах. В дальнейшем аналогичные вещества были обнаружены и в протоплазме клеток. Наличие нуклеиновых кислот в хромосомах и точное разделение хромосомного материала при клеточном делении уже давно наводило на мысль о связи нуклеиновых кислот с передачей наследственных признаков, и это привлекало внимание химиков к нуклеиновым кислотам уже многие годы.

Нуклеиновые кислоты — вещества, молекулярная масса которых не меньше молекулярной массы белков, а скорее превышает ее и исчисляется сотнями тысяч и миллионами. Высокомолекулярный характер, лабильность и большая сложность строения создавали и создают огромные трудности при изучении нуклеиновых кислот.

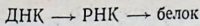
В последние годы, однако, в этом направлении достигнуты довольно большие успехи: выяснен общий тип строения нуклеиновых кислот, расшифровано строение нескольких представителей, осуществлены принципиальной важности синтезы.

Нуклеиновые кислоты можно расщепить до мононуклеотидов; последние гидролизуются на пиримидиновые или пуриновые основания, рибозу (или дезоксирибозу) и фосфорную кислоту:



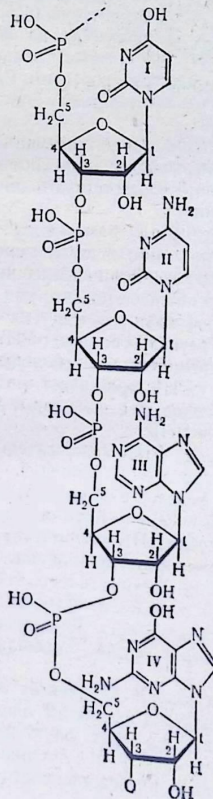
Нуклеиновые кислоты, содержащие в молекулах остатки рибозы, называются *рибонуклеиновыми кислотами* (РНК), а содержащие остатки дезоксирибозы — *дезоксирибонуклеиновыми кислотами* (ДНК). ДНК содержится, по-видимому, только в ядрах клеток, а РНК — в протоплазме и таких органоидах, как рибосомы, митохондрии и др. Функции ДНК связаны с передачей наследственных признаков, а функции РНК — с биосинтезом белков, т. е. существует важнейшая

цепь



означающая, что на ДНК идет синтез РНК, а при помощи последних осуществляется синтез белка.

Удалось установить, что РНК и ДНК построены по одному общему типу, а именно мононуклеотиды соединены в нуклеиновых кислотах за счет остатков фосфорной кислоты, связывающей 5-й атом углерода сахара (рибозы или дезоксирибозы) одного мононуклеотида с 3-м атомом углерода сахара другого мононуклеотида, т. е. нуклеиновые кислоты представляют собой полиэфиры N-гликозидов — нуклеозидов. Таким образом, участок молекулы, например РНК, можно представить в виде приведенной схемы, где I — остаток урацила; II — остаток цитозина; III — остаток аденина; IV — остаток гуанина:



Алкалоидами обычно называют группу азотистых соединений, обладающих основными свойствами и встречающихся преимущественно в растениях и значительно реже — в животных организмах*. Они характеризуются в большинстве случаев сложным строением и часто содержат в своих молекулах гетероциклы. Многие алкалоиды обладают сильным физиологическим действием: в больших дозах они являются ядами, а в малых — часто применяются в качестве ценных лекарственных веществ. Название «алкалоиды» возникло в связи с основными свойствами этих соединений: «алкалоид» означает «подобный щелочам» (от лат. *alkali* — щелочь, *oides* — подобный).

Алкалоиды очень широко распространены в растительном мире; некоторые семейства растений, например маковые, пасленовые и ряд других, особенно богаты ими. В большинстве случаев алкалоиды встречаются группами, причем представители одной группы часто имеют сходное химическое строение.

В растениях алкалоиды обычно находятся в виде солей органических кислот, например шавелевой, яблочной, виннокаменной, лимонной и др. Свободные алкалоиды (выделенные из солей) в связи с основными свойствами называются *алкалоидами-основаниями*.

В открытии новых алкалоидов и изучении их строения огромная роль принадлежит русским ученым. Так, еще на заре развития органической химии — в 1842 г. — А. А. Воскресенский открыл теобромин (который обычно относят к алкалоидам); в 1847 г. русский академик Фрише открыл алкалоид гармин. Огромную роль в химии алкалоидов сыграли работы ученика Бутлерова — А. Н. Вышнеградского. Особенно широко развернулась работа по алкалоидам после Великой Октябрьской социалистической революции (исследования В. М. Родионова, Н. А. Преображенского, А. П. Орехова, А. Г. Меньшикова, Р. А. Коновалова, С. И. Каневской, А. С. Садыкова, Г. В. Лазурьевского и др.).

