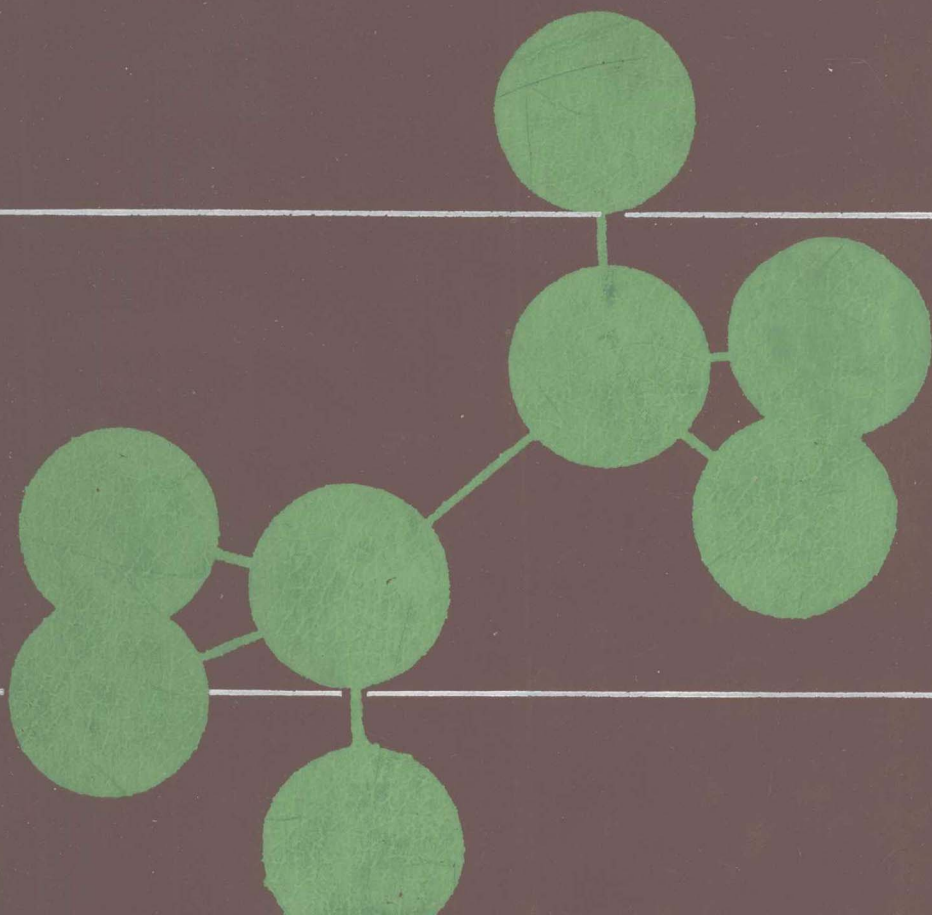


Й. Пацак

Органическая ХИМИЯ



Й. Пацак

Органическая ХИМИЯ

**Курс
для средней школы
и техникумов**

Перевод с чешского
канд. хим. наук М. М. Гофмана
под редакцией
д-ра хим. наук К. П. Бутина



Москва «Мир» 1986

ББК 24.2

П21

УДК 547

Пацак Й.

П21 Органическая химия. Курс для средней школы и техникумов: Пер. с чешск. — М.: Мир, 1986.—366 с., ил.

Книга, написанная чешским ученым Й. Пацаком, представляет собой учебное пособие по органической химии для всех, желающих приобрести общие знания или углубить свои познания в этой области. Пособие, отмеченное в ЧССР Премией литературного фонда, написано очень удачно методологически, отличается четким простым стилем изложения при сохранении высокого научного уровня — автор дает наиболее современные трактовки по всем проблемам, обсуждаемым в книге.

Предназначена для учащихся старших классов, студентов техникумов, молодых специалистов, работающих в химической промышленности, а также студентов нехимических специальностей.

П 1803000000-013
041(01)-86 89-86, ч. 1

ББК 24.2

Редакция литературы по химии

© Doc. RNDr. Josef Pacák, CSc., 1986

© перевод на русский язык, «Мир», 1982
испр., доп. автором

Органическая химия

Doc. RNDr. Josef Pacák, CSc.

