

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО СВЯЗИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ТЕЛЕКОММУНИКАЦИЙ ИМ. ПРОФ. М.А. БОНЧ-БРУЕВИЧА» (СПбГУТ)

Кафедра экологии и безопасности жизнедеятельности

**КОНСПЕКТ ЛЕКЦИЙ ПО ДИСЦИПЛИНЕ
«ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»**

**Направление подготовки 05.03.06 Экология и природопользование
Разработчик: ст. преподаватель Кондратьева М.В.**

**Санкт-Петербург
2017**

Лекция №1. Исторические предпосылки возникновения органической химии.

Предпосылкой появления теории химического строения органических соединений явилось то, что ученым становилось известно все больше и больше органических веществ, которые необходимо было каким-либо образом классифицировать, а стройной теории, позволяющей это сделать, на тот момент не существовало. Без следующих открытий создание теории было бы также невозможно:

1853 г. — английский ученый Франклинд ввел понятие валентность. 1858 г. — немецкий ученый Кекуле предположил, что углерод в органических соединениях четырехвалентен и его атомы могут образовывать цепи, соединяясь друг с другом.

1860 г. — закреплены понятия «атом» и «молекула».

Для возникновения новой научной теории необходимо, во-первых, чтобы уже существовали в самой науке достаточные предпосылки чувствовалась потребность в такой теории и были выработаны научные понятия и положения, на которые можно было бы опираться при ее создании. Во-вторых, необходимо, чтобы среди ученых появился человек (а иногда я несколько), которому решение такой задачи было бы по плечу. В свою очередь научная среда, в которой он вращается, и вся его собственная научная деятельность, не говоря уже о его личных качествах, должны способствовать этой миссии. Поэтому, прежде чем обратиться к докладу Бутлерова О химическом строении веществ, в котором были впервые изложены основные положения классической теории химического строения, мы рассмотрим как теоретические предпосылки для ее возникновения, так и причины, благоприятствовавшие возникновению этой теории в России.

Из сказанного выше видно, что, хотя предпосылки для возникновения теории химического строения были созданы западноевропейскими учеными, основные ее положения были высказаны русским химиком. Безусловно этому способствовали и личные качества Бутлерова и то, что в 50-х годах прошлого века в России появились теоретические исследования, на которые он мог опереться. Но, конечно, это недостаточный ответ на вопрос почему теория химического строения возникла в России. В Западной Европе было выполнено теоретических исследований не меньше и их авторами были также богато одаренные ученые. Преимущество Бутлерова перед западноевропейскими химиками заключалось в другом.

Теория типов имела, однако, и несомненные заслуги. В связи с ней были созданы предпосылки для возникновения теории химического строения учение о валентности элементов и представление о цепеобразном соединении атомов друг с другом. В самом деле, уже из формул четырех основных типов, предложенных Жераром, следует, что водород и хлор могут соединяться с одним атомом водорода, кислород — с двумя, а азот — с тремя. Такие же выводы можно было бы сделать и для других элементов, в том числе и для углерода. Приняв атом водорода за единицу, можно считать, что сам водород и галогены — элементы одноатомные (или, как стали говорить позднее, одновалентные), кислород и сера — двухатомные (двухвалентные), азот и фосфор — трехатомные (трехвалентные), углерод — четыреатомные (четыревалентен). Атомность элементов отождествлялась с числом единиц сродства, которыми обладали их атомы. Соединение двух атомов, образование химической связи происходит, как тогда говорили, в результате взаимной нейтрализации (потребления) двух единиц сродства, по одной от

каждого атома. Рассматривая формулы углеводов и их производных,

Для этого было несколько причин. Во-первых, Кекуле в 1857 ж 1858 гг. высказал теоретические положения, послужившие предпосылками для возникновения теории химического строения, а в 1865 г. дал блестящее развитие самой теории, расцроствранив ее па ароматические соединения. Легко поэтому, пе изучив внимательно истории воцпро-са, поверить, что Кекуле и в промежуточные годы последовательно развивал одну и ту же точку зрения. Более того, некото рые форму. , которые выводил Кекуле, исходя из элементарного состава и атомности элементов, как было установлено впоследствии, действительно правильно выражали химическое строение соединений, т. е. распределение связей междуатомами. Опираясь на этот факт, историки химии ставили знак равенства между схематическим, основанным лишь на арифметическом подсчете единиц сродства выводом структурных формул и всей теорией химического строения. Они забывали ири этом, умышленно или неумышленно, что подобный метод привел Купеира к большому числу ошибок, что от применения формул, показывающих связь атомов друг с другом, Кекуле отказался, и что тео рия химического строения далеко выходит за рамки учения об атомности.

С именем итальянского химика второй половины XIX в. Станислао Канниццаро связана реформа атомно-молекулярной теории, придавшая ей законченный характер и освободившая ее от ошибочных положений. Эта реформа послужила важнейшей предпосылкой для возникновения теории химического строения (А. М. Бутлеров, 1861 г.) и открытия периодического закона элементов (Д. И. Менделеев, 1869 г.).

Теории химического строения уже около 100 лет. Она оказала огромное влияние на развитие всей химии и особенно химии органической. Благодаря тому, что эта теория установила связь между внутренним строением молекул и его внешним проявлением в свойствах, химикам впервые удалось ис с.педовать порядок, в котором атомы соединены друг с другом. Уже этого одного оказалось достаточно, чтобы ведущее место в органической химии занял синтез и притом синтез не случайный, а планомерный, когда химик, имея перед собой структурную формулуданного соединения, стремится по этому плану построить и само вещество. Параллельно с развитием синтеза шло изучение химического строения таких ценных природных продуктов, как ализарин, индиго, хинин, и многих других красителей и лекарственных веществ. Открытие химического строения ализарина позволило наладить его промышленное производство, что оказало влияние на экономику ряда стран. Таким образом, теория химического строения явилась необходимой предпосылкой для возникновения промышленности органического синтеза , играющей ныне огромную роль в жизни всех народов мира.

Классификация органических соединений

В зависимости от строения углеродной цепи органические соединения разделяют на соединения с открытой цепью (алифатический или жирный ряд) и циклические. Последние делятся на две группы: карбоциклические соединения (циклы состоят только из атомов углерода) и гетероциклические (в циклы входят и другие атомы, кроме атомов углерода). Карбоциклические соединения, в свою очередь, включают два ряда: алициклический и ароматический. Ароматический ряд объединяет ароматические углеводороды – бензол, нафталин и т. д. и их производные. В каждом ряду органические соединения делятся на классы в зависимости от состава и строения (табл. 1). Наиболее простыми представителями соединений жирного алициклического и ароматического

рядов являются углеводороды. Заменяя атомы водорода в углеводородах на другие атомы или группы атомов (функциональные группы), переходят от углеводородов к другим классам органических соединений данного ряда. Атомы – заместители и функциональные группы определяют главнейшие направления химических превращений данного класса органических соединений. Углеводороды и их производные с одним и тем же атомом – заместителем или с одной и той же функциональной группой образуют гомологические ряды. Гомологическим рядом называют бесконечный ряд веществ, отличающихся друг от друга на любое число групп CH_2 (гомологическая разность), имеющих сходное строение и, следовательно, сходные химические свойства. Существование гомологических рядов связано со способностью углеродных атомов соединяться между собой в длинные цепи. Поскольку гомологи имеют сходные химические свойства, то и строение у гомологов – подобное.

Классификация органических соединений по наличию функциональных групп

Функциональная группа	Класс	Пример
атомы галогенов (F, Cl, Br, I)	галогенопроизводные	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ (хлорэтан)
гидроксильная (–OH)	спирты (фенолы)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (этанол)
тиольная или меркапто- (–SH)	тиолы (меркаптаны)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$ (этантиол)
эфирная (–O–)	простые эфиры	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{–O–CH}_2\text{CH}_3$ (диэтиловый эфир)
сложноэфирная	сложные эфиры	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ (метилацетат)
карбоксильная –C OOH	карбоновые кислоты	CH_3COOH (уксусная кислота)
амидная –C ONH ₂	амиды кислот	CH_3CONH_2 (ацетамид)
карбонильная (–C=O)	альдегиды и кетоны	CH_3CHO (этаналь) CH_3COCH_3 (пропанон)
сульфо- (–SO ₃ H)	сульфокислоты	$\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ (метансульфокислота)
амино- (–NH ₂)	амины	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ (этиламин, первичный амин) CH_3NHCH_3 (диметиламин, вторичный амин)
нитро- (–NO ₂)	нитросоединения	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_2$ (нитроэтан)

Лекция №2. Теория строения органических соединений А. М. Бутлерова

Теория химического строения — результат обобщения идей выдающихся ученых-органиков из трех европейских стран: немца Ф. Кекуле, англичанина А. Купера и русского А. Бутлерова.

В 1857 г. Ф. Кекуле отнес углерод к четырехвалентным элементам, а в 1858 г. он одновременно с А. Купером отметил, что атомы углерода способны соединяться друг с другом в различные цепи: линейные, разветвленные и замкнутые (циклические).

Работы Ф. Кекуле и А. Купера послужили основой для разработки научной теории, объясняющей явление изомерии, взаимосвязь состава, строения и свойств молекул органических соединений. Такую теорию создал русский ученый А. М. Бутлеров. Именно

его пылливый ум «осмелился проникнуть» в «дремучий лес» органической химии и начать преобразование этой «безграничной чаши» в залитый солнечным светом регулярный парк с системой дорожек и аллей. Основные идеи этой теории впервые были высказаны А. М. Бутлеровым в 1861 г. на съезде немецких естествоиспытателей и врачей в г. Шпейере.

Кратко сформулировать основные положения и следствия теории строения органических соединений Бутлерова—Кекуле—Купера можно следующим образом.

1. Атомы в молекулах веществ соединены в определенной последовательности согласно их валентности. Углерод в органических соединениях всегда четырехвалентен, а его атомы способны соединяться друг с другом, образуя различные цепи (линейные, разветвленные и циклические).

Органические соединения можно расположить в ряды сходных по составу, строению и свойствам веществ — гомологические ряды.

Гомологическим рядом называют ряд веществ, расположенных в порядке возрастания их относительных молекулярных масс, сходных по строению, где каждый член отличается от предыдущего на гомологическую разность $-\text{CH}_2-$

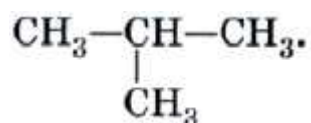
Бутлеров Александр Михайлович (1828—1886), Русский химик, профессор Казанского университета (1857—1868), с 1869 по 1885 г. — профессор Петербургского университета. Академик Петербургской академии наук (с 1874 г.). Создатель теории химического строения органических соединений (1861). Предсказал и изучил изомерию многих органических соединений. Синтезировал многие вещества.

Например, метан CH_4 — родоначальник гомологического ряда предельных углеводородов (алканов). Его ближайший гомолог — этан C_2H_6 , или $\text{CH}_3\text{—CH}_3$. Следующие два члена гомологического ряда метана — пропан C_3H_8 , или $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_3$, и бутан C_4H_{10} , или $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$, и т. д.

Нетрудно заметить, что для гомологических рядов можно вывести общую формулу ряда. Так, для алканов эта общая формула $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$.

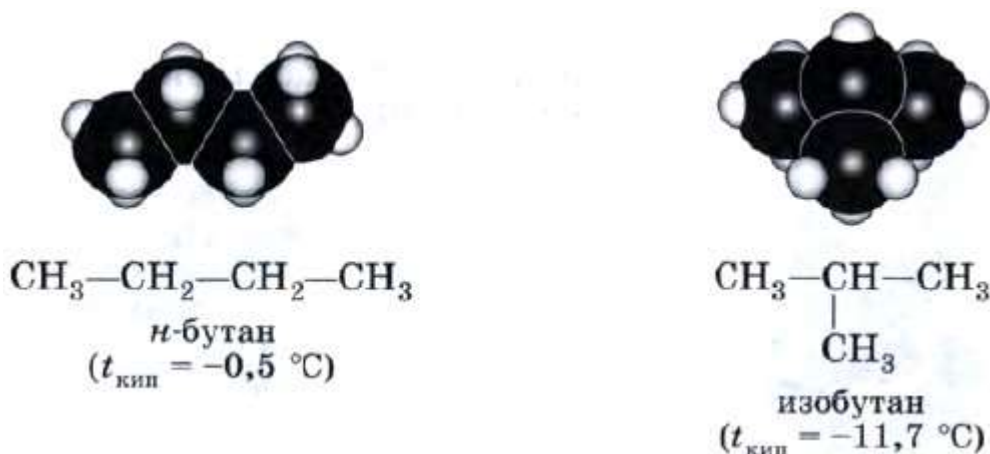
2. Свойства веществ зависят не только от их качественного и количественного состава, но и от строения их молекул.

Это положение теории строения органических соединений объясняет явление изомерии. Очевидно, что для бутана C_4H_{10} , помимо молекулы линейного строения $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$, возможно также и разветвленное строение:



Это уже совершенно новое вещество со своими индивидуальными свойствами, отличными от свойств бутана линейного строения.

Бутан, в молекуле которого атомы расположены в виде линейной цепочки, называют нормальным бутаном (н-бутаном), а бутан, цепь атомов углерода которого разветвлена, называют изобутаном.



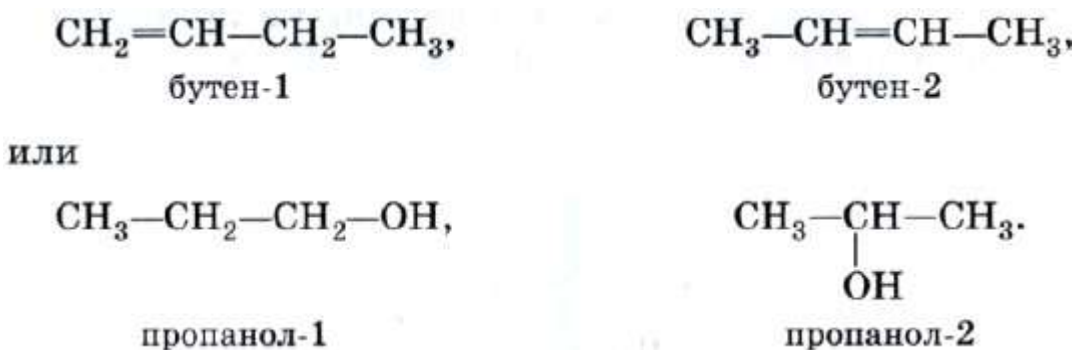
Существует два основных типа изомерии — структурная и пространственная.

Структурными называют изомеры, имеющие различный порядок соединения атомов в молекуле. Пространственные изомеры имеют одинаковые заместители у каждого атома углерода, но отличаются их взаимным расположением в пространстве.

В соответствии с принятой классификацией различают три вида структурной изомерии.

Изомерия углеродного скелета. Соединения отличаются порядком расположения углерод-углеродных связей, например рассмотренные н-бутан и изобутан. Именно этот вид изомерии характерен для алканов.

Изомерия положения кратной связи (C=C, C=C) или функциональной группы (т. е. группы атомов, определяющих принадлежность соединения к тому или иному классу органических соединений), например:



Межклассовая изомерия. Изомеры этого вида изомерии относятся к разным классам органических соединений, например рассмотренные выше этиловый спирт (класс предельных одноатомных спиртов) и диметиловый эфир (класс простых эфиров).

Различают два вида пространственной изомерии: геометрическую и оптическую.

Геометрическая изомерия характерна, прежде всего, для соединений с двойной углерод-углеродной связью, так как по месту такой связи молекула имеет плоскостное строение (рис. 6).

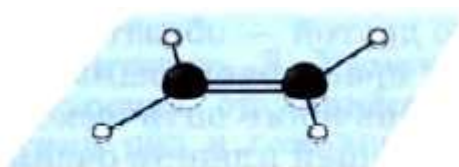
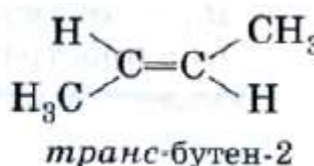
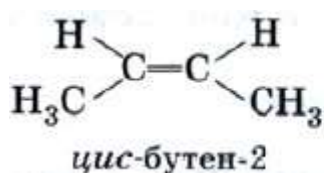


Рис.
Модель молекулы этилена

6.

Например, для бутена-2, если одинаковые группы атомов у атомов углерода при двойной связи находятся по одну сторону от плоскости С=С-связи, то молекула является цисизомером, если по разные стороны — трансизомером.



Оптической изомерией обладают, например, вещества, молекулы которых имеют асимметрический, или хиральный, атом углерода, связанный с четырьмя различными заместителями. Оптические изомеры являются зеркальным изображением друг друга, подобно двум ладоням, и не совместимы. (Теперь вам, очевидно, стало понятным второе название этого вида изомерии: греч. хирос — рука — образец несимметричной фигуры.) Например, в виде двух оптических изомеров существует 2-оксипропановая (молочная) кислота, содержащая один асимметрический атом углерода.



У хиральных молекул возникают изомерные пары, в которых молекулы изомеров относятся по своей пространственной организации одна к другой так же, как соотносятся между собой предмет и его зеркальное отображение. Пара таких изомеров всегда обладает одинаковыми химическими и физическими свойствами, за исключением оптической активности: если один изомер вращает плоскость поляризованного света по часовой стрелке, то другой — обязательно против. Первый изомер называют правовращающим, а второй — левовращающим.

Значение оптической изомерии в организации жизни на нашей планете очень велико, так как оптические изомеры могут существенно отличаться как по своей биологической активности, так и по совместимости с другими природными соединениями.

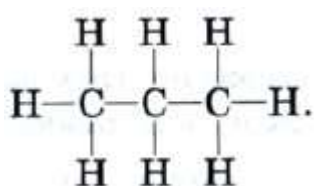
3. Атомы в молекулах веществ влияют друг на друга. Взаимное влияние атомов в молекулах органических соединений вы рассмотрите при дальнейшем изучении курса.

Современная теория строения органических соединений основывается не только на химическом, но и на электронном и на пространственном строении веществ, которое подробно рассматривается на профильном уровне изучения химии.

В органической химии широко используют несколько видов химических формул.

Молекулярная формула отражает качественный состав соединения, т. е. показывает число атомов каждого из химических элементов, образующих молекулу вещества. Например, молекулярная формула пропана: C_3H_8 .

Структурная формула отражает порядок соединения атомов в молекуле согласно валентности. Структурная формула пропана такова:



Часто нет необходимости детально изображать химические связи между атомами углерода и водорода, поэтому в большинстве случаев используют сокращенные структурные формулы. Для пропана такую формулу записывают так: $CH_3-CH_2-CH_3$.

Строение молекул органических соединений отражают с помощью различных моделей. Наиболее известны объемные (масштабные) и шаростержневые модели (рис. 7).

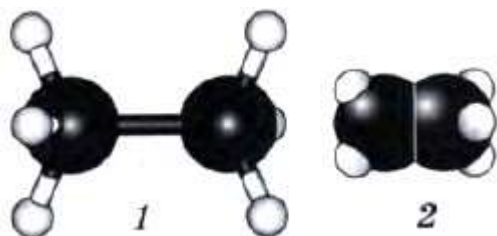


Рис. 7.
Модели молекулы этана:
1 — шаростержневая; 2 — масштабная

Теория химического строения органических соединений А. М. Бутлерова Крупнейшим событием в развитии органической химии было создание в 60-х гг. XIX в. великим русским ученым. А. М. Бутлеровым теории химического строения органических соединений. Эта теория заложила научные основы органической химии и объяснила её важнейшие закономерности. Основные принципы своей теории А. М. Бутлеров изложил в докладе “О теории химического строения” на Международном съезде естествоиспытателей и врачей в Шпейере 19 сентября 1861 г. В дальнейшем она успешно развивалась как самим ученым, так и его учениками. Основные положения теории строения сводятся к следующему: 1. Атомы в органической молекуле соединяются между собой в определенном порядке в соответствии с их валентностью, что и обуславливает химическое строение молекул. 2. Молекулы с одинаковым составом могут иметь разное

химическое строение и соответственно обладать различными свойствами. Такие молекулы называют изомерами. Для данной эмпирической формулы можно вывести определенное число теоретически возможных изомеров. 3. Атомы в молекуле оказывают взаимное влияние друг на друга, т. е. свойства атома могут изменяться в зависимости от природы других атомов соединения. Взаимное влияние испытывают не только связанные атомы, но и непосредственно несвязанные друг с другом. 4. Каждое органическое соединение имеет лишь одну химическую формулу. Рассмотрим эти положения на примерах.