Общие свойства алкалоидов

Большинство алкалоидов — твердые вещества, хотя иногда встречаются и жидкие алкалоиды, например никотин и конинин. Большинство алкалоидов-оснований трудно растворимо в воде, легко растворимо в кислотах, а также в органических растворителях.

Соли алкалоидов, за некоторым исключением, обычно хорошо растворимы в воде.

Существует ряд реакций, носящих название «алкалоидных», при помощи которых можно осадить алкалоиды с целью их обнаружения

* Так, например, к группе алкалоидов иногда относят адреналин, содержащийся в надпочечных железах животных.

или выделения. Реакции осаждения алкалоидов основаны либо на образовании нерастворимых простых солей, либо нерастворимых двойных солей алкалоидов.

I. Образование нерастворимых простых солей

1. **Реакция с танином.** При добавлении к раствору соли алкалоида раствора танина выпадает осадок. При этой реакции образуется нерастворимая соль алкалоида и танина (имеющего кислотные свойства). Реакция имеет практическое значение: при отравлении алкалоидами пострадавшему дают пить раствор танина или же просто крепкий чай, содержащий много дубильных веществ. В результате этого в пищеварительном канале отравившегося алкалоид выпадает в нерастворимый, а потому и малоядовитый осадок; после этого промыванием желудка можно удалить из организма и этот осадок алкалоида.

2. **Реакция с пикриновой кислотой.** Растворы солей алкалоидов дают с пикриновой кислотой желтый осадок.

3. **Реакции с фосфорновольфрамовой и фосфорномолибденовой кислотами** приводят к выпадению в осадок нерастворимых солей алкалоидов и названных кислот.

II. Образование двойных (комплексных) солей

1. **Реакция с сулемой.** Алкалоиды дают нерастворимые в воде двойные соли с сулемой.

2. **Реакции с раствором иода в растворе иодистого калия** ($I_2 + KI \rightarrow KI_3$). Названный реактив осаждает шоколадно-коричневый осадок двойной соли алкалоидов.

3. **Реакция с раствором иодистого висмута** в растворе иодистого калия ($BiI_3 + KI$) протекает аналогично предыдущей. Применяемый в этой реакции реактив часто называют реактивом Драгендорфа.

III. Реакции окрашивания

Помимо реакций осаждения для обнаружения алкалоидов часто применяют реакции окрашивания. Окрашивание растворов, содержащих некоторые алкалоиды, происходит при действии серной, азотной кислот и других реактивов. Многие реакции осаждения и окрашивания алкалоидов обусловлены наличием в них гетероциклов. Так как гетероциклы содержатся и в белковых веществах, так называемые алкалоидные реактивы не являются специфичными для алкалоидов и получают также с белками.

Классификация алкалоидов

Для удобства изучения алкалоиды делят на группы. Когда химическое строение алкалоидов было мало известным, их делили на группы в зависимости от тех растений, из которых они получают. Описывались группы алкалоидов хинной корки, мака и т. д.

В настоящее время в связи с выяснением строения алкалоидов чаще пользуются химической классификацией. Большинство алкалоид-

бумаги; кольцо III, по конфигурации близкое к форме ванны, находится позади этой плоскости; азотсодержащее кольцо изохинолина в конфигурации кресла — впереди этой плоскости, ближе к читателю.

Изучение пространственной конфигурации молекул лекарственных веществ имеет огромное значение для медицины, в первую очередь для молекулярной фармакологии — как для изучения молекулярного механизма действия лекарств, так и для целенаправленного поиска (совместно с химиками) новых лекарственных веществ.

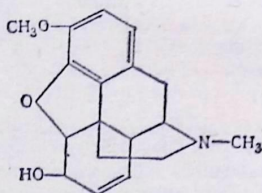
В последнее десятилетие Беккет смог получить некоторые сведения о возможных химических особенностях и форме поверхности рецептора клетки, на который действует морфин (рис. 66, б). На площади $7,5 \times 8,5 \text{ \AA}$ у рецептора имеется анионная группа, с которой связывается катионная группа морфина. Центр тяжести заряда находится в месте, обозначенном крестиком. Ниже находится углубление, в которое входит углеводородный остаток — кольцо III фенантрена. Помимо ионного притяжения имеют значение ван-дер-ваальсовы силы между ароматическим ядром I и плоской поверхностью, расположенной ниже углубления.