Úvod do studia organické chemie

SNTL — Nakladatelství technické literatury
Praha

Й. Пацак

Органическая ХИМИЯ

**Курс
для средней школы
и техникумов**

Перевод с чешского
канд. хим. наук М. М. Гофмана

под редакцией
д-ра хим. наук К. П. Бутина



Москва «Мир» 1986

ББК 24.2

П21

УДК 547

Пацак И.

П21 Органическая химия. Курс для средней школы и техникумов: Пер. с чешск. — М.: Мир, 1986.—366 с., ил.

Книга, написанная чешским ученым И. Пацаком, представляет собой учебное пособие по органической химии для всех, желающих приобрести общие знания или углубить свои познания в этой области. Пособие, отмеченное в ЧССР Премией литературного фонда, написано очень удачно методологически, отличается четким простым стилем изложения при сохранении высокого научного уровня — автор дает наиболее современные трактовки по всем проблемам, обсуждаемым в книге.

Предназначена для учащихся старших классов, студентов техникумов, молодых специалистов, работающих в химической промышленности, а также студентов нехимических специальностей.

П 1803000000-013
041(01)-86 89-86, ч. 1

ББК 24.2

Редакция литературы по химии

© Doc. RNDr. Josef Pacák, CSc., 1986

© перевод на русский язык, «Мир», 1982
испр., доп. автором

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА ПЕРЕВОДА

Начинать изучение одной из труднейших наук, органической химии, с чтения объемистых учебников — очень сложная задача для учащегося. С другой стороны, написать небольшой учебник, не пропустив ничего существенно важного из необъятного материала органической химии, — трудная задача для автора. Книгу д-ра Йозефа Пацака, доцента кафедры органической химии Карлова университета в Праге, безусловно, следует признать удачной и оригинальной. Прочитав эту книгу, хочется изучать органическую химию.

На наш взгляд, достоинство книги И. Пацака в значительной мере обусловлено тем, что в ней с самого начала и до последних страниц подчеркивается глубокая связь органической химии с повседневной жизнью современного общества, с мировыми проблемами человечества. Органическая химия — это, с одной стороны, синтетические красители и синтетические волокна, душистые вещества и лекарственные препараты, но, с другой стороны, это наркотики, канцерогены, боевые отравляющие вещества. С уровнем развития органической химии связаны и дополнительный комфорт в жизни человека, и рост экологических проблем. Внимание к таким, казалось бы, далеким от чистой химии вопросам жизни, очевидно, необходимо привлекать уже на ранних стадиях изучения органической химии; эти вопросы могут сделать учебник по органической химии интересным для широкого круга учащихся, даже для тех, кто «не любит» химию. Не случайно книга И. Пацака была отмечена премией Чешского литературного фонда.

Серьезное внимание автор уделит и промышленным процессам, связанным с получением важнейших органических соединений. Однако большая часть книги, и это естественно, посвящена теоретическим вопросам: номенклатуре, стереохимии, классификации реагентов и реакций, типам связей в органических соединениях, основным механизмам реакций, методам очистки и установления строения. Используя множество перекрестных ссылок, для каждого класса органических соединений автор сразу в одной главе дает все важнейшие реакции. Это значительно облегчает самостоятельную работу с учебником с учетом «вечной» нехватки времени у учащегося.

Можно надеяться, что книга И. Пацака будет с интересом встречена преподавателями, а у учащихся будет стимулировать интерес к дальнейшему изучению органической химии.

К. Бутин

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА К РУССКОМУ ИЗДАНИЮ

Органическая химия, как и все естественные науки, переживает сейчас непре-
рывный и быстрый подъем во всех своих областях — идет ли речь о теорети-
ческой органической химии, об органическом синтезе, о нефтехимических про-
цессах или о достижениях органической химии в целях удовлетворения повсе-
дневных нужд общества. Объем наших знаний возрастает с невероятной ско-
ростью, и авторы учебников органической химии во всем мире стремятся втис-
нуть в приемлемые объемы хотя бы основные темы. Но, несмотря на все их
старания, часто появляются учебники объемом свыше 1000 страниц; в таких
учебниках студентам очень трудно быстро ориентироваться и еще труднее —
обучаться по ним. Поэтому, основываясь на собственном опыте, я решил на-
писать небольшую по объему книгу, в которой хотел так объяснить студентам
наиболее важные понятия органической химии и так скомпоновать материал,
чтобы после его изучения они смогли с минимальными затратами времени
штудировать гораздо более объемистые учебники. Таким образом, материал
этой книги представляет как бы первый этап двухступенчатого изучения орга-
нической химии. Этой цели отвечает не только название, но и содержание,
и способ его изложения. Многие студенты-химики в моей стране именно так
и использовали эту книгу, и, кажется, с успехом. Кроме того, она полезна
школьникам, которые из любознательности хотят расширить свои знания за
пределы учебной программы или готовятся к сдаче вступительных экзаменов
в вуз. Студенты некоторых вузов, где химия не входит в группу основных
предметов, также успешно пользуются ею.