Химическая формула этана – C_2H_6 . Обозначим валентность элементов черточками, изобразим молекулу этана в порядке соединения атомов, т. е. напишем её структурную формулу. Согласно теории А. М. Бутлерова, она будет иметь следующий вид: Атомы водорода и углерода связаны в одну частицу, валентность водорода равна единице, а углерода – четырём. Два (три) атома углерода соединены между собой связью углерод – углерод (C – C). Способность углерода образовывать C – C связь объясняется исходя из того, что на внешнем электронном слое у атома углерода четыре электрона, способность отдавать эти электроны такая же, как и присоединять недостающие. Поэтому углерод чаще всего образует соединения с ковалентной связью, т. е. за счет образования электронных пар с другими атомами, в том числе и атомов углерода друг с другом. Второе положение теории Бутлерова объясняет существование изомеров. Различают структурную и пространственную изомерию. Структурная изомерия обусловлена различным порядком связей углеродных атомов (изомерии скелета) или различным расположением функциональных групп или кратных связей (изомерия положения). Изомерию скелета проиллюстрируем изомерами бутана и пентана. Формуле бутана C_4H_{10} отвечают два вещества, структуры которых можно представить: Формуле пентана C_5H_{12} отвечают три вещества, структурные формулы которых можно представить: Бутан Изобутан

Изомерию положения можно показать на примере пропилового спирта: Пространственная изомерия обусловлена различным расположением химических связей атомов углерода в пространстве и включает геометрическую, оптическую и другие виды изомерии. Пространственные изомеры называют стереоизомерами. К числу геометрических изомеров относятся цис- и транс-изомеры, например изомеры 1,2-дибромэтена: Оптические изомеры имеют в своем составе один или несколько атомов углерода, связанных с четырьмя различными атомами или группами атомов. Такие изомеры отличаются друг от друга, как предмет от своего зеркального изображения. Они обладают способностью вращать плоскость поляризованного луча света вправо или влево (L-D-изомерия). Третье положение теории Бутлерова (о взаимном влиянии атомов в молекуле) утверждает, что реакционная способность атомов (или атомных групп), входящих в состав молекулы, меняется в зависимости от того, с какими атомами они связаны в данной молекуле. Это изменение обусловлено, прежде всего, взаимным влиянием связанных непосредственно друг с другом атомов.

Сравнивая между собой, например, хлоруксусные кислоты, можно заметить, что константа диссоциации возрастает при переходе от уксусной кислоты к хлоруксусной, причем кислотные свойства последней сопоставимы с таковыми сильных минеральных кислот: Увеличение константы диссоциации при введении галогена в радикал кислоты объясняется тем, что хлор, как более электроотрицательный элемент, оттягивает к себе электроны от соседнего углеродного атома, вследствие чего последний приобретает некоторый положительный заряд. В свою очередь этот атом углерода притягивает электроны от соседнего атома углерода. Таким образом, сдвиг электронов в сторону хлора происходит по всей цепи атомов, и в конечном итоге атом водорода в карбоксильной группе легче отщепляется в виде иона, чем водород в карбоксильной группе уксусной кислоты. Этот сдвиг электронов усиливается по мере увеличения числа атомов галогена и поэтому трихлоруксусная кислота в данном ряду является самой сильной кислотой. Четвертое положение теории Бутлерова утверждает: “Каждое органическое соединение имеет лишь одну химическую формулу”. При изложении последующих разделов

органической химии данное положение теории будет проиллюстрировано на конкретных примерах. Теория химического строения А. М. Бутлерова является важнейшей частью теоретического фундамента органической химии.

По значимости её можно сопоставить с периодической системой Д. И. Менделеева. Подобно последней, она дала возможность систематизировать огромный практический материал, заранее предсказать существование новых веществ, а также указать пути их получения. А это обеспечило невиданные успехи органического синтеза. И в настоящее время теория химического строения служит руководящей основой во всех исследованиях по органической химии.

Виды изомерии

Изомерами называются соединения, имеющие одинаковый качественный и количественный состав (молекулярную формулу), но отличаются друг от друга последовательностью связывания атомов или расположением их в пространстве. Поскольку строение этих соединений разное, то и химические или физические свойства изомеров отличаются.

Типы изомерии: структурная (изомеры строения) и стереоизомерия (пространственная).

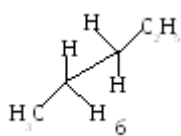
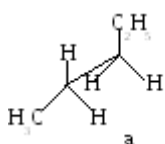
Структурная изомерия может быть трёх видов:

– изомерия углеродного скелета (изомеры по строению углеродной цепи), например бутан (соединение неразветвлённого или нормального строения) и 2-метилпропан (соединение разветвлённого строения);

– изомеры положения функциональных групп (или кратных связей), например 1-бутанол (гидроксильная группа связана с 1-м атомом углерода в цепи) и 2-бутанол (гидроксильная группа связана с 2-м атомом углерода в цепи);

– изомеры функциональной группы (или межклассовая изомерия), например, 1-бутанол (спирт) и диэтиловый эфир (простой эфир).

Конформации органических молекул. -связи $C\sigma$ Поворот вокруг $-C$ совершается сравнительно легко, углеводородная цепь может принимать разные формы. Конформационные формы легко переходят друг в друга и поэтому не являются различными соединениями – это разные неустойчивые динамические формы одной и той же молекулы. Разность энергий между конформерами имеет тот же порядок, что и энергия теплового движения (несколько кДж/моль). Поэтому при обычных температурах нельзя выделить отдельные конформеры.



Различают заслоненную и заторможенную конформации (рис. 2).

Рис. 2. Конформации пентана: а – заслонённая; б –

заторможенная

и расстояние между несвязанными атомами несколько увеличивается, уменьшаются силы отталкивания электронных орбиталей атомов и такая конфигурация является энергетически более выгодной. Молекулы многих органических соединений представляют собой смеси конформеров, в результате теплового движения молекулы испытывают непрерывные конформационные превращения. На рис. 2 представлены конформации

пентана по связи между вторым и третьим атомами углерода цепи. Видно, что в заслонённой конформации атомы водорода или углерода как бы заслоняют друг друга. Заторможенная конформация возникает в результате поворота одного из атомов на 60°

Проекционные формулы Ньюмена. Для изображения конформаций используют проекционные формулы Ньюмена, получающиеся при проецировании на плоскость молекулы С–С – связи. В качестве примера на рис. 3 показаны конформации пентана относительно связи C_2-C_3 .

Ближайший к наблюдателю атом углерода (C_2) обозначают точкой в центре круга; круг при этом символизирует удаленный атом углерода (C_3). Три связи от атома изображают в виде линий, расходящихся из центра круга – для ближнего атома (C_2) или «высовывающихся» из-за круга – для удаленного атома (C_3) получаем энергетически более выгодную заторможенную конформацию (рис. 3. б).^о. Если атомы и группы, связанные с рассматриваемыми атомами углерода как бы заслоняют друг друга, конформация так и называется заслонённой (рис. 3. а), при повороте одного из атомов относительно другого на 60°

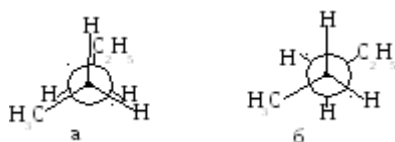


Рис. 3. Проекционные формулы Ньюмена для а: заслонённой конформации пентана и б: заторможенной конформации пентана.

Конформации циклических соединений. Циклические не ароматические соединения, как правило, не являются плоскими. Для уменьшения углового и торсионного напряжений, которые могут возникнуть из-за разницы величин валентных углов и углов многоугольника, один или несколько атомов цикла могут находиться в другой плоскости по отношению к остальным атомам. Так, пятичленные циклы могут иметь в пространстве форму конверта (рис. 4), а шестичленные – форму ванны или кресла (рис. 5).

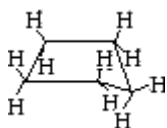


Рис. 4. Конформация циклопентана

В конформации конверта один из атомов углерода выходит из плоскости, в которой расположены остальные четыре атома. Выходящим из плоскости может оказаться любой из пяти атомов и цикл поэтому как бы находится в постоянном волнообразном движении.

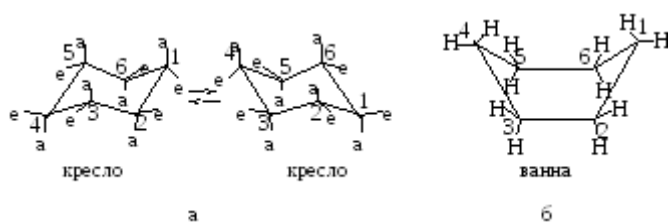


Рис. 5. Конформации циклогексана: а – кресло и б – ванна.

В конформациях кресла и ванны по 2 атома углерода находятся вне плоскости, в которой расположены ещё 4 атома.

В кресловидной конформации циклогексана отсутствуют заслоненные положения атомов водорода и углерода: расположение атомов водорода у всех атомов углерода такое же, как в заторможенной конформации этана.

Шесть связей С–Н, параллельные оси симметрии кресловидной формы циклогексана, направленные попеременно вверх и вниз, называются аксиальными (символ *a*). Остальные шесть С–Н связей расположены под углом $109,5^\circ$ к этой оси и также попеременно направлены вверх и вниз. Эти связи называются экваториальными (символ *e*). Таким

образом, у каждого атома углерода одна связь с атомом водорода расположена аксиально и одна–экваториально. Конформация кресла энергетически более выгодна.

Конфигурационные изомеры. Оптическая изомерия. Конфигурационными называют стереоизомеры с различным расположением вокруг определенных атомов других атомов, радикалов или функциональных групп в пространстве относительно друг друга. К ним, прежде всего, относят энантиомеры – оптически активные вещества, являющиеся зеркальными отражениями друг друга.

Какие же вещества называют оптически активными? Это соединения, способные изменять угол наклона плоскости поляризации плоскополяризованного света. Напомним, что обычный свет (солнца или лампы) представляет собой электромагнитные волны, в которых частицы колеблются во всех направлениях во взаимноперпендикулярных плоскостях и перпендикулярно направлению распространения волны. В плоскополяризованном свете колебания частиц лежат в одной и той же плоскости. Если луч проходит через прозрачное вещество, которое способно повернуть плоскость колебаний электрического поля на некоторый угол и придать им новое направление, то о таком веществе говорят, что оно обладает оптической активностью.

Можно сформулировать два признака оптической активности органических соединений: наличие асимметрического атома углерода и отсутствие в молекуле элементов симметрии.

Асимметрический атом углерода – атом, связанный с четырьмя различными атомами или группами, обычно обозначают звездочкой: *C.

Рассмотрим молекулу аланина (2-аминопропановой кислоты), аминокислоты входящей в состав белка (рис. 6). В молекуле есть один асимметрический атом углерода (второй, связанный с четырьмя различными заместителями: аминогруппой, карбоксильной группой, атомом водорода и метильной группой –CH₃). Атом углерода карбоксильной группы асимметрически не является, т.к. у него не 4, а только 3 заместителя. Третий атом углерода (углерод метильной группы) асимметрическим также не является. Заместителей у него 4, но 3 из них одинаковые (атомы водорода). Молекула этого соединения несимметрична, следовательно, аланин является оптически активным соединением и может существовать в виде двух энантиомеров. Называют энантиомеры по D,L-номенклатуре, которая описывает относительную конфигурацию изомеров (относительно конфигурации глицеринового альдегида).

Для того, чтобы изобразить и назвать энантиомер, углеродную цепь молекулы удобно расположить вертикально, тогда заместители у асимметрического атома углерода оказываются справа и слева от него. Если старший заместитель (в нашем случае аминогруппа) располагается слева, это L-изомер, если справа – это D-изомер (рис. 6).



Рис. 6. Энантиомеры аланина.

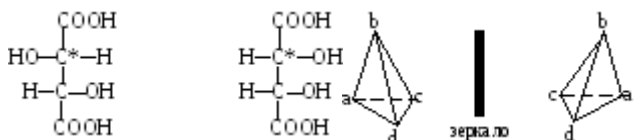
Энантиомеры, в отличие от изомеров, имеют одинаковые физические и химические свойства, отличаются только тем, что поворачивают плоскость поляризации плоскополяризованного света на один и тот же угол, но в противоположные стороны (один влево, другой вправо). Смесь, состоящая из равных мольных количеств энантиомеров, называется рацемической смесью или рацематом. Рацемат оптически не активен.

Несмотря на, казалось бы, такое незначительное различие в свойствах, биологическая активность энантиомеров сильно отличается. Так, например, в состав белков входят только L-энантиомеры аминокислот, этим объясняются особенности пространственного строения белков и определяется избирательность каталитического действия ферментов. D-изомеры аминокислот при попадании в организм могут вызвать различные негативные процессы, поэтому пространственную конфигурацию аминокислот необходимо учитывать при производстве лекарств и различных пищевых добавок.

-аланин (3-аминопропановая кислота). Это соединение не входит в состав белков и не является оптически активным, т.к. асимметрические атомы в нём отсутствуют. Первый атом углерода карбоксильной группы имеет только 3 заместителя, второй и третий – по 2 одинаковых заместителя (атомы водорода). В нашем организме присутствует и изомер этого соединения,

Продолжим рассмотрение явления оптической изомерии. Вещества, для которых характерно это явление, часто еще называют стереоизомерами. Стереоизомеры тождественны по физическим и физико-химическим свойствам, но различаются в двух отношениях:

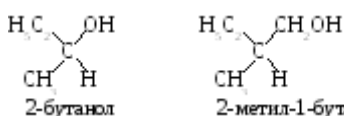
1. Кристаллизуются в формах, не имеющих плоской (плоскости) симметрии, но относятся друг к другу как предмет к своему зеркальному изображению, например, два типа кристаллов винной кислоты, выделив стереоизомерные винные кислоты.



2. Стереоизомеры, как уже отмечалось выше, по разному поляризуют свет. Причина оптической стереоизомерии обусловлена именно расположением замещающих групп у углеродного атома в состоянии sp^3 -гибридизации, то есть с предельным углеродом по вершинам тетраэдра (расположение атомов в пространстве, ведущее к наличию стереоизомерии, называется конфигурацией).



или обозначается в следующем виде:

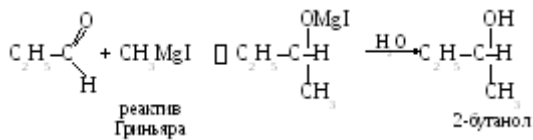


Например,

$\alpha = -5,9^\circ$ L-спирт,

Для указанных 2-бутанол 2-метил-1-бутанол веществ возможна лево- и правовращающие конфигурации.

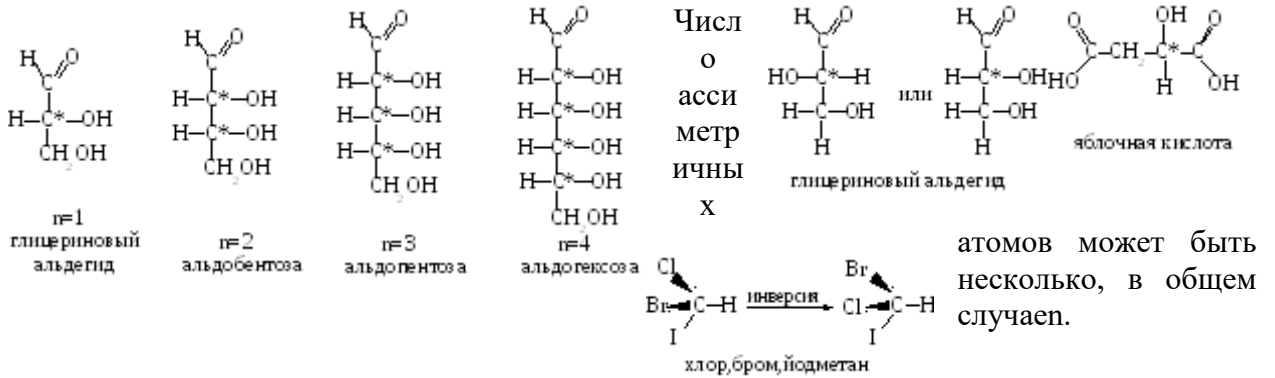
Рацемат – смесь равных количеств L- и D-изомеров, оптически неактивна.



Какие же конфигурации вращают плоскость поляризации света вправо и влево – особый вопрос. Он здесь не рассматривается.

Острие к углероду – связи, расположенные над плоскостью чертежа, острием к заместителю – под этой плоскостью.

Классическим примером стереоизомера являются:



* – ассиметричный атом. Число стереоизомеров равно 2^n , где, как уже понял внимательный читатель, n – число ассиметричных оптически активных атомов.

Геометрические (цис- и транс-) изомеры. -связи одинаковые заместители у двух атомов углерода могут располагаться по одну (цис-)π-связь. Этот вид диастереомерии характерен, в частности, для алкенов. Относительно плоскостикК ним относят конфигурационные изомеры, содержащие или по разные (транс-) стороны (рис. 7). Основная причина существования цис- -связи без ее нарушения.ли транс-изомеров заключается в невозможности вращения вокруг



Рис. 7. Геометрические изомеры 2-бутана.

Цис- и транс-изомеры имеют одинаковую последовательность связывания атомов, но отличаются друг от друга пространственным расположением заместителей и потому являются стереоизомерами. С другой стороны, их молекулы не содержат ассиметрических атомов углерода и не являются оптически активными.

Цис- и транс-изомеры обладают различными физическими свойствами, могут вступать в реакции (например, присоединения, с разной скоростью).

Геометрические изомеры часто встречаются среди природных соединений, в частности для обеспечения остроты зрения особенно важен изомер ретинола (витамин А), в котором все 4 двойные связи находятся в транс-конфигурации. Углеводородные радикалы непредельных кислот, входящих в состав жидких жиров, находятся в цис-конфигурации относительно двойных связей.

Лекция №3. Углеводороды. Строение, изомерия

Предельные (насыщенные) углеводороды

В самой общей классификации, в которой за основу берется строение углеродного скелета, насыщенные углеводороды делят на две большие группы:

1. Аليفатические, характеризующиеся открытой углеродной цепью.
2. Циклические, углеродная цепь которых замкнута.

-связью. π - дополнительная σ -связь и ненасыщенные. В последних атомы углерода соединены между собой помимо σ (делятся на насыщенные углеводороды, для которых характерна известная читателям из школьного курса химии \equiv В свою очередь, те и другие в зависимости от характера связей между атомами углерода ($C-C$; $C=C$; C

Насыщенные углеводороды включают алканы и циклоалканы.

Алканы

Алканы представляют собой предельные углеводороды, так как в них валентности атомов углерода до предела насыщены атомами водорода. Как уже отмечалось выше, формула их гомологического ряда имеет вид C_nH_{2n+2} .

При минимальной величине $n = 1$ имеем CH_4 , таким образом, метан является родоначальником гомологического ряда алканов.

Углерод в органических соединениях проявляет валентность 4. Исходя из электронного строения его атома в нормальном ($C - 1s^2 2s^2 2p^2$) и возбужденном ($C^* - 1s^2 2s^1 2p^3$) состоянии, в органических соединениях углерод всегда возбужден. Изобразим строение его атома в этом состоянии, исходя из распределения электронов по орбиталям.

Таким образом, образующими связь являются 1 электрон 2s- и 3 электрона 2p-орбитали. Так как все связи, например, в метане равноценны, то можно принять, что все орбитали возбужденного атома углерода, занятые валентными электронами, гибридизованы. Имеет место sp^3 -гибридизация с образованием четырех гибридных орбиталей, образованных в результате гибридизации одной 2s- и трех 2p-исходных орбиталей.

В случае sp^3 -гибридизации гибридные орбитали направлены к вершине тетраэдра (рис. 8).

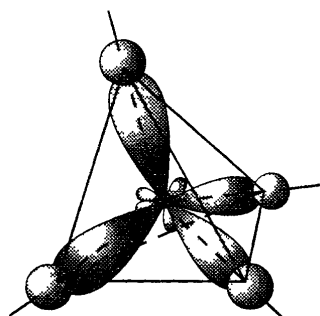


Рис. 8. Расположение sp^3 -гибридных электронных орбиталей в молекуле метана.