Работы Беккета показали, что, например, введение в кольцо заместителей, которые мешают размещению этого кольца в углублении поверхности рецептора, а также изменения молекулы, ухудшающие ионные взаимодействия, уменьшают биологическое действие морфина.

Естественно, что представление об особенностях рецептора дают важные направления для поисков новых медицинских препаратов не только группы морфина, но и других групп.

Морфин является медицинским средством, применяемым в малых дозах как болеутоляющее и снотворное средство. Широкому применению морфина препятствует опасность появления неуправляемой привычки к морфину — морфинизма, при котором наступает постепенно тяжелое хроническое отравление. В медицине морфин обычно применяется в виде солянокислой соли.

Кодеин представляет собой метиловый эфир морфина:

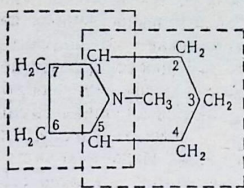


Метильная группа замещает атом водорода в фенольном гидроксиде, в связи с чем в отличие от морфина кодеин не растворяется в едких щелочах и не дает окрашивания с хлорным железом.

Кодеин содержится в небольшом количестве в опиуме (0,5—0,8%), откуда его и получают. Кодеин получают также путем метилирования морфина в условиях, в которых метилируется лишь один гидроксил (фенольный).

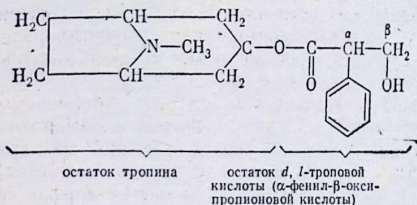
Кодеин обладает основными свойствами и в отличие от морфина лишен кислотных свойств (в связи с отсутствием свободного фенольного гидроксила). Применяется при кашле (понижает чувствительность кашлевого центра).

Атропин. В основе молекулы атропина лежит ядро тропана — бициклическая система, состоящая из конденсированных ядер пирролидина и пиперидина с метилированным атомом азота:



ядро пирролидина ядро пиперидина

Атропин — алкалоид, содержащийся в растении «сонная одурь», или красавка (*Atropa belladonna*), а также в дурмане (*Datura stramonium*). Представляет собой сложный эфир, образованный спиртом тропином и рацемической *d, l*-троповой кислотой. Тропин — это 3-окситропан:



Атропин — кристаллическое вещество, являющееся одним из сильнейших ядов. В очень малых дозах применяется в медицине для расширения зрачка и уменьшения выделения желез (потовых и др.).

Гиосциамин — алкалоид, содержащийся в белене (*Hyoscyamus niger*), отличается от атропина только тем, что в нем содержится остаток не *d, l*-троповой, а *l*-троповой кислоты. В соответствии с этим гиосциамин в отличие от атропина обладает оптической активностью.

Кокаин содержится в листьях кустарника кока (*Erythroxylon coca*), растущего в Южной Америке. В основе молекулы кокаина лежит производное тропана — экгонин, представляющий собой 3-окситропан-2-карбоновую кислоту. Кокаин — дважды сложный эфир экгонина, в котором оксигруппа этерифицирована бензойной кислотой, а карбоксил — метиловым спиртом.