Книга написана так, чтобы, насколько это возможно, дать читателю объ-
ективное представление о современной органической химии и ее применени-
ях — быть может, в очень упрощенной форме. Читатель постепенно знакомит-
ся с основными общими закономерностями органической химии, с реакциями
отдельных групп соединений, природными соединениями, основами промыш-
ленного производства важнейших органических веществ и с применениями
органической химии в повседневной жизни, в том числе и с потенциальными
опасностями, которые таят в себе органические соединения.

По сравнению с первым чешским изданием в русский перевод внесены
исправления, хотя общая концепция осталась неизменной. Все же сделаны
определенные изменения и дополнения с целью уточнить и расширить содер-
жание некоторых глав.

Я очень ценю решение издательства «Мир» о переводе на русский язык
моей книги, потому что для каждого автора почетно, когда его труд выходит
в стране, имеющей большие заслуги в развитии химической науки.

Желаю всем, взявшим в руки эту книгу, чтобы она оказалась для них
полезной, и буду искренне рад, если она полюбит советским читателям.

Прага, июль 1984

И. Пацак

Основные понятия органической химии

1.1. ВВЕДЕНИЕ

Органическая химия — это химия соединений углерода. Поэтому молекулы органических соединений всегда содержат по крайней мере один атом углерода. Свое название органические соединения получили потому, что они были впервые найдены в растительных и животных организмах. С течением времени это определение потеряло свой смысл, и теперь к *органическим* относят не только соединения, полученные из природного материала, т. е. из организмов или их частей (в этом случае говорят о природных продуктах), но и соединения, созданные искусственно с помощью синтеза в лабораториях или на заводах.

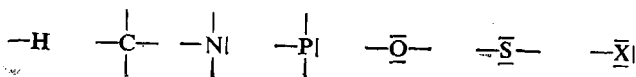
Известно несколько способов классификации органических соединений. Один из них — классификация в соответствии с величиной молекул; при этом различают *низкомолекулярные* и *высокомолекулярные (макромолекулярные)* соединения. Для первых относительная молекулярная масса достигает десятков, сотен, в крайнем случае тысяч, а для макромолекул — от десятков тысяч до миллионов. У данного низкомолекулярного соединения все молекулы одинаковы и имеют одинаковую относительную молекулярную массу, а молекулы данного макромолекулярного соединения могут немного отличаться друг от друга, прежде всего по относительной молекулярной массе. Поэтому в случае макромолекулярных соединений говорят о *примерной относительной молекулярной массе*. Низкомолекулярные соединения при нагревании в большинстве случаев плавятся, обычно уже при температурах до 200 °С, а высокомолекуляр-

ные соединения при повышении температуры, как правило, разлагаются (обугливаются). Кроме того, известны органические соединения (исключительно с малой относительной молекулярной массой), которые способны существовать только при низких температурах.

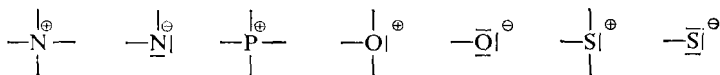
Число известных органических соединений в настоящее время перешагнуло за пять миллионов.

Большинство органических соединений построено из сравнительно небольшого числа элементов. Так, помимо углерода мы встречаемся с водородом (почти всегда), а также с кислородом, азотом, серой, фосфором и галогенами. Эти элементы называют *органогенами* ввиду важной роли, которую они играют в построении органических соединений.

В органических молекулах атомы органогенов связаны между собой с помощью ковалентных связей (разд. 3.2), причем число связей, образуемых данным атомом в молекуле, называется его *валентностью*. Валентность атомов водорода всегда равна единице, атомы углерода в большинстве случаев четырехвалентны, азот и фосфор — трехвалентны, кислород и сера — двухвалентны, галогены — одновалентны (черточками в приведенных ниже формулах обозначены связи, короткими черточками — свободные несвязывающие пары электронов*).