Согласно представлениям, развитым Л. Полингом, ввиду близости энергии 2s- и 2p-орбиталей, они могут взаимодействовать между собой, давая четыре энергетически

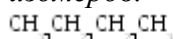
равноценных гибридных sp^3 . Гибридные орбитали вытянуты в сторону образования связи, например, между атомами углерода и водорода. Последние на рис. 1 показаны в виде сфер. Такие орбитали при образовании связей создают области повышенной вероятности нахождения электронов, образующих связь, симметричные относительно линий, соединяющих центры взаимодействующих атомов. Для этой связи характерны следующие свойства: σ -орбитали, располагающиеся друг относительно друга под углом $109^\circ 28'$

1. Относительная химическая инертность вследствие высокой прочности.
2. Максимум электронной плотности расположен симметрично относительно оси, соединяющей атомы, поэтому возможно свободное вращение вдоль этой оси без изменения перекрывания орбиталей (образование конформеров).

3. Длина связи 0,154 нм; угол между направлениями орбиталей $109,5^\circ$

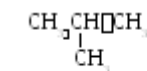
4. Электроотрицательность атома С в sp^3 -гибридном состоянии 2,51.

Изомерия алканов. Для алканов характерен один из видов структурной изомерии – изомерия углеродной цепи (строения углеродного скелета). Приведем примеры таких изомеров:



н-бутан

и



изо-бутан (2-метилпропан)

Число изомеров быстро нарастает с увеличением числа атомов углерода в молекуле алкана.

Обозначим нижним индексом число таких атомов. Тогда имеем: C_6 – 5 изомеров; C_7 – 9 изомеров; C_8 – 18 изомеров; C_{20} – 366319 изомеров.

В углеводородах вообще, а в алканах, в частности, различают атомы углерода 4-х типов: атом С, соединяющийся, в свою очередь, только с одним углеродным атомом – первичный (п); связанный с двумя – вторичный (в); с тремя – третичный (т) и с четырьмя – четвертичный (ч) (рис. 9).

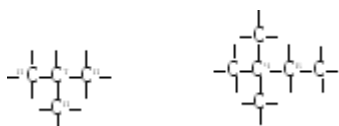


Рис. 9. Типы атомов углерода в молекулах органических соединений.

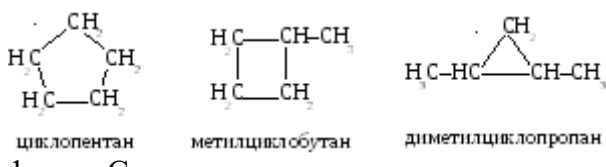
Номенклатура алканов. Рассмотрим этот вопрос в более общем плане, так как он касается всех классов химических соединений. В органической химии для наименования соединений существует несколько номенклатур: историческая или тривиальная; рациональная; женеvская; льежская; номенклатура ИЮПАК

Строение циклоалканов. Была высказана идея (Байер, 1885 г), что с ростом отклонения угла между С–С-связями от тетраэдрического растет напряженность и снижается устойчивость соединений, то есть повышается их химическая активность. За 28° . Вместе с тем, для цепей предельных углеродных атомов в отсутствии их возбуждения характерны так называемые тетраэдрические углы – 109° , 6-ти членный – 120° , 5-ти членный – 108° , 4-х членный – 90° .

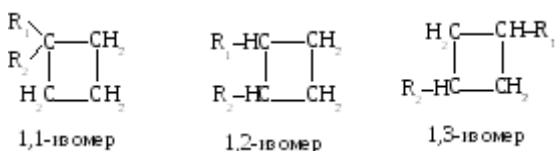
Изомерия циклоалканов. Для подобных соединений возможна как структурная, так и пространственная изомерия:

1. Изомерия строения углеродного скелета может быть связана с различными причинами:

1а. С разной величиной цикла, например, для условной (эмпирической) молекулярной формулы C_5H_{10} имеем:



1в. С различным относительным положением в цикле. Покажем это на примере дизамещенного циклобутана (3 изомера).



расположены:

– по одну сторону от плоскости цикла; такой дизамещённый циклоалкан называют цис-изомером;

– по разные стороны от плоскости цикла; такой дизамещённый циклоалкан называют транс-изомером.

Непредельные углеводороды

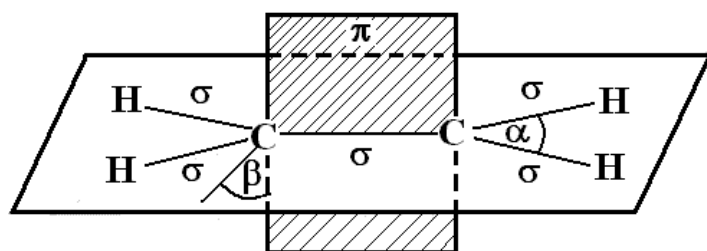


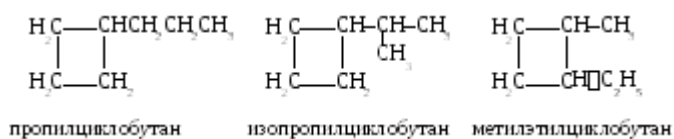
Рис. 11. Схематическое расположение связей в молекуле этилена.

-связи является ее высокая поляризуемость, ведущая к способности приобретать дополнительный заряд под воздействием внешнего электрического поля. В силу этого алкены способны к разрыву σ -связи. Другой характеристикой π -связи, образуемой атомами углерода (331,8 кДж/моль). Следовательно, олефины более реакционноспособны, чем алканы, а их химические свойства, в числе прочих, несомненно связаны с разрывом σ -связи не является сферически симметричной и не позволяет образующим ее атомам вращаться относительно линии, соединяющей их центры. Вместе с тем, образующие ее электроны более доступны для внешних воздействий, а энергия этой связи (256,1 кДж/моль) ниже энергии π -С-связи не только по радикальному, но и по ионному механизму.

Таким образом, можно сформулировать основные отличия двойной связи от одинарной:

°– расстояние между атомами углерода при двойной связи меньше, чем при одинарной (0,134 нм); угол между гибридными атомными 120

1б. Со строением боковых цепей.



2. Стереοизомерия, возможная при наличии двух заместителей. Два заместителя, находящиеся в молекуле циклоалкана у различных атомов углерода, могут быть

– электроотрицательность sp^2 -гибридизованного атома C = 2,69, это выше, чем у sp^3 -гибридизованного атома C;

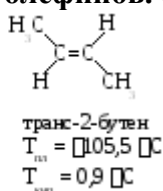
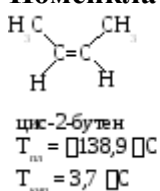
– затрудненное вращение вокруг линии, соединяющей атомы C;

– двойная связь более прочна, т.к. увеличивается электронная плотность на связывающих молекулярных орбиталях между атомами углерода (термическая стойкость этилена выше, чем этана);

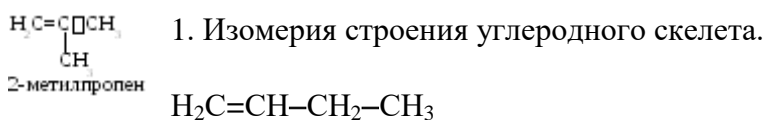
-связи, что объясняется большей подвижностью электронов вне плоскости молекулы; π -высокая реакционная способность

– повышенная электронная плотность по сравнению с одинарной связью, причем на периферии молекулы. Это приводит к тому, что к двойной связи притягиваются положительно заряженные ионы или полярные молекулы своим положительным полюсом.

Номенклатура олефинов. Этиленовые углеводороды называют по тривиальной номенклатуре, добавляя, как указывалось ранее, к названию радикалсоответствующего углеводорода окончание «ен» (этилен, пропилен).

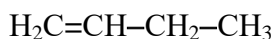


Изомерия олефиновых углеводородов. Для соединений этого класса возможно 2 типа структурной изомерии и пространственная геометрическая изомерия.

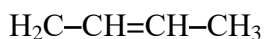


1-бутен

2. Изомерия по положению двойной связи.



1-бутен



2-бутен

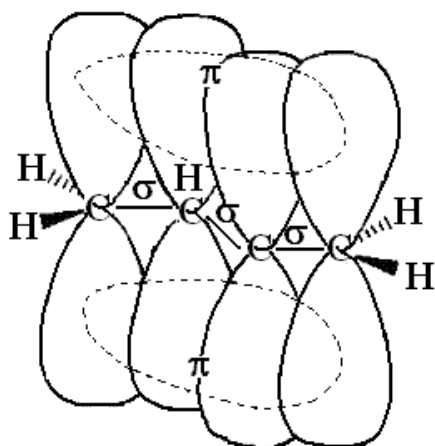
3. Геометрическая изомерия.

Алкадиены (диеновые углеводороды)

Это соединения, в молекулах которых присутствуют две двойные связи. Соответственно, за счет потери 4-х атомов водорода по отношению к алканам, формула их гомологического ряда – $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$.

В его молекуле все атомы углерода находятся в состоянии sp^3 -связи атомов углерода находятся в одной плоскости с углами между ними 120° -электронное облако (рис. 12) и

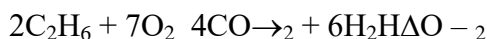
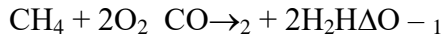
ведут себя часто как единое целое. Всел-гибризации, а четыре р-электрона молекулы образуют единое



Лекция №4. Химические свойства углеводородов

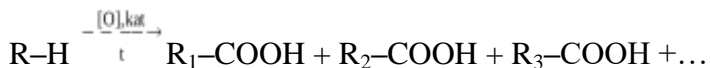
Химические свойства алканов

1. Алкановые углеводороды, как и все вообще органические соединения, способны сгорать при взаимодействии с кислородом с образованием оксида углерода (IV) и воды



Наконец, величина теплового эффекта определяется природой алкана, то есть в расчете на 1 моль сгорающего вещества $\Delta H \neq 2$.

2. Эти вещества участвуют в каталитическом окислении, давая промежуточные продукты (неполное окисление). Таким образом, можно получать, например, жирные (карбоновые) кислоты



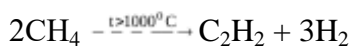
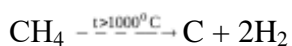
Символ t означает протекание процесса при повышенных температурах, R_i – углеводородный радикал.

3. Алканы участвуют в процессе крекинга. Крекинг – деструкция молекул по C–C без доступа воздуха с образованием более легких алканов из подобных веществ с большей молярной массой. $^{\circ} 1000 \geq \text{C-связи}$ при t

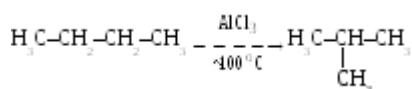
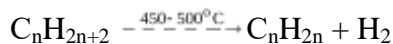


при $n > m$ и $n > p$.

3.2. Алканы подвергаются каталитическому пиролизу без доступа воздуха с доведением деструкции до элементарных продуктов



4. Дегидрирование (отщепление H_2)



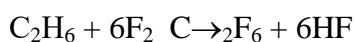
5. Изомеризация

AlCl_3 – кислота Льюиса, имеющая свободные орбитали для приема электронной пары.

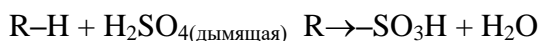
AlCl_3 – кислота Льюиса, имеющая свободные орбитали для приема электронной пары.

6. Реакции радикального замещения

6а. Галогенирование



6б. Сульфирование



6в. Нитрование

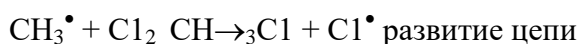
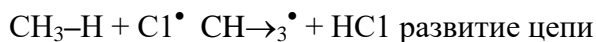


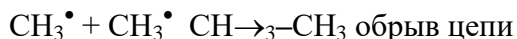
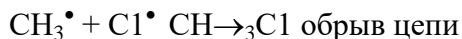
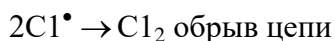
Механизм радикальных реакций рассмотрим на примере галогенирования алканов.

Хлор реагирует с предельными углеводородами только под влиянием света, нагревания (300°C) или в присутствии катализаторов, причем последовательно замещаются хлором все атомы водорода:



Реакция протекает по цепному радикальному механизму.





Любая радикальная реакция включает три этапа: зарождение, рост и обрыв радикальной цепи. Стадия, где образуются радикалы, даёт начало данному процессу. При этом возникает естественный вопрос: почему такому расщеплению подвергаются в первую очередь молекулы хлора, а не другого участника реакции – метана? Причина такой избирательности – в различной прочности связей С–Н и С1–С1, энергии разрыва которых равны 435 и 242 кДж/моль соответственно. Таким образом, молекулы хлора легче образуют свободные радикалы.

На втором этапе обсуждаемой реакции – стадии развития цепи – возможно либо образование метильного радикала (схема 1), либо радикала водорода Н[•] (схема 2).

Схема 1

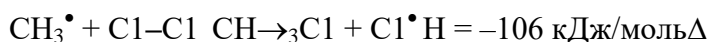
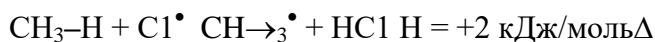
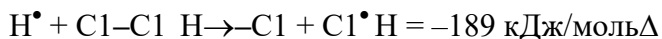
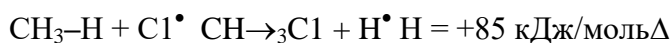


Схема 2



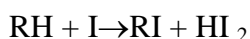
Как видно из величин и знака схема 2 – энергетически неприемлема. Реакция, в которой образуется радикал Н[•], высокоэндотермична и требует для своего осуществления большой энергии активации (если использовать принцип Бергло). Проведенные расчеты показали, что если бы этот процесс в самом деле имел место, то константа скорости образования метилхлорида была бы исчезающе малой и равной 10⁻¹² с. Время полупревращения такой реакции огромно – 3 000 лет, что не согласуется с экспериментом: смеси алканов с хлором на свету со взрывом (за миллисекунды).

На стадии обрыва цепи наряду с рекомбинацией радикалов возможны и другие пути исчезновения радикальных частиц, например, реакция радикального диспропорционирования, которая имеет место, например, при высокотемпературном крекинге алканов:



Введение ингибиторов (от латинского *inhibere* – сдерживать, останавливать) также тормозит радикальные процессы. В качестве таких радикальных «ловушек» могут выступать гидрохинон, йод, оксид азота, трифениламин ((C₆H₅)₃C–NH₂) и др.

Характер реакции галогенирования алканов в существенной степени определяется природой галогена. Реакция с йодом в целом эндотермична (4 – 50 кДж/моль), поэтому практически она протекает в обратном направлении:



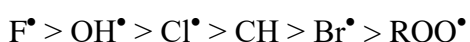
$H = -481$ кДж/моль), ведущий к деструкции исходного алкана. При непосредственном фторировании реагенты сильно разбавляют инертным газом, выполняющим роль «теплоотвода» (энергоотвода). Этот процесс используют для синтеза предельных углеводородов. Реакция прямого фторирования – неконтролируемый процесс (

Если в молекуле углеводорода имеются неравноценные атомы углерода (первичные, вторичные или третичные), то и замещение водородных атомов, связанных с ними, будет происходить с различной скоростью. Относительная реакционная способность связей C–H не остается постоянной: при фторировании их химическое поведение почти ничем не отличается, а вот уже при бромировании различие в реакционной способности достигает нескольких порядков (по константам скоростей). Ниже представлены значения относительных скоростей галогенирования (C) предельных углеводородов, содержащих первичные, вторичные и третичные атомы углерода:

Галоген	C°T,	C _{перв}	C _{втор}	C _{трет}	НΔ _{перв}	НΔ _{втор}	НΔ _{трет.}
F	23	1*	1	2	-150	-166	-182
Cl	25	1	4	7	-20	-35	-51
Br	150	1	60	1600	+46	+31	+15

* Условно принят за 1

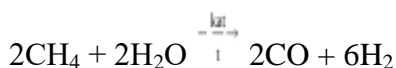
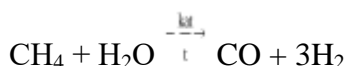
Высокая реакционная способность атома фтора обуславливает его низкую избирательность (селективность). Из приведенных значений относительных скоростей галогенирования видно, что бромирование наиболее избирательно. Это связано с низкой реакционной способностью атома брома. Активность радикала по отношению к данному конкретному соединению тем выше, чем больше выигрыш энергии при образовании новой связи галоген–H, который определяется как разность энергии образования «новой» связи галоген–H и «старой» C–H – связи. Относительная реакционная способность ряда радикалов приведена ниже:



Преимущественная атака по третичному углеродному атому вызвана тем, что $\Delta H_{обр}$ (R–H –связи) в этом случае несколько ниже вследствие большей стабильности третичного радикала. Кроме того, прочность и энергия связи C–H возрастает от третичного атома к первичному.

7. Частные реакции на примере метана.

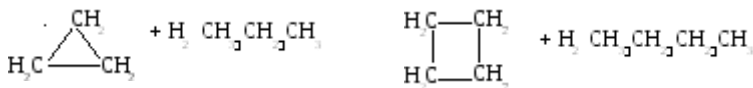
7.1. Конверсия метана



Химические свойства малых циклов

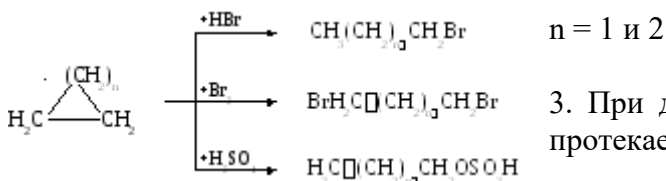
За счет высокого напряжения связей циклопропан и циклобутан легко вступают в реакции, идущие с разрывом цикла.

1. Реакции гидрирования.



минеральными кислотами.

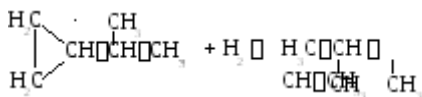
2. Взаимодействие с галогеноводородами, галогенами, сильными



3. При действии хлора наряду с разрывом цикла протекает реакция замещения



4. Гидрирование изопропилциклопропана протекает по реакции:

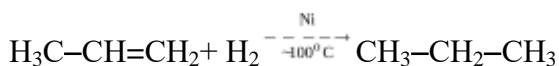


Химические свойства средних циклоалканов похожи на свойства алканов. Исключением является реакция дегидрирования циклов C₆, у молекул которых отщепляются сразу шесть атомов водорода. Циклогексан превращается в бензол.

Химические свойства олефинов

-связь, не только короче (LлПрежде всего химическую активность олефинов определяет их двойная связь, которая как C=C= 0,154 нм, L_{C=C}-связь. Вместе с тем, олефины способны и к реакциям замещения. Рассмотрим примеры тех и других. σ= 0,134 нм), но и более реакционноспособна, чем одинарная

1. Гидрирование.

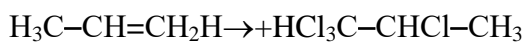


2. Галогенирование.

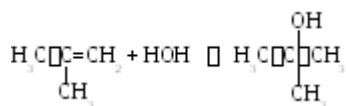


3. Реакции присоединения.

3а. Присоединение галогеноводородов. К несимметричным олефинам оно происходит по правилу Марковникова (ниже):



Преимущественно образуется 2-хлорпропан, а не его изомер 1-хлорпропан.

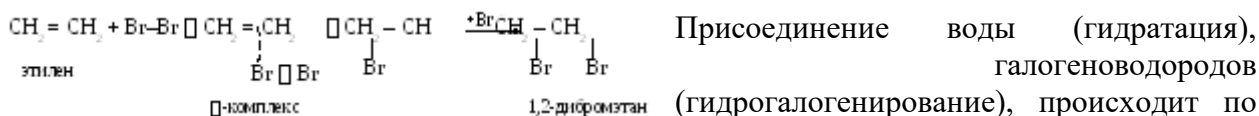


3б. Гидратация олефинов. Процесс протекает с получением спиртов.

Реакции присоединения галогенов и воды обычно протекают по механизму электрофильного присоединения. Рассмотрим этот механизм.

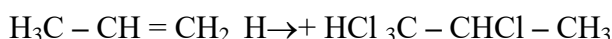
- электроны, а акцепторами – галогены, галогеноводороды, сильные минеральные кислоты, безводные галогениды и тому подобные соединения, имеющие по разным причинам сродство к электронам. π-комплексы представляют собой координационные соединения, в которых донором являются непредельные соединения, имеющие легко поляризуемый π-комплекс. Таким образом, π-электроны и образуя так называемый π-связи, которую реагент должен поляризовать. Если электрофил представляет собой полярную молекулу (например, HCl), то понятно, каким образом катион может вызвать необходимую поляризацию кратной связи. Однако в качестве электрофильного агента могут выступать, например, молекулы галогенов. В этом случае молекула галогена атакует двойную связь, захватывая π-электроны. В реакциях электрофильного присоединения по кратной связи стадией, определяющей скорость всего процесса, является стадия атаки электрофила. При этом атом углерода, образующий кратную связь, отдаёт электронную плотность электрофилу. Поскольку такой атом углерода обычно не несёт формального заряда (исключение – изонитрильная группа), то отдать он может только часть дробного заряда

Затем отделяется отрицательный ион галогена. К возникшему карбониевому катиону присоединяется анион галогена:



Присоединение воды (гидратация), галогеноводородов (гидрогалогенирование), происходит по

правилу Марковникова: атомы водорода присоединяются преимущественно к наиболее гидрогенизированному атому углерода (наиболее богатому водородом), а атом галогена или гидроксигруппа присоединяются, напротив, к наименее гидрогенизированному.

