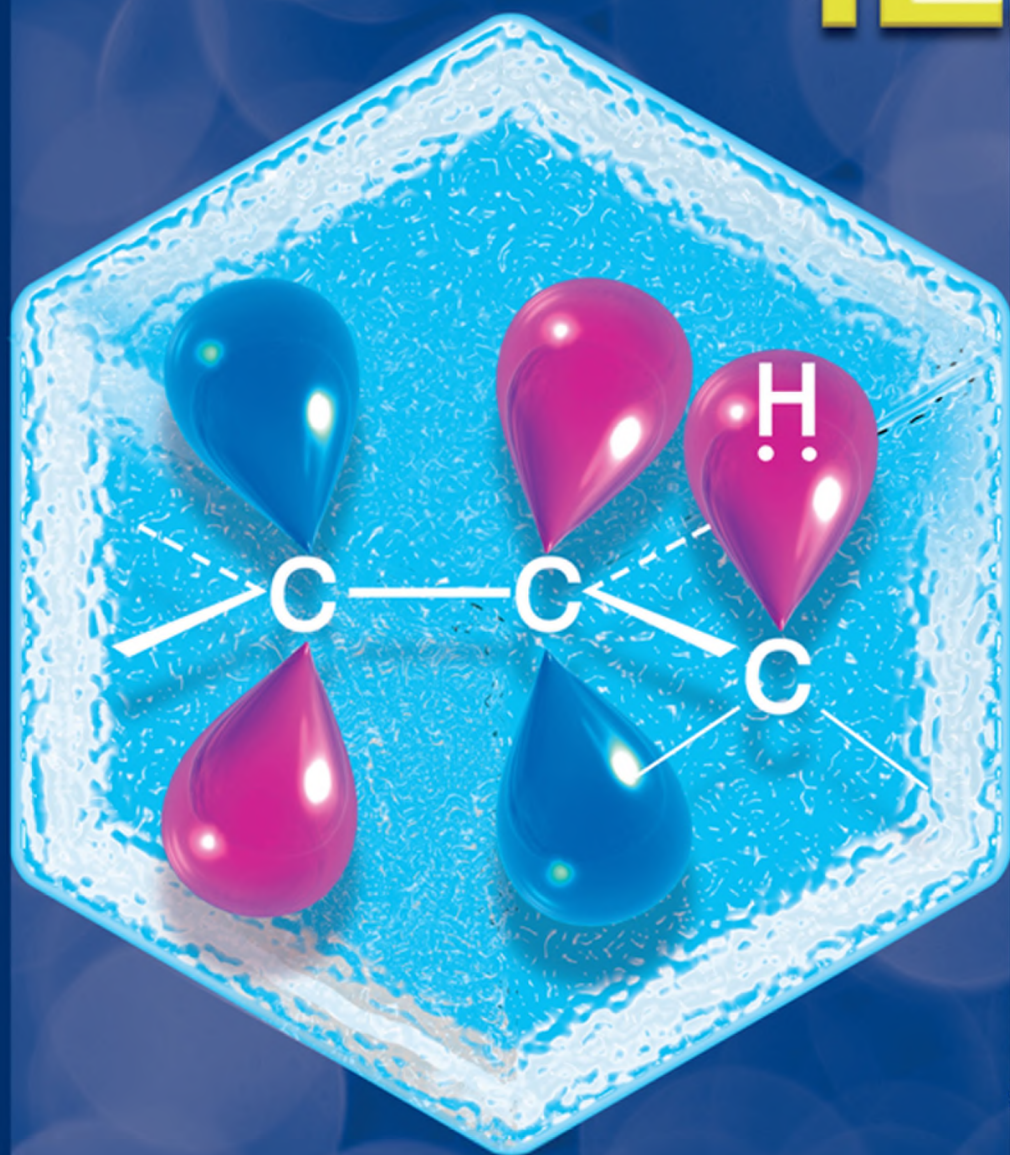


ХИМИЯ

и опазване на околната среда

профилирана подготовка

12 клас



БУЛВЕСТ 2000

Марко Кирилов Георгиев Георги Димитров Нейков Галин Петров Петров
Илия Манолов Илиев Стефан Йорданов Караиванов
Митка Петрова Павлова Алекси Никифоров Пенчев

ХИМИЯ

и опазване на околната среда

12. клас
профилирана подготовка

Внимание!

Направата на това "електронно" копие на учебника не е с цел подбиване на бизнеса на издателството. То бе направено поради абсолютната липса на официална електронна алтернатива на съответното печатното издание на учебника. Редно е издателствата да обмислят възможността за предоставяне на учебниците си в ИСТИНСКИ електронен формат на определена от тях, адекватна, надявам се, цена.

МОЛЯ НЕ ИЗПОЛЗВАЙТЕ ТОВА КОПИЕ С КОМЕРСИАЛНА ЦЕЛ!

И ако ви е било от полза, моля закупете печатното издание на учебника :)

Булвест 2000
София, 2007

Учебното помагало е одобрено със заповед № 1135/11.08.2004 г. на министъра на образованието и науката.

Учебното помагало е написано под общото ръководство и редакция на проф. д.х.н. Марко Кирилов.
Отделните части на помагалото са написани както следва:

проф. д.х.н. Марко Кирилов – „Въведение“, „Изследване на органичните съединения“, „Химична връзка“ – до стр. 30, „Стереохимия“, „Органични реакции“, „Алкени“, „Алкени“, „Арени“ и „Алкохоли“.

проф. д-р Георги Нейков – „Химична връзка“ от стр. 30, „Физикохимични системи“, „Спектрални методи за изследване на веществата“.

проф. д.х.н. Галин Петров – „Алкани – наситени въглеводороди“, „Циклоалкани – пръстенни наситени въглеводороди“, „Алкилхалогениди и арилхалогениди“, „Феноли“, „Хетероциклени съединения“, „Въглехидрати“.

доц. д-р Илия Манолов – „Амини“, „Аминокиселини. Белтъчни вещества“, „Нуклеинови киселини“, „Лекарства и лекарствени продукти“.

доц. д-р Стефан Караиванов – „Химия и опазване на околната среда“, „Оценка на състоянието на околната среда“.

Митка Павлова – „Алдехиди и кетони“, „Карбоксилни киселини и техните производни“.

Алекси Пенчев – „Горива“, „Липиди. Повърхностно-активни вещества“, „Химия и хранене“, „Полимери. Полимерни материали“.

**Химия и опазване
на околната среда**
за 12. клас
профилирана подготовка

Издателство
© Булвест 2000, 2004

Автори
© Марко Кирилов Георгиев, 2004
© Георги Димитров Нейков, 2004
© Галин Петров Петров, 2004
© Илия Манолов Илиев, 2004
© Стефан Йорданов Караиванов, 2004
© Митка Петрова Павлова, 2004
© Алекси Никифоров Пенчев, 2004

Графичен дизайн
© Ивац Иванов Христов, 2004

ISBN 978-954-18-0366-0

ПРЕДГОВОР

Настоящото помагало по химия и опазване на околната среда за 12. клас, предназначено за профилирана подготовка по природни науки, е първото по рода си в нашето средно училище след въвеждане на 12-класно обучение. То е написано на базата на учебна програма, разработена и утвърдена от Министерството на образованието и науката, и е посветено главно на органичната химия. Включени са обаче и раздели и теми, които традиционно не влизат в предмета на органичната химия. На първо място това е разделът **„Физикохимични системи“**, чието естествено място е в учебника за 11. клас, където се разглеждат подобни теми. Въпроси като **„Химия и хранене“**, **„Лекарства и лекарствени продукти“** и **„Горива“**, които обикновено не се засягат или се споменават бегло в органичната химия, тук са развити в самостоятелни теми. Така е според учебната програма. Извън нея сме включили отделни въпроси и термини, като хиралност и карбаниони, което е наложително. Не може да се говори за карбокатиони (включени в програмата), без да се засегнат дори накратко карбаниони, които играят немалка роля в органичната химия.

Първата важна характеристика на учебното помагало е неговият значителен обем поради големия брой часове, предвидени в програмата (108). Това дава възможност да се включат нови теми, невключвани досега в учебниците за 9. клас, а други, основни за органичната химия теми от 9. клас да се разширят значително. Всяка тема обаче е самостоятелно развитие, а не просто допълнение към материала от 9. клас и това прави учебното помагало за 12. клас самостоятелно учебно пособие.

Втора важна особеност на настоящото учебно помагало е по-високото теоретично равнище. То е в съответствие с учебната програма и е съобразено с възрастовите възможности на учениците, които отговарят на досегашните студенти първи курс при 11-класно средно образование. Учебният материал е съобразен с най-съвременното развитие на органичната химия. Въведени са нови термини и нови формулировки на доскоро употребявани термини и понятия и на някои неизползвани досега в средното училище.

Трета много съществена особеност е новият начин на структуриране на материала в отделните теми в съответствие със съвременните тенденции. Започва се с кратък увод, следва класификация и номенклатура, източници (природни и промишлени) за най-важните представители на даден клас съединения, структура и физични свойства, химични реакции, основни представители и тяхната употреба и значение. Следва кратко съдържание (озаглавено „Накратко“) и ключови думи. Новост е въвеждането на задачи вътре в текста (за затвърдяване на току-що разгледан въпрос) и най-накрая – допълнителни задачи с постепенно повишена трудност. Съвсем ново (една съвременна тенденция) е рубриката **„Поглед напред“** – на база на изученото да се прогнозира решение и отговор на задачи от предстоящи за разглеждане теми, като се ползва аналогията като метод. В други случаи се посочват перспективите пред разглежданите в темата проблеми. Всичко това прави учебното помагало ново, оригинално и съвременно и се надяваме то да бъде възприето и оценено по достойнство в това отношение.

Скъпи ученици,

Предлаганото учебно помагало по химия и опазване на околната среда разкрива пред вас възможности за придобиване на съвременни, разширени познания в избраната от вас наука – химията, и по-конкретно органичната химия. Това ще спомогне за по-нататъшното ви изграждане като личности със задълбочени познания в тази област на науката, чиито постижения ви заобикалят отвсякъде. Това ще ви даде шансове и за по-успешна професионална реализация.

СЪДЪРЖАНИЕ

ВЪВЕДЕНИЕ	9
1. ИЗСЛЕДВАНЕ НА ОРГАНИЧНИТЕ СЪЕДИНЕНИЯ	
Методи за изследване	13
Идентифициране на органичните съединения	16
Качествен елементен анализ (лабораторно упражнение)	20
2. ХИМИЧНА ВРЪЗКА И СТРУКТУРА	
Структура на органичните съединения	22
Химична връзка	27
Квантовохимична теория на химичната връзка	32
Хибридизация на атомните орбитали на въглеродния атом	35
Електронни ефекти в молекулите на органичните съединения	41
3. СТЕРЕОХИМИЯ	
Пространствен строеж на органичните молекули	51
СтереоиЗОмерия	58
Оптическа активност. Произход. Измерване	64
Диастереомерия (диастереоиЗОмерия)	66
4. ФИЗИКОХИМИЧНИ СИСТЕМИ	
Видове физикохимични системи	72
Първи принцип на термодинамиката. Енталпия	78
Втори принцип на термодинамиката. Ентропия	83
Свободна енергия на Гибс и на Хелмхолц.	
Посока на химичните реакции	89
Свободна енергия и химично равновесие	93
Термодинамика и химична кинетика	95

5. ОРГАНИЧНИ РЕАКЦИИ

Видове органични реакции	101
Механизъм на органичните реакции	102
Термодинамика на органичните реакции. Химично равновесие	109
Скорост на органичните реакции	112

6. АЛКАНИ – НАСИТЕНИ ВЪГЛЕВОДОРОДИ

120

7. ЦИКЛОАЛКАНИ – ПРЪСТЕННИ НАСИТЕНИ ВЪГЛЕВОДОРОДИ

132

8. АЛКЕНИ

139

9. АЛКАДИЕНИ

167

Спрегнати диени (1,3-диени)	169

10. АЛКИНИ

178

11. АРЕНИ

194

Въглеводороди (лабораторно упражнение)	216

12. ГОРИВА

219

Обща характеристика на горивата	219

Нефт и природен газ. Нефтепродукти	220

Първична преработка на нефта	222

Химична преработка на нефта	223

Въглища. Преработка на въглищата	225

13. АЛКИЛХАЛОГЕНИДИ И АРИЛХАЛОГЕНИДИ

229

14. АЛКОХОЛИ

237

15. ФЕНОЛИ

249

Алкохоли и феноли (лабораторно упражнение)	255

16. АЛДЕХИДИ И КЕТОНИ

257

Алдехиди и кетони (лабораторно упражнение)	271

17. КАРБОКСИЛНИ КИСЕЛИНИ И ТЕХНИТЕ ПРОИЗВОДНИ	276
Производни на карбонилните киселини	293
Карбоксилни киселини (лабораторно упражнение)	301
18. АМИНИ	307
19. ХЕТЕРОЦИКЛЕНИ СЪЕДИНЕНИЯ	315
20. СПЕКТРАЛНИ МЕТОДИ ЗА ИЗСЛЕДВАНЕ НА ВЕЩЕСТВАТА	325
Вибрационни спектри. Инфрачервена спектроскопия	326
Електронни спектри	332
Спектроскопия във видимата и ултравиолетовата част на спектъра	337
Определяне на емпирични, молекулни и структурни формули на органични молекули (упражнения)	341
21. ВЪГЛЕХИДРАТИ	349
22. АМИНОКИСЕЛИНИ. БЕЛТЪЧНИ ВЕЩЕСТВА. НУКЛЕИНОВИ КИСЕЛИНИ	
Аминокиселини	361
Белтъчни вещества (белтъци)	368
Нуклеинови киселини	373
23. ЛИПИДИ. ПОВЪРХОСТНО-АКТИВНИ ВЕЩЕСТВА	
Липиди	380
Триацилглицероли	382
Фосфо- и гликолипиди. Стероли	385
Повърхостно-активни вещества	387
24. ХИМИЯ И ХРАНЕНЕ	
Хранителни вещества	392
Хранителни продукти	397
Установяване годността за консумация на хранителни продукти (лабораторно упражнение)	400

25. ЛЕКАРСТВА И ЛЕКАРСТВЕНИ ПРОДУКТИ

Лекарства	404

26. ПОЛИМЕРИ. ПОЛИМЕРНИ МАТЕРИАЛИ

Полимери	418
Полимерни материали	424

27. ХИМИЯ И ОПАЗВАНЕ НА ОКОЛНАТА СРЕДА

Биосфера	431
Човекът в биосферата	435
Замърсяване на биосферата	437
Последствия от замърсяване на биосферните части	440

28. ОЦЕНКА НА СЪСТОЯНИЕТО НА ОКОЛНАТА СРЕДА

Анализ на химичните замърсявания на околната среда	446
Методи за определяне на рН и киселинност на средата	448
Определяне на рН (лабораторно упражнение)	449
Определяне качествата на питейната и промишлена вода.	
Анализ на почви и въздух (лабораторно упражнение)	452

ВЪВЕДЕНИЕ

Какво представлява органичната химия? Защо тя се изучава от милиони хора по света и защо трябва вие да я изучавате? Не е трудно да се отговори на тези въпроси. Органичната химия е всичко онова, което ви заобикаля отвсякъде. Милионите видове живи организми са изградени главно от органични вещества. Това са протеините на вашите мускули, кожа, коса и др., облеклото от естествени и изкуствени влакна, обувките от естествена и изкуствена кожа, многобройните пластмасови и каучукови изделия за бита и техниката, полимерни материали за машиностроенето и строителството, бои, лакове, лекарства, миещи и перилни препарати, козметични средства и много други – всичко това е органична химия. Всеки, който изпитва поне малко любопитство да узнае за това, което го заобикаля, трябва да има известни познания по органична химия. А ако някой проявява особен интерес да научи повече за живота и живите организми, нуждае се от основни познания по органична химия.

История на Възникването на органичната химия като наука

За органична химия като наука може да се говори едва от края на 18 в. и началото на 19 в. Първите наченки на примитивни познания на човека върху органичните продукти обаче се крият дълбоко в древността (праисторическо време). За вино и оцет (кисело вино) се споменава още в библията. Древните египтяни умеели да правят особена бира от ечемик. Ферментацията като метод за приготвяне на спиртни напитки от растителни продукти, съдържащи захари или нишесте, изглежда е една от първите органични (биохимични) реакции, познати на човека може би от откриването на огъня. Древните финикийци извличали от средиземноморски миди молюски (на лат. *Murex bandaris*) легендарното, трудно достъпно и скъпо багрило „царски пурпур“ („Тирски пурпур“), използвано само от царски фамилии и други владетели за багрение на скъпи одежди. Индийците преди 2500 г. пр. н. е. използвали индиго за багрение в тъмносиньо, а древните египтяни и римляни – индиго и ализарин (също синьо багрило). В древен Китай (2500–3000 г. пр. н. е.) широко прилагали природни растителни материали за лечение на болни, като например Ма Хуан – екстракт от трева, лекарство стимулатор, съдържащо (по сегашни данни) ефедрин, сходен по действието си върху организма на адреналина.

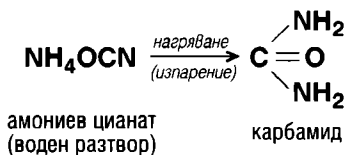
Хилядолетия оттогава – чак до средните векове, тези примитивни познания се предават от поколения на поколения у древните народи и към тях не е прибавяно почти нищо ново. Това продължава и в периода на алхимията (12 в.–16 в.), която е била повече „някакво особено изкуство“, отколкото наука. Все пак, към края на алхимичния период (16 в.) се появяват първите научни знания по органична химия. Открита е сухата дестилация на дървесина, при която получавали метанол (дървесен спирт) и други продукти. От природни смоли са изолирани бензоена и янтарна киселина. Вече към края на 18 в. броят на изолираните от растителни и животински материали органични съединения бързо нараства. К. Шееле (1769–1785 г.) получава винена, лимонена, оксалова, млечна и пикочна киселина, а Руел (1773 г.) изолира карбамид от човешка урина. Всички те показват някои общи, сходни свойства, които рязко ги отличават от неорганичните съединения (с произход от неживата природа). Пръв обръща внимание на тази разлика шведският учен Тонард Бергман (1777 г.). Установяването на разликата в качествения елементен състав между двата вида съединения (от организмов произход и тези от неживата при-

рода) става възможно едва когато френският учен (дворянин, благородник) Антоан–Лавоазие установява, че всяко изгаряне е свързано с поглъщане на кислород. При веществата от растителен и животински произход той винаги доказва въглероден диоксид и вода сред продуктите на изгарянето. От това следва изводът, че тези вещества съдържат въглерод и водород, като въглеродът винаги присъства и по такъв начин той се явява техен характеризиращ (основен) химичен елемент. Първоначално се оформят две отделни науки – „химия на растенията“ и „химия на животните“, които Берцелиус (1807 г.) обединява в една наука под общ термин „органична химия“, а за съединенията от двата типа използва общия термин „органични съединения“. Едновременно с това обаче сред химиците се заражда едно смътно схващане за т. нар. „жизнена сила“, присъща само на живите организми. То се оказва неплодотворно за развитието на органичната химия.

Берцелиус, Витализъм. Вьолер, органичен синтез

Според привържениците на „жизнената сила“ органични съединения не могат да се синтезират извън живите организми (в лабораториите), а това могат да правят само те (организмите) с помощта на присъщата им „жизнена сила“. Това схващане, наречено още „витализъм“ (от лат. vis vitalis = жизнена сила), е упорито защитавано от големия шведски учен Йонс Якобус Берцелиус и е възприето от всички химици по негово време като догма чак до средата на 19 в., благодарение на големия му авторитет и широката му известност като бележит учен.

В 1828 г. обаче младият немски химик Фридрих Вьолер, ученик на Берцелиус, успява да превърне (без помощта на „жизнена сила“) неорганичното съединение амониев цианат в познатото органично съединение карбамид:



Това откритие нанася първия удар върху витализма, но то остава незабелязано от химиците, чиито умове още дълго време са завладени от витализма под обаятелното влияние на Берцелиус. Едва около 20 години по-късно, когато биват осъществени синтези на голям брой органични съединения в лабораториите без помощта на „жизнена сила“, витализмът е отхвърлен от химиците. Френският учен Марселен Бертло (наречен от французите „бащата на органичния синтез“) и англичанинът Едуард Франкланд синтезират в 1848 г. оцетна киселина. В 1854 г. пак Бертло получава по изкуствен начин (в лаборатория) вещество, подобно на природните мазнини, а Александър Бутлеров – вещество, подобно на природните захари, наречено от него „метилентан“. На Бертло принадлежат думите: „Целта на нашите изследвания се заключава в пълно изгонване на живота при обясненията в органичната химия“. С работите на Бертло и на други видни химици (Вюрц, Дюма, Кекуле, Хофман, Колбе и др.) се слага началото на бързо развитие на органичния синтез, което продължава с нарастващи темпове и в наши дни. Сега броят на получените и изучени органични съединения, изолирани от растителни и животински материали и синтезирани в лаборатории, надхвърля 7 милиона. Това е едно наистина грамадно число в сравнение с броя на всички неорганични съединения на останалите химични елементи (~300 000). Терминът **органична химия** вече е загубил първоначалното си съдържание като „химия на растенията и животните“. Този термин се запазва и сега, но с променено съдържание

– **химия на съединенията на въглерода**. Още в 1830 г. Гмелин определя **предмета на органичната химия – изучаване на съединенията на въглерода**, което и Кекуле въвежда в своя учебник от 1861 г. Това определение остава валидно и сега.

Съвременната органична химия – теоретично-експериментална наука

В началото на своето развитие органичната химия е била изключително експериментална наука. През този период развитието ѝ се определя главно от умението, паметта и интуицията на рядко талантиливи учени. Дори и след създаването на първата фундаментална теория – структурната теория, експериментът и интуицията продължават да играят същата основна роля. След средата на 20 в. се появяват първите количествени теории, които оказват съществено влияние върху нейното развитие. Новите теории върху строежа на атома допринасят изключително много за изясняване природата на ковалентната връзка и строежа и реакционната способност на органичните съединения. Голямо влияние оказва и развитието на експерименталната техника, а към края на 20 в. – навлизането на компютрите в изследванията върху органичните съединения. Органичната химия вече заема междинно положение между физиката, която е силно математизирана, и биологията, която е в значителна степен описателна. Това определя използването на компютрите в умерена степен и най-вече в теоретичните области на органичната химия. В крайна сметка обаче, наред с математизирането и компютъризацията, интуицията и експериментът продължават да играят съществена роля в органичната химия.

Предизвикателства и възможности пред органичната химия

От получените досега над 7 милиона органични съединения болшинството са синтезирани в лабораториите и само малка част от тях са от растителен и животински произход. Макар съвременните химици да разполагат с големи възможности – идеи, теории и експериментална техника за синтез на все нови и нови органични съединения, със структура, стигаща до най-смела фантазия и с изненадващи свойства, те обаче са далеч от недостижимите възможности на живите организми. Счита се, че в тези организми се синтезират и съдържат колосален брой разнообразни и понякога изключително сложни органични съединения (наричат се биомолекули), които не могат да бъдат изолирани и изучени дори и с най-съвършени съвременни средства. Те не могат да бъдат синтезирани в лабораториите поради непознаване на механизмите и условията, при които те се образуват в живите организми. Усилията за разгадаване тайните на организмите непрекъснато бележат понякога невиджани успехи, но постигането на тази цел все още остава твърде далеч. Живият организъм се оказва огромна, съвършена лаборатория, откъдето учените непрекъснато черпят информация както за самите сложни органични съединения, така и за механизмите, по които те се образуват. Вече се оформи самостоятелна наука между химията и биологията – **биохимия** („химия на живите организми“) – на молекулярно ниво с използване на методите на органичната химия. Затова е изключително любопитно, занимателно и от огромна практическа полза да се изучава органична химия. И все пак, поради изключителната сложност и комплексност на живите организми, засега може да се твърди, че едва сме се докоснали до повърхността на тази пленителна област на науката.

След средата на 20 в. сериозен тласък в развитието на промишления органичен синтез доведе до появата на достъпни и евтини промишлени суровини в едри мащаби. Исторически погледнато, проблемът за достъпността и цените на материалите в органичния синтез датира още от 19 в. След като хилядолетия наред са получавани и използвани само някои труднодостъпни и скъпи багрила, главно от царе и други владетели, през 1858 г. 18-годишният студент Уилям Хенри Перкин случайно открива прост начин за получаване на евтино тъмночервено багрило **мовейн** от екстракт на каменноуглен катран. Това открива пътя и насочва химиците към търсене на достъпни суровини за синтез на нови синтетични евтини багрила. Втората половина на 19 в. става период на бурно развитие на химията и производството на багрила, което продължава и в наши дни. Съвременните багрила са много разнообразни и с отлични качества.

Развиването на добива и преработката на нефт, довела до получаването на редица достъпни изходни суровини, безспорно се оказва основен стимул за разрастването и на промишления органичен синтез в неимоверни мащаби след средата на 20 в. От нефта и природния газ дойдоха поразителен брой материали и продукти, които обогатиха нашия живот – пластмаси, синтетични влакна, лекарства, миещи средства и много други. Трябва да се знае обаче, че залежите от нефт и газ непрекъснато и необратимо се изчерпват и намаляват, а и самите запаси не са неограничени. Все още голяма част от нефта и газа отива за гориво в транспорта и по-малка част служи за добиване на нефтопродукти – суровини за химическата промишленост. Ето защо днес остро стои проблемът за намиране на алтернативни източници на енергия, особено за транспорта, а нефтът вместо за въглеродно гориво да се използва главно като основна суровина за химическата промишленост. Засега въпросът за използване на въглероден диоксид като източник на въглеродна суровина в промишления органичен синтез се намира на ниво фундаментални изследвания.

Много се разчита на създаване на **нови катализатори** като средство за икономично провеждане и най-вече за намаляване разхода на енергия при химичните процеси в индустрията. В това отношение източник на идеи са **биокатализаторите** (ферментите) както за директното им използване в индустрията, така и за синтез на нови **биомиметични** (ферментоподобни) катализатори. Голям интерес представляват металокомплексните и органометалните катализатори, използвани в органичния катализ. Огромно значение придобиват **генетичните изследвания** на молекулярно ниво, които стоят по-близо до химията, отколкото до биологията по отношение методиката на изследване, както и най-модерните **нанотехнологии** – едно безспорно забележително достижение на съвременната химична наука.

Важно предизвикателство пред съвременната органична химия и химията изобщо са негативните последици за околната среда от разрастването на химичната индустрия и особено приложението на химичните продукти в различни стопански отрасли. Химичното замърсяване на околната среда е важен, но по принцип преодолим проблем, докато непрекъснатото и необратимо изчерпване на запасите от суровини, на първо място нефта, има необратим отрицателен ефект. Проблемът за суровините и особено за нефта е един от основните глобални въпроси за решаване, за да се предотврати или поне да се намали негативният ефект върху развитието на човешкото общество, и то в не много далечно бъдеще. Защото на сегашния етап дори и не може да се помисли за забавяне развитието на научно-техническия прогрес. Само една научна революция може да реши тази изключително важна задача пред съвременното общество.

1

Изследване на органичните съединения

МЕТОДИ ЗА ИЗСЛЕДВАНЕ

Общи принципи

Едно органично съединение, синтезирано в лаборатория или извлечено от растителен или животински материал, първоначално се намира в смес с други вещества – **сурова реакционна смес или суров екстракт**. Оттук нататък предстоят серия от изследвания, докато съединението се получи в чист вид и се установи кое е то, като се следва **определен ход**.

В реакционната смес освен желания продукт се съдържат и нереагирани изходни вещества и странични продукти. Това налага изолиране и пречистване на синтезираното съединение, което често е трудна задача, изискваща много време.

Същото важи и в случаите, когато се извлича органично съединение из растителен или животински материал.

Изолираното и пречистено съединение по-нататък следва да бъде идентифицирано, ако е познато, или да бъде последователно изследвано, за да се установи кое е то, като се почне от неговия състав и строеж, а след това (или едновременно с това) да бъдат изучени и неговите свойства.

Подготовка за анализ

(изолиране и пречистване на органични съединения)

Съществуват много методи за **изолиране и пречистване на органични съединения** из реакционни смеси, описани подробно в специални практикуми по органична химия. Тук обаче ще бъдат разгледани накратко принципите, върху които са изградени най-важните методи. **Кристалните вещества** се изолират чрез **декантиране** или **филтруване** – операции, добре познати в химията и тук няма да бъдат разглеждани.

Утайката след филтруването и промиването най-често съдържа твърди примеси. За тяхното отстраняване, с оглед **пречистване** на полученото съединение, се използват различни методи, от които най-често приложим е **прекрystalизацията**. Необходимо условие е съединението да е добре разтворимо в определен разтворител на горещо (при кипене), а при охлаждане разтворимостта му рязко да намалява. При това става пресищане на разтвора и излишъкът от веществото изкрystalизира. След филтруване и промиване с чист разтворител се получават чисти кристали от главното вещество (без примеси).

Разделянето, изолирането и пречистването на течни вещества (а също и на нискотопими вещества) се извършва чрез **дестилация**.

Различаваме два основни вида дестилация – **обикновена дестилация** при нормално (атмосферно) налягане или под вакуум (**обикновена вакуум дестилация**) и **фракционна дестилация** (атмосферна или под вакуум).

Обикновената дестилация е процес, при който течното вещество при нагряване до кипене бързо се изпарява, парите му се отвеждат и преминават през свързан под наклон хладник, където те се охлаждат, втечняват и се събират в приемник. В реакционния съд остават течни (или твърди) примеси, които обикновено са нелетливи или трудно летливи. По този начин полученото течно органично съединение се изолира и същевременно се пречиства.

Дестилацията се използва и за разделяне на две и повече течни вещества, ако разликата в температурата им на кипене е над 80 °С. При по-малка разлика най-напред дестилира чисто по-нискокипящото вещество, след това се събира смес от двете вещества и накрая преминава и се събира по-висококипящото вещество. Събраните три порции в три отделни приемника се наричат **фракции**, откъдето идва названието **фракционна дестилация**.

За разделяне на две течни вещества с близка температура на кипене се прибегва до истинска (високоэффективна) **фракционна дестилация**. Използват се фракционни колони – стъклени или метални тръби, запълнени със специален пълнеж (стъклени или метални гранули, топки и др.).

Фракционната дестилация се използва в нефтопреработвателната промишленост. Използват се високи няколко метра фракционни (ректификационни) колони със специално устройство и мощна разделителна способност. Получават се смеси, кипящи в определен температурен интервал (виж по-нататък „Горива“). Ако течните вещества при температурата им на кипене при атмосферно налягане се разлагат, дестилацията (обикновена или фракционна) се провежда при намалено налягане (вакуум).

Принципите на **хроматографията** са известни още от 19 в., но развитието на хроматографските методи за разделяне, пречистване и идентифициране на органични съединения започва едва след 1940 г. с въвеждането на хартиената хроматография.

Всички хроматографски методи се основават на няколко общи принципа. За всеки метод (който и да е той) са необходими следните компоненти:

- неподвижна фаза – разтворител или твърд адсорбент;
- подвижна фаза – разтворител, или газ носител;
- проба за разделяне – смес от съединенията за разделяне и пречистване.

Разделянето се основава на различната разтворимост или адсорбционна способност на съединенията в пробата (сместа). **Разпределението** на подлежащите за разделяне вещества става между подвижната и неподвижната фаза до постигане на равновесие. Това разпределение е различно за различните съединения. На това се дължи тяхното разделяне. Според този физикохимичен принцип хроматографските методи се делят на три групи:

- **разпределителна хроматография** (конкурентно разпределение на разтворените вещества между два несмесващи се разтворителя);
- **адсорбционна хроматография** (конкурентно разпределение на разтворените вещества между разтворителя и адсорбента);
- **изместителна хроматография** (конкурентна адсорбция на разтворените вещества върху адсорбента).

Според използваната методика хроматографията бива: **хартиена, колонна, тънкослойна** и **газова**. Съществуват и други усъвършенствани методи за специални цели като течно-течна хроматография при високо налягане, гел-проникваща хроматогра-

фия и др., които тук няма да бъдат разгледани. Ще се спрем само на тънкослойната хроматография.

Тънкослойната хроматография се основава на адсорбционен принцип. Като метод прилича на хартиената хроматография, но вместо лист хартия се използват стъклени плочки или пластмасови пластинки, върху които е нанесен по специален начин равномерен тънък слой адсорбент – диалуминиев триоксид, смесен с гипс като свързващо вещество, или силикагел (SiO_2 получен чрез обезводняване на гел от силициева киселина). Плочките след това се сушат. (Продават се и стандартно приготвени пластмасови пластинки с нанесен силикагел.) Хроматографията се извършва по следния начин. На старта (1 см от ръба на плочката) се нанася разтвор на веществата за разделяне, след това същият ръб на плочката се поставя в стъклена вана с разтворител (подвижна фаза) и ваната се покрива отгоре със стъклен капак. Придвижването на веществата протича с различна скорост в зависимост от тяхната адсорбционна способност. Процесът продължава, докато разтворителят достигне на определено разстояние от горния ръб на плочката (фронт). Измерват се разстоянията от старта до петната на разделените вещества и отделно до фронта на разтворителя. От съотношението на всяко едно от разстоянията от старта до петната към това до фронта на чистия разтворител се получават т. нар. R_f -стойности, които са специфични и характерни за всяко отделно съединение. Петната на цветните вещества се разпознават лесно, а на безцветните се проявяват чрез напръскване със специален реагент (обикновено йод) или чрез облъчване с ултравиолетова лампа с определена дължина на вълната, при което те светят, докато са облъчени. Тънкослойната хроматография може да се използва за идентифициране на полученото вещество със свидетел готов образец от описаното в литературата органично съединение (нанася се на старта).

Критерии за чисто вещество

Охарактеризирането на чистите вещества се извършва въз основа на определени **критерии: температура на топене, температура на кипене, температура на разлагане, плътност и показател на пречупване на светлината.**

За кристалните вещества това е преди всичко **температурата на топене**. Веществата, които се разлагат под температурата на топене, се характеризират с **температура на разлагане**.

Чистите кристални вещества имат рязка температура на топене, обикновено в интервал $0,5\text{--}1\text{ }^\circ\text{C}$. За вещества, които се разлагат преди да се стопят, критерий е температурата на разлагане. Тя зависи от скоростта на нагряване и е по-ниска и в по-широк интервал при бавно нагряване и обратно.

Чистите течни вещества кипят при строго определена температура (кипене в точка). За разлика от температурата на топене, **температурата на кипене** зависи от външното налягане – тя е по-ниска при по-ниско налягане. Затова винаги се отбелязва при какво налягане е определена температурата на кипене.

Температурата на кипене се определя директно в апаратура за дестилация, снабдена с термометър. Има и по-прецизни прибори и методи за определяне както на температурата на топене, така и на температурата на кипене.

Едно **кристално вещество** е чисто, ако при повторна прекристализация *температурата му на топене не се променя и веществото се топи рязко*. За **течните вещества** критерият за чистотата му е **кипене в точка**.

Плътността е характерна за течните вещества. Представява теглото на течното вещество в единица обем при определена температура, тъй като обемът зависи от температурата.

Обемът на съда, с който се определя плътността (наречен пикнометър), се определя от теглото на дестилираната вода, която го запълва до определена мярка (белег) при 4 °C, тъй като при тази температура 1 ml дестилирана вода тежи 1 g. Този обем по-нататък се използва за всички определяния на плътността на различни вещества при стандартна температура (20 °C). Плътността на веществото, определена при 20 °C спрямо вода при 4 °C, се дава с израз:

$$d_4^{20} = \frac{\text{Масата на веществото в пикнометъра при 20 °C}}{\text{Масата на водата в пикнометъра при 4 °C}}$$

Показателят на пречупване на светлината (n) представлява ъгълът на пълно вътрешно отражение на светлината, която преминава през тънък слой на течното вещество. Той се измерва със специални прибори – рефрактометри, при определена температура. За стандарт се приема температура 20 °C и определена дължина на вълната – жълтата D-линия на натриевата светлина. Означава се със символа n_D^{20} .

Всички изброени величини – критерии за чисти вещества – имат постоянна стойност, независимо от начина на получаване на веществата и затова се дефинират като **физични константи**, характерни за всяко вещество.

ИДЕНТИФИЦИРАНЕ НА ОРГАНИЧНИТЕ СЪЕДИНЕНИЯ

Общи принципи

За идентифициране на едно органично съединение, което е описано в литературата, т. е. е познато, обикновено е достатъчно да се определят някои от неговите физични константи, които да се сравнят с литературните данни. Ако те съвпадат, изследваното съединение е същото, което е описано в литературата. Поради грамадния брой органични съединения, обаче, много от които са с близки и някои даже със съвпадащи физични константи, налага се да се определят и сравнят възможно повече такива константи и дори да се потърсят и допълнителни доказателства. За кристалните вещества такова доказателство (с малки изключения) е **температурата** на топене на смесена проба. Принципът е следният. Ако смес от две вещества с еднаква температура на топене се топи при същата температура, както двете вещества поотделно, тези две вещества са идентични (едно и също съединение). Ако смесената проба се топи по-ниско най-малко с 2 °C (обикновено 5–10 °C) от отделните вещества, то те са различни и съвпадението на техните температури на топене е случайно. За идентифициране на изследваното органично съединение чрез смесена проба е необходимо наличието на готов образец от познато съединение, с което да се направи смесената проба с изследваното съединение.

Ако събраните доказателства са недостатъчни и идентифицирането на изследваното (полученото) съединение е несигурно, тогава към него се постъпва както с непознато вещество, като се започне с определяне на неговия елементарен състав и след това се определи структурата му. За целта в миналото са използвани почти само химични методи. Те обаче са бавни, трудоемки и дават ограничена информа-

ция за структурата на органичните съединения и сега рядко се използват. Вече има разработени бързи и удобни физични методи, но някои от тях (най-мощните) изискват скъпа апаратура. Тези методи ще бъдат разгледани по-нататък.

Състав на органичните съединения

Всички съединения от организмов произход съдържат въглерод, който е техни характерен химичен елемент. Освен това те съдържат водород и кислород, а много често азот и сяра. Затова тези елементи (**C, H, O, N, S**) са наречени **органогени**. По-късно към тях се прибавя и фосфор (наричан от някои химичен елемент на живота) и всички тези елементи биват наричани още *биоγενни елементи*. Установено е също така, че и синтезираните в лабораториите органични съединения винаги съдържат въглерод. Това именно дава основание да се определи предметът на органичната химия като „химия на съединенията на въглерода“ (Гмелин, 1830 г.).

Да се определи състава на едно органично съединение означава да се установи от кои химични елементи се състои съединението (качествен елементен анализ) и в какво количествено съотношение се намират те (количествен елементен анализ).

Качествен елементен анализ

Откриване на въглерод и водород. Проба от веществото се нагрява в епруветка в присъствие на меден (II) оксид. Веществото се окислява, като въглеродът преминава във въглероден диоксид, който се отвежда (с тръбичка) и се пропуска през бистър разтвор на калциев дихидроксид **Ca(OH)₂** или бариев дихидроксид **Ba(OH)₂**. Появява се бяла утайка или мътилка от калциев карбонат **CaCO₃** или бариев карбонат **BaCO₃**. Съдържащият се водород в съединението се окислява до вода. Образуват се водни пари, които се охлаждат и кондензират като водни капчици по студени-те стени в горния край на епруветката.

Откриване на азот и сяра. Проба от веществото се нагрява до червена жар с натрий в епруветка. Съдържащият се в съединението азот се свързва с въглерода и натрия и дава натриев цианид **NaCN**, а сярата – динатриев сулфид **Na₂S**. Нагрятата проба се разтваря във вода и водният разтвор се разделя на две части, които се изпитват за азот и за сяра.

Изпитване за азот. Към едната част от разтвора се прибавя внимателно (на капки) железен (II) сулфат. Образува се натриев хексацианоферат (II), **Na₄[Fe(CN)₆]**, известен още като натриев ферицианид. Към него се прибавя железен (III) сулфат, при което се образува син разтвор или синя утайка от железен (III) хексацианоферат (II) (проба на Ласен).

Изпитване за сяра. Към другата половина от разтвора се прибавя разтвор на натриев пентацианонитрозилферат (II), **Na₄[Fe(CN)₅NO]₂** – получава се червено-виолетово оцветяване.

Откриване на халоген. Проба от веществото се взема на върха на медна тел и се внася в пламъка на горелката. При наличие на халоген в съединението пламъкът се оцветява зелено (проба на Байлщайн). Зелено оцветяване на пламъка обаче дават и други съединения, несъдържащи халоген. По-сигурно е откриването на халоген чрез стопяване на веществото с калциев оксид **CaO** в епруветка, при което халогенът се свързва с калция в калциев халогенид. Проба се разтваря във вода и на разтвора се действа с разтвор на сребърен нитрат **AgNO₃**. При наличие на хлор пада бяла утайка от сребърен хлорид **AgCl**.

Количествен елементен анализ

Определяне на въглерод и водород. Най-старият метод за количествено определяне на въглерод и водород е създаден още от Либиг (1838 г.), известен като макрометод. В по-ново време бяха разработени усъвършенствани методи, отличаващи се главно по масата на вещество в пробата.

Масата на вещество в пробата:

Макрометод	0,2–0,3 g
Полумикрометод	0,02–0,03 g
Микрометод	0,002–0,005 g

Всички методи почиват на един и същ принцип. Точно претеглена проба от веществото за анализ се изгаря в ладийка, поместена в кварцова тръба в ток от кислород и в присъствие на меден (II) оксид. Продуктите на окислението – въглероден диоксид и водни пари – се отвеждат чрез продухване на тръбата с ток от кислород и след това азот и се улавят в предварително претеглени абсорбционни съдчета – U-видни тръбички, запълнени с безводен калциев дихлорид (за свързване на водата) или магнезиев перхлорат MgClO_4 , съответно с натронкалк ($\text{NaOH} + \text{Ca(OH)}_2$) за свързване на въглеродния диоксид. По нарастване на теглото на абсорбционните съдчета се определя количеството на образуваните при изгарянето на пробата вода и въглероден диоксид. След това по формула се изчислява процентното съдържание на въглерод и водород в изследваното съединение.

Ако съединението освен въглерод и водород съдържа и други химични елементи, напр. азот, халоген и др., при изгарянето на пробата се отделят и други, пречещи газове, което води до грешки в количественото определяне на въглерода и водорода. В такива случаи в тръбата за изгаряне се поставят вещества за улавяне на пречещите газове – сребро, оловен диоксид, нанесен върху азбест и др. Има предложени различни пълнежи на тръбата за изгаряне, наречени универсални, за да могат да се анализират органични съединения с какъвто и да е елементен състав.

Изчислението на процентното съдържание на химичните елементи в изследваното съединение може да се илюстрира със следния пример:

При качествен анализ на съединението е установено, че то съдържа въглерод и водород. За количествен анализ е взета проба от веществото 0,0382 g, която при изгарянето дава 0,0729 g CO_2 и 0,0478 g H_2O . Изчислението на процентното съдържание на въглерода става по формулата:

$$\% \text{ C} = \frac{0,0729 \cdot 12,011 \cdot 100}{44,009 \cdot 0,0382} = 52,11,$$

където:

0,0729 е масата на отделения CO_2 ;

12,011 – масата (относителната средна маса) на въглерода.

44,009 – относителната молекулна маса на CO_2 ;

0,0382 – масата на пробата.

По аналогичен начин се изчислява процентното съдържание на водород. В числителя влиза масата на водорода във водната молекула.

$$\% \text{ H} = \frac{0,0477 \cdot 2 \cdot 1,008 \cdot 100}{18,015 \cdot 0,0382} = 13,97$$

Сумата прави $52,11 + 13,97 = 66,08$. Разликата до $100 \% : 100 - 66,08 = 33,92$ представя процентното съдържание на кислорода: $\% \text{O} = 33,92$.

Емпирична формула. Молекулна формула

От получените стойности за процентното съдържание на **С**, **Н** и **О** чрез последователно делене на атомните маси на съответните елементи и след това на най-малкото получено число по долната схема се получава:

Елемент	%	атомни маси	съотношение	най-малко число	съотношение в цели числа
С	52,11	: 12,011	4,34	: 2,18	2
Н	13,015	: 1,007	13,11	: 2,18	6
О	33,92	: 15,9994	2,18	: 2,18	1

Най-малкото число 2,18 се приема за 1 атом кислород и трите числа се делят на него. Получават се приблизително цели числа (молекулите съдържат цели атоми), които изразяват съотношението на броя на атомите на химичните елементи. Съставя се формула на отношение **C₂H₆O**, наречена още **емпирична формула**.

Същото отношение обаче има и във формулите **C₄H₁₂O₂**, **C₆H₁₈O₃** и т. н., които са кратни на първата. За да се реши коя от тези формули е истинската и отговаря на реалната молекула на съединението, определя се неговата молекулна маса. Това може да стане чрез определяне понижението на температурата на замръзване или повишението на температурата на кипене на разтвора в сравнение със съответните константи на чистия разтворител, които зависят от броя на молекулите разтворено вещество, съгласно законите на Раул:

$$M = E_{\text{замр.}} \cdot \frac{m_1}{m_2} \cdot \frac{1000}{\Delta t_{\text{замр.}}}$$

където:

M – молекулната маса на разтвореното вещество в g mol^{-1} ;

m₁ – масата на разтвореното вещество в g;

m₂ – масата на разтворителя в g;

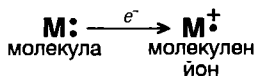
Δt_{замр.} – измереното понижаване на температурата на замръзване (съответно повишаване на температурата на кипене) на разтвора в °C;

E_{замр.} – криоскопската константа на разтворителя.

Обикновено се използва твърд, нискотопим разтворител (камфор, нафталин) и тогава се мери температурата на топене вместо температурата на замръзване.

В разглеждания случай за изследваното вещество е намерена молекулна маса примерно 91. Изчислените молекулни маси по емпиричната формула и кратните на нея са **C₂H₆O** (92), **C₄H₁₂O₂** (184), **C₆H₁₈O₃** (276). Най-близка до измерената е изчислената молекулна маса по първата (емпиричната) формула 92, следователно истинската формула на изследваното съединение е **C₂H₆O**. Тя е неговата **молекулна формула**.

Един съвременен метод за определяне молекулната маса на органичните съединения е определяне масата на молекулния йон (молекулата без един електрон M^+ , чиято маса е нищожна и не влияе на определението).



Това се постига чрез снемане на мас-спектри в апарати мас-спектрометри, които обаче са скъпи.

Задача.

а) Изведете емпирична формула от следните данни за количествен елементен състав в %: C – 92,31 H – 7,69.

б) От получената емпирична формула изведете молекулни формули при следните опитно определени молекулни маси: 25,0; 78,0; 104,9.

в) От изведените молекулни формули и атомните маси на елементите изчислете точните молекулни маси на съединенията.

КАЧЕСТВЕН ЕЛЕМЕНТЕН АНАЛИЗ

(лабораторно упражнение)

Задача 1. Откриване на въглерод и водород

Необходими пособия, химикали и материали: епруетка, спиртна лампа, лъжичка, запушалка с газоотводна тръбичка, меден (II) оксид, бистър разтвор на $Ba(OH)_2$ или $Ca(OH)_2$, проба от веществото за анализ.

Начин на работа. На дъното на епруетката се поставят 0,1–0,2 g от веществото за анализ, смесено с 0,1–0,2 g меден (II) оксид. Епруетката се хваща с щипка и се нагрява на спиртна лампа. Епруетката предварително се запушва със запушалка с газоотводна тръбичка, която се потапя в разтвор на $Ca(OH)_2$ или $Ba(OH)_2$. Пада бяла утайка от $CaCO_3$ ($BaCO_3$), което е доказателство за наличие на въглерод в пробата.

По студените части на горния край на епруетката се образуват водни капчици, доказателство за наличие на водород в молекулата.

Задача 2. Откриване на хлор

Необходими пособия, химикали и материали: медна тел, спиртна лампа, епруетка, чаша с вода, микрошпатулка, щипка за епруетка, калциев оксид, разтвор на $AgNO_3$, проба за анализ.

Начин на работа: а) Проба от веществото за анализ се взема на върха на медна тел и се внася в пламъка на спиртна лампа. Появява се зелено оцветяване (проба на Бал-щайн).

б) В епруетка се сипват 1 микрошпатулка CaO и 1 микрошпатулка от веществото за анализ и се загреват до стапяне. След изстиване полученият $CaCl_2$ се разтваря във вода, в която се капват няколко капки от разтвора на $AgNO_3$. Получава се бяла утайка от $AgCl$.

НАКРАТКО

Всяко новополучено органично съединение чрез синтез или чрез извличане от растителен или животински материал предстои по-нататък да бъде изследвано, като се следва определен път (ход) от последователни етапи. Първият етап е изолиране и пречистване на веществото из реакционната смес или из растителния (животински) екстракт. Съществуват много методи и операции за тази цел – декантиране, филтруване, прекристализация, обикновена и фракционна дестилация (атмосферна и вакуумна). За разделяне и пречистване на две и повече вещества сега се използват съвременни хроматографски методи – колонна, хартиена, тънкослойна и газова хроматография. Всички те се основават на няколко общи принципа. Всеки от тези методи се нуждае от три компонента: **проба за разделяне, неподвижна фаза** (разтворител или твърд адсорбент) и **подвижна фаза** (разтворител или газ-носител). Общ физико-химичен принцип на **разделяне на веществата е различното разпределение в пробата между двете фази – подвижна и неподвижна**.

Освен за разделяне и пречистване, някои от хроматографските методи се използват и за идентифициране на вещества чрез свидетели, които се вкарват в старта в съседство с пробата. Резултатите са отразени върху хроматограми (тънкослойни). Чистите вещества се идентифицират чрез физични константи. След това се подлагат на елементен анализ – качествен и количествен. От данните на количествения елементен анализ се извежда **емпирична формула**, а след определяне на молекулната маса – **молекулната формула** на изследваното съединение – ключова формула за по-нататъшните изследвания на органичното съединение.

КЛЮЧОВИ ДУМИ

прекрстализация, дестилация, хроматография, качествен елементен анализ, емпирична формула, молекулна маса, молекулен йон, молекулна формула, органогени, физична константа, чисто вещество, критерии за чисто вещество.

ДОПЪЛНИТЕЛНИ ЗАДАЧИ

1. Как ще разделите смес от метилов алкохол (температура на кипене 64 °C) и бензен (температура на кипене 80 °C)?

2. Смес от две вещества **А** и **Б** дестилира при атмосферно налягане при 120–126 °C и не може да се раздели чрез обикновена дестилация. Какви други методи можете да използвате за разделянето им?

3. При тънкослойна хроматография на проба от непречистено вещество е получено интензивно петно на разстояние 7,8 cm от старта. Измереното разстояние от старта до фронта е 9,5 cm. Изчислете R_f -стойността на веществото.

4. а) Изведете емпирична формула от следния количествен елементен състав в %:

C – 12,6 **H** – 3,2 **Br** – 84,1.

б) Съставете молекулна формула при опитно намерена молекулна маса 96.

в) Изчислете точната молекулна маса по молекулната формула и атомните маси на химичните елементи.

г) Възможна ли е друга молекулна формула, кратна на емпиричната, и ако не, необходимо ли е да се определя опитно молекулната маса?

ПОГЛЕД НАПРЕД

Има конструирани апарати за определяне количествения елементен състав за няколко елемента в дадена проба.

Има конструирани мас-спектрометри с мощна разделителна способност и програма за директно определяне на молекулни формули на съединения, без да се прави елементен анализ, който отнема много време.

2

Химична Връзка и структура

СТРУКТУРА НА ОРГАНИЧНИТЕ СЪЕДИНЕНИЯ

Общи принципи

Молекулната формула се явява важна характеристика на едно органично съединение – отправна точка за неговото по-нататъшно изучаване. Тя обаче не дава същинска представа за молекулата, а именно за взаимното разположение на атомите в нея, тяхната организация в пространството и силите, които задържат атомите в молекулата заедно. Дълго време обаче – чак до конгреса на химиците в Карлсруе, Германия (1860 г.) – самото понятие молекула не е било напълно изяснено. Въпреки това, в един кратък период (1857–1861 г.) трима талантили учени – химици – Аугуст Кекуле от Германия, Арчибалд Скот Купър от Шотландия и основоположникът на органичната химия в Русия Александър Бутлеров, почти едновременно и независимо един от друг полагат основите на една от най-важните, фундаментални теории в органичната химия – **структурната теория**, като всеки от тях внася елементи и свои приноси в теорията.

Кекуле. Купър.

Четиривалентен въглероден атом. Въглеродни вериги

Франкланд (1852 г.) въведе понятието „атомност“, наречено по-късно „валентност“ на химичните елементи. Това е способността на техните атоми да се свързват със строго определен брой атоми на други химични елементи.

Кекуле (1857 г.), развивайки тази идея, установи, че **въглеродният атом** в органичните съединения участва постоянно с четири валенции, т. е. **проявява постоянна четиривалентност**. Това важно откритие е първото основно положение, залегнало в структурната теория. Второ важно откритие на Кекуле (1858 г.) е, че въглеродните атоми имат удивителната способност да се свързват здраво не само с атоми на други химични елементи, но и помежду си в дълги въглеродни вериги – прави и разклонени.

Купър почти по същото време (1858 г.) изказва същите идеи, като освен това въвежда валентни черти за изразяване на връзките между атомите.

Малко след това **Емил Ерленмайер** въвежда **тройна връзка** между въглеродните атоми в ацетилен, а **Александър Кръм Браун** – **двойна връзка в етилена**, като по този начин е спазена четиривалентността на въглеродния атом.

Важно откритие на **Кекуле** е установяването на **цикличната въглеродна верига** в молекулата на **бензена** (1865 г.).

На схема 1 са показани няколко примерни въглеродни вериги – отворени и циклични, а също така и хетероциклени вериги (открити по-късно), в които един или повече въглеродни атома в цикъла са заменени с атоми на други елементи (хетероатоми, съответно хетероциклени вериги).

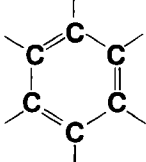
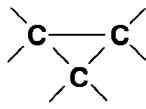
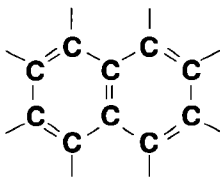
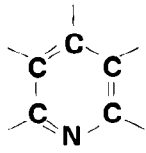
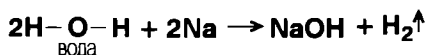
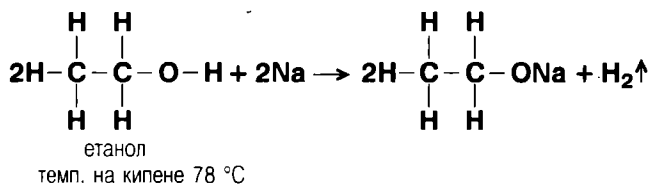
Отворени	Затворени (циклени)	
Прави $\begin{array}{c} \text{---C---C---C---C---} \\ \\ \text{---C=C---C---C---} \end{array}$ Разклонени $\begin{array}{c} & \text{---C---} \\ & \\ \text{---C---C---C---C---} \\ \\ \text{---C=C---C---C---} \\ & \\ & \text{---C---} \end{array}$	Карбоциклени  Кекуле, 1865 г.  Фройнд, 1882 г. 	Хетероциклени 

Схема 1. Видове въглеродни верига

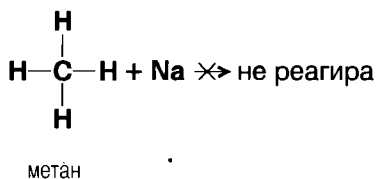
Бутлеров. Структура

Александър Бутлеров е един от създателите на структурната теория, който я представя в завършен вид. Той е основател на органичната химия в Русия, най-видният представител на плеада талантиливи химици органици от университета в гр. Казан. Своите идеи върху структурната теория Бутлеров излага пред химичната секция на конгреса на естествоизпитателите в гр. Шпайер, Германия (1861 г.).

Бутлеров пръв въвежда термина „**структура**“ (от лат. structura – структура, строеж, начин на строеж), откъдето идва названието **структурна теория**. Под структура той разбира ред и начин на свързване на атомите в молекулите на органичните съединения. Според него свойствата на органичните съединения зависят не само от техния качествен и количествен състав, а и от структурата на техните молекули. Оттук следва, че чрез изучаване свойствата на едно органично съединение може да се установи неговата структура и обратно, ако се знае структурата, може да се съди за свойствата му. Например на молекулната формула $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ съответстват съединенията етанол и диметилов етер. Етанолът реагира с натрий, подобно на водата, и отделя водород.



Ако съединението би било диметилов етер, то не би трябвало да реагира с натрий, тъй като всички негови водородни атоми са свързани с въглеродни атоми както при метана, който не реагира с натрий:



Изследваното съединение реагира с натрий и е етанол, в който има един особен водороден атом, свързан с кислороден, който именно участва в реакцията с натрий.

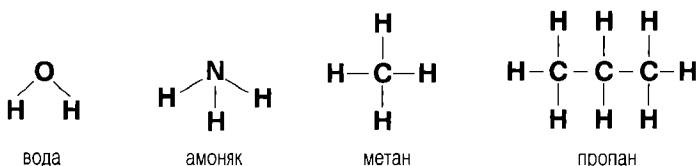
Тъй като молекулната формула на етанола и диметиловия етер е една и съща $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, тя не може да отрази разликата в свойствата на тези две съединения. Само двете формули, в които е показан начинът на свързване на атомите, т.е. тяхната структура (която е различна), обяснява тази разлика.