Кокаин применяется в медицине как сильное местное обезболивающее средство. Вследствие ядовитости в большинстве случаев заменяется новокаином. Общее действие малых доз кокаина выражается в появлении эйфории — состояния, сходного с опьянением. В связи с этим кокаин может вызвать тяжелую наркоманию — кокаинизм.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Абсолютная конфигурация см. Конфигурация
 абсолютная
 Абсолютный спирт см. Спирт этиловый
 абсолютный
 Абсорбционные кривые 54
 Авертин 154
 Агликоны 347
 Адамсит 291
 Аденин 409 сл.
 Аденозин 409
 Аденозинтрифосфат 409
 Адипиновая кислота 234
 Адреналин 179
 Азины 401
 Азобензол 269, 286
 Азокрасители 285 сл.
 Азоксibenзол 269
 Азолю 393
 Азосоединения 284
 Азот определение 20
 — открытие 17
 Азотометр 20
 Азулен 133
 Акридин 397, 400
 Акриловая кислота 224, 227
 Акрилонитрил 97
 Акрихин 401
 Акролеин 163
 Активный водород 290
 α -Аланин 373, 378
 β -Аланин 378
 Ализарин 207
 Алифатические соединения 67
 Алициклические соединения 67, 68, 103
 Аلكалицеллюлоза 366
 Алкалоиды 414 сл.
 — представители 416
 — свойства 414
 Алканы см. Углеводороды предельные
 Алкилсульфиды 261
 Алкилфосфиновая кислота 245
 Алкины 97 сл.
 Алкоголи см. Спирты
 Алкоголята 153
 Алкоксигруппа 166
 Аллил 86
 Альдегидокислоты 325 сл.
 Альдегиды 183 сл.
 — ароматические 196
 — важнейшие реакции 187 сл.
 — номенклатура 184
 — окисление 186
 — отдельные представители 194 сл.
 — получение 195
 — свойства 186 сл.
 Альдогексозы 336
 Альдозы 336
 Альдоксим 193, 202
 Альдольная конденсация 192, 343
 — — — электронный механизм 192
 Аль-формы сахаров 333
 Амигдалин 196
 Амидопирин 394
 Амиды 254 сл.
 — получение 254
 — отдельные представители 256 сл.
 — свойства 255
 Амил 72
 Амилнитрит 245
 Амилловые спирты 159
 Амиллоза 361
 Амиллопектин 361
 Амилформат 245
 Аминазин 405
o-Аминобензойная кислота см.
 Антралиловая кислота
l-Аминобензойная кислота 381
 Аминокислота С-концевая 384
 — N-концевая 384
 Аминокислоты алифатические 371 сл.
 — — изомерия 372
 — — отдельные представители 378
 — — получение 374
 — — свойства 374
 — ароматические 381
 Аминопласты 259
 Аминопурин 409
 Аминосахара 352
 Аминоспирты 369 сл.
 Аминофенолы 176
 Амины алифатические 270
 Амины алифатические вторичные 270
 — — — отдельные представители 278 сл.
 — — — первичные 270
 — — — получение 271
 — — — третичные 270
 — — — химические свойства 272
 — ароматические 270, 273
 — — вторичные 270
 — — первичные 270
 — — третичные 270
 Ангидриды кислот 215
 — — смешанные 216
 Анестезин 381
 Анизол 174
 Анилиды 277
 Анилин 270, 280
 Анилиновый черный 278
 Аниониты 178
 Антибиотики 381
 Антивиновая кислота см. Мезовиновая кислота
 Антигены 368
 Антипирин 393, 394
 Антиподы 312
 Антифебрин 277
 Антрагидрохинон 206
 Антралиловая кислота 381
 Антрахинон 206
 Антрацен 127 сл.
 — данные рентгенографии 52
 L-Арабиноза 349
 Арабит 164
 Арбутин 180
 Арил 114
 Ароматическая связь 112
 Ароматические амины 270, 272, 275, 280
 — кислоты 223, 234
 — многоядерные соединения 124
 — небензольные соединения 129 сл.
 — — — с конденсированными кольцами 133
 — — — — пятичленным кольцом 130 сл.
 — — — — семичленным кольцом 132 сл.
 — соединения 109 сл.
 — углеводороды 109 сл.
 Арсениловая кислота 292
 Арсенобензол 292
 Арсиновые кислоты 291

Арсены
— алифатические 290
— ароматические 291
Ароновые кислоты см. Арсиновые кислоты
Асимметрический углеродный атом 308
Аспарагин 379
Аспарагиновая кислота 378
Аспирин 321
Ассоциация спиртов 151
— кислот 212
Атоксил 292
Атомные рефракции 50
Атофан 400
Атропин 419
Ауксхромы 287
Ацетали 190
Ацетальдегид см. Уксусный альдегид
Ацетамид 254, 256
Ацетанилид 277
Ацетид 205
Ацетилен 97 сл., 102
— электронное строение связей 43
Ацетиленистая медь 101
Ацетиленистое серебро 101
Ацетилсалициловая кислота 321
Ацетилфосфат 216
Ацетилхолин 370
Ацетон 203
— ИК-спектр 56
— масс-спектр 65
— УФ-спектр 57
«Ацетоновые тела» 328
Ацетоуксусная кислота 326
Ацетоуксусный эфир 326
Ацетофенон 198
Ациклические соединения см. Алифатические
соединения
Ацил 208
Аци-формы 174