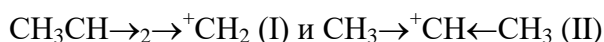


пропен хлороводород 2-хлорпропан

Образуется преимущественно 2-хлорпропан, а не 1-хлорпропан.

Но такая формулировка правила Марковникова не объясняет направление реакций гидрогалогенирования (присоединения HX) и реакций присоединения к алкенам, в состав которых входят группы, обладающие отрицательным мезомерным или индуктивным эффектами.

Существует и другая более общая формулировка правила Марковникова: присоединение несимметричного реагента к несимметричному алкену по ионному механизму протекает в направлении образования более устойчивого катиона. Так, в результате присоединения катиона водорода к двойной связи пропена могут возникнуть два карбокатиона:



первичный карбокатион вторичный карбокатион

Ни в том, ни в другом катионе положительный заряд на выделенном атоме углерода не равен, а много меньше 1 из-за смещения к нему электронной плотности от соседних атомов. Но в первичном катионе (I) донором этой плотности является один, а во вторичном (II) – два соседних атома углерода. Кроме того, в первичном катионе (I) метильная группа находится дальше, ее индуктивный эффект по цепи затухает. Это значит, что распределение заряда во вторичном карбокатионе (II) более равномерное; такая частица оказывается более устойчивой, реакция идет по пути, направляемому ее образованием.

Рассмотрим присоединение галогеноводорода к непредельным карбоновым кислотам:



пропеновая кислота хлороводород 3-хлорпропановая кислота

В этом случае водород присоединяется к менее гидрогенизированному атому углерода. Значит ли это, что присоединение идет против правила Марковникова? Оказывается, нет. В результате присоединения иона водорода к двойной связи кислоты могут возникнуть два карбокатиона:



первичный карбокатион вторичный карбокатион

В первичном катионе (I) нет донорной метильной группы, зато дестабилизирующее действие акцепторной карбоксильной группы ощущается заметно меньше, чем во вторичном катионе (II). Отрицательный мезомерный и индуктивный эффекты карбоксильной группе увеличивают положительный заряд во вторичном катионе (II) в большей степени, чем в первичном (I). Это значит, что распределение заряда в первичном карбокатионе (I) более равномерное; такая частица оказывается более устойчивой, реакция идет по пути, направляемому ее образованием. Присоединение фактически следует правилу Марковникова в его обобщенной форме.

В случае реакции гипохлорирования (присоединения HOCl) в растворе присутствуют ионы OH⁻ и Cl⁺, а протона нет совсем и применима только обобщенная формулировка правила Марковникова. Тогда в результате присоединения катиона хлора к двойной связи пропена могут возникнуть два карбокатиона, из которых более устойчивым будет являться вторичный (II):



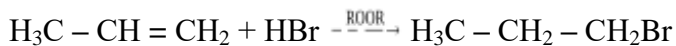
первичный карбокатион вторичный карбокатион

Тогда реакцию можно записать следующим образом:



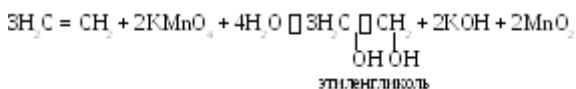
пропен 1-хлор-2-пропанол

Присоединение вопреки правила Марковникова идет в том случае, если реакцию проводят в присутствии перекисей (H₂O₂ или ROOR). Тогда процесс протекает по другому механизму (свободнорадикальное присоединение):



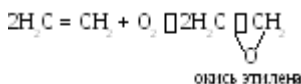
пропен бромоводород 1-бромпропан

4. Полное окисление. Как и всех углеводородов, оно протекает с образованием CO_2 и H_2O .



этиленгликоль

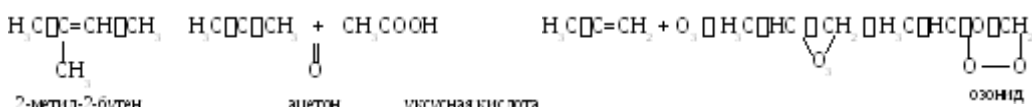
5. Достаточно мягкое окисление протекает с образованием гликолей.



оноль этилена

6С). °150 – 300~. Каталитическое (в присутствии катализаторов) окисление кислородом воздуха (t

7. Окисление с разрывом двойной связи и получением кетонов и кислот



2-метил-2-бутен

ацетон

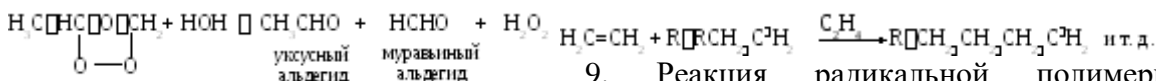
уксусная кислота

озонид

8. Озонирование алкенов

(качественная реакция Гарриеса на двойную связь).

Далее протекает гидролиз



уксусный альдегид

муравьиный альдегид

вода

9. Реакция радикальной полимеризации.

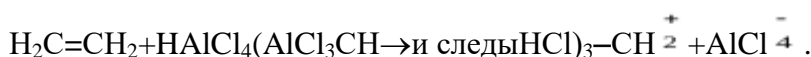
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{R} \cdot \rightarrow \text{R}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \cdot$

$\xrightarrow{\text{C}_2\text{H}_4} \text{R}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_2\text{H}_4 \cdot$ и т.д.

Вызывается веществами, способными распадаться на свободные радикалы (R^\bullet), например, пероксидами.

$+\text{CH}_2-\text{CH}_2+$ Конечный продукт (полиэтилен).

Иной вид полимеризации – катионная. Ее катализаторами являются кислоты, в том числе Льюиса, $\text{AlCl}_3, \text{BCl}_3$. Например,

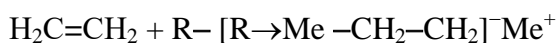


Далее



Обрыв цепи протекает при захвате катионом аниона или при потере протона с образованием конечной двойной связи.

И, наконец, анионная полимеризация. Ее катализаторы – щелочные металлы и их амиды. Приведем пример такого процесса.



Далее



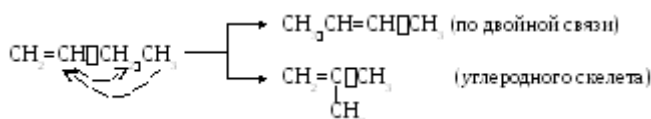
Последний процесс широко используется при получении полиэтилена низкого давления.

10. Вообще в промышленности получают полиэтилен высокого и низкого давления. Первый ($M = (1,8 \dots 3,5)^4 \text{ г/моль}$) синтезируется при давлении 1200 – 1500 атм, процесс протекает по радикальному маршруту (в присутствии органических пероксидов, O_2). Полимер может содержать красители, стабилизаторы. Используют его для изготовления изоляционных оболочек в целях от коррозии и как упаковочный пленочный материал.

Полиэтилен среднего давления (синтез при 30 – 40 атм). В качестве катализаторов используют оксиды металлов переменной валентности (Cr_2O_3 и др.). $M = 70000 \dots 500000 \text{ г/моль}$. Отличается очень низким водопоглощением и повышенным пределом прочности на растяжение.

Полиэтилен низкого давления ($M = 70000 \dots 800000 \text{ г/моль}$) получают с использованием металлоорганических катализаторов при давлении 0...7 атм. Используют в производстве волокон, требующих повышенной химической стойкости.

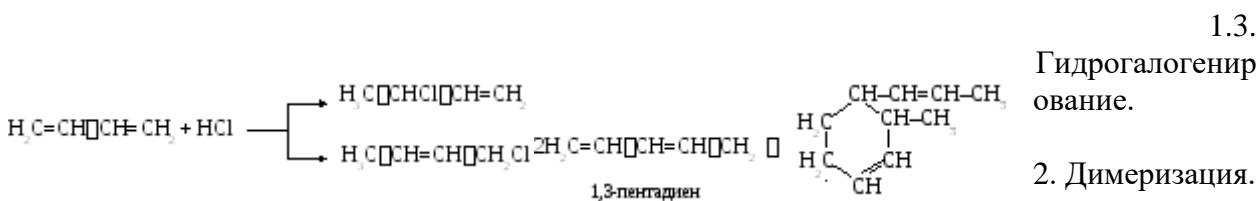
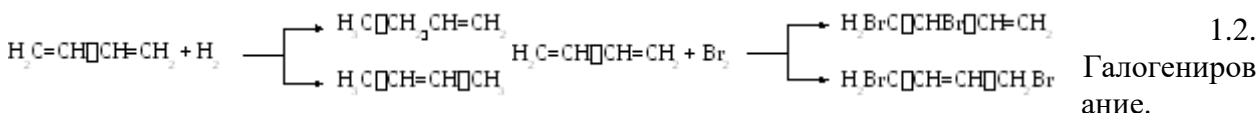
11. Реакция изомеризации.



Химические свойства диенов

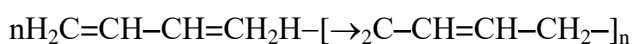
1. Участие в реакциях присоединения. Присоединение может происходить в 1,2 и 1,4-положения.

1.1. Гидрирование.



Реакция носит имя Дильса-Альдера (диеновый синтез).

3. Полимеризация с образованием каучукообразных продуктов.

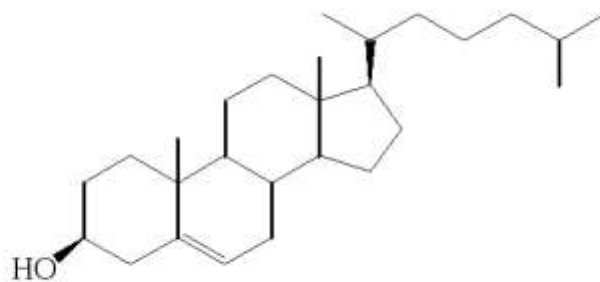


Лекция №5. Кислородсодержащие органические соединения

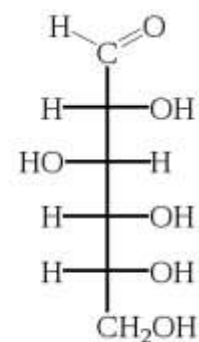
Спирты можно разделить на три большие группы: *простые спирты, стеринны и углеводы*. Примеры структур спиртов представлены ниже.



Этанол



Холестерин



Глюкоза

Алифатические спирты (предельные, одноатомные) - это соединения, содержащие гидроксильную группу (-ОН), связанную с углеводородным радикалом. Общая формула $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$.

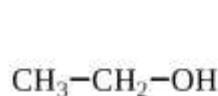
Спиртам можно давать название в соответствии с IUPAC, рациональной и тривиальной номенклатурами.

Согласно системе IUPAC низшие спирты называют *алканолами*, к названию соответствующего алкана прибавляют окончание **-ол** (метанол, этанол). При этом за основу названия принимают наиболее длинную углеводную цепь, содержащую ОН-группу. Атомы углерода основной цепи нумеруют таким образом, чтобы атом, связанный с гидроксильной группой, получил наименьший номер.

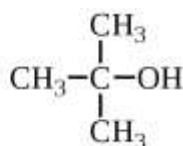
Согласно *карбинольной* (рациональной) системе, метанол называют карбинолом, а остальные спирты рассматривают как производные карбинола. Например, этанол по карбинольной системе называют метилкарбинолом, а 2-метил-2-пропанол – триметилкарбинолом и т.д.

Часто спирты называют, прибавляя к названию соответствующей алкильной группы слово «спирт». Низшие спирты обычно имеют тривиальные названия (метанол - древесный спирт, этанол - винный спирт и т.д.).

спирты классифицируют как первичные, вторичные, третичные по атому углерода, с которым связана гидроксильная группа.



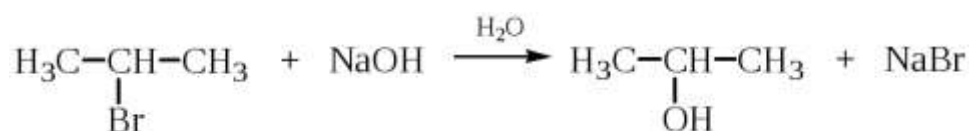
этанол
первичный спирт



2-метил-2-пропанол
третичный спирт

Лабораторные методы получения спиртов

1. Гидролиз галогеналканов в водных растворах щелочей происходит по механизму нуклеофильного замещения (см. лекцию №12)

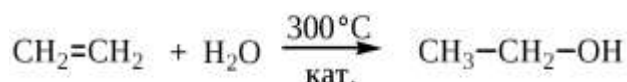


2. Гидратация алкенов

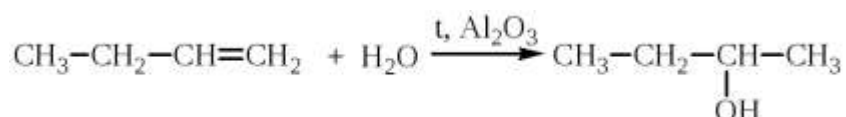
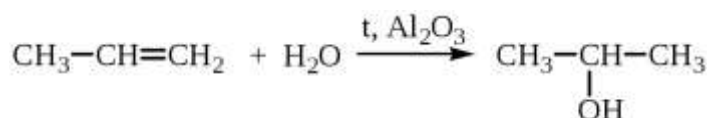
Присоединение воды к алкену протекает в присутствии кислотных катализаторов (H_2SO_4 , H_3PO_4 , оксид алюминия и другие носители, обработанные кислотами).



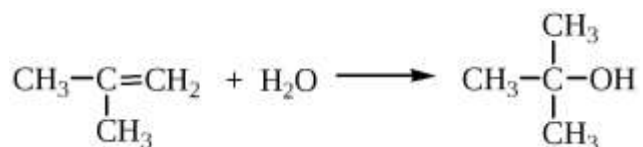
Этим методом в крупных масштабах получают низшие спирты, из них важнейшим продуктом является этанол:



из пропилена и *n*-бутилена - изопропиловый и *n*-бутиловый спирты:



а из изобутилена - *трет*-бутиловый спирт:

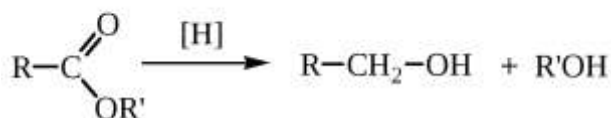
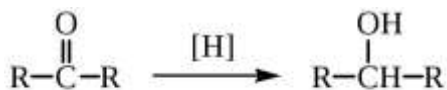
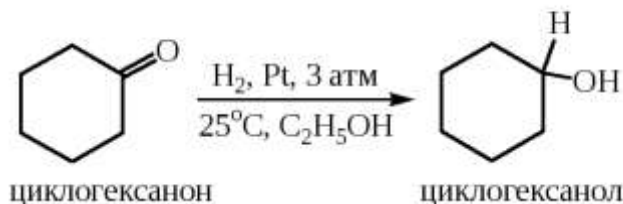
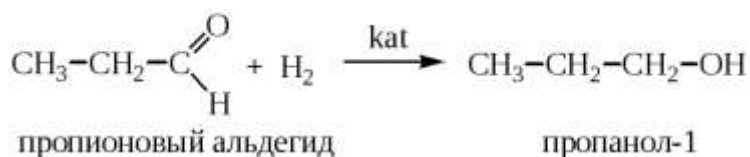


Электрофильный механизм гидратации уже рассматривался ранее. Присоединение протекает по правилу марковникова, реакционная способность алкенов определяется сравнительной стабильностью образующихся карбокатионов и изменяется в ряду:



3. Восстановление карбонильных соединений (кетонов и альдегидов), сложных эфиров

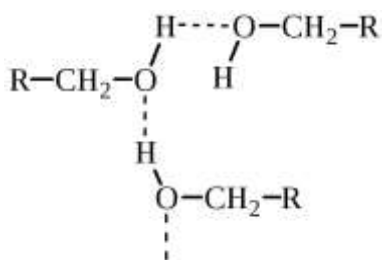
Альдегиды и кетоны легко восстанавливаются водородом в присутствии катализаторов (например, Ni, Pd, Pt) в соответствующие первичные и вторичные спирты:



Для восстановления карбонильной группы также широко используются комплексные гидриды металлов - боргидрид натрия NaBH_4 (растворитель - вода, этанол) или алюмогидрид лития LiAlH_4 (растворитель - абсолютный эфир). Карбонильные соединения также можно восстанавливать атомарным водородом, образующимся при взаимодействии металлического натрия с этиловым спиртом.

Физические свойства спиртов

Многие физические и химические свойства спиртов, особенно низкомолекулярных, (относительно высокие температуры кипения, значительная растворимость в воде), обусловлены способностью гидроксильной группы образовывать межмолекулярные водородные связи.



По мере удлинения углеводородной цепи относительное влияние водородных связей уменьшается, и одноатомные спирты с длинной углеродной цепью приближаются по своим физическим свойствам к соответствующим алканам. Так, только низшие спирты - метиловый, этиловый, изопропиловый и третичный бутиловый - смешиваются с водой в любых соотношениях, а, например, *n*-гексанол растворяет лишь 0.6% воды.

Температуры кипения спиртов

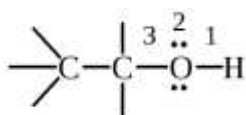
Спирт	Температура кипения, °С
CH_3OH	64,5

C ₂ H ₅ OH	78,3
n-C ₃ H ₇ OH	97,8
n-C ₄ H ₉ OH	117,7
n-C ₁₀ H ₂₁ OH	231,0

Спирты нормального строения кипят выше, чем спирты с разветвленной цепью. При одинаковом числе углеродных атомов первичные спирты кипят при более высокой температуре, чем вторичные, а вторичные спирты – при более высокой, чем третичные. Температуры плавления, наоборот, выше у третичных спиртов. Плотность спиртов меньше 1.

Химические свойства спиртов

В молекуле спирта можно выделить три реакционных центра



1. О-Н-связь: обладает выраженной полярностью вследствие высокой электроотрицательности кислорода по сравнению с водородом, реакции с разрывом О-Н-связи определяют кислотность спирта;
2. неподеленная электронная пара атома кислорода определяет основность и нуклеофильность спирта;
3. С-О-связь: также обладает полярностью из-за различия электроотрицательности кислорода и углерода, разрыв С-О-связи характерен для реакций нуклеофильного замещения и β-элиминирования

В соответствии с перечисленными реакционными центрами для спиртов можно выделить следующие реакции:

1. Кисотно-основные
2. Нуклеофильное замещение гидроксильной группы
3. Дегидратация спиртов
4. Окисление спиртов.

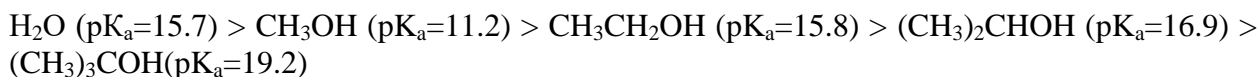
1. **Кислотные и основные свойства спиртов.** Спирты способны проявлять себя как кислоты и как основания. Константа диссоциации этанола K_a ($pK_a=10^{-16}$) в 10^{10} раз выше, чем K_a ацетилена ($pK_a=10^{-26}$).