Бутлеров не само показва възможностите, които структурната теория разкрива за органичния синтез, но и за пръв път изяснява отдавна откритото от Либиг и Гей-Люсак и широко изучавано от Берцелиус явление, наречено от него **изомерия** (1830 г.). При изомерията съединения с еднакъв състав (сега еднаква молекулна формула) имат различни свойства.

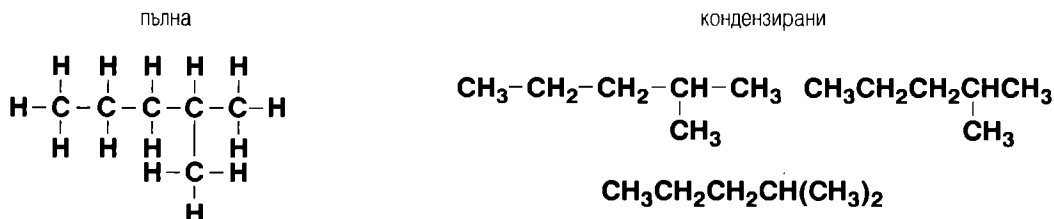
Структурната теория от създаването досега си остава най-фундаменталната теория в органичната химия. Дълги години – до появата на съвременните количествени теории за реакционната способност на органичните съединения и механизма на органичните реакции, основавайки се само на нея, талантиливи химици с добра памет и интуиция са допринесли съществено за развитието на органичния синтез, който си остава основна задача и предизвикателство пред органичната химия.

Структурни (конституционни) формули

За изразяване структурата на органичните съединения се използват структурни формули. В тях атомите са свързани с валентни черти, като е спазен определеният ред на свързване (структура) в молекулата:



Тези **пълни структурни формули** са неудобни за писане, отнемат много време и място, особено при голям брой атоми в молекулата на съединението. Затова обикновено се използват **съкратени (кондензирани) формули**, в които валентните черти между атомите или не се изписват, или се изписва само част от тях (за по-голяма яснота):



В кондензираните формули обикновено не се изписват хоризонталните валентни черти. Вертикалните черти обаче остават за по-голяма яснота. В последната формула двете метилови групи при един и същ въглероден атом (**CH**) се изписват групово заедно в скоби с индекс извън скобата за броя на групите (в случая цифра 2).

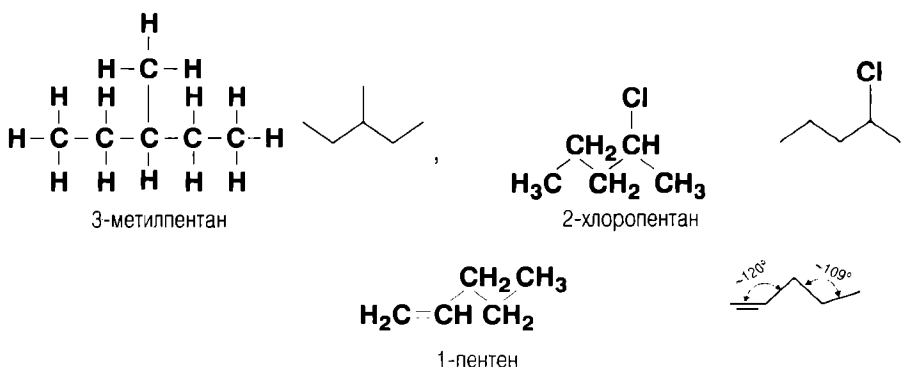
Структурните формули представляват фактически международен химичен език, което има особено значение за контактите между химици от различни страни, говорещи различни езици. Те могат да не си разбират думите, които говорят, но за тях структурните формули означават едно и също.

В по-ново време се появиха още по-прости, т. н. **скелетни** формули (наречени още **формули връзки-линии**). Писането им става по определени правила:

1. Въглеродните и водородните атоми не се изписват.
2. Изписват се само валентните черти между въглеродните атоми.
3. Атомите на другите химични елементи се изписват заедно с валентните черти между тях и въглеродните атоми.

Въглеродните атоми се подразбират при пресечните линии на две, три и четири валентни черти, които сключват ъгъл помежду си $109,5^\circ$, ако връзките между въглеродните атоми са прости, и 120° – ако има двойна връзка.

Броят на водородните атоми при въглеродните атоми лесно се пресмята наум, като се знае, че всички въглеродни атоми имат четири валенции. В пресечната точка на две линии има **CH₂**-група, на три линии – **CH**-група, а в края – **CH₃**-група. Хетероатомите, например хлорът, винаги се изписват:



Задача. Напишете пълните структурни (конституционни) формули на съединенията със следните кондензирани формули:



Представете същите съединения със скелетни формули.

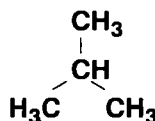
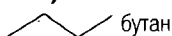
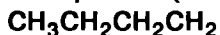
Структурните формули – пълни, кондензирани и скелетни, отразяват само начина на свързване на атомите в молекулите, т. е. тяхната **конституция** (от лат. constitutio – устройство, подреждане). Затова по-правилно е те да се наричат **конституционни формули**. Този термин е по-точен и съвременен и в последно време се налага, макар че все още се среща и класическият термин **структурни формули**.

Структурна (конституционна) изомерия

Дълго време от откриването на това явление (от Либиг и Гей-Люсак) и основно изучавано от Берцелиус, то остава неразгадано чак до създаването на структурната теория. Пръв Булеров изясни по убедителен начин причините за съществуването на структурни изомери на примера на изомерите бутан и изобутан. Тези изомери имат обща молекулна формула C_4H_{10} и се различават главно по физичните и отчасти по химичните си свойства. Това различие се обуславя от тяхната различна структура (конституция) – права и разклонена въглеродна верига (виж по-долу).

Конституционните изомери биват:

1. Верижни (скелетни)



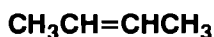
изобутан

(мол. формула C_4H_{10})

Тези конституционни изомери се различават по вида на тяхната въглеродна верига, откъдето идва названието им.

2. Позиционни

Позиционните изомери се различават по местоположението (локацията) на определени групи или сложни връзки във въглеродната верига:



2-бутен



транс-



цис-



1-бутен



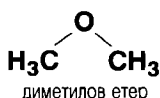
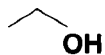
(мол. формула C_4H_8)

3. Функционални

При еднаква молекулна формула те съдържат различни функционални групи. Напр. етанол и диметилов етер:



етанол



диметилов етер

(мол. формула C_2H_6O)

Тук различният начин на свързване води до участие на кислородния атом в различни функционални групи $-OH$ и $\begin{array}{c} O \\ | \\ C - C \end{array}$, което определя съществена разлика в

свойствата им.

Задача. Колко изомерни съединения са възможни при следните молекулни формули: C_2H_6O ; $C_4H_{12}O_2$; C_3H_6O ; C_6H_6O ; C_4H_9Br ?

Представете съединенията със структурни формули – пълни и кондензирани, и със скелетни формули.

ХИМИЧНА ВРЪЗКА

Всеки път, когато искаме да разберем и узнаем повече за свойствата и реакциите на органичните съединения, се налага да се започне с тяхната структура. А това води директно до атомите, които се съдържат в тях (състава), и до начина, по който са свързани (структура).

Възникват обаче следващите въпроси: **защо** атомите се свързват и се държат заедно и **как** може да се опише това на основата на съвременните теории за строежа на атома.

Отговорът на въпроса **защо** е сравнително лесен. Защото съединението, което се получава при свързването на атомите, е по-стабилно (с по-ниска енергия) от отделните атоми (като система). Така както водата тече надолу и се освобождава енергия (която водните електроцентрали превръщат в електрическа), така протича и свързването на атомите с освобождаване на енергия и системата атоми преминава в нова система – молекула, която е с по-ниска енергия от тази на отделните атоми и затова е по-стабилна. Другояче казано, процесът протича с намаляване на енергията.

По-труден е отговорът на въпроса **как** става това (свързването на атомите). За да се отговори на него, необходимо е да се знае повече за видовете частици, които изграждат веществата и по-специално химичните частици – атоми, молекули, йони.

Затова е полезно преди да се пристъпи към разглеждане на теориите за природата на химичната връзка да се направи кратък преглед на строежа на атома. Преди това ще бъдат дефинирани видовете химични частици, които имат значение за органичната химия.

Химични частици

Старото схващане за атомите като най-малките неделими частици на веществата остава в сила и сега, но с уточнението – **неделими по химичен път**. Установи се, че атомът не е неделим, а е изграден от **елементарни частици** – протони, неутрони, електрони, като първите две изграждат ядрата, а електроните – електронната обвивка на атома.

Вече се смята за доказано, че частиците, които изграждат веществата, са два основни вида:

Елементарни частици – протони, неутрони, електрони, които се изучават във физиката.

Химични частици – атоми, молекули, йони, свободни радикали. Всъщност те също могат да се разглеждат като по-сложни ансамбли на елементарни частици, които се изучават в химията, но на по-друго ниво. Те биват:

- **прости химични частици** – атоми и техните йони. Те съдържат само по едно ядро. Изучават се главно в неорганичната и аналитичната химия;

- **сложни химични частици** – съдържат две и повече атомни ядра.

За органичната химия от значение са атомите **C, H, O, N, S** и особено **въглеродният атом**. Много по-голямо значение обаче имат сложните химични частици – молекули, катиони, аниони, свободни радикали и др., и най-вече неутралните молекули на органичните съединения. Тъй като те са изградени от атоми, изучаването на техния строеж налага да се разгледат и тук, макар и накратко, теориите за строежа на атома и преди всичко строежа на въглеродния атом.

Въглероден атом

Въглеродният атом има пореден номер 6 в периодичната система. Има 6 протона (положителни заряди) и 6 електрона (отрицателни заряди), така че той е **електронеутрален**. Има и 6 неутрона, които заедно с протоните съставляват почти цялата му атомна маса (12,011). За отделянето на първия електрон от атома на въглерода е необходима енергия (отвън) 1083 kJ/mol – близка до тази при водородния атом 1310 kJ/mol. Енергиите за последователното отделяне на електроните (йонизационните потенциали I_1, I_2, I_3, I_4) на въглеродния атом са следните (в kJ/mol):

$$I_1 = 1083; I_2 = 2350; I_3 = 4615; I_4 = 6215; I_5 = 37\,815; I_6 > I_5$$

Както се вижда, енергиите на отделяне на първите четири електрона (йонизационните потенциали) попадат или са близки до енергетичната област на органичните реакции. Това са електроните от L-слоя – външния електронен слой на въглеродния атом. За отделянето на петия електрон се изисква многократно по-голяма енергия – 37 815 kJ/mol, а за шестия – още по-голяма, която далеч превишава *енергетичната област на органичните реакции*. При тях участват главно електроните само от L-слоя. Това са валентните електрони. Те са четири, което определя постоянната четиривалентност на въглеродния атом при образуването на молекулите на органичните съединения. **Двата електрона от K-слоя** не вземат участие в органичните реакции. Тези два електрона заедно с ядрото преминават непроменени от едно съединение в друго. Те съставляват т. нар. **скелет на въглеродния атом**. По-подробно структурата на електронната обвивка на въглеродния атом ще бъде разгледана по-нататък.

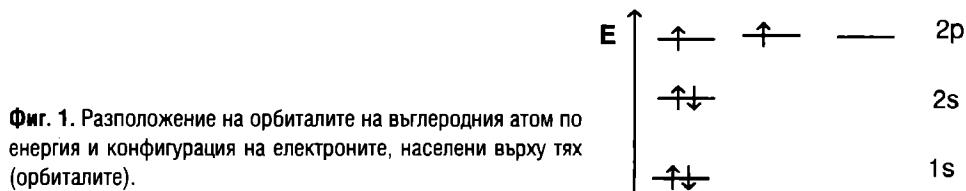
Орбитален модел на електронната обвивка на въглеродния атом

Общият брой на електроните на въглеродния атом (пореден No 6) е 6, разпределени в два слоя K- ($n = 1$) и L- ($n = 2$). Броят на подслоеве в L-слоя е 2 (**s** и **p**), броят на орбиталите в K-слоя е $1^2 = 1$. В L-слоя орбиталите са $2^2 = 4$, разпределени на две нива – **2s** (за $l = 0$) и **2p** (за $l = 1$), като последните са три (**2p_x**, **2p_y**, **2p_z**). Шестте електрона заемат орбиталите по възходящ ред на енергията и в съответствие с принципа на Паули и правилото на Хунд. Според този принцип в един атом не може да има два електрона с еднакви квантови числа. Тъй като електроните са 6, а общият брой на орбиталите в двата слоя (K и L) е 5, явно е, че ще има орбитали, заети с два електрона. За спазване на принципа на Паули те трябва да се различават един от друг. Това се постига с въвеждане на четвърто квантово число – спиново число **s**. Електронът извършва въртливо движение около собствената си ос, а това поражда магнитен момент (електронът се разглежда като малък магнит). Този момент може да има две ориентации, които са противоположни по знак. Бележат се с $+1/2$ и $-1/2$, наречени **спин**.

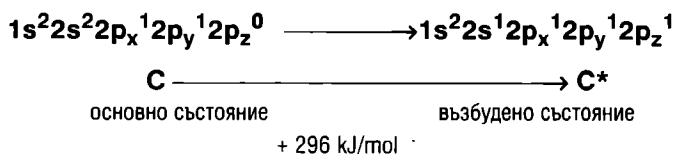
Съгласно правилото на Хунд първите 2 електрона заемат орбиталата с най-ниска енергия – **1s**-орбиталата (**1s – AO**), като двойка електрони с противоположни спинове $\downarrow\uparrow$. С това завършва изграждането на вътрешния електронен слой – K-слоя. Следващите 4 електрона изграждат L-слоя, разпределени в 2 подслоя – **2s** и **2p**. Два от електроните заемат **2s**-орбиталата с по-ниска енергия като електронна двойка с антипаралелни спинове. За следващите два електрона има две възможности. Едната е да заемат поединично две изродени **2p**-орбитали, напр. **2p_x** и **2p_y** (с еднаква енергия, изродени), тъй като така те са по-отдалечени и по-слабо се отблъскват, което отговаря на по-ниска енергия на системата. Двата електрона на двете

2p-АО обаче са с паралелни спинове $\uparrow\uparrow$. При това положение една атомна орбитала **2p_z** остава вакантна (незаета). Изобщо атомните орбитали, които и да са те, могат да бъдат двукратно или еднократно заети (с два или един електрон), или да бъдат вакантни (незаети).

На фиг. 1 е представено разположението на орбиталите на въглеродния атом по енергия, както и конфигурацията на електроните на заетите с тях орбитали.



Така изградената електронна обвивка на въглеродния атом може да се запише със следната електронна формула: **C 1s²2s²2p_x¹2p_y¹2p_z⁰**, където в степенен показател е показан броят на електроните на съответната орбитала. Тъй като **2p**-електроните са с еднакви енергии и са неразличими, не може да се каже кои от трите **2p-АО** са заети с електрони и коя от тях е вакантна. По-точно е записването: **C 1s²2s²2p²**. Така че по-разгънатата формула има условен характер и се ползва за удобство и прегледност. Така разпределени електроните на въглеродния атом определят неговото **основно състояние**. Тъй като **2s** и **2p**-ните са близки по енергия, съществува възможност един електрон от **2s**-ните да прескочи и да заеме вакантната **2p-АО**. За това се изисква енергия около 300 kJ/mol (по-точно 296 kJ/mol):



По такъв начин броят на единичните електрони във външния електронен слой (**L**-слож) стават 4. А известно е, че валентността на атома се определя от броя на единичните електрони в най-външния електронен слой на атома (валентни електрони). В основно състояние броят на единичните електрони на въглеродния атом са два и той би трябвало да бъде двувалентен. При прескачане на един **2s**-електрон на **2p_z**-орбиталата той преминава във **възбудено състояние и става четиривалентен**. Енергията на това възбуждане се набавя от енергията, която се отделя при образуване на две допълнителни връзки. При образуване на метан **CH₄** от метилен **CH₂** това са **две допълнителни СН-връзки**. Енергията, която се отделя при образуването им 2x415 kJ/mol = 830 kJ/mol, е достатъчна, за да осигури енергия на възбуждане на въглеродния атом. Процесът на възбуждане и образуване на ковалентни връзки не е поетапен, а спонтанен по време на образуване на молекулата на метана.

Сложни химични частици. Молекули. Химично свързване

Основно място в органичната химия заемат сложните химични частици – молекули, напр. **CH₄** (общо **RH**); катиони, напр. **CH₃⁺** (общо **R⁺**); аниони **CH₃⁻** (общо **R⁻**); свободни радикали **•CH₃** (общо **•R**). Познати са и други сложни химични частици с по-малко значе-

ние. Такъв е например молекулният йон M^+ , наречен катион-радикал, понеже освен положителен заряд съдържа и единичен електрон.

Най-голям дял в органичната химия заемат все пак неутралните молекули на органичните съединения, които са трайни химични частици. Останалите сложни химични частици – йони, свободни радикали – най-често са нетрайни и краткоживущи. Така че изучаването на органичната химия се свежда до изучаване преди всичко на молекулите на органичните съединения. Те са изградени от атоми, свързани главно с ковалентни връзки, макар че се срещат и органични съединения (значително по-ограничено), съдържащи йонни връзки.

Както се знае, при свързване на два атома в молекула се освобождава енергия – **енергия на връзката**. За химична връзка между две частици, напр. два атома, може да се говори, ако освободената енергия при нейното образуване е много по-голяма от RT/mol (при стайна температура 298 K $RT = 2,5$ kJ/mol). При взаимодействие на **два атома аргон** обаче се освобождава едва 1,5 kJ/mol, което е значително по-малко от RT/mol . Затова атомите на аргона не образуват химична връзка помежду си и той съществува в свободно състояние **само като атоми**.

Обикновено за трайно във времето химично свързване се смята това, при което се освобождава енергия над 50 kJ/mol. Ако освободената енергия е по-малка, връзката (при стайна температура!) бързо се разкъсва, защото при тези условия (стайна температура 20 °C) свободно движещите се частици при удар си разменят енергия от същия порядък (~50 kJ/mol), като една частичка при удара отдава, а другата поглъща същата енергия. Най-често енергията на връзките в молекулите е значително по-голяма. Например за водородната молекула H_2 тя е 436 kJ/mol. За връзката H_3C-H (в метана) тя е 435 kJ/mol, H_3C-CH_3 – 376 kJ/mol, $C\equiv C$ – 803 kJ/mol, $N\equiv N$ – 946 kJ/mol. Същата енергия е необходима и за обратното **разкъсване на връзката** и тогава тя се означава като **енергия на дисоциация на връзката** (D kJ/mol). При **образуване на химична връзка** се освобождава енергия и енергията на системата (молекулата) намалява (знак минус –), а при **разкъсване на връзката** се внася енергия отвън и енергията на системата нараства (знак +). По стойност обаче двете величини са еднакви. Знаците – и + обикновено не се пишат, а само числената стойност, която се означава общо като **енергия на връзката** и се бележи с E . За голям брой химични връзки тя е в интервала 400–800 kJ/mol.

Освен енергията на връзката $H-H$ (435 kJ/mol), важна характеристика е и **дължината на връзката** (0,074 nm). Това е разстоянието между ядрата на двата водородни атома, при което освободената енергия е максимална (435 kJ/mol), а отблъскването между ядрата на атомите – минимално и с приближаването им рязко нараства.

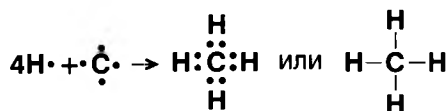
Ковалентна връзка

Първата електронна теория за обяснение природата на ковалентната връзка е предложена през 1916 г. от Д. Люис. Основното положение в тази теория е, че образуването на химичните връзки е свързано с изменение на електронната структура на атомите, в резултат на което атомите придобиват по-стабилна електронна конфигурация, подобна на тази на инертните газове. Инертните газове **He, Ne, Ar, Kr, Xe и Rn** имат по осем електрона в последния слой с изключение на хелия, атомите на който имат два електрона на последния слой. Тази устойчива електронна конфигурация атомите придобиват при формиране на химични връзки чрез образуване на общи електронни двойки при участието на валентните електрони.

Образуването на общи електронни двойки при свързване на атомите и добиване

на конфигурация на последния слой, аналогична с конфигурацията на благородните газове („октетно правило“), е свързано още и с намаление на общата енергия на системата, което води до нейното по-стабилно състояние.

Образуването на химичните връзки в молекулите на метана в рамките на теорията на Люис се изразява по следния начин:



$$4E_{\text{H}} + E_{\text{C}} > E_{\text{CH}_4}$$

В горната формула с точки са означени валентните електрони.

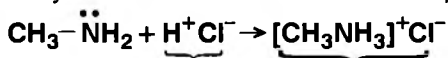
Формулите, в които са означени общите електронни двойки, се наричат **люисови формули**. На всяка обща електронна двойка съответства една химична връзка, която в структурните (конституционни) формули се означава с една чертичка. В зависимост от общите електронни двойки между два атома химичните връзки са **прости** и **сложни (кратни) връзки**.

В молекулите на органичните съединения химичните връзки са главно ковалентни.

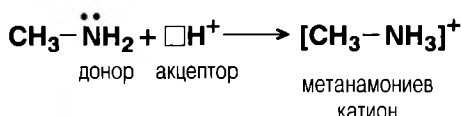
Това се дължи на *електронния строеж на въглеродния атом, който има четири валентни електрона и малък атомен радиус*. Неговите валентни електрони се привличат значително от атомното му ядро. Затова енергетично е неизгодно както отдаването, така и приемането на четири валентни електрона и образуването на високозарядни положителни (C^{4+}) или отрицателни (C^{4-}) йони. Затова въглеродните атоми образуват ковалентни връзки чрез общи електронни двойки с другите атоми или помежду си.

При образуване на една ковалентна връзка всеки атом участва с един единичен електрон. Възможен е и друг механизъм за образуване на ковалентна връзка, при който единият от атомите (или йон) участва със свободна (валентно неангажирана) електронна двойка, а другият атом (или йон) – със свободна орбитала. Първият атом (или йон) се нарича **донор**, а вторият – **акцептор**. Този механизъм за образуване на ковалентна връзка се нарича *донорно-акцепторен*.

Например при взаимодействие на метанамин със солна киселина се получава солта метанамониев хлорид $[\text{CH}_3\text{NH}_3]^+\text{Cl}^-$.



Връзката между азотния атом от аминогрупата ($-\ddot{\text{N}}\text{H}_2$), при който има свободна валентна електронна двойка, и водородния катион (H^+), **1s**-орбиталата на който е свободна, се образува по донорно-акцепторния механизъм.



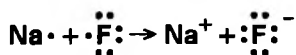
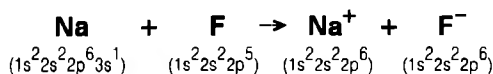
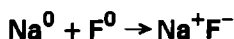
Йонна връзка

Ако свързващите се атоми имат значителна разлика в електроотрицателността си ($\Delta X > 1,67$), образуваната химична връзка между тях е **йонна връзка**.

Електронната теория за йонната връзка е предложена от В. Косел също през 1916 г.

Образуването на йонна връзка може да се разглежда като процес на отдаване и приемане на електрони и формиране на противоположно заредени йони – катиони и аниони.

Образуването на йонна връзка между натриевите и флуорните атоми може да се представи по един от следните начини:



Йонната връзка може да се разглежда като граничен случай на поляризация на ковалентно-поляризната връзка, когато валентните електрони почти изцяло са преминали при атома с по-голямата електроотрицателност.

В органичната химия сравнително малък брой вещества имат йонна връзка.

Веществата с йонна връзка при обикновени условия са твърди и в кристално състояние имат йонна кристална решетка.

Теориите на Люис и Косел са първите качествени електронни теории за обяснение на валентността на химичните елементи и причината за свързване на атоми-те с химични връзки.

Съществуват голям брой случаи, при които така нареченото „октетно правило“ не се спазва.

Съществуват молекули с електронен дефицит (BeCl_2 , AlCl_3 , BF_3 и др.), при които броят на електроните около даден атом е по-малък от 8, както и молекули с по-голям брой електрони от 8 около даден атом (SO_3 , P_2O_5 и др.).

Независимо от това, че тези теории са качествени и от тях не следват никакви количествени зависимости, чрез които да се изчислява електронната и геометричната структура на молекулите, те се използват и сега, тъй като позволяват сравнително точно нагледно и качествено да се изрази свързването на атомите в молекули.

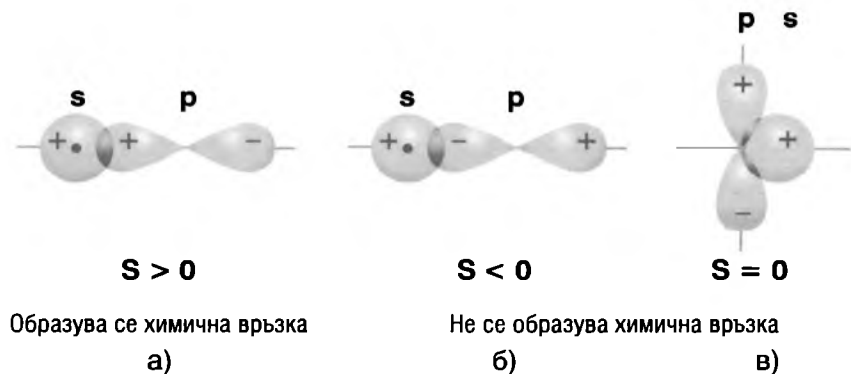
КВАНТОВОХИМИЧНА ТЕОРИЯ НА ХИМИЧНАТА ВРЪЗКА

Съгласно съвременните квантовохимични представи химични връзки се образуват при частично припокриване на атомните орбитали и преразпределение на електронната плътност между свързващите се атоми. За да се формира химична връзка, следва да бъдат изпълнени някои условия. Едно необходимо условие е **припокриването на атомните орбитали да е симетрично**, т. е. атомните орбитали трябва да се припокриват с едноименните (еднакви по знак) части. Количествено припокри-

ването на орбиталите се характеризира с величината **степен на припокриване на атомните орбитали**, която се означава с S .

Химична връзка се образува, само ако $S > 0$. В този случай атомните орбитали се припокриват с части, които имат еднакъв знак. Електронната плътност при $S > 0$ между атомните ядра нараства, това довежда до привличане на атомите и до образуване на химична връзка между тях.

На фиг. 2. са показани различни случаи на припокриване при участието на s - и p -атомни орбитали.



Фиг. 2. Схема на припокриване на s - и p -орбитали, при които: а) $S > 0$; б) $S < 0$ и в) $S = 0$. Положителната част на вълновата функция (орбиталата) е оцветена в черно, а отрицателната – в сиво.

По-нататък, когато се разглежда образуване на химична връзка, приемаме, че условието $S > 0$ е изпълнено, без това да се посочва изрично.

Метод на валентните връзки. Резонанс

Първата количествена теория за ковалентната връзка, разработена въз основа на квантовохимичните представи, е теорията на валентните връзки (валентните структури), предложена от Хайтлер и Лондон. Те по същество формулират основните положения на тази теория, въз основа на която е развит количествен метод за изследване на електронния строеж на молекулите, известен като метод на валентните връзки (Слейтър и Полинг).

В рамките на метода на валентните връзки се запазва представата за образуване на химични връзки чрез общи електронни двойки, но се предполага, че молекулната структура (електронна и геометрична) се описва по-пълно и по-точно, ако се съпоставят повече от една възможни структури. Отделните структури се наричат **канонични структури**, когато техният принос в общото описание на молекулната електронна структура е значителен. Думите „канон“, „каноничен“ са от гръцки език и означават закон, законен.

Канонични са тези възможни структури, които са съставени въз основа на основните принципи, закони и правила на химията за строежа на молекулите и тези структури не противоречат на опитните факти.

Подборът на каноничните структури не е еднозначен, но съществуват някои най-общии условия, на които те трябва да отговарят:

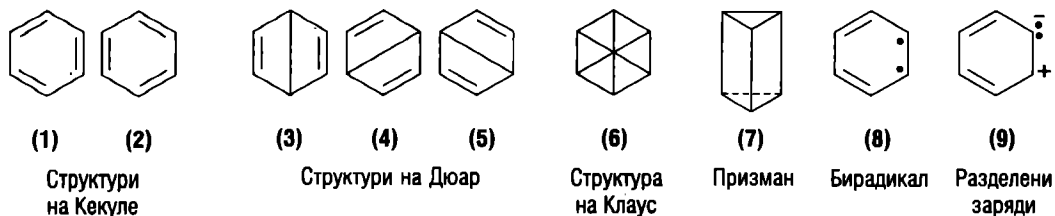
1. Атомите в каноничните структури трябва да имат относително еднакво подреждане.

2. Каноничните структури трябва да са близки по енергия.

3. Да съдържат еднакъв брой единични електрони (0, 1, 2...) и да имат еднакъв сумарен заряд.

4. Молекулните структури трябва да са линейно независими. Това означава дадена структура да не може да бъде получена при налагане на две или повече други структури.

Например молекулата на бензена има състав C_6H_6 . Някои от възможните структури, имащи този състав, са:

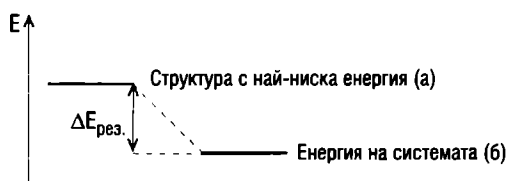


Електронната структура и свойствата на бензена се описват теоретично с достатъчна точност от първите пет структури – двете на Кекуле (1) и (2) и трите на Дюар – (3), (4) и (5). Само тези структури отговарят на условията, разгледани по-горе. Структурата (6) е линейно зависима. Тя би се получила при налагането на трите структури на Дюар – (3), (4) и (5).

Призматът (7) се различава значително по строеж от първите шест структури и освен това енергията му е значително по-висока от тази на структурите от (1) до (5). Структурата (8) е радикал и има два единични електрона, докато останалите структури нямат единични електрони. Структурата с разделени заряди (9) и намален брой ковалентни връзки има значително по-висока енергия и няма дял в резонанса.

Теоретичните изследвания показват, че всяка от първите две структури (1) и (2) има по около 39 % принос или общо 78 %, докато приносът на всяка от останалите три структури е около 7 %.

В рамките на метода на валентните връзки е въведено понятието **резонансна енергия (енергия на резонанса)**. Тя се дефинира като понижението на общата енергия на системата, изчислена при отчитане на каноничните структури, спрямо най-ниско енергетичната структура (фиг. 3).



Фиг. 3. Резонансна енергия ($\Delta E_{\text{рез.}}$), дефинирана като разлика между енергията на най-нискоенергетичната структура (a) и енергията на системата (б).

При бензена двете кекулеви структури са еднакви по енергия и тяхната енергия е най-ниска в сравнение с енергията на останалите структури.

При отчитане на всички структури общата енергия се понижава. Разликата между енергията на една от структурите на Кекуле (1) и енергията, определена при отчитане

на всички канонични структури, е равна на резонансната енергия ($E_{\text{рез.}}$) – фиг. 3.

В органичната химия много често за описване свойствата на органичните съединения се прилага методът на валентните връзки. Взаимодействието между различните структури се означава като **резонанс на структурите**, а самите структури – **резонансни структури**.

ХИБРИДИЗАЦИЯ НА АТОМНИТЕ ОРБИТАЛИ НА ВЪГЛЕРОДНИЯ АТОМ

Видяхме, че в основно състояние въглеродният атом има два единични електрона в орбиталите на **2p**-подслоя ${}_6\text{C } 1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^0$ и би следвало да е двувалентен. От опита е известно, че в повечето съединения въглеродният атом образува четири валентни връзки и е четиривалентен (CH_4 , $\text{CH}_3\text{-OH}$, HCHO , C_2H_6 и др.).

Това противоречие между брой на единични електрони на въглеродния атом в основно състояние и неговата четвърта валентност се преодолява, ако се приеме, че въглеродните атоми образуват четири химични връзки не в основното си състояние, а във възбудено състояние: ${}_6\text{C}^* 1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$.

От електронната конфигурация на въглеродния атом се вижда, че три от връзките, които се образуват чрез електроните в **2p**-орбиталите, са еднакви, а връзката, образувана с електрона в **2s**-орбиталата – различна от тях.

Например в молекулата на метана (CH_4) би следвало три от връзките да са еднакви и една, която е образувана чрез **2s**-орбиталата, различна от тях. Опитите показват, че всички връзки между въглеродния и водородните атоми в молекулата на метана имат еднаква дължина и са неразличими.

Това противоречие между електронната структура на атомите и видовете връзки, които те образуват в рамките на метода на валентните връзки, се избягва чрез въвеждане на представите за **хибридизация на атомните орбитали**.

Основни положения

Основните положения на представите за хибридизация на атомните орбитали са дадени от американския химик Л. Полинг през 1931 г.

Съгласно тези представи:

1. В хода на химичното взаимодействие *атомите на някои елементи образуват химични връзки с хибридни (смесени)*, а не с „чисти“ **атомни орбитали**.

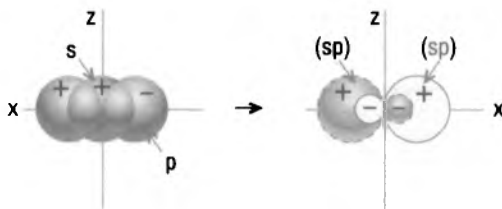
2. **Хибридизацията** е взаимодействие между близки по енергия атомни орбитали на един и същи атом, което довежда до образуване на **хибридни орбитали** с еднаква енергия и равностойни по възможност за образуване на химични връзки. При хибридизацията атомните орбитали претърпяват промени, които засягат енергията им и разпределението на електронната плътност, но общата енергия на атома не се променя.

3. Хибридизацията на атомните орбитали и хибридни енергетични състояния в изолирани (не взаимодействащи) атоми не съществуват. Те не могат да се наблюдават спектроскопски, за разлика от атомните **s**-, **p**- и **d**-състояния.

Следователно **понятията хибридизация и хибридни орбитали са молекулни понятия**.

4. Броят на атомните орбитали, които се хибридизират, определя броя на хибридните орбитали, които се формират. Хибридните орбитали и съответните им електронни облаци имат различна форма, размери и пространствена насоченост от тези на атомните орбитали, от които са формирани.

Например при хибридизация на една **s**- и една **p**-орбитала, принадлежащи на даден слой на един атом, при образуване на химични връзки се формират две хибридни **sp**-орбитали (фиг. 4).

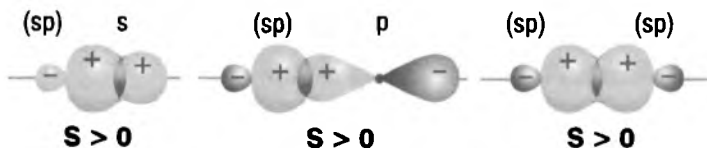


Фиг. 4. Схема на хибридизация на **s**- и **p**-орбитала. Образуват се две **sp**-хибридни орбитали, осите на които сключват ъгъл 180° .

Хибридните **sp**-орбитали и техните електронни облаци имат форма на ротационна осморка с малка и голяма част.

5. Хибридните орбитали и съответните им електронни облаци се разполагат в пространството така, че силите на отблъскване между електроните в тях да са минимални. Затова осите на двете **sp**-хибридни орбитали, показани на фиг. 4, сключват ъгъл, равен на 180° .

6. С хибридните **sp**-орбитали се образуват само сигма (σ) връзки при припокриването им с обемистите части на **s**-, **p**- или други хибридни орбитали (фиг. 5).



Фиг. 5. Образуване на σ -връзка при припокриване на хибридна **sp**-орбитала с: а) **s**-орбитала; б) **p**-орбитала; в) друга хибридна орбитала.

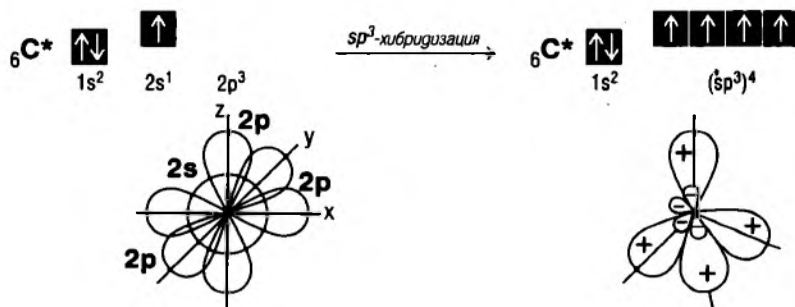
7. Припокриването при участие на **sp**-хибридна орбитала е в по-голяма степен в сравнение с припокриването на **s**- или **p**-орбитали. Тъй като стабилността на ковалентните връзки зависи от степента на припокриване (**S**), това означава, че когато участват **sp**-хибридни орбитали се образуват по-стабилни химични връзки, енергията на системата намалява и това е енергетично по-изгодно.

8. Математически вълновите функции на **sp**-хибридните орбитали могат да се представят като линейна комбинация (сума или разлика) от атомните орбитали, които се хибридизират.

9. В зависимост от вида на атомните орбитали, които се хибридизират, хибридизацията е **sp**, **spd**, **dsp** и др. При органичните съединения, молекулите на които са изградени главно от **C**, **O**, **N**, **S**, **P**, най-типична е **sp**-хибридизацията. Според броя на **p**-орбиталите, които се хибридизират, тя е три вида – тетраедрична – **sp³**, тригонална – **sp²** и дигонална – **sp**.

sp^3 -хипригузация (тетраедрична хипригузация)

При хипригузация на една **s**- и три **p**-атомни орбитали от даден слой на един атом се формират четири еднакви по енергия и възможности за образуване на химични връзки **sp^3 -хипридни орбитали**. Тези четири **sp^3 -хипридни орбитали** са разположени тетраедрично и осите им са насочени към върховете на тетраедър, в центъра на който се намира атомът (фиг. 6).

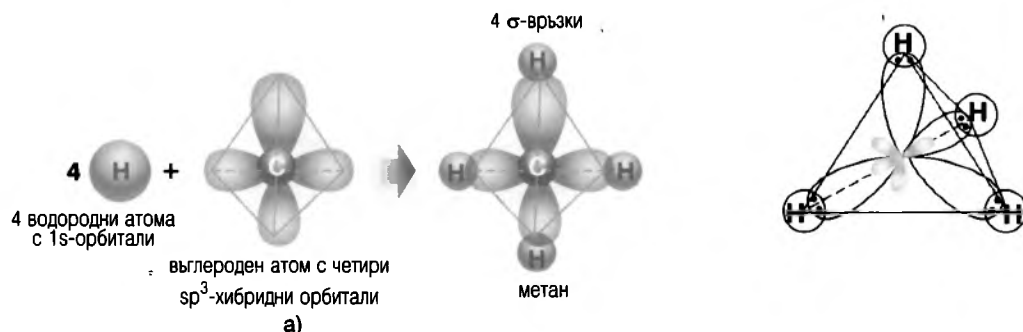


Фиг. 6. Схематично представяне на sp^3 -хипридни орбитали. Те са разположени тетраедрично, като обемистите им части са насочени към върховете на тетраедър.

Този вид хипригузация е характерна за въглеродните атоми, когато образуват само прости σ -връзки, както и за азота, кислорода, силиция и др.

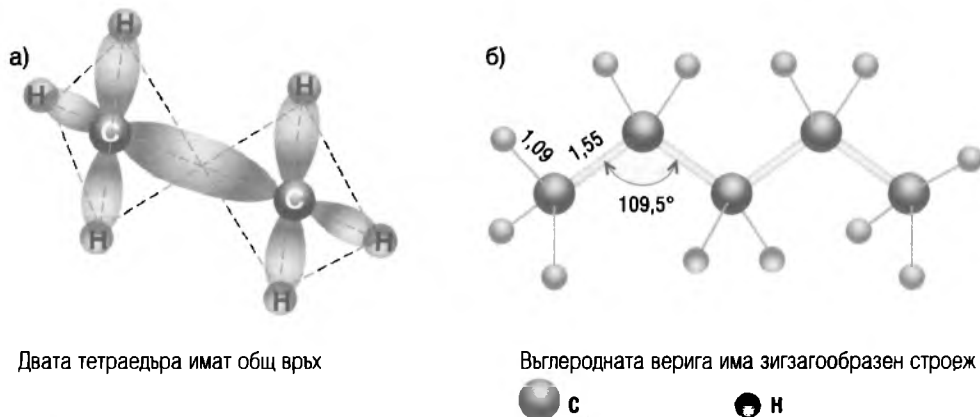
В молекулите на алканите всички въглеродни атоми са в sp^3 -хипригузация. Те образуват четири σ -връзки с хипридините си орбитали и молекулите имат тетраедричен строеж.

Например в молекулата на метана четирите водородни атома са разположени по върховете на правилен тетраедър, в центъра на който се намира въглеродният атом (фиг. 7). Ъглите между валентните връзки са $109^\circ 28'$, тъй като тетраедърът е правилен (въглеродният атом е свързан с еднакви атоми).



Фиг. 7. Схема на образуване на метановата молекула (а) и нейния тетраедричен строеж (б).

Когато между два въглеродни атома има проста връзка, тетраедрите са с общ връх. На фиг. 8 е показана схема на молекулата на етана и на пентана. Ако въглеродната верига съдържа повече от два въглеродни атома, тя има зигзагообразен строеж, например както при нормалния пентан.

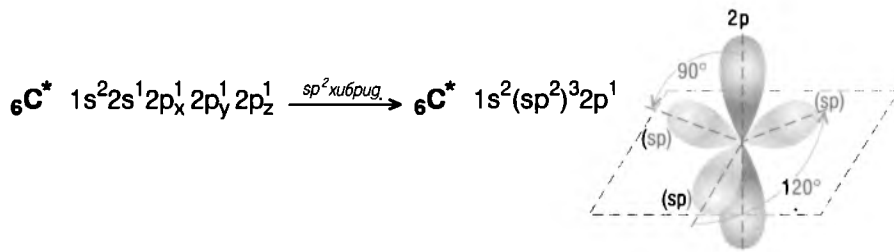


Фиг. 8. Схема на молекулата на: а) етана и б) нормалния пентан.

Около простата въглерод-въглеродна връзка в една молекула е възможно въртене на различен ъгъл. Това довежда до изменение пространственото разположение на атомите и атомните групи в молекулата, т. е. до изомерия, която ще бъде разглеждана при алкани.

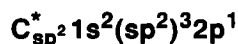
sp^2 -хибридизация (тригонална хибридизация)

При хибридизацията на една **s**- и две **p**-орбитали от даден слой на един атом се образуват три хибридни **sp^2** -орбитали, разположени тригонално. Осите на тези орбитали лежат в една равнина и в пресечната им точка се намира ядрото на атома. При въглеродния атом остава една нехибридизирана „чиста“ **2p**-орбитала, оста на която е перпендикулярна на равнината, в която лежат осите на хибридните орбитали (фиг. 9).



Фиг. 9. Схема на **sp^2** -хибридизация на въглеродния атом и разположение на трите хибридни орбитали и на **2p**-орбиталата.

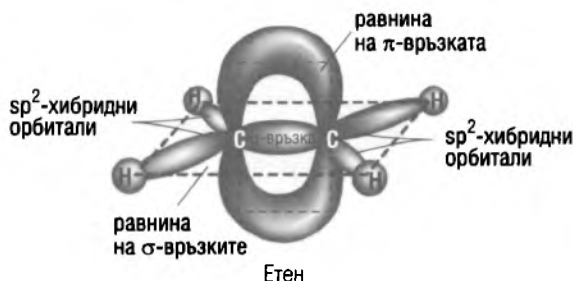
Условно електронната конфигурация на въглеродния атом в **sp^2** -хибридизация се изразява по следния начин:



В скоби се записват видът и броят (като степенен показател) на орбиталите, които се хибридизират (в случая една **2s** и две **2p**), а числото след скобите показва

боя на електроните, заемащи хибридни орбитали. В случая трите хибридни орбитали са заети с по един електрон.

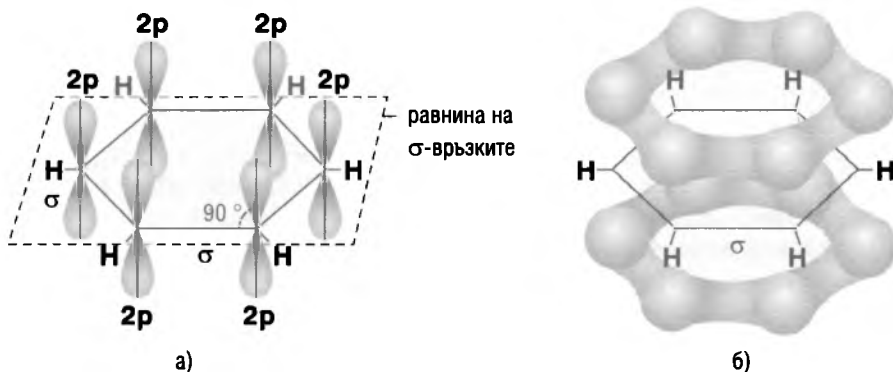
С трите хибридни sp^2 -орбитали въглеродният атом образува три σ -връзки, например в молекулата на етена (фиг.10), които лежат в една равнина, и една π -връзка с нехибридизираната $2p$ -орбитала при двата въглеродни атома. Осите на двете $2p$ -орбитали дефинират една равнина – равнина на π -връзката, която е перпендикулярна на равнината на σ -връзките (фиг. 10).



Фиг. 10. Схематично представяне на молекулата на етена (C_2H_4) и видовете връзки в нея.

Свободно завъртане около двойната връзка не е възможно. Затова, ако двата въглеродни атома, между които е двойната връзка, са свързани с различни атоми или атомни групи, е възможна изомерия, наречена **π -диастереомерия**, която ще бъде разгледана при разделите „Стереохимия“ и „Алкени“.

Атомите на въглерода са в sp^2 -хибридно състояние и в молекулите на бензена (C_6H_6). Шестте въглеродни атома са свързани с по две σ -връзки със съседни въглеродни атоми в цикличната верига и с една σ -връзка с водороден атом. Всички атоми лежат в една равнина – равнината на σ -връзките (фиг. 11). При всеки въглероден атом в цикличната верига има една полузаета $2p^1$ -орбитала, оста на която е перпендикулярна на равнината, в която се намират атомите. Осите на тези шест $2p$ -орбитали са успоредни помежду си.



Фиг. 11. Схема на бензеновата молекула: а) разположение на $2p$ -орбиталите на въглеродните атоми спрямо равнината на пръстена; б) схематично изобразяване на разпределението на π -електронната плътност.

Това разположение на **2p**-орбиталите (фиг. 11а) позволява те да се припокриват взаимно над и под равнината на шестатомния пръстен, в резултат на което се образува обща за целия пръстен делокализирана π -електронна система (фиг. 11б) от шест π -електрона. Строежът на бензена се изразява със следната структурна формула:



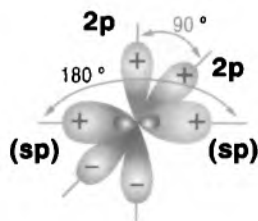
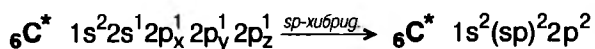
Пунктираната линия означава делокализация на шестте π -електрона и общата им принадлежност (делокализация) в цикличната верига. Понякога тази линия се изобразява като непрекъсната окръжност. Това, макар и не съвсем коректно, не е от съществено значение, тъй като и в двата случая, с прекъсната или с непрекъсната линия, се означава едно и също нещо.

Този електронен строеж на бензена и на другите арени е причина за техните така наречени **ароматни свойства**.

sp-хибридизация (дигонална хибригизация)

Хибридизацията на една **s**- и една **p**-орбитала довежда до образуване на две **sp**-хибридни орбитали, разположени линейно, т. е. техните оси сключват ъгъл 180° .

При атомите на въглерода се хибридизират **2s**- с една **2p**-орбитала, като се образуват две **sp**-хибридни орбитали. Освен това остават две „чисти“ нехибридизирани **2p**-орбитали, които са заети с по един електрон. Условно електронната конфигурация на **sp**-хибридизирания въглероден атом се изразява по следния начин:

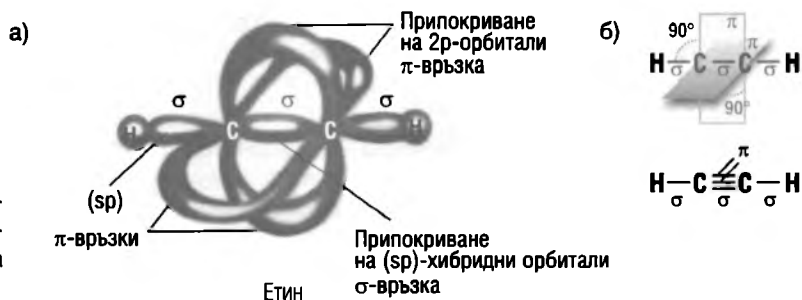


Осите на **2p**-орбиталите са перпендикулярни помежду си и на осите на хибридните **sp**-орбитали (фиг. 12).

В **sp**-хибридизация е въглеродният атом, когато образува тройна връзка, например в молекулата на етина (**$\text{HC}\equiv\text{CH}$**), циановодорода (**$\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$**) и др.

Например в молекулата на етина (ацетилен) въглеродните атоми образуват по две σ -връзки с хибридните **sp**-орбитали – една с водороден атом и една помежду си, и две π -връзки с нехибридизираните **2p**-орбитали (фиг. 12).

Фиг. 12. Схема, показваща образуване на химичните връзки в молекулата на етина ($\text{HC}\equiv\text{CH}$).

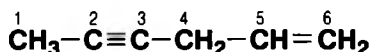


Тройната връзка се състои от една σ - и от две π -връзки.

Двете равнини на π -връзките са перпендикулярни помежду си. Поради линейното разположение на sp -хибридните орбитали, молекулите на етина имат също линейно строеж.

Хибридизацията на въглеродните атоми във въглеродните вериги може да е различен тип. Това се определя от видовете връзки (прости, двойни или тройни), с които въглеродните атоми са свързани в молекулите.

Например в молекулата на съединението



хибридизацията на първия и четвъртия въглероден атом е sp^3 , на втория и третия – sp , а на петия и шестия въглероден атом – sp^2 .

Представите за хибридизация се прилагат и при други атоми (N, O) в органичната химия.

ЕЛЕКТРОННИ ЕФЕКТИ В МОЛЕКУЛИТЕ НА ОРГАНИЧНИТЕ СЪЕДИНЕНИЯ

В молекулите, съдържащи повече атоми, особено при тези, съдържащи сложни връзки и хетероатоми (атоми, различни от тези на въглерода и водорода), поляризацията на връзките и формирането на делокализирани връзки са важни електронни фактори, от които зависят съществено свойствата на органичните съединения и тяхната реактивоспособност. Два са основните електронни ефекти, които имат съществена роля:

1) *Индукционен (или поляризационен) ефект*, който отчита поляризацията на връзките в молекулите.

2) *Ефект на спрягане (мезомерен, резонансен ефект или ефект на делокализация)*, който отчита възможността за формиране на делокализирани електрони и делокализирани връзки в молекулите.

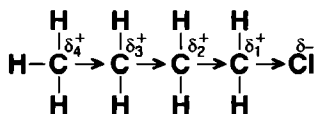
Индукционен ефект

Този ефект се изразява в това, че поляриността на дадена връзка в една многоатомна молекула довежда до поляризация на другите връзки в молекулата. Този

ефект би следвало да се нарича по-правилно **поляризационен ефект**, но по традиция се е запазил терминът **индукционен ефект**.



Например, ако в молекулата на бутана се замени един водороден атом с хлорен, това предизвиква поляризация на останалите връзки в молекулата (поляризацията на **C-H**-връзки обикновено не се показва, освен ако това е необходимо).



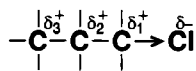
Хлорният атом има по-голяма електроотрицателност от въглерода. Това е причина връзката **C-Cl** да е полярна. Този ефект се предава чрез **σ-C-C**-връзките на въглеродната верига. В резултат на този ефект се поляризират останалите въглерод-въглеродни връзки. При въглеродните атоми възниква допълнителен частичен електронен заряд. При 1-хлорбутана въглеродните атоми придобиват частичен положителен заряд (δ^+). Индукционният ефект бързо отслабва при нарастването на веригата, затова в 1-хлорбутана големината на частичните положителни заряди при въглеродните атоми намалява в реда:

$$\delta_1 > \delta_2 > \delta_3 > \delta_4$$

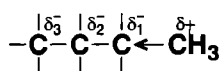
Според електроотрицателността на заместителите индукционният ефект е два вида:

а) Отрицателен индукционен (поляризационен) ефект. Означава се с **-I**. Той се предизвиква от електронакцепторни атоми или атомни групи. В резултат на **-I** на заместителя въглеродните атоми придобиват δ^+ .

б) Положителен индукционен (поляризационен) ефект +I. Той се предизвиква от електрондонорни атоми или атомни групи. Те увеличават електронната плътност при свързаните с тях въглеродни атоми и придобиват отрицателен частичен заряд (δ^-).



-I ефект



+I индукционен ефект

Както при **-I** ефект, така и при **+I** ефект влиянието е най-силно за връзката, с която е свързан въглеродният атом с индуктивния заместител. Затова $\delta_1^+ > \delta_2^+ > \delta_3^+$ и т. н. и $|\delta_1^-| > |\delta_2^-| > |\delta_3^-|$ и т. н.

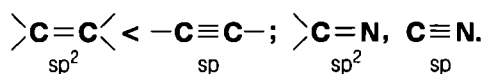
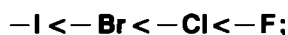
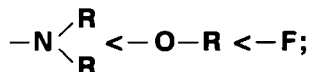
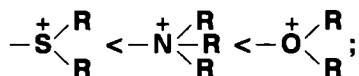
Степента на индукционното влияние на заместителите зависи главно от електроотрицателността на атомите, които са непосредствено свързани с въглеродния атом от въглеродната верига.

Въглеводородните заместители, които съдържат само **σ**-връзки, проявяват **+I** ефект. Според големината на този ефект те се подреждат в реда:



положителният индукционен ефект нараства

Отрицателен индукционен ефект ($-I$) имат заместителите с положителен заряд, както и неутрални заместители, имащи по-голяма електроотрицателност:



отрицателният индукционен ефект нараства

Индукционните ефекти в органичните молекули ги стабилизират, тъй като те причиняват понижаване на електронната енергия на молекулите. Това влияние се отразява съществено върху физичните и химичните свойства на молекулите.

Ефект на спрягане – делокализационен или мезомерен (M) ефект, резонансен (R) ефект

Ефектът на спрягане (делокализационният, мезомерният или резонансен ефект) се дължи на формиране на делокализирани електрони и химични връзки или „разширяване“ на подобни връзки с участието на определени заместители в дадени органични съединения, когато са изпълнени определени условия.

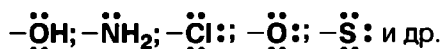
Най-общо необходимите условия за реализиране на резонансен (мезомерен) ефект, са:

а) Наличие на π -връзки в молекулите. Те могат да бъдат локализирани или делокализирани.

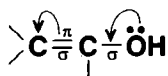
б) Наличие на заместители, които могат да взаимодействат допълнително със съществуващите π -връзки в молекулите.

Според електронната си структура и електроотрицателността си заместителите, взаимодействащи си с π -връзки (или π -електрони в молекулите), могат да предизвикат два вида резонансен ефект – положителен и отрицателен:

а) **Положителен резонансен ефект (+R) (мезомерен ефект)** предизвикват електронодонорни заместители, в които атомът, взаимодействащ си с π -системата, има заета валентна орбитала с двойка електрони. Например групите и анионите:

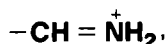


имат положителен резонансен ефект (+R). Този ефект може да се изрази по следния начин:

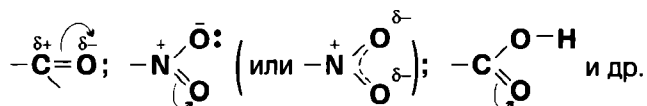


Терминът резонансен (**R**) ефект е по-точен и в съвременната наука е изместил термина мезомерен (**M**) ефект. Посоката на изтегляне на електроните се означава с извита стрелка.

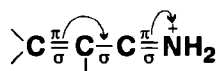
б) Заместители, причиняващи отрицателен резонансен (мезомерен) ефект (-R) – електроноакцепторни заместители. Тези заместители имат в състава си атоми с вакантна орбитала или положителен заряд:



както и атом от заместителя, който се свързва с π -системата, участваща в полярна локализирана или делокализирана π -връзка с друг по-електроотрицателен атом:



Отрицателният резонансен (мезомерен) ефект (-R) с тези заместители може да се изрази по следния начин:

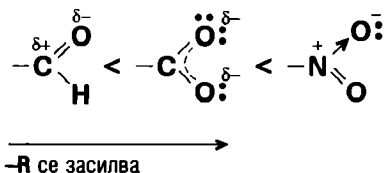


с локализирани π -електрони

Извитите стрелки показват посоката на изтегляне на π -електроните.

Отрицателният резонансен ефект (-R) е толкова по-голям, колкото е по-голям положителният заряд на атома, който се връзва с π -системата.