Атомы углерода могут проявлять и меньшую валентность (например, в молекуле монооксида углерода или в некоторых промежуточных продуктах реакций); атом азота может быть также двухвалентным или четырехвалентным, атомы кислорода и серы — трехвалентными или одновалентными и т. д. Если валентность атома некоторого элемента превышает указанную выше стандартную валентность, то этот атом несет положительный заряд. Напротив, если валентность меньше стандартной, то атом несет отрицательный заряд.



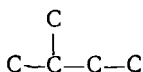
Атомы углерода способны связываться друг с другом, образуя короткие или длинные цепи, открытые или замкнутые.

* Распространено также название «неподеленные пары электронов». — Прим. перев.

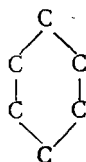
Открытые цепи могут быть неразветвленными или разветвленными:



открытая неразветвленная

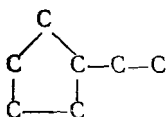


открытая разветвленная



замкнутая цепь

Кроме того, открытые и замкнутые цепи могут комбинироваться друг с другом:

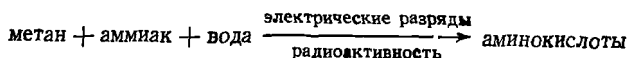


открытая цепь, соединенная с замкнутой цепью

Необыкновенная способность атомов углерода образовывать цепи — главная причина существования такого огромного числа органических соединений.

1.2. ВОЗНИКНОВЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Органические соединения в природе образуются в процессе фотосинтеза из диоксида углерода и воды. Этот процесс протекает в зеленых растениях под действием солнечного излучения, поглощаемого хлорофиллом. В результате фотосинтеза возникли и ископаемые источники энергии, и химическое сырье, т. е. уголь, нефть и природный газ. Однако органические соединения должны были существовать на Земле и до возникновения жизни, которая не могла появиться без них. Так как в первичной земной атмосфере присутствовали прежде всего водород и вода, а также оксид углерода, азот, аммиак и метан, а кислорода не было, то еще около 2 млрд. лет назад она имела восстановительный характер и в существовавших условиях (сильное радиоактивное излучение земных минералов и интенсивные атмосферные разряды) в ней могли протекать реакции типа



Возможность возникновения при указанных условиях аминокислот (из которых состоят белки) была доказана с помощью лабораторных опытов. Аминокислоты и другие вещества медленно накапливались в океанах и превращались там во все более

сложные соединения, пока наконец не создались условия для возникновения живых клеток.

Возникновение органических соединений в природе без участия живой материи (т. е. в те времена, когда на Земле еще не было жизни) называется *абиотическим процессом* в отличие от *биотического процесса* — возникновения органических соединений внутри живых клеток.

1.3. **ЗНАЧЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

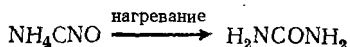
Значение органических соединений огромно уже потому, что вся жизнь на Земле связана с их возникновением и превращениями. В природе эти соединения находятся чаще всего в виде сложных смесей и лишь изредка появляются в чистом виде (например, хлопок — это весьма чистая целлюлоза, а камни в желчном пузыре представляют собой иногда почти чистый холестерин). Органические соединения служат животным и людям пищей (например, зерно, мясо) и издавна используются как сырье при производстве тканей (шерсть, хлопок, лен и т. д.). В современном обществе очень важную роль играют синтетические макромолекулярные соединения, производство которых достигает многих миллионов тонн в год и которые используются в самых разных отраслях промышленности как конструкционный материал, синтетические волокна, клеи и т. д. Многие из этих синтетических материалов по своим свойствам превосходят природные материалы. Органические соединения являются основными компонентами ряда препаратов, используемых в повседневной жизни, например лекарственных препаратов, моющих средств, огнетушащих средств, пестицидов (т. е. веществ, уничтожающих разных вредителей животных и растений) и т. д.

Основным сырьем для производства органических соединений служат в большинстве случаев нефть и природный газ. Химической обработкой этого сырья занимается самостоятельная отрасль химической промышленности — *нефтехимия*.