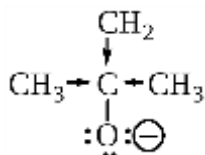
В силу своих кислотных свойств спирты легко взаимодействуют со щелочными металлами, образуя соли (алкоголяты):



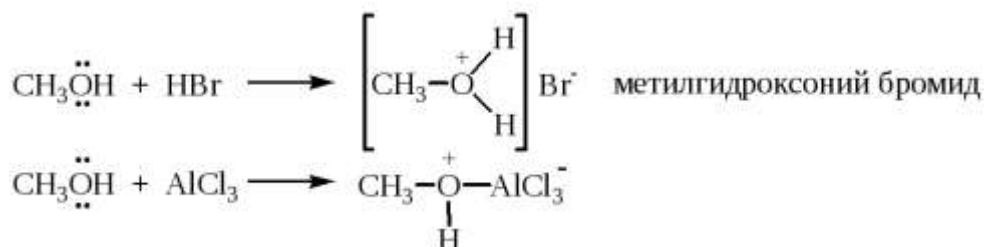
Кислотность спиртов определяется строением алкильного радикала. Так, кислотность в ряду низших спиртов меняется следующим образом:



Наименьшую кислотность имеет *трет*-бутиловый спирт, так как соответствующий алкоксид-анион наименее устойчив из-за электронодонорного влияния метильных групп:



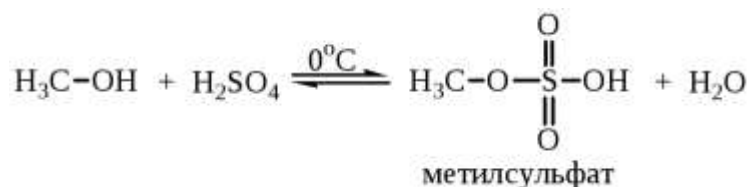
Основные свойства спиртов проявляются по отношению к протонным и апротонным кислотам. Донором электронов в молекуле спирта является атом кислорода:



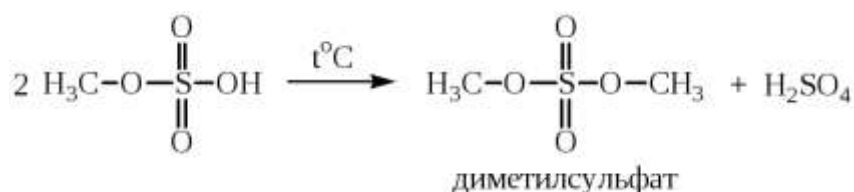
Основность спиртов изменяется в ряду: $(\text{CH}_3)_3\text{COH} > (\text{CH}_3)_2\text{CHOH} > \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} > \text{CH}_3\text{OH}$

2. *Взаимодействие с неорганическими кислотами*

Спирты взаимодействуют с кислородсодержащими минеральными кислотами приводит к образованию сложных эфиров неорганических кислот. Многоосновные кислоты образуют кислые и средние эфиры. Взаимодействие с серной кислотой проводят при низких температурах:



При нагревании этил- и метилсульфатов образуются соответствующие средние эфиры – диэтил- и диметилсульфаты:



Диметилсульфат – хороший метилирующий агент.

Высшие спирты, особенно вторичные и третичные, под действием серной кислоты легко образуют алкены и не образуют эфиров в таких условиях.

Метилнитрат получают взаимодействием метилового спирта с азотной кислотой:



Для получения нитратов двух- и трехатомных спиртов применяют смесь азотной и серной кислот. Многие полинитраты неустойчивы и при ударе взрываются.

Некоторые моноэфиры фосфорной кислоты широко распространены в природе, например, фосфаты углеводов. ДНК и РНК являются полимерными эфирами фосфорной кислоты.

3. *Нуклеофильное замещение гидроксильной группы на галоген*

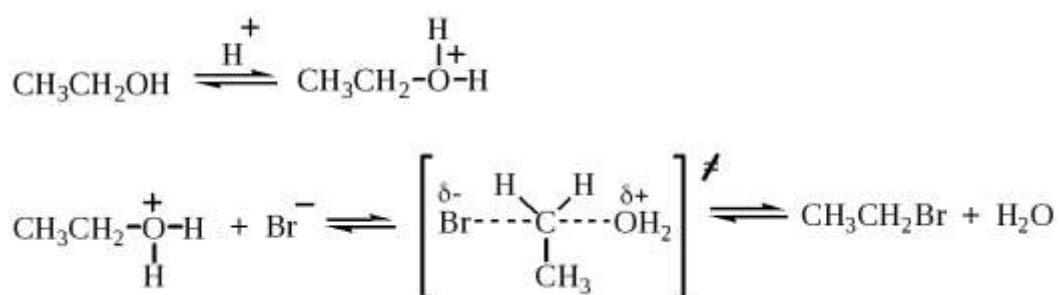
К реакциям нуклеофильного замещения относятся замещение гидроксильной группы на галоген, амино-, алкоксигруппу и др. Гидроксид-анион, который выступает в роли уходящей группы, относится к числу трудно замещаемых групп. Чтобы осуществить нуклеофильное замещение гидроксильной группы в спиртах, последние необходимо модифицировать таким образом, чтобы гидроксид-анион не выступал в роли уходящей группы. Часто реакции проводят в присутствии сильных кислот, в этом случае гидроксильная группа протонируется и отщепляется в виде молекулы воды.

Замещение гидроксильной группы на галоген возможно под действием галогенводородных кислот (HCl, HBr) и галогенидов фосфора и серы.

Наиболее важные химические превращения спиртов связаны с заменой гидроксильной группы на галоген под действием галогенводородных кислот:



Реакция протекает по механизму нуклеофильного замещения. В случае первичных спиртов реализуется S_N2 механизм:

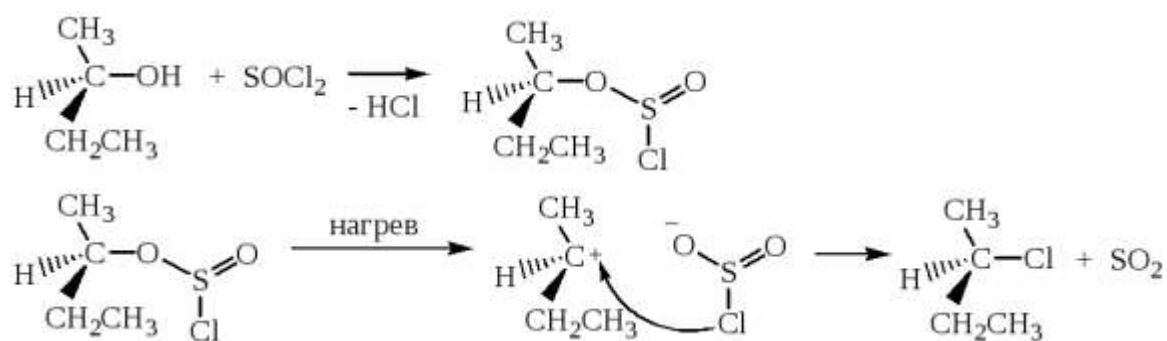


Третичные спирты реагируют по S_N1 механизму.

При действии PCl₃ и PCl₅ на спирты также образуются соответствующие галогенпроизводные:



Взаимодействие спиртов с тионилхлоридом SOCl_2 происходит по механизму, отличающемуся от рассмотренных ранее:



Атака вступающего нуклеофила происходит с той же стороны, откуда отщепляется уходящая группа, поэтому в молекуле сохраняется взаимное расположение атомов, в отличие от реакций $\text{S}_{\text{N}}1$ и $\text{S}_{\text{N}}2$. Механизм этой реакции нельзя отнести ни к $\text{S}_{\text{N}}1$, ни к $\text{S}_{\text{N}}2$. Его обозначают символом $\text{S}_{\text{N}}i$ (замещение нуклеофильное внутримолекулярное). Реакция спиртов с SOCl_2 в присутствии пиридина протекает иначе, по механизму $\text{S}_{\text{N}}2$.

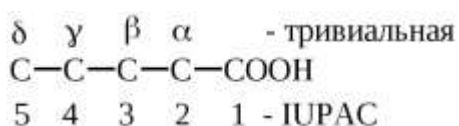
Лекция № 6. ОДНООСНОВНЫЕ НАСЫЩЕННЫЕ КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

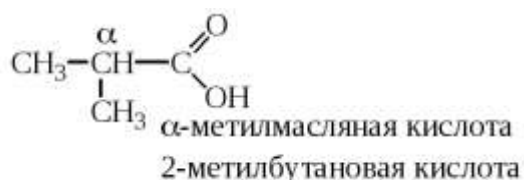
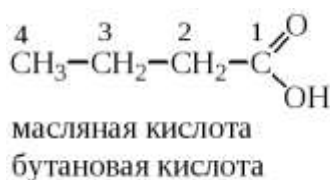
Гомологический ряд насыщенных карбоновых кислот. Общая формула. Изомерия. Номенклатура. Способы получения: из алканов, алкенов, алкинов, спиртов, альдегидов и кетонов, галогеналканов (через нитрилы и по реакции Гриньяра) и сложных эфиров (гидролиз жиров). Физические свойства. Строение Органические карбоновые кислоты характеризуются наличием функциональной карбоксильной группы $-\text{COOH}$. По числу этих групп в молекуле различают одно-, двух- и многоосновные кислоты. Органические кислоты могут быть предельными (насыщенными) – карбоксил связан с алкилом, непредельными (ненасыщенными) – карбоксил связан с радикалом непредельного углеводорода и ароматическими – карбоксил связан с бензольным кольцом.

Одноосновные предельные карбоновые кислоты имеют общую формулу $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ или $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$. Изомерия связана с изомерией углеродного скелета.

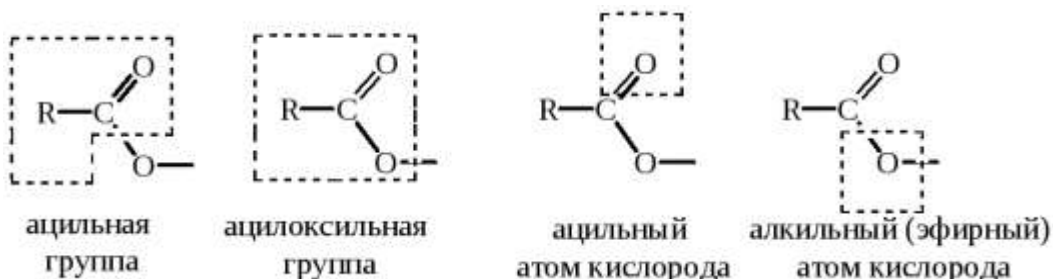
Кислоты C_1 - C_3 не имеют изомеров, по мере возрастания углеродной цепи число изомеров увеличивается.

По системе ИУРАС карбоновые кислоты называют, выбирая за основу наиболее длинную цепь, содержащую карбоксильную группу, и добавляя окончание *-овая кислота*; углеродному атому карбоксильной группы приписывается номер 1. Для многих карбоновых кислот сохранились их тривиальные названия (муравьиная, уксусная, масляная); положение заместителей можно обозначать буквами греческого алфавита или цифрами:





Остатки карбоновых кислот имеют следующие названия:



Кислотные остатки RCO- (*ацилы*) имеют следующие названия:

метаноил	<i>формил</i>	HCO-
эаноил	<i>ацетил</i>	CH ₃ CO-
пропаноил	<i>пропионил</i>	CH ₃ CH ₂ CO-
бутаноил	<i>бутирил</i>	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CO-
пентаноил	<i>валероил</i>	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CO-

Карбоксилат-анионы имеют следующие названия:

HCOO⁻ - формиат (метаноат)

CH₃COO⁻ - ацетат (эаноат)

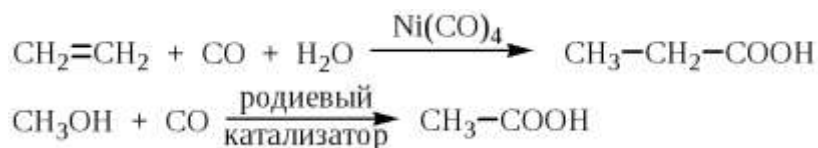
CH₃CH₂COO⁻ - пропионат (пропаноат)

Промышленные способы получения карбоновых кислот

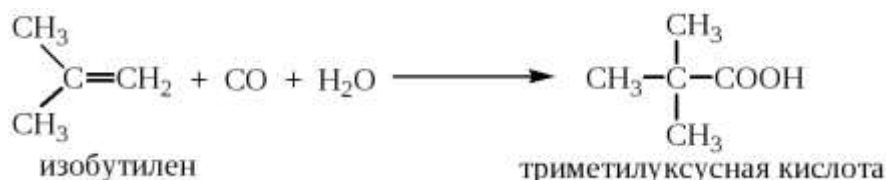
1. Окисление углеводородов. Существует два способа: окисление низших алканов C₄-C₈ преимущественно в уксусную кислоту и окисление твердого парафина в так называемые синтетические жирные кислоты (СЖК) с прямой цепью углеродных атомов C₁₀-C₂₀, являющихся сырьем для синтеза ПАВ (поверхностно-активных веществ).

Процесс протекает в жидкой фазе при нагревании или в присутствии катализаторов. При окислении алканов происходит деструкция по связям между вторичными углеродными атомами, поэтому из н-бутана образуется главным образом уксусная кислота, а в качестве побочных продуктов – метилэтилкетон и этилацетат.

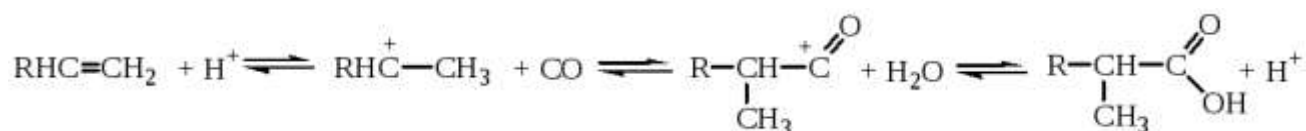
2. Синтезы на основе оксида углерода (II). Карбоновые кислоты получают на основе оксида углерода по реакции карбонилирования:



Присоединение по двойной связи при кислотном катализе всегда протекает по правилу Марковникова, вследствие этого только из этилена получается неразветвленная кислота, а из его гомологов - α -метилзамещенные кислоты. Особый интерес данный метод представляет для синтеза кислот с третичным радикалом (неокислот) из изоолефинов (*реакция Коха*):



Механизм реакции состоит в предварительном протонировании алкена кислотой с образованием иона карбеня, его взаимодействия с CO с получением *ацилий – катиона* и реакции последнего с водой с образованием карбоновой кислоты:



Неокислоты и их соли обладают очень высокой растворимостью и вязкостью, а их сложные эфиры - стабильностью к гидролизу, что обеспечивает им широкое применение в ряде отраслей.

Карбонилирование спиртов катализируется комплексами металлов (Ni, Co, Fe, Pd). Процесс реализован в промышленности для синтеза уксусной кислоты из метанола и характеризуется высокими экономическими показателями.

Кислоты также получают окислением альдегидов (продукт оксосинтеза).

карбоксильной группы, p, π - сопряжение.

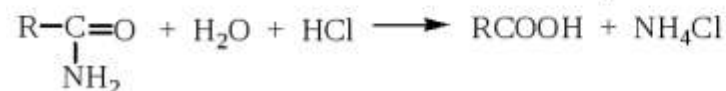
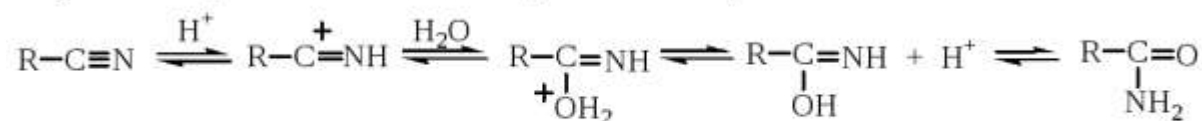
Лабораторные способы получения карбоновых кислот

1. **Окисление первичных спиртов**
2. **Окисление альдегидов и кетонов.** Альдегиды окисляются значительно легче, чем кетоны. Кроме того, окисление альдегидов приводит к образованию кислот с тем же числом углеродных атомов, в то время как окисление кетонов протекает с разрывом углерод – углеродных связей (образуются две кислоты или кислота и кетон):

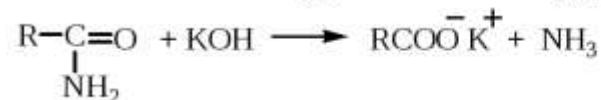
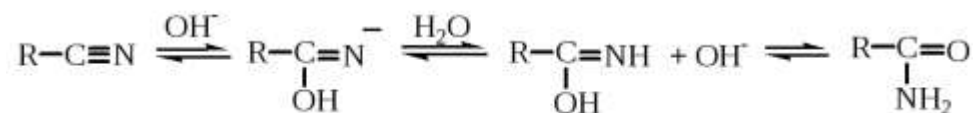


Окислителями служат перманганат калия или бихромат. Окисление кетонов требует более жестких условий, чем альдегидов.

3. **Гидролиз нитрилов.** Нитрилы получают взаимодействием галогеналканов с цианистым калием, а затем их подвергают гидролизу водными растворами кислот или щелочей. В кислой среде азот выделяется в виде соли аммония:



в щелочной - в виде гидроксида аммония, который разлагается с выделением аммиака, кислота же получается в виде соли:



4. **Синтез Гриньяра.** При взаимодействии магнийорганических соединений с диоксидом углерода образуются соли карбоновых кислот:



Под действием сильной кислоты (обычно HCl) соль превращается в кислоту:



5. Гидролиз жиров

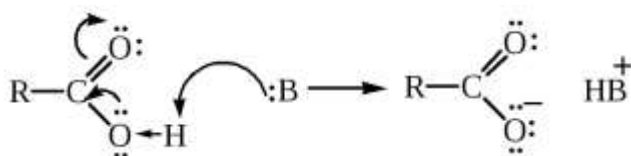
Жиры - сложные эфиры карбоновых кислот и глицерина (триглицериды). Карбоновые кислоты, входящие в состав жиров имеют углеродную цепь от 3 до 18 углеродных атомов.

Кипячение жиров или масел с водными растворами щелочей (NaOH, KOH) приводит к получению солей карбоновых кислот и глицерина.

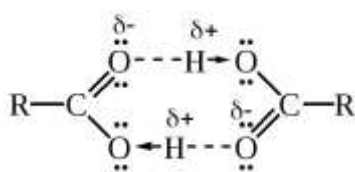
10. Эта операция называется омылением, так как соли карбоновых кислот используют для изготовления мыла. Физические свойства

Низшие кислоты с числом атомов углерода до 3 – легколетучие бесцветные жидкости с характерным острым запахом, смешиваются с водой в любых соотношениях. Большинство кислот $C_4 - C_9$ – маслянистые жидкости с неприятным запахом. Растворимость в воде сильно уменьшается с ростом молекулярной массы. Кислоты от C_{10} и выше – твердые вещества, нерастворимые в воде. Плотности муравьиной и уксусной кислот больше единицы, остальных – меньше единицы. Температура кипения возрастает с увеличением молекулярной массы, при одном и том же числе углеродных атомов кислоты нормального строения кипят выше, чем кислоты с разветвленным углеродным скелетом. Сравнение температур кипения кислот и спиртов с одинаковым числом углеродных атомов показало, что кислоты кипят при значительно более высоких температурах, чем спирты. Это свидетельствует о более высокой ассоциации молекул кислот по сравнению со спиртами за счет образования водородных связей.

Карбоновые кислоты, как и спирты, способны образовывать водородные связи. Если акцептором является достаточно сильное основание, образование водородной связи предшествует полному переносу протона к основанию. По Бренстеду соединение – донор водорода считают «кислотой». Будет ли данное соединение «донором водорода» («кислотой»), зависит от природы «акцептора водорода» («основания»). Чем сильнее основание, тем больше вероятность того, что данное соединение будет вести себя по отношению к нему как кислота:



Межмолекулярные водородные связи, возникающие между молекулами карбоновых кислот, настолько прочны, что даже в газообразном состоянии значительная часть молекул существует в виде димеров:

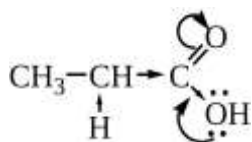


С ростом углеводородной цепи способность кислот к образованию водородных связей уменьшается.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Строение карбоксильной группы. Кислотные свойства, константа кислотности, влияние на нее структурных и электронных факторов. Реакции со щелочами и карбонатами, металлами. Карбоксилат-анионы. Реакции замещения гидроксильной группы: взаимодействие с хлоридами фосфора и тионилхлоридом. Механизм реакции этерификации. Кислотный катализ.

Группы $C=O$ и $O-H$, образующие карбоксильную группу, взаимно влияют друг на друга и проявляют иные свойства, чем в карбонильных соединениях и спиртах.