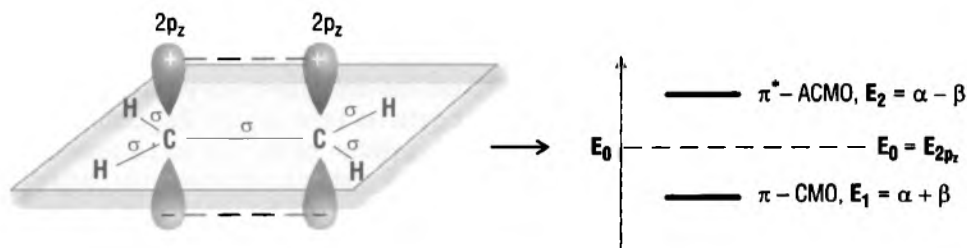
Например действието на функционалните групи:



Ефектът се засилва, като алдехидната група предизвиква по-слаб -R ефект, а нитрогрупата – по-силен.

Изолирани сложни връзки. Етен. Молекулно-орбитално описание в π -електронното приближение

Движението на двата π -електрона, чрез които е образувана π -връзката в молекулата на етена (C_2H_4), може да се разглежда независимо, като извършващо се в потенциалното поле, създадено от електроните на σ -скелета и от атомните ядра на молекулата (фиг. 13). От двете $2p_z$ -атомни орбитали на двата въглеродни атома възникват една свързваща (СМО) и една антисвързваща (АСМО) π -молекулна орбитала. Те се означават с π и π^* .

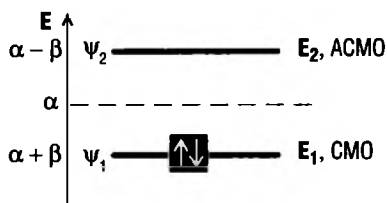


Фиг. 13. Схема на молекулата на етена. Показано е припокриването на двете $2p_z$ -орбитали по π -тип и образуване на π -СМО и π -АСМО.

Прилагайки математическия апарат на метода на молекулните орбитали във варианта на π -електронното приближение на Хюкел за енергията на свързващата и антисвързващата π -молекулна орбитала, са получени следните изрази:

$$E_1 = \alpha + \beta \text{ за СМО и } E_2 = \alpha - \beta \text{ за АСМО,}$$

където α е величина, която отчита кулоновите взаимодействия, а β – обменното взаимодействие между π -електроните. Тъй като $\beta < 0$, следва че $E_1 < E_2$. В основно състояние на етеновата молекула двата π -електрона заемат свързващата π -молекулна орбитала (фиг. 14).



Фиг. 14. Схема на π -електронните енергетични нива на молекулата на етена (C_2H_4).

С α е означена енергията на $2p_z$ -атомна орбитала на изолиран (несвързан) въглероден атом.

Общата π -електронна енергия на една молекула, без отчитане на междueleктронното взаимодействие, е равна на сумата от енергиите на заетите молекулни орбитали, умножена по броя на електроните, заемащи тези орбитали.

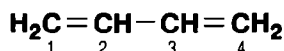
Общата π -електронна енергия на етеновата молекула в основно състояние е:

$$E_{\pi} = 2E_1 = 2(\alpha + \beta) = 2\alpha + 2\beta$$

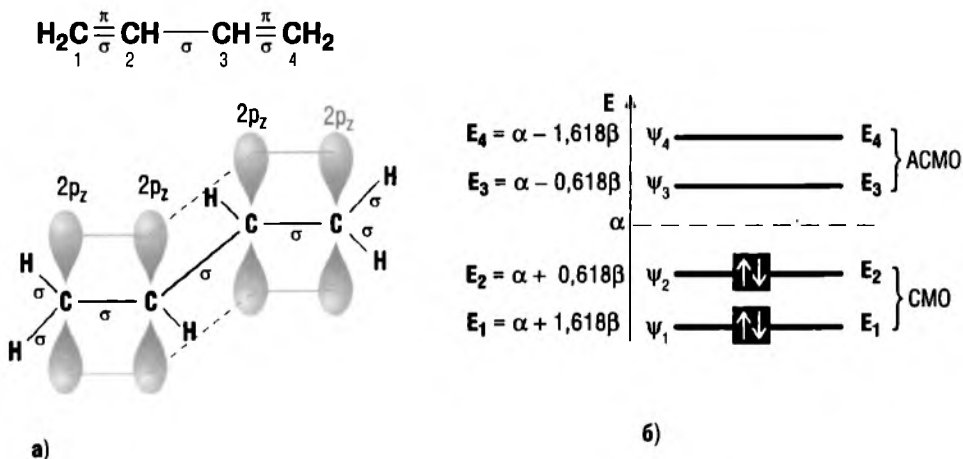
Тази енергия е по-ниска с 2β от енергията на две изолирани еднократно заети $2p_z$ -атомни орбитали на два въглеродни атома, която очевидно е 2α .

Спрегнати системи. 1,3-бутадиен. Енергия на делокализация

От класическата структурна формула на 1,3-бутадиена



следва че въглеродните атоми във въглеродната верига са свързани с две двойни връзки и с една проста връзка. Както при етена, така и при 1,3-бутадиена всички σ -връзки лежат в една равнина (равнина на σ -връзките), а оста на $2p_z$ -атомната орбитала при всеки въглероден атом, в която се намира единичен електрон, е перпендикулярна на тази равнина. Следователно осите на тези четири $2p_z$ -орбитали са успоредни помежду си. Това позволява тези $2p_z$ -атомни орбитали да се припокриват по π -тип над и под равнината на σ -връзките (фиг. 15).



Фиг. 15. Схема на припокриване на $2p_z$ -орбиталите при въглеродните атоми по π -тип в молекулата на 1,3-бутадиена (а). Енергия на π -МО на 1,3-бутадиена (б).

Определените чрез метода на Хюкел енергии на π -електронните орбитали на 1,3-бутадиена и тяхното подреждане е показано на фиг. 15 б.

Четириите π -електрона заемат двете свързващи молекулни орбитали и общата π -електронна енергия на 1,3-бутадиена е равна на:

$$E = 2E_1 + 2E_2 = 2(\alpha + 1,618\beta) + 2(\alpha + 0,618\beta) = 4\alpha + 4,472\beta.$$

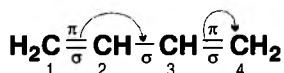
Ако между π -електроните на двете двойни връзки в молекулата на 1,3-бутадиена няма взаимодействие, то неговата π -електронна енергия би следвало да бъде равна на π -електронната енергия на две изолирани етенови молекули – $2E_{\text{етен}} = 2(2\alpha + 2\beta) = 4\alpha + 4\beta$. Изчислената π -електронна енергия на 1,3-бутадиена е по-ниска, отколкото на две изолирани етенови молекули с $0,472\beta$. Да напомним, че $\beta < 0$.

$$\Delta E = E_{\text{бутадиен}} - 2E_{\text{етен}} = (4\alpha + 4,472\beta) - 2(2\alpha + 2\beta) = 0,472\beta.$$

Понижението на π -електронната енергия ($\Delta E = 0,472\beta$) на 1,3-бутадиена се дължи на взаимодействието на π -електроните, в резултат на което те се делокализират (стават общи за цялата молекула).

Понижението на π -електронната енергия в резултат на делокализацията на π -електроните се нарича *енергия на делокализация*.

В рамките на метода на валентните връзки енергията на делокализация се нарича **енергия на резонанса** или **енергия на спрежението**. Тя е мярка за стабилизиращия ефект, настъпващ в резултат на взаимодействието (спрягането) на π -електроните в молекулата. С класически средства този ефект се означава по следния начин:



Ароматни системи. Бензен.

Молекулни орбитали на бензена

Бензенът има състав C_6H_6 . Опитно е установено, че молекулата му е гланарна (всички атоми лежат в една равнина) и всички въглерод-въглеродни връзки имат еднаква дължина ($R = 0,139 \text{ nm}$).

Нека припомним: шестте въглеродни атома образуват плосък пръстен – правилен шестоъгълник, като всеки въглероден атом е свързан със съседните си въглеродни атоми и с водороден атом със σ -връзки (фиг. 16а). При всеки въглероден атом остава една $2p_z$ -атомна орбитала, заета с един електрон. Осите на тези шест $2p_z$ -орбитали са перпендикулярни на равнината на σ -връзките и са успоредни помежду си.



Фиг. 16. Схема на σ -скелета на бензеновата молекула (а). За простота са показани само осите на $2p_z$ -атомните орбитали. Енергия на π -МО на бензена (б), изчислена с метода на Хюкел.

Този строеж на молекулата на бензена позволява шестте $2p_z$ -орбитали да се припокриват взаимно (всяка орбитала се припокрива със съседната си орбитала) по π -тип над и под равнината, в която лежат въглеродните атоми. В резултат на това взаимно припокриване на шесте $2p_z$ -орбитали, заети с по един електрон, се образува обща делокализирана π -електронна система от шест π -електрона и възникват шест

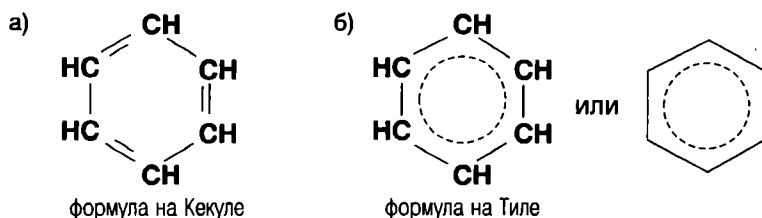
молекулни π -орбитали. Трите от тях Ψ_1 , Ψ_2 , Ψ_3 са свързващи и са заети с по два електрона, а останалите три Ψ_4 , Ψ_5 и Ψ_6 са антисвързващи (фиг. 16б).

Енергията на делокализация, подобно както при 1,3-бутадиена, може да се изчисли, ако се познават енергиите на молекулните орбитали на бензена. Те са показани на фиг. 16 б.

Общата π -електронна енергия на бензена е равна на:

$$E_{\text{бензен}} = 2E_1 + 2E_2 + 2E_3 = 2(\alpha + 2\beta) + 2(\alpha + \beta) + 2(\alpha + \beta) = 6\alpha + 8\beta.$$

Според структурната формула на Кекуле между въглеродните атоми в молекулата на бензена има редуващи се три прости и три двойни връзки (структура на фиг. 19).



Фиг. 19. Кекулева (а) и Тилева формула (б) на бензена.

Ако в молекулата на бензена има три фиксирани двойни връзки (структура на Кекуле) и между π -електроните на тези връзки няма взаимодействие, общата π -електронна енергия на бензена би била равна на сумата от π -електронната енергия на три изолирани етенови молекули – $3E_{\text{етен}} = 3(2\alpha + 2\beta) = 6\alpha + 6\beta$.

$$\Delta E = E_{\text{бензен}} - 3E_{\text{етен}} = 6\alpha + 8\beta - 3(2\alpha + 2\beta) = 2\beta.$$

Енергията на бензена ($E_{\text{бензен}} = 6\alpha + 8\beta$) е по-ниска от енергията на три изолирани етенови молекули с 2β . Понижението на π -електронната енергия на молекулата на бензена се дължи на ефекта на делокализация (спрягане) на шестте π -електрона.

В основата на структурната теория лежат три важни открития (Кекуле, Купър):

1. Въглеродният атом в органичните съединения е четиривалентен.
2. Въглеродните атоми се свързват във въглеродни вериги.
3. Атомите в молекулите на органичните съединения са свързани по строго определен начин и ред, т. е. молекулите имат определена структура (Бутлеров).

Изобразяването структурата на молекулите на органичните съединения става чрез структурни формули – пълни, кондензирани. Сега класическото понятие **структура** с вложено в него съдържание е заменено с понятието **конституция**, а **структурни** формули с **конституционни** формули. Структурната теория направи възможно да се обясни явлението структурна (конституционна) изомерия, открита преди създателите на теорията. Причината за структурната (конституционната) изомерия при съединения с еднаква молекулна формула е различният начин на свързване на атомите в техните молекули. Структурната (конституционната) изомерия бива: **верижна (скелетна), позиционна, функционална**.

Важно следствие от структурната теория, формулирано от Бутлеров и подробно развито от Марковников, е, че атомите в молекулите на органичните съединения взаимно си влияят така, че те (атомите) запазват само част от свойствата си на индивидуални атоми. Новата частица – молекулата – представлява качествено нова частица, а не механичен сбор от атоми. Структурата може да се установи, като се изучават свойствата на съединенията и обратно, ако се познава структурата, могат да се предвидят свойствата на органичните съединения.

Химичните връзки в органичните съединения са главно **ковалентни**. Според теорията на Люис тяхното образуване се обяснява чрез формиране на една или повече общи електронни двойки между атомите.

Съгласно квантовохимичните представи химичните връзки възникват в резултат на частично припокриване на атомните орбитали, в резултат на което между атомните ядра възниква повишена електронна плътност и сили на привличане между атомите.

В рамките на метода на валентните връзки се дефинира понятието **резонансна енергия** като понижение на общата енергия на молекулата при отчитане на каноничните (резонансните) структури спрямо енергията на най-ниско енергетичната структура.

При образуване само на прости σ -връзки въглеродните атоми са в **sp^3** (тетраедрична) хибридизация. В **sp^2** (тригонална) хибридизация въглеродните атоми образуват двойни връзки или спрегната π -електронна система. При образуване на тройна връзка въглеродните атоми са в **sp** (дигонална) хибридизация.

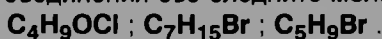
Индукционният (**I**) и резонансният (**R**) ефект са основни ефекти в органичните съединения. В зависимост от разпределението на електронната плътност в молекулите тези ефекти са положителни (**+I** и **+R**) или отрицателни (**-I** и **-R**).

КЛЮЧОВИ ДУМИ

валентност, четиривалентен въглероден атом, въглеродни вериги, прави вериги, разклонени вериги, структурни (конституционни) формули; структурна (конституционна) изомерия; верижна (скелетна) изомерия; позиционна изомерия; функционална изомерия; взаимно влияние на атомите в молекулите; химична връзка – ковалентна, йонна; донорноакцепторен механизъм за образуване; люисови формули; метод на валентните връзки; канонични (резонансни) структури; резонансна енергия; електронни ефекти в органичната химия – индукционен и резонансен ефект

ДОПЪЛНИТЕЛНИ ЗАДАЧИ

1. Напишете структурните, кондензираните и скелетните формули на органичните съединения със следните молекулни формули:

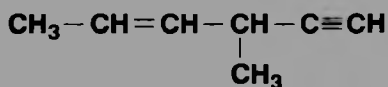


2. Съставете пълни кондензирани и скелетни формули на възможните съединения с молекулен състав (молекулна формула) C_6H_{12} . Предложете подходяща реакция, с която да разделите изомерите на две групи.

3. Кои атоми се изписват и кои не в скелетните формули на съединенията с обща молекулна формула $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$? Колко са възможните изомери? Напишете техните скелетни формули.

4. Изразете с люисови формули образуването на химичните връзки в молекулите на етена C_2H_4 ; метанола CH_3OH ; метанала HCHO и мравчената киселина HCOOH .

5. В каква хибридизация са въглеродните атоми в следната молекула:



6. Като имате предвид типа на връзката между въглерода и кислорода в молекулите на метанола CH_3OH и метанала HCHO , определете коя връзка въглерод-кислород има по-малка дължина и защо.

ПОГЛЕД НАПРЕД

В какво се състои разликата между конституционните и скелетните формули, или какво конституционните формули не изразяват от това, което има в скелетните формули?

В съвременната квантова химия са развити изчислителни методи, чрез които се определят енергетичните и структурните характеристики на молекулите, както и техните оптични, електрични и магнитни свойства.

ПРОСТРАНСТВЕН СТРОЕЖ НА ОРГАНИЧНИТЕ МОЛЕКУЛИ

Структурната теория от 1857–1861 г. – първата фундаментална теория в органичната химия, положи основите на учението за изграждане молекулите на органичните съединения. Тя обаче е ограничена само до реда и начина на свързване на атомите в молекулите (структура на молекулите). На основата на тази теория бе намерено обяснение на откритата много преди това **изомерия**, която се дължи на различната структура на изомерите, и бе наречена *структурна* (сега *конституционна*) изомерия. Използваните структурни (конституционни) формули за изобразяване на молекулите обаче ги представят като плоски изображения с две измерения (двумерни, двудимензионални, от лат. *dimensio* = измерване). Това е причината дълго време молекулите да бъдат разглеждани като плоски.

Още в средата на 19 в. (даже преди създаването на структурната теория) у някои учени възниква идея, че молекулите всъщност представляват малки невидими телца с три измерения (тримерни, тридимензионални), подобно на макротелата във видимия свят. В 1848 г. френският учен *Луи Пастър* открива друг вид изомерия – **оптична изомерия**, при натриево-амониевата сол на винената киселина. Той изказва идеята, че тя се дължи на противоположното асиметрично пространствено подреждане на атомите в молекулите на двата изомера. До подобен извод стига по-късно и *Йоханес Вислицениус*, който изследва *оптичната изомерия* при млечните киселини. И двамата считат, че асиметрията на молекулите на оптично активните съединения може да се изрази само чрез *пространствени формули*, но те не предлагат модели на такива формули. Едва 25 години по-късно големият холандски физикохимик *Якобус Хендрикус ван'т Хоф* и французинът *Жозеф Ахил Льо Бел* потвърждават идеите на Пастър в създадената от тях стереохимична хипотеза и предложеният тетраедричен модел на асиметричен въглероден атом. Тази хипотеза бележи важен етап в развитието на един основен дял в органичната химия – **стереохимията** (пространствена химия, от гр. *stereos* = пространствен).

Дълго време стереохимията се е занимавала с пространствените съотношения вътре в молекулите, т. е. с техния пространствен строеж (геометрия). Едва в последните десетилетия бързо развитие получава едно друго направление – пространствени взаимоотношения при протичане на органичните реакции. Двете направления сега се разглеждат като два основни раздела на **стереохимията**. Първият раздел обхваща **стереохимията (пространствен строеж, геометрия) на органичните молекули**, т. е. статична стереохимия и свързаната с нея стереоизмерия.

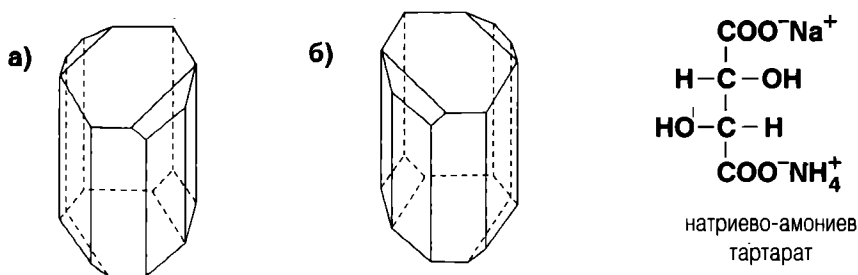
Вторият раздел – **стереохимията на органичните реакции** (влияние на геометрията на реагиращите вещества върху хода на реакциите или зависимост на геометрията на реакционните продукти от механизма на реакциите), е наречена още **динамична стереохимия**.

Тук ще бъдат разгледани основите на стереохимията на органичните молекули и стереоизомерията, а стереохимията на органичните реакции ще бъде засегната при отделните класове органични съединения.

Жан Биò, оптична активност. Пастьор, оптична изомерия

В 1815 г. френският физик *Жан Батист Биò* открива у някои природни продукти (включително терпентин от борова смола, като причинява пожар, при който изгаря до основи черквата, където провеждал своите опити) особено свойство – способност да въртят плоскостта на плоско-поляризованата светлина на някакъв ъгъл α , наречена **оптична активност**. Такива оптично активни вещества са някои неорганични вещества – кварц, калиев хлорат (KClO_3), натриев хлорат, натриев бромат, но **само в кристално състояние**. Дължи се на тяхната асиметрична кристална структура, защото при стапяне или разтваряне кристалната структура се разрушава и заедно с това изчезва и оптичната активност на веществата.

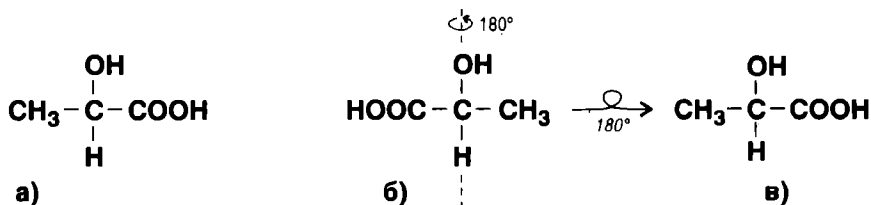
Друг е случаят обаче с оптично активните органични съединения. Още в 1848 г. Луи Пастьор, който се занимава с кристалографията на винените киселини, установява, че натриево-амониевата сол на винената киселина, изолирана от винен камък, е **оптично неактивна**. Обаче при прекристализация из концентриран воден разтвор под 28°C тя изкристализира в две противоположни кристалографски форми (фиг. 1 а, б), наречени **енантиоморфни форми** (от гр. *enantio* = противоположен). Те не се припокриват (не съвпадат) при налагане една върху друга, а се отнасят помежду си като предмет и огледалния му образ:



Фиг. 1. Енантиоморфни форми на натриево-амониева сол на винена киселина (натриево-амониев тартарат)

Двете форми са асиметрични, тъй като през тях **не може да се прекара равнина на симетрия** (равнина, която да разделя кристала на две еднакви части – огледални образи една спрямо друга). Тяхната асиметричност се дължи на това, че са изградени само наполовина от цели стени. Наричат се *хемиедрични форми* (от гр. *hemi* = полу, *hedron* = стена; *hemihedron* = полустенник, подобно на *tetrahedron* = четиристенник, тетраедър). Едната форма е *лявохемиедрична*, а другата – *дяснохемиедрична*. Едната върти плоскостта на плоско-поляризованата светлина наляво (–), а другата – надясно (+) на еднакъв по стойност ъгъл α . Поради това са наречени **оптични антиподи**. Пастьор успява да ги раздели механично (ръчно, с пинцети под лупа), различавайки ги по външния им вид, което личи на фигурата.

За разлика от неорганичните съединения (хлорати и др.), които са активни само в кристално състояние, двете форми на натриево-амониевата сол на винената киселина **поотделно** са активни не само в кристално състояние, но и в разтвор. Оттук Пастър прави извод, че тяхната оптична активност се дължи на **асиметричност на молекулите им**. Тъй като двете форми имат еднакъв състав (еднаква молекулна формула), а различни свойства, те отговарят на условията за изомери. Само че те имат не само еднаква молекулна формула, но и еднакви физични и химични свойства, затова **не са конституционни изомери**. Различават се само по оптичните си свойства – по посоката на въртене на поляризованата светлина – и затова са не само **оптични антиподи**, но и **оптични изомери** – термин, въведен от Пастър. По-късно (1860 г.) той постулира, че всички оптично активни органични съединения имат **асиметрична молекулна структура**. През такива молекули **не може да се прекара равнина на симетрия** (равнина, която да дели молекулата на две огледални, еднакви части). Тази асиметричност не може да се изрази чрез структурни (конституционни) формули, защото те са плоски (двумерни) и имат равнина на симетрия. Такава е например млечната киселина, чиято структурна формула е плоска. В нея четирите валентни черти на въглеродния атом лежат на равнината на листа, която представлява и равнина на симетрия (формула **а**):

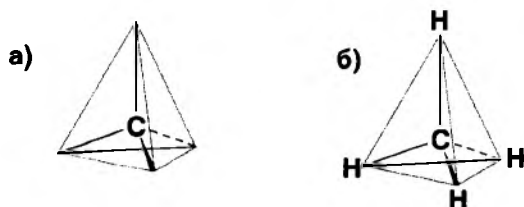


Още Вислицениус установил, че съществуват две оптично активни (+) и (–) млечни киселини (оптични изомери). Горните формули **а**) и **б**) изглеждат противоположни, но само върху листа, защото са плоски (двумерни). Те обаче не описват реалните молекули на двете (+) и (–) млечни киселини, които са тримерни и могат да извършват въртеливи движения (върху листа е допустимо само плъзгане, но не и въртене). Ако се излезе от двумерното и се премине към тримерното пространство, при завъртане на плоската формула **б**) на 180° по оста $---\text{H}-\text{C}-\text{OH}-\curvearrowright$ се получава плоска формула **в**), която е идентична с формула **а**) (също плоска). Това означава, че **а**) и **б**) са временно противоположни ориентации на една и съща формула, а това значи – формули на две еднакви молекули (на едно и също съединение), а не на два изомера. Нека припомним, че още Пастър, а след това и Вислицениус стигат до извода, че асиметричните молекули на оптично активните съединения могат да се описват (представят) само чрез пространствени формули, но те не съумяват да предложат модели на такива пространствени формули. Това направиха Ван'т Хоф и Льо Бел.

Ван'т Хоф, Льо Бел. Тетраедричен модел на въглеродния атом. Стереохимична хипотеза

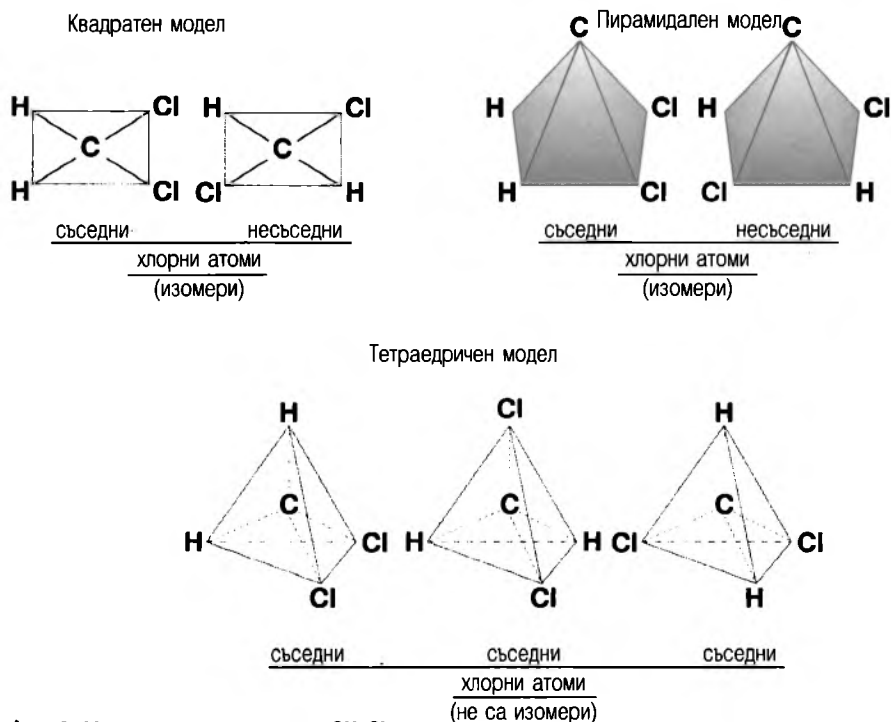
В 1874 г. бележитият холандски учен Ван'т Хоф (още като 22-годишен студент в университета в гр. Утрехт, Холандия) и французинът Льо Бел (работил в частна собствена лаборатория) независимо един от друг доразвиват идеите за тримерния (пространстве-

ния) характер на органичните молекули. Те предлагат **тетраедричен модел на въглеродния атом**. Според тях четирите валенции на въглеродния атом не са случайно (хаотично) насочени, а са равномерно разпределени в тримерното пространство около атома на въглерода. Те са насочени към върховете на правилен тетраедър, в центъра на който се намира въглеродният атом. Ако по тези върхове се разположат водородни атоми, получава се тетраедричен модел на молекулата на метана:



Фиг. 2. Тетраедричен модел на: а) – въглеродния атом и връзките му с четирите H атома, без самите H атоми, б) – молекулата на метана

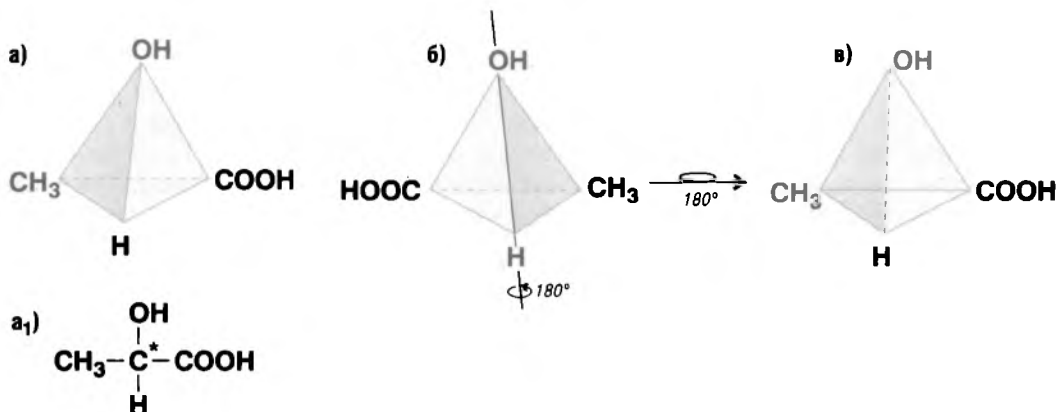
Ван'т Хоф определя броя на възможните изомери при заместване на един или два водородни атома с хлор в три пространствени модела на молекулата на метана – квадратен модел, пирамидален и тетраедричен. И трите модела допускат по едно съединение CH_3Cl . Тетраедричният модел допуска само едно производно CH_2Cl_2 , а останалите два модела – по два изомера (фиг. 3):



Фиг. 3. Модели на молекулата на CH_2Cl_2

Опитът показва, че при хлорирането на метана се получава само едно единствено съединение CH_2Cl_2 , но не и изомери. Така че само тетраедричният модел на CH_2Cl_2 отговаря на опитния резултат. Останалите два модела се отхвърлят. По този начин Ван'т Хоф стига до **тетраедричния модел** на въглеродния атом.

Льо Бел развива идеята на Пастър за асиметричност на молекулите на оптично активните съединения, каквито са (+) и (-) млечните киселини. Както видяхме, класическата структурна формула на коя да е от тях е плоска, има равнина на симетрия (равнината на листа) и следователно не е асиметрична. През тетраедричните модели а), б) и в) не може да се прекара равнина на симетрия и те са асиметрични (фиг. 4).



Фиг. 4. Тетраедрични модели на млечни киселини: а) и б) огледални образи един спрямо друг (енантиомери). При завъртане на б) по оста се получава в), който не е идентичен с а). Във в) Н и ОН са зад равнината на листа, свързани с пунктир, а в а) те са пред равнината на листа (свързани с плътна черта). Така че б) и а) също са различни (енантиомери), а не еднакви временно различно ориентирани при свободното въртене [в) ≠ а)]; а₁: C* – асиметричен въглероден атом.

Както в структурната формула а₁), така и в пространствените модели а) и б) на оптично активните млечни киселини въглеродният атом C² (посочен в структурната формула а₁ със звездичка) е свързан с четири различни заместителя. Такъв въглероден атом се нарича асиметричен, но асиметричността личи от тетраедричните модели. По такъв начин Льо Бел и Ван'т Хоф стигат до **тетраедричен модел на асиметричен въглероден атом**, който всъщност е в основата на стереохимичната хипотеза. Ван'т Хоф прави общия извод, че **една молекула е асиметрична, когато четири различни атома (групи) са подредени тетраедрично в тримерното пространство поне около един въглероден атом на молекулата**. Аналогично, **асиметричен въглероден атом** е този, който е свързан с **четири различни атома (групи)**, подредени **тетраедрично в тримерното пространство около него**.

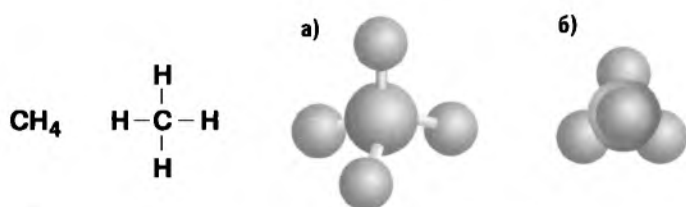
Наличието на асиметричен въглероден атом е признак, че съединението е оптично активно. Това невинаги е така. Както ще се види по-нататък, познати са съединения, които съдържат поне два асиметрични въглеродни атома, но не са оптично активни, както и съединения, които нямат асиметричен въглероден атом, но са оптично активни.

Задача: Отбележете асиметричните въглеродни атоми (ако има такива) в следните съединения:

- а) 2-бромопентан в) 1-бromo-2-метилбутан
 б) 3-бромопентан г) 2-бromo-2-метилбутан
 Очертайте с кръг заместителите при всеки от тях.

Молекулни модели и стереоформули

Както се видя, класическите структурни (конституционни) формули не могат да изразят пространствения строеж (геометрията) на органичните съединения. Тетраедричните модели пък са неудобни за писане, отнемат място и време и изискват **стереометрично** въображение. По-подходящи за целта са изработените в мащаб тримерни молекулни модели. Най-известни и използвани са моделите на Кекуле и Стюарт-Бриглеб. Първите отразяват само пространствената насоченост на валентните връзки при въглеродния атом с другите атоми, без да държат сметка за дължината на връзките и размера на атомите. В тях атомите са представени с различно оцветени топки, свързани с пръчици (фиг. 5а). Моделите на Стюарт-Бриглеб представляват полусфери, т. е. сфери, срязани под ъгъл, отговарящ на валентния ъгъл в съединението. Те се свързват чрез копчета – бутончета. Представяват атомите в молекулите в мащаб: 1,5 cm отговаря на 0,1 nm в молекулата (фиг. 5 б).

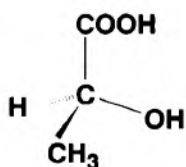


Фиг. 5. Модели на молекулата на метана: а) на Кекуле; б) на Стюарт-Бриглеб.

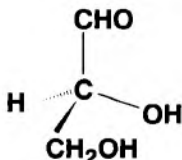
Много по-удобни и практически най-използвани са пространствените формули (стереоформули). Съществуват ред правила за изобразяване на пространствените съотношения в цялата молекула или на нейни части върху двумерна повърхност (напр. върху лист хартия). В най-простите случаи на единствен асиметричен въглероден атом, **той и два от свързаните с него атоми (или групи) лежат на равнината на листа** и връзките са **обикновени валентни черти**. Връзката, която излиза **пред равнината** на листа, се означава с **клинообразна валентна черта** (▲), насочена към въглерода, а тази – **зад равнината** – с **пунктирана** (---) или **прекъсната клинообразна валентна черта**. Това са стереоформули клин-черти-щрихи.



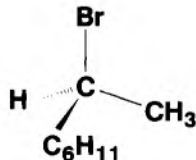
Например:



(R)-(-)-млечна киселина



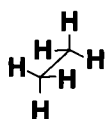
(R)-(+)-глицералдехид



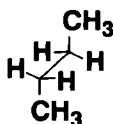
(S)-(-)-2-бромоектан

(Знаците **R** и **S** ще бъдат обяснени по-нататък при номенклатура на енантиомерите. Със знаците (+) и (-) е означена посоката на въртене на плоскостта на поляризираната светлина.)

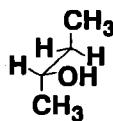
В някои случаи – при наличие на два въглеродни атома, свързани с проста връзка – се предпочитат перспективни формули:



етан

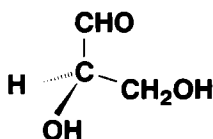


бутан

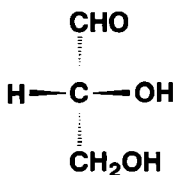


(R)-(-)-2-бутанол

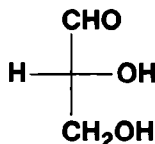
Вместо перспективни, много често се използват проекционни формули – Нюманови и Фишерови проекционни формули. Методът на Фишер за проектиране е следният. При тетраедричен въглероден атом молекулата се ориентира така, че заместителите отляво и отдясно да лежат пред равнината на листа **б**), а заместителите горе и долу – да стъпят върху листа. Например:



а) формула клин-черти-щрихи



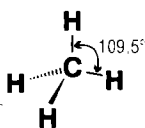
б) ориентиране



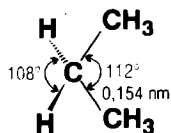
в) проекция върху листа

Във формула **в**) положението на **H** и **OH** в пространството се подразбира от правилото на Фишер за проектиране: всички заместители са проектирани върху равнината на листа, формулата е плоска, стереогенният въглероден атом е в пресечката на правите линии и не се изписва.

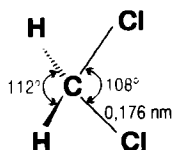
В перспективните формули и стереоформулите много често се използват валентни ъгли около $109,5^\circ$, т. е. както тези в метана. Това обаче е вярно за метана и тетрахлорометана, където четирите заместителя са еднакви и тетраедърът е правилен:



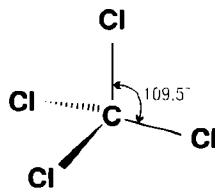
метан



пропан



дихлорометан



тетрахлорометан

В пропана, обаче, поради вандерваалсовото отблъскване на обемистите метилови групи валентният ъгъл **C-C-C** е 112° , а за сметка на това ъгълът **H-C-H** намалява на 108° . В дихлорометана поради голямата дължина на връзката **C-Cl**, както хлорните атоми, така и електронните двойки, които ги свързват с въглерода, се отдалечават от въглеродния атом и помежду си се раздалечават. Така че както вандерваалсовото отблъскване, така и електростатичното отблъскване намаляват и ъгълът **Cl-C-Cl** спада на 108° , а ъгълът **H-C-H** нараства на 112° .

На практика се използват идеализирани валентни ъгли, а не действителни, освен когато има опитни данни и това се налага. Тези идеализирани валентни ъгли се определят от координационното число (броя на заместителите) при въглеродния атом: при координационно число 4 въглеродът е тетраедричен $109,5^\circ$, при координационно число 3 той е тригонал 120° , а при 2 – дигонален 180° .

СТЕРЕОИЗОМЕРИЯ

Оптичната активност обаче е свойство, а не причина за противоположните пространствени съотношения между атомите в асиметричните молекули. Поради неясния характер на понятието оптична изомерия в последно време то не се използва. Наложил се понятието **стереоизомерия (пространствена изомерия)** и съответно на това – **стереоизомери (пространствени изомери)**.

Стереоизомери са съединения, които имат **еднаква молекулна формула и еднаква конституция, но се различават по своята геометрия** (пространственото разположение на атомите в техните молекули). Иначе, ако биха имали **различна конституция**, те биха били **конституционни**, а не пространствени изомери.

Класификация на стереоизомерите

Според свойствата на симетрия стереоизомерите се делят на два типа:

Енантиомери – стереоизомери, които **не се припокриват и са огледални образи** помежду си.

Диастереомери – стереоизомери, които **не се припокриват, и не са и огледални образи** един спрямо друг. Това са всички стереоизомери, които не са енантиомери.

Според една друга класификация стереоизомерите биват:

Конфигурационни – различават се по конфигурацията; **конформационни** – различават се по конформацията на молекулите им.

Под конфигурация на една молекула с определен строеж (конституция) се разбира пространственото разположение на нейните атоми (или атомни групи) без оглед на ориентациите, които могат да възникнат при въртене около формално прости връзки.

Конформации се наричат пространствените ориентации в една молекула с определена конфигурация, които възникват във времето при свободно въртене около формално проста **C–C**-връзка. Техният брой е безкрайно голям (въртене на безкрайно малък ъгъл), докато конфигурацията на дадено съединение е само една.

Две съединения с еднаква конституция, които имат различна конфигурация, са конфигурационни изомери. При въртенето по **C–C**-връзката не се късат никакви връзки при асиметричните въглеродни атоми. **Те запазват своята конфигурация.**

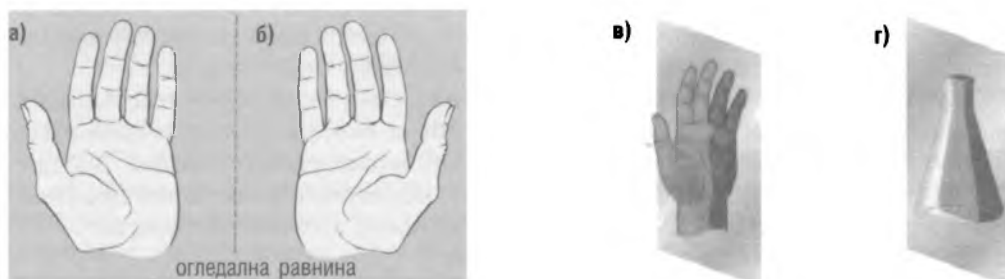
Енаптиомерия

Необходимо и достатъчно условие за възникване на енаптиомерия е наличието на **хиралност** в молекулите на стереоизомера. Хиралността е свойство на самите молекули на стереоизомерите – изразява пространствените съотношения вътре в тях (техния пространствен строеж), докато енаптиомерията разглежда пространствените съотношения между молекулите на два хирални стереоизомера. Така че най-напред е необходимо и задължително да бъде изяснено самото понятие хиралност, която е в основата на енаптиомерията.

Хиралност. Хирални молекули

Какъв сте вие – левак или работите с дясната ръка? С коя ръка пишете? Обикновено хората пишат с дясната ръка и на тези хора писането с лявата ръка им изглежда странно и смешно. Когато се пише с дясната ръка участват едни мускули на ръката, а когато това става с лявата ръка, се натоварват други мускули, защото и в

единия и в другия случай се пише отляво надясно, а не в двете посоки. Писането с лявата или с дясната ръка се схваща като „ръковатост“ – лява или дясна. Причината е, че лявата и дясната ръка не са еднакви (не съвпадат при налагане една върху друга). Те се отнасят една спрямо друга като предмет и огледален образ (фиг. 6 а) и б). Всяка една от тях е асиметрична, фиг. 6 в). При прекарване на равнина през коя да е от тях, тя ги разделя на две части, които нито са огледални образи, нито се припокриват. Подобна равнина, прекарана през конична колба, я дели на две части, които са и огледални образи, и се припокриват, фиг. 6 г)

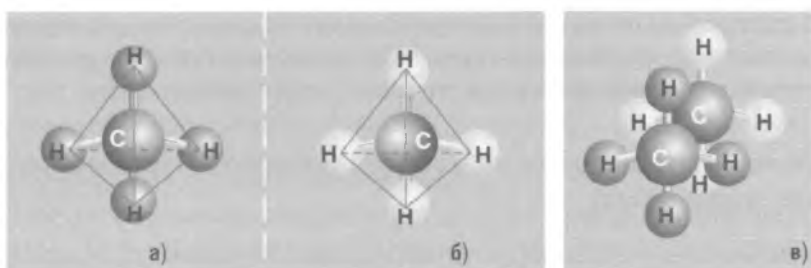


Фиг. 6. Хирални обекти: а) лява ръка; б) дясна ръка. Равнина, прекарна през: в) лява ръка; г) конична колба.

Задача. Прекарайте мислено равнина през средата на една ябълка с правилна форма и еднаква отвсякъде на цвят и я разрежете на две половини. Опитайте се да ги сравните една спрямо друга чрез оглеждане (в огледало) и налагане една върху друга (с разреза надолу и двете). Разместете ги многократно върху масата със затворени очи и се опитайте да познаете коя е била лявата и коя дясната половина. Отговорете ябълката симетрично тяло ли е или не.

Съществуват много геометрични твърди тела, които са симетрични – сфера, куб, конус, квадратна пирамида и др. През тях може да се прекара равнина на симетрия, която ги дели на две еднакви части. Тези части са огледални образи една спрямо друга и същевременно се припокриват (съвпадат) при налагане една върху друга.

Такава е молекулата на метана а). Тя се припокрива с нейния огледален образ б) – при налагане една върху друга те съвпадат точка по точка (атом по атом) (фиг. 7в).



Фиг. 7. Молекула на метана а). Нейният огледален образ б). Припокриване на молекулата на метана с нейния огледален образ в).

Голям е броят на телата, които нямат равнина на симетрия. Ако през средата им се прекара равнина, тя ги дели на две части, огледални образи една спрямо друга, но при налагане (една върху друга) те **не се припокриват**. Такива тела в геометрията се наричат **диссиметрични**. (Представката **дис** означава **противоположно свойство**, например комфорт – дискомфорт, хармония – дисхармония). В химията на понятието **дисиметрия** отговаря понятието **хиралност** (от гр. *cheir*, „хир“ = ръка, китка на ръката).

Една молекула е **хирална**, ако тя не съвпада (не се припокрива) с нейния огледален образ. Подобно на писането с лява или дясна ръка хиралността също се схваща като „ръковатост“. **Хиралните молекули нямат равнина на симетрия**. Това е равнината, която прекарана през средата на обекта (молекулата) отговаря на следните условия:

1. На всяка една точка (атом) от едната половина отговаря също такава точка (атом) от другата половина. Те се намират на еднакво разстояние от равнината.

2. Проекциите на две еднакви точки от двете половини върху равнината съвпадат. Тогава двете точки са огледални една спрямо друга. Ако при налагане една върху друга (мислено) те не съвпадат (не се препокриват), **молекулата е хирална**. Ако двете половини при налагане съвпадат, те са еднакви, молекулата е **ахирална**. Тя е симетрична и равнината, прекарана през нея, се явява нейна равнина на симетрия.

Ахиралните молекули са оптично неактивни.

Хиралните молекули са оптично активни. Обратно, оптичната активност е абсолютен признак за хиралност на молекулата.

Задача. Приберете ръцете си към тялото и краката един до друг. Опитайте се мислено да прекарате равнина по средата на тялото – от главата до петите. Опитайте се да си представите двете половини оглеждат ли се в равнината или не, припокриват ли се при налагане с лице върху гръб, а не лице срещу лице. Отговорете човешкото тяло (външно!) хирално ли е или ахирално.

Стереогенен (хирален, асиметричен) център

Най-често, но не винаги, причина за хиралността е наличието на въглероден атом, свързан с четири различни атома (групи). Нарича се **хирален въглероден атом** (или все още **асиметричен въглероден атом**). Тъй като такъв може да бъде и друг атом (напр. азот), използва се по-общият термин **хирален (асиметричен) център**. Това е център (точка, атом) в молекулата, който **поражда хиралност** (асиметрия), а **хиралността е свойство на цялата молекула**. В последно време по-често се използва по-съвременен термин – **стереогенен център** (от гр. *stereos* = пространствен и от лат. *genere* = раждам, пораждам; стереогенен – пораждащ пространствени съотношения). Среща се и по-кратко название **стереоцентър**. Последният термин (в двата варианта) е по-точен. Наличието на стереогенен център е показател за съществуването на два стереоизомера с противоположно пространствено положение на атомите (групите) около него. Оттук идва названието им **енантиомери** (от гр. *enantio* = противоположен).

Енантиомерия при наличие на хирален (стереогенен) център (центрова хиралност)

Тя е най-важният и широко разпространен вид енантиомерия. Дължи се на наличие на хирален (стереогенен) център в молекулата. Има и други видове хиралност без хирален център, например спрямо хирална равнина, хирална ос, но енантиомер-

рия с такава хиралност се среща несравнимо по-рядко и тук няма да се резглежда. Особен вид енантиомерия без хирален център, т. н. **спиралност**, е застъпена широко в голям брой важни **биомолекули** – полизахаради, ДНК и др. Тя ще бъде засегната накратко малко по-нататък. В следващото изложение ще се ограничим само до енантиомерия с **центрова хиралност**, макар че много формулировки са общи за енантиомерията.

Енантиомери са съединения, чиито молекули са огледални образи една спрямо друга и не се припокриват (не съвпадат при налагане). Те имат еднаква молекулна формула и еднаква конституция, но са с противоположно пространствено разположение на атомите (групите) при стереогенния център. Това пространствено положение е **трайно (конфигурация)**. Превръщането на енантиомерите един в друг става чрез разкъсване на една ковалентна връзка и обратно свързване на частите от противоположната страна. Разкъсването изисква значителна енергия – над 60 kJ/mol, обикновено над 200 kJ/mol (енергия на ковалентна връзка). Поради това, че енантиомерите имат еднаква молекулна формула, еднакви физични и химични свойства, те не могат да се разделят по познатите методи за разделяне на съединения с различен състав или различна конституция. Това става по специални методи. Един такъв метод е споменатият вече механичен метод, използван от Пастър, но такива случаи са редки. Една особеност на енантиомерите е, че те са винаги двойка енантиомери с противоположна конфигурация. Ние можем да кажем: „Това съединение е хирално“ и толкова. Но ние не можем да кажем „Това съединение е енантиомер“. Трябва да кажем: „Това съединение е този и този енантиомер от двойката **R** и **S**“, така както не можем да кажем „този човек е братовчед“, а трябва да кажем и на кого. Но ние можем да кажем: „Ние с този човек сме братовчеди, защото сме двойка в определено съотношение един спрямо друг“. *Нека припомним*, че хиралността е свойство на отделната молекула, а енантиомерията изразява съотношения между две хирални молекули.

Друга особеност на енантиомерите е тяхната еднаква енергия на образуване. Затова при реакции, при които възниква стереогенен център, винаги се образуват и двата енантиомера в равни количества. Това се определя от ентропията, тя е голяма, когато вместо една частица (един енантиомер) се образуват две частици (двата енантиомера), и то в равни количества, понеже те са енергетично еднакви.

Рацемична смес. Рацемати

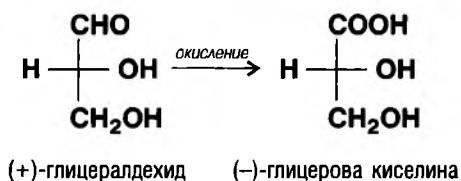
Смес от равни количества енантиомери се нарича **рацемична смес**. Тя е оптически неактивна поради пълна оптична компенсация – сместа съдържа по равен (по 50 %) брой молекули от двата енантиомера, едните въртят надясно, другите наляво и в резултат $\alpha=0$. Разделяне на рацемични смеси на енантиомери става по специални методи. По-горе бе посочен механичният метод, използван от Пастър.

В някои случаи сместа изкрystalизира в общи кристали от по равен брой молекули от двата енантиомера. Наричат се **рацемати**. Те са симетрични, **холоедрични** (от гр. holohedron = пълностен, цялостен, холоедър) и са оптично неактивни.

Номенклатура на енантиомерите

Най-старият начин за означение на оптичните изомери, въведен от Пастър, е чрез знаците (+) и (–) (посока на ъгъла на въртене). Но той няма връзка с пространственото разположение на атомите в молекулата (конфигурацията). Има много случаи, когато молекули със сходна конфигурация имат различен знак на въртене на плоско-поляри-

зована светлина. Например (+)-глицералдеhidът има Фишера проекционна формула с хидроксилна група отдясно, а в глицеровата киселина със същата конфигурация (ОН – отдясно) въртенето е със знак (-).

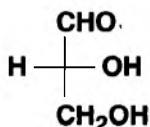


При това окисление не се къса ковалентна връзка при стереогенния център (C²-атома), т. е. неговата конфигурация не се променя, въпреки че става промяна на знака от (+) в (-). Това е един случай на химична **корелация** – извеждане конфигурацията на един енантиомер от друг енантиомер с позната конфигурация, при която корелация не се засяга стереогенния център. Този случай е пример за това, че между знак на въртене и конфигурация няма пряка връзка.

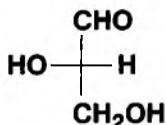
Използват се две системи за означение на енантиомерите: **D**, **L**- и **R**, **S**-система.

D, L-система на Фишер

За основа се приема условно конфигурацията на (+)-глицералдеhида, в който при втория въглероден атом на Фишеровата проекционна формула хидроксилната група е отдясно. Означава се с буквата **D** (от лат. dexter = десен). Другият енантиомер се бележи с буквата **L** (от лат. laevus = ляв).



(D)-(+) - глицералдеhid



(L)-(-) - глицералдеhid

Чрез химични корелации, една от които бе показана по-горе, са изведени конфигурациите на редица съединения. Те образуват стерични редове **D**-ред и **L**-ред.

Тази система широко се прилага при въглехидратите.

R, S-система на Кан-Инголд-Прелог

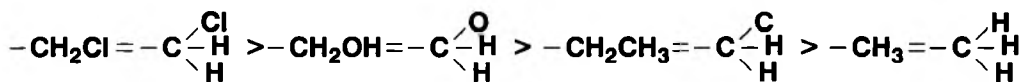
Тази система е възприета от IUPAC. Тя е всеобхватна и се нарича система на абсолютна конфигурация на енантиомерите (**R** – от лат. rectus = десен, **S** – от sinister = ляв). Прилагането на тази система става въз основа на ред правила на последователността.

Правило 1. Определяне на старшинството на заместителите. То става въз основа на атомния номер на химичния елемент, свързан непосредствено със стереогенния център. Най-старши атом е този, който има най-голям атомен номер, а най-младши – обикновено водороден атом:

53 35 17 16 9 8 7 6 1

I > Br > Cl > S > F > O > N > C > H

Подправило 1: Ако два или няколко атома, свързани непосредствено със стереогенния център, са еднакви, старшинството се определя по „вторите“ (следващите) атоми, а ако е необходимо – третите атоми и т. н.:



Подправило 2: Ако някой атом влиза в състава на двойна или тройна връзка, неговият пореден номер се удвоява, съответно утроява:

$$2 \times 6 + 1$$

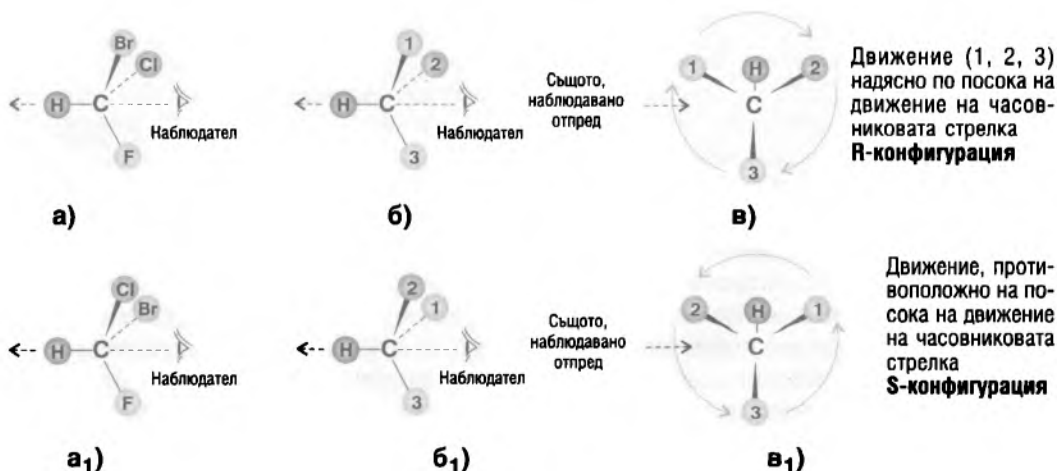


Подправило 3: От изотопите по-старши е по-тежият изотоп, напр. $\text{D} > \text{H}$.

Правило 2: Ориентиране на молекулата така, че най-младшият заместител да е най-отдалечен (от противоположната страна) на наблюдателя (фиг. 9 а) и а₁), б) и б₁).

Правило 3: Изписване и подреждане на трите старши заместители 1, 2, 3 върху листа. Четвъртият, най-младши заместител (№4 по старшинство) е зад листа (фиг. 8 в) и в₁).

Правило 4: Проследяване посоката на движението по реда на намаляване старшинството на трите старши заместителя (1>2>3) за определяне конфигурацията.

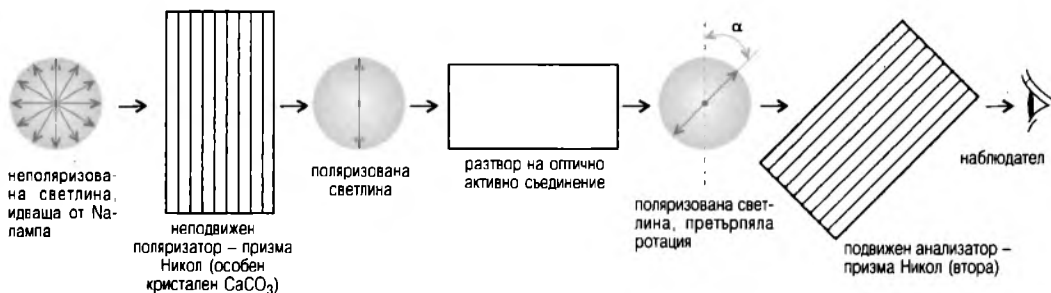


Фиг. 8. Определяне конфигурацията на енантиомерите с молекулна формула CHBrClF : а), а₁) – ориентиране на молекулата (стереоформула) – H-атом е от противоположната страна на наблюдателя; б), б₁) – същата ориентация, номериране старшинството на заместителите; в), в₁) – същата ориентация – наблюдение през листа: със стрелки е означена посоката на движение в реда на намаляване на старшинството.

ОПТИЧНА АКТИВНОСТ. ПРОИЗХОД. ИЗМЕРВАНЕ

В 1815 г. френският физик Жан Батист Био откри у някои природни продукти способност да въртят равнината (плоскостта) на **плоско-поляризована светлина** на някакъв ъгъл α , който той измерва с уред, наречен **поляриметър**. Схематично това изглежда така. Светлината, включително видимата, представлява електромагнитно лъчение с вълнообразен характер. То е съставено от електрично поле и магнитно поле, свързано с него. Електричното поле на даден лъч се разпространява вълнообразно в равнина и трепти в равнина, перпендикулярна на оста на разпространение.