Байера теория напряжения 104, 231
Бакелиты 177
Барбитураты 404
Барбитуровая кислота 403 сл.
Белки 383 сл.
— полипептидная теория строения 383
Бензальдегид 184, 196
Бензальдегиддиангидрин 196
Бензамид 254
Бензиловый спирт 147, 160
Бензин 79
— газовый (земляной) 80
Бензол 208
Бензоилхлорид 223
Бензойная кислота 208, 223
Бензойный альдегид см. Бензальдегид
Бензол
— свойства 117
— строение 109 сл.
— — электронное 111
Бензониррол см. Нидол
Бензотрихлорид 140
Бензофенон 198
Берлинская лазурь 17
Ветани 378
Виполярные ионы 375
Виурет 257
Болотный газ 70
Бора модель водородного атома 36
Борисол 204
Борниацетат 204
Брожение 348
— маслянокислое 348
— спиртовое 156, 348
— уксуснокислое 221
Бромцетон 203
Бромизовал 259
Бромистый бензил 145
Бромнафталины 125
2-Бромпропан, ПМР-спектр 140
Бутадиен-1,3 93, 94

Бутан 72, 73
Бутандиовая кислота 229, 233
Бутанол 198
Бутен-1 85
Бутен-2 85
Бутил 66
Бутилен 72
Бутиловые спирты 159
Бутин 99
Бутлерова теория строения 24 сл.

Вагнера реакция 90
Вазелин 79
Вазелиновое масло 79, 83
Валериановые кислоты 222
Валидол 160
Валин 373
Вальдена обращение 314
Ванилин 197
Ван-Слайка метод определения аминокислот
377
Веронал 404
Взаимное влияние атомов 25
Винил 86
— хлористый 144
Винилацетилен 101
Винилитовые смолы 144
Виниловый спирт 159
Винилуксусная кислота 225
Винная кислота 314
Виннокислотная кислота см. Винная кислота
Винный камень 314
Винный спирт см. Этиловый спирт
Виноградная кислота 314, 315
Вискоза 366
Витализм 5
Витамин С 228
— К 205
— РР 398
Винциальное расположение 114
Внутрикомплексные соединения см. Хелаты
Водород
— определение 19
— открытие 16
Водородная связь 151, 152
Водородный атом, модель 36
Волновые функции электрона 37
Высокополимеры 96
Высшие жирные кислоты 223
Высыхающие масла 227
Вюрца реакция 80

Газолин 79
Галактоза 350
Галактозамин 352
Галактуроновая кислота 352
Галловая кислота 322
Галогенангидриды 214
Галогенокислоты 218, 219
Галогенопроизводные алифатические 143 сл.
— — механизм галогенирования 136
— — непредельные 139, 142
— — отдельные представители 143 сл.
— — свойства 140 сл.
— ароматические 139, 145
— — механизм галогенирования 140
Галогены открытие 17
Галогенацилы см. Галогенангидриды
Гексагидробензол 111
Гексаметилендиамин 280
Гексаметилентетрамин 195
Гексан 72
Гексахлоран 144
Гексахлорциклогексан 144
Гексен 85
Гексил 72
Гексилен 85
Гекситы 164
Гексозы 349 сл.
Гелиантин 288
Гель-фильтрация 15

Полима шкала электроотрицательности 32
Полиозы см. Полисахариды
Полипептиды 377, 383
Полиперфторэтан 146
Полипропилен 91
Полистероиды 123
Полисахариды 353 сл.
— высшие 358
Полиэтилен (Политен) 91
Полуацетали 190
— внутренние 333
Поляризованный свет 293
Поляриметр 300
Порядок связи 45, 94
Правила ориентации в бензольном кольце 118 сл.
Пролин 389
Пропан 72, 73
2-пропанамин 271
Пропандиовая кислота 229
Пропановая кислота см. Пропионовая кислота
Пропанол см. Ацетол
Пропантриол см. Глицерин
Пропен 85
Пропил 72
Пропилен см. Пропен
Продилловые спирты 148
Пропин 99
Пропионовая кислота 210
Простые эфиры см. Эфиры простые
Противоточный гидролиз 249
Протоно-магнитный резонанс (ПМР) 60
Протравное крашение 222
Протамин 260
Пурген 235
Пурин 406 сл.
Пурпурная кислота 409
Путресцин 279
Радикалы свободные 46, 59, 136
Радикальный механизм реакций 46
Радиоспектроскопия магнитная 59 сл.
Раста метод определения молекулярной массы 22
Рацематы 312
— разделение на антиподы 312
Реакционные индексы 44, 45, 129
Резорцин 179
Рентгенография 51
Репелленты 246
D-Рибоза 349
— ПМР-спектр 341
Рибонуклеиновые кислоты см. РНК
Риванол 401
Рицинолевая кислота 306
РНК 410
— информационные (матричные) 412
— рибосомальные 412
— транспортные 412
Ронгалит 195
Рудничный газ 70
Рядовое расположение 114
Салигенин 177, 230
Салициловая кислота 320
Салициловый спирт 320
Салицин 320
Салол 322
Сальварсан 292 сл.
Сарколизин 279
Сахара 330
Сахарин 224
Сахароза 357
Секловячий сахар см. Сахароза
«Свиной сахар» 222
— вкус 222
Селитровая соль 117
Секвестранты 384
Селитровая реакция 351
Серв открытые 17
Серотонин 391