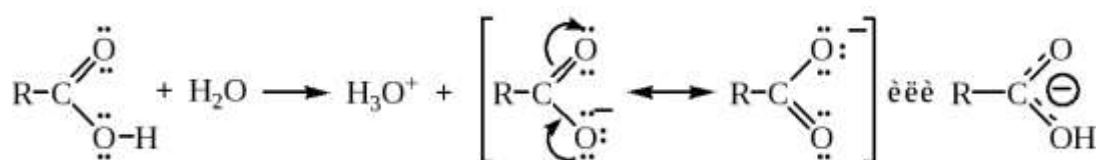


Карбоновые кислоты имеют три реакционных центра, в соответствии с этим все реакции карбоновых кислот можно разделить на три типа:

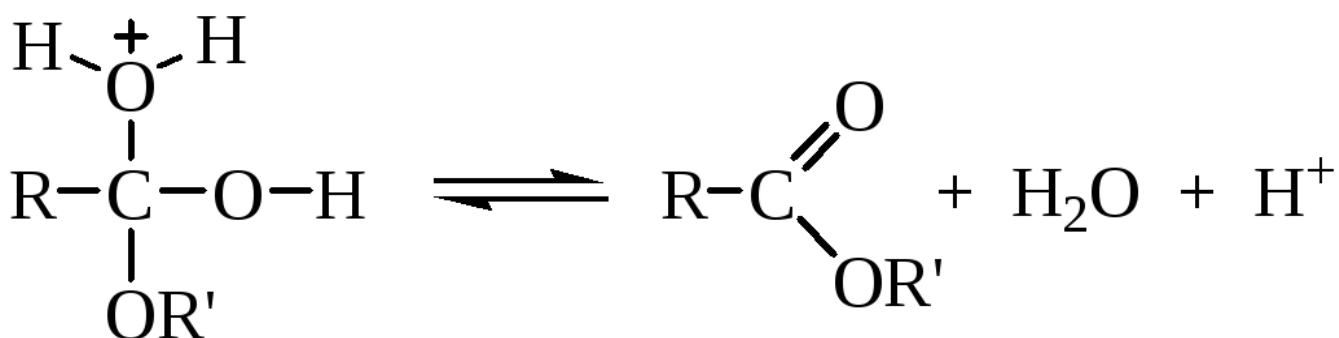
- протекающие с разрывом связи O-H
- протекающие с разрывом связи C-O
- протекающие с разрывом связи C-H

1. Диссоциация карбоновых кислот

Карбоновые кислоты обладают более выраженными кислотными свойствами, чем спирты, из-за стабилизации карбоксилат-аниона, -электронов. Другими словами, карбоксилат-ион стабилизирован вследствие резонанса: вызванной делокализацией



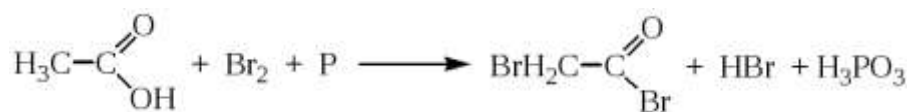
Степень делокализации изменяется в ряду $\text{RCOO}^- \gg \text{RCOOH} \gg \text{ROH}, \text{RO}^-$



Реакции по α -углеродному атому.

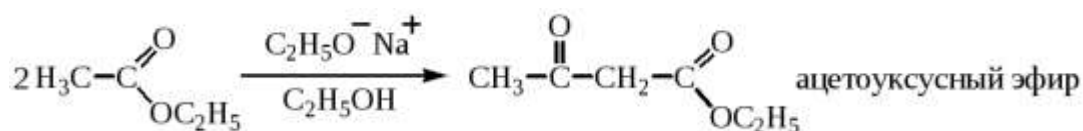
Атомы водорода в α -положении относительно карбоксильной группы обладают повышенной подвижностью и склонны вступать в различные реакции замещения, характерные и для альдегидов и кетонов.

a) Реакция Гелля – Фольгарда – Зелинского заключается в замещении α -водородного атома на галоген (хлор или бром) в присутствии фосфора:

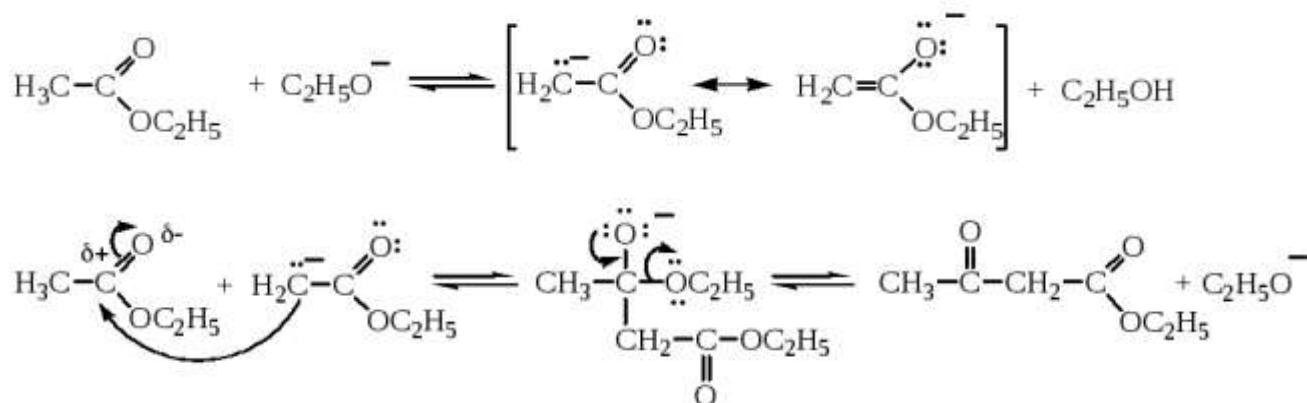


В качестве продукта получают галогенангидрид α -галогензамещенной карбоновой кислоты.

б) **Сложноэфирная конденсация Кляйзена** характерна для сложных эфиров и также основана на повышенной кислотности α -водородных атомов (С-Н кислотность). Реакция катализируется основаниями, например амидом натрия NaNH_2 или этилатом натрия $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-\text{Na}^+$:



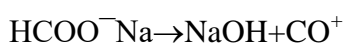
Механизм реакции:



Все стадии конденсации Кляйзена обратимы.

Отдельные представители

Муравьиная кислота. Получают из ее натриевой соли (формиата), которая образуется при пропускании оксида углерода через 15-30% раствор щелочи:



Суспензию формиата натрия затем разлагают муравьиной кислотой.

Муравьиная кислота применяется для приготовления катализаторов, в медицине и в ряде синтезов. Из ее производных наибольшее значение имеет *N,N*-диметилформамид $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$. Он является селективным растворителем при выделении ацетилена из газовых смесей и при абсорбции HCl , SO_2 , CO_2 и некоторых других газов.

Муравьиная кислота обладает многими химическими свойствами карбоновых кислот, но ей присущи и некоторые специфические особенности:

1) является хорошим восстановителем (легко окисляется):

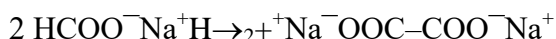


Восстановительные свойства муравьиной кислоты объясняются тем, что она в одно и то же время является кислотой и оксиальдегидом, что видно из ее формулы.

2) при нагревании с концентрированной H_2SO_4 распадается с образованием воды и CO :



3) Соли щелочных металлов при сплавлении распадаются с образованием солей щавелевой кислоты (*оксалаты*):



Уксусная кислота. Широко применяется для получения сложных эфиров, уксусного ангидрида, винацетата, а также в производстве красителей, лекарственных и душистых веществ. Большое практическое значение имеют и соли уксусной кислоты - натрия, алюминия, хрома, железа, меди, свинца и др. В промышленности уксусная кислота получается рядом способов:

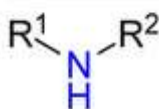
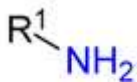
1. окисление алканов;
2. окисление этанола;
3. гидратация ацетилена и окисление получаемого ацетальдегида;

4. уксуснокислое брожение сахаросодержащих растворов.

Высшие жирные кислоты. Встречаются в природе в свободном состоянии и в составе жиров. Низшие члены ряда ($\text{C}_4 - \text{C}_{10}$) входят в состав липидов молока. Кислоты с длиной цепи $\text{C}_8 - \text{C}_{14}$ содержатся в маслах некоторых семян. Наиболее распространены в природе *пальмитиновая* $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$ и *стеариновая* $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ кислоты.

Лекция №7. Амины и аминокислоты.

Амины — органические производные аммиака, содержащие аминогруппу



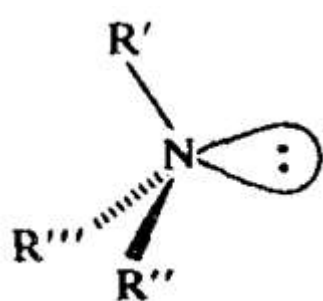
NH_2 и органический радикал. В общем случае формула амина представляет собой формулу аммиака, в которой атомы водорода заменены на углеводородный радикал.

Классификация

- По тому, сколько в аммиаке атомов водорода заменено радикалом, различают первичные амины (один атом), вторичные, третичные. Радикалы могут быть одинаковыми или разнотипными.
- Амин может содержать не одну аминогруппу, а несколько. По этой характеристике их делят на моно-, ди-, три-, ... полиамины.
- По типу радикалов, связанных с атомом азота, различают алифатические (не содержащие циклических цепей), ароматические (содержащие цикл, самый известный — анилин с бензольным кольцом), смешанные (жиро-ароматические, содержащие циклический и нециклический радикалы).

Строение аминов.

Атом азота находится в sp^3 -гибридизации. На 4-ой негибридной орбитали находится неподеленная пара электронов, которая обуславливает основные свойства аминов:



Электронодонорные заместители повышают электронную плотность на атоме азота и усиливают основные свойства аминов, по этой причине вторичные амины являются более сильными основаниями, чем первичные, т.к. 2 радикала у атома азота создают большую электронную плотность, чем 1.

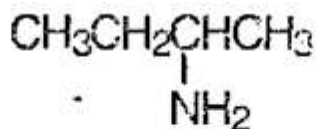
В третичных атомах играет важную роль пространственный фактор: т.к. 3 радикала заслоняют неподеленную пару азота, к которой сложно «подступить» другим реагентам, основность таких аминов меньше, чем первичных или вторичных.

Изомерия аминов.

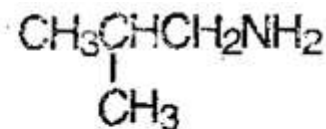
Для аминов свойственна изомерия углеродного скелета, изомерия положения аминогруппы:



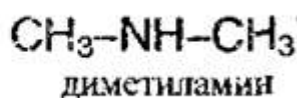
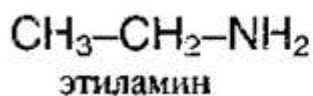
бутиламин
(бутанамин-1)



втор-бутиламин
(бутанамин-2)



изобутиламин
(2-метилпропанамин-1)



Свойства

В зависимости от длины цепочки атомов в органическом радикале, амины могут быть газообразными (три-, ди-, метиламин, этиламин), жидкими или твердыми веществами. Чем длиннее цепь, тем тверже вещество. Простейшие амины водорастворимы, но по мере перехода к более сложным соединениям водорастворимость уменьшается.

Газообразные и жидкие амины — вещества с выраженным запахом аммиака. Твердые практически лишены запаха.

Химические свойства аминов.

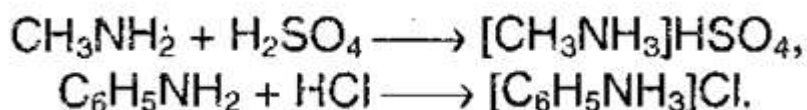
Все **амины** – сильные основания, причем алифатические более сильные, чем аммиак.

Формула	Название	K_b
NH_3	Аммиак	$1,8 \cdot 10^{-5}$
CH_3NH_2	Метиламин	$4,4 \cdot 10^{-4}$
$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	Диметиламин	$5,4 \cdot 10^{-4}$
$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	Триметиламин	$6,5 \cdot 10^{-5}$

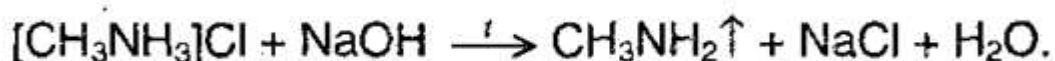
Водные растворы имеют щелочной характер:



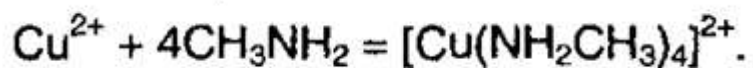
Амины реагируют с кислотами, образуя соли:



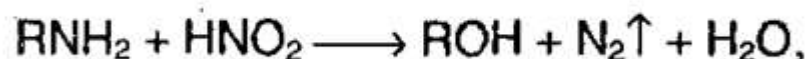
Соли – твердые вещества, хорошо растворимы в воде и плохо растворимы в неполярных жидкостях. При реакции с щелочами выделяются свободные амины:



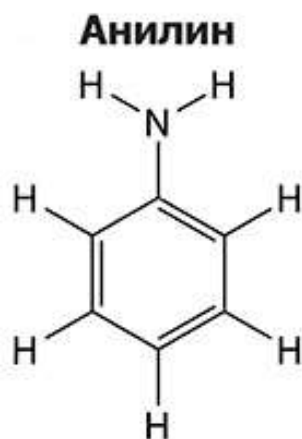
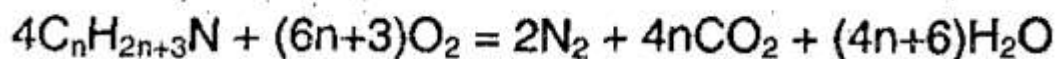
2. Образование комплексных соединений с переходными металлами:



3. Реакция с азотистой кислотой, которая образуется по следующей схеме:



4. Сгорание аминов. В результате образуется углекислый газ, азот и вода:



Амины проявляют в химических реакциях сильные основные свойства, в результате взаимодействия с неорганическими кислотами получают алкиламмониевые соли. Реакция с азотистой кислотой является качественной для этого класса соединений. В случае первичного амина получается спирт и газообразный азот, со вторичным — нерастворимый желтый осадок с выраженным запахом нитрозодиметиламина; с третичным реакция не идет.

Реагируют с кислородом (горят на воздухе), галогенами, карбоновыми кислотами и их производными, альдегидами, кетонами.

Практически все амины, за редким исключением, ядовиты. Так, самый знаменитый представитель класса, анилин, легко проникает через кожный покров, окисляет гемоглобин, угнетает ЦНС, нарушает обмен веществ, что может привести даже к смерти. Токсичны для человека и пары.

Признаки отравления:

- одышка,
- синюшность носа, губ, кончиков пальцев,
- частое дыхание и усиленное сердцебиение, потеря сознания.

Первая помощь:

- смыть хим.реактив ватой со спиртом,
- обеспечить доступ к чистому воздуху,
- вызвать «Скорую помощь».

Применение

- В качестве отвердителя эпоксидных смол.
- Как катализатор в химпроме и металлургии.
- Сырье для получения полиамидных искусственных волокон, например, нейлона.
- Для изготовления полиуретанов, пенополиуретанов, полиуретановых клеев.
- Исходный продукт для получения анилина — основы для анилиновых красителей.
- Для производства лекарственных средств.
- Для изготовления фенолформальдегидных смол.
- Для синтеза репеллентов, фунгицидов, инсектицидов, пестицидов, минеральных удобрений, ускорителей вулканизации резины, антикоррозионных реактивов, буферных растворов.
- Как добавка к моторным маслам и топливам, сухое горючее.
- Для получения светочувствительных материалов.
- Уротропин используется как пищевая добавка, а также ингредиент косметических средств.

В нашем интернет-магазине можно купить реактивы, относящиеся к классу аминов.

Метиламин

Первичный алифатический амин. Востребован как сырье для производства лекарств, красителей, пестицидов.

Диэтиламин

Вторичный амин. Применяется в качестве исходного продукта при получении пестицидов, лекарств (например, новокаина), красителей, репеллентов, добавок к топливу и моторным маслам. Из него изготавливают реактивы для защиты от коррозии, для обогащения руд, отверждения эпоксидных смол, ускорения процессов вулканизации.

Триэтиламин

Третичный амин. Используется в химпроме в качестве катализатора при производстве



резин, эпоксидных смол, пенополиуретанов. В металлургии — катализатор отверждения в безобжиговых процессах. Сырье в органическом синтезе лекарств, минеральных удобрений, средств для борьбы с сорняками, красок.

1-бутиламин

Третбутиламин, соединение, в котором с азотом связана трет-бутильная органическая группа. Вещество применяется при синтезе усилителей вулканизации резины, лекарств, красителей, дубильных веществ, препаратов против сорняков и насекомых.

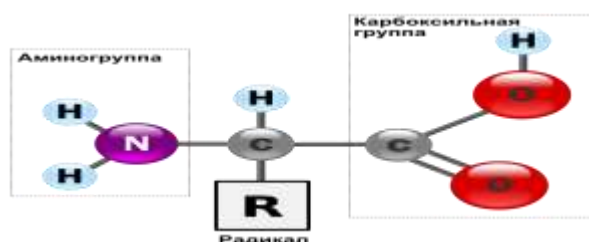
Уротропин (гексамин)

Полициклический амин. Востребованное в экономике вещество. Используется как пищевая добавка, лекарство и компонент лекарств, ингредиент косметических средств, буферных растворов для аналитической химии; как сухое горючее, отвердитель полимерных смол, в синтезе фенолформальдегидных смол, фунгицидов, взрывчатых веществ, средств для защиты от коррозии.

АМИНОКИСЛОТЫ

Аминокислоты – азотосодержащие органические соединения, в молекулах которых содержатся аминогруппа $-NH_2$ и карбоксильная группа $-COOH$

Простейшим представителем является аминокислота $H_2N - CH_2 - COOH$



Классификация аминокислот

Существует 3 основные классификации аминокислот:

Физико-химическая – основана на различиях в физико-химических свойствах аминокислот

Гидрофобные аминокислоты (неполярные). Компоненты радикалов содержат обычно углеводородные группы, где равномерно распределена электронная плотность и нет никаких зарядов и полюсов. В их составе могут присутствовать и электроотрицательные элементы, но все они находятся в углеводородном окружении.

- **Гидрофильные незаряженные (полярные) аминокислоты.** Радикалы таких аминокислот содержат в своем составе полярные группировки: -ОН, -SH, -CONH₂
- **Отрицательно заряженные аминокислоты.** Сюда относятся аспарагиновая и глутаминовая кислоты. Имеют дополнительную COOH-группу в радикале - в нейтральной среде приобретают отрицательный заряд.
- **Положительно заряженные аминокислоты:** аргинин, лизин и гистидин. Имеют дополнительную NH₂-группу (или имидазольное кольцо, как гистидин) в радикале - в нейтральной среде приобретают положительный заряд.

Биологическая классификация – по возможности синтеза в организме человека

- *Незаменимые* аминокислоты, их еще называют "эссенциальные". Они не могут синтезироваться в организме человека и должны обязательно поступать с пищей. Их 8 и еще 2 аминокислоты относятся к частично незаменимым.

Незаменимые: метионин, треонин, лизин, лейцин, изолейцин, валин, триптофан, фенилаланин.

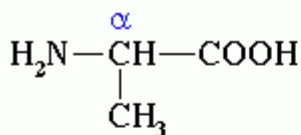
Частично незаменимые: аргинин, гистидин.

- *Заменимые* (могут синтезироваться в организме человека). Их 10: глутаминовая кислота, глутамин, пролин, аланин, аспарагиновая кислота, аспарагин, тирозин, цистеин, серин и глицин.

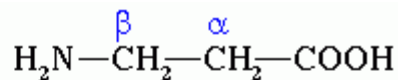
Химическая классификация - в соответствии с химической структурой радикала аминокислоты (алифатические, ароматические).

Аминокислоты классифицируют по структурным признакам.

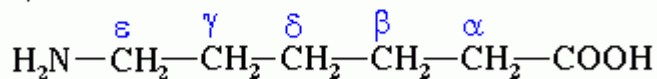
1. В зависимости от взаимного расположения amino- и карбоксильной групп аминокислоты подразделяют на α -, β -, γ -, δ -, ϵ - и т. д.



2-аминопропановая кислота
(α -аминопропионовая,
аланин)



3-аминопропановая кислота
(β -аминопропионовая)

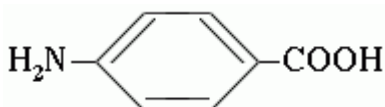


6-аминогексановая кислота
(ε -аминокапроновая)

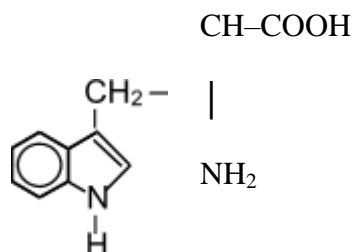
2. В зависимости от количества функциональных групп различают кислые, нейтральные и основные.

3. По характеру углеводородного радикала различают алифатические (жирные), ароматические, серосодержащие и гетероциклические аминокислоты. Приведенные выше аминокислоты относятся к жирному ряду.