Източникът на светлина обаче емитира неопределен брой лъчи, които трептят в много равнини – **неполяризована светлина**. Тази светлина е неподходяща за определяне на оптичната активност (измерване на ъгъла на въртене) на оптично активните съединения. Затова се използва **монохроматична плоско-поляризована светлина**, обикновено **D-линията** на жълтата натриева светлина с дължина на вълната 589 nm. Измерването става с апарат – **поляриметър**. Принципната схема на измерването е показана на фиг. 9.



Фиг. 9. Принципна схема на поляриметрията (поляризация, въртене, измерване)

Ролята на неподвижния поляризатор е да пропусне само онези лъчи, които трептят в същата равнина като неговата (на Никол). Така че след него преминава плоско-поляризована светлина само в една плоскост. При пропускане на плоско-поляризованата светлина през разтвор на оптично активно вещество, то предизвиква завъртане на плоскостта на поляризация на ъгъл α . За да премине светлината, излизаща от разтвора, през подвижния анализатор той трябва да се завърти на същия ъгъл α , който се отчита от наблюдателя. Стойността на ъгъла на въртене (на плоско-поляризованата светлина) зависи както от природата на оптично активното вещество, така и от броя на молекулите, които взаимодействат с поляризованата светлина. А това ще рече – от дебелината на слоя разтворено вещество (дължината на тръбата в dm) и концентрацията на разтвора. За да се изключи влиянието на тези фактори, по формула се изчислява т. нар. **специфичен ъгъл на въртене** $[\alpha]$, който по такъв начин става специфична физическа константа:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot c}$$

където: $[\alpha]_D^{20}$ – специфичен ъгъл на въртене при 20 °C и D-натриевата линия на светлината;
 α – измереният ъгъл на въртене;

c – концентрацията на разтвора в g/100 ml;

l – дължината на тръбата с разтвора в dm.

Влияние оказва и температурата, затова като стандартна температура се приема 20 °C. Използва се светлина от спектъра на натрия – D-линията (с дължина 596 nm), която също се означава с индекс долу.

Енантиомерия в природата

Енантиомерията играе изключително важна роля не само в органичната химия, но и в биохимията, и в биологията изобщо. Много лекарства съдържат като активно вещество само един от двата възможни енантиомера. Много биохимични реакции протичат с биокатализатори, които са хирални, при които се образува само един от многото пространствени изомери. Така например холестеролът съдържа 8 стереогенни центрове, по принцип са възможни $2^8 = 256$ стереоизомера. В природата се произвежда само единият енантиомер – от една енантиомерна двойка. Вторият енантиомер даже не се среща в природата, както и всички останали стереоизмери.

Много биохимични реакции протичат само с единия енантиомер при участие на хирални катализатори.

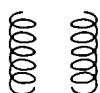
Микроорганизмите обикновено са хирални системи и консумират като „храна“ само един от двата възможни енантиомера. Това се използва за разделяне на рацемични смеси, при което се получава само единият енантиомер. Другият енантиомер се губи – „изяжда“ от микроорганизмите. Това прави методът неизгоден, защото се губи 50 % от рацемичната смес.

В природата под формата на полипептиди се срещат аминокиселини почти изключително с L-конфигурация (по системата на Фишер).

Всички тези особености на енантиомерите, които имат изключителна роля в биологията (биохимията), играят същата роля в органичната химия, но в по-малка степен, където се използват главно ахирални съединения. При реакции, при които възниква стереогенен център, винаги се получават рацемични смеси. Правят се много опити за т. нар. асиметричен синтез, при който се получават (засега) смеси, в които преобладава единият енантиомер. Осъществяването на такива синтези изисква специални условия за стереохимично насочване на тези синтези.

В чист вид енантиомери се срещат обикновено само в природата. В лабораторията чисти енантиомери се изолират из рацемични смеси, които се подлагат на разделяне по специални методи. Критерий за чистотата на такива енантиомери е т. нар. оптична чистота – максимално достигнатият специфичен ъгъл на въртене (100 % оптична чистота). Вещества с по-ниска от тази стойност на $[\alpha]_D^{20}$ имат оптична чистота, изразена в %, по-ниска от 100 %.

Спиралност



↑
P
+
↑
M
–

Известни са много вещества, чиито молекули (главно макромолекули) са хирални, но са без стереогенен (хирален) център. При някои от тях енантиомерите могат да бъдат сравнени със *спирала (винт)*. Такива са полизахаридите, полипептидите, протеините, нуклеотидите и нуклеиновите киселини.

По принцип всяка спирала е хирална. Тя се характеризира със **стъпка** (разстояние по оста при един оборот) и **посока на винтообразното движение**. Спиралата е дясновъртяща при въртене по посока на часовнико-

вата стрелка с придвижване напред по оста и отдалечаване от наблюдателя. Бележи се с **P** (от лат. plus, +). Лявовъртящата спирала се бележи с **M** (от лат. minus, -). Спиралността играе много важна роля в биологията. Обикновено в организмите се среща само един от двата енантиомера, който участва в биологичните процеси. Познати са и нискомолекулни съединения със спирални свойства, които имат по-малко значение.

ДИАСТЕРЕОМЕРИЯ (ДИАСТЕРЕОИЗОМЕРИЯ)

Диастереомери са всички стереоизомери, които не са енантиомери. Така че енантиомерията и диастереомерията взаимно се изключват.

Диастереомерите, за разлика от енантиомерите, могат да бъдат **хирални** и **ахирални**. Както всички стереоизомери, те имат една и съща молекулна формула и имат **еднаква конституция**. Притежават **различни химични и физични свойства, но не са конституционни изомери**. Те са един от видовете стереоизомерия. Отличават се от енантиомерите по следното: докато енантиомерите не се припокриват, но са огледални образи, диастереомерите **нито се припокриват, нито са огледални образи** един спрямо друг.

Класификация на диастереомерите

Според начина на превръщане един в друг диастереомерите биват:

Конфигурационни – превръщането един в друг става чрез разкъсване на ковалентна връзка и отново свързване на различните части от противоположна страна на разкъсването. Това изисква значителна енергия.

Конформационни – те възникват при въртене около проста **C–C** връзка, което изисква малка енергия. Те ще бъдат разгледани по-нататък (при алкани и циклоалкани). Тук ще се спрем само на конфигурационните диастереомери.

Според друга класификация диастереомерите биват:

σ -Диастереомери. Съдържат поне два стереогенни центъра – обикновено стереогенни въглеродни атоми, свързани с проста връзка (**σ -връзка**, откъдето идва наименованието им).

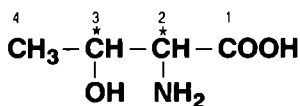
π -Диастереомери. Различават се по пространственото разположение на два (и повече) заместителя при два въглеродни атома, свързани с двойна връзка (спрямо равнината на двойната връзка). Наричат се още *геометрични изомери* или *цис-транс изомери*. Геометрични изомери съществуват и при дизаместените циклоалкани, които се различават по разположението на заместителите спрямо равнината на пръстена.

Както **σ -**, така и **π -**диастереомерите (геометричните изомери) имат различна вътрешна енергия (енталпия) на образуване и поради това имат и различни химични и физични свойства. Затова те могат да бъдат разделяни по обикновени методи за разделяне на съединения с различни физични свойства. Това съществено отличава диастереомерите от енантиомерите.

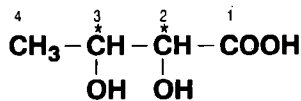
Тук ще бъдат разгледани само конфигурационните **σ -диастереомери**. Геометричните изомери ще бъдат засегнати при циклоалканите и алкените.

Молекули с два стереогенни центъра

В съединенията:



2-амино-3-хидроксибутанова киселина
(треонин, природна аминокиселина)



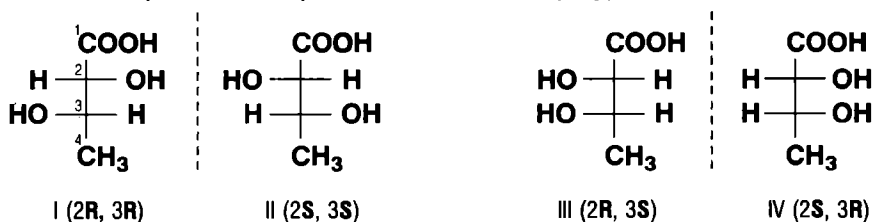
2,3-дихидроксибутанова киселина

се съдържат по два стереогенни въглеродни атома, (C^2 и C^3), всеки от които може да има конфигурация **R** и **S**. Възможни са 4 комбинации на конфигурациите на двата стереогенни атома:

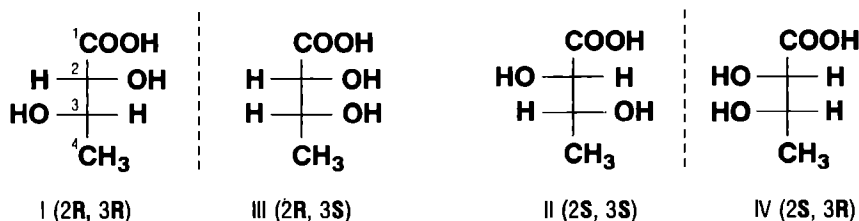
(**2R, 3R**) – стереоизомер I (**2R, 3S**) – стереоизомер III

(**2S, 3S**) – стереоизомер II (**2S, 3R**) – стереоизомер IV

Сtereoизомерите I и II, както и III и IV са две двойки енантиомери. Или общият брой на енантиомерите е 4. Във всяка енантиомерна двойка всички съответни стереогенни центрове имат противоположна конфигурация:



От друга страна, двойките I и III (**2R, 3R** и **2R, 3S**), както и II и IV (**2S, 3S** и **2S, 3R**) не са огледални образи. Те са диастереомери помежду си:

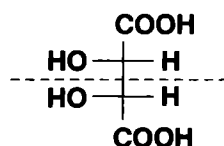
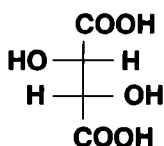
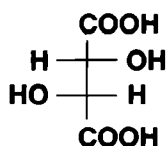


При тях само стереогенните центрове C^3 са с противоположна конфигурация, центровете C^2 са с еднаква конфигурация за всяка диастереомерна двойка. Изобщо при диастереомерите трябва да има поне по един стереогенен център с еднаква конфигурация. Останалите може да са с противоположна конфигурация. При енантиомерите, както видяхме, всички стереогенни центрове в двойките са с противоположна конфигурация.

Задача. Лесно може да се види от приведените примери, че има още две възможни диастереомерни комбинации. Напишете ги.

При винените киселини двата стереогенни атома са структурно еднакви (имат два по два еднакви заместителя). При тях освен енантиомерни и диастереомерни съотношения се явява и трета възможност. Когато и двата стереогенни въглеродни атома са с противоположна конфигурация **R** и **S**, съединението е **оптично неактивно**, защото те въртят плоскостта на поляризацията в противоположна посока, но на еднакъв ъгъл по стойност. Вследствие на това настъпва **пълна вътрешна компенсация** и въртенето е нула.

При рацемичните смеси също настъпва пълна компенсация, но при съотношение 50 % : 50 % (1 : 1) на броя на молекулите на двата енантиомера (+) и (-). При оптично неактивната винена киселина съотношението е също 1 : 1, но на броя на стереогенните центрове с противоположна конфигурация **R** и **S**, вътре в молекулата. И понеже те са структурно еднакви, те въртят на еднакъв по стойност ъгъл α в противоположни посоки (резултатът е $\alpha = 0$). Такава пространствена форма се нарича **мезоформа**. При нея може да се прекара равнина на симетрия:



I (**R, R**) – (+) – винена киселина
 $[\alpha]_D = +12^\circ$

II (**S, S**) – (-) – винена киселина
 $[\alpha]_D = -12^\circ$

III (**R, S**) – мезовинена киселина
 $\alpha = 0$

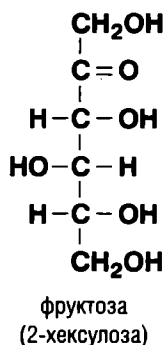
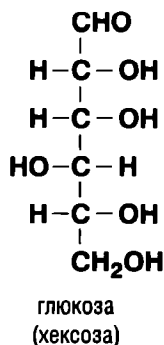
Мезовинената киселина има два структурно еднакви стереогенни центъра с противоположна конфигурация и затова е оптично неактивна.

Стереоизомери I и II са енантиомери, двойките I и III, II и III са диастереомерни двойки.

Задача. Напишете всички възможни енантиомери (по двойки) на 2-амино-2-хидроксибутановата киселина. Съставете двойките диастереомери.

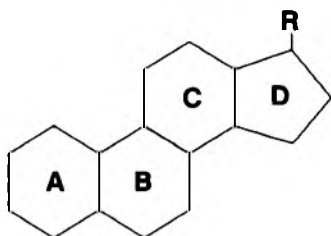
Молекули с много стереогенни центрове

В природата се срещат много съединения с повече от два стереогенни центъра. Общият брой на стереоизомерите се определя по формулата 2^n , където **n** е броят на стереогенните центрове. Типичен много познат пример са въглехидратите, сред които е глюкозата, представител на хексозите, със следната Фишера формула:



Глюкозата съдържа 4 стереогенни въглеродни атома, така че са възможни $2^4 = 16$ стереоизомери. Конституционен изомер на глюкозата е фруктозата. Тя е една 2-хексулоза. Има 3 стереогенни центъра.

Един голям клас природни съединения са стероидите, в основата на чийто въглероден скелет се съдържа хидрирана фенантронова пръстенна система **ABC**, кондензирана с петатомен пръстен **D**:



Интересен представител на тези съединения е холовата киселина, която се съдържа в жлъчката и подпомага храносмилането (на мазнините). Тя има 11 стереогенни центрове, при което са възможни $2^{11} = 2048$ стереоизомера. От тях само един стереоизомер е биологично активната холова киселина [(+) форма]. Тя има само един енантиомер [(-) форма]. Всички останали стереоизомери са нейни диастереомери (сред тях има други енантиомерни двойки, но те не са енантиомери на холовата киселина). При полизахаридите и протеините стереогенните центрове са стотици и хиляди.

Класификация (поточна карта) на изомерите

Сега, след като са разгледани различните видове изомери, може да се състави тяхната класификация (поточна карта), като се следват определени критерии (схема 1). По определение всички видове изомери се характеризират с еднаква молекулна формула (ако две съединения са с различна молекулна формула, те са различни съединения въобще, а не изомери).

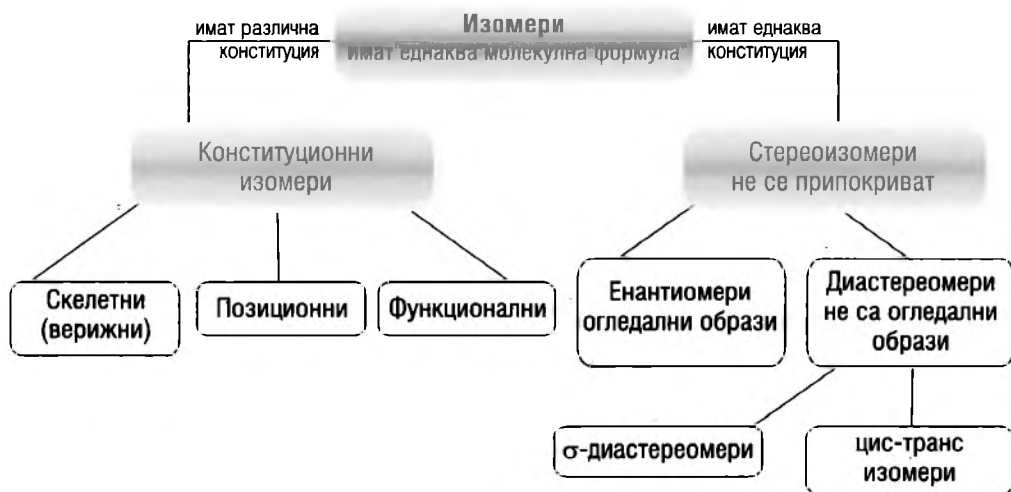


Схема 1. Класификация (поточна карта) на изомерите

НАКРАТКО

Науката, която се занимава с пространствените съотношения в химията и преди всичко в органичната химия, се нарича **стереохимия** (пространствена химия).

Редица неорганични кристални вещества (кварц, NaClO_3 , KClO_3 и др.) притежават свойството оптична активност – способност да въртят плоскостта на плоско-поляризованата светлина. Те кристализират в две асиметрични кристалографски форми (**енантиоморфни**), които въртят плоскостта на плоско-поляризованата светлина на еднакъв по стойност ъгъл, но в противоположни посоки – надясно (+) и наляво (–) – **оптични антиподи**. Дължат оптичната си активност на асиметричността на тяхната кристална структура. Редица оптично активни органични съединения запазват оптичната си активност и в разтвор. Активността им се дължи на асиметричност на техните молекули. Те не се припокриват с техните огледални образи. Такива молекули са **хирални**. Най-често, но не винаги, хиралността се дължи на наличието на **хирален (асиметричен) център**, в по-ново време наричан **стереогенен център**. Това е въглероден атом, който е свързан с четири различни заместителя, разположени тетраедрично около него. Хиралните молекули са оптично активни. Обратно, наличието на оптична активност е сигурен признак, че молекулата е хирална. Хиралните молекули се представят чрез пространствени модели и пространствени формули (стереоформули).

СтереоиЗОМЕРИ са съединения, които имат еднаква молекулна формула, еднаква конституция, а се различават по пространственото разположение на атомите в техните молекули. Те биват: 1. **Енантиомери**, които са огледални образи един спрямо друг и при налагане не се припокриват. 2. **Диастереомери**. Те не са нито огледални образи, нито се припокриват.

Необходимо условие за възникване на **енантиомерия** е наличието на **хиралност** в молекулите на стереоиЗОМЕРИТЕ.

За означение конфигурацията на енантиомерите се използват две системи – тази на Фишер – **D, L-система** (условна), при която се използват проекционни формули на Фишер, и **R, S-система** на Кан-Инголд-Прелог.

Познати са енантиомери без стереогенен център в молекулата (спирали).

Диастереомерите могат да бъдат както хирални, така и ахирални. Имат еднаква молекулна формула и еднаква конституция, но различни физични и химични свойства. Молекули с два и повече стереогенни въглеродни атома, свързани със σ -връзка, се наричат σ -диастереомери. Те имат поне по един такъв атом с еднаква конфигурация. Останалите стереогенни въглеродни атоми са с противоположна конфигурация.

При молекула с два структурно еднакви стереогенни центъра е възможен и трети тип изомер – **мезоформа**, в който двата центъра са с различна конфигурация (**R** и **S**). Молекулата е оптично неактивна ($\alpha = 0$).

Оптичната активност на хиралните съединения се измерва с оптични прибори – полариметри. Измерва се ъгълът α , от който по формула, включваща дебелината на слоя и концентрацията на разтвора, се извежда независима от тях специфична константа – специфичен ъгъл на въртене $[\alpha]_D$, където **D** е дължината на натриевата линия на светлината (596 nm).

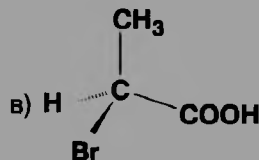
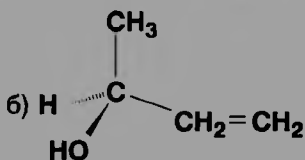
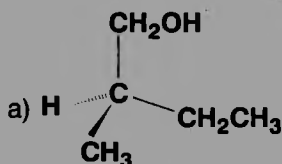
КЛЮЧОВИ ДУМИ

стереохимия, стереоиЗОМЕРИЯ, оптична активност, равнина на симетрия, асиметрични молекули, плоско-поляризована светлина, хемиедрични форми, пространст-

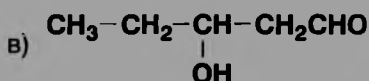
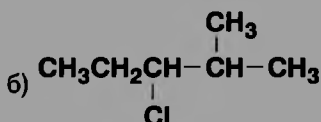
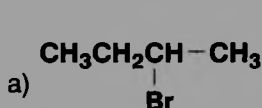
вени формули, тетраедричен модел на въглеродния атом, перспективни формули, проекционни формули на Фишер, енантиомери, диастереомери, конфигурация, конформация, хиралност, хирални молекули, хирален (асиметричен, стереогенен) център, рацемична смес, рацемат, D, L-система на Фишер, R, S-система на Кан-Инголд-Прелог, специфичен ъгъл на въртене, оптична чистота, диастереомерия, мезоформа, класификация на изомерите (поточна карта)

ДОПЪЛНИТЕЛНИ ЗАДАЧИ

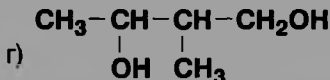
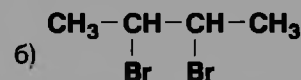
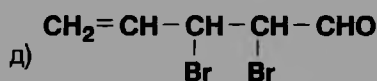
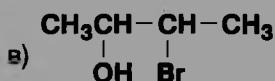
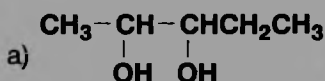
1. Определете абсолютните конфигурации R и S в съединенията:



2. Определете старшинството на заместителите при стереогенния център, напишете възможните стереоформули. Ориентирайте молекулите (формулите) съгласно правило 2 по R, S-системата и подредете заместителите по старшинство в низходящ ред. Определете абсолютните конфигурации на възможните стереоизомери.

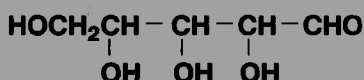


3. Напишете възможните Фишерови проекционни формули и посочете възможните стереоизомери към кои типове принадлежат:



ПОГЛЕД НАПРЕД

Рибозата, която влиза в състава на рибонуклеиновата киселина (РНК), има (колко?) стереогенни центрове в алдехидната си (отворена) форма. Напишете всички възможни Фишерови формули. Конституционната формула на рибозата и нейните стереоизомери е:



4.

Физикохимични системи

ВИДОВЕ ФИЗИКОХИМИЧНИ СИСТЕМИ

Понятието система се среща в почти всички науки, но при всеки даден случай то има конкретно съдържание, определящо се от разглежданите обекти и проблеми.

В химията система или по-точно **физикохимична система** се дефинира като:

Тяло или съвкупност от тела, отделени по някакви признаци от околната среда, за да бъдат обект на наблюдение и изследване.

Физикохимичните системи се състоят поне от едно тяло, което е изградено от голям брой частици (атоми, молекули, йони). Нека си припомним, че един мол от кое да е вещество съдържа голям брой ($6,02 \cdot 10^{23}$) градивни частици. Към физикохимичните системи практически спадат почти всички системи, в които протичат физикохимични процеси – химично взаимодействие, фазови превръщания (топене, кипене, втечняване и др.), дифузия, разтваряне и др. Подходите за изследване на системи, съдържащи голям брой частици, са различни. Един от най-често използваните подходи за изследване на такива системи е *термодинамичният*. Тази част от химията, в която се прилага термодинамичният метод, се нарича *химична термодинамика*. Тя е част от науката *термодинамика*.

Законите на термодинамиката се отнасят за множество (голям брой) частици (атоми, молекули, йони) и качествено се различават от законите, описващи поведението на една изолирана частица. Термодинамиката на равновесните процеси изучава физикохимичните системи, намиращи се в равновесие или близко до него. В този случай се разглеждат само началното и крайното състояние на системата, възможността за протичане на даден процес и съотношението между количествата на веществата в системата при достигане на равновесното състояние. Химичната термодинамика не отчита времето за достигане на равновесието, тъй като това зависи от индивидуалните свойства на веществата. Нейните закони са общи и са валидни за системи от каквито и да са тела (газови, течни, твърди), съдържащи голям брой частици.

Химичните индивиди, от които са изградени телата в системата, се наричат **компоненти на системата**. Според броя на компонентите системите са еднокомпонентни, двукомпонентни, трикомпонентни и т. н. – поликомпонентни.

Например физикохимичната система разтвор на натриев хлорид във вода представлява едно тяло, компонентите на което са H_2O и NaCl .

Фаза на системата се нарича геометрично обособена част от системата, в която някои величини, например състав и плътност, имат постоянна стойност.

Например физикохимичната система, състояща се от наситени водни пари, разтвор на NaCl във вода и лед, е двукомпонентна трифазна. Водата и натриевият хлорид са компонентите на системата, а фазите ѝ са наситените водни пари, водният разтвор на NaCl и ледът (фиг. 1).



Фиг. 1. Схема на двукомпонентна, трифазна система. Компонентите са H_2O и NaCl , а фазите – наситените водни пари, разтворът и ледът.

Системи, които се състоят само от една фаза, се наричат **хомогенни системи**. При хомогенните системи всички компоненти се намират в една фаза. Ако разглежданата система се състои само от водни пари, тя е еднокомпонентна хомогенна система. Водният разтвор на NaCl е двукомпонентна хомогенна система.

Системи, които се състоят от две или повече фази, са **хетерогенни системи**.

Например системата, състояща се от наситени водни пари, разтвор на NaCl във вода и лед, е хетерогенна двукомпонентна трифазна система. Фазите на тази система са наситените водни пари, разтворът и ледът. Не трябва да се смесват агрегатните състояния на веществата с броя на фазите. Една хетерогенна система може да съдържа повече от три фази, т. е. да е четири-, пет- или полифазна.

Фазите в хетерогенните системи са разделени с гранична повърхност.

При някои процеси граничната повърхност между фазите играе съществена роля. Такъв е случаят при процесите на сорбция (адсорбция и абсорбция).



Кой процес се нарича адсорбция и кой – абсорбция? Дайте примери!

В една физикохимична система могат да се извършват различни физични и химични процеси. Те могат да протичат с отделяне или поглъщане на енергия. Следователно физикохимичните системи биха могли да обменят с околната среда освен маса и енергия.

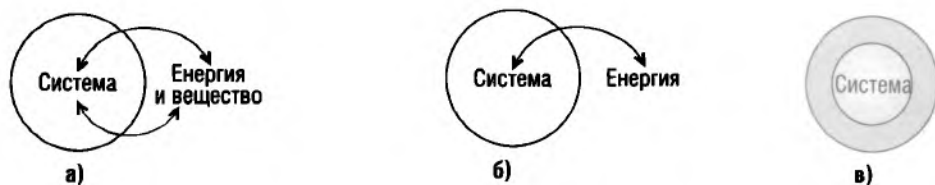
Физикохимичните системи, които обменят маса (вещество) и енергия с околната среда, се наричат отворени.

Химичната реакция между калций Ca и вода е отворена система:



защото отделящата се енергия (топлина) и водород преминават в околната среда (фиг. 2а).

Физикохимични системи, които обменят само енергия с околната среда, се наричат затворени. Тези системи не обменят маса (вещество) с околната среда (фиг. 2 б).



Фиг. 2. Схема на видове физикохимични системи: а) отворена – обменя маса и енергия; б) затворена – обменя само енергия и в) изолирана – не обменя маса и енергия. Процесите, извършващи се в термостат, могат да бъдат описани чрез законите за изолирани системи.

Изолираните физикохимични системи не обменят маса и енергия с околната среда (фиг. 2 в). Практическото реализиране на изолирана система е доста сложен проблем.

Най-често реалните системи са затворени и обменят енергия (топлина, светлина и др.) с околната среда. Според закона на Айнщайн (1905 г.) връзката между масата и енергията е: $E = mc^2$, където E е енергията, m – масата, а c – скоростта на светлината ($3 \cdot 10^8$ m/s). Ако при един процес, например химична реакция, се отделя или поглъща енергия и системата обменя енергия с околната среда, масата на системата се променя

$$\Delta m = \frac{\Delta E}{c^2}$$

Максималната енергия, която се отделя при някои екзотермични реакции, е от порядъка на 10^8 J/mol. На тази енергия съответства маса от порядъка на 10^{-11} kg. Повечето реакции имат значително по-малък топлинен ефект и следователно изменението на масата на системата, ако тя е затворена, е значително по-малка от 10^{-11} килограма.

Уравнение за състоянието

Състоянието на системата е известно, ако са известни стойностите на определени величини, наречени **параметри на състоянието**. Параметри на състоянието са, например, температурата (T), обемът (V) и налягането (p). Единицата за измерване на температурата е Келвин. Използват се и други температурни скали. Целзиевата температурна скала (t °C) е свързана с Келвиновата температурна скала (T_K) чрез равенството:

$$T_K = 273,15 + t \text{ } ^\circ\text{C}.$$

От това равенство следва, че ако $t = -273,15$ °C, тази температура се нарича **абсолютна нула**. **Обемът** се измерва съгласно **SI (СИ)** в m^3 . Използват се още и производните единици cm^3 , dm^3 и $l = 10^3$ cm^3 . Единицата за измерване на налягане е **паскал (Pa)**.

Във физиката и химията се говори за **нормални** и **стандартни условия**, при които се намира системата. **Нормални условия** са 101 325 Pa (1 атмосфера) и температура 0 °C (273,15 K), а **стандартни условия** са 101 325 Pa и 25 °C (298,15 K).

Количеството вещество се изразява в молове. Един мол (1 mol) съдържа $6,02 \cdot 10^{23}$ градивни частици (атоми, молекули, йони). Това число се нарича **число (константа) на Авогадро** ($N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ частици). Обемът, който заема един мол вещество, се нарича **моларен обем** и се означава с V_m .

Моларният обем на идеален газ (V_m) при нормални условия ($t = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $p = 1$ атмосфера) е равен на $2,24140 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3$ ($22,4140 \text{ dm}^3 = 22,4140$ литра).

Параметрите на състоянието са свързани по определен начин. Тази зависимост се изразява чрез **уравнението на състоянието**.

Най-прост математически вид има уравнението на състоянието на идеален газ:

$$pV = nRT,$$

където p е налягането, V – обемът, n – броят на моловете, R – универсалната газова константа, T – абсолютната температура.

Универсалната газова константа е равна на $R = 8,3 \text{ J/mol.K}$.

За система, състояща се от повече вещества (многокомпонентна система), уравнението за състоянието трябва да включва и параметри ($n_1, n_2, n_3, \dots, n_i$), свързани със състава на системата, например брой молове, концентрация и др. Ако веществата се намират в различни фази, параметър на състоянието е и повърхността (S) на фазовата граница.

Общият вид на уравнението за състоянието, изразено като неявна функция, е:

$$f(p, V, T, n_1, n_2, \dots, n_i, S) = 0.$$

Намирането на явния вид на уравнението за състоянието за сложни системи е все още нерешен проблем. За идеален газ, както вече видяхме, проблемът е разрешен. Идеалният газ е една моделна система, при която се пренебрегват собственият обем на молекулите и всички взаимодействия с изключение на еластичните удари между молекулите.

Термодинамично състояние

Една система може да се изменя, т. е. в нея да се извършват процеси или да остава непроменена произволно дълго време. Когато една система остава непроменена безкрайно дълго време, тя се намира в **равновесно термодинамично състояние**. Неизменността на системата във времето е необходимо, но недостатъчно условие на състоянието **термодинамично равновесие**.

Всяка физикохимична система, която се намира в дадено термодинамично състояние, притежава определена съвкупност от свойства, характерни за това състояние. Такива са съставът, температурата, плътността, специфичната електропроводимост, вискозитетът и др. Те се наричат **вътрешни свойства** на системата или **параметри на състоянието**.

Параметрите на състоянието зависят един от друг по точно определен начин.

Например от уравнението за състоянието на идеален газ следва, че при постоянно налягане при повишаване на температурата обемът на газа нараства. Това нарастване на обема (ΔV) е точно определено и зависи от повишаването на температурата (ΔT).

Обобщението на голям брой опитни факти довежда до следния извод:

Всеки параметър (x_i), характеризиращ дадена термодинамична система, може да бъде представен като функция на останалите параметри:

$$x_i = f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n), \quad (x_i \neq x_n).$$

Всеки параметър на състоянието (x_i), представен като функция на останалите параметри, се нарича функция на състоянието на системата.

Например от уравнението за идеален газ може да се изразят следните функционални зависимости:

$$V = f(p, T); p = f(V, T); T = f(p, V)$$



Като използвате уравнението за състоянието на идеален газ, напишете изразите $V = f(p, T)$ и $p = f(V, T)$ в явен вид.

Термодинамични процеси

Преминването на една физикохимична система от едно равновесно състояние в друго равновесно състояние се нарича **термодинамичен процес**. Двете различни равновесни състояния се характеризират с различни стойности на техните параметри. Термодинамичните процеси са различни видове в зависимост от: а) при какви условия се провеждат; б) по какъв начин протичат.

Изобарните процеси се извършват при постоянно налягане $p_1 = p_2$ или $\Delta p = 0$. Индексите 1 и 2 маркират началното и крайното състояние. Всички процеси, които протичат в отворени съдове при атмосферно налягане, са изобарни. Изобарните процеси имат голямо значение, защото по-голяма част от химичните процеси протичат при постоянно налягане.

Изохорните процеси се извършват без промяна на обема. Началният (V_1) и крайният обем V_2 на системата са равни, т. е. $\Delta V = V_2 - V_1 = 0$.

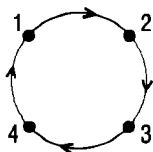
Изотермичните процеси протичат при постоянна температура ($T = \text{const}$).

Адиабатните процеси се извършват без топлинен обмен.

Необратимите процеси протичат самопроизволно в една посока – от състояние (1) към състояние (2), но е невъзможно да протече обратният процес (от 2 към 1).

Кръгови процеси са тези, при които изходното (1) и крайното (2) състояние съвпадат (фиг. 3 а).

Обратимите процеси протичат спонтанно и в двете посоки. При тях физикохимичната система се връща от крайното в изходното си състояние по един и същи път, за разлика от кръговите процеси, при които пътищата са различни (фиг. 3 б).



а)



б)

Фиг. 3. Схема на кръгов (а) и обратим (б) термодинамичен процес

НАКРАТКО

Физикохимичната система е обемно ограничена част от пространството, в която се намират едно или повече тела, отделени по някакви признаци от околната среда, за да бъдат обект на наблюдение и изследване. Телата в системата са изградени от едно или повече вещества (химични индивиди), наречени **компоненти на системата**. **Фаза** на системата се нарича геометрично обособена част от системата, в която някои величини – състав, плътност и др. – имат постоянна стойност. Системи, които се състоят само от една фаза, са **хомогенни системи**. Системи, които се състоят от две или повече фази, са **хетерогенни системи**. Системите още биват: **отворени** – обменят маса и енергия с околната среда; **затворени** – обменят само енергия и **изолирани** – не обменят маса и енергия с околната среда.

Състоянието на една система е дефинирано (определено), ако са известни стойностите на нейните **параметри на състоянието**. Това са обем, налягане, температура и състав на системата. Параметрите на състоянието са свързани чрез уравнението за състоянието на системата: $f(p, V, T, n_1, n_2, n_3 \dots n_n, S) = 0$

Уравнението за състояние на идеален газ има вида $pV=nRT$.

Когато една система се намира безкрайно дълго време без в нея да настъпват никакви промени, тя е в термодинамично равновесие. В това състояние на системата всички нейни параметри остават постоянни с времето. Всеки параметър на системата при равновесие може да бъде представен като функция на останалите параметри: $x_i = f(x_1, x_2, x_3 \dots x_n)$, $x_i \neq x_n$.

Преминаването на една физикохимична система от едно състояние в друго се нарича термодинамичен процес. В зависимост от условията, при които протичат термодинамичните процеси, те са: **изобарни** ($\Delta p=0$), **изохорни** ($\Delta V=0$), **изотермични** ($T=\text{const}$), **адиабатни** ($\Delta Q=0$). В зависимост от това по какъв начин протичат, термодинамичните процеси са: **кръгови, обратими и необратими**.

КЛЮЧОВИ ДУМИ

физикохимична система, термодинамика, компонент, фаза; отворена, затворена и изолирана система; параметри на състоянието, уравнение на състоянието, термодинамично състояние, термодинамични процеси – изобарен, изохорен, изотермичен, адиабатен, кръгов, необратим, обратим

ЗАДАЧИ

1. Как се дефинира физикохимична система и какви са нейните особености?
2. Може ли да се използва термодинамичният подход за изследване на един атом или на една молекула? Обосновете отговора си.
3. Дефинирайте понятията компонент и фаза на физикохимична система.
4. Възможно ли е една система да е еднокомпонентна и да съдържа три фази и обратно – да е многокомпонентна и да е еднофазна?
5. Дайте дефиниция и примери за хомогенни и хетерогенни системи.

ПЪРВИ ПРИНЦИП НА ТЕРМОДИНАМИКАТА. ЕНТАЛПИЯ

Вътрешна енергия. Изменение на вътрешната енергия

Всяка физикохимична (термодинамична) система се състои от огромен брой частици, които се намират в непрекъснато движение и взаимодействие. Особено важен **вътрешен параметър** на всяка термодинамична система е нейната **вътрешна енергия (U)**.

Вътрешна енергия се нарича сумата от кинетичната и потенциалната енергия на всички частици, които изграждат една система.

Към кинетичната енергия спада енергията на всички видове движения на частиците – постъпателни, ротационни, вътрешномолекулни трептения, движението на електроните и др. Потенциалната енергия е сума от потенциалните взаимодействия на всички междумолекулни (или междуйонни) взаимодействия.

Вътрешната енергия на системата не включва кинетичната енергия на движение на системата като цяло, както и потенциалната ѝ енергия в полето на външни сили.

Абсолютната стойност на вътрешната енергия не може да се определи, тъй като не всички събираеми за кинетичната и потенциалната енергия на частиците са известни или могат да се определят опитно или теоретично. Само изменението на вътрешната енергия ΔU може да се определи както опитно, така и теоретично.

Вътрешната енергия е равновесен термодинамичен параметър, който е функция от външните параметри и температурата. За проста система, например за идеален газ, тя е функция от обема (**V**) и температурата (**T**): $U = f(V, T)$, където **V** е единственият външен параметър на простата система.

Вътрешната енергия е функция на състоянието. Нейното изменение не зависи от пътя, по който протича един процес, а само от началното (U_1) и крайното (U_2) състояние на системата: $\Delta U = U_2 - U_1$.

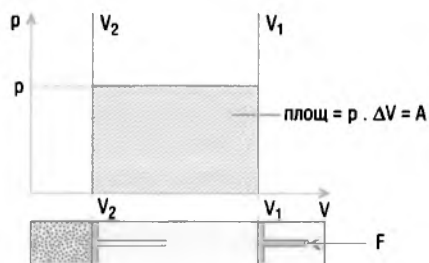
Опитно е показано, че вътрешната енергия на физикохимичните системи се изменя по три начина:

1. *Чрез топлообмен.* Това е случай на пренасяне на енергия под формата на топлина. Изменението на вътрешната енергия се дължи на хаотичните удари между молекулите на системата и на околната среда. Когато молекулите на околната среда са енергетично по-богати, енергията преминава от околната среда към системата и вътрешната енергия на системата нараства $\Delta U = U_2 - U_1 > 0$. В обратния случай, ако енергията преминава от системата в околната среда, вътрешната енергия на системата намалява $\Delta U = U_2 - U_1 < 0$.

2. *Чрез извършване на работа.* По този начин вътрешната енергия се променя, когато определена маса (голям брой частици) се премества насочено под действието на някаква сила. Ако системата действа (извършва работа) върху околната среда, вътрешната ѝ енергия намалява. В обратния случай – нараства.

Например, нека имаме една система, състояща се от цилиндър, зает с газ, и подвижно бутало (фиг. 4). В положение 1 налягането на газа се уравновесява с

външното налягане ($p_{\text{вън}}$) и обемът на системата е V_1 . Ако върху буталото се приложи външна сила (F), върху газа се извършва работа. В резултат на това газът се свива до обем V_2 и газовите молекули се насочват чрез подредено движение към вътрешността на цилиндъра – извършва се работа (фиг. 4). Извършената върху газа обемна работа (A) увеличава вътрешната му енергия.



Големината на извършената обемна работа е равна на:

$$A = p(V_2 - V_1) = p\Delta V,$$

където p е налягането, упражнено върху газа, а ΔV – изменението на обема в резултат на свиването на газа от обем V_1 до V_2 .

Фиг. 4. Извършване на обемна работа (A) върху газ, затворен в цилиндър с подвижно бутало.

Освен чрез извършване на обемна работа, една система може да промени енергията си и в резултат на извършване на **необемна работа** ($A_{\text{необем}}$) от или върху системата.

Например в една електрическа верига под действието на приложено външно напрежение се осъществява насочено движение на частици с електричен заряд (електрони или йони). В резултата на това насочено движение на заредените частици се върши също работа, но тя не е свързана с изменение на обема на системата и е **необемна работа** ($A_{\text{необем}}$). Общата работа е равна на сумата от обемната и необемната работа: $A = A_{\text{обем}} + A_{\text{необем}}$.

За разлика от вътрешната енергия (U), която е функция на състоянието, **работата не е функция на състоянието**. Тя не характеризира състоянието на една физикохимична система, а процесите, чрез които системата преминава от едно състояние в друго. Следователно работата зависи от пътя, по който протича процесът.

3. Чрез трансформация на маса и енергия. Този начин за изменение на вътрешната енергия се извършва при ядрените реакции и не е обект на изучаване от химичната термодинамика.

Очевидно е, че при химичните взаимодействия от трите възможни начина за изменение на вътрешната енергия се осъществяват само първите два – чрез топлообмен и чрез извършване на работа.

При физикохимичните процеси вътрешната енергия на физикохимичните системи се изменя в резултат на топлообмен, на работа или едновременно на извършване на топлообмен и извършване на работа. Прието е топлината и работата да се считат за положителни, когато в системата се внася топлина и върху нея се извършва работа. Те са отрицателни, ако топлината напуска системата или системата върши работа върху околната среда.

Вътрешната енергия на един мол от дадено вещество се нарича **молна вътрешна енергия** (u). Общата вътрешна енергия на една система е равна на сумата от производението на молната вътрешна енергия и броя на моловете от всяко вещество.

$$U = n_1 u_1 + n_2 u_2 + \dots n_i u_i$$

Първи принцип на термодинамиката

Първият принцип на термодинамиката изразява закона за запазване на енергията във физикохимичната (термодинамичната) система. В този случай той се формулира по следния начин:

Всяко състояние на една физикохимична (термодинамична) система се характеризира с точно определена стойност на вътрешната си енергия. Тя променя вътрешната си енергия само при взаимодействие с околната среда чрез извършване на работа или чрез топлообмен.

Ако в една физикохимична система протече процес, свързан с промяна на вътрешната енергия на системата, изменението на тази енергия е точно равно на енергията, обменена с околната среда, т. е. изменението на вътрешната енергия ΔU е сума от обменената топлина Q и извършената работа A : $\Delta U = Q + A$, където A е общата работа, равна на сумата от обемната и необемната работа.

Горното уравнение е математичен израз на първия принцип на термодинамиката. При много процеси не се извършва необемна работа. Като имаме предвид, че обемната работа е равна на $A_{\text{обем}} = -p\Delta V$, то за ΔU се получава $\Delta U = Q - p\Delta V$.

Изменението ΔU е положително, ако енергията на системата в края на процеса U_2 е по-голяма от енергията на системата преди процеса U_1 . В този случай вътрешната енергия на системата нараства $\Delta U > 0$, защото $U_2 > U_1$ и $U_2 - U_1 > 0$. Обратно, ако $U_2 < U_1$, $\Delta U < 0$, вътрешната енергия намалява.

Вътрешната енергия нараства, когато в системата се внася топлина и (или) върху системата се върши работа. Обратно, вътрешната енергия намалява ($\Delta U = U_2 - U_1 < 0$), когато системата отделя топлина и (или) върши работа в околната среда.

Очевидно е, че енергията на една изолирана система остава постоянна, дори и ако в нея протича процес $\Delta U = 0$.

При някои процеси вътрешната енергия се изменя само за сметка на извършената работа или само в резултат на топлообмен. В този случай ΔU е равно на:

$$\Delta U = A \text{ при } Q = 0 \text{ и } \Delta U = Q \text{ при } A = 0.$$

При един кръгов процес, при който началното и крайното състояние съвпадат, очевидно $\Delta U = 0$ и в този случай $Q = A$. Полученото количество топлина (Q) е равно на работата (A), която е извършила системата. Това следствие от първия термодинамичен принцип показва, че машина, която работи по затворен цикъл, може да извършва работа само ако получава количество топлина (енергия) отвън. Това означава, че *не е възможен по принцип вечен двигател (perpetuum mobile), който да извършва работа без да получава енергия от околната среда*. Този вид двигател се нарича *вечен двигател от първи род*.

Енталпия

По-голямата част от химичните процеси протичат при постоянно налягане, т. е. те са *изобарни процеси*. В този случай математичният израз на първия термодинамичен принцип има вида: $\Delta U = Q_p + A = Q_p - p\Delta V$, където индексът p означава, че процесът се провежда при постоянно налягане ($p = \text{const}$). Горното уравнение може да се запише и така: $U_2 - U_1 = Q_p - p(V_2 - V_1)$.

Преобразувайки това уравнение, получаваме: $Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1)$

Членовете в скобите дефинират нова функция на състоянието, наречена **енталпия**, която по определение е равна на: $H = U + pV$.

Енталпията на една физикохимична система е равна на сумата от вътрешната енергия на системата (U) и произведението от налягането в системата (p) по обема (V).

Изменението на енталпията (ΔH) за един изобарен процес ($p = \text{const}$) е равно на $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$. Следователно при изобарен процес е в сила уравнението $Q_p = H_2 - H_1$, където H_1 е енталпията на началното, а H_2 – на крайното състояние.

Енталпията, подобно на вътрешната енергия, е **функция на състоянието**. Стойността на изменение на енталпията (ΔH) при изобарен процес не зависи от пътя, по който протича процесът, а само от началното и крайното състояние на системата.

Термохимия

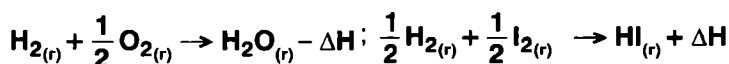
Химичните реакции протичат с отделяне или поглъщане на енергия. Най-често отделената или погълната енергия е под формата на топлина. *Разделът от термодинамиката, който изучава топлинните ефекти на химичните реакции, се нарича **термохимия**.*

Химичните реакции протичат с отделяне на топлина или с поглъщане на топлина. В първия случай химичните реакции се наричат **екзотермични**, а във втория – **ендотермични**. В термохимията се приема за положителен топлинният ефект, когато системата отдава топлина в околната среда, а за отрицателен – когато приема топлина (обратно на термодинамиката).

Химичните реакции протичат при постоянен обем и/или при постоянно налягане. Това е причина топлинните ефекти на химичните реакции да се дефинират при постоянен обем Q_V или при постоянно налягане Q_p . Като се има предвид първия принцип на термодинамиката и приемането в термохимията, следва, че: $Q_V = -\Delta U$ и $Q_p = -\Delta H$.

Двата топлинни ефекта Q_V и Q_p са различни. Топлинният ефект Q_V се измерва с изменението на вътрешната енергия на реакционната система, а Q_p – с изменението на енталпията на системата. Топлинният ефект при постоянно налягане (Q_p) е различен от този при постоянен обем (Q_V) и тази разлика е равна на стойността на обемната работа.

Топлинният ефект се записва в уравнението на химичната реакция. Тези уравнения се наричат **термохимични**.



Реакцията между водорода и кислорода е екзотермична ($\Delta H < 0$; $Q_p > 0$), а реакцията между водород и йода – ендотермична ($\Delta H > 0$; $Q_p < 0$). Символите в скоби означават газ (г), течност (т), твърдо вещество (тв), разтвор (р-р).

Основен закон в термохимията е **законът на Хес**, който по същество е приложение на първия принцип на термодинамиката при химичните реакции.

Законът на Хес гласи:

Топлинният ефект на една химична реакция (Q_V или Q_p) зависи само от началното и крайното състояние на системата, но не зависи от реакционния път (от междинните етапи).

Чрез закона на Хес се определят топлинните ефекти на процеси, които трудно се измерват опитно.

По-правилно е знаците на топлинните ефекти да са съгласно термодинамиката: за екзотермичните процеси – $\Delta H < 0$, а за ендотермичните – $\Delta H > 0$.

НАКРАТКО

Всяка термодинамична система притежава определена **вътрешна енергия**, която е сума от кинетичната и потенциалната енергия на всички частици, които изграждат системата. Опитно и теоретично се определя изменението на вътрешната енергия (ΔU). Тя се изменя по три начина: чрез топлообмен, чрез извършване на работа, чрез трансформация на маса и енергия. При физикохимичните процеси се реализират само първите два начина.

Вътрешната енергия е функция на състоянието. Затова нейното изменение зависи само от началното и крайното състояние на системата $\Delta U = U_2 - U_1$.

Системата може да извършва работа срещу външни сили или върху нея може да се извършва работа. Общата работа е сума от обемната и необемната работа

$A = A_{\text{обем}} + A_{\text{необем}}$. Работата не е функция на състоянието, тъй като тя зависи от пътя, по който протича процесът.

Механичният еквивалент на топлината показва еквивалентността между топлина и работа $1 \text{ cal} = 4,1855 \text{ J}$.

Първият принцип на термодинамиката изразява закони за запазване на енергията.

Всяко състояние на физикохимичната система има определена вътрешна енергия. Тя може да се промени само при взаимодействие на системата с околната среда чрез извършване на работа или чрез топлообмен – $\Delta U = Q + A$. Ако се извършва само обемна работа $A = -p\Delta V$, тази формула има вида $\Delta U = Q - p\Delta V$.

Функцията $H = U + pV$ се нарича **енталпия**. Тя е функция на състоянието и нейното изменение зависи само от началното и крайното състояние на системата.

Разделът от термодинамиката, който изучава топлинните ефекти на химичните реакции, се нарича **термохимия**. Химичните реакции са **екзотермични** и **ендо-термични**. Основен закон на термохимията е **законът на Хес**.

КЛЮЧОВИ ДУМИ

вътрешна енергия, функция на състоянието, топлообмен, работа – обемна и необемна, механичен еквивалент на топлината, първи принцип на термодинамиката, енталпия, термохимия, закон на Хес, видове топлинни ефекти

ЗАДАЧИ

1. Дефинирайте първия принцип на термодинамиката. Напишете неговия математичен израз.
2. Колко вида работа може да извършва една система или да бъде извършена работа върху нея?
3. Ако $\Delta V = 0$, възможно ли е системата да извършва обемна работа или да бъде извършена такава върху нея?
4. Топлините на образуване на C_2H_2 , CO_2 и $\text{H}_2\text{O}_{(г)}$ са съответно равни на : +226,53, -393,14, -285,57 kJ/mol. Определете какво количество топлина в калории се отделя при изгаряне на 2,5 mol C_2H_2 .
Отг.: 776,50 kcal.

ВТОРИ ПРИНЦИП НА ТЕРМОДИНАМИКАТА. ЕНТРОПИЯ

Всички процеси в природата, в това число и химичните, се подчиняват на първия термодинамичен принцип. При тяхното протичане се установява строг енергиен баланс. Въз основа на първия принцип на термодинамиката не може да се правят винаги изводи дали един процес при дадени условия е възможен или не, и ако е възможен, в каква посока и докога протича.

Например нека в една система се намират веществата **A, B, C** и **D**, в която са възможни реакциите (1) и (2) и равновесното състояние (3).



където **a, b, c** и **d** са съответните стехиометрични коефициенти.

Чрез първия принцип на термодинамиката не може да се предскаже дали при дадени условия протича реакция (1) съгласно първото уравнение или реакция (2) съгласно второто уравнение, или се установява равновесното състояние (3).

Ако се установява равновесието (3), не може да се определи до каква степен се извършва реакцията, т. е. при какви съотношения на концентрацията на изходните вещества и на продуктите на реакцията настъпва равновесно състояние.

Чрез втория принцип на термодинамиката и следствията от него се решават поставените по-горе въпроси, а именно:

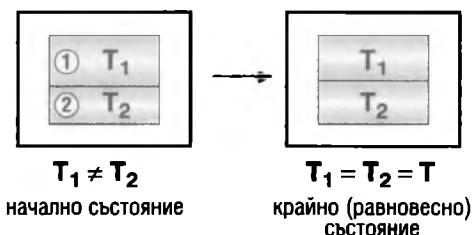
- 1) Възможен ли е даден процес при определените условия;
- 2) В каква посока протичат природните процеси;
- 3) Докога протичат процесите и кога настъпва термодинамично равновесие.

Вторият термодинамичен принцип е обобщение на опитните факти, натрупани в дългогодишния опит на човека. Едно такова обобщение е, че *самопроизволните процеси в природата протичат необратимо*. Процесите могат да протекат в обратна посока само под действие на външна сила, приложена върху системата.

Спонтанните процеси и техните особености са опитната база на втория принцип на термодинамиката. Този принцип може да се формулира по различни начини. Една от най-общите му формулировки е:

В природата спонтанно протичат необратими процеси.

Например, ако между две тела се извършва топлопренасяне и началното състояние на системата е състоянието, при което двете тела имат различни температури, то в крайното състояние температурата на двете тела е еднаква.



При достигане на крайното състояние в системата се установява термодинамично равновесие.

Ако в една система се извършва обратима химична реакция (3), при определени условия се установява *химично равновесие*. То е частен случай на *динамичното равновесие*, което се отличава с това, че двата противоположни процеса протичат с еднакви скорости и практически промени в системата с течение на времето не се наблюдават.

В химичната термодинамика основните въпроси са свързани с: а) В каква посока при определени условия ще протече взаимодействие в дадена физикохимична система и б) Докога това взаимодействие ще протича – до установяване на равновесно състояние или докрай.

М. Берто формулира **едно правило**, съгласно което процесите протичат спонтанно в посока на намаление на енергията на системата, т. е. самопроизволно протичат само екзотермичните процеси. Това означава, че при спонтанните процеси $\Delta U < 0$, ако те протичат при постоянен обем ($V = \text{const}$). Ако процесите протичат при постоянно налягане ($p = \text{const}$), $\Delta H < 0$.

В практиката се наблюдават редица изключения от правилото на Берто.

Например изпарението на водата е ендотермичен процес ($\Delta H = 44 \text{ kJ/mol}$), но той протича спонтанно.

Ендотермичен процес е и разтварянето на някои вещества (NH_4Cl , KCl , NaNO_3 , CaCl_2 и др.) във вода, но този процес протича спонтанно при контакт между веществата и водата. При разтваряне на NH_4Cl във вода се поглъща топлина ($\Delta H = 15,1 \text{ kJ/mol}$) – ендотермичен процес, но процесът протича спонтанно. Посочените два примера са физични процеси, но могат да се дадат и голям брой примери за типични химични процеси. Твърдият диазотен пентаоксид (N_2O_5) е нестабилен и при обикновени условия се разлага:



въпреки че реакцията е ендотермична ($\Delta H = 109,6 \text{ kJ/mol}$).

Тези примери показват, че съществува друг фактор, освен енергетичния, от който се определя посоката на процесите.

Ако се анализират внимателно горните примери, се вижда, че общото при тях е това, че **системата преминава от състояние с по-подредени градивни частици в състояние, при което безпорядъкът нараства**.

Изпарението на водата е свързано с преминаване на молекули от течността в газово състояние. Очевидно е, че молекулите в газообразно състояние се характеризират с по-малка подреденост в сравнение със състоянието си в течността. Ионите в разтворите на NH_4Cl са значително по-свободни (по-малко подредени) отколкото в кристалната решетка на амониевия хлорид. При разлагането на N_2O_5 безпорядъкът в системата нараства, тъй като молекулите на газообразните вещества NO_2 и O_2 се движат хаотично, докато градивните частици на N_2O_5 в твърдо състояние са фиксирани във възлите на кристалната решетка.

Следователно при протичане на спонтанни процеси освен условието за намаляване на енергията на системата трябва да се отчита и изменението на безпорядъка в нея.

Ентропия

В термодинамиката е въведена една функция на състоянието, която отчита безпорядък в системата. Тя се нарича **ентропия** и се означава с **S**.

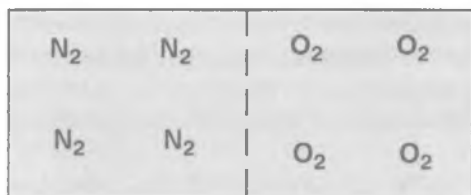
Ентропията може да се дефинира по различни начини. Една от най-често използваните дефиниции е тази, дадена от Болцман:

$$S = k_B \ln W,$$

където k_B е Болцмановата константа, равна на универсалната газова константа (R), делена на числото на Авогадро (N_A) ($k_B = R/N_A$), а W е вероятността за реализиране на дадено състояние. Стойността на Болцмановата константа е: $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K.

Във формулата логаритъмът не е десетичен, а е при основа $e = 2,718$. Това число се нарича **неперово число** и логаритмите при основа e се наричат – **натурални**.

За разкриване съдържанието на понятието **вероятност за реализиране на дадено състояние**, ще разгледаме един прост пример. Да предположим, че четири молекули азот и четири молекули кислород са разположени, както е показано на фиг. 5.



Фиг. 5. Смесване на четири молекули N_2 и четири молекули O_2 .

Ако съдът е разделен на две части и молекулите на N_2 и O_2 са разположени, както е показано на фиг 6, то е възможно само едно състояние с $W = 1$ и ентропията на системата е равна на $S = k_B \ln W = k_B \ln 1 = 0$. При премахване на преградата настъпва обмен на молекули на азота и кислорода, който може да се реализира по различен начин. Предполагаме, че обмяната на молекулите не влияе върху пълната енергия на системата, т. е $\Delta U = 0$ и $\Delta H = 0$.