Серусодержащие соединения 261 сл.
Сесквитерпены 106
Сефадексы 15
Сивушное масло 159
Сигма (σ)-комплекс 121
Сиккатины 251
Симметричное (s-) расположение 114
Синильная кислота см. Цианистая кислота
Скатола 391
«Скелетные колебания» 58
Скипидар 108
Слизевая кислота 350
Сложные эфиры см. Эфиры сложные
Соли внутренние 374
— диазионы 283
— карбоновых кислот, электронное строение 214
Солод 157
Солодовый сахар см. Мальтоза
Солнечные масла 79
Сопряжение эффект динамический 94
— — статический 94
Сопряженные двойные связи 93
Сорбит 164
Спектрография 55
Спектрофотометрия 56
Спектроскопия оптическая 54 сл.
Спектры инфракрасные 57 сл.
— молекулярные 57
— поглощения 54
— ультрафиолетовые 57
Спектры ЭПР 63
— ЯМР 60 сл.
Спермацет 246
Спин-спиновое расщепление 62, 63
Спирт этиловый 156 сл.
— — абсолютный 158
— — ректификат 157
Спиртокислоты см. Оксикислоты
Спирты 147 сл.
— ароматические 147, 160
— высшей атомности 164
— двухатомные 161 сл.
— многоатомные 160 сл.
— одноатомные 147
— — физические свойства 150 сл.
— — вторичные 148
— — изомерия 147 сл.
— — непредельные 159
— — номенклатура 147
— — первичные 148
— — получение 149 сл.
— — третичные 148
— — химические свойства 153 сл.
— — строение 147
— — трехатомные 162
Стеарин 223
Стеариновая кислота 223
Стекло органическое 227
Стереонизомерия 237, 306
Стероиды 129
Стирол 123
Стрепидин 165
Стрептомицин 165
Стрептоцид белый 280
Сульфаниловая кислота 280
Сульфирование 263, 264
Сульфороароматические кислоты 324
o-Сульфобензойная кислота 224
Сульфогруппа 263
Сульфоислоты алифатические 243
— ароматические 363
Сульфонамиды 264
Сульфонамидная группа 264, 280
Сульфоны 262
Сульфохлорид 264
Танин 323
Таутомерия кето-спольная 327
— цикло-цепная 334
Текстолит 177

Теобромин 407
 Теория радикалов 24
 — строения *Бутлера* 24 сл.
 — типов 24
 Теофиллин 407
 Теплоты сгорания, определение 49
 Терфталевая кислота 236
 Терилен 236
 Терпентин 108
 Терпены 105 сл.
 — бициклические 107
 — моноциклические 107
 Тетралин 126
 Тетраметилендиамин см. Путресцин
 Тетриты 164
 Тефлон 146
 Тиазол 395
 Тиазоллин 396
 Тимин 402
 Тимол 178
 Тиолы 261 сл.
 Тиоспирты 261 сл.
 Тиофен 387
 Тиофос 245
 Тиофосфорная кислота 245
 Тиоэфиры 261 сл.
 Толуидины 270
 Толуол 114, 123
 Триброманилин 278
 Трибромфенол 172, 173
 Трибромэтанол 159
 Триглицериды 246
 Триоацетон 203
 Трикрезол 178
 Трилон А 380
 Триметиламин 270, 278
 Триметилбензол 114
 Тринитробензол 267
 с-Тринитротолуол см. Тротил
 Тринитрофенол см. Пикриновая кислота
 р-Триоксibenзол см. Пирогаллол
 с-Триоксibenзол см. Флороглюцин
 Триолы 162
 Трипептиды 377
 Триптамин 391
 Триптофан 390
 Трифенилметан 281, 282
 Трихлорацетальдегид см. Хлорал
 Трихлорнитрометан см. Хлорникрин
 Трихлоруксусная кислота 218
 Трихлорэтилен 144
 Тройная связь 43, 98
 Тропилия катион 132 сл.
 Тропин 419
 Тростниковый сахар см. Сахароза
 Тротил 269
 Тубазид 399