Примером ароматической аминокислоты может служить пара-аминобензойная кислота:



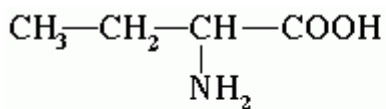
Примером гетероциклической аминокислоты может служить триптофан – незаменимая α -аминокислота:



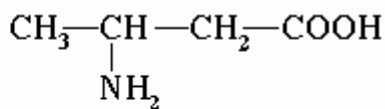
НОМЕНКЛАТУРА

По систематической номенклатуре названия аминокислот образуются из названий соответствующих кислот прибавлением приставки **амино-** и указанием места расположения аминогруппы по отношению к карбоксильной группе. Нумерация углеродной цепи с атома углерода карбоксильной группы.

Например:



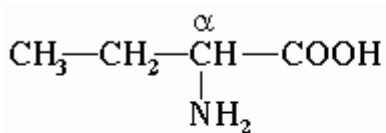
2-аминобутановая
кислота



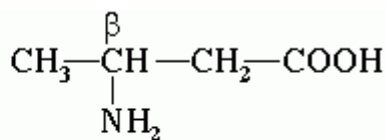
3-аминобутановая
кислота

Часто используется также другой способ построения названий аминокислот, согласно которому к тривиальному названию карбоновой кислоты добавляется приставка **амино-** с указанием положения аминогруппы буквой греческого алфавита.

Пример:

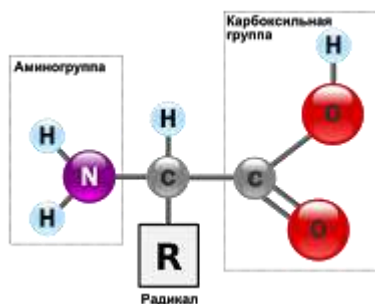


α -аминомасляная
кислота



β -аминомасляная
кислота

Для α -аминокислот **R-CH(NH₂)COOH**



которые играют исключительно важную роль в процессах жизнедеятельности животных и растений, применяются тривиальные названия.

Таблица. Некоторые важнейшие α -аминокислоты

Аминокислота

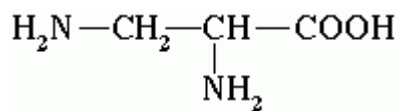
Сокращённое

Строение радикала (R)

	обозначение	
Глицин	Gly (Гли)	H -
Аланин	Ala (Ала)	CH ₃ -
Валин	Val (Вал)	(CH ₃) ₂ CH -
Лейцин	Leu (Лей)	(CH ₃) ₂ CH - CH ₂ -
Серин	Ser (Сер)	OH- CH ₂ -
Тирозин	Tyr (Тир)	HO - C ₆ H ₄ - CH ₂ -
Аспарагиновая кислота	Asp (Асп)	HOOC - CH ₂ -
Глутаминовая кислота	Glu (Глу)	HOOC - CH ₂ - CH ₂ -
Цистеин	Cys (Цис)	HS - CH ₂ -
Аспарагин	Asn (Асн)	O = C - CH ₂ - NH ₂
Лизин	Lys (Лиз)	NH ₂ - CH ₂ - CH ₂ - CH ₂ -
Фенилаланин	Phen (Фен)	C ₆ H ₅ - CH ₂ -

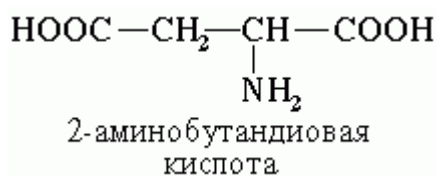
Если в молекуле аминокислоты содержится две аминогруппы, то в ее названии используется приставка **диамино-**, три группы NH₂ – **триамино-** и т.д.

Пример:



2,3-диаминопропановая
кислота

Наличие двух или трех карбоксильных групп отражается в названии суффиксом – **диовая** или **-триовая кислота**:



ПРИМЕНЕНИЕ

- 1) аминокислоты широко распространены в природе;
- 2) молекулы аминокислот – это те кирпичики, из которых построены все растительные и животные белки; аминокислоты, необходимые для построения белков организма, человек и животные получают в составе белков пищи;
- 3) аминокислоты прописываются при сильном истощении, после тяжелых операций;
- 4) их используют для питания больных;
- 5) аминокислоты необходимы в качестве лечебного средства при некоторых болезнях (например, глутаминовая кислота используется при нервных заболеваниях, гистидин – при язве желудка);
- 6) некоторые аминокислоты применяются в сельском хозяйстве для подкормки животных, что положительно влияет на их рост;
- 7) имеют техническое значение: аминокaproновая и аминокэнантовая кислоты образуют синтетические волокна – капрон и энант.

Суточная потребность в аминокислотах

В зависимости от типа аминокислоты определяется ее суточная потребность для организма. Общая потребность организма в аминокислотах, зафиксированная в диетологических таблицах - от 0,5 до 2 грамм в день.

Потребность в аминокислотах возрастает:

- В период активного роста организма
- Во время активных профессиональных занятий спортом
- В период интенсивных физических и умственных нагрузок
- Во время болезни и в период выздоровления

Потребность в аминокислотах снижается: При врожденных нарушениях, связанных с усвояемостью аминокислот. В этом случае, некоторые белковые вещества могут стать причиной аллергических реакций организма, включая появление проблем в работе желудочно-кишечного тракта, зуд и тошноту.

Усвояемость аминокислот

Скорость и полнота усвоения аминокислот зависит от типа продуктов, их содержащих. Хорошо усваиваются организмом аминокислоты, содержащиеся в белке яиц, обезжиренном твороге, нежирном мясе и рыбе.

Быстро усваиваются также аминокислоты при правильном сочетании продуктов: молоко сочетается с гречневой кашей и белым хлебом, всевозможные мучные изделия с мясом и творогом.

Полезные свойства аминокислот, их влияние на организм

Каждая аминокислота оказывает на организм свое воздействие. Так метионин особенно важен для улучшения жирового обмена в организме, используется как профилактика атеросклероза, при циррозе и жировой дистрофии печени.

При определенных нервно-психических заболеваниях используется глутамин, аминокислоты. Глутаминовая кислота также применяется в кулинарии как вкусовая добавка. Цистеин показан при глазных заболеваниях.

Три главные аминокислоты – триптофан, лизин и метионин, особенно необходимы нашему организму. Триптофан используется для ускорения роста и развития организма, также он поддерживает азотистое равновесие в организме.

Лизин обеспечивает нормальный рост организма, участвует в процессах кроветворения.

Основные источники лизина и метионина – творог, говядина, некоторые виды рыбы (треска, судак, сельдь). Триптофан встречается в оптимальных количествах в субпродуктах, телятине и дичи.

Лекция №8. Природные, искусственные и синтетические полимеры

Природные полимеры

Особую, очень важную, группу химических природных веществ составляют **высокомолекулярные соединения (полимеры)**. Их можно разделить на две большие группы:

1. Природные органические полимеры - биополимеры
2. Природные неорганические полимеры

В начале рассмотрим вещества, относящиеся к биополимерам.

Масса молекул биополимеров достигает нескольких десятков тысяч и роль этих соединений огромна. Полимерные вещества являются основой Жизни на Земле.

Органические природные полимеры – **биополимеры** – обеспечивают процессы жизнедеятельности всех животных и растительных организмов. Интересно, что из множества возможных вариантов Природа "выбрала" всего 4 типа полимеров:

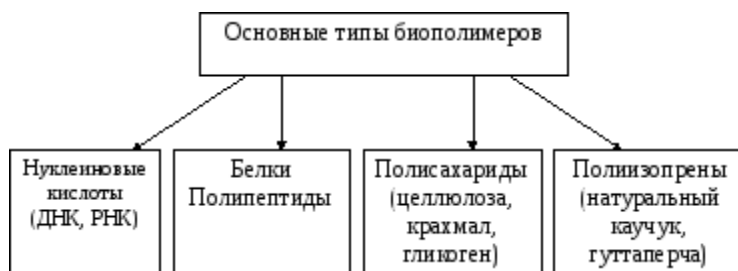


Рисунок 1

Полисахариды

Полисахариды – это природные высокомолекулярные углеводы, макромолекулы которых состоят из остатков моносахаридов.

Полисахариды составляют основную массу органической материи в биосфере Земли. В живой природе они выполняют важные биологические функции, выступая в качестве:

- структурных компонентов клеток и тканей,
- энергетического резерва,
- защитных веществ.

Полисахариды образуются из низкомолекулярных соединений общей формулы $C_nH_{2n}O_n$ называемых сахарами или углеводами. Для сахаров характерно наличие альдегидной или кетонной групп, в соответствии с этим первые называются альдозами, вторые – кетозами. Среди сахаров с $n = 6$, называемых гексозами, имеется 16 изомерных альдогексоз и 16 кетогексоз. Однако только четыре из них (α -галактоза, d -манноза, d -глюкоза, d -фруктоза) встречаются в живой клетке. Биологическая роль сахаров определяется тем, что они являются источником энергии, необходимой организму, которая выделяется при их окислении, и исходным материалом для синтеза макромолекул.

В последнем случае большое значение имеет способность сахаров образовывать циклические структуры, что иллюстрируется ниже на примере глюкозы и фруктозы:

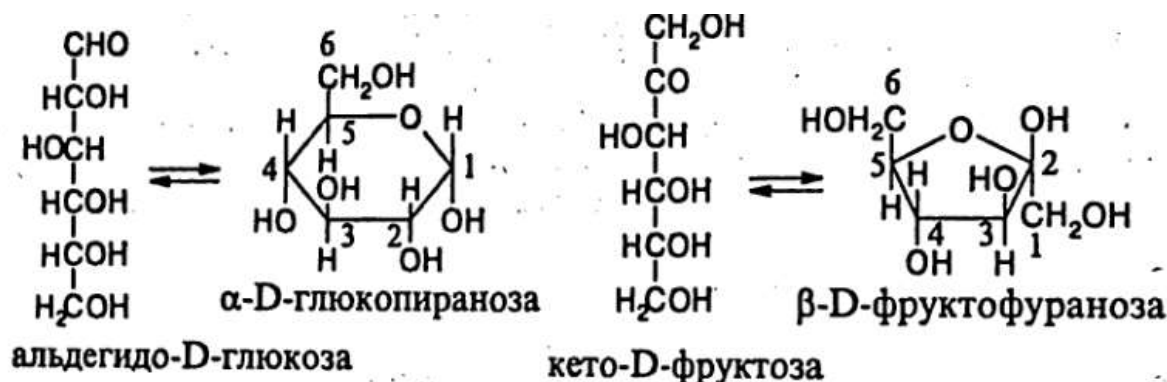


Рис. 2

В водном растворе глюкоза содержит 99,976 % циклического изомера. У кетогексоз циклические изомеры пятичленные. Циклические молекулы моносахаридов могут

связываться между собой с образованием так называемых гликозидных связей путем конденсации гидроксильных групп.

Наиболее распространены полисахариды, повторяющиеся звенья которых являются остатками α -D-глюкопиранозы или ее производных.

Основные представители полисахаридов - **крахмал** и **целлюлоза** - построены из остатков одного моносахарида - **глюкозы**. Крахмал и целлюлоза имеют одинаковую молекулярную формулу:



но совершенно различные свойства. Это объясняется особенностями их пространственного строения.

Крахмал состоит из остатков α -глюкозы, а целлюлоза - из β -глюкозы, которые являются пространственными изомерами и отличаются лишь положением одной гидроксильной группы (выделена цветом):

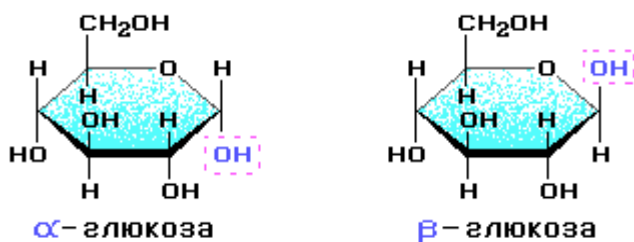


Рисунок 3

С учетом пространственного строения шестичленного цикла формулы этих изомеров имеют вид:

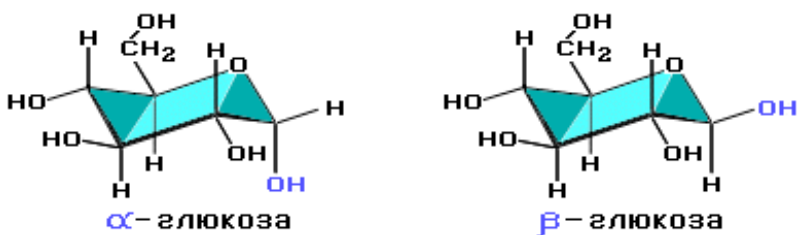


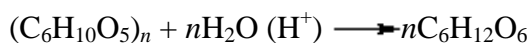
Рисунок 4

К важнейшим полисахаридам относится также **гликоген** ($C_6H_{10}O_5$)_n, образующийся в организмах человека и животных в результате биохимических превращений из растительных углеводов. Как и крахмал, гликоген состоит из остатков α -глюкозы и выполняет подобные функции (поэтому часто называется животным крахмалом).

Из **химических** свойств полисахаридов наибольшее значение имеют реакции *гидролиза* и *образование производных* за счёт реакций макромолекул по OH-группам.

- Гидролиз полисахаридов происходит в разбавленных растворах минеральных кислот (или под действием ферментов). При этом в макромолекулах разрываются связи, соединяющие моносахаридные звенья - *гликозидные связи* (аналогично гидролизу дисахаридов). Полный гидролиз полисахаридов

приводит к образованию моносахаридов (целлюлоза, крахмал и гликоген гидролизуются до глюкозы):



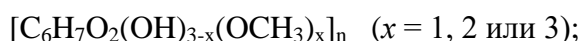
При неполном гидролизе образуются олигосахариды, в том числе и дисахариды. Способность полисахаридов к гидролизу увеличивается в ряду:

целлюлоза < крахмал < гликоген

Из целлюлозы (отходов деревообрабатывающей промышленности) в результате кислотного гидролиза и последующего сбраживания образующейся глюкозы получают этанол (называемый "гидролизным спиртом").

- Среди производных полисахаридов наибольшее практическое значение имеют простые и сложные эфиры целлюлозы. Их образование происходит в реакциях макромолекул целлюлозы по спиртовым ОН-группам (в каждом моносахаридном звене 3 группы ОН):

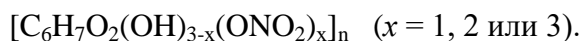
К важнейшим производным целлюлозы относятся: - *метилцеллюлоза* (простые метиловые эфиры целлюлозы) общей формулы



- *ацетилцеллюлоза* (триацетат целлюлозы) - сложный эфир целлюлозы и уксусной кислоты



- *нитроцеллюлоза* (нитраты целлюлозы) - сложные азотнокислые эфиры целлюлозы:



Эти полимерные материалы используются в производстве искусственных волокон, пластмасс, пленок, лакокрасочных материалов, бездымного пороха, взрывчатки, твердых ракетных топлив и др.

Крахмал

Крахмалом называется смесь двух полисахаридов, построенных из остатков циклической α -глюкозы.

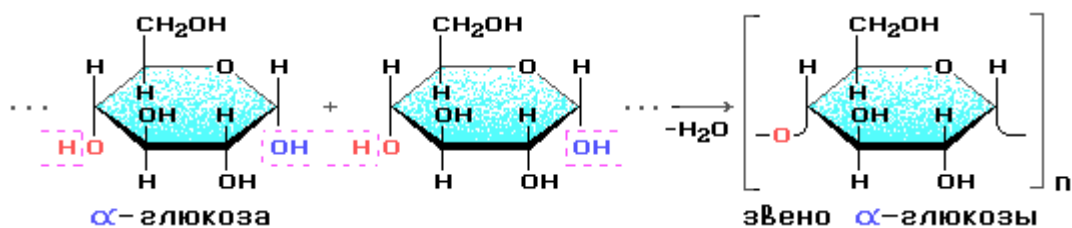


Рисунок 5

В его состав входят:

- амилоза (внутренняя часть крахмального зерна) – 10-20%
- амилопектин (оболочка крахмального зерна) – 80-90%

Цепь амилозы включает 200 - 1000 остатков α-глюкозы (средняя мол. масса 160000) и имеет неразветвленное строение
Целлюлоза

Целлюлоза (клетчатка) – растительный полисахарид, являющийся самым распространенным органическим веществом на Земле.

Этот биополимер обладает большой механической прочностью и выполняет роль опорного материала растений, образуя стенку растительных клеток. Используется в производстве бумаги, искусственных волокон, пленок, пластмасс, лакокрасочных материалов, бездымного пороха, взрывчатки, твердого ракетного топлива, для получения гидролизного спирта и др. В большом количестве целлюлоза содержится в тканях древесины (40-55%), в волокнах льна (60-85%) и хлопка (95-98%).

Цепи целлюлозы построены из остатков β-глюкозы и имеют линейное строение.

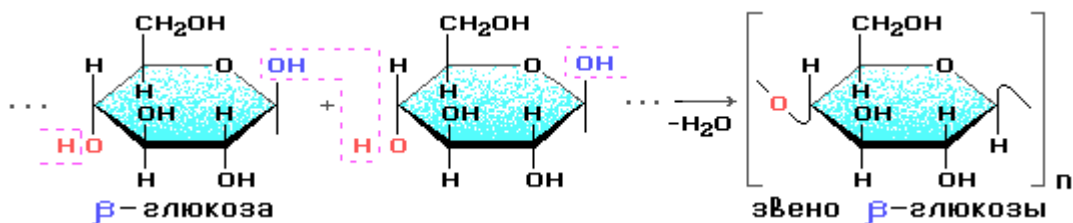


Рисунок 9

Молекулярная масса целлюлозы - от 400 000 до 2 млн.

Белки

Белки (полипептиды) – биополимеры, построенные из остатков α-аминокислот, соединенных **пептидными** (амидными) связями.

Формально образование белковой макромолекулы можно представить как реакцию поликонденсации α-аминокислот:

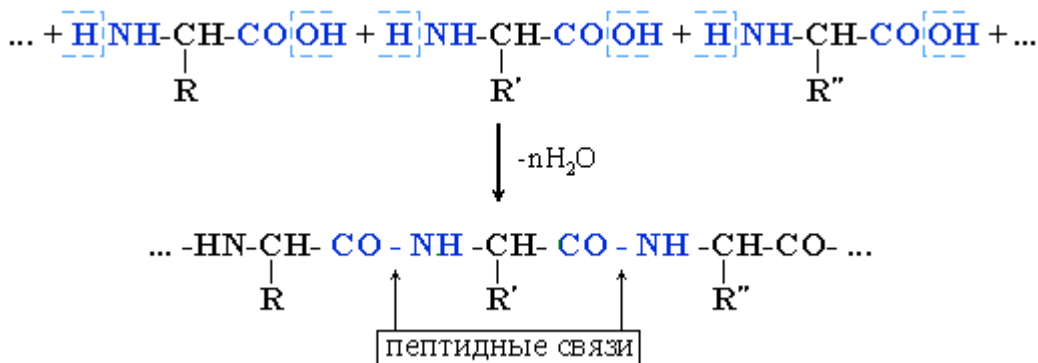
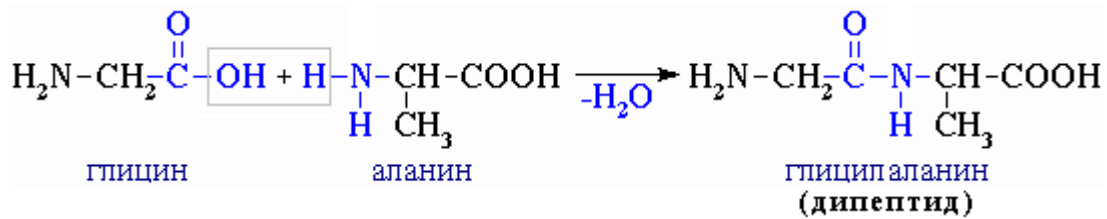


Рисунок 14

При взаимодействии двух молекул α-аминокислот происходит реакция между аминогруппой одной молекулы и карбоксильной группы - другой. Это приводит к образованию **дипептида**, например:

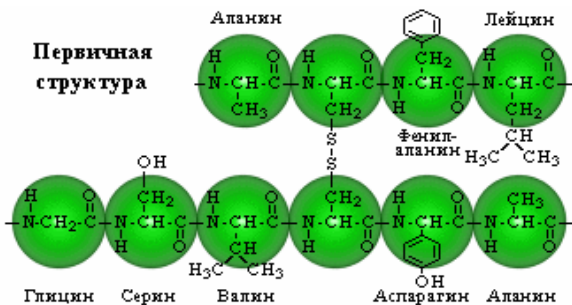
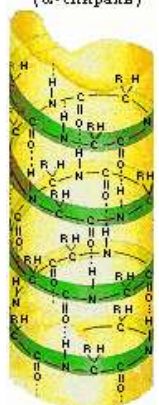




Следует отметить, что в искусственных условиях (вне организма) две различных аминокислоты могут образовать 4 изомерных дипептида (в данном случае - глицилаланин, аланилглицин, аланилаланин и глицилглицин).