Да допуснем, че една азотна молекула се обменя с една кислородна молекула. Това може да се реализира по 16 начина, тъй като всяка молекула N_2 може да заеме първоначалното място на всяка една от четирите кислородни молекули и обратното. Следователно пълният брой начини за обмен при този случай е $4 \cdot 4 = 16$. Подобни разсъждения могат да се повторят, ако две молекули N_2 се обменят с две молекули O_2 и т. н. Възможният начин за разпределение на молекулите определя вероятността за реализиране на дадено състояние (W) и стойността на ентропията му (S). В табл. 1 са дадени начините за разпределение на четирите N_2 и четирите O_2 молекули в системата, броят на състоянията, които се реализират (W) и ентропията на състоянието (S).

Табл. 1. РАЗЛИЧНИ НАЧИНИ ЗА РАЗПРЕДЕЛЕНИЕ НА ЧЕТИРИ МОЛЕКУЛИ АЗОТ И ЧЕТИРИ МОЛЕКУЛИ КИСЛОРОД (фиг. 5.) И КОНФИГУРАЦИОННАТА ЕНТРОПИЯ НА СИСТЕМАТА

Лява част на съда	Дясна част на съда	Брой на различните разпределения	Ентропия (S) J/K
$4N_2$	$4O_2$	1	$S_1 = k \ln 1 = 0$
$3N_2$ и O_2	$1N_2$ и $3O_2$	16	$S_2 = k \ln 16 = 3,83 \cdot 10^{-23}$
$2N_2$ и $2O_2$	$2N_2$ и $2O_2$	32	$S_3 = k \ln 32 = 4,78 \cdot 10^{-23}$
$1N_2$ и $3O_2$	$3N_2$ и $1O_2$	16	$S_4 = k \ln 16 = 3,83 \cdot 10^{-23}$
$4O_2$	$4N_2$	1	$S_5 = k \ln 1 = 0$

Тъй като тази ентропия се дължи на разположението (конфигурацията) на молекулите, тя се нарича **конфигурационна ентропия**. Освен това всяка макроскопична система притежава ентропия, която се дължи на различните видове топлинно движение на молекулите.

Ентропията се измерва в J/mol.K и може да се определя експериментално. Стойността на ентропията за 1 mol вещество при стандартни условия се нарича стандартна молна ентропия (S°). Като долен десен индекс се посочва температурата.

Ентропията е функция на състоянието. Нейната стойност зависи само от началното и крайното състояние на системата, но не зависи от пътя, по който системата преминава от началното в крайното състояние, т.е. $\Delta S = S_2 - S_1$.

Усложняването на молекулата на простото вещество на даден химичен елемент довежда до нарастване на стандартната ентропия.

Например за простите вещества на кислорода $S^\circ_{298}(\text{O}) = 161$, $S^\circ_{298}(\text{O}_2) = 205$ и $S^\circ_{298}(\text{O}_3) = 239$ J/mol.K. Причината за това нарастване на ентропията е възможността за съществуване на по-голям брой движения при по-сложните частици. При атомите на кислорода е възможно само постъпателно движение, при молекулата на озона, която има ъглова структура, възможността за ротационни и вибрационни движения нараства.

За дадено вещество ентропията зависи от неговото агрегатно състояние. Стандартната ентропия на водните пари е $S^\circ_{298} = 188,74$, на течната вода – $S^\circ_{298} = 68,96$, а на леда – $S^\circ_{298} = 39,33$ kJ/mol.K.

В изолирани физикохимични системи, при които не се обменя маса и енергия с околната среда, протичането на процеси е свързано с нарастване на безпорядъка, респ. ентропията в тях.

Протичането на самопроизволен процес в тези системи от състояние 1 до състояние 2 се обяснява с увеличаване степента на безпорядъка (ентропията) в системата. Количествено това условие се изразява с неравенството $\Delta S = S_2 - S_1 > 0$.

Процеси, за които $\Delta S < 0$, са невъзможни в изолирани системи. Следователно ентропията има следното основно свойство:

Когато в изолирана система протича необратим процес, ентропията (S) на системата нараства.

От това свойство на ентропията следва, че пренасянето на топлина от по-топло към по-студено тяло в изолирана система е спонтанен процес, тъй като ентропията на системата нараства. Обратният процес би довел до намаляване на ентропията на изолираната система, затова той е невъзможен.

Ентропия на идеален газ. За идеален газ изменението на обема (V) може да се разглежда като мярка за степента на безпорядъка в системата.

Следователно, ако един мол идеален газ се разширява от обем V_1 до обем V_2 в изолирана система, ентропията на системата в двете състояния е:

$$S_1(V_1) = k_B N_A \ln V_1 = R \ln V_1; \quad S_2(V_2) = k_B N_A \ln V_2 = R \ln V_2.$$

Произведението от болцмановата константа по числото на Авогадро ($N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$) е равно на универсалната газова константа $R = k_B N_A$.

Изменението на ентропията на идеалния газ при разширяване е равно на:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = k_B N_A \ln V_2 - k_B N_A \ln V_1 = R \ln \frac{V_2}{V_1} > 0.$$

Изменението на ентропията при стандартни условия за дадена система при прехода ѝ от състояние 1 в състояние 2 се изчислява, като се използват табличните данни. Ентропията зависи от количеството вещество. Затова за дадено вещество тя се изчислява, като молната ентропия (s) се умножи по количеството на веществото в системата. Стандартната енталпия и ентропия на някои вещества е дадена в табл. 1.

Табл. 1. ИЗМЕНЕНИЯ НА ЕНТАЛПИЯТА ПРИ ОБРАЗУВАНЕ НА ВЕЩЕСТВОТО ОТ ПРОСТИ ВЕЩЕСТВА $\Delta H^\circ_{f, 298}$ kJ/mol. СТАНДАРТНА ЕНТАЛПИЯ НА ВЕЩЕСТВАТА ΔS°_{298} J/(mol.K). АГРЕГАТНОТО СЪСТОЯНИЕ Е ОЗНАЧЕНО С: г – газ; т – течност; кр – кристал.

Неорганични вещества

Вещество (формула)	$\Delta H^\circ_{f, 298}$ kJ/mol	ΔS°_{298} J/(mol.K)
Al (кр)	0	28,31
Br ₂ (г)	30,920	245,35
C (диамант)	1,987	2,38
C (графит)	0	5,74
Cl (г)	121,3	165,09
Cl ₂ (г)	0	223
H (г)	217,9	114,6
H ₂ (г)	0	130,6
I ₂ (кр)	0	116,71
I ₂ (г)	62,24	260,58
O (г)	247,4	160,95
O ₂ (г)	0	205,03
O ₃ (г)	142,3	238,8
P (бял)	0	44,35
P (червен)	-18,41	(22,8)
P ₂ (г)	141,5	218,1
S (монокл.)	0,30	32,55
S (ромб.)	0	31,88
S ₂ (г)	(129,1)	227,7

Органични вещества

Вещество формула	Наименование	ΔH°_{298} J/(mol.K)	ΔS°_{298} J/(mol.K)
CH ₄ (г)	метан	-74,85	186,19
C ₂ H ₂ (г)	етин	226,75	200,8
C ₂ H ₄ (г)	етен	52,28	219,4
C ₂ H ₆ (г)	етан	-84,67	219,5
C ₃ H ₆ (г)	пропен	20,41	116,9
C ₃ H ₈ (г)	пропан	-103,9	269,9
C ₄ H ₁₀ (г)	бутан	-124,7	310,0
C ₅ H ₁₀ (г)	циклопентан	-77,24	292,9
C ₅ H ₁₀ (т)	циклопентан	-105,9	204,1
C ₅ H ₁₂ (г)	пентан	146,4	348,4
C ₆ H ₆ (г)	бензен	82,93	269,2
C ₆ H ₆ (т)	бензен	49,04	173,2
C ₇ H ₈ (г)	толуен	50,00	319,7
C ₇ H ₈ (т)	толуен	8,08	219
C ₈ H ₁₈ (г)	октан	-208,4	463,7
C ₁₀ H ₈ (кр)	нафтаден	75,44	167,4
CH ₂ O (г)	метанал	-115,9	218,8
CH ₂ O ₂ (т)	мравчена киселина	-422,8	129,0

Неорганични вещества

Вещество (формула)	$\Delta H^\circ_{f, 298}$ kJ/mol	ΔS°_{298} J/(mol.K)
CO (г)	-110,50	0197,4
CO ₂ (г)	-393,51	213,6
COCl ₂ (г)	-223,00	289,2
CS ₂ (т)	87,80	151,0
CS ₂ (г)	115,30	237,8
HBr (г)	-35,98	198,40
HCN (г)	130,54	201,79
HCl (г)	-92,30	186,70
HNO ₃ (т)	-173,0	156,16
HNO ₃ (г)	-133,90	266,39
HF (г)	-268,61	173,51
HI (г)	-25,94	206,30
H ₂ O (г)	-241,84	188,74
H ₂ O (т)	-285,84	68,96
H ₂ O (кр)	291,85	(39,33)
H ₂ O ₂ (т)	-187,02	105,86
H ₂ S (г)	-20,15	205,64
H ₂ SO ₄ (т)	-811,30	156,90
H ₃ PO ₄ (т)	-1271,94	200,83
H ₃ PO ₄ (кр)	-1283,65	176,15
KMnO ₄ (кр)	-813,37	171,71
KOH (кр)	-425,93	59,41
K ₂ CrO ₄ (кр)	-1383	200,00
K ₂ Cr ₂ O ₇ (кр)	-2033	291,21
NH ₃ (г)	-46,19	192,50
NO (г)	90,37	210,62
NO ₂ (г)	33,89	240,45
N ₂ O (г)	81,55	220,0
NaCl (кр)	-410,9	72,36
SO ₂ (г)	-296,9	248,1
SO ₃ (г)	-395,2	256,23

Органични вещества

Вещество формула	Наименование	ΔH°_{298} J/(mol.K)	ΔS°_{298} J/(mol.K)
CH ₂ O ₂ (г)	мравчена к-на	-376,7	251,6
CH ₄ O (т)	метанол	238,7	126,7
CH ₄ O (г)	метанол	-201,2	239,7
C ₂ H ₄ O ₂ (т)	оцетна к-на	-484,9	159,8
C ₂ H ₄ O ₂ (г)	оцетна к-на	-437,4	282,5
C ₂ H ₆ O (т)	етанол	-277,6	160,7
C ₂ H ₆ O (г)	етанол	-235,3	282,0
C ₃ H ₆ O (т)	ацетон	-247,7	200
C ₃ H ₆ O (г)	ацетон	-216,4	294,9
C ₃ H ₈ O ₃ (т)	глицерол	-659,4	207,9
C ₄ H ₈ O ₂ (т)	етилацетат	-469,5	259
C ₄ H ₁₀ O (т)	етилов етер	-273,2	253,1
C ₆ H ₆ O (кр)	фенол	-162,8	142
C ₆ H ₆ O ₂ (кр)	хидрохинон	-263,0	-
C ₆ H ₄ O ₂ (кр)	хинон	-186,8	-
C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ (кр)	захароза	-2221	360
CH ₃ Cl (г)	хлорометан	-82,0	233,5
CH ₂ Cl ₂ (т)	дихлорометан	-117,1	178,6
CH ₂ Cl ₂ (г)	дихлорометан	-87,9	270,2
CHCl ₃ (т)	трихлорометан	-131,8	202,9
CHCl ₃ (г)	трихлорометан	-100,4	295,6
CCl ₄ (т)	четирихлорометан	-139,3	214,4
CCl ₄ (г)	четирихлорометан	-106,7	309,7
C ₂ H ₅ Cl (г)	хлоретан	-105,0	274,8

СВОБОДНА ЕНЕРГИЯ НА ГИБС И НА ХЕЛМХОЛЦ. ПОСОКА НА ХИМИЧНИТЕ РЕАКЦИИ

При протичане на процес или процеси в една физикохимична система действат два фактора – енергетичен и ентропиен, които се изразяват с две противоположни тенденции. Свързването на частиците довежда до намаляване на енергията на системата ($\Delta U < 0$ или $\Delta H < 0$) и отделяне на топлина. Другата тенденция е повишаване на безпорядъка. Тя е свързана с откъсване на частиците една от друга и нарастване на ентропията ($\Delta S > 0$).

Общият критерий за определяне посоката на процесите трябва да отчита горните две тенденции. Това довежда до въвеждането на две функции на състоянието, наречени **свободна енергия на Гибс и на Хелмхолц**.

Свободна енергия на Гибс и на Хелмхолц

Вътрешната енергия на една физикохимична система може да се раздели на две части:

а) Първата част от енергията може да се превърне в работа. Тя се означава с **F** и се нарича **свободна енергия**.

б) Енергията, която при процеса се обменя с околната среда под формата на топлина, е **TS**. Вътрешната енергия е сума от двата вида енергия.

$$U = F + TS \text{ или } F = U - TS, \text{ при } T=\text{const и } V=\text{const.}$$

Величината **F** се нарича **свободна енергия на Хелмхолц** и се измерва в J/mol (или kJ/mol).

При постоянна температура изменението на свободната енергия на Хелмхолц при протичане на изохорен процес в системата е: $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$.

Тъй като **U** и **S** са функции на състоянието, то и **F** е функция на състоянието. Нейното изменение ΔF зависи само от началното и крайното състояние на системата ($\Delta F = F_2 - F_1$). По дефиниция ΔF има смисъл на работа, но тъй като при постоянен обем (**V = const**) очевидно не се извършва механична (обемна) работа ($A_{\text{обем}} = 0$), затова *извършената работа е само необемна* ($A_{\text{необем}} = \Delta F$), която в химията се нарича *химичен афинитет*.

Подобна функция на състоянието се дефинира, ако вместо вътрешната енергия се използва енталпия:

$$H = G + TS \text{ или } G = H - TS, \text{ при } T=\text{const и } p=\text{const,}$$

където **T** е абсолютната температура, а **G** – *функция на състоянието, наречена свободна енергия на Гибс*.

Вътрешната енергия (**U**) и енталпията (**H**) се измерват в J/mol или kJ/mol, а ентропията в J/mol.K. Умножаването на ентропията с абсолютната температура във формулите за **F** и **G** изравнява двете дименсии. **Свободната енергия на Хелмхолц (F) и на Гибс (G) имат измерение J/mol или kJ/mol.**

Тъй като **H** и **S** са функции на състоянието, то следва, че и **G** е функция на състояни-

ето. При постоянно налягане и постоянна температура (изобарно-изотермичен процес) изменението (ΔG) на свободната енергия на Гибс е равно на: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

Очевидно, че както ΔF , така и ΔG по дефиниция имат смисъл на работа. Те зависят само от началното и крайното състояние на системата ($\Delta F = F_2 - F_1$ и $\Delta G = G_1 - G_2$).

Посока на химичните реакции

Изменението на свободната енергия на Гибс (ΔG) и на Хелмхолц (ΔF) се прилага за определяне посоката на химичните реакции.

Най-благоприятно съчетание на енергетичния и ентропийния фактор, за да протече термодинамичен процес в една физикохимична система, е в случая, когато вътрешната енергия или енталпията на системата намаляват ($\Delta U < 0$ или $\Delta H < 0$) и ентропията ѝ нараства ($\Delta S > 0$). В този случай свободната енергия на Гибс (G) или на Хелмхолц (F) намалява, т. е. $G_1 > G_2$ или респ. $F_1 > F_2$. В този случай $\Delta G < 0$ или $\Delta F < 0$ и такъв процес е възможно да протича самопроизволно. Процесът спира, когато $\Delta G = 0$ (респ. $\Delta F = 0$), тъй като $\Delta H = T\Delta S$, съответно $\Delta U = T\Delta S$ и двата фактора (енергетичният и ентропийният) се уравниават.

В природата повечето химични процеси протичат при постоянно налягане, затова по-често за определяне на посоката им се използва изменението на свободната енергия на Гибс (ΔG).

Тъй като ΔH и ΔS могат да имат различни стойности (положителни или отрицателни), то по принцип са възможни следните случаи:

а) $\Delta H < 0$ и $\Delta S > 0$. Това е най-благоприятното съчетаване на двата фактора. $\Delta G < 0$ и процесът е възможно да протече спонтанно дотогава, докато това условие ($\Delta G < 0$) е изпълнено.

Например, разлагането на водородния пероксид (H_2O_2) протича спонтанно:

$2H_2O_2(l) \rightarrow 2H_2O(l) + O_2(g)$, тъй като процесът е екзотермичен ($\Delta H < 0$) и отделянето на кислород (O_2), който е газ при обикновени условия, е свързано с нарастване на ентропията ($\Delta S > 0$), затова $\Delta G < 0$ и процесът протича спонтанно.

Числената стойност на ΔG при стандартни условия може да се изчисли, като се имат предвид числените стойности на стандартните енталпии и ентропии на веществата в системата (табл. 1 на с. 87), които могат да бъдат взети от таблици. За процеса, при който се разлага водородният пероксид, получената стойност за $\Delta G = -298,5 \text{ kJ/mol}$ показва, че при стандартни условия разлагането на водородния пероксид е самопроизволен процес.

б) $\Delta H > 0$ и $\Delta S < 0$. В този случай $\Delta G > 0$ и спонтанното протичане на процеса е невъзможно.

Обратната реакция на разлагането на H_2O_2 , при която от H_2O и кислород се получава водороден пероксид, е невъзможна: $2H_2O + O_2 \rightarrow 2H_2O_2$ – не протича.

Ако се изчисли ΔG за тази реакция, се получава $298,50 \text{ kJ/mol}$, т. е. $\Delta G > 0$ и процесът не протича.

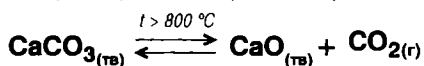
Случаите а) и б) се реализират при практически необратимите реакции.

в) $\Delta H < 0$, но $\Delta S < 0$. Това са екзотермични процеси, при които ентропията намалява. За този случай не може веднага да се прецени при какви условия $\Delta G < 0$. Това е възможно, само ако е изпълнено неравенството: $|\Delta H| > |T\Delta S|$, което зависи от температурата. Колкото при по-ниски температури се провежда процесът, толкова по-голяма е вероятността процесът да протече. Следователно екзотермичните процеси, които протичат с намаляване на ентропията на системата, протичат при ниски температури. Такъв процес е кристализацията от стопилки и разтвори, окислението на амоняка и др.

С протичането на реакцията или при повишаване на температурата се достига до момент, когато $|\Delta H| = |T\Delta S|$, $\Delta G = 0$ и в системата се установява химично равновесие.

г) $\Delta H > 0$, но $\Delta S > 0$. Този случай е обратен на случая в). Това са ендотермични процеси, протичащи с увеличаване на ентропията. В този случай също не може без изчисления да се прецени знакът на ΔG . Той е отрицателен ($\Delta G < 0$), ако е изпълнено условието $|\Delta H| < |T\Delta S|$. *Следователно ендотермичните процеси, при които нараства ентропията, се благоприятстват от повишаването на температурата.* При постоянна температура в системата се установява химично равновесие, при което $|\Delta H| = |T\Delta S|$ и $\Delta G = 0$.

Например такъв процес е разлагането на CaCO_3 при температури над 800°C .



При температури под 800°C условието $|\Delta H| < |T\Delta S|$ не е изпълнено, $\Delta G > 0$ и процесът не протича. Над тази температура това условие е изпълнено $\Delta G < 0$ и процесът протича.

Ако температурата в затворена система е над 800°C , но остава постоянна, системата достига до равновесно състояние, при което $\Delta G = 0$.

Случаите в) и г) се отнасят за обратими реакции, при които, ако условията са постоянни, в системата се достига до равновесно състояние ($\Delta G = 0$). То е най-стабилното състояние на системата при дадените условия.

Практически ΔG може да се определи за всяка реакция, като се използват таблични данни за H и за S , напр. от табл. 1 и на с. 87 и 88. Трябва да се има предвид, че това са стандартни енталпии и ентропии.

НАКРАТКО

Вторият принцип на термодинамиката и следствията от него са свързани с въпросите:

- а) възможен ли е даден процес при определени условия;
- б) в каква посока протича;
- в) докога протичат процесите и кога настъпва термодинамично равновесие в системата.

Ентропията (S) е функция на състоянието, която отчита безпорядъка в системата и зависи само от началното и крайното състояние на системата и нейното изменение е $\Delta S = S_2 - S_1$. В изолирани системи самопроизволно протичат само процесите, при които ентропията нараства $\Delta S > 0$. Процеси, за които $\Delta S < 0$ в тези системи, са невъзможни.

Посоката на процесите във физикохимичните системи се определя от енергийният и ентропийният фактор. Тези фактори се отчитат в двете функции на състоянието, наречени **свободна енергия на Гибс ($G=H-TS$)** и **свободна енергия на Хелмхолц ($F=U-TS$)**. Тяхното изменение при изобарно-изотермичен процес е $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, а при изохорно-изотермичен процес – $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$. Като функции на състоянието тяхното изменение зависи само от началното и крайното състояние на системата $\Delta G = G_2 - G_1$ и $\Delta F = F_2 - F_1$.

Посоката на химичните реакции се определя от ΔG (или ΔF). Самопроизволно протичат само тези химични реакции, за които $\Delta G < 0$, респ. $\Delta F < 0$. Най-благоприятно съчетаване на енергийния и ентропийния фактор е, когато $\Delta H < 0$ и $\Delta S > 0$, а най-неблагоприятно – при $\Delta H > 0$ и $\Delta S < 0$. Във втория случай процесът е невъзможен. При другите комбинации $\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$ и $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$ протичането на реакциите зависи от температурата. При $\Delta G = 0$ (респ. $\Delta F = 0$) в системата се установява **равновесие**.

КЛЮЧОВИ ДУМИ

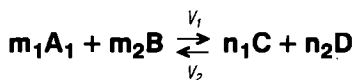
втори принцип на термодинамиката, самопроизволен (спонтанен) процес, необратим процес, правило на Бертло, ентропия, ентропия на идеален газ, свободна енергия на Гибс, свободна енергия на Хелмхолц, посока на химичните реакции

ЗАДАЧИ

1. Формулирайте втория принцип на термодинамиката и дайте примери за самопроизволно протичащи процеси в природата.
2. Обяснете защо в хладилниците се пренася топлина от по-студеното тяло (вътрешността на хладилника) към по-топлото тяло (околната среда).
3. Образоването на озон от кислород $3O_2 \rightarrow 2O_3$ е термодинамично невъзможен процес нито при ниски, нито при високи температури, тъй като $\Delta H > 0$; $\Delta S < 0$ и $\Delta G > 0$. В горните слоеве на атмосферата тази реакция протича под действие на ултравиолетовото лъчение. Тя се извършва и при протичане на електричен ток с високо напрежение през кислород. Как ще обясните протичането на тази реакция при дадените условия?

СВОБОДНА ЕНЕРГИЯ И ХИМИЧНО РАВНОВЕСИЕ

От изученото в 10. клас знаете, че ако в една затворена система протича обратима реакция

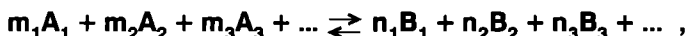


и температурата е постоянна, в системата се установява **химично равновесие**, което се характеризира със следните особености:

1. *Химичното равновесие е динамично*, т. е. в системата протичат и правата, и обратната реакция, но с равни скорости ($v_1 = v_2$). Затова при равновесие концентрациите на всички вещества в системата остават постоянни безкрайно дълго време, ако условията не се променят. Тези концентрации се наричат **равновесни концентрации**. Ако участващите вещества в системата са газове, техните парциални налягания също остават постоянни – **равновесни парциални налягания**. При равновесие макроскопски промени в системата не се наблюдават.

2. *Равновесното състояние се характеризира с величината равновесна константа*, която се означава с K .

Ако в системата се извършва една обратима реакция:



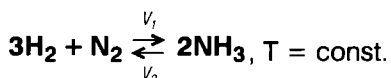
при равновесие равновесната константа, изразена чрез равновесните концентрации, е равна на:

$$K_c = \frac{c_{B_1}^{n_1} \cdot c_{B_2}^{n_2} \cdot c_{B_3}^{n_3} \cdot \dots}{c_{A_1}^{m_1} \cdot c_{A_2}^{m_2} \cdot c_{A_3}^{m_3} \cdot \dots}, \text{ а чрез равновесните парциални налягания е равна на:}$$

$$K_p = \frac{p_{B_1}^{n_1} \cdot p_{B_2}^{n_2} \cdot p_{B_3}^{n_3} \cdot \dots}{p_{A_1}^{m_1} \cdot p_{A_2}^{m_2} \cdot p_{A_3}^{m_3} \cdot \dots}$$

В първия случай равновесната константа е изразена чрез равновесните концентрации и се означава с K_c , а във втория – с равновесните налягания на газовете в системата и се означава с K_p .

Например в система, съдържаща H_2 , N_2 и NH_3 , при определени условия протичат двата противоположни процеса на синтез на амоняк от азот и водород и на разлагане на амоняка:



При равновесие ($v_1 = v_2$) и равновесната константа, изразена с равновесните концентрации, е равна на:

$$K_c = \frac{c_{NH_3}^2}{c_{H_2}^3 \cdot c_{N_2}}, \text{ а изразена с равновесните налягания – с израза: } K_p = \frac{p_{NH_3}^2}{p_{H_2}^3 \cdot p_{N_2}}.$$

3. *От втория принцип на термодинамиката следва, че ако в системата се е ус-*

тановило химично равновесие $\Delta G = 0$ при $p = \text{const}$, или $\Delta F = 0$ при $V = \text{const}$. Това означава, че равновесното състояние се характеризира с минимум свободна енергия на Гибс ($G_{\min}$) или на Хелмхолц ($F_{\min}$). Свободната енергия има роля на **потенциал**, затова молната свободна енергия се нарича още **химичен потенциал**. Това е молната свободна енергия на Гибс (функция на Гибс) за определен брой структурни единици (молекули, йони и др.), равен на броя на молекулите в количеството вещество 1 мол ($6,02 \cdot 10^{23}$ структурни единици).

На фиг. 6 е показано изменението на свободната енергия (функцията на Гибс) за системата $A + B \rightleftharpoons C + D$ от изходното до равновесното състояние:



Фиг. 6. В точката 1 в системата се съдържат само веществата **A** и **B**, в точката 2 – само веществата **C** и **D**, а в точката 3 в системата се е установило равновесно състояние при определено отношение на равновесните концентрации или на съответните равновесни налягания в системата. В точката 3, съответстваща на равновесното състояние в системата, функцията на Гибс има минимум и $\Delta G = 0$.

Независимо от това кои вещества са изходни, **A** и **B** или **C** и **D**, при дадени условия равновесието в системата се установява на едно и също място, т. е. при едно и също съотношение на концентрациите на веществата в системата.

Връзка между равновесната константа и изменението на свободната енергия

Между равновесната константа и изменението на свободната енергия съществува проста, но много важна зависимост.

Тя се дава с уравнението: $\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$, където ΔG° е изменението на стандартната енергия на Гибс, **R** – универсалната газова константа, **ln** – натурален логаритъм и K_p – равновесната константа при постоянно налягане.

Това уравнение е важно, тъй като свързва равновесната константа с изменението на стандартната свободна енергия (свободната енергия при стандартни условия – $T = 298\text{K}$ и $p = 1 \text{ атм.}$).

От стойността на ΔG° , която се определя от таблични данни, може да се изчисли стойността на равновесната константа на дадено равновесно състояние при стандартни условия.

Уравнението $\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$ е изведено при условие, че всички газове в системата се отнасят като идеални. Ако газовете не се отнасят като идеални, т. е. те се отклоняват от уравнението за идеалния газ ($pV = nRT$), вместо параметъра налягане се използва величината **летливост** (**f**) (фугитивност) $f = \gamma p$, където коефициентът γ се нарича **коефициент на летливост**. За идеалния газ $\gamma = 1$ и $p = f$. За повечето от реалните газове $\gamma \neq 1$. При много ниски налягания $\gamma < 1$, а при високи – $\gamma > 1$. Следователно, ако е необходимо да се определи с по-голяма точност равновесната константа K_p , то следва да се използва величината летливост на всеки газ.

Връзката между K_p и K_c се дава с уравнението $K_p = K_c(RT)^{\Delta n}$, където **R** е универсалната газова константа, **T** – абсолютната температура и Δn е промяната на броя на моловете в хода на химичната реакция.



Определете при кои обратими реакции $K_p = K_c$.

Уравнение на Ван'т-Хоф

Това уравнение дава връзката между равновесната константа и изменението на енталпията и ентропията.

От $\Delta G^\circ = -RT \ln K$, и $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ се получава: $\Delta G^\circ = -RT \ln K = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$.

След преобразуване за $\ln K$ се получава:

$$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

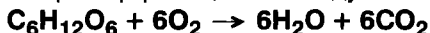
Това уравнение се нарича *уравнение на Ван'т-Хоф* и определя връзката между K и изменението на енталпията и ентропията в една система, в която се извършва обратима химична реакция и се достига до равновесно състояние.

Уравнението на Ван'т-Хоф се използва за определяне на ΔH° и ΔS° чрез равновесната константа. Практически се постъпва по следния начин: 1) Определят се опитно няколко стойности на равновесната константа при различни температури; 2) Построява се графика на $\ln K$ като функция от $1/T$, която представлява права с отрицателен наклон.

ТЕРМОДИНАМИКА И ХИМИЧНА КИНЕТИКА

Величината време не е параметър на състоянието в термодинамиката, но тя е основна величина в химичната кинетика. От термодинамична гледна точка една реакция е възможна, ако $\Delta G < 0$. Това няма нищо общо със скоростта на химичната реакция. Възможно е реакция, разрешена от термодинамична гледна точка, изобщо да не протича от гледна точка на кинетиката, при дадени условия.

Например реакцията между D-глюкозата и кислорода:



е възможна, тъй като двата фактора – енталпийният и ентропийният, са благоприятни $\Delta H = -2801,69 \text{ kJ/mol}$, $\Delta S = 259,32 \text{ J/K.mol}$ и $\Delta G = -2879,01 \text{ J/mol}$ при 298K и по термодинамични критерии тази реакция протича самопроизволно. При обикновена температура окислението на D-глюкозата въобще не протича. Нейната скорост е значителна при висока температура. Освен това известно е, че в организмите на животните и човека окислението на D-глюкозата при температура, близка до стандартната, протича бързо поради участието на ензими (биокатализатори), като процесът преминава през няколко стадия.

Влияние на температурата върху скоростта на химичните реакции

Необходимо условие, за да протече химично взаимодействие, е реагиращите частици (атоми, молекули, йони, радикали) да притежават определен минимум от енергия. Само молекули, които притежават енергия равна или по-висока от минимално необходимата енергия ($E_{\min}$), могат да участват в химично взаимодействие. Тези молекули се наричат **активни молекули**. Следователно скоростта на химичните реакции е пропорционална на броя на ударите между активни молекули за единица време в единица обем.

За простота по-нататък ще използваме само понятието молекула, но разсъждени-

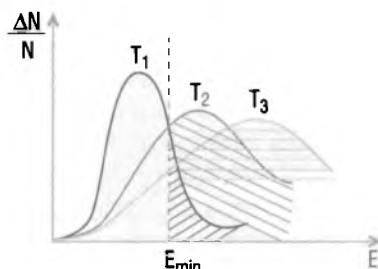
ята и изводите се отнасят и за другите видове частици (атоми, йони, радикали).

Всяка молекула притежава определена енергия. В газово състояние в резултат на свободното хаотично движение на молекулите съществува разпределение на молекулите по скорост, съответно по енергия. Това разпределение се запазва постоянно при дадена температура в резултат на хаотичното топлинно движение на молекулите. При това движение те се удрят, взаимодействат помежду си и преразпределят енергията си.

На фиг. 7 са показани няколко разпределителни криви при различни температури.

Фиг. 7. Разпределение на молекулите на един газ по енергия при различни температури $T_1 < T_2 < T_3$.

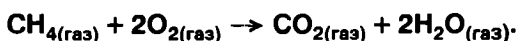
$\frac{\Delta N}{N}$ е частта от молекулите, които имат определена енергия. Заширикованите площи са пропорционални на частта от молекулите, които имат енергия, равна или по-висока от $E_{\min}$. Тези графики при дадена T се наричат **разпределителни криви**.



От фиг. 7 се вижда, че в един газ молекулите имат различни по стойности енергии. В системата се съдържат молекули както с по-ниска, така и с по-висока енергия. Голяма част от молекулите притежават енергия, близка до средната енергия на системата при дадена температура. При повишаване на температурата разпределителната крива запазва своя вид, но максимумът ѝ се измества към по-високите стойности на енергията. При повишаване на температурата средната енергия на системата нараства.

Относителната част от молекули, които имат енергия по-висока от минимално необходимата, за да протече химичният процес $E_{\min}$, се дава със заширикованата част от площта, ограничена от разпределителната крива и абцисата. От фиг. 7 се вижда, че при повишаване на температурата броят на молекулите с $E \geq E_{\min}$ нараства. Това довежда до увеличаване броя на активните молекули (N^*), броя на ударите между тях (Z^*), при което скоростта на химичната реакция нараства. Следователно, ако $T_2 > T_1$, то $N_2^* > N_1^*$, $Z_2^* > Z_1^*$ и $v_2 > v_1$.

Някои реакции, които съгласно термодинамиката могат да протекат спонтанно, поради намаляване на свободната енергия ($\Delta G < 0$), но поради незначителния брой активни молекули в системата при дадената температура, практически не протичат. Такъв е случаят при окислението на D-глюкозата, който вече разглеждахме. Аналогичен е случаят и при взаимодействието между метана и кислорода:



От термодинамична гледна точка процесът е възможно да протече самопроизволно, тъй като за този процес $\Delta G_{298} < 0$. Смес от метан и кислород може да престои при обикновена температура дълго време, без да се получат CO_2 и H_2O . Причината за това е незначителният брой активни молекули (кинетичен фактор). Тази реакция протича много бързо при висока температура. При висока температура CH_4 и O_2 изгарят до CO_2 и H_2O и процесът е силно екзотермичен.

От горния пример следва, че:

Протичането на дадена химична реакция с измерима скорост при определени условия зависи както от термодинамични ($\Delta G < 0$ или $\Delta F < 0$), така и от кинетични фактори.

Активираща енергия

Опитно е показано, че скоростта на химичните реакции зависи експоненциално от температурата. Тази зависимост е установена от Сванте Арениус и се изразява със следното уравнение:

$$\lg k = A - \frac{B}{T}.$$

В уравнението на Арениус k е скоростната константа; A и B са константи, имащи положителни стойности ($A > 0$, $B > 0$); T – абсолютната температура; $\lg$ е десетичен логаритъм (логаритъм при основа 10). Изведено като обобщение на опитните данни, уравнението на Арениус може да се изведе и теоретично. В експонен-

циален вид то е: $k = k_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$ или в логаритмичен – $\lg k = \lg k_0 - \frac{E_a}{RT}$,

където k е скоростната константа; R – универсалната газова константа; E_a – активиращата енергия на реакцията, измерена в kJ/mol; k_0 е константа, отчитаща броя на ударите между активните молекули и всички останали фактори. Ако се сравни логаритмичният вид на това уравнение с уравнението на Арениус, се вижда, че

$$A = \lg k_0 \cdot \frac{1}{2,303}, \text{ а } B = \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{2,303}.$$

Премаването на десетичен в неутрален логаритъм се извършва по формулата $\ln x = 2,303 \lg x$.

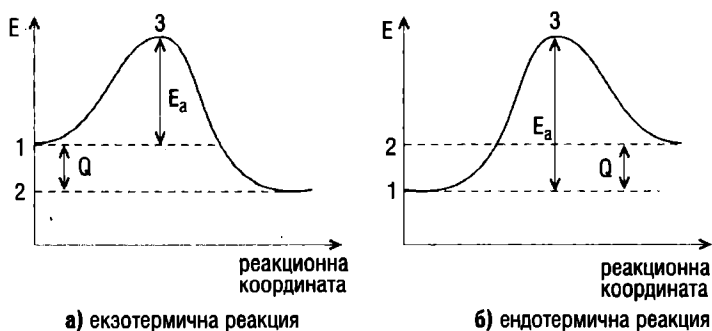
Активиращата енергия E_a се дефинира като енергетична разлика между средната енергия на активните молекули и средната енергия на всички молекули в системата при дадена температура.

Химичните реакции протичат с преодоляване на определена енергетична бариера, която се определя от активиращата енергия на дадена реакция. Скоростта на химичната реакция нараства, когато повече молекули от изходните вещества са в състояние да преодолеят тази енергетична бариера. Това се извършва при повишаване на температурата или при внасяне на енергия по друг начин, например при облъчване на веществата със светлина, под действието на радиоактивно лъчение и др.

Графично изменението на вътрешната енергия (или енталпията) на системата в хода на химичната реакция се представя по начин, показан на фиг. 8 за екзотермична (а) и ендотермична (б) химична реакция.

В хода на процеса системата преминава от състояние 1 в състояние 2. При случая а) състоянието 2 има по-ниска енергия от 1 и е енергетично по-изгодно. Затова процесът е екзотермичен и е свързан с отделяне на известно количество топлина. За да премине системата от състояние 1 в състояние 2, е необходимо да се преодолее една енергетична бариера, височината на която се определя от точка 3.

Активиращата енергия на процеса (E_a) не е равна на минималната енергия $E_{\min}$, която трябва да притежават молекулите, за да реагират. Тя е енергетична разлика между средните енергии на активните молекули и на всички молекули в системата. На фиг. 8 това е енергетичната разлика на състоянията на системата в хода на реакцията, маркирани с точка 1 и точка 3.



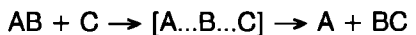
Фиг. 8. Изменение на енергията на системата в хода на химичните реакции за: а) екзотермична; б) ендотермична реакция.

Топлинният ефект е равен на разликата между енергията на крайното и началното състояние на системата, като в зависимост от това дали процесът е екзо- или ендотермичен двата топлинни ефекта имат различни знаци.

Задоволителен отговор за ролята на активиращата енергия дава **теорията за активните удари**. За елементарния акт на взаимодействие е необходим удар между реагиращите частици, при който връзките в изходните вещества се разкъсват и се създават нови връзки в частиците на продуктите на реакцията. За разхлабване и разкъсване на старите връзки в молекулите на изходните вещества е необходима енергия. Точно тази необходима енергия е активиращата енергия. Потвърждение на това е описаният факт, че активиращата енергия на дадена реакция е много близка по стойност на енергията на връзките, които трябва да се разкъсват.

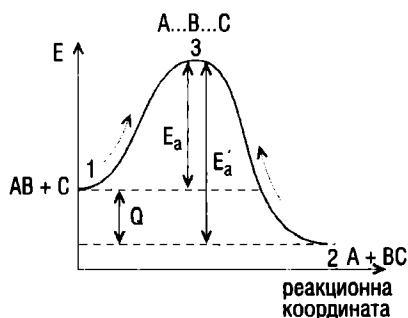
Друг подход за обяснение ролята на активиращата енергия се дава от **теорията за преходното състояние**. Според тази теория в хода на взаимодействието се преминава през **преходно състояние (преходен комплекс)** между реагиращите частици, в които старите връзки в изходните частици не са напълно разкъсани, а новите връзки в частиците на продуктите не са напълно формирани.

Например в рамките на тази теория взаимодействието между веществата **AB** и **C** може да се представи по следния начин:



реактанти преходен комплекс продукти

Графично ходът на това взаимодействие се представя по следния начин (фиг. 9).



Фиг. 9. Схема на енергийния ход на реакцията $AB + C \rightarrow A + BC$ ($1 \rightarrow 2$) и на обратната ѝ реакция $A + BC \rightarrow AB + C$ ($2 \rightarrow 1$). И при двете реакции се образува преходното състояние $[A...B...C]$

Преходното състояние е енергетично по-богато и е нестабилно. Енергията му съответства на точка **3**. Преходният комплекс е нестабилен, той съществува кратко време и в хода на процеса може да премине обратно в изходните вещества или в продуктите на реакцията.

Активиращата енергия е всъщност енергията на преходния комплекс.

Ако реакцията е обратима, протича и обратният процес $A + BC \rightarrow AB + C$. Преходният комплекс има същата структура и енергия, т. е. отново се преминава през състоянието **3**, но активиращата енергия на обратния процес, означена на фигурата с E_a' , вече е друга.

Топлинният ефект на двете реакции е равен по абсолютна стойност, тъй като двата процеса протичат между две състояния – от $1 \rightarrow 2$ и обратно от $2 \rightarrow 1$, но са различни по знак. Ако едната реакция е екзотермична, например от $1 \rightarrow 2$, обратната ѝ реакция ($2 \rightarrow 1$) е ендотермична. Очевидно, в този случай големината, но не и знакът, на топлинния ефект е равна на разликата между активиращата енергия на правата и на обратната реакция: $|E_a - E_a'| = |Q|$.

Енталпия, ентропия и свободна енергия на преходното състояние

Ако за преходното състояние се направят две основни допускания:

1) Преходните състояния са (**TS**) в равновесие с реагентите (**A**). Като реагенти се означават изходните частици, между които се формира преходното състояние;

2) Всички преходни състояния преминават в продукта (**P**) с еднаква скорост;

От горните допускания следва, че:



Между реагентите (**A**) и преходните състояния (**TS**) се установява равновесие, което се характеризира с равновесната константа:

$$K^{\#} = \frac{[TS]^{\#}}{[A]},$$

където $K^{\#}$ е равновесната константа за обратимия процес $A \rightleftharpoons TS$, а $[TS]^{\#}$ и $[A]$ са съответно равновесната концентрация на преходните състояния и реагентите. *Със знака # се означават съответните величини, свързани с преходното състояние.*

Тъй като реакционната система се състои от огромен брой частици, за нея са валидни термодинамичните процеси и закони. Затова спрямо $K^{\#}$ могат да се приложат зависимостите между изменението на свободната енергия (ΔG) и равновесната константа, които вече разглеждахме:

$$\Delta G^{\#} = -RT \ln K^{\#} \text{ и } \Delta G^{\#} = \Delta H^{\#} - T\Delta S^{\#}, \text{ където } \Delta G^{\#} = G^{\#} - G(A).$$

Величините, маркирани с #, са свързани с преходното състояние, а $G(A)$ е свободната енергия на реагентите. От горните зависимости, както знаете, се достига до уравнението на Ван'т-Хоф.

$$\ln K^{\#} = -\frac{\Delta H^{\#}}{RT} + \frac{\Delta S^{\#}}{R}$$

Величините $\Delta G^{\#}$, $\Delta H^{\#}$ и $\Delta S^{\#}$ са свързани с преходното състояние и се наричат съответно: $\Delta G^{\#}$ свободна енергия на активиране; $\Delta H^{\#}$ енталпия на активиране; $\Delta S^{\#}$ ентропия на активиране. R е универсална газова константа.

Величините $\Delta H^{\#}$ и $\Delta S^{\#}$ се изчисляват по теоретичен път. Това позволява да се определи свободната енергия на активиране ($\Delta G^{\#}$), която е свързана с активиращата енергия (E_a) на реакциите.

НАКРАТКО

Химичното равновесие се установява в една затворена система, когато в нея протича обратима химична реакция и в системата температурата е постоянна. При равновесие скоростите на правата и на обратната реакция са еднакви, концентрациите (парциалните налягания) са постоянни и се наричат **равновесни концентрации (равновесни налягания)**. Количествено равновесното състояние се характеризира с равновесната константа, изразена чрез равновесните концентрации (K_c) или чрез равновесните налягания (K_p) в равновесната система. При равновесие системата има минимум свободна енергия и $\Delta G=0$, респ. $\Delta F=0$. Химичното равновесие не зависи от пътя, по който се достига до него. Връзката между равновесната константа и свободната енергия на Гибс се дава с уравнението $\Delta G^\circ = -RT \ln K$.

Уравнението на Ван'т-Хоф дава връзката между равновесната константа и изменението на ΔH° и ΔS° .

$$\ln K = \frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

Чрез това уравнение може да се определят стандартната енталпия и стандартната ентропия, ако опитно се определи равновесната константа при няколко стойности на температурата.

Освен от термодинамични фактори ($\Delta G < 0$), протичането на една реакция се определя от кинетични фактори. Това са: а) природата на реагиращите вещества; б) вида на реакционната система (хомогенна или хетерогенна); в) условията, при които протича химичната реакция – концентрация на реагиращите вещества, температура и присъствие на катализатор.

Скоростта на химичните реакции зависи от температурата. За да реагират молекулите при удар, те трябва да притежават определен минимум енергия. Молекули, които имат енергия равна или по-висока от минималната енергия, са **активни молекули**. За да реагират молекулите при удар, те трябва да преодолеят една енергетична бариера, височината на която се определя от **активизиращата енергия на реакцията (E_a)**. Връзката между E_a и скоростта на реакцията се дава чрез уравнението на Арениус, което в

логаритмичен вид е: $\ln K = \ln K_0 - \frac{E_a}{RT}$.

КЛЮЧОВИ ДУМИ

химично равновесие, равновесна константа (K_c и K_p), термодинамично условие за достигане на равновесно състояние ($\Delta G=0$ или $\Delta F=0$), връзка между K и ΔG , уравнение на Ван'т-Хоф, активизираща енергия, уравнение на Арениус, преходно състояние

5.

Органични реакции

Когато за пръв път се влезе в допир с органичната химия, тя изглежда като невероятна съвкупност от милиони съединения, множество функционални групи и нескончаем брой органични реакции. Започвайки нейното изучаване, обаче, става очевидно, че сравнително малко идеи лежат в основата на всички органични реакции. Тя вече не изглежда сбор от изолирани факти, а много добра логична постройка, обединена около малко на брой широки теми. Когато темите бъдат разбрани, изучаването на органичната химия става по-лесно и механичното запомняне на материала се свежда до минимум. Задачата се състои да се обхванат тези широки теми и да се разяснят моделите, които обединяват материала в органичната химия. Това е целта на този общ преглед на основните видове реакции и **механизма на протичането им**.

ВИДОВЕ ОРГАНИЧНИ РЕАКЦИИ

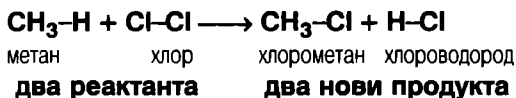
Органичните реакции представляват процеси, при които една химична система с определен веществен състав преминава в система с друг веществен състав. (Елементният състав обаче не се променя – закон за съхранение на материята.) Реакцията се смята за завършена, когато вещественият състав на системата повече не се променя.

Всички органични реакции включват в себе си разкъсване на химични връзки и създаване на нови химични връзки. Тези връзки, които се късат или създават, обаче не са произволни.

Органичните реакции най-общо се разглеждат от две гледни точки – **какви видове реакции** протичат и **как те протичат** (механизъм).

Според вида на реагиращите вещества и крайните продукти органичните реакции биват 4 типа: *заместване, присъединяване, елиминиране и прегрупировки*.

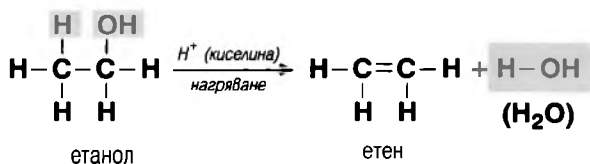
Заместителни реакции са тези, при които реагиращите вещества, наречени **реактанти**, си разменят (обменят) части и се получават два нови продукта. Например:



Присъединителни реакции са тези, при които два реактанта се свързват и дават един единствен продукт (присъединителен продукт). Например:



Елиминиране. Това е обратна реакция на присъединяването. От един реактант се образуват два продукта. Например:



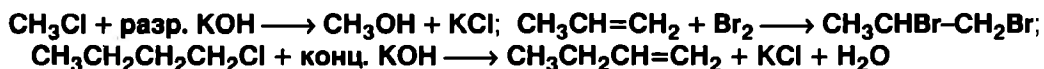
Прегрупировки. При тях от един реактант чрез късане на определени връзки и образуване на нови се получава само един продукт, който е изомер на реактанта:



При тази реакция става преместване на един водороден атом от C³ при C¹. Къса се връзката C³-H и се създава нова връзка C¹-H. Едновременно с това π-връзката между C¹ и C²-атома се мести между C² и C³-атома. Става прегрупиране на връзки и атоми. Реактантът (1-бутен) и продуктът (2-бутен) са изомери, така че в резултат на прегрупировката става изомеризация на реактанта в продукт (негов изомер).

Това са основните типове реакции, към които принадлежат болшинството органични реакции.

Задача. Класифицирайте по вид следните реакции:



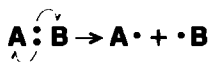
МЕХАНИЗЪМ НА ОРГАНИЧНИТЕ РЕАКЦИИ

Под **механизъм** на една органична реакция се разбира пълното описание как тя протича (стадий по стадий). Това означава да се опише в детайли какво точно химично превръщане става във всеки отделен стадий на реакцията: *кои връзки се късат, в какъв ред, какви връзки се образуват и в какъв ред, какви са относителните скорости в отделните стадии*. Едно пълно описание на механизма включва още всички реактанти и всички продукти, които се образуват, както и количеството на всеки от тях.

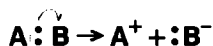
Всички органични реакции протичат с късане и създаване на връзки, но не какви да са, а строго специфични връзки. От съществено значение е обаче да се знае

начинът, по който става разкъсването на електронната двойка на ковалентната връзка. Начините са два:

– **симетрично (хомолитично, радикалово)** – при всеки от фрагментите на разцепването остава по един електрон:



– **несиметрично (хетеролитично)** – електронната двойка не се разделя, а остава в единия фрагмент на разкъсването:



Частта (фрагментът), в която остава електронната двойка, придобива единица отрицателен заряд, а другата част – единица положителен заряд.

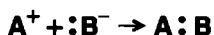
В последно време придвижването на единичните електрони се отбелязва с извита полуглава стрелка (риболовна кука) $\curvearrowright$, а на електронната двойка – с извита пълноглава стрелка $\curvearrowleft$.

Аналогично на разкъсването, и образуването на новите ковалентни връзки става по два начина:

– **симетрично, хомогенно** – всеки един от участниците (реактантите) дава по един електрон при образуване на електронната двойка на новата ковалентна връзка:



– **несиметрично, хетерогенно.** Двойката електрони се предоставя само от единия участник в реакцията:

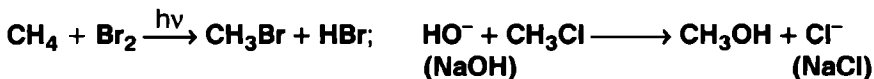


Реакциите със симетрично разкъсване и образуване на ковалентни връзки се наричат **радикалови реакции**. Радикалите (по-точно свободните радикали) съдържат единичен електрон на една от молекулните орбитали. Те са **електронеутрални химични частици**. Общият брой на електроните при тях е **нечетно число** (една от орбиталите им е едноелектронно заета), затова са нестабилни и много реакцион-носпособни химични частици.

Реакциите, при които става несиметрично разкъсване и образуване на ковалентни връзки, се наричат **полярни реакции**.

Участващите при тях химични частици съдържат **четно число електрони** и само електронни двойки на техните орбитали. Тези реакции са много по-разпространени в органичната химия от радикаловите реакции.

Задача. Посочете коя от реакциите е радикалова и коя – полярна?



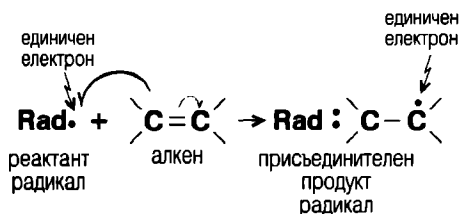
Радикалови реакции

Радикаловите реакции не са често срещани както полярните, но те също така играят важна роля в органичната химия и по-специално при някои индустриални процеси. Радикалът има нечетно число, най-често 7 електрона при някой от атомите, който няма завършена електронна обвивка на благороден газ. При реакциите той се стреми да запълни електронната си обвивка, което става по два начина:

– *Извличане на един електрон от електронна двойка на неутрална молекула, при което тя самата се превръща в радикал:*

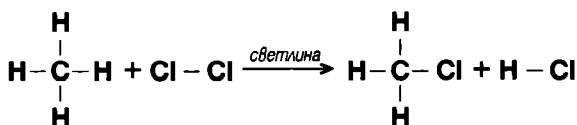


– *Присъединяване на радикал към двойна връзка, при което той извлича електрон от нея и се свързва чрез двойка електрони (ковалентно) с единия атом на двойната връзка. При другия атом остава единичен електрон, така че образуваният присъединителен продукт е също радикал:*



Всички радикалови реакции преминават през три задължителни етапа: *иницииране, развитие (разпространение) и прекъсване*.

Най-често даван пример за радикалова реакция е халогениране на метана в присъствие на светлина:

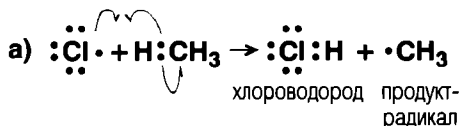


Инициране – това е стадий на образуване на малко количество свободни радикали чрез хомолитично разкъсване на ковалентна връзка. В случая под действие на светлината става разкъсване на ковалентната връзка на хлорната молекула и се образуват хлорни атоми:

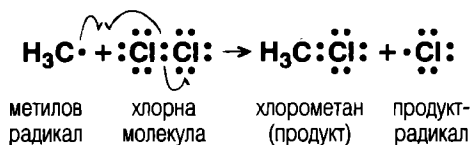


Хлорните атоми имат 7 най-външни електрона (нечетно число) и притежават качествата на свободни радикали (нестабилни, активни). Играят ролята на инициатори на реакцията. Веднъж образувани, те реагират енергично с метана, като извличат един водороден атом заедно с един електрон. Оттук започва следващият етап.

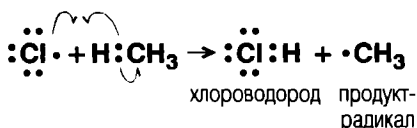
Развитие на реакцията (веригата)



Образуваният продукт – метилов радикал, е активен и реагира с молекула хлор (хомолитично):

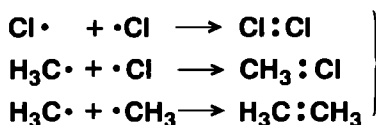


б) Образуваният хлорен атом реагира с нова молекула метан, при което отново се образува метилов радикал:



Метиловият радикал отново реагира с хлорна молекула по схема а), следва отново б), след това а), отново б) и т. н. до изчерпване на хлора или метана. Към края тяхната концентрация е толкова ниска, че тези частици-радикали се срещат помежду си, вместо с неутрални молекули на хлора или метана.

Прекъсване на реакцията



Продуктите не са радикали, а неутрални, по-слабо активни частици, които не могат да продължат реакцията

Лесно може да се види, че за начало на развитието на реакцията е необходимо малко количество предварително образуван радикалов реагент (инициатор). След това в стadiите а) и б) на развитието реакцията сама произвежда активния реагент (радикал) и тя продължава до изчерпване на единия или и на двата реактанта. Такива реакции се наричат **верижно-радикалови**. Развитието на реакцията всъщност представлява развитие на веригата повтарящи се стадии.

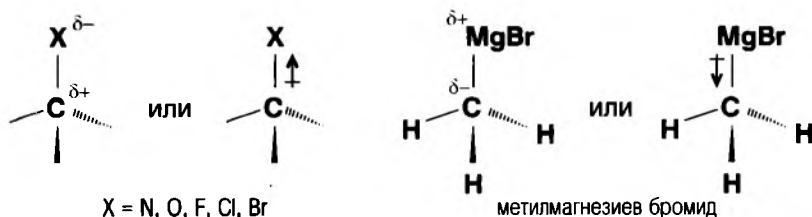
Познати са много такива радикалови реакции, но основните принципи при тях са едни и същи, както при хлорирането на метана.

Задача. При хлориране на пентан, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, се получава смес от продукти и добивът на пентилхлорид (1-хлоропентан) е нисък. При хлориране на неопентан (2,2-диметилпропан), $(\text{CH}_3)_4\text{C}$, се получава неопентилхлорид (1-хлоро-2,2-диметилпропан), $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}_2\text{Cl}$, с висок добив. Обяснете защо.

Полярни реакции

Болшинството от органичните химични частици са електронеутрални молекули. Те не носят ефективен положителен или отрицателен заряд. Известно е, обаче, че вътре в електронеутралните молекули, особено във функционалните групи, има **полярни връзки**. Нека припомним, че **полярността на ковалентната връзка** е следствие от несиметрично разпределение на електронната плътност между два атома с различна електроотрицателност. Тя е изтеглена в по-голяма степен към по-електроотрицателния атом, където възниква частичен отрицателен заряд. При другия атом на полярната ковалентна връзка възниква частичен положителен заряд $C^{\delta+}-F^{\delta-}$. Електроотрицателностите на най-често срещаните химични елементи в органичната химия са следните: **H** – 2,1; **Na** – 0,9; **K** – 0,8; **Mg** – 1,2; **N** – 3,0; **O** – 3,5; **F** – 4,0; **Cl** – 3,0; **Br** – 2,8; **I** – 2,5; **C** – 2,5.