1.4. **РАЗВИТИЕ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

На первых этапах развития органической химии существовали две догмы. Согласно первой, органические соединения могут образовываться только в организмах, а согласно второй — эти соединения образуются с помощью особой, так называемой *жизненной силы* (*vis vitalis*). Первая догма оказалась несостоятельной, когда выяснилось, что общим признаком органических соединений является наличие в их молекулах атомов углерода, а вторая была опровергнута в 1828 г. историческим *синтезом*

Вёлера, который получил мочевины при нагревании циановокислого аммония.



Необходимой предпосылкой развития органической химии было выделение из смесей отдельных соединений в чистом виде. С этой целью использовались различные *методы выделения*: экстракция, кристаллизация, перегонка и сублимация. Позднее к ним прибавились хроматографические методы*.

Экстракцию чаще всего проводят, действуя растворителем на размельченный твердый материал, причем те составные части экстрагируемого материала, которые растворились в растворителе, выделяют затем с помощью выпаривания. Экстракцию можно проводить как при высоких, так и при низких температурах; можно также использовать последовательно разные растворители или их смеси. Можно экстрагировать и жидкости, разумеется с помощью растворителей, которые не смешиваются с экстрагируемой жидкостью.

Кристаллизация включает растворение смеси при высокой температуре в растворителе или смеси растворителей. При охлаждении выкристаллизовывается тот компонент (или компоненты) смеси, который наименее растворим в используемом растворителе или в смеси растворителей при низкой температуре.

Перегонка заключается в постепенном переходе жидкой смеси веществ в газовую фазу и в последующей конденсации паров. Этот процесс проводят в перегонном аппарате, и с его помощью можно отделить друг от друга компоненты смеси, достаточно различающиеся по температурам кипения. Перегонку можно проводить при нормальном или пониженном давлении (так называемая перегонка в вакууме), а также при пропускании водяного пара (так называемая перегонка с водяным паром). Если при перегонке нет фракций, то говорят о простой перегонке. Если же наблюдаются отдельные фракции, перегоняющиеся в определенных температурных интервалах, то говорят о дробной перегонке.

Сублимацию можно использовать в случае твердых веществ, которые не плавятся, а непосредственно переходят в пар (а при охлаждении кристаллизуются).

Из разнообразных *хроматографических методов* упомянем прежде всего простейшую адсорбционную колоночную хрома-

* Практическим критерием чистоты для многих твердых соединений может служить их температура плавления. Если вещество плавится в узком интервале температур (1—2°), его можно считать сравнительно чистым.

тографию, которая была впервые использована Цветом в 1903 г. для разделения растительных красителей. При хроматографировании имеются так называемые стационарная фаза (растворитель или адсорбент) и подвижная фаза (растворитель, элюент или газ-носитель), между которыми происходит распределение исследуемой смеси вследствие различной растворимости или адсорбционной способности. По физическим принципам хроматографические методы делятся на распределительные (разделение смеси между двумя растворителями), адсорбционные (разделение между растворителем и адсорбентом) и вытеснительные (вытеснение вещества, захваченного адсорбентом, другим веществом). На химическом принципе основана афинная хроматография, которая используется прежде всего для выделения сложных биохимических соединений. На практике часто используют совместно разные принципы. По используемой методике различают хроматографию колоночную, хроматографию на бумаге, тонкослойную, газовую, жидкостную, ионообменную, на молекулярных ситах или на гелях (гель-фильтрация).

Отдельные органические соединения после выделения в чистом виде были подвергнуты анализу для выяснения их качественного и количественного состава. Поскольку многие вещества, не отличающиеся по составу, обладали тем не менее различными свойствами, возникла необходимость в структурной теории, объясняющей эту особенность. Такая *структурная теория* была создана во второй половине прошлого века А. М. Бутлеровым на основе представлений Кекуле и Купера о четырехвалентности углерода и его способности образовывать цепи. Эта теория исходила из нового взгляда на органические соединения, согласно которому химические свойства веществ определяются не только типом и числом атомов, составляющих молекулу, но и химической структурой вещества, т. е. способом соединения атомов в молекуле. С помощью этой теории стало возможным объяснить причины изомерии и в отдельных случаях предсказать число изомеров.

Другим мощным импульсом развития органической химии была созданная Вант-Гоффом и Ле Белем в 1874 г. теория пространственного расположения связей, образуемых атомами углерода. На основе этой теории развилась *стереохимия* — наука о трехмерной ориентации атомов в молекулах и вытекающих из этого следствиях, касающихся свойств соединений.