Углеводороды 69 сл.
 — алифатические 70 сл.
 — алициклические 103 сл.
 — ароматические 109 сл.
 — — номенклатура и изомерия 113
 — — общая формула 115
 — — отдельные представители 123
 — — получение 115
 — — свойства 117 сл.
 — ациклические 97 сл.
 — — получение 99
 — — свойства 100
 — циклические 92 сл.
 — — неопределенные 83 сл.
 — — полиметиленовые 103
 Углеводороды предельные 70 сл.
 — — изомерия 71 сл.
 — — номенклатура 71 сл.
 — — общая формула 77
 — — отдельные представители 83
 — — природные источники 77
 — — свойства 80 сл.
 — — синтезы 80

— этиленовые см. Олефины
 Углеводы 329 сл.
 — простые см. Моносахариды
 — сложные 353
 — — несакхароподобные 358
 — — сахароподобные см. Олигосахариды
 Углерод, определение 19
 — открытие 16
 — строение атома 27
 — четырехвалентность 24
 — четыреххлористый 144
 Углеродный кристалл 67
 Удельное вращение 301
 Уксус свиновый 222
 Уксусная кислота 209, 221 сл.
 — — вывод формулы строения 25
 — — ледяная 221
 — «эссенция» 221
 Уксусноизоамиловый эфир 246
 Уксусноэтиловый эфир 246
 Уксусный альдегид 183, 196
 Уксусный ангидрид 222
 Урацил 401
 Уреидокислоты 258
 Уренды 259
 Уретаны 256
 Уридин 402
 Уридинмонофосфат 408
 Уридинтрифосфат 402
 Уровые кислоты 351 сл.
 Уротропин 195

Фелингов раствор 317
 Феназин 405
 Фенантрен 128 сл.
 Фенацетин 176
 Фенетидин 176
 Фенетол 174
 Фенил 113
 Фенилаланин 381
 Фениларсиновые кислоты 291
 Фенилгидразоны 198
 Фенилгидроксиланин 268, 269
 1-фенил-2, 3-диметилпаразолин-5 см. Анти-
 пирин
 Фенилметан 113
 Фенилметанол 160
 Фенилсалицилат 322
 Фенилуксусная кислота, ПМР-спектр 212
 Фенилэтанол 160
 Феноксильный радикал 173
 Фенол 147, 174
 Фенолы 147, 169
 Фенолы двухатомные 179
 — одноатомные 170 сл.
 — — отдельные представители 174
 — — свойства 171
 — — трехатомные 181
 Фенолоксиолы 318 сл.
 — — свойства 319
 Феноло-формальдегидные смолы 176 сл.
 Фенолсульфонилсоединения 173
 Фенолфталеин 235
 Фенолятосоль 320
 Феноляты 171
 Феноласты 177
 Фентазин 405
 Ферменты 53
 Ферроцен 131
 Физические методы, роль в выяснении строе-
 ния 49 сл.
 Флороглюцин 181
 Флуоресценция 236
 Формалин 194
 Формальдегид 183, 194
 Формамид 254
 Формулы
 — атомные, вывод 20
 — конфигурационные 238, 310
 — молекулярные, вывод 21
 — проекционные 238, 310