В органичните съединения най-често срещаните полярни връзки са между въглерода и електроотрицателните елементи азот, кислород, флуор, хлор и бром. Те предизвикват поява на частичен положителен заряд върху въглеродния атом. Колкото е по-голяма разликата в електроотрицателността на свързаните атоми (**C–X**), толкова полярността на връзката е по-голяма. Тя е **постоянна (статична полярност)**, насочена от въглерода към електроотрицателния атом. При връзка метал–въглерод, тя е насочена обратно – от метала към въглерода:

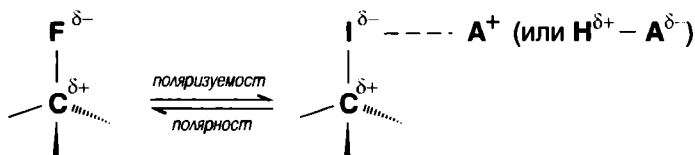


На табл. 1 са показани някои полярни връзки на въглерода с електроотрицателни и електроположителни атоми, най-често срещани в органичните съединения.

Табл. 1.

Съединение	Функционална група	Съединение	Функционална група
Алкохол		Алдеhid	
Алкен		Кетон	
Алкилхалогенид			

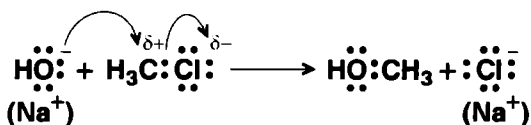
Много често, обаче, определяща роля при полярните реакции играе **поляризуемостта** на атома (като противоположна на неговата **полярност**). Когато около атома настъпи промяна на електричното поле под някакво външно влияние (полярен разтворител, полярен реагент), това предизвиква разстройство (деформация) на електронното разпределение около атома. Мярката за тази деформация (като отговор на външното влияние) се нарича **поляризуемост**. Тя е толкова по-голяма, колкото е по-голям размерът на атома, защото с увеличение на размера най-външните електрони се отдалечават от ядрото на атома и те по-слабо се контролират от него. Такъв е случаят с йодния атом, чийто голям размер обуславя неговата голяма поляризуемост.



Електроотрицателността на йодния атом е еднаква с тази на въглеродния атом (2,5). Така че връзката **C-I** е неполярна. Обаче благодарение на голямата поляризуемост на йодния атом, под действие на външно електрично поле (**A⁺**) тази връзка се поляризира. Възникват частични заряди при йода (**δ⁻**) и при въглерода (**δ⁺**). Тази индуцирана поляризация е временна, тя трае докато трае действието на външното поле, но определя много по-голяма реакционна способност на йодните съединения в сравнение със силно полярните, но слабо поляризуеми флуорни (и хлорни) съединения.

Основната характеристика на полярните реакции се състои в привличане на разноименно заредените части на двата реактанта. По-богатият на електронна плътност атом на единия реактант дава електронна двойка на по-бедния на електронна плътност атом на другия реактант и така се образува новата ковалентна връзка. Едновременно с това става късане на старата връзка, при което напуска атом (или група) заедно с електронната двойка на старата връзка.

Пример за такава реакция е взаимодействието на натриев хидроксид с хлорометан (пише се само хидроксидния йон, който предизвиква реакцията):



В обобщен вид полярните реакции могат да се представят по следния начин:



Бедният на електрони реактант **A⁺** – **електрофил** (от гр. phyllos = обичам) търси електрони, а богатият на електрони **B:⁻** – **нуклеофил** търси (обича) ядро (от лат. nucleus = ядро), защото то е винаги положително заредено. Показаната схема по-горе представлява краен случай. Най-често в полярните реакции участват не йони, а неутрални молекули, съдържащи вътре в себе си полярна връзка.

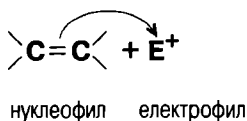
Може да се направи обобщение, независимо от детайлите при всяка индивидуална реакция, че всички полярни реакции протичат между *беден на електрони електрофил* и *богат на електрони нуклеофил*. Нуклеофилът отдава електронна двойка на електрофила.

Задача. Посочете кои от изброените съединения са нуклеофили и кои са електрофили.

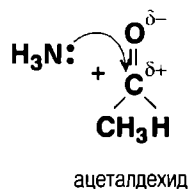
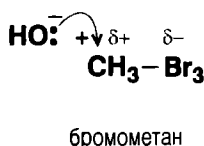
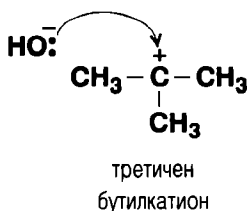
HCl ; CN^- ; $\text{CH}_3\ddot{\text{O}}\text{H}$; $\text{CH}_3\ddot{\text{N}}\text{H}_2$; CH_3Br ; H_2O ; Има ли сред тях такива с двойствен характер?

Правила за ползване на извити стрелки при изразяване механизма на полярни реакции

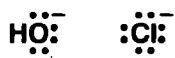
Правило 1. Стрелката трябва да сочи движение на електронна двойка от нуклеофила към електрофила:



Приемащият електронната двойка **електрофил** трябва да има атом, зареден с цял (+) или частичен положителен заряд (δ^+)



Правило 2. Нуклеофилът може да е зареден отрицателно или да е електро-неутрален.

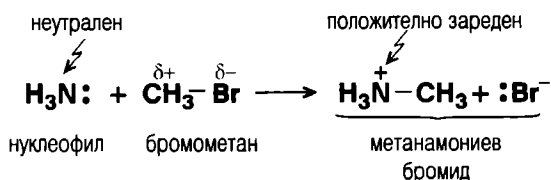
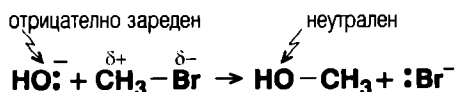


отрицателни йони

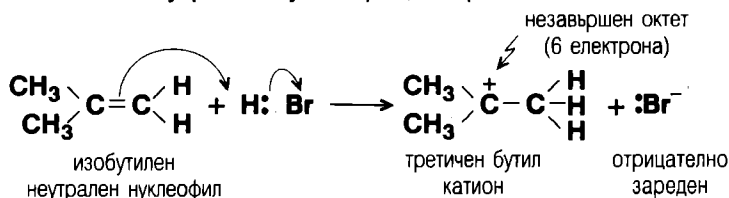


неутрални молекули

Ако е отрицателно зареден, атомът, който дава електронната двойка, след това става неутрален, а ако е неутрален, става положителен:



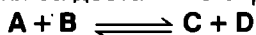
Правило 3. По аналогичен начин електрофилът може да бъде неутрален или положително зареден и да бъде атакуван от отрицателно заредена част на нуклеофила или от неутрален нуклеофил, напр. алкен:



Правило 4. Спазване на октетното правило. При елементите от втория период – C, N, O, F, не може да има 10 електрона, а при водорода – 4 електрона. При въглерода те могат да бъдат 6 или 8. В горното уравнение при въглеродните атоми на изобутилена те са 8, а в третичния бутилкатион – 6 и 8.

ТЕРМОДИНАМИКА НА ОРГАНИЧНИТЕ РЕАКЦИИ. ХИМИЧНО РАВНОВЕСИЕ

По принцип всяка химична реакция може да протече в две посоки – права и обратна. Реактантите взаимодействат и образуват продукти и обратно, продуктите по обратен път се превръщат в изходните реактанти. Когато реакциите в двете посоки са достатъчно бързи, казваме, че изобщо реакцията е обратима:

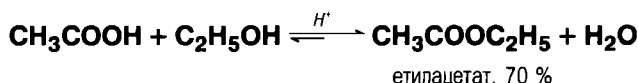


Еднаквата дължина на стрелките означава, че правата (надясно) и обратната (наляво) посока на реакцията са еднакво или почти еднакво предпочетени. Достига се до момент, когато скоростите им се изравняват и привидно (външно) реакцията спира. Установява се равновесие. Положението на това равновесие се изразява с уравнение, в което влизат **равновесната константа** $K_{(равн.)}$, произведението от концентрациите на продуктите в числител и произведението от концентрациите (моларни) на реактантите в знаменател:

$$K_{(равн.)} = \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]}$$

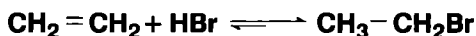
Когато равновесната константа е по-голяма от 1 ($K_{(равн.)} > 1$), реакцията е предпочетена по отношение на продуктите и тя протича отляво надясно и обратно.

Така например, при взаимодействие на оцетна киселина с етанол в присъствие на катализатор конц. сярна киселина, се образува етилов естер на оцетната киселина, **етилацетат** (естерификация). Обратният процес е хидролиза на естера:



Предпочетена е правата реакция (надясно, по-дълга стрелка), но и обратната реакция (хидролизата) е забележимо застъпена. Тази реакция е **измеримо обратима** ($K_{(равн.)} > 1$).

Присъединяването на бромоводород към етилен:



бромоетан, 99,999 %; $K_{(\text{равн.})} = 7,5 \cdot 10^7$

е практически необратима реакция ($K_{(\text{равн.})} \gg 1$), тъй като обратната реакция е застъпена в нищожна степен.

От какво се определя стойността на равновесната константа? За да протече спонтанно една реакция, трябва енергията на продуктите да е по-малка от енергията на изходните реагенти. Това ще рече, че при реакцията се освобождава енергия и енергията на системата (от вещества) се понижава (знак минус, -). Освободената енергия е резултат от намалението на енергията на изходната система при преминаването ѝ в крайното състояние. Това изменение на енергията се бележи с ΔG и се нарича **изменение на Гибсовата свободна енергия**. Когато енергията на системата намалява, ΔG е с отрицателен знак (-). Когато в системата се внася енергия отвън, ΔG е с положителен знак (+) (фиг. 1).



Фиг. 1. Изменение на Гибсовата свободна енергия: а) при екзергонна реакция и б) при ендергонна реакция

Реакциите, които протичат с освобождаване на енергия, се наричат **екзергонни реакции**, а тези, при които се поглъща енергия – **ендергонни реакции** (на англ. exergonic и endergonic; от латински: ex-erg-onus = ex представка за излизане навън; напр. eo = вървя ex-eo = излизам; erg = работа, енергия, физична величина; opus = товар, бреме; ex-erg-onic = освобождаване от енергетичното бреме). Обратен значение има представката end = навътре. Символът **G** означава Гибсова свободна енергия при нестандартни условия. Стандартни условия са -298 K и налягане 1 atm (10^5 Pa) и знакът е G° , но той се използва по-рядко. Определението „Гибсова“ обикновено се изпуска, но се подразбира, така че **G** = свободна енергия.

За да протече спонтанно една реакция, трябва да се образуват продукти. Равновесната константа $K_{(\text{равн.})}$ трябва да расте, т. е. да расте числителят (концентрацията на продуктите). От друга страна, обаче, реакцията протича спонтанно, ако свободната енергия намалява, т. е. ΔG расте с отрицателен знак (-). Така че $K_{(\text{равн.})}$ и ΔG са в обратна зависимост:

$$K_{(\text{равн.})} \sim |\Delta G|$$

Тази зависимост се дава от уравнението:

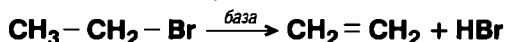
$$-RT \ln K_{(\text{равн.})} = \Delta G,$$

където: **R** е газова константа; **ln** е натурален логаритъм с основа $e=2,718$; **T** е температурата в Келвин.

От друга страна, G е свързана с други две основни термодинамични величини: H – енталпия и S – ентропия на системата в уравнението:

$$G = H - TS, \text{ откъдето } \Delta G = \Delta H - T\Delta S,$$

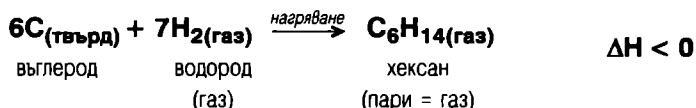
където ΔH е изменение на енталпията и се нарича **топлина на реакцията**, а ΔS е изменението на ентропията. Ентропията е мярка за безпорядъка на реакцията. Този безпорядък (ентропията S) расте, когато при реакцията нараства броят на молекулите, особено на свободно движещите се молекули в газова фаза. Например при реакцията елиминирание:



броят на молекулите се увеличава от 1 на 2 и това води до по-голям безпорядък – ентропията расте.

От горното уравнение се вижда, че ΔG и ΔH са в права зависимост и когато ΔG намалява (расте с отрицателен знак), ΔH също ще намалява (ще расте с отрицателен знак). Така че при спонтанното протичащи реакции топлината на реакцията ΔH расте с отрицателен знак (отделя се топлина). При ентропията е обратното. Тя расте с положителен знак при спонтанно протичащи реакции.

Обикновено основен дял в изменението на свободната енергия ΔG има изменението на енталпията. Ентропията оказва влияние върху ΔG и $K_{(\text{равн.})}$, когато има силно изменение на безпорядъка на реакцията, например:



При тази реакция 7 свободни молекули H_2 се свързват с 6 атома въглерод и се получава само 1 свободна молекула хексан. Безпорядъкът на реакцията (ентропията) силно намалява и това оказва по-голямо влияние върху ΔG и равновесната константа $K_{(\text{равн.})}$, отколкото енталпията на реакцията ΔH . Равновесната константа $K_{(\text{равн.})} \sim 1$, а не $\gg 1$, въпреки че реакцията е силно екзотермична.

Тъй като в органичната химия реакциите, при които ΔS ентропията влияе съществено върху тях, са малко, на практика по-често се използва ΔH вместо ΔG за описание на енергетичните промени при протичане на реакциите.

Топлината на реакцията ΔH определя и нейния вид. Когато тя протича с отделяне на топлина, ΔH е със знак минус ($-$), реакцията се нарича **екзотермична**, а когато се поглъща топлина ΔH е със знак плюс ($+$), тя се нарича **ендотермична**. Термините „екзергонна“ и „ендергонна“ се различават от тях по това, че последните два термина включват изменението на ентропията ΔS . И понеже в много от реакциите ΔS не оказва съществено влияние, двата вида термини изразяват почти една и съща тенденция. Това обаче не дава основание да бъдат заменяни първите (екзергонни и ендергонни) с другите два.

Изменението на енталпията ΔH всъщност представлява разликата между енергиите на всички връзки, които се късат ($\Delta H > 0$), и енергиите на тези, които се образуват ($\Delta H < 0$) и това е **енталпията на реакцията**:

Това ще стане ясно от следния пример.

При реакцията: $\text{CH}_3 - \text{H} + \text{Cl} - \text{Cl} \rightarrow \text{CH}_3 - \text{Cl} + \text{H} - \text{Cl}$ се късат една връзка $\text{C} - \text{H}$ на метана и една връзка $\text{Cl} - \text{Cl}$ на хлорната молекула. Новите връзки, които се образуват в продуктите, са $\text{C} - \text{Cl}$ и $\text{H} - \text{Cl}$.

Нови връзки в продуктите**C-Cl** $\Delta H = -351 \text{ kJ/mol}$ **H-Cl** $\Delta H = -432 \text{ kJ/mol}$ **Връзките в реактантите, които се късат****C-H** $\Delta H = +438 \text{ kJ/mol}$ **Cl-Cl** $\Delta H = +243 \text{ kJ/mol}$ Общо $\Delta H = -783 \text{ kJ/mol}$ Общо $\Delta H = +681 \text{ kJ/mol}$ Сума от енергиите на връзките, които се късат $\Delta H = +681 \text{ kJ/mol}$ Сума от енергиите на новите връзки в продуктите $\Delta H = -783 \text{ kJ/mol}$ $\Delta H_{\text{(реакц.)}} = -102 \text{ kJ/mol}$

Важното е алгебричното действие между общата сума на енергиите на продуктите, които се образуват (знак -, отделя се) и общата сума на енергиите на връзките, които се късат (знак +, поглъща се).

Данните за енергиите на връзките се вземат от таблица и се отнасят за реакции в газова фаза. В разтвор картината се усложнява поради **солватация** на реактантите, което води до отслабване на връзките и до отклонение от горните изчисления.

Задача. Пресметнете топлината на реакцията халогениране на метан и посочете коя от тях е екзотермична, коя ендотермична по уравнението:

 $\text{CH}_3\text{-H} + \text{X}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{-X} + \text{H-X}$, ако ΔH на късане и образуване на връзките са: **$\text{CH}_3\text{-H} = +438 \text{ kJ/mol}$** **$\text{I-I} = +151 \text{ kJ/mol}$** **$\text{Br-Br} = +193 \text{ kJ/mol}$** **$\text{CH}_3\text{-I} = -234 \text{ kJ/mol}$** **$\text{CH}_3\text{-Br} = -285 \text{ kJ/mol}$** **$\text{H-I} = -298 \text{ kJ/mol}$** **$\text{H-Br} = -366 \text{ kJ/mol}$**

СКОРОСТ НА ОРГАНИЧНИТЕ РЕАКЦИИ

Болшинството органични съединения са неутрални молекули, изградени чрез здрави ковалентни връзки. Ето защо те реагират бавно и това съществено ги отличава от йонните неорганични съединения, които реагират моментално.

Както се видя, изменението на Гибсоновата свободна енергия ни показва само дали реакцията ще протече, но не и за колко време ще протече – секунди, минути, часове, дни и т. н. Това изменение се определя само от началното и крайното състояние на системата, но не засяга времето и пътя, по който преминава системата от началното в крайното състояние. По същия начин, равновесната константа ни показва накъде (надясно или наляво) ще протече реакцията и положението на равновесието, но не и за колко време това ще стане.

За органичната химия е от особено значение реакциите да протичат за разумно време, за да могат те да се осъществяват в лабораторията и особено в индустрията. А това се определя от скоростта на реакциите. Науката, която се занимава с изучаване **скоростта на органичните реакции**, се нарича **химична кинетика**. Изследването на **кинетиката на органичните реакции** се явява **основен метод за установяване на техния механизъм**.

Скоростта на една органична реакция може да бъде най-различна, като се почне от експлозивните реакции, които протичат за части от секундата (трудно се изследват). Другият краен случай е, когато скоростта е толкова малка, че привидно изглежда реакция не протича. Ние не бихме разполагали с хартия, дървени мебели и много други изделия от целулоза, ако тяхното окисление на въздуха протичаше за кратко време. А те са трайни с години и дори с векове. Запалени обаче (при температура над 600 °C) те се окисляват и изгарят много бързо с отделяне на голямо количество топлина, която сама (веднъж започнала реакцията) поддържа температурата на горенето (пожари!). Това е може би първият източник на топлина, използван от човека. От термодинамична гледна точка системата целулоза + кислород е много нестабилна. При горенето тя преминава в много по-стабилна система $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, която е бедна на енергия, поради отделянето на голямо количество топлина при изгарянето:

Кинетично, обаче, при обикновена температура тя (системата целулоза + O_2) е много **инертна** (нереакционноспособна). Другото кинетично понятие е **кинетично лабилна система**. В термодинамиката съответните понятия са **термодинамично стабилна** и **термодинамично нестабилна система**.

За най-често срещаните органични реакции от типа: $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C} + \text{D}$ скоростта може да се представи с уравнението:

$$\text{скорост} = k[\text{A}][\text{B}] ,$$

където **[A]** и **[B]** са моларните концентрации (броят на молекулите в единица обем) на реактантите. Броят на молекулите са числа, независещи от вида на реактантите. Те не са специфични за отделните реакции. Единствено константата **k**, наречена скоростна константа, е специфична за всяка отделна реакция и се явява нейна основна характеристика.

Така че изучаването на кинетиката на органичните реакции се свежда до установяване на техните скоростни константи.

Две са теориите, които разглеждат същността на скоростните константи – **теория на ударите** и **теория на преходното състояние**.

Теория на ударите

Според тази теория, за да реагират молекулите на два реактанта, те трябва да се срещнат и да се ударят. Те обаче трябва да притежават достатъчно енергия, за да обезпечат достатъчна сила на удара, така че да протече реакция между тях. Друго условие е те да са подходящо (благоприятно) ориентирани при удара. Това ще рече, че не всички удари са благоприятни, а само част от тях. Скоростната константа зависи от броя на ударите с достатъчна енергия и благоприятна ориентация:

$$k = Z.P.E ,$$

където **Z** е общият брой на ударите, **P** е вероятностен фактор, определящ честотата на удари с благоприятна ориентация от общия брой удари (има стойност от 0,1 до 1), **E** е енергетичен фактор, определящ частта от молекулите с достатъчна енергия, за да реагират. Ако **P** и **E** са равни на единица, всички удари **Z** водят до реакция. При стайна температура той е равен на 10^{11} сек^{-1} (удари в секунда). Случай **P** = 1 представлява реакцията:

$\text{H}\cdot + \text{H}\cdot = \text{H}:\text{H}$ – всички удари са благоприятни.

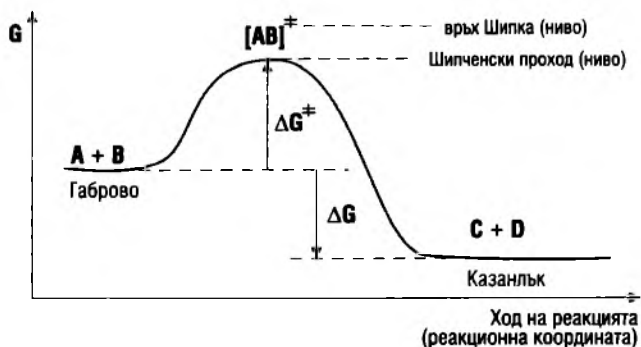
Физичният смисъл на фактора **E** е следният: в една газообразна система свободно движещите се частици са с различна енергия, която те разменят помежду си при удар. Статистически най-голям е броят на частиците с някаква средна енергия. Малка част са с по-ниска, а друга – с по-висока енергия от средната. В реакцията участват частици (молекули) с по-висока енергия от средната – достатъчна, за да обезпечи необходимата сила на удара. Колкото броят на тези молекули е по-голям, толкова повече от тях участват в реакцията и тя протича по-бързо. Енергията, която тези молекули притежават над средната, се нарича активизираща енергия ($E_{\text{акт.}}$). Тя може да се изрази като **Гибсова свободна енергия на активация**. Бележи се с $\Delta G^\ddagger$. Има положителна стойност, защото това е допълнителна енергия над средната, която реактантите трябва да добият, за да могат да преодолеят бариера (да реагират). Ако се внесе енергия отвън, напр. чрез нагряване, ще се увеличи броят на енергетично богатите молекули на реактантите. Съществува емпирично (опитно изведено) правило, според което при повишение на температурата с 10°C скоростта на реакцията нараства два пъти.

Теория на преходното състояние

Когато две молекули на реактантите с недостатъчна енергия и неблагоприятна ориентация се срещнат, ударът е неефективен и те не реагират помежду си. Образуваният временен комплекс се разпада обратно на изходните молекули. Ако обаче те имат достатъчно енергия и подходяща ориентация, образуват комплекс, наречен **активен комплекс**. Той също може да се разпадне обратно, но може вътре в комплекса да стане прегрупиране на електроните и атомите, което да доведе до образуване на продукти. Това ниво на свободната енергия **G**, което отговаря на изисквания минимум, за да протече реакцията, се нарича преходно състояние и се бележи

със знака $\ddagger$, а активният комплекс между **A** и **B** – с изражението $[\text{AB}]^\ddagger$. Казваме минимална изискуема енергия, защото могат да се образуват комплекси с по-висока енергия, които **също се превръщат в продукти**, но тази енергия е в повече, отколкото трябва. Преходното състояние може да се илюстрира със следния пример. За да се пресече Стара планина от Габрово за Казанлък, не е необходимо да се мине през връх Шипка, а през най-високата част на прохода (Шипченския). Така че минималното изискване е да се изкачим до Шипченския проход. Той се явява т. нар. преходно състояние (фиг. 2).

Ако проследим реакцията между **A** и **B** по отношение изменението на енергията с нейното напредване, може да се построи енергетична диаграма, която има вида:



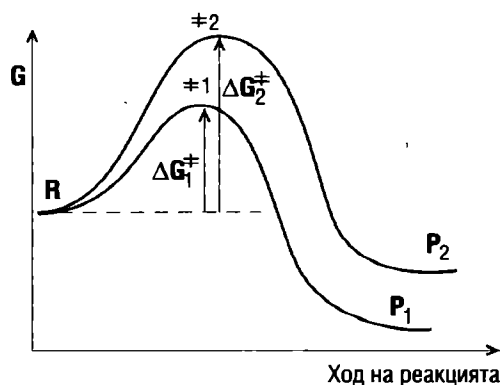
Фиг. 2. Илюстрация на преминаване през проход (Шипченски) като аналогия с преходно състояние

На тази диаграма „Габрово“ е нивото на енергията на изходната система – реактантите, $\Delta G^\ddagger$ е Гибсовата свободна енергия на активация, а „Казанлък“ е нивото на енергията на крайното състояние. Свободната енергия (Гибсова) на реакцията е ΔG , която е с отрицателен знак, защото при реакцията Гибсовата свободна енергия намалява. За нея е без значение какво става по пътя на реакцията, т. е. какво е нивото на енергията в преходното състояние и изобщо дали има или няма $\ddagger$. (Познати са реакции, при които $\Delta G^\ddagger \rightarrow 0$, например радикалови реакции като $\text{H}\cdot + \text{H}\cdot \rightarrow \text{H}_2$). Бариерът на реакцията е покачването на енергията от $\text{A} + \text{B}$ до $[\text{AB}]^\ddagger$. След това енергията спонтанно намалява. Обратният път е превръщането на продуктите $\text{C} + \text{D}$ в реактантите $\text{A} + \text{B}$. От графиката се вижда, че обратният скат на кривата е по-голям, затова реакцията протича отляво надясно. Колкото този наклон е по-голям, а това значи колкото ΔG е по-голяма, толкова в по-голяма степен реактантите A и B се превръщат в продукти. Ако двата склона на кривата са еднакви или близки, реакцията тече в двете посоки (надясно и наляво) с почти еднаква скорост. Такива реакции са **обратими**. Съотношението реактанти:продукти вече не се определя от скоростта на реакцията в двете посоки, а от съотношението на стабилността (Гибсовата свободна енергия) на реактанти и продукти, т. е. от положението на равновесието. Това съотношение (равновесие) се установява бързо, ако бариерата (преходното състояние) е нисък и близък в двете посоки.

Познати са реакции, при които от едни и същи реактанти се образуват два и повече различни продукта с различна скорост. Наричат се **паралелни реакции** (фиг. 3).

Фиг. 3. Енергетична диаграма на паралелни реакции

R – реактанти, общи за двете направления
 P_1 – продукт в направление 1
 P_2 – продукт в направление 2



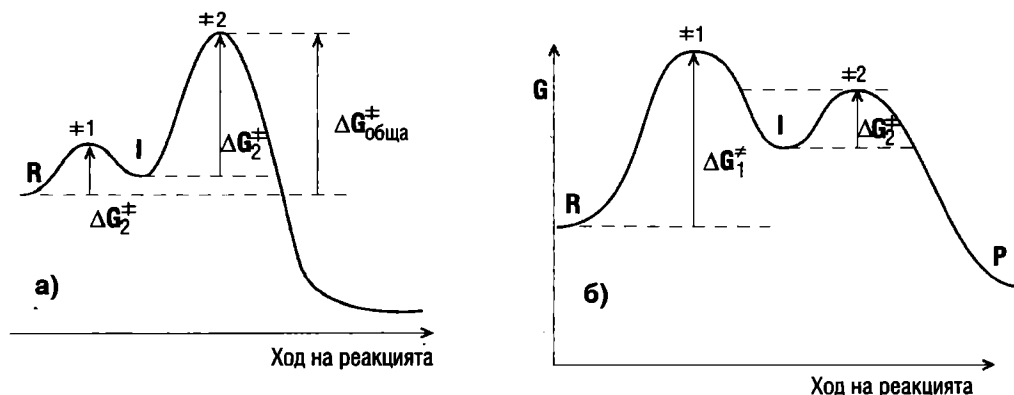
Пример за такива паралелни реакции е електрофилното заместване в бензеното ядро при производните на бензена, където едновременно се образуват *o*-, *m*- и *p*-изомери, но в различно съотношение (с различна скорост) в зависимост от вида на заместителя в изходното производно на бензена. По-подробно тази реакция ще бъде разгледана по-нататък при ароматните въглеводороди.

Дотук бяха разгледани енергетичните промени в хода на реакции, протичащи в един стадий (минаващи през едно преходно състояние). Много по-чести са органичните реакции, протичащи в два и повече стадия. Ще разгледаме само два случая на реакции, протичащи в два стадия, представени чрез енергетични диаграми на фиг. 4 а) и б).

От диаграмите ясно се вижда, че в първия случай а) енергетичното ниво на преходното състояние на втория стадий $\ddagger_2$ е по-високо от това на първия стадий $\ddagger_1$. Това означава, че превръщането на интермедиата I в продукта P е по-бавно, откол-

кото неговото образуване от **R**. Този бавен стадий $I \rightarrow P$ определя общата скорост на реакцията (общата свободна енергия на активация $\Delta G_{\text{обща}}^{\ddagger} =$ разликата в енергиите на $\ddagger_2$ и **R**). Нарича се **скоростопределящ стадий**.

Във втория случай **б**) първият стадий е с най-висока бариера, той е най-бавен и определя общата скорост на реакцията (**скоростопределящ стадий**). Вторият стадий е с ниска бариера и не оказва влияние върху общата скорост на реакцията. Интермедиатът бързо се превръща в продукта **P**, той „не бави реакцията“, бави се неговото образуване и с това се бави и общата реакция.



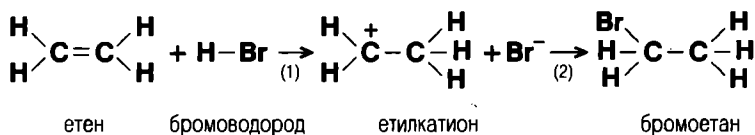
Фиг. 4. Енергетични диаграми на двустадийни реакции: **а)** с най-бавен втори стадий; **б)** с най-бавен първи стадий

Химични интермеуати

На енергетичните диаграми за двата вида двустадийни реакции (фиг. 4) е показано, че при реакцията се образува **междинен продукт** – **интермедиат**, означен със символа **I**. Той се намира на по-ниско енергетично ниво от съседните преходни състояния $\ddagger_1$ и $\ddagger_2$ и е относително по-стабилен от тях. Но в сравнение с нивата както на реактантите **R**, така и на продуктите **P**, той е с по-висока енергия и е по-нестабилен от тях. В много случаи той се оказва с достатъчна енергия, за да преодолее единия (или и двата) съседна бариера и се разпада обратно до изходните реактанти **R** (през $\ddagger_1$), а малка част – до продукти **P** (през $\ddagger_2$), но отново се образува и т. н. (фиг. 4 а). Частта, превърната в продукти, не се възстановява обратно (висок скат). Това се повтаря и продължава, докато реактантите се превърнат в продукти през бавно разпадащия се до тези продукти интермедиат. Във втория случай (фиг. 4 б) интермедиатът, веднъж образуван се, лесно преодолява ниската бариера $\ddagger_2$ и се превръща в продукти. Така че и в двата случая интермедиатът има кратък живот.

Какво представляват интермедиатите?

От диаграмата на фиг. 3 се вижда, че интермедиатът се намира в един относителен енергетичен минимум в сравнение със съседните преходни състояния $\ddagger_1$ и $\ddagger_2$. Казва се още, че той се намира в енергетична „ямичка“, или по-образно казано, в плитка долчинка между два съседни ниски хълма. Затова интермедиатите са относително неустойчиви частици – неутрални молекули или най-често неустойчиви йони или свободни радикали. Така например, при присъединяване на бромоводород към етен междинно се образува етилкатион (в състава на сол с противойон **Br⁻**):



Вторият стадий (2) е йонен процес, има нисък бариер $\pm_2$ и протича много бързо, като се получава траен (ковалентен) продукт бромоетан. По аналогичен начин се отнасят и интермедиатите свободни радикали – те също са неустойчиви, но много активни и имат много кратък живот. Интермедиатите неутрални молекули, обикновено са по-трайни частици (намират се в по-дълбока енергетична „ямичка“), което позволява те да бъдат изолирани и идентифицирани. Това е всъщност най-старият метод за изследване механизма на органичните реакции – изолиране и доказване на междинни продукти. След това, в условията на реакцията, се провежда отделно вторият стадий за довършване на реакцията до крайните продукти, с което се доказва, че изолираните междинни продукти са действително интермедиати на реакцията. В някои случаи изолираните интермедиати могат да бъдат йони (под формата на соли), докато в случая, когато те са свободни радикали, не могат да бъдат изолирани, но могат да се „регистрират“ с помощта на бързи физични методи.

Преходните състояния, поради това, че се намират на енергетичен максимум, въобще не могат да бъдат изолирани, но могат да бъдат предсказани чрез квантовохимични методи.

НАКРАТКО

Органична реакция е процес, при който една система с даден веществен състав се превръща в друга система с друг веществен състав. Основните органични реакции са четири типа: **присъединяване**, когато два реактанта се присъединяват и дават един-единствен продукт; **елиминирание**, когато един реактант се разцепва и дава два продукта; **заместителни реакции**, когато два реактанта си разменят части и дават два нови продукта; **прегрупировка**, когато един реактант търпи разместване на връзки и атоми и дава изомерен на изходния реактант продукт.

Пълното описание на пътя, по който протича реакцията (стадий по стадий), се нарича **механизъм на реакцията**. Той се състои в установяване какви връзки в реактантите се късат и по какъв начин (**хомогенен**, **хетерогенен**) и какви връзки и как се създават в новите продукти. В съответствие с това има два основни механизма на протичане на реакциите – **радикалов** и **полярен**. Най-често реакциите протичат по полярен механизъм, при който става привличане между електронно бедни молекули – **електрофили**, и електронно богати молекули – **нуклеофили**. Нуклеофилите отдават електронна двойка на електрофилите, като по такъв начин те се явяват акцептори на електронна двойка. При радикаловите реакции всеки участник предоставя по един електрон при образуване на новата връзка.

Енергетичните промени, които настъпват в хода на реакцията, могат да се опишат чрез разглеждане скоростта на реакцията, с която те протичат, и чрез определяне положението на равновесието (равновесната константа), т. е. в каква степен те протичат, съгласно уравнението: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, където ΔG е свободната енергия на Гибс, ΔH – енталпията, представляваща разликата между сумата от енергиите на връзките, които се късат при реакцията, и сумата от енергиите на новообразуваните връзки. Реакциите, протичащи с освобождаване на енергия (ΔG – отрицателна), се наричат **екзергонни**, тези с поглъщане на енергия (ΔG – положителна) – **ендергонни** (при тях $K_{\text{равн.}}$ има стойност < 1).

Реакциите се описват нагледно чрез енергетични реакционни диаграми, включващи реактанти (изходни вещества), преходно състояние с най-висока енергия по време на реакцията и реакционни продукти. Разликата между енергията на преходното състояние и енергията на изходните реактанти се нарича *свободна енергия на активация на Гибс*, $\Delta G^\ddagger$, и има положителна стойност (ендергонен стадий). Едностадийните реакции имат само едно преходно състояние. Двустадийните реакции минават през интермедиат, нестабилен междинен продукт, обикновено кратко живущ.

КЛЮЧОВИ ДУМИ

видове реакции, механизъм (реакционен), полярни реагенти, полярни реакции, радикалови реагенти, радикалови реакции, нуклеофили, електрофили, свободни радикали, свободна енергия на активация, екзергонни и ендергонни реакции, енталпия, ентропия, екзотермични и ендотермични реакции, последователни и паралелни реакции

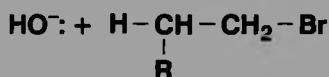
ДОПЪЛНИТЕЛНИ ЗАДАЧИ

1. Дайте примери за: нуклеофил, електрофил, полярна реакция, заместителна реакция, елиминиране, присъединяване, хетеролитично разкъсване на връзка, хомолитично разкъсване на връзка, нуклеофилно заместване.

2. Посочете разликата между преходно състояние (активен комплекс) и интермедиат.

3. Начертайте схематично енергетична диаграма на двустадийна екзергонна реакция, чийто втори стадий е по-бърз от първия стадий.

4. Посочете с извити стрелки придвижването на електроните в следната реакция:



Продължете уравнението на реакцията и поставете извити стрелки и в продължението.

ПОГЛЕД НАПРЕД

В по-ново време, освен изолирането на междинни продукти, за изследване механизма на органичните реакции, благодарение развитието на теорията и експерименталната техника, са създадени нови модерни методи. На първо място, това е изследване кинетиката на реакцията, като понякога то се оказва достатъчно за установяване на нейния механизъм. От по-новите методи са: изследване стереохимията на реакцията, използване на изотопи като белязани атоми в началото и в края на реакцията, изотопни ефекти (кинетични) и други, които са обект на по-детайлни изследвания върху реакционния механизъм.

Механизмът на една реакция първоначално е една хипотеза, която се потвърждава от всички установени експериментални данни. Той е валиден дотогава, докато не се намерят нови данни, които му противоречат. Тогава следва да се откажем от този механизъм и да предложим друг, който да е в съгласие със старите и с новите данни. Тогава той се превръща в теория като част от теорията в органичната химия.

Присъединяването на бромоводород към пропен, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$, протича в две паралелни направления. Напишете уравненията в двете направления. Начертайте схематично енергетичните диаграми в двете направления на реакцията, като имате предвид че:

- междинно се образува интермедиат – карбокатион;
- по-стабилен е карбокатионът, който има повече метилови групи – заместителя при положително заредения въглероден атом на карбокатиона.

Прогнозирайте в кое направление реакцията ще протече по-лесно (по-бързо) и кой е главният продукт на реакцията.

6.

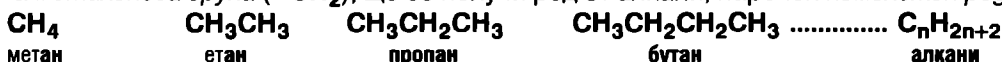
Алкани – наситени въглеводороди

Алканите са въглеводороди, чиито молекули са с ациклични (отворени) вериги. Въглеродните атоми са свързани с прости връзки както помежду си, така и с водородните атоми.

Алканите се наричат още **наситени въглеводороди**, тъй като не могат да свързват повече водородни атоми в молекулите си.

Видове и наименования

Молекулата на най-простия алкан има един въглероден атом и четири водородни атома – CH_4 . Ако се увеличава последователно съставът на тази молекула с по една *метиленова група* ($>\text{CH}_2$), ще се получи ред от алкани, наречен *хомоложен ред*:

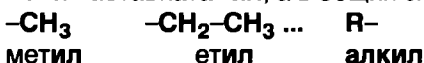


Отделните членове на реда се наричат **хомолози**, а явлението **хомология**. Свойствата на хомолозите алкани с **права** верига са сходни и се променят плавно с нарастване броя на въглеродните атоми. Много по-голяма е втората група алкани – тези с разклонена верига, **разклонени алкани**.

Според систематичната номенклатура на IUPAC първите четири члена от хомоложния ред на алканите имат случайни (тривиални) наименования: метан, етан, пропан и бутан. Имената на следващите хомолози се образуват от корените на гръцките или латинските числителни имена, показващи броя на въглеродните атоми в молекулите им, като се прибави наставката **-ан**. Например наименованията на следващите членове на хомоложния ред на алканите (с права верига) са:



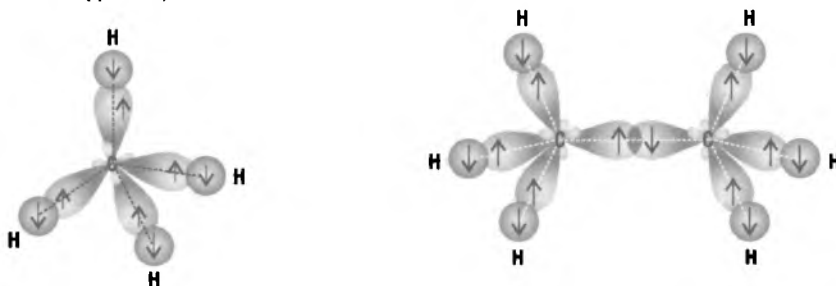
Наименованията на едновалентните групи след отнемане на един водороден атом от алканите се образуват от техните наименования, като вместо наставката **-ан** се постави наставката **-ил**, а в общия случай наименованието е **алкил** и се бележи с **R**.



Структура и изомерия

Въглеродните атоми в молекулата на алканите са в sp^3 -хибридно състояние. Например в молекулата на най-простия им представител – метана, връзките между въглеродния и четирите водородни атома се осъществяват чрез припокриване на sp^3 -хибридните орбитали на въглерода с $1s$ -АО на водородните атоми. Това са *здравни, ковалентни σ -връзки* и валентните ъгли между тях са $109^\circ 28'$. В алканите с по-голям брой въглеродни атоми връзките и между въглеродните атоми се осъществяват чрез припокриване на sp^3 -хибридните им орбитали. И в тези случаи се образуват здрави ковалентни σ -връзки $C-C$.

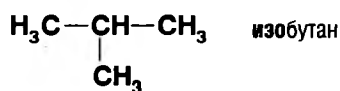
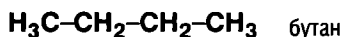
Ето как става образуването на химичните връзки при метана и етана – първите два члена на алканите, като са използвани представите за атомни орбитали и хибридация (фиг. 1).



Фиг. 1. Модели на молекулите на метан и етан, представени чрез припокриване на sp^3 -хибридните орбитали на въглерода и $1s$ -атомните орбитали на водорода.

Електроотрицателността на въглерода в sp^3 -хибридно състояние е малко по-голяма от електроотрицателността на водорода, което определя много слабата полярност на въглерод-водородните ($C-H$) връзки в молекулите на алканите.

За алканите е характерна конституционна (верижна) изомерия. Тя се появява при алкани, съдържащи повече от три въглеродни атома в молекулата си. Например известни са два изомера с молекулна формула C_4H_{10} :

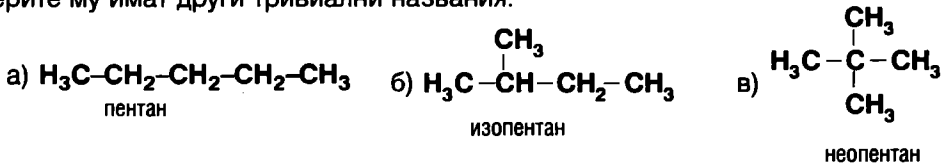


Като нормални (*n*-) се означават въглеводороди с права верига, а като *изо*- – тези въглеводороди, които имат в началото групата $H_3C-\underset{\substack{| \\ CH_3}}{CH}-$, свързана с права верига.

Тъй като тази изомерия се дължи на различия в структурата (конституцията) на съединенията, тя се нарича *структурна (конституционна) изомерия*. Структурната изомерия при алканите се дължи на различия в строежа на въглеродните вериги. Затова такава структурна изомерия се нарича *верижна изомерия*.

По-висшите алкани имат повече изомери: при състав C_5H_{12} те са 3, при C_6H_{14} – 5, а при $C_{10}H_{22}$ – 75. По един от изомерите на тези алкани е винаги нормален (с нормална, права въглеродна верига), а останалите са с разклонени въглеродни вериги. С буквата *n*- се означават алкани с права верига, наречени нормални алкани. Тази

буква не е включена в системата на IUPAC. Затова **п**-хексан е просто **хексан**. Изомерите му имат други тривиални названия.



Наименованията на алканите с разклонена въглеродна верига се образуват по следните правила:

1. Определя се най-дългата въглеродна верига (главната верига) в молекулата и наименованието ѝ.

2. Главната верига се номерира с числа от този край, най-близо до който има разклонение – алкилова група, свързана с главната верига.

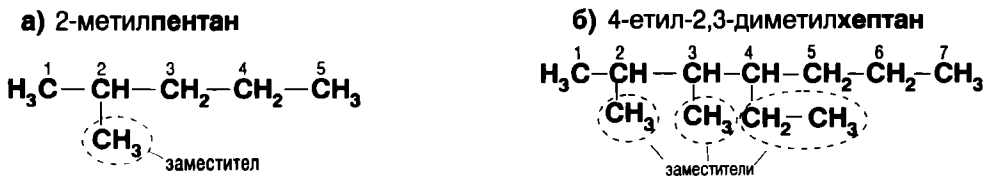
3. Определя се цифровото местоположение (локантите) на заместителите в номерираната верига и наименованието им.

4. Заместителите се подреждат по азбучен ред, предхождани от цифрите локанти и се добавя наименованието на въглеродорода, съответстващ на главната верига.

5. Цифрите и наименованията на заместителите се разделят с малки тирета.

6. Ако към главната верига на алкана са свързани две и повече еднакви алкилови групи, техните наименования се обединяват с представките **ди-** (ако са два), **три-** (ако са три) и т. н.

Следните примери илюстрират приложението на тези правила.



Първото съединение (а) е изомер на хексана, тъй като съдържа шест въглеродни атома. Главната верига обаче съдържа пет атома и има един заместител. Затова названието на главната верига е пентан. Номерирането на главната верига започва от края, най-близко до който е разположен заместителят. Наименованието на този изомер на хексана е 3-метилпентан.

Второто съединение (6) е изомер на ундекана (C_{11}). Главната верига обаче съдържа седем въглеродни атома. Номерират се отляво надясно, тъй като по този начин единият заместител ($-CH_3$) е по-близо до края на веригата. Съединението съдържа два еднакви (CH_3) заместителя и затова според правилата наименование-то му е 4-етил 2,3-диметилхептан.

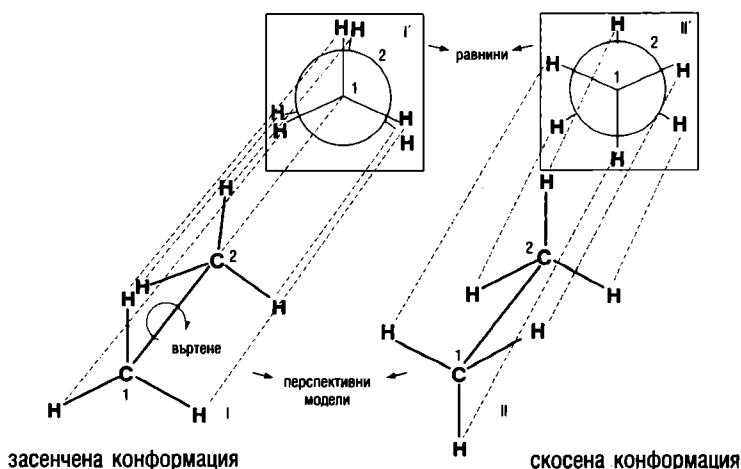
Конформация на етан и бутан

При алканите е възможна и **пространствена изомерия**, наречена **конформационна изомерия**. Тя е вид *пространствена изомерия*, при *въртене* на съседни атомни групи по **C-C (σ)** връзки в молекулите се стига до различни пространствени ориентации, наречени **конформации**. Те са безброй много, но съществено значение имат онези от тях, които възникват при въртене на определени (крайни) стойности на ъгъла на въртене, напр. през 60° . Това са специални конформации, наречени **конформери**. Те са временни и бързо преминават едни в други.

Такава изомерия е възможна при алкани. Конфигурационните изменения в техните молекули се осъществяват чрез въртене по **C–C**-връзки.

Конформации на етана

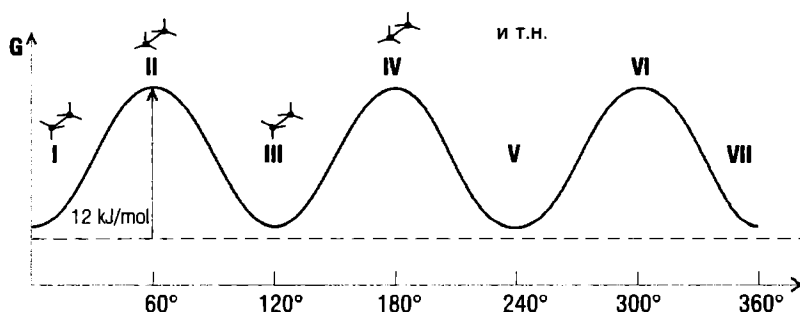
Две са специфичните конформации (конформери) при етана (фиг. 2).



Фиг. 2. Перспективни модели на конформационни изомери и Нюенови проекционни формули на етана

Един от моделите (I) на неговата молекула може да бъде такъв, че наблюдавайки го от единия край по оста на C^1-C^2 -връзката, атомите от едната H_3C^1 -група да се окажат точно пред съответните атоми от другата H_3C^2 -група. Ако проектираме всички атоми на този модел върху равнина, разположена перпендикулярно на C^1-C^2 -връзката, ще получим *проекционната формула* на модела – в нея съответните атоми се оказват в *засенчено положение* (I').

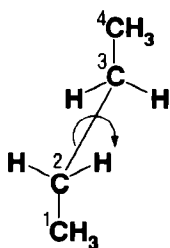
Ако в този модел (I) завъртим цялата по-близка до нас H_3C^1 -група по оста на C^1-C^2 -връзката на 60° (по-далечната H_3C^2 -група остава неподвижна), ще се получи друга конформация (пространствена ориентация) на молекулата – модел II. Ако проектираме в равнината по аналогичен начин този модел, в проекционната му формула (II') водородните атоми от двете H_3C -групи се оказват в *скосено положение* (виж горната схема). Молекулните модели I и II са конформационни изомери (конформери), а I' и II' – техни Нюенови проекционни формули. При пълно завъртане на 360° те се повтарят през една. Енергетичният бариер при пълно завъртане (360°) по оста $C-C$ на етана е 12 kJ/mol (фиг. 3).



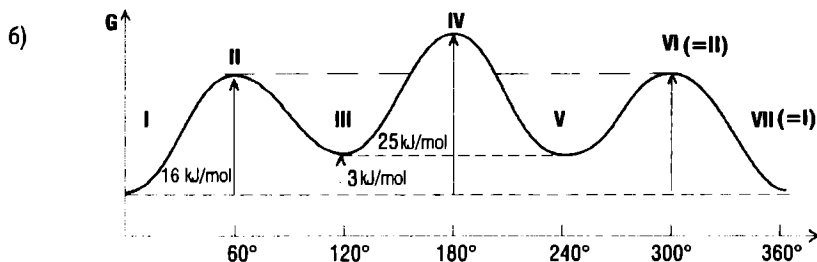
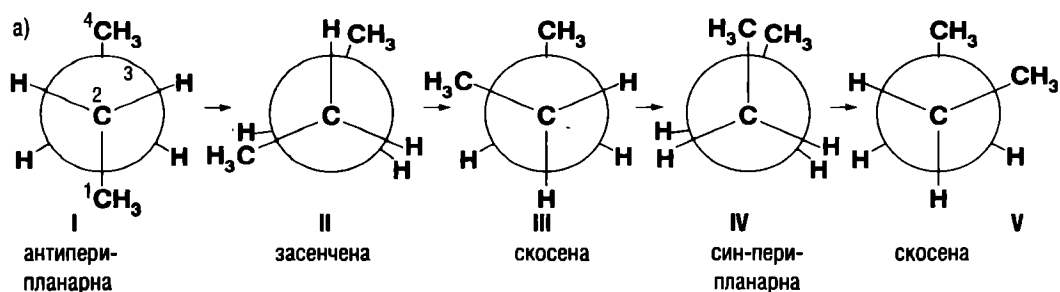
Фиг. 3. Енергетична диаграма на конформациите на етана

При етана има и безброй други конформации. Те се различават от I и II по това, че се образуват при други ъгли на въртене по $C-C$ -връзката, но те не представляват интерес при конформационния анализ на етана. Конформерите лесно преминават един в друг и не могат да се изолират.

При нормалния бутан също са възможни конформационни изомери, получаващи се например чрез въртене по σ -връзката между средните атоми C^2-C^3 .



Ако в този конформер I започнем да извършваме последователни завъртания на групировката на C^2 -атома по връзката C^2-C^3 , ще се получат редица конформационни изомери. Проекционните формули на някои от тях са представени на фиг. 4.



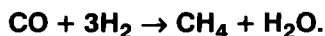
Фиг. 4. Проекционни формули на конформационни изомери при бутана (а) и енергетична диаграма на преходите между конформационните изомери (б)

Най-стабилна е конформация I, тъй като CH_3 -групите са най-отдалечени. Най-нестабилна е син-перипланарната конформация IV, тъй като двете CH_3 -групи са в засенчено положение и вандерваалсовото отблъскване между тях е най-голямо. Максималната енергетична бариера при пълно завъртане на 360° е 25 kJ/mol (фиг. 4).

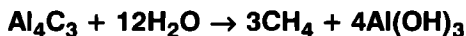
Природни източници и получаване

Най-големи природни източници на алкани са природният газ и нефта.

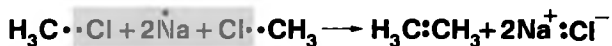
Промислено метанът може да се получи от въглероден оксид и водород (воден газ). Процесът протича при температура $200-300^\circ\text{C}$ и катализатор фино раздробен никел Ni:



Лабораторно метан се получава от **алуминиев карбид и вода** при нагряване:



Най-известният лабораторен метод за получаване на алкани с по-голям брой въглеродни атоми е **синтезата на Вюрц** – взаимодействие на **алкилхалогениди с метален натрий**.



Когато в изходната смес се съдържа смес от алкилхалогениди, получава се смес от по-висши въглеводороди. Например, ако в изходната смес се съдържат CH_3Cl и ClC_2H_5 , ще се получи смес от C_3H_8 , C_2H_6 и C_4H_{10} .

Задача. Напишете уравненията на образуване на сместа.

Физични свойства

Низшите алкани (до C_4) са газообразни, средните (C_5 – C_{16}) – течни, а най-висшите – твърди вещества. Газообразните и твърдите алкани нямат миризма, а течните са със специфична бензинова миризма. Всички алкани са безцветни вещества. Метанът се съдържа в блатния, в земния газ и в газа, който се отделя в каменновъглените мини. Течните алкани са основна съставна част на земното масло (нефта), а твърдите алкани – на парафина. Температурата на топене и на кипене, както и плътността на алканите с права верига се изменят плавно с нарастване на молекулната им маса. Алканите са неразтворими във вода, но са разтворими помежду си. Известно е емпиричното правило, че „подобни се разтварят в подобни“, което често се използва за предсказване кога едно вещество ще се разтвори в друго. Това правило може да се приложи и за разтворимостта на алканите.

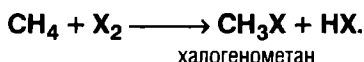
Реакции на алкани

Алканите са едни от **най-слабо активните органични вещества спрямо полярни реагенти**. Наричат се още *парафини* (от лат. parum affinis – бедни на афинитет, сродство). Затова алканите могат да участват в химични реакции само при подходящи условия (температура, налягане и катализатори). Спрямо радикалови реагенти обаче, те са значително реакционноспособни.

Най-типични за алканите са **заместителните реакции**. Те се изразяват в заместване на водородни атоми с атоми на други елементи или функционални групи.

Халогениране

Най-типични са реакциите между алкани и халогени X-X (Cl-Cl , Br-Br). **Халогенирането** на най-низшия алкан – метана, протича по следната схема:

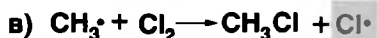


Нека припомним механизма на реакцията на метан с хлор, която протича само при нагряване или под действие на разсеяна слънчева светлина. Доказано е, че:

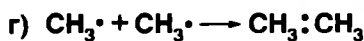
– Хлорната молекула се активира от погълната светлинна енергия, при което σ -връзката се разкъсва – получават се активни хлорни атоми с висока енергия – $\text{Cl}\cdot$ (стадий **a**):



– По-нататък протичат следните повтарящи се стадии б) и в) и отново б) и в) (развитие на веригата):



– Накрая става прекъсване на веригата:

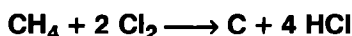


Халогенирането на метана и всички други алкани е заместителна реакция, която протича по *верижно-радикалов* механизъм, свързан с непрекъснатото образуване на активни частици – радикали ($\cdot\text{CH}_3$) или активни атоми ($\text{Cl}\cdot$) на етапите б) и в).

По същия механизъм могат да се заместят и останалите три водородни атома в халогенометана. С хлор, например, последователно се получават продуктите H_2CCl_2 (дихлорометан), HCCl_3 (трихлорометан) и CCl_4 (тетрахлорометан).

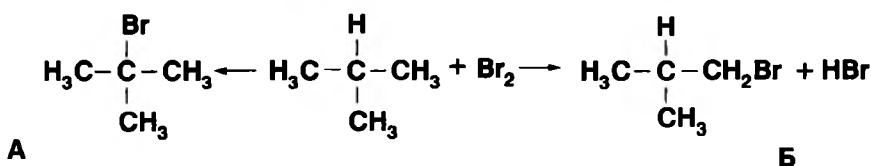
Задача. Напишете уравненията на образуване на ди-, три- и тетрахлорометан.

При облъчване на смес от метан и хлор с пряка слънчева светлина реакцията протича толкова бързо, че сместа експлодира – получава се хлороводород и сажди:



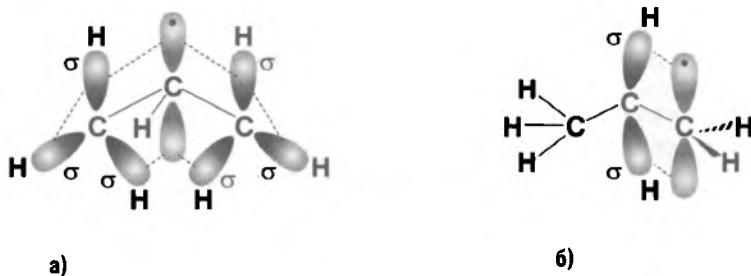
По същия начин протича реакцията с флуор. Бромирането протича бавно, а с йод видима реакция не протича.