Рисунок 15

Из трех молекул α-аминокислот (глицин+аланин+глицин) можно получить трипептид.

Выделяют 4 уровня структурной организации белков.

<p>Первичная структура - определенная последовательность α-аминокислотных остатков полипептидной цепи.</p>	<p>Первичная структура</p>  <p>Аланин, Лейцин, Фенил-аланин, Глицин, Серин, Валин, Аспарагин, Аланин</p>
<p>Вторичная структура (α-спираль)</p> 	<p>Вторичная структура - конформация полипептидной цепи, закрепленная множеством водородных связей между группами N-H и C=O. Одна из моделей вторичной структуры - α-спираль. Другая модель - β-форма ("складчатый лист"), в которой преобладают межцепные (межмолекулярные) Н-связи.</p>
<p>Третичная структура - форма закрученной спирали в пространстве, образованная главным образом за счет дисульфидных мостиков -S-S-, водородных связей, гидрофобных и ионных взаимодействий.</p>	<p>Третичная структура</p> 

<p>Четвертичная структура</p> 	<p>Четвертичная структура - агрегаты нескольких белковых макромолекул (белковые комплексы), образованные за счет взаимодействия разных полипептидных цепей</p>
--	---

Природный каучук



Сбор латекса гевеи (Шри-Ланка)

Высокомолекулярный углеводород (C_5H_8)_n, цис-полимер изопрена; содержится в млечном соке (латексе) гевеи, кок-сагыза (многолетнего травянистого растения рода Одуванчик) и других каучуконосных растений. Растворим в углеводородах и их производных (бензине, бензоле, хлороформе, сероуглероде и т. д.). В воде, спирте, ацетоне натуральный каучук практически не набухает и не растворяется. Уже при комнатной температуре натуральный каучук присоединяет кислород, происходит окислительная деструкция (старение каучука), при этом уменьшается его прочность и эластичность. При температуре выше 200 °С натуральный каучук разлагается с образованием низкомолекулярных углеводородов. При взаимодействии натурального каучука с серой, хлористой серой, органическими пероксидами (вулканизация) происходит соединение через атомы серы длинных макромолекулярных связей с образованием сетчатых структур. Это придает каучуку высокую эластичность в широком интервале температур. Натуральный каучук перерабатывают в резину. В сыром виде применяют не более 1 % добываемого натурального каучука (резиновый клей). Каучук открыт де ла Кондамином в Кито (Эквадор) в 1751 году. Более 60 % натурального каучука используют для изготовления автомобильных шин. В промышленных масштабах натуральный каучук производится в Индонезии, Малайзии, Вьетнаме, Таиланде, Бразилии и КНР.

Первый патент на процесс получения бутадиенового синтетического каучука с использованием натрия в качестве катализатора полимеризации был выдан в Англии в 1910 году. Первое маломасштабное производство синтетического каучука по технологии сходной с описанной в английском патенте имело место в Германии во время Первой мировой войны. Производство бутадиена в России началось в 1915 году по технологии, разработанной И.И. Остромысленским, позднее эмигрировавшим в США. В СССР работы по получению синтетического каучука были продолжены Б. В. Бызовым и С. В. Лебедевым, в 1928 году разработавшим советскую промышленную технологию получения бутадиена. Коммерческое производство синтетического каучука началось в 1919 году в США (Thiokol), и к 1940 году в мире производилось более 10 его марок. Основными производителями были США, Германия и СССР^[1]. В СССР производство синтетического каучука было начато на заводе СК-1 в 1932 году по методу С. В. Лебедева (получение из этилового спирта бутадиена с последующей анионной полимеризацией жидкого бутадиена в присутствии натрия)^[2]. Прочность на разрыв советского синтетического каучука составляла около 2 000 psi (для натурального каучука этот показатель составляет 4 500 psi, для Неопрена, производство которого было начато компанией Du Pont (США) в 1931 году - 4 000 psi). В 1941 году в рамках поставок по программе ленд-лиза СССР получил более совершенную технологию получения синтетического каучука^[1].

В Германии бутадиен-натриевый каучук нашёл довольно широкое применение под названием «Буна»^[de].

Синтез каучуков стал значительно дешевле с изобретением катализаторов Циглера — Натта.

Изопреновые каучуки — синтетические каучуки, получаемые полимеризацией изопрена в присутствии катализаторов — металлического лития, перекисных соединений. В отличие от других синтетических каучуков изопреновые каучуки, подобно натуральному каучуку, обладают высокой клейкостью и незначительно уступают ему в эластичности.

В настоящее время большая часть производимых каучуков является бутадиен-стирольными или бутадиен-стирол-акрилонитрильными сополимерами.

Каучуки с гетероатомами в качестве заместителей или имеющими их в своём составе часто характеризуются высокой стойкостью к действию растворителей, топлив и масел, устойчивостью к действию солнечного света, но обладают худшими механическими свойствами. Наиболее массовым в производстве и применении каучуками с гетерозаместителями являются хлоропреновые каучуки (неопрен) — полимеры 2-хлорбутадиена.

В ограниченном масштабе производятся и используются тиоколы — полисульфидные каучуки, получаемые поликонденсацией дигалогеналканов (1,2-дихлорэтана, 1,2-дихлорпропана) и полисульфидов щелочных металлов.

Основные типы синтетических каучуков:

- Изопреновый
- Бутадиеновый
- Бутадиен-метилстирольный
- Бутилкаучук (изобутилен-изопреновый сополимер)
- Этилен-пропиленовый (этилен-пропиленовый сополимер)
- Бутадиен-нитрильный (бутадиен-акрилонитрильный сополимер)
- Хлоропреновый (поли-2-хлорбутадиен)

- Силоксановый
- Фторкаучуки
- Тиоколы

Промышленное применение

Наиболее массовое применение каучуков — это производство резин для автомобильных, авиационных и велосипедных шин.

Из каучуков изготавливаются специальные резины огромного разнообразия уплотнений для целей тепло-, звуко-, воздухо- и гидроизоляции разъёмных элементов зданий, в санитарной и вентиляционной технике, в гидравлической, пневматической и вакуумной технике.

Прессованием массы, состоящей из каучука, асбеста и порошковых наполнителей, получают паронит — листовой материал для изготовления прокладочных изделий с высокой термостойкостью, работающих в различных средах — вода и водяной пар с давлением до 5 МН/м² (50 ат) и температурой до 450 °С; нефть и нефтепродукты при температурах 200—400 °С и давлениях 7—4 МН/м² соответственно; жидкий и газообразный кислород, этиловый спирт и т. д.^[31]. Высокие уплотняющие свойства паронита обусловлены тем, что его предел текучести, составляющий около 320 МПа, достигается при стягивании соединения болтами или шпильками, при этом паронит заполняет все неровности, раковины, трещины и другие дефекты уплотняемых поверхностей и герметизирует соединение. Паронит не является коррозионно-активным материалом и хорошо поддается механической обработке, что позволяет легко изготавливать прокладки любой конфигурации, не теряющие своих эксплуатационных качеств в любых климатических условиях — ни в районах с умеренным климатом, ни в тропических и пустынных климатических условиях, ни в условиях Крайнего Севера. Высокая термостойкость паронита позволяет применять его в двигателях внутреннего сгорания. Армируя паронит металлической сеткой для повышения механических свойств, получают ферронит^[31].

Каучуки применяют для электроизоляции, производства медицинских приборов и средств контрацепции.

В ракетной технике синтетические каучуки используются в качестве полимерной основы при изготовлении твёрдого ракетного топлива, в котором они играют роль горючего, а в качестве наполнителя используется порошок селитры (калийной или аммиачной) или перхлората аммония, который в топливе играет роль окислителя.

Пластмассы

Пластмáссы (пластические мáссы) или **пла́стики** — органические материалы, основой которых являются синтетические или природные высокомолекулярные соединения (полимеры). Исключительно широкое применение получили пластмассы на основе синтетических полимеров.

Название «пластмассы» означает, что эти материалы под действием нагревания и давления способны формироваться и сохранять заданную форму после охлаждения или отверждения. Процесс формования сопровождается переходом пластически деформируемого (вязко-текучего или высокоэластического) состояния в твёрдое состояние (стеклообразное или кристаллическое)^[1].

Типы пластмасс

В зависимости от природы полимера и характера его перехода из вязкотекучего в стеклообразное состояние при формировании изделий пластмассы делят на:

- Термопласты (*термопластичные пластмассы*) — при нагреве расплавляются, а при охлаждении возвращаются в исходное состояние;
- Реактопласты (*терморезистивные пластмассы*) — в начальном состоянии имеют линейную структуру макромолекул, а при некоторой температуре отверждения приобретают сетчатую. После отверждения не могут переходить в вязкотекучее состояние. Рабочие температуры выше, но при нагреве разрушаются и при последующем охлаждении не восстанавливают своих исходных свойств.

Также газонаполненные пластмассы — вспененные пластические массы, обладающие малой плотностью.

Свойства

Основные механические характеристики пластмасс те же, что и для металлов. Пластмассы характеризуются малой плотностью (0,85—1,8 г/см³), чрезвычайно низкими электрической и тепловой проводимостями, не очень большой механической прочностью. При нагревании (часто с предварительным размягчением) они разлагаются. Не чувствительны к влажности, устойчивы к действию сильных кислот и оснований, отношение к органическим растворителям различное (в зависимости от химической природы полимера). Физиологически почти безвредны. Свойства пластмасс можно модифицировать методами сополимеризации или стереоспецифической полимеризации, путём сочетания различных пластмасс друг с другом или с другими материалами, такими как стеклянное волокно, текстильная ткань, введением наполнителей и красителей, пластификаторов, тепло- и светостабилизаторов, облучения и др., а также варьированием сырья, например, использование соответствующих полиолов и диизоцианатов при получении полиуретанов.

Твёрдость пластмасс определяется по Бринеллю при нагрузках 50—250 кгс на шарик диаметром 5 мм.

Теплостойкость по Мартенсу — температура, при которой пластмассовый брусок с размерами 120 × 15 × 10 мм, изгибаемый при постоянном моменте, создающем наибольшее напряжение изгиба на гранях 120 × 15 мм, равное 50 кгс/см², разрушится или изогнётся так, что укреплённый на конце образца рычаг длиной 210 мм переместится на 6 мм.

Теплостойкость по Вика — температура, при которой цилиндрический стержень диаметром 1,13 мм под действием груза массой 5 кг (для мягких пластмасс 1 кг) углубится в пластмассу на 1 мм.

Температура хрупкости (морозостойкость) — температура, при которой пластичный или эластичный материал при ударе может разрушиться хрупко.

Для придания особых свойств пластмассе в неё добавляют пластификаторы (силикон, дибутилфталат, ПЭГ и т. п.), антипирены (дифенилбутансульфокислота), антиоксиданты (трифенилфосфит, непредельные углеводороды).

Получение

Производство синтетических пластмасс основано на реакциях полимеризации, поликонденсации или полиприсоединения низкомолекулярных исходных веществ, выделяемых из угля или природного газа, таких, к примеру, как бензол, этилен, фенол, ацетилен и других мономеров. При этом образуются высокомолекулярные связи с большим числом исходных молекул (приставка «поли-» от греческого «много», например, этилен-полиэтилен).

Лекция №9. Влияние органических веществ на окружающую среду.

Экологическая характеристика алканов

По отношению к человеку алканы оказывают сильное наркотическое действие. Однако, в силу их сравнительно малой растворимости в воде, в связи с чем для создания токсической концентрации в крови требуются очень высокие содержания их в воздухе. Низшие алканы в обычных условиях физиологически малоактивны. Но, начиная с n_C порядка 5 или 6, они способны оказывать раздражающее действие на дыхательные пути. Высшие предельные углеводороды более опасны при попадании на кожу. Нормальные алканы более легко проходят через ткани, чем разветвленные, с ростом их молярной массы проницаемость возрастает. Разветвленные алканы в организме человека не задерживаются, нормальные – окисляются с образованием соответствующих кислот.

Наркотические и смертельные концентрации паров ряда предельных углеводородов, мг/л для белых мышей приведены ниже:

Вещество	Боковое положение	Летальный исход
н-бутан	500	680
н-пентан	200...300	100
н-гексан	100	100...150
н-гептан	40	75
изо-пентан	50	70...80
н-октан	—	50
н-нонан	15	—

ПДК_{р.з.} предельных углеводородов с C_1 – C_{10} порядка 300 мг/м³.

Экологическая характеристика соединений этого класса изучена слабо. Отметим лишь, что минимальная концентрация, ведущая к боковому положению белых мышей с последующим летальным исходом составляет: для циклопропана – 110 мг/л; для метилциклопропана – 95-120 мг/л; для этилциклопропана – 35 мг/л. Таким образом, она сопоставима со значениями для н-предельных углеводородов.

В окружающую среду алкены попадают при техногенных выбросах многочисленных нефтехимических, нефтеперерабатывающих и химических предприятий, при сварочных работах, в процессах, связанных с использованием бутадиенового каучука. В воде они нестабильны, но при низких температурах сохраняются без превращения

ПДК_{м.р.} и ПДК_{с.с.} соответственно равны: для этилена – 3 мг/м³ и 3 мг/м³; для пентена – 3 мг/м³ и 3 мг/м³; для 1-пентена – 1,5 мг/м³ и 1,5 мг/м³; для гексенов – 0,4 мг/м³ и 0,085 мг/м³.

Запах этилена человек ощущает при $C > 0,02$ мг/л, быстрый наркоз от него без заметной предварительной стадии возбуждения наступает при 80 об. % в смеси с кислородом. Запах пропилена человек ощущает при $C > 0,017$ мг/л. При содержании C_3H_6 в воздухе порядка 15 об. % через 30 минут наступает потеря сознания, в присутствии 24 об. % – смерть через 3 минуты.

Антропогенный источник поступления в атмосферу диеновых углеводородов – производящие и потребляющие их предприятия.

1,3-бутадиен в малых концентрациях в воздухе вызывает раздражение слизистой оболочки, функциональные нарушения центральной нервной системы, при высоких – появляется головная боль, чувство опьянения, слабость, учащение пульса. Его ПДК_{м.р.} и ПДК_{с.с.} равны соответственно (максимально разовая и среднесуточная) 3 мг/м^3 и 1 мг/м^3 .

Запах изопрена человек ощущает. Начиная с концентрации 0,01 мг/л, при хроническом воздействии он вызывает головные боли, нарушение сна.

Смешение и переработка поливинилхлорида. Для изготовления изделий из поливинилхлорида используют композиции, состоящие из смолы поливинилхлорида и различных добавок (стабилизаторов, смазок, пластификаторов, наполнителей и др.). процесс производства композиции включает две стадии: смешение компонентов при температуре от 80 до 100 °С и переработку при от 180 до 200 °С. [13]

Исследование газовой выделений из разных композиций показало, что наибольшая потеря летучих компонентов происходит в смесителе. В состав газовой выделений входит винилхлорид, выделившийся из полимера, и в основном летучие компоненты технологических примесей смол и пластификаторов, например, 1,2-ДХЭ, смолы С-70, метилгексан, 2-этилгексаналь, 2-этилгексанол и другие примеси.

Огромное количество различных примесей попадают в атмосферу. В определенном смысле загрязнением можно считать и изъятие из воздуха отдельных газовых ингредиентов (в частности, кислорода) крупными технологическими объектами. И дело не только в том, что попадающие в атмосферу газы, пыль, сера, свинец и другие вещества опасны для человеческого организма - они неблагоприятно влияют на круговороты многих компонентов на Земле. Загрязняющие и ядовитые вещества переносятся на большие расстояния, попадают с осадками в почву, поверхностные и подземные воды, в океаны, отравляют окружающую среду, отрицательно сказываются на получении растительной массы.

Винилхлорид является канцерогенным веществом, т.е. веществом, воздействие которого на организм при определенных условиях вызывает рак и другие опухоли.[14]

Отходы из пластических масс нельзя сжигать в обычных мусоросжигательных печах. Для этой цели необходимо применять кислотостойкие установки, а НС1 из абгазов - поглощать. Наибольшую опасность при сжигании изделий из пластических масс представляет образование очень токсичных диоксинов, ПДК которых установлен на уровне от 10 до 12 и от 10 до 14 мг/м^3 . Поэтому целесообразнее изделия из пластических масс возвращать на повторную переработку. Изделия из пластмасс должны иметь специальную маркировку, чтобы не попадать в обычные мусоросжигательные печи, так как именно утилизация отходов в настоящее время является фактором, сдерживающим расширение производства пластмасс.[15]

Таким образом, при производстве пластических масс необходим постоянный контроль за содержанием винилхлорид в воздухе рабочей зоны. При внедрении изделий из пластических масс в народное хозяйство, для пищевых и медицинских целей необходима обязательная квалифицированная экспертиза состава выделяющихся токсичных веществ и их количественная оценка с использованием высокочувствительных и избирательных методов. Отходы пластических масс целесообразнее направлять на повторную переработку, так как утилизация сопровождается образованием чрезвычайно токсичных диоксинов. Соблюдение указанных требований создаст предпосылки для более широкого применения изделий из пластмасс в быту, технике, медицинской и пищевой промышленности без ущерба для здоровья населения.

Охрана природы - задача нашего века, проблема, ставшая социальной. Однако воздействие человека на окружающую среду приняло угрожающие масштабы. Чтобы в корне улучшить положение, понадобятся целенаправленные и продуманные действия.[16]

Загрязнение окружающей среды и нарушения экологических связей в экосистемах стали глобальными проблемами. И если человечество будет продолжать идти по нынешнему пути развития, то его гибель, как считают ведущие экологи мира, через два - три поколения неизбежна.[17]

Важной экологической проблемой, связанной с внедрением полимерных материалов, является скопление твердых отходов, среди которых значительную часть составляют изделия из пластмасс, обладающих чрезвычайно высокой устойчивостью. В нашей стране, например, количество полимерных отходов сопоставимо с ежегодным объемом выпуска пластмасс. Только ничтожная часть этих синтетических и природных полимеров, аккумулирующих большое количество затраченной на их изготовление энергии, поступает на переработку. Остальное сжигают, закапывают, бросают. А ведь ликвидация этих отходов сжиганием небезопасна для окружающей среды, да и не всегда возможна.

С отходами полимерных материалов природа часто не может справиться, и химия может прийти ей на помощь. Так, например, создаются полимерные материалы со специальными добавками. Отслужив свой век, эти материалы легко разлагаются под действием света, тепла или специальных бактерий. По сообщениям печати известно, что канадская фирма "Экопластик" приступила к изготовлению упаковочного материала, который разлагается за два месяца под действием солнечных лучей. Однако стоимость производства такого материала пока еще на 5-10% выше обычного, и не все готовы идти на затраты, с которыми связан переход к новым технологиям и материалам. Несомненно, экологическое производство со временем станет экономически выгодным.[18]

Отходы пластмасс и животный мир

Среди полимеров есть и такие вещества, для которых в природе нет микроорганизмов, способных их разрушать. Результатом этого является накопление не разлагаемых веществ, некоторые из них со временем могут давать токсичные продукты или неразлагающиеся мутагенные вещества. Часть таких отходов сбрасывают в Мировой океан. Так, по данным Американского бюро технологической оценки, в океан ежегодно сбрасывается 233 млн штук пластиковых емкостей и около 26 тыс. т упаковочных материалов. Последствия этого - запутавшиеся в пластиковых сетях тюлени, задохнувшиеся в обрывках упаковки черепахи. Описаны случаи гибели тюленей вследствие удушения полиэтиленовыми пакетами, плававшими в воде, которые животные принимали, по-видимому, за медуз - свой излюбленный корм. Около миллиона морских птиц, сотни тысяч тюленей и китообразных погибают ежегодно таким образом.

В масштабах планеты "пластиковая чума" представляет более серьезную опасность для морских животных и птиц, чем загрязнение моря нефтью или химическими веществами. Осознание этого стало причиной заключения международного соглашения, запрещающего сброс пластмассового мусора с кораблей. Это соглашение вступило в силу в начале 1989 г.[19]