- простейшие см. Формулы атомные
- рациональные 26
- строения 25
- Фосген 143, 215
- Фосфатиды 370 сл.
- Фотосинтез 10
- Франгулоэмодин 207
- Фреон-12 146
- Фриделя — Крафтса реакция 116
- — — механизм 121
- Фруктоза 350 сл.
- Фталевая кислота 229, 234 сл.
- — эфиры 246
- Фталевый ангидрид 234
- Фталенины 235
- Фталимид 234
- Фтнвзид 399
- Фторacetаты 222
- Фторзамещенные углеводородов 145 сл.
- Фторотан 146
- Фукинсернистая кислота 191
- Фумаровая кислота 237 сл.
- Функциональные группы 69
- Фуран 386
- Фуранозиды 345
- Фуранозы 339
- Фуразолидон 387
- Фурацилин 387
- Фурфурол см. Фуран
- Фурфурол 386
- образование из пентоз 348
- Характеристические (групповые) частоты 58
- Хелаты 161, 375
- Химическая связь
 - — гетерополярная 29
 - — гомеополярная 30
 - — двойная 84
 - — дневовые 93
 - — конъюгированные 93
 - — кумулированные 93
 - — семиполярная 31
 - — сопряженные 93
 - — ковалентная 30
 - — координационная 30, 31
 - — π -42, 43
 - — σ -40
 - — типы 28
 - — тройная 43
 - — электрoвалентная 29
- «Химический сдвиг» 61, 62
- Хингидрон 181
- Хинин 416
- Хиноидные формы нитрофенолов 175
- Хинолин 397, 399
- Хинон 180, 205 сл.
- Хинуклидин 416
- Хитин 352
- Хитозамин 352
- Хлорал 196
- Хлоралгидрат 196
- Хлорамиды 264
- Хлорамини 264
- Хлорвинил 144
- Хлорвинилдихлорарсен 290
- Хлористый бензил 140, 144
- бензилиден 140
- этил 144
- Хлоропрен 97
- Хлорофилл 389
- Хлороформ 143
- Хлорофос 245
- Хлорпикрин 266
- Хлорталоул 142
- Холин 369
- Хондрозамин 352
- Хондронинсульфаты 367
- Хроматография 12 сл.
- бумажная 12
- газождкостная 14
- колоночная 14
- распределительная 13
- тонкослойная 14
- Хромофоры 287
- Хунда правило 38
- Хюккеля правило 130
- Цвет и строение вещества 287 сл.
- Целлюлоза см. Клетчатка
- Целлулоид 365
- Цепные реакции 92, 136
- Церезин 80
- Церотиновая кислота 223
- — эфиры 223
- Цетиловый спирт 159
- Циангидрины 190, 201
- Циановая кислота 258
- Циануровая кислота 258
- Циклоалканы 103 сл.
- Циклобутан 103
- Циклогексан 103, 104, 105
- Циклогексангексол 164
- Цикло-оксо-таутомерия 333
- Циклопарафины 103
- Циклопентаденилжелезо см. Ферроцен
- Циклопентаденильный анион 130
- Циклопентаденилциклогептатриен 133
- Циклопентан 103
- Циклопентанопергидрофенантрен 129
- Циклопропан 103
- Цимол 123
- Цинхофен 400
- Цис-транс-изомерия 237 сл.
- Цис-транс-изомеры, методы распознавания 239
- Цистеин 380
- Цистин 380
- Цитозин 402
- Четвертичные основания 270, 279
- Четыреххлористый углерод 144
- Число иодное 248
- Швейцера реактив 364
- Шиффа реактив 191
- Шредингера уравнение 37
- Щавелевая кислота 228, 231 сл.
- Эбонит 96
- Эбулископия 23
- Эйкозан 74
- Экголин 419
- Элаидиновая кислота 251
- проба 251
- Электрический момент диполя 33, 34
- π -Электронная плотность 45
- Электронные механизмы реакций 46 сл.
- Электроны p 38, 39
- s 38, 39
- гибридизация 39, 40
- Электронное облако 36
- Электронное строение кратных связей 42 сл.
- — простых связей 40 сл.
- Электронные оболочки атомов 27, 28
- Электронные представления 27 сл.
- Электронные формулы 29, 30
- Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) 63
- Электроннография 54
- Электрофильное замещение (S_E) 47, 120 сл.
- присоединение 48, 88
- Электрофорез 15
- Элементоорганические соединения 289
- Эмеральдин 278
- Эмодины 207
- Эмульсин 196
- Энергия делокализации электронов 45
- Энергия связей 34, 35
- соединения 34, 49
- Эозины 236

ЭПР 63
Эритрен см. Бутадиен
Эритрит 164
Эстеразы 244
Этакридин 401
Этан 71, 72
Этанал 184
Этандикарбоновая кислота 228
Этандиовая кислота 229
Этандиол 161
Этанол см. Этиловый спирт
Этен 85
Этерификация 154, 241
Этил 72
Этилацетат 246
Этилен 83, 85
Этиленгликоль 161
Этилендикарбоновая кислота 237
Этиловый спирт 156 сл.
— — ПМР-спектр 60
Этин 98

Этоксигруппа 166
Этоксизтан 166
Эфирные масла 149
Эфиры простые 165 сл.
— — представители 168
— — свойства 167 сл.
— — способы получения 166
— — фенолов 172, 174
— — сложные 240 сл.
— — механизм образования 241 сл.
— — номенклатура 241
— — отдельные представители 245
— — получение 241
— — свойства 243 сл.
— — фенолов 172
Яблочная кислота 313 сл.
Ядерный магнитный резонанс (ЯМР) 60 сл.
Янтарная кислота 228, 233 сл.
Ярь-медянка 222