При алкани с по-голям брой въглеродни атоми и разклонени вериги също протичат заместителни реакции. Опитът показва, че най-лесно се замества водороден атом при третичен въглероден атом, по-трудно – при вторичен, и най-трудно – при първичен въглероден атом. Например бромирането на 2-метилпропан дава два продукта: 2-бromo-2-метилпропан (**А**) и 1-бromo-2-метилпропан (**Б**). В по-голямо количество се получава продукт (**А**):



Причината за това е различната стабилност на междинно образуващите се С-радикали: първичен < вторичен < третичен.

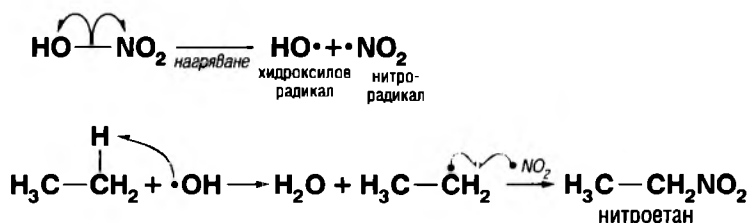
Стабилността на алкиловите радикали се обяснява с *частичното припокриване* на *p-орбиталата* на единичния електрон с *орбиталите* на съседни С–Н-връзки. Ефектът се нарича *p,σ-делокализация* (свърхспрежение). Колкото повече съседни С–Н-връзки има в близост до С-атома с единичния електрон, толкова *p*-орбиталата му се стабилизира по-добре чрез припокриването с орбиталите на тези връзки (фиг. 5).



Фиг. 5. Пропилови радикали: а) вторичен (по-стабилен) б) първичен (по-нестабилен)

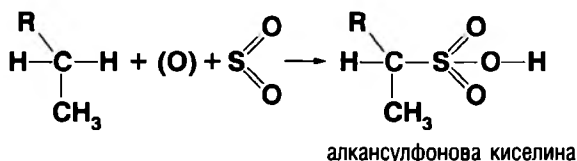
Нитриране и сулфониране

По аналогичен верижно-радикалов механизъм става заместването на **H**-атоми в алкани и с други радикали. Така протича **нитрирането** и **сулфонирането** на алкани в газова фаза при висока температура. Нитрирането на етан в течна фаза се извършва с разредена азотна киселина по схемата:



В газова фаза нитрирането се извършва с газообразен NO_2 .

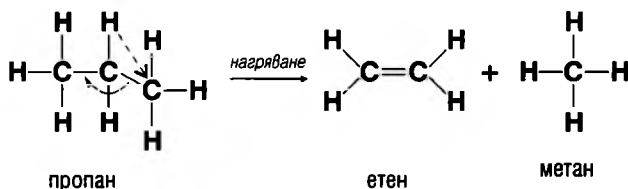
Под действие на серен диоксид и кислород (при облъчване с ултравиолетова светлина и инициатори) или с димяща сярна киселина в алкани се замества H-атом със сулфонова ($-\text{SO}_3\text{H}$) група:



Натриевите соли на алкансулфоновите киселини са миешки средства.

Реакции с разкъсване на C-C-връзки в алкани се извършват под действието на съответни реагенти и с участието на катализатори при висока температура.

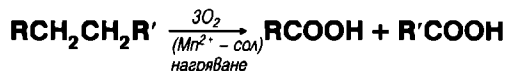
Например реакцията **крекиране** (счупване) – разкъсване на **C-C** и **C-H** връзки в алкани се извършва при висока температура (*термично крекиране*) или с участието на катализатори (*каталитично крекиране*) и образуване на по-нискомолекулни въглеводороди.



Крекирането има важно практическо значение – по такъв начин от висши алкани на нефта се получават по-нискомолекулни алкани (до C_{10}), които са основната част на бензините.

Алканите се **окисляват**. Окислението на алканите протича по различни начини в зависимост от условията.

При температура около $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ и в присъствие на катализатор манганови соли алканите взаимодействат с *кислород*, като се получава смес от *алканови киселини*.



Алканите **горят**. В кислородна или въздушна среда, при достигане на пламната температура (температурата, при която се запалват), алканите изгарят, при което се получава CO_2 и H_2O и се отделя голямо количество топлина:



Изгарянето до въглероден диоксид и вода е пълно горене на метана. При **недостиг** на кислород е възможно горенето да протича до получаване на въглероден оксид:



Това непълно горене не трябва да се допуска, тъй като, от една страна, отделената топлина е по-малко, а от друга, въглеродният оксид е силна отрова.

Отделянето на топлина при горенето на алканите е причина те да се използват като един от основните топлинни (енергийни) източници.

Разпространение и приложение

Алканите се съдържат в най-често използваните *горива*. Затова е организирано голямо по обем промишлено производство. Основни източници на алкани са *природният газ* и *нефтьта*. Земният газ съдържа главно метан (до 97 %), а също етан, пропан, бутан и малки количества N_2 , CO_2 , H_2 и др. Метанът е основната съставна част и на отделящия се в каменовъглените мини рудничен газ, който образува с въздуха гърмяща газов смес, известна под името *гризу*. Сместа се възпламенява много лесно и най-често е причина за нещастия в мините.

Земното масло (нефтьта) е смес главно от течни и твърди въглеводороди – предимно алкани. За промишлени нужди маслото се подлага на *фракционна гестилация* (атмосферна), при която се получават различни фракции: петролев етер, бензини, керосин (петрол), газьол (нафта) и мазут.

Освен като ценни енергийни източници за индустрията и бита, някои нефтени фракции намират широко приложение в промишления органичен синтез, във фармацевтичната и други промишлености.

Метан се съдържа в атмосферата на големите планети Нептун, Сатурн. Там атмосферата е редукиционна. В атмосферата на Земята водородът като лек **елемент** отдавна е напуснал и атмосферата съдържа по-тежкия кислород – атмосферата е

окислителна. Все пак тя съдържа метан, който се образува при гниене на животински и растителни материали в присъствие на *Bacteria metanogenesis*.

Установено е, че някои животински видове използват по-висши алкани като средство за общуване помежду си, т. е. като **феромони** (от гр. *фереин* – пренасям, и *хормон* – възбуждам). Феромоните са вещества, които живите организми отделят и чрез тях предизвикват специфични реакции у възприемащи ги индивиди от същия вид. Например известни са феромони, които предизвикват тревога, за маркиране пътя на животни и др.

Използването на алканите е свързано с **екологични проблеми**. Основно това са:

1. Отделяне на огромни количества въглероден диоксид в атмосферата при изгаряне на горивата. Това, както знаете, е свързано с повишаване на температурата на Земята.

2. При изгаряне на тежките фракции от преработката на нефта, които съдържат и сяра, се отделят значителни количества серни оксиди. Както знаете, те са причина за киселинните дъждове и всички последствия от тях.

3. Тежки екологични проблеми възникват и при катастрофи на танкери, превозващи нефт. Тъй като количествата на нефта в тях са огромни (до 400 000 t), разливането води до замърсяване на големи водни пространства, а много често и на бреговете. Загиват както морски обитатели, така и сухоземни животни и растения.

4. Веществата и материалите, получени от преработката на нефта, също замърсяват околната среда. Най-често това са различни пластмаси, които не се разлагат в природата.

НАКРАТКО

Алканите са въглеводороди, които имат само прости (σ) връзки между въглеродните и водородните атоми. Въглеродните атоми са в sp^3 -хибридно състояние – имат по 4 хибридни (sp^3) орбитали, чрез които образуват σ -връзките. Най-простият алкан е метан CH_4 . По-висшите алкани – етан, пропан, бутан и т. н., образуват хомоложен ред с обща формула C_nH_{2n+2} .

За алканите е характерна конституционна (**верижна**) изомерия и **конформационна** изомерия. Първите четири члена от хомоложния ред са газове, следващите са течности, а най-висшите – твърди вещества. Алканите не се разтварят във вода.

Най-типични за алканите са заместителните реакции – заместването на **H**-атоми в молекулите от реагент радикал. Според вида на заместващия реагент протичат реакциите *халогениране* (заместване на водород с халоген: $-Cl$, $-Br$ и др.), *нитриране* (заместване на водород с нитрогрупа – NO_2), *сулфониране* (заместване на водород със сулфонова група $-SO_3H$).

При нагряване около $500^\circ C$ или с участието на катализатори в по-висшите алкани могат да се разкъсват **C–C**-връзки (реакция *крекиране*).

Алканите се *окисляват* (свързват **O**-атоми между **C–H**-връзки след разкъсването им) и *горят* при висока температура, при което се получават CO_2 и H_2O с отделяне на голямо количество топлина. Затова алканите са горива.

Метанът е основна съставна част на природния (земния) газ и на рудничния газ (гризу). Той може да се получи от воден газ ($CO + H_2$) при висока температура и катализатор (никел) или от алуминиев карбид (Al_4C_3) и вода. По-висши алкани се получават чрез синтезата на Вюрц – от алкилхалогениди и натрий.

Някои висши алкани са феромони – пренасят се от едни на други животни от даден вид като сигнали за определено поведение или предупреждение.

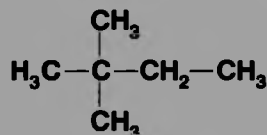
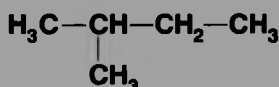
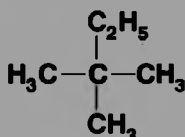
Алканите създават известни екологични проблеми при разливи на нефт в големи водоеми, замърсяване на околната среда директно или като се отделят големи количества CO_2 при използването им като горива.

КЛЮЧОВИ ДУМИ

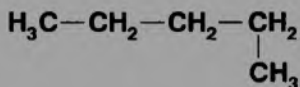
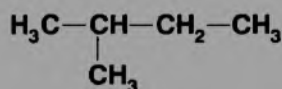
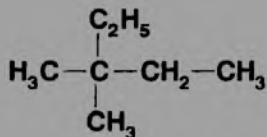
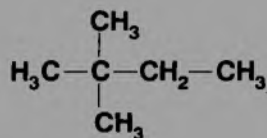
алкани, метиленова група, алкилова група, хомоложен ред, хомолози, номенклатура по IUPAC, метан, структурна (конституционна) изомерия, верижна изомерия, заместителни реакции, халогениране, нитриране, сулфониране, верижно-радикалов механизъм, радикали, синтеза на Вюрц, окисление, горене, природен газ, нефт, феромони

ДОПЪЛНИТЕЛНИ ЗАДАЧИ

1. Наименувайте следните алкани:



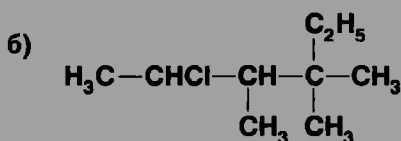
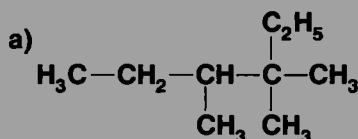
2. Кои от веществата са изомери и кои – хомолози?



3. Изразете кондензираните формули на нормалните алкани с пет, със седем и с девет въглеродни атома.

4. Напишете структурната формула на съединението 2-метилпентан. Напишете неговите верижни изомери. Наименувайте ги.

5. Какъв е основният продукт, който се получава при взаимодействието на хлор с:



Обяснете защо.

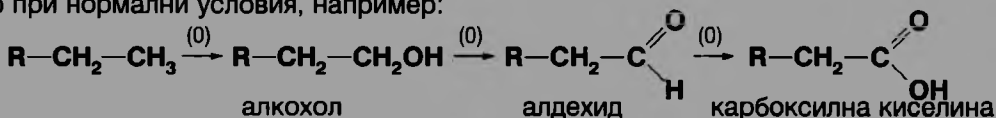
6. Колко грама кислород са необходими за изгаряне на 1 g метан?

7. Изразете с химични уравнения пълното изгаряне на пропана и на бутана.

8. Какви въглеводороди ще се получат при взаимодействието на CH_3Cl , $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ и $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$ с натрий?

ПОГЛЕД НАПРЕД

Замърсяването на природната среда (реки, езера, морета, земя) от алкани и други въглеводороди от нефт и негови продукти е сериозен проблем. Един перспективен подход за химическо обезвреждане на тези замърсители е окислителната трансформация на алкани от микроорганизми. Оказва се, че тя протича сравнително лесно при нормални условия, например:



Възможно е микробиологично окисление и чрез разкъсване на $\text{C}-\text{C}$ -връзки в алкани. Получените окислителни продукти могат да претърпят следваща трансформация под действие на съответни микроорганизми.

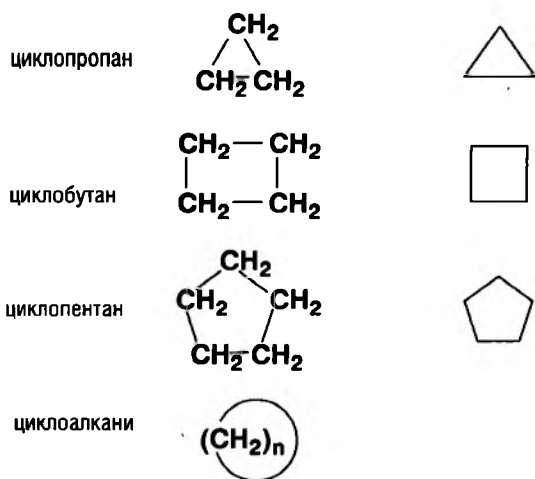
7

Циклоалкани – пръстенни наситени въглеводороди

Циклоалканите са въглеводороди, чиито молекули са изградени от въглеродни пръстенни (циклични) вериги. Въглеродните атоми са свързани с прости връзки помежду си и с водородните атоми.

Видове и наименования

За да се образува пръстен, са необходими поне три въглеродни атома. Ако увеличаваме с по един въглероден атом (CH_2 -група) този пръстен, образуват се пръстенни вериги на молекули, увеличава се размерът (броят на C-атоми). По състав те ще се различават с една метиленова (CH_2) група и следователно се формира хомоложен ред:



В зависимост от размера на пръстена циклоалканите биват четири вида:

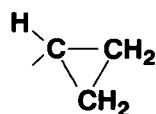
1. С малки пръстени $\text{C}_3\text{--C}_4$
2. С нормални пръстени $\text{C}_5\text{--C}_7$
3. Със средни пръстени $\text{C}_8\text{--C}_{12}$
4. С големи пръстени $> \text{C}_{12}$

Съществуват специфични разлики в структурата и свойствата на тези четири типа циклоалкани. Пръстените могат да бъдат свързани с една или повече алкилови групи, например  **CH₃** метилциклопентан.

Наименованията на циклоалканите се образуват, като пред наименованието на съответния алкан със същия брой въглеродни атоми се постави представката **цикло-**.

Поради образуването на пръстен, общата формула на циклоалканите **C_nH_{2n}** е с два водородни атома по-малко, отколкото при алканите **C_nH_{2n+2}**. Наименованията на едновалентните групи при циклоалканите се образуват от техните наименования, като вместо наставката **-ан** се постави наставката **-ил**.

Например:



циклопропил



циклохексил

Често се използват скелетни формули на циклоалканите (без изписване на **C-** и **H-** атомите). Например циклохексил (по-горе).

Структура и изомерия

В циклоалканите всички **C**-атоми са в **sp³**-хибридно състояние – при всеки от тях има по 4 **sp³**-хибридни орбитали, с които се образуват 4 прости (σ) връзки, съответно с два съседни **C**-атома от пръстена и с два **H**-атома. Това предполага валентен ъгъл 109,5° (тетраедричен) при всеки въглероден атом (**C–C–C** и **C–C–H**). В действителност обаче се наблюдава отклонение от идеалния тетраедричен валентен ъгъл, особено при малките пръстени.

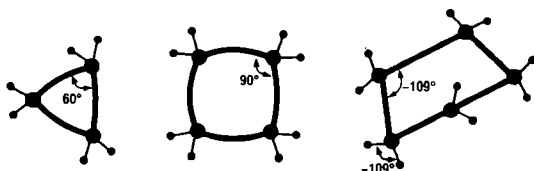
В *циклопропана* трите **C**-атома лежат в една равнина (три точки определят равнина) образуват правилен триъгълник, при тях междудрените оси **C–C–C** сключват ъгъл 60°. Тъй като всеки въглероден атом участва с две валенции (два съседни **C**-атома) в пръстена, на всяка валенция се пада отклонение. Това отклонение α от нормалния валентен ъгъл е:

$$\alpha = \frac{109,5^\circ - 60^\circ}{2} = 24^\circ 45'$$

Това отклонение е известно като Байерово „напрежение“ на валенциите.

При аналогични разсъждения за σ -връзките между **C**-атоми в *циклобутана* (ако тези атоми лежат в една равнина) следва валентните ъгли да се намалени с $\alpha = (109,5^\circ - 90^\circ)/2 = 9^\circ 45'$ и да има по-малко „напрежение“ на σ -връзките. А в *циклопентана*, дори при условие, че петте **C**-атома лежат в една равнина, такова „напрежение“ между

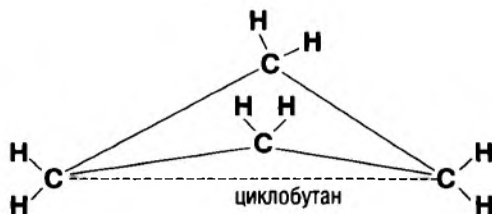
техните σ -връзки е много малко: $\alpha = \frac{109,5^\circ - 108^\circ}{2} = 0^\circ 45'$ (фиг. 1).



Фиг. 1. Образуване на σ -връзки в циклопропана, циклобутана и циклопентана

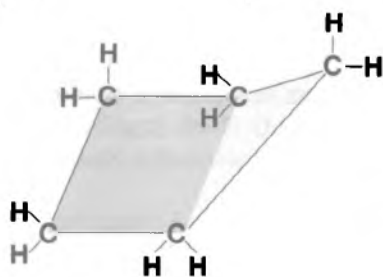
В действителност тези геометрични пресмятания за валентните ъгли между σ -връзките на **C**-атоми в разгледаните циклоалканови молекули, с изключение на циклопропана, не са коректни. Причината за това е, че в циклобутана и циклопентана не всички **C**-атоми лежат в една равнина. Следователно трябва да се обсъжда пространствената структура (конформацията) на циклоалкановите молекули. А това води до появата на пространствена конформационна изомерия при тях.

Циклобутанът има конформация, в която три от **C**-атомите лежат в една равнина, а четвъртият **C**-атом – извън тази равнина:

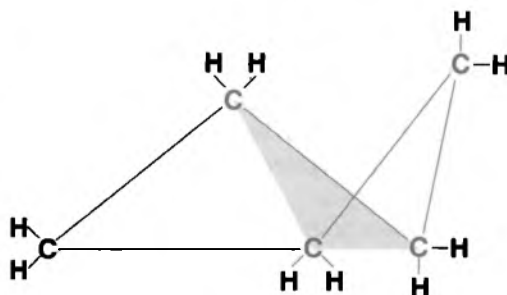


При това валентните ъгли между **C**-атоми се доближават до 100° .

Циклопентанът може да има конформационни изомера, наречени **плик** и **усукан**:

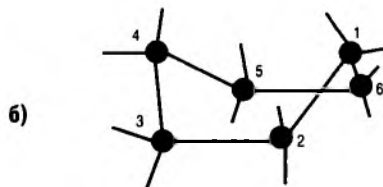
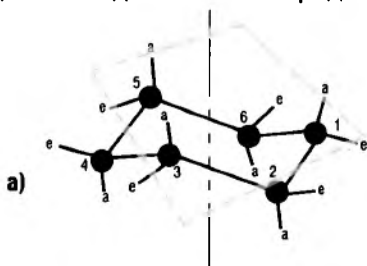


пликциклопентан



усукан циклопентан

В изомера „плик“ четири **C**-атома лежат в една равнина, а останалият **C**-атом е извън нея, докато в усукания изомер три **C**-атома формират равнина, а другите два са извън нея. В тези два конформационни изомера валентните ъгли на **C**-атоми са близки до 109° . Два от **циклохексановите конформери** се наричат **стол** и **вана**, защото наподобяват тези предмети (фиг. 2).



Фиг. 2. Конформационни изомери на циклохексана: а) стол; б) вана

В тези два конформационни изомера валентните ъгли при всички С-атоми са $\sim 109^\circ$ (в конформация „стол“ 111°). Конформерът „стол“ е по-стабилен от конформера „вана“. Първият може да се превърне във втория чрез въртене (по-точно псевдовъртене, усукване) по някои С–С-връзки (например чрез повдигане на „крака“ на стола на нивото на върха на „облегалката“ му). При такова конформационно превръщане възникват междинни конформационни изомери (полустол и други).

Ако в конформация „стол“ прекараме мислена равнина през въглеродните атоми 1, 3, 5 и ос, перпендикулярна на нея, то шест от водородните атоми се оказват успоредни на тази ос. Наричат се аксиални – а (от axis – ос). Останалите 6 водородни атома пресичат оста под ъгъл $\sim 109^\circ$ и се наричат екваториални – е. Оста C_3 е ос на симетрия – при въртене на ъгъл $360^\circ/3 = 120^\circ$ C_1 заема мястото на C_3 , C_3 – на C_5 и C_5 на C_1 – три еднакви пространствени ориентации.

Физични свойства

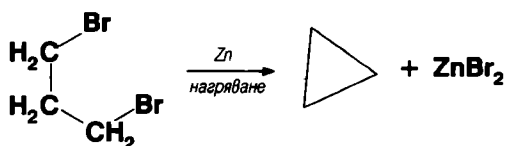
Подобно на алканите, първите хомолози циклоалкани са газообразни, по-висшите – течни, а най-висшите – твърди вещества при нормални условия. Всички циклоалкани са безцветни. По-висшите циклоалкани са съставна част на някои видове нефт. Циклоалканите са неразтворими във вода, а са разтворими помежду си и в други въглеводороди.

Източници на получаване

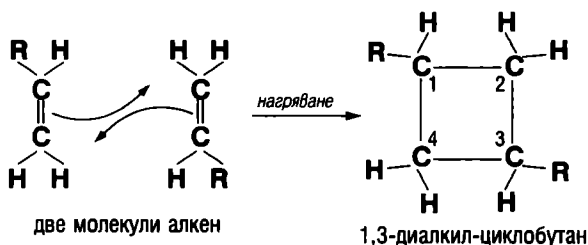
Циклоалкани и техни алкилови производни биха могли да се изолират и получат чрез дестилация и преработка на нефт.

Синтетичните методи за получаване на циклоалкани се основават главно на реакция *циклизация* на различни производни на алкани или на други въглеводороди.

Един от методите е реакция между дихалогенопроизводни на алкани и метали, например:



Друг метод се основава на циклизация на въглеводороди с двойни С=C-връзки, например:



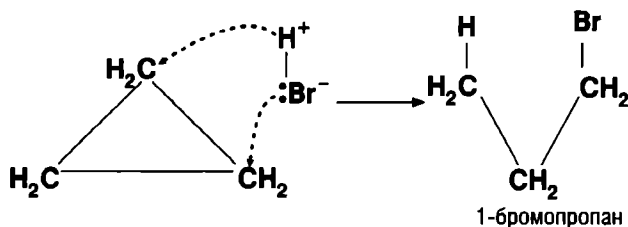
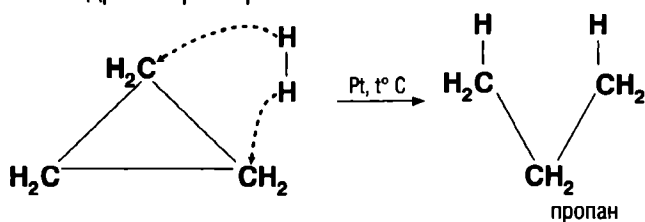
Много производни на циклоалкани са важни природни растителни и животински продукти, които играят роля на стимулатори, хормони и други биогенни вещества в живите организми.

Реакции на циклоалканите

Химичните свойства на циклоалканите са подобни на тези на алканите. Под действието на различни реагенти са възможни реакции на разкъсване на **H-C** и **C-C** връзки в молекулите на циклоалканите и свързване на реагентите с тях. При разкъсване на **H-C** връзки протичат заместителни реакции – водородният атом се замества с реагент, подобно при алкани. И в случая са характерни предимно радикаловите заместителни реакции. Реакциите с разкъсване на **C-C** връзки в циклоалканите и свързване на реагенти са реакции на отваряне на пръстените им или присъединителни реакции. Според механизма си те могат да бъдат *радикалови* или *полярни*.

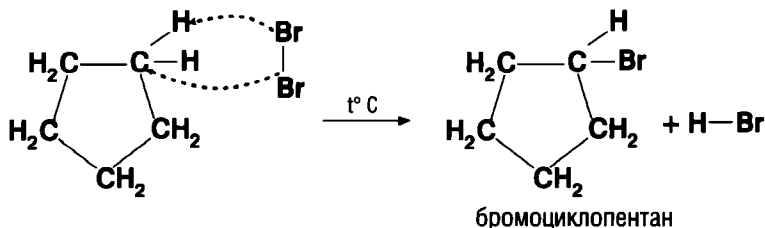
Присъединителни реакции

Както беше изяснено, в циклопропана и циклобутана **C-C** връзките не са достатъчно здрави („напрегнати“). Затова предимно за циклопропана са характерни реакциите на отваряне на пръстена – присъединителни реакции с **H₂**, **Cl₂**, **Br₂**, **HCl**, **HBr** и др. Например:



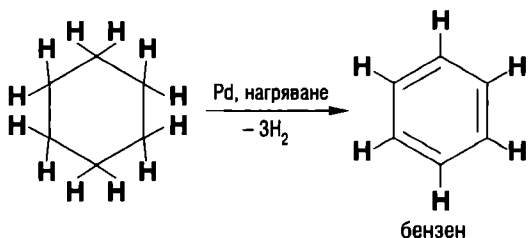
Заместителни реакции

В циклобутан и циклоалканите с по-големи пръстени се извършват заместителни реакции (заместване на **H**-атоми), например:



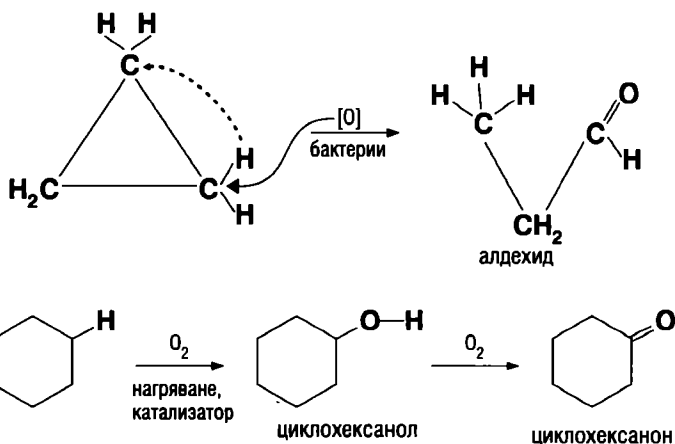
Дехидрогениране

Характерни за циклоалкани с по-големи пръстени са реакции с отделяне на водород – дехидрогениране, при които в пръстените се образуват двойни **C=C** връзки. Например с участието на платинови и паладиеви катализатори в циклохексана могат да се образуват чрез отделяне на 3H_2 три двойни връзки в продукта бензен:

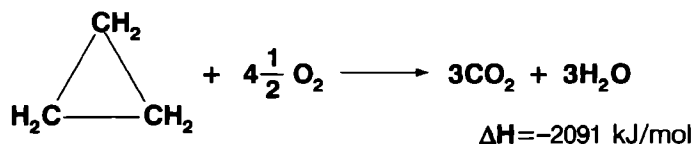


Окисление

Окислението на циклоалканите под действие на кислород или окислител (съединения на **Co (III)**, **Cr (VI)** и др.) при нагряване или в природни условия с участието на микроорганизми води до различни кислородни производни, например:



Подобно на алканите, циклоалканите **горят**. При това пълно окисление се отделя топлина, например:



Поради енергийната ефективност на горенето, циклоалканите са изгодни промишлени горива. Първите циклоалканови хомолози и техни производни участват в състава на ракетни горива.

НАКРАТКО

Циклоалканите са въглеводороди, чиито молекули са изградени от свързани с прости връзки въглеродни пръстенни (циклични) вериги и водородни атоми към тях. Най-низшият циклоалкан е циклопропан. Въглеродните атоми в циклоалканите са в sp^3 -хибридно състояние и те образуват само прости връзки помежду си.

За молекулите на циклоалкани с по-големи пръстени е възможна *конформационна изомерия*. Циклопентанът има два конформационни изомера – плик и усукан. Циклохексанът има повече конформери, два от които са наречени стол и вана. Конформерът стол е по-стабилен от конформера вана.

Те са неразтворими във вода.

Химичните свойства на циклоалканите са подобни на тези на алканите.

Характерни за циклоалканите са реакциите на отваряне на пръстена чрез разкъсване на C–C-връзка (поради малката им здравина) и присъединяване на различни реагенти (радикали или йони от молекулите на H_2 , Cl_2 , Br_2 , HCl , HBr и др.).

В молекулите на циклобутан и тези с по-големи пръстени се извършват заместителни реакции (заместване на H-атоми), например с халоген и други реагенти.

Окислението на циклоалканите под действие на кислород и различни окислителни води до получаване на кислородни производни на алкани и циклоалкани.

Циклоалканите горят с отделяне на топлина. Поради това те се използват като горива, включително за ракетни двигатели.

Циклоалканите са съставна част на някои видове нефт.

КЛЮЧОВИ ДУМИ

циклоалкани, циклопропан, циклобутан, циклопентан, циклохексан, конформационни изомери – плик, усукан, стол, вана, аксиално и еваториално разположение на H-атоми, реакции на отваряне на пръстени (присъединяване), заместителни реакции, реакции на дехидрогениране, реакции на окисление, реакции на циклизация

ДОПЪЛНИТЕЛНИ ЗАДАЧИ

1. Изразете структурата и наменуват циклоалканите с 7, 8 и 9 въглеродни атома.
2. Напишете структурите на молекулите на изомерите на циклоалкан с молекулна формула C_6H_{12} .
3. Изразете структурата на конформера стол на 1,3-диметилциклохексан с еквиаториално разположение на двете метилови групи.
4. Напишете присъединителната реакция между циклопропан и молекула бром.
5. Изразете заместителната реакция между циклохексан (вана) и молекула хлор.
6. Напишете реакцията на горене на циклопентан.

8

Алкени

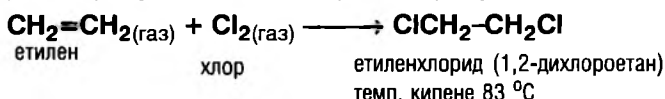
Алкените са ненаситени въглеводороди, които съдържат в молекулата си двойна връзка $C=C$. Те имат обща формула C_nH_{2n} – с два водородни атома по-малко от алканите. Могат да присъединяват молекула водород, затова са и ненаситени съединения.

Алкените са много разпространени в природата. Най-простият алкен – етилен – се среща в много растения, където в малки количества той се отделя при разпадането на съединение, съдържащо циклопропанов пръстен. Той действа в тях като хормон, предизвикващ узряването на плодове, напр. банани. Зелени банани се съхраняват в условия да не зреят, транспортират се на далечни разстояния и след това изкуствено се възбуждат за узряване чрез пропускане на ток от етилен в помещенията, където се съхраняват.

Много по-разпространени в природата са съединения с повече от една двойна връзка $C=C$, например терпенови въглеводороди, като оранжевото вещество в морковите β -каротен, ценен източник на витамин А в храната и смятан, че предпазва от някои видове рак.

Наименования на алкените

Етилен е изолиран в чист вид в 1795 г. и е бил наречен от французите *gaz olefiant* (= газ, ставащ масло), тъй като при смесване на газообразен хлор с етилен (също газ) се образувало „маслообразен продукт“ – етиленхлорид:



Оттук идва тривиалното название на алкените – **олефини**, което все още широко се използва, но вече повече се употребява названието **алкени**.

Според систематичната номенклатура на IUPAC наименованията на алкените по общо правило се образуват, като в названието на съответния алкан със същия брой C-атоми окончанието „ан“ се замени с „ен“, например **етан** – **етен**, **пропан** – **пропен** и т. н. Двата най-известни алкена са **етен** и **пропен**, а също така и 2-метилпропен. Те са много известни и с тривиалните си названия **етилен**, **пропилен** и **изобутилен**, които са възприети от IUPAC.

	$CH_2=CH_2$	$CH_3-CHCl=CH_2$	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_3-C=CH_2 \end{array}$
Систематични:	етен	пропен	2-метилпропен
Тривиални:	(етилен)	(пропилен)	(изобутилен)

Наличието на двойна връзка $C=C$ в алкените налага въвеждането на допълнителни правила за образуване на техните названия:

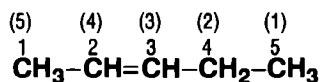
1. При **неразклонени алкени** номерирането на въглеродната верига започва от този край, който е по-близо до двойната връзка.

2. Двойната връзка $C=C$ има само един числен локант (позиционен номер) – този на въглеродния атом от $C=C$ с по-малка цифра от номерираната верига.

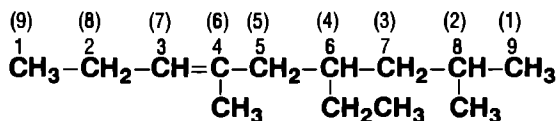
3. При **разклонени алкени** за главна верига се избира най-дългата неразклонена (права) въглеродна верига, съдържаща двойната връзка $C=C$.

4. Двойната връзка има предимство пред разклоненията (алкиловите заместители) и получава по-малък числен локант от тях.

При съставянето на пълното наименование на разклонените алкени за основа се взема названието на алкена, съответстващ на избраната главна верига, като с цифра отпред се означава локанта на двойната връзка. Пред него, по същите правила както при алканите, се подреждат по азбучен ред заместителите – алкилови групи, всеки със своя локант отпред (пред названието му). Няколко примера илюстрират горните правила:

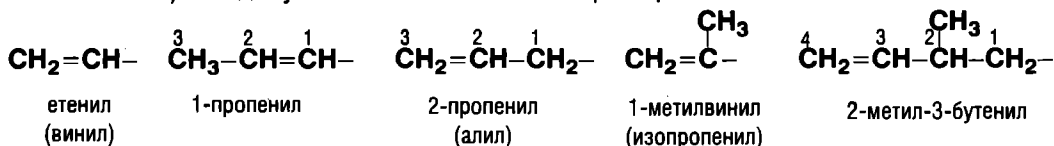


2-пентен, а не 2,3-пентен,
нито 3-пентен



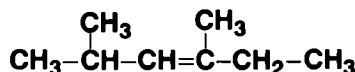
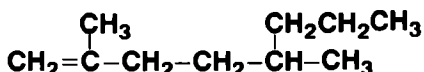
6-етил-4,8-диметил-3-нонен,
а не 4-етил-2,6-диметил-6-нонен

Ако върху лист хартия ние отстраним един атом водород от формулата на алкен, получаваме нещо, което ние наричаме общо **алкенилова група**. Тези групи имат наименованията на алкените, от които са образувани, като окончанието „ен“ се замени с „енил“. Въглеродният атом със свободната валенция получава локант 1, а положението на двойната връзка се означава с локант, ако това е необходимо. Най-простите алкенилови групи са по-известни с тривиалните си названия (означени в скоби). По-долу са посочени няколко примера:



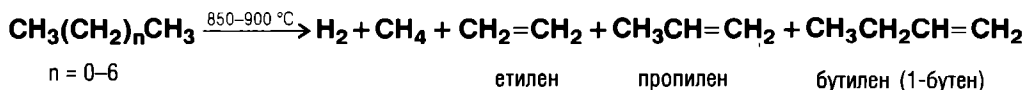
Използването в нашата химическа литература на термина „**остатък**“ (алкилов, арилов и т. н.) като алтернатива на термина „**група**“ (алкилова, арилова и т. н.) при образуване названията на органичните съединения е некоректно и не е възприето от IUPAC. На английски „**residue**“ = „остатък“ в химията означава нещо реално, напр. остатък при дестилация, докато терминът група (на англ. **group**) е нещо мисловно, нереално. Ние ще използваме само термина **група**.

Задача. а) Напишете наименованията по IUPAC на следните съединения:



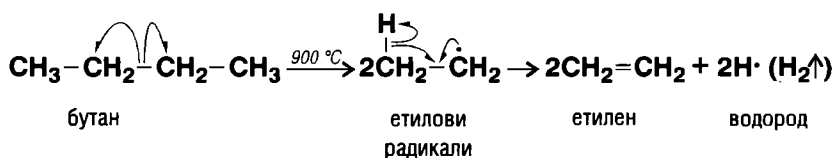
Източници на алкени

Основни промишлени източници на низши алкени (главно етилен и пропилен) са природният газ (съдържащ C_1 – C_4 -алкани) и бензиновата фракция при преработката на нефт (C_4 – C_8 -алкани), която се подлага на термичен крекинг при 850–900 °C в отсъствие на катализатор:



При крекинга се късат хомолитично $C-C$ и $C-H$ връзки.

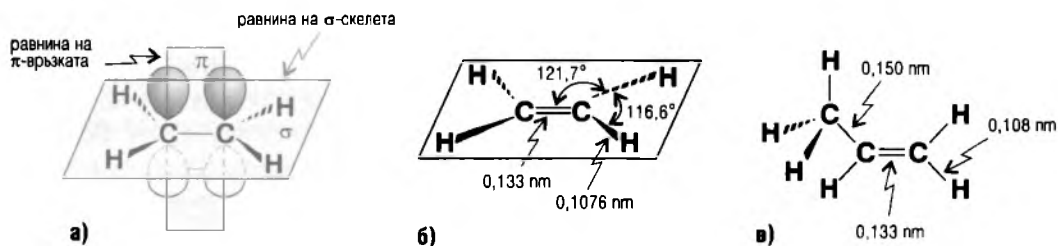
Най-напред се получават малки фрагменти – свободни радикали (късане $C-C$). Тези радикали отделят водородни атоми (късане $C-H$) и се превръщат в алкени. Например бутан дава две молекули етилен по схемата:



Термичният крекинг е пример на реакция, при която в уравнението $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ доминираща роля играе изменението на ентропията ΔS , а не на енталпията ΔH . Енергията на дисоциация на връзката $C-C$ на бутана е висока (375 kJ/mol) и за разкъсването ѝ трябва да се внесе топлина отвън ($\Delta H > 0$ ендотермичен стадий). Но при това разкъсване от една частица (молекула бутан) се образуват няколко по-малки фрагмента, ентропията силно нараства ($\Delta S > 0$). В комбинация със силното повишение на температурата членът $T\Delta S$ добива по-висока стойност от ΔH (ΔH почти не зависи от температурата), изменението на Гибсовата свободна енергия става с отрицателен знак ($\Delta G < 0$, понижава се) и крекингът става изгоден (реакцията като цяло става **екзергонна**). От този пример се вижда, че термините **екзотермичен** и **екзергонен** и **ендотермичен** и **ендергонен** не са едно и също нещо и не трябва да се смесват.

Структура

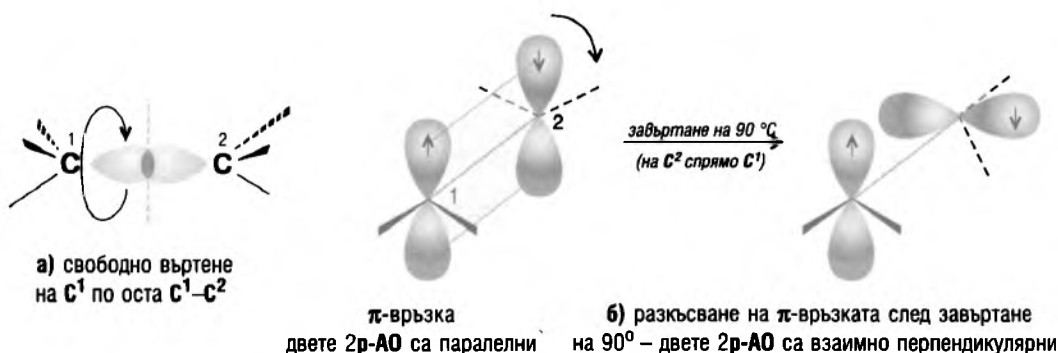
Електронната структура на етилена бе разгледана в раздел „Химична връзка и структура“. Нека припомним: Въглеродните атоми при двойната връзка $C=C$ са sp^2 -хибридизирани. Всеки от тях участва с по три електронно заети sp^2 -хибридни орбитали в образуването на една σ -връзка $C-C$ и две σ -връзки $C-H$ (общо четири σ -връзки $C-H$ за двата C -атома). sp^2 -Хибридни орбитали, а следователно и σ -връзките при всеки C -атом, лежат в една равнина и сключват помежду си ъгъл 120°. При всеки C -атом, остава по една $2p$ -атомна орбитала (полузаета). Двете $2p$ -АО чрез странично припокриване образуват π -компонентата на двойната $C=C$ -връзка. За да бъде припокриването максимално и π -връзката максимално здрава, те трябва да бъдат успоредни помежду си. Тогава всички σ -връзки задължително застават в една обща равнина – равнината на σ -скелета, а π -връзката заема равнина, перпендикулярна на σ -скелета (фиг. 1а). Дължините на връзките и валентните ъгли на етилен и пропилен са показани на същата фиг. 1 б) и в).



Фиг. 1. а) σ -Скелет и орбитално представяне на π -връзката в етилен; Дължина на връзките и валентни ъгли в молекулата на: б) етилен; в) пропилен

Енергията на двойната връзка на етилена $C=C$ (по термични измервания) е 611 kJ/mol. Това е по-малко от удвоената енергия на простата връзка $C-C$ при етана (която е 368 kJ/mol ($611 < 2 \times 368 = 736$)). Химиците не са на единно мнение по това, каква част от общата енергия на двойната $C=C$ -връзка (611 kJ/mol) се пада на σ -компонентата и каква част на π -компонентата на двойната връзка. Всички обаче са единодушни, че σ -връзката е по-здрава от π -връзката. π -Електроните са по-отдалечени от ядрата на C -атоми, по-слабо се привличат (контролират) от тях и затова са по-подвижни (по-поляризуеми).

Докато около σ -връзката $C-C$ в етана е възможно свободно въртене (барьер на въртене 12 kJ/mol), то същото не може да се каже за двойната връзка на етилена. При въртене на единия въглероден атом в етана, напр. C^2 спрямо неподвижния C^1 по оста $C-C$, електронната плътност на σ -връзката по тази ос не се променя (фиг. 2 а). При подобно въртене около двойната връзка $C=C$ обаче, двете $2p$ -атомни орбитали, образувачи π -връзката, излизат от паралелно положение (ъгъл между тях 0°) и когато завъртането достигне 90° , тези орбитали застават перпендикулярно една на друга – π -връзката е разкъсана (фиг. 2 б):



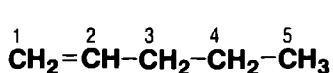
Фиг. 2. Схема на: а) свободно въртене по σ $C-C$ -връзка; б) разкъсване на π -връзката.

Експериментално е установено, че за разкъсване на π -връзката при етилена е необходима енергия 268 kJ/mol. Тя не може да се набави чрез обмен на енергия при удари между молекулите при техните топлинни движения при стайна температура, който обмен е 50–60 kJ/mol. Оттук става ясно защо около двойната връзка няма свободно въртене както при етана.

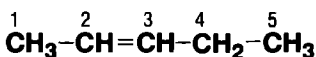
Изомерия

Конституционна изомерия

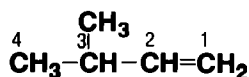
При алкени с дължина на въглеродната верига от C_4 нагоре е възможно съществуването на **конституционна изомерия** – **скелетна (верижна)**, както при алканите (прави и разклонени вериги), и **позиционна изомерия**, дължаща се на различно местоположение на двойната връзка в главната верига.



а) 1-пентен



б) 2-пентен



в) 3-метил-1-бутен

а) и б) – позиционни изомери; а) и в) – скелетни изомери; б) и в) – скелетни и позиционни изомери

Геометрия на двойната връзка

(Цис-транс-изомерия, π -диастереомерия)

Отсъствието на свободно въртене около $C=C$ -връзката у алкените създава възможност за различно трайно разположение на заместителите спрямо двойната връзка (точно равнината на π -връзката, затова я наричат π -диастереомерия).

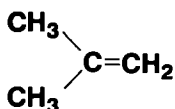
Цис-транс-номенклатура на 1,2-дизаместени алкени. При симетрични 1,2-дизаместени алкени, какъвто е 2-бутенът, двете метилови групи могат да се намират от една страна на двойната връзка (равнината на π -връзката) или да заемат положение от двете ѝ страни. Такава изомерия се нарича цис-транс-изомерия (от лат. *cis* = отсам, *trans* = отатък, противоположно), по-рано геометрична. Изомерът с двете метилови групи от едната страна на π -равнината се нарича цис-изомер (*цис-2-бутен*).

Условие за възникване на цис-транс-изомерия е двата заместителя при всеки въглероден атом на двойната връзка да са различни.



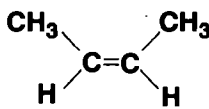
1-бутен

два H-атома при C^1

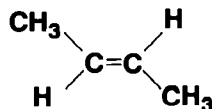


2-метилпропен

две CH_3 -групи при C^1



цис-2-бутен

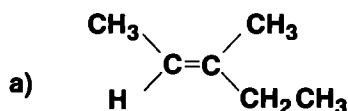


транс-2-бутен

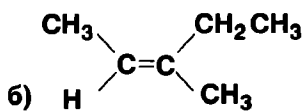
няма цис-транс-изомерия

Нека припомним: цис-транс-изомерия се наблюдава и при дизаместени циклоалкани, но спрямо равнината на пръстена на циклоалкана.

E, Z-номенклатура. При три и четири различни заместители при въглеродните атоми на $C=C$ -връзката цис-транс-номенклатурата се натъква на затруднения:



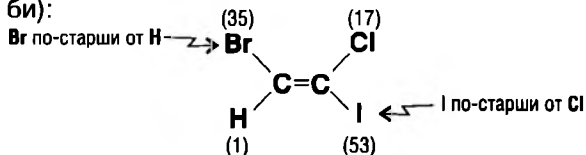
цис- или транс-?



цис- или транс-?

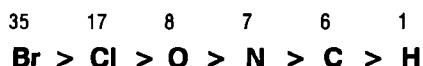
В посочените два случая няма еднозначен отговор. Може да се приеме, че двете еднакви (метилови) групи в първата формула са в цис-, а във втората – в транс-положение.

За избягване на условност и двусмислие при три и четири заместени алкени е въведена **E, Z-номенклатура** (**E** – от немски *entgegen*=срещуположно; **Z** от *zusammen*=заедно). В основата на тази номенклатура са залегнали **правила на последователността**. Първото от тях е *определяне старшинството на заместителите* при **C=C** връзката. То става въз основа на атомните номера на атомите, непосредствено свързани с двата **C**-атома на двойната връзка. Най-лесно това може да се види, ако заместителите са едноатомни (атомните номера са показани в скоби):



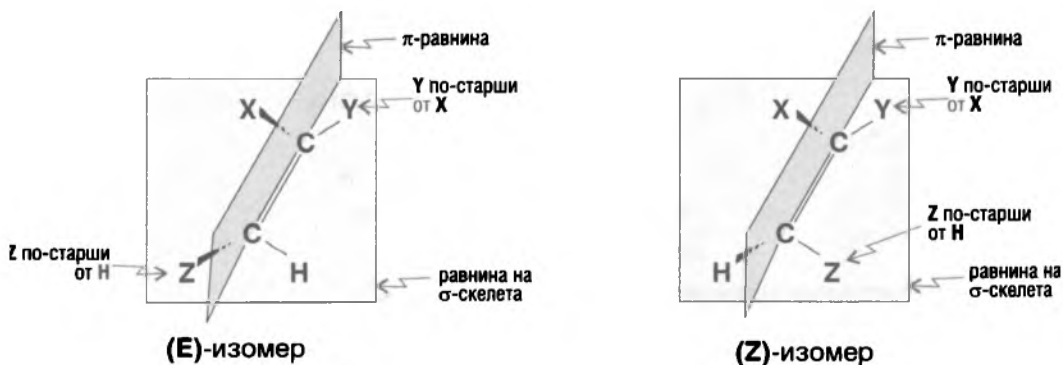
В този случай старшите заместители **Br₍₃₅₎** и **I₍₅₃₎** при двата **C**-атома са от двете страни на двойната връзка (срещуположно), конфигурацията на **C=C** е **E**, съединението е **(E)-2-бромо-1-йодо-1-хлороетан**.

Най-често свързаните с **C=C**-връзката атоми образуват следния ред на старшинство:



(виж по-назад, раздел стереохимия, **R,S**-система на Кан-Инголд-ПРЕЛОГ).

На фиг. 3 са показани пространствените формули и техните модели, представлящи разположението на заместителите спрямо равнината на π -връзката в молекулите на **(E)** и **(Z)**-3-метил-2-пентена.



Фиг. 3. Модели на **(E)** и **(Z)**-тризаместена **C=C**

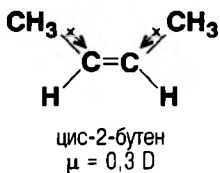
(E), (Z) системата е приложима и при дизаместени алкени.

Задача: Начертайте моделите на **(E)** и **(Z)**-изомерните 4-етил-3-метил-3-хептени.

Физични свойства

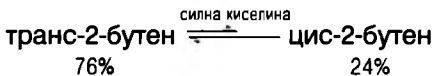
Много от физичните свойства на алкените наподобяват тези на алканите. Низшите алкени (**C₁–C₄**) са газове, средните (**C₅–C₁₈**) – течни, а над **C₁₈** – твърди вещества. Те са неразтворими във вода, разтварят се в органични разтворители.

Диполният момент на молекулата позволява да се различи цис- от транс-алкен, напр. изомерните 2-бутени:



Стабилност на алкени

Стабилността на алкените (подобно на всяко органично съединение) се определя от тяхната Гибсова свободна енергия **G**. Определен смисъл има обаче установяването на *относителната стабилност на изомери*, например цис-транс изомери. Това може да стане чрез определяне равновесната константа на взаимното им превръщане един в друг, което понякога е възможно. Така например транс-2-бутен се превръща в цис-2-бутен в присъствие на катализатор силна киселина, като равновесието се установява при съотношение транс : цис = 76 : 24:



От тези данни по уравнението $-RT \ln K = \Delta G$ е изчислено, че цис-2-бутенът е с 2.8 kJ/mol по-нестабилен (с по-висока енергия) от транс-2-бутена. Причината за това е пространственото напрежение (отблъскване) между метиловите групи в цис-2-бутена.

Задача. Начертайте пространствените формули (като спазвате валентните ъгли) и очертайте областта на отблъскване на двете метилови групи в цис-2-бутена. С подобна формула покажете, че такова отблъскване при транс-2-бутена липсва.

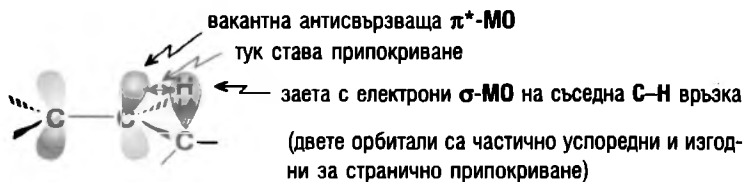
Съществуват други по-лесни начини за постигане на почти същата информация за относителна стабилност на изомери. При алкените удобен начин е чрез определяне *топлината на хидрогенирането* им до алкани в присъствие на метални катализатори. Определена е разлика 5 kJ/mol между топлините на хидрогениране на цис-2-бутен и транс-2-бутен (табл. 1) Тя е близка до 2,8 kJ/mol (изчислена чрез равновесната константа), но не съвпада с нея.

Топлината на реакцията е мярка за изменението на енталпията ΔH , докато равновесната константа е мярка за изменението на свободната енергия на Гибс ΔG , което не означава точно едно и също нещо. Стабилността на алкените нараства с увеличаване броя на заместителите (CH_3) при връзката $\text{C}=\text{C}$ (табл. 1).

Таблица 1. ТОПЛИНА НА ХИДРОГЕНИРАНЕ ΔH НА АЛКЕНИ

Вид на алкена	Формула	ΔH хидрог. кJ/mol
Незаместен	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	-137
Монозаместен	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	-126
Дизаместени	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$ – цис	-120
	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$ – транс	-115

Стабилизиращият ефект на алкиловите групи се дължи на комбинацията на *два фактора*. **Първият фактор** е свръхспрежението – взаимодействието (припокриване-то) на *вакантната антисвързваща C-C π^* -молекулна орбитала* със *заетата с електрони свързваща σ -молекулна орбитала на връзката C-H* от съседна метилова група. Това води до понижаване на енергията и стабилизация на молекулата на алкена:



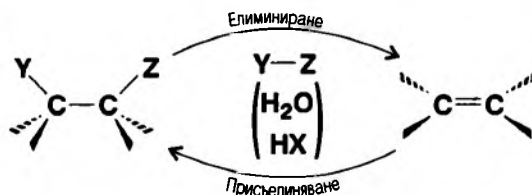
Втори фактор, влияещ върху стабилизацията на заместени алкени, е *здравината (енергията) на простите C-C σ -връзки в молекулата*:



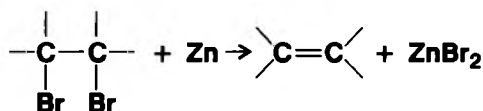
Само в 1-бутена едната σ -връзка (C^3-C^4) е sp^3-sp^3 (с по-висока енергия), затова той е по-нестабилен от 2-бутена.

Получаване на алкени

Докато химията на елкените съставлява голям брой разнообразни присъединителни реакции към тяхната $C=C$ -връзка, получаването им се свежда главно до **две основни реакции на елиминирание** – на вода от алкохоли и на халогеноводород от алкилхалогениди. Тези две реакции на елиминирание са обратни на две също основни реакции на присъединяване на вода и халогеноводород към алкени:



Друг известен метод е елиминирание на бром от вицинални (съседни) дибромиди, наричани още 1,2-дибромоалкани, под действие на метален цинк:

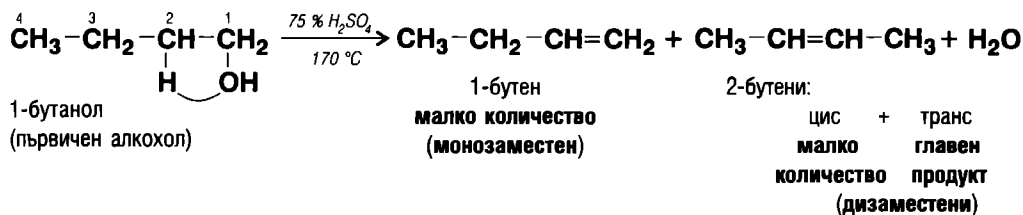


Методът обаче има ограничено значение, тъй като самите дибромиди се получават от алкени чрез присъединяване на бром.

Получаване на алкени чрез дехидрация на алкохоли

Дехидрацията на алкохоли протича в присъствие на някои киселини (H_2SO_4 , H_3PO_4) при нагряване. Най-трудно протича реакцията при етилов алкохол – с конц. H_2SO_4 при 170–180 °C.

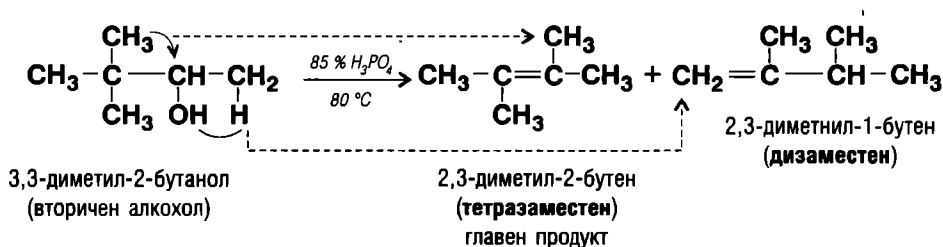
По-висшите алкохоли (от C_4 нататък) се обезводняват в по-меки условия (особе-ни третични). Както вторични и третични, така и първични алкохоли дават повече от един алкен:



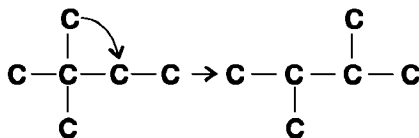
Същата смес от алкени в още по-меки условия (60% H_2SO_4 , 100 °C) се получава и при дехидрация на 2-бутанол (вторичен алкохол!).

Задача. Напишете уравнението на дехидрация на 2-бутанол.

Получаването на смес от 1-бутен и 2-бутени (цис- и транс-) както от 2-бутанол, така и от 1-бутанол показва, че дехидрацията на тези алкохоли в присъствие на катализатор киселина протича сложно. Още по-сложно протича реакцията на първични и вторични алкохоли, които в съседство с OH -група съдържат метилови групи:



В този случай дехидрацията е съпроводена с промяна на въглеродния скелет (скелетна прегрупировка), представена схематично по следния начин:



Във всички приведени примери обаче **главен продукт на реакцията е по-високо заместения алкен**. Това е едно общо правило, валидно при получаване на алкени от алкохоли, а както ще видим малко по-нататък – и от алкилхалогениди (правило на Зайцев, виж получаване на алкени от алкилхалогениди).

Като метод за получаване на алкени, обаче, киселинно-катализираната дехидрация на алкохоли е лесноизпълнима, а много от алкохолите са леснодостъпни съединения. Това е причината за широкото ѝ използване.