Дальнейшую эволюцию органической химии проследить очень трудно, поскольку с течением времени эта наука расплылась на несколько направлений, таких, как органический синтез, исследование природных продуктов, стереохимия, исследование механизмов реакций, применение квантовой химии, опре-

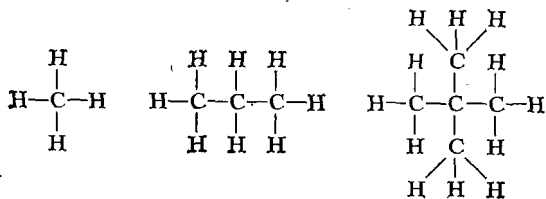
деление структуры с помощью физических методов, промышленное применение и др., причем каждое из этих направлений представляет собой самостоятельную область науки, которая быстро развивается и имеет много важных исторических вех, сыгравших важную роль в ее эволюции. В то же время в современной органической химии можно проследить тенденцию к количественному исследованию влияния структуры на физические и химические свойства органических соединений, что свидетельствует о постепенном превращении органической химии, возникшей как чисто эмпирическая наука, в науку точную.

Другая важная черта развития современной органической химии — расширяющееся применение достижений электроники, прежде всего *микропроцессорной техники*, что позволяет как миниатюризировать различные устройства и аппараты и автоматизировать процессы, так и организовать хранение разнообразной информации (например, литературных данных или спектров) с возможностью мгновенного доступа к ней. Были также разработаны программы для определения оптимальных путей синтеза органических соединений.

1.5. УГЛЕВОДОРОДЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

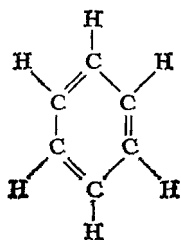
Самое простое стабильное органическое соединение — *метан* (CH_4), простейший гидрид углерода. Ввиду практически неограниченных возможностей образования цепей из атомов углерода существует огромное число гидридов углерода. Соединения, состоящие *только* из углерода и водорода, называются *углеводородами*. По типу цепей из атомов углерода в молекулах углеводороды подразделяются на *ациклические*, или *алифатические* (с открытой цепью), и *циклические* (с замкнутой цепью)*. Циклические углеводороды делятся на *ароматические*, характеризующиеся особым упорядочением связей в своих молекулах (разд. 3.5 и 3.6), и *алициклические*, не обладающие таким упорядочением.

Ациклические углеводороды:

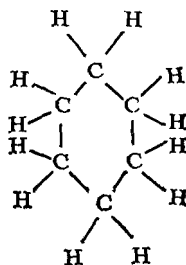


* В органической химии обычно говорят о кольцах или циклах, не понимая их буквально как круглые объекты. Под кольцом или циклом понимается замкнутая цепь атомов.

Циклические углеводороды:



ароматический
углеводород



алициклический
углеводород

Циклические углеводороды могут содержать несколько циклов, или колец, и делятся по их числу на *моноциклические*, *бициклические*, *трициклические* и т. д.

Величина цикла может быть разной: наименьший содержит три атома, а наибольший известный — несколько десятков атомов. Кольца с 3 и 4 атомами называют *малыми*, с 5—7 атомами — *обычными*, с 8—11 атомами — *средними*, с еще большим числом атомов — *большими*. В последнем случае используется также название *макроциклы*. Циклические соединения, содержащие в циклах только атомы углерода, называются *гомоциклическими* или *карбоциклическими*.

Как ациклические, так и циклические углеводороды могут содержать кратные (двойные или тройные) связи. Такие углеводороды называются *ненасыщенными** в отличие от *насыщенных* углеводородов, не содержащих кратных связей. Насыщенные ациклические углеводороды раньше назывались *парафинами*, ациклические углеводороды с двойной связью — *олефинами* и с тройной связью — *ацетиленами*. Ароматические углеводороды хотя и содержат двойные связи, но только формально, поэтому их не относят к ненасыщенным углеводородам, а выделяют в самостоятельную группу углеводородов.

* Название «ненасыщенные» возникло, потому, что соединения в присутствии катализатора легко присоединяют водород («насыщаются») с образованием соединений, которые уже не могут присоединять водород и являются, таким образом, насыщенными. Вообще говоря, ненасыщенные углеводороды можно «насыщать» и галогенами, галогеноводородами и другими соединениями.