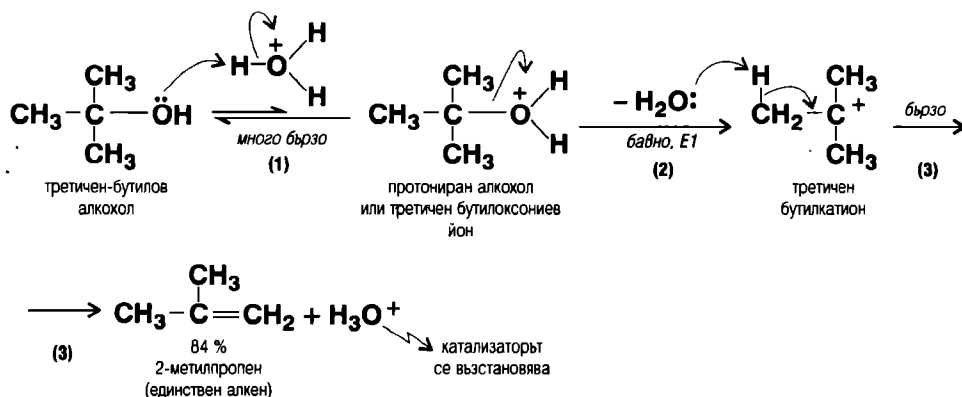
Не остава нищо друго, освен да прогнозираме (да преценим) кой ще е главният

продукт при дехидратацията на даден алкохол с определена структура. За това обаче е необходимо познаването на механизма на реакцията.

Механизъм на дехидратация на алкохоли (E1-реакция)

За обяснение на наблюдаваните резултати Франк Чарлз Уайтмор от Пенсилванския университет предлага тристадийен механизъм на киселинно-катализираната дехидратация на алкохоли: **1) Протониране** на алкохола от киселината – катализатор; **2) Отделяне на молекула H_2O и образуване на карбокатион** (карбениев йон) – интермедиат; **3) Загуба (отделяне) на протон**, съседен на карбокатиона, под действие на молекула вода (като база).

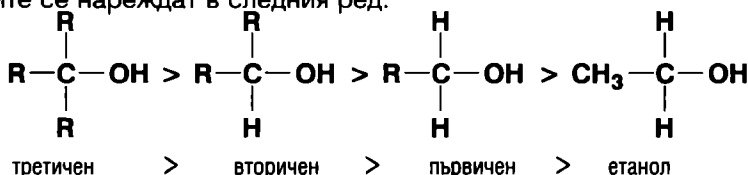
Най-добре този механизъм може да се покаже при дехидратацията на третичен бутилов алкохол, която протича в най-меки условия (20% H_2SO_4 , 80 °C) и освен това той дава единствен алкен – 2-метилпропен (изобутилен):



Първият стадий (1) е много бърз (нисък бариер) и обратим, тъй като при него става преместване (трансфер) на протон от един O-атом на друг O-атом и не оказва влияние върху общата скорост на реакцията.

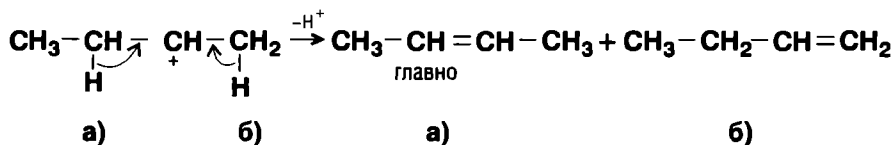
Вторият стадий (2) заема ключово положение в механизма на дехидратацията. Отделя се вода и се образува **карбокатион**. Стадият е бавен, скоростоопределящ, защото при него става само късане на връзка $C-\overset{+}{O}$. Макар и разхлабена поради

силно привличане на електронната двойка от $\overset{+}{O}$, разкъсването протича с поглъщане на енергия – стадият е силно **ендотермичен** ($\Delta H > 0$), но ентропийно изгоден – от една частица (протониран алкохол) се получават две частици (вода и карбокатион). Затова нагряването благоприятства реакцията и като цяло тя е **екзергонна** ($\Delta G < 0$). Дехидратацията протича най-лесно и най-бързо при третични алкохоли, защото в скоростоопределящия стадий се получава тризаместен карбокатион (третично бутилов), който е най-стабилен. Счита се, че той се образува с най-голяма скорост, понеже стадият е **ендергонен** (постулат, виж малко по-нататък, стабилност на карбокатиони). По реакционна способност при киселинно-катализирана дехидратация алкохолите се нареждат в следния ред:



В третия стадий (3) карбокатионът губи (отделя) протон под действие на молекула вода (като база). Освободената електронна двойка от съседната връзка C–H се придвижва и се образува π -връзката – получава се 2-метилпропен.

Ако от двете страни на карбокатиона има съседни водородни атоми, отделя се този от тях (като протон), който води до получаване главно на по-заместен алкен (според правилото на Зайцев), защото е по-стабилен:



В най-бавния стадий (2), който определя общата скорост на реакцията, участва само един вид частици – тези на протонирания алкохол. Казваме, че стадият е мономолекулен и като цяло реакцията е **мономолекулно елиминирание E1**.

Сам по себе си в този вид механизъм на Уайтмор не обяснява защо при дехидратацията на някои алкохоли се образуват *повече от един алкен*, защо при някои настъпват *прегрупировки*, както и защо *редът на реакционна способност* е показваният по-горе, а не друг.

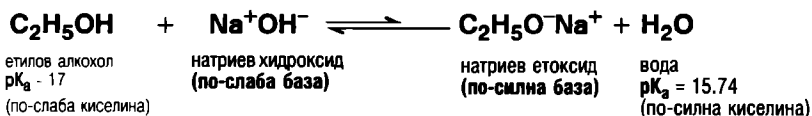
Отговор на тези въпроси ще бъде даден малко по-нататък в „Присъединяване на HX към алкени“ (където като интермедиати се образуват същите карбокатиони).

Засега само ще отбележим, че дехидратацията на алкохоли, особено третични, си остава основен и удобен метод за получаване на алкени.

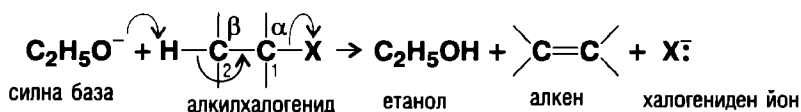
Получаване на алкени от алкилхалогениди

Вторият основен метод за получаване на алкени е от алкилхалогениди чрез елиминирание на халогеноводород (дехидрохалогениране). Елиминирането се извършва, като на алкилхалогенида се действа със силна база, напр. $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-\text{Na}^+$, Na^+OH^- , обикновено в разтвор на етилов алкохол или с натриев амид, Na^+NH_2^- в минерално масло.

Най-често се използва разтвор на Na^+OH^- или K^+OH^- в етилов алкохол, който разтвор съдържа етоксидни йони $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ – по-силна база от OH^- :



Дехидрохалогенирането (елиминирането на HX) протича по следната обща схема:



Реакцията обикновено се означава като β -елиминирание, тъй като базата отцепва водороден атом (като H^+) при въглероден атом в β -положение (съседен на α -C-атом, носещ халогена X). Означава се още като 1,2-елиминирание. Наред с елиминирането обаче, протича конкурентна реакция на заместване, при което се образуват етери.

С първични алкилхалогениди при използване на база натриев етоксид в етилов алкохол, продуктът на заместване – етер е *главен продукт на реакцията* (напр. от

етилбромид $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$ се получава само 10% етилен, а 90% е диетилов етер, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$.

Ако обаче се използва обемиста база, напр. калиев третичен буюксид

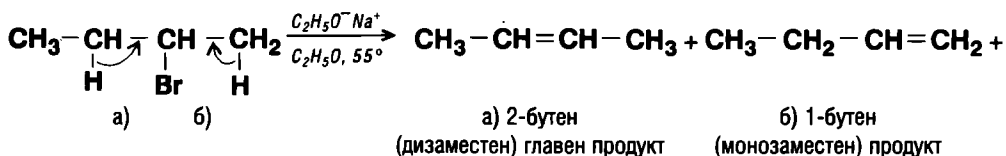
$\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{O}^-\text{K}^+$ от **първични алкилхалогениди** се получава само 1-алкен, но не смес от 1- и 2-алкени (разлика от дехидрация на алкохоли, от C_4 нагоре).

Това говори за различен механизъм на реакцията в двата случая.

С вторични и третични алкилхалогениди, дори и с натриев етоксид, се получава главно алкен.

Задача. От 2-бромпропан и натриев етоксид в етанол при 55°C се получават 79% алкен и 21% съответен етер. Съставете уравнението на реакцията и наменувайте съединенията.

При някои по-висши **вторични и третични алкилхалогениди** (над C_4), обаче, се получава смес от изомерни алкени, като и тук, както при дехидрацията на алкохоли, главен продукт е по-заместен алкен:

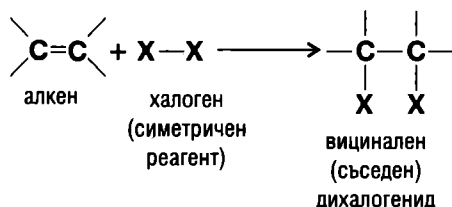
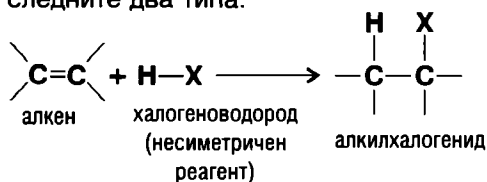


В 1875 г. руският учен **Александър Николаевич Зайцев** формулира правило, носещо неговото име, което гласи: **при елиминирание на HX от алкилхалогениди под действието на бази преобладава по-високо заместен алкен.**

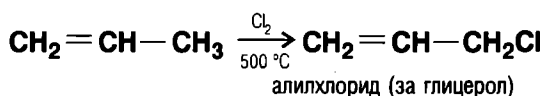
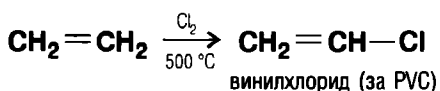
Както видяхме, това правило се спазва и при дехидрация на алкохоли.

Реакции на алкени

Двойната връзка $\text{C}=\text{C}$ се явява функционална група на алкените. Тя определя техния ненаситен характер и участието им главно в присъединителни реакции от следните два типа:



Алкените участват също в малък брой, но с важно промишлено значение заместителни реакции при двойната връзка, или при наситен C -атом (sp^3), съседен на двойната връзка (заместване с хлор при 500°C):



По-голямата част от присъединителните реакции на алкените имат следните две важни характеристики:

1. **Термодинамична.** При присъединяването се късат една относително слаба π -връзка и една σ -връзка на реагента, а се образуват две ковалентни σ -връзки (поздрави), така че като цяло реакцията е **екзергонна**.

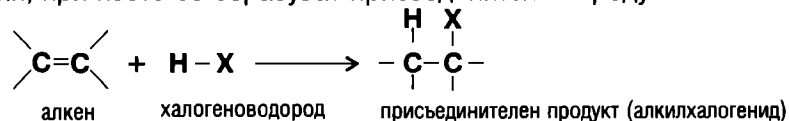
2. **Присъединяването е електрофилно.** Двойната връзка $C=C$ е богата на електрони и търси (обича) реагент, беден на електрони H^+ , Ag^+ и други катиони или

положителния край на полярни молекули $H-\overset{\delta+}{X}$, $H-\overset{\delta+}{O}\overset{\delta-}{S}\overset{\delta-}{O}_2OH$ (сярна киселина),

$H-\overset{\delta+}{O}\overset{\delta-}{N}\overset{\delta-}{O}_2$ (азотна киселина) и др. Така че алкенът (двойната връзка) е един нуклеофил (търси ядро), а реагентите са електрофили (търсят електрони, напр. π -електрони). Там, където има нуклеофил, има и електрофил. Те са заедно, защото нуклеофилът проявява нуклеофилните си свойства само спрямо електрофил. Присъединителните реакции на електрофили към алкените се наричат **електрофилни присъединителни реакции**. Това название е въведено в 1930 г. от Кристофър Инголд и др., когато е възприет общ механизъм на подобен тип реакции (след грижливо изучаване присъединяването на HBr към алкени).

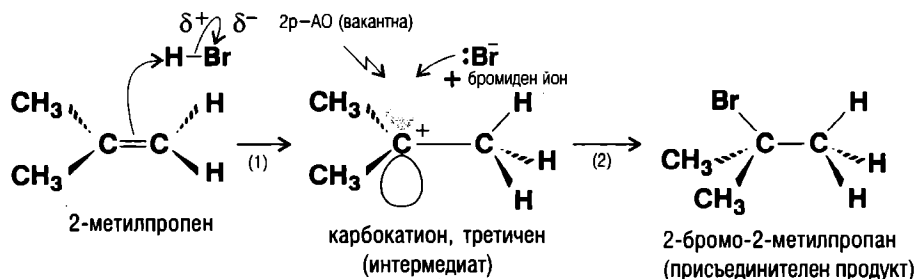
Електрофилно присъединяване на HX към алкени

Халогеноводороди (HF , HCl , HBr и HI) се присъединяват гладко и лесно към алкени, при което се образуват присъединителни продукти по схемата:



Механизъм на електрофилно присъединяване на HX към алкени

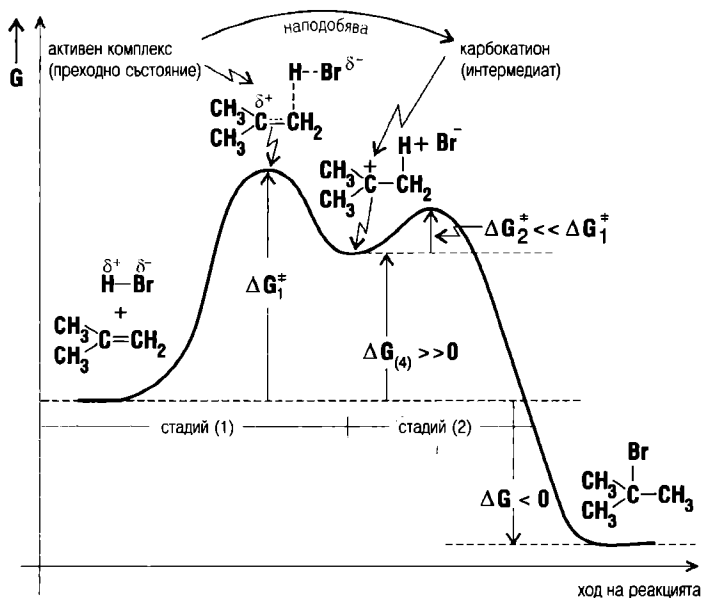
Според общоприетия механизъм на електрофилно присъединяване на HX към алкени (предложен в 1930 г. от Кристофър Инголд) реакцията на HBr с 2-метилпропен протича по схемата:



Стадий (1). π -Електроните на двойната $C=C$ -връзка атакуват електрофила $H-\overset{\delta+}{Br}$, като откъсват протон от него и образуват σ -връзка $C-H$ при единия C -атом от двойната връзка. Другият C -атом на тази връзка губи изцяло общата електронна двойка (остава с 6 електронна външна обвивка, т. е. незавършен октет) и се натоварва с цял положителен заряд. Неговата $2p-AO$, с която той участва в π -връзката, остава вакантна (незаета с електрони). От HBr се отделя Br^- .

Стадий (2). Отделеният в стадий (1) бромиден йон (Br^-) атакува вакантната $2p$ -АО на катиона и предоставя електронната си двойка на положително заредения C -атом (тя става обща за C и за Br). Образува се σ -връзка $\text{C}-\text{Br}$ и се получава крайният присъединителен продукт.

В **първия стадий** се късат две ковалентни връзки $\pi_{\text{C}-\text{C}}$ и $\sigma_{\text{H}-\text{Br}}$, а се образува една σ -връзка $\text{C}-\text{H}$. Явно е, че стадият е силно **ендергонен** ($\Delta G_{(1)} > 0$), но **като цяло** (след присъединяване на Br^- към C^+) **реакцията е екзергонна**. На фиг. 4. е представена енергетична диаграма на присъединителна реакция на HBr към 2-метилпропен.



Фиг. 4. Енергетична диаграма на присъединителната реакция на HBr към 2-метилпропен

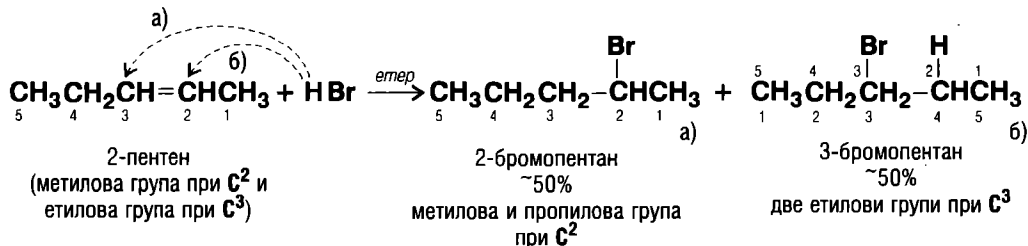
Стадий (1). Бавен, скоростопределящ, силно ендергонен ($\Delta G_{(1)}^{\ddagger} \gg 0$).

Стадий (2). Бърз (реакция между йони) $\Delta G_{(2)}^{\ddagger} \ll \Delta G_{(1)}^{\ddagger}$. Карбокатионът веднъж (трудно) образуван, лесно и бързо преодолява енергетичния бариер ($\Delta G_{(2)}^{\ddagger}$) и се превръща в крайния продукт. Реакцията като цяло е екзергонна ($\Delta G < 0$).

Ориентация на електрофилното присъединяване към алкени.

Правило на Марковников

Присъединяването на $\text{H}-\text{Br}$ към симетрично 1,2-дизаместени алкени води до получаване смес от два алкена в почти равни количества.



Задача. Напишете уравнението на присъединяване на HBr към 2-хексен.

При присъединяване обаче на HCl към несиметрично заместения алкен 2-метилпропен от двата възможни присъединителни продукта се получава само един:



Разглеждайки резултатите от много такива реакции, руският учен **Владимир Марковников** в 1869 г. формулира правило, носещо неговото име:

Правило на Марковников:

При присъединяване на HX към несиметрични алкени водородният атом се присъединява към въглерода с по-голям брой водородни атоми.

Тъй като при тези реакции се образуват карбокатиони като интермедиати, правилото на Марковников вече може да бъде преформулирано така:

Преформулирано правило на Марковников:

При присъединяване на HX към алкени като интермедиат се образува по-скоро по-високо заместен карбокатион, отколкото по-малко заместен.

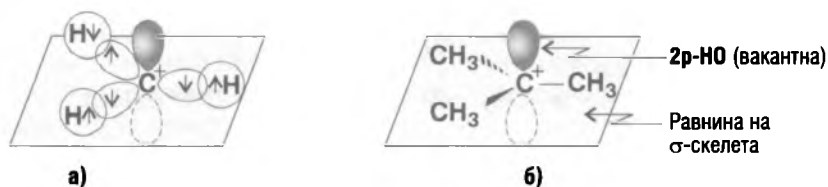
Така например при присъединяване на H^+ (откъснат от HCl) към 2-метилпропен се получава *по-скоро третичен*, отколкото *първичен карбокатион*. След присъединяването на хлоридния йон Cl^- , се получава третичен бутилхлорид (2-метил-2-хлоропропан) като **единствен (Марковников) продукт**. При присъединяване на HBr аналогичният Марковников продукт (2-метил-2-бромпропан) е 99%, а 1% е **анти-Марковников продукт** (2-метил-1-бромпропан).

Реакции, при които от два възможни продукта (от две ориентации на присъединяване) преобладава единият от тях, се наричат **региоселективни реакции** (от лат. regio=област, място; selectio=избирам; региоселективен = избирателен по място). Присъединяването на HCl и HBr към 2-метилпропен е високорегиоселективно по отношение *Марковников* продукт.

Наблюдаваната региоселективност при присъединяването на HX към несиметрични алкени (правилото на Марковников) дълго време е било обяснявано, че се дължи на по-голямата стабилност на по-заместените карбокатиони (третични или вторични) като интермедиати при реакцията. Интуитивно се е приемало, че по-стабилните карбокатиони по-лесно и по-бързо се образуват от по-нестабилните. Действително ли това е така? И най-важното – има ли преки доказателства, че при тези реакции изобщо се образуват карбокатион-интермедиати? Тук ще бъде даден отговор на тези въпроси.

Структура и стабилност на карбокатиони

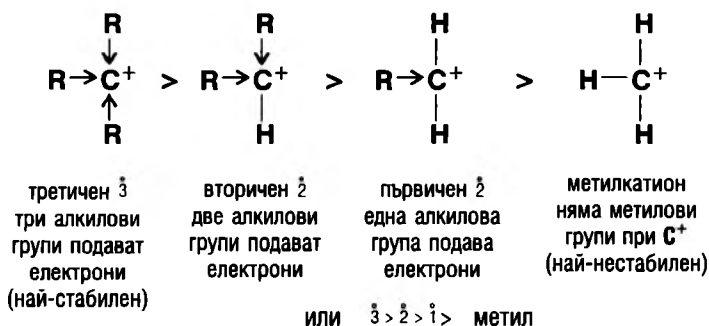
Има голям брой експериментални доказателства, че карбокатионите имат **плоска (равнинна) структура**, тригонална симетрия и валентни ъгли при централния C-атом 120° . При този атом остава една незаета вакантна **2p-АО**, чиято ос е перпендикулярна на равнината на трите σ -връзки при него. Той носи цял положителен заряд (фиг. 5).



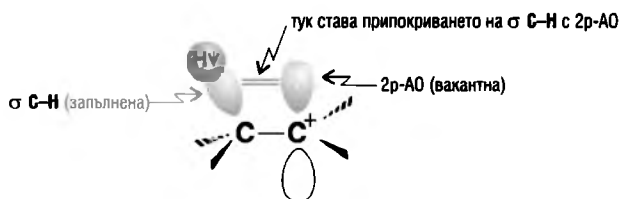
Фиг. 5. а) Орбитален модел на метилкатион, CH_3^+ ; б) Частичен орбитален модел на третичен бутилкатион

Алкиловите групи стабилизират карбокатионите и това се дължи на комбинираното действие на два техни ефекта: положителния индукционен ефект и участието им в свръхспрежение.

Положителният индукционен ефект на алкиловите групи се изразява в подаване на електрони към положителния C -атом на карбокатиона. Те намаляват неговия положителен заряд, като поемат част от заряда върху себе си. По такъв начин положителният заряд на въглерода се разсейва (делокализира), което по законите на физиката води до стабилизация.



Вторият ефект, който води до стабилизация на карбокатионите, е **свръхспрежението** на вакантната $2p$ -атомна орбитала с подходящо ориентирана C-H орбитала (фиг. 6).



Фиг. 6. Стабилизация на карбокатион чрез свръхспрежение.

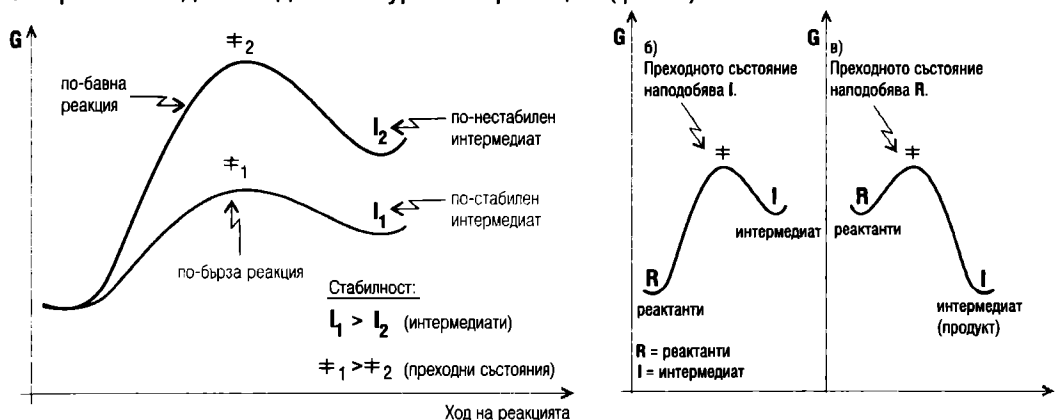
Взаимодействието (припокриването) на вакантната $2p$ -АО на карбокатиона със заетата C-H σ -орбитала стабилизира катиона (понижава неговата енергия).

Алкиловите групи участват в свръхспрежението с C-H σ -орбитали, а не с неполяризуемите C-C σ -орбитали. Затова метиловите групи (три C-H -връзки) проявяват най-силен ефект на свръхспрежение. Третичният бутилкатион е най-стабилен алкилкатион, тъй като има максимален брой C-H -връзки (три CH_3 -групи $\times 3 = 9$ C-H -връзки), които участват в свръхспрежението.

Стабилност и скорост на образуване на карбокатиони

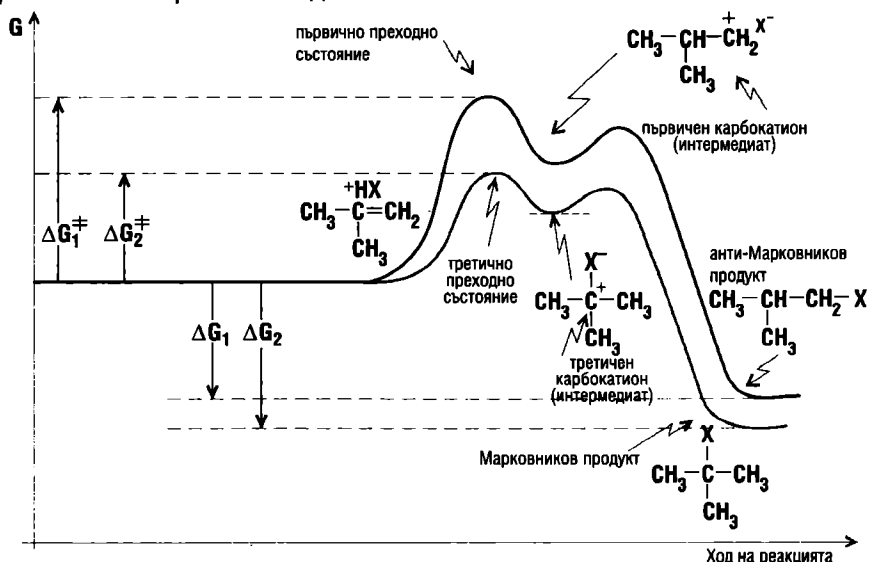
Досега за електрофилното присъединяване на HX към несиметрични алкени знаем, че: а) присъединяването протича с образуване на интермедиат, по-силно заместен карбокатион; б) този карбокатион е по-стабилен от по-слабо заместения карбокатион. По интуиция (по догадка) се приема, че по-стабилният карбокатион се образува по-бързо (с по-голяма скорост) от по-слабо заместения.

Количествена зависимост между стабилност и скорост на образуване на интермедиата няма, но има интуитивна връзка. Като правило, такава връзка е вярна, ако се сравняват две сходни конкурентни реакции (фиг. 7).



Фиг. 7. Реакционна енергетична диаграма на: а) два сходни ендергонни конкурентни стадия. По-стабилният интермедиат се образува по-бързо; б) ендергонен стадий; в) екзергонен стадий

Едва в 1955 г. бе издигнат постулат, който интуитивно свързва и обяснява съотношението между стабилност на интермедиата и скорост на неговото образуване. Според този постулат при **силно ендергонни реакционни стадии** **преходното състояние е по-близко по енергия до интермедиата, отколкото до изходните реагенти**. Естествено е да се допусне, че щом преходното състояние (активният комплекс) и интермедиата са близки по енергия, те ще са и структурно близки. Тогава факторите, които стабилизират интермедиата, ще стабилизират по същия начин и преходното състояние. **Обратен е случаят при силно екзергонни реакционни стадии**. На фиг. 7 б) и в) са представени енергетичните реакционни диаграми на ендергонни и екзергонни стадии.



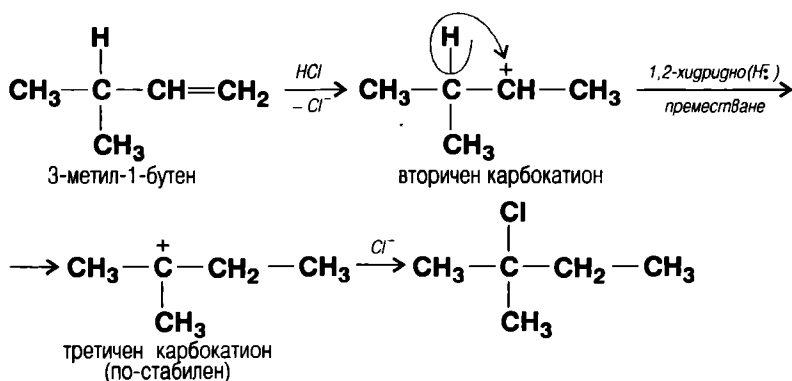
Фиг. 8. Енергетична реакционна диаграма на електрофилно присъединяване на HX към 2-метилпропен

На фиг. 8 е представена енергетична реакционна диаграма на електрофилно присъединяване на HX към 2-метилпропен.

В първия стадий, който е силно ендергонен, в направлението на реакцията по Марковников се образува интермедиат третичен бутилкатион, който е по-стабилен от интермедиата анти-Марковников (първичен карбокатион). Третичният карбокатион, който се стабилизира (индуктивно и чрез свръхспрежение) от три метилови групи, се образува по-бързо от първичния (анти-Марковников) карбокатион, защото и преходното състояние за образуването му се стабилизира по същия начин от три метилови групи. При обратната ориентация на съединяването (анти-Марковников) в стабилизацията участва само една изопропилова група.

Доказателство за механизма на електрофилно присъединяване на HX към алкени. Прегрупировка на карбокатиони

Най-добър пример за доказателство за карбокатионния (двустадийния) механизъм на електрофилно присъединяване на HX към алкени е откритието на Уайтмор от 1930 г., че по време на реакцията протичат скелетни прегрупировки. Те са два типа: с преместване на H^+ (хидридно преместване) и с метилово преместване ($:CH_3^-$). Това е възможно, само ако се образуват междинно карбокатиони, при което прегрупировките (местенето на аниони от един C -атом при друг съседен C -атом) стават **вътре в карбокатиона** и води до по-стабилен карбокатион:



При реакция на 3,3-диметил-1-бутен вместо хидриден йон H^- се премества метаниден йон ($:CH_3^-$) – 1,2-метилово преместване.

Задача. Напишете уравнението на реакцията на 3,3-диметил-1-бутadiен с HCl .

При всички прегрупировки се получават по-стабилни карбокатиони и това е движещата сила на тези прегрупировки.

Същите карбокатиони се образуват и търпят същите скелетни прегрупировки при дехидратацията на 3-метил-2-бутанол и 3,3-диметил-2-бутанол (виж малко по-назад при получаване на алкени от алкохоли).

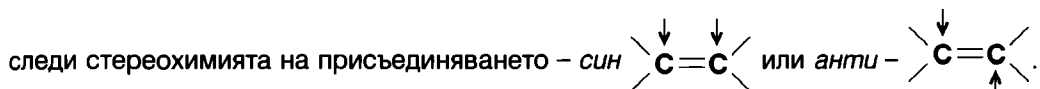
Задача. Напишете уравненията и изразете в тях механизма на скелетната прегрупировка при киселинно-катализираната дехидратация на 3-метил-2-бутанол, както и при присъединяване на HCl към 3,3-диметил-1-бутен.

Електрофилно се присъединяват към алкени и други киселини ($\text{H-OSO}_2\text{OH}$, H-ONO_2), както и други полярни реагенти, като частично положително заредената част от реагента се присъединява към въглеродния атом на $\text{C}=\text{C}$ -връзката, следвайки правилото на Марковников.

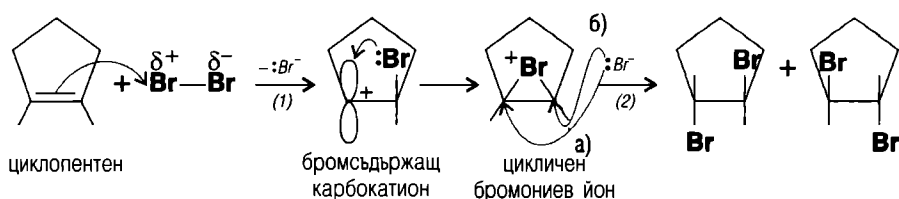
Задача. Напишете уравнението на присъединяване на H_2SO_4 към пропен (без нагряване). Изразете чрез уравнение хидролизата на присъединителния продукт, като се има предвид, че един от продуктите на хидролиза е сярна киселина.

Присъединяване на бром към алкени

Бром в неполярна среда (CCl_4) се присъединява гладко към алкени, като се получават вицинални (съседни) дибромиди. Бромната молекула е неполярна, но лесно поляризуема (бромът е обемист). Със сигурност е доказано, че присъединяването на бром към алкени е „анти“ – двата бромни атома се присъединяват от двете страни (срещуположно) на двойната връзка. Това не може да стане другояче, освен чрез разкъсване на бромната молекула и присъединяването да протече в два стадия. То може да се види най-добре при присъединяване на бром към циклопентен от двете страни на равнината на пръстена, която съвпада с равнината на $\text{C}=\text{C}$ -връзката и тя се запазва и след присъединяването. Това позволява да се проследи стереохимията на присъединяването – син или анти –



Стадий 1. В този стадий се присъединява бромнен катион към един въглероден атом на $\text{C}=\text{C}$ -връзката, но по-нататък бромният атом атакува със свободната си електронна двойка вакантната $2p\text{-AO}$ на катиона и образува втора ковалентна връзка с другия C -атом на $\text{C}=\text{C}$ -връзката. Получава се цикличен бромониев йон:



енантиомери, но и двата транс-изомери
доказателство за анти-присъединяване

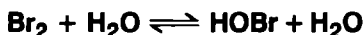
Стадий 2. В цикличния бромониев йон бромният мост заема едната страна на петатомния въглероден пръстен и от тази страна атака на бромидния йон е невъзможна. Той атакува бромониевия йон само от тилната (задната) страна на равнината на петчленния въглероден пръстен в еднаква степен на две места: а) и б).

Получават се два енантиомерни, 1,2-дибромоциклопентани, като и двата са с транс-конфигурация. Това е доказателство, че се образува цикличен бромониев йон и че присъединяването е „анти“ – от двете страни на равнината на въглеродния цикъл (и в двата енантиомера).

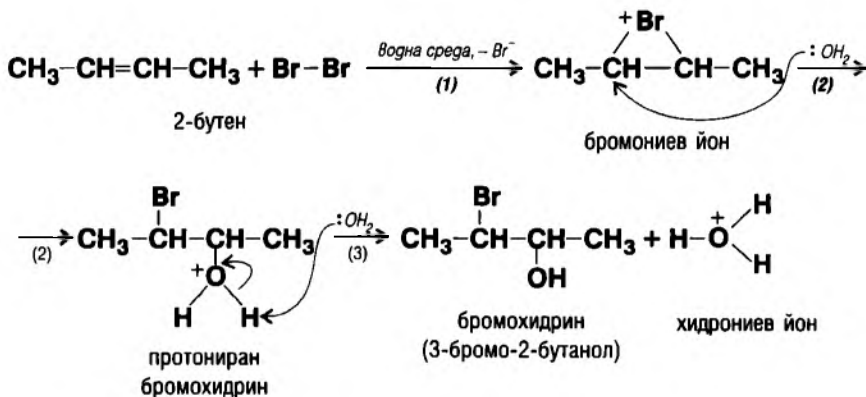
Цикличен бромониев йон под формата на хексафлуороантимонатна сол (SbF_6^-) е получен от Нобеловия лауреат за 1994 г. Джордж Ола (унгарец по произход).

Образуване на халогенохидрини

Във водна среда взаимодействието на бром с алкени води до получаване на халогенохидрин (а не дибромид както в CCl_4). Дълго време се считаше, че към двойната връзка $\text{C}=\text{C}$ се присъединява хипобромистата киселина, образувана при взаимодействие на бром с вода:



Сега е установено и се приема, че и тук първоначално се образува бромониев йон, но в следващия стадий вместо бромиден йон се присъединява вода (нуклеофил). Полученият протониран бромохидрин отдава протон на молекула вода (база) и се освобождава бромохидрина. От 2-бутен се получава само един бромохидрин:

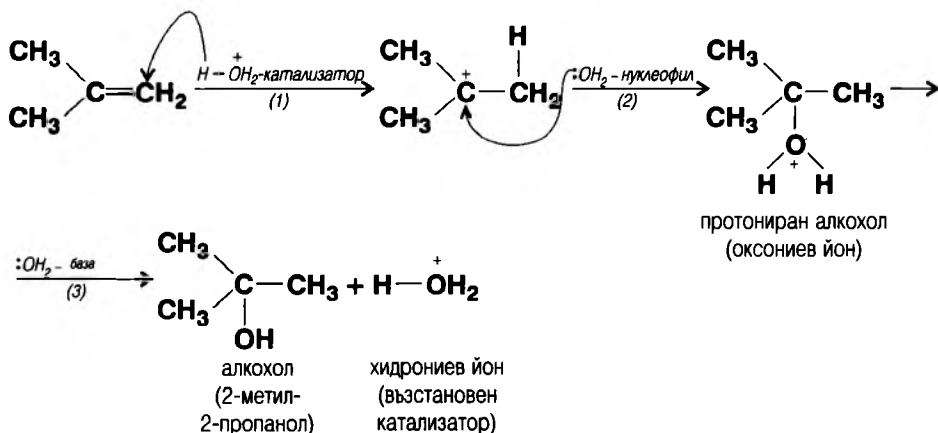


Реакцията с бромна вода е качествена реакция за $\text{C}=\text{C}$ -връзка (алкени), но вече е изместена от спектрални методи.

Присъединяване на вода към алкени (хидрация)

Вода се присъединява към алкени като дава алкохол. Процесът се нарича **хидрация**. Той е обратен процес на *дехидратацията на алкохоли до алкени*.

Реакцията се катализира от силни киселини и протича по механизъм, сходен на присъединяването на HX към алкени:



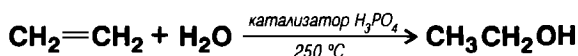
Стадий 1). Катализаторът H_3O^+ (киселина) протонира алкена. Образува се карбокатион.

Стадий 2). Карбокатионът присъединява вода (нуклеофил) – образува се протониран алкохол.

Стадий 3). Молекулата вода (база) отцепва протон (депротонира) от протонирания алкохол – получава се свободен алкохол и се възстановява хидрониевият йон (катализатора).

Присъединяването на вода протича региоселективно по правилото на Марковников.

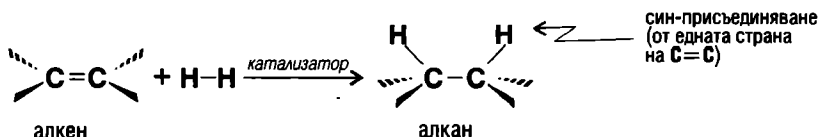
Киселинно-катализираната хидрация на алкени е подходящ метод за индустриално получаване на *етанол* от етилен:



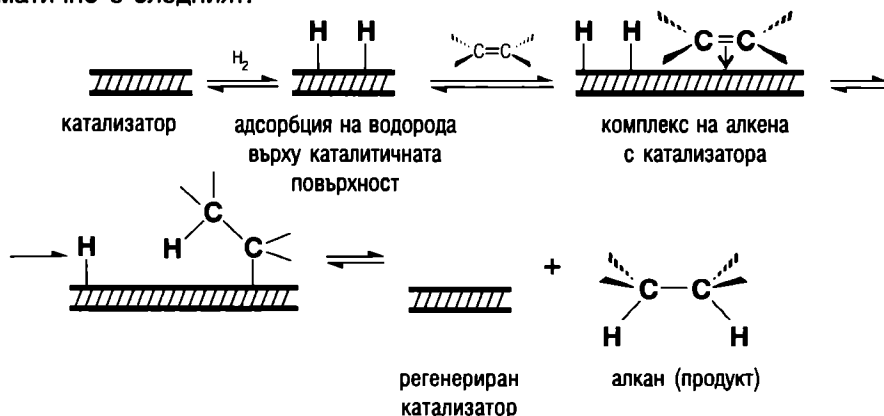
Само в САЩ по този метод годишно се произвеждат около 300 000 тона етанол. За лабораторни синтези на алкохоли този метод е неподходящ поради високата температура. За тази цел има създадени други методи, но те са по-сложни.

Редукция (хидрогениране) на алкени

Алкените присъединяват водород в присъствие на метални катализатори и дават съответни алкани. В органичната химия ние казваме, че в резултат на тази реакция двойната $\text{C}=\text{C}$ -връзка се хидрогенира (редуцира). Термините окисление и редукция в органичната химия се използват по-различно, отколкото в неорганичната химия. При органично окисление се образува връзка $\text{C}-\text{O}$, а при редукция – връзка $\text{C}-\text{H}$:



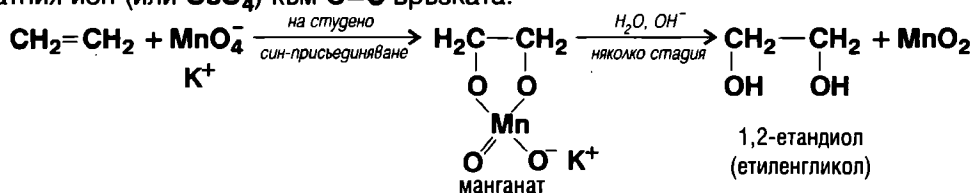
Най-използвани катализатори са **Pd**, силно разпрасен и нанесен върху въглен за по-голяма повърхност (**Pd/C**), и платина. Реакцията протича върху повърхността на металния катализатор като *син-присъединяване*, което се диктува от металната повърхност. Водородната молекула се адсорбира върху металната повърхност, а молекулата на алкена образува π -комплекс с нея. Механизмът на хидрогенирането схематично е следният:



Окисление на алкени

Хидроксилиране и разкъсване

Хидроксилирането на алкените е окисление, при което към двойната връзка се присъединяват две хидроксилни групи. Окислението се извършва в слабо алкална среда с калиев перманганат. Реакцията протича по-добре с осмиев тетраоксид OsO_4 , но той е силно токсичен. В първия стадий става син-присъединяване на перманганатния йон (или OsO_4) към $\text{C}=\text{C}$ -връзката:



Това окисление с KMnO_4 се използва и като качествена реакция за алкени.

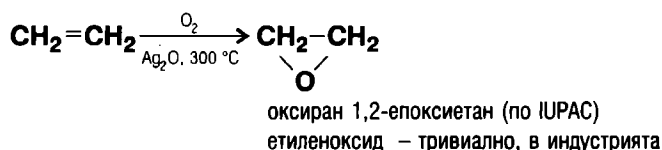
При нагряване протича енергично окисление на алкени с разкъсване на въглеродната верига при двойната връзка $\text{C}=\text{C}$:



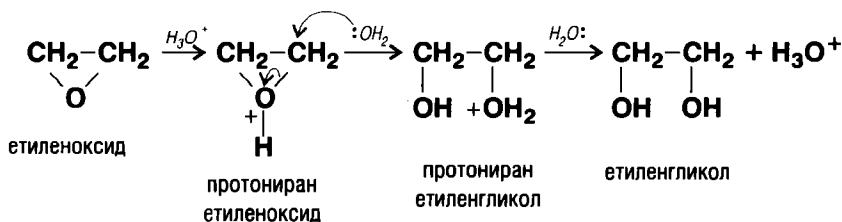
Подкислението със сярна киселина се извършва след като окислението с перманганата е завършило. Получават се две карбоксилни киселини, които се идентифицират и от тяхната структура се съди за положението на $\text{C}=\text{C}$ в алкена.

Епоксидиране на алкени

Епоксидирането представлява реакция, при която кислороден атом се притъкмява към $\text{C}=\text{C}$ -връзка и се образува тричленен хетеропръстен – ексиран. Етилен се окислява от кислорода на въздуха в присъствие на катализатор Ag_2O при 300°C .



Етиленоксидът е важен промишлен продукт. Само в САЩ годишно се произвеждат около 4 милиона тона от него. Той е важна суровина за производството на полиестерни влакна. За получаване на етиленгликол се действа на етиленоксид с вода в присъствие на киселина, при което пръстенът се отваря:



Полимеризация

Полимеризацията е процес, при който голям брой алкенови молекули (мономери) в присъствие на катализатори се присъединяват многократно и се свързват в дълги въглеродни вериги. Получават се макромолекули (от гр. *macros* = дълъг, голям), изградени от стотици и хиляди мономерни звена – полимери. Най-голям интерес представлява полимеризацията на етилен, пропилен и изобутилен, а също и на стирен (стирол, фенилетилен), $C_6H_5CH=CH_2$, които се произвеждат промишлено в големи мащаби. Само в САЩ годишно се произвеждат 10 милиона тона полиетилен.

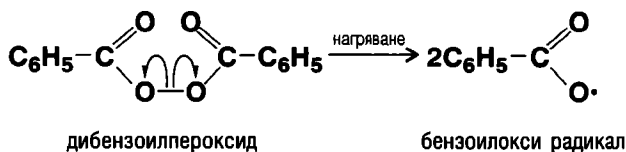
В зависимост от вида на катализатора, който определя и вида на процеса, полимеризацията бива: радикалова, катионна, анионна и координационна.

Радикалова полимеризация на етилен

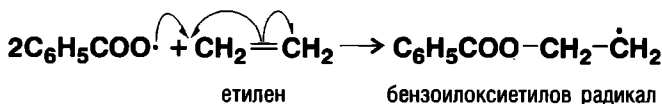
Полимеризацията на етилена протича при висока температура и налягане (150–320 °C, 1000–3000 атм.) и в присъствие на кислород или дибензоил пероксид, който при висока температура се разпада (дисоциира) до *бензоилокси радикали* – истинските катализатори на процеса. Той протича по общата схема за радикалови реакции в три етапа – инициране, развитие, прекъсване.

Етап 1. Инициране. Този етап включва два стадия – разпадане на дибензоилпероксида до бензоилокси радикали и начало на полимеризацията:

Образуване на катализатора:

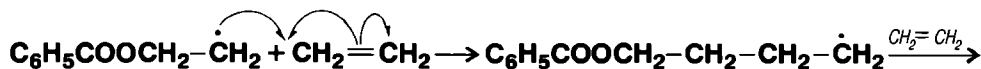


Начало на полимеризацията:



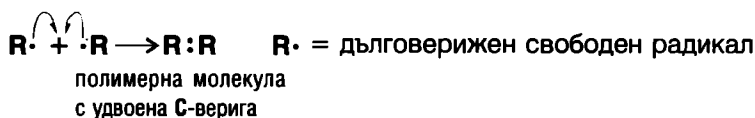
Получава се активна частица нов радикал, който продължава реакцията.

Етап 2. Развитие



След всяка присъединена молекула етилен се образува нов радикал и т. н.

Етап 3. Прекъсване. При рекомбинация (свързване) на два дълговерижни радикала не се получава нов свободен радикал – реакцията се прекъсва:



По метода на радикалова полимеризация се получават силно разклонени полимерни вериги, които биват с кратковерижно и дълговерижно разклонение:

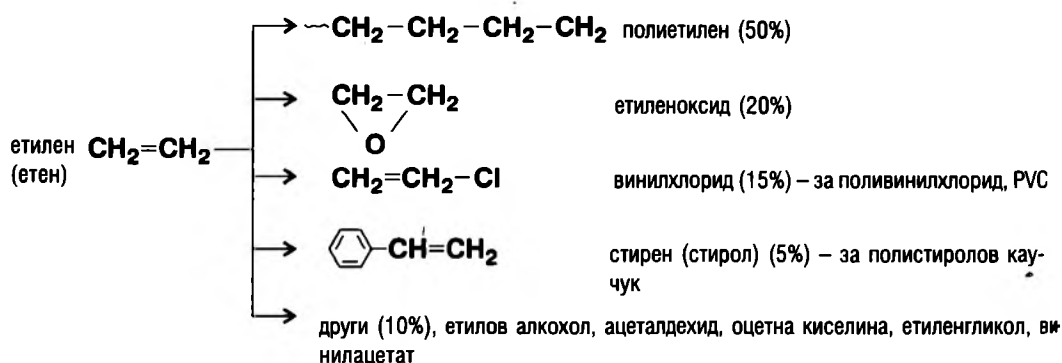


Дълговерижни разклонения се получават и ако от радикал с по-дълга верига друг такъв радикал откъсне водороден атом по-навътре във веригата. Молекулната маса достига до 50 000.

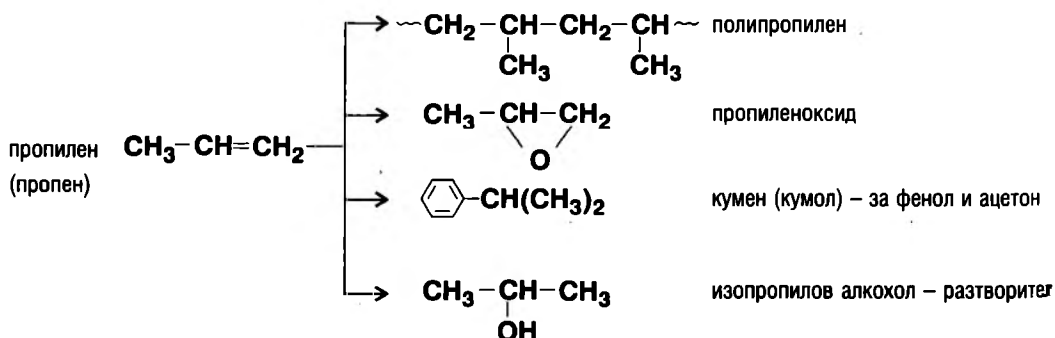
Този полиетилен се използва за изолация на кабели, фолио, съдове за битова употреба, бутилки, опаковки и др.

Значение и употреба

Етилен се произвежда в големи промишлени мащаби и е основна суровина в съвременната химическа промишленост за производство на важни химически продукти.



Пропилен. Заема второ място по мащаби на промишленото производство сред алкените. Само в САЩ годишното производство е 14 милиона тона пропилен. И тук основното количество отива за получаване на полипропилен.



Изобутилен (2-метилпропен), $\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{CH}_2$, както и 1-бутен, а също и цис- и транс-

2-бутен се получават промишлено от нефтените газове или крекинг-газовете в нефтената промишленост. Изобутилен като полиизобутилен отива главно за производство на автомобилни гуми на товарни коли и на велосипеди. Служи и като суровина за получаване на третичен бутилов алкохол. Чрез димеризиране и следващо хидрогениране от него се получава *изооктан* – важен продукт за оценка качеството на бензините (октановото число).

Мускалур. (Z)-9-трикозен  Представител на т. нар. *феромони* – полови атрактанти. Той се отделя от женската муха за привличане на мъжката муха, която го усеща в количества даже няколко молекули.

Задача. Напишете кондензираната формула на мускалура, като изразите геометрията на двойната връзка **C=C**.

Алкените са въглеводороди, които съдържат двойна $C=C$ -връзка. Те имат два въглеродни атома по-малко от алканите със същия брой въглеродни атоми и затова са **ненаситени въглеводороди**.

Наименованията на алкените по систематичната номенклатура IUPAC се образуват, като в названията на съответния алкан със същия брой въглеродни атоми окончието „ан“ се замени с „ен“. Най-простите алкени – етен, пропен и 2-метилпропен, имат възприети от IUPAC тривиални названия – етилен, пропилен и изобутилен.

При разклонени алкени най-дългата права верига (главна) съдържа $C=C$ -връзката и тя е в основата на названието на алкена. Номерирането на главната верига започва от по-близкия край до $C=C$ -връзката. Съставянето на цялото название започва с названията на заместителите, подредени по азбучен ред, предхождани от техните локанти, следвани от локанта на $C=C$ -връзка и названието на главната верига (като алкен). Едновалентните групи се наименоуват, като към названието на съответния алкен се добави окончание „ил“. Свободната валенция получава локант 1.

Източници на най-важните алкени са алкани (нефтена фракция C_4-C_8 , която се подлага на термичен крекинг при $900\text{ }^{\circ}\text{C}$). Високата температура се налага, за да добие по-голяма стойност членът $T\Delta S$ в уравнението $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ и крекирането, което е **ендотермичен** процес, ($\Delta H > 0$), да се превърне в **екзергонен** процес ($\Delta G < 0$).

Структурата на двойната връзка се характеризира с наличие на σ -свързване $C-C$ и π -свързване $C=C$. Не се възприема точно пресмятане на дяла на π -връзката в двойната връзка, но твърдо се приема, че π -връзката е по-слаба от σ -връзката. Около двойната връзка свободно въртене (при обикновени условия) е невъзможно, тъй като завъртането води до разкъсване на π -връзката.

Конституционната изомерия при алкените освен верижна (скелетна) е и позиционна. При алкените има и пространствена изомерия – цис-транс при симетрично дизаменени алкени и **E, Z** в общия случай, базиран на правилото на последователността на Кан-Инголд-Прелог – правилото за старшинството на заместителите.

Терминалните и несиметрично замесените алкени имат слаб диполен момент, определен от електроноподаващите алкилови групи.

Стабилността на алкените се определя от броя на алкиловите групи при $C=C$ -връзката – колкото той е по-голям, толкова алкенът е по-стабилен, а от цис-транс-изомерите по-стабилен е транс-изомерът.

Получаването на алкени (лабораторно) става главно по два метода: дехидрация на алкохоли и дехидрохалогениране на алкилхалогениди. Киселинно-катализираната дехидрация на алкохолите, включително и първични, протича по **E1** механизъм през ендергонен стадий с образуване на междинен карбокатион. Реакцията като цяло обаче е екзергонна. При някои алкохоли с подходяща структура междинният карбокатион търпи регрупировка на **C**-скелета чрез хидридно (H^-) или метилово ($:CH_3^-$) преместване. В следващия стадий се отделя H^+ , съседен на катиона, и то главно този, който води до образуване на по-замесен алкен (правило на Зайцев).

Реакциите на алкените са главно присъединителни към $C=C$. **Присъединяването на HX , X_2 , H_2O и други реагенти от типа на $H-A$ е електрофилно**, в два стадия, като в първия стадий се образува карбокатион (той може да търпи регрупировки), а след това се присъединява нуклеофилната част на реагента (или друг нуклеофил – вода вместо X^- при образуване на халогенохидрини). При несиметрични алкени присъединяването е по правилото на Марковников.

Алкените се окисляват от KMnO_4 , OsO_4 в меки условия (хидроксилат се), а в твърди условия – до карбоксилни киселини в резултат на разкъсване на $\text{C}=\text{C}$. При окисление с O_2 и катализатор сребърен оксид се получават окисрани (алкиленови) оксиди. Алкените се полимеризират – радикалово (полиетилен) и по катионен механизъм (полиизобутилен за вътрешни автомобилни гуми).

КЛЮЧОВИ ДУМИ

алкени, крекиране на $\text{C}_2\text{--C}_8$ алкани, ендотермичен стадий, ендергонен стадий, екзергонна реакция, позиционна изомерия, цис-транс-изомерия, *E,Z*-номенклатура, стабилност на алкени, свърхспрежение, дехидрация на алкохоли, дехидрохалогениране на RX , хидридно и метилово преместване, присъединяване на HX , H_2O , X_2 и окисление, хидроксилране, разкъсване на $\text{C}=\text{C}$, епоксидиране, образуване на халогенохидрини, полимеризация

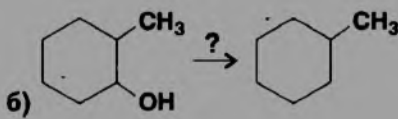
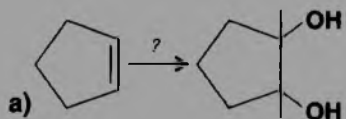
ДОПЪЛНИТЕЛНИ ЗАДАЧИ

1. Предложете алкени, които дават следните съединения:

а) $?\xrightarrow{\text{HCl, етер}}$ 2-хлоро-3-метилхептан

б) $?\longrightarrow$ 2-хлоро-2,3-диметилхептан

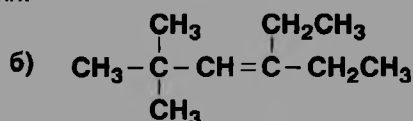
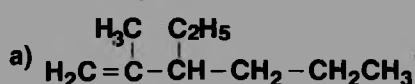
2. Как ще проведете реакцията:



3. Напишете структурите на алкени, които при окислително разкъсване с KMnO_4 дават следните продукти:

а) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} + \text{CO}_2$; б) $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$.

4. Наименувайте по IUPAC следните съединения:



5. Напишете структурата на следните съединения (науменовани по IUPAC):

а) 4-трет.бутил-2-метил-2-хексен;

б) 3-етил-2,6-диметил-3-хептен

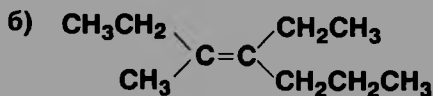
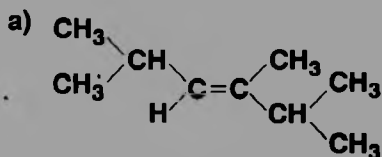
6. Подредете по старшинство по Кан–Инголд–Прелог следните заместители:

а) $-\text{CH}_3$, $-\text{OH}$, $-\text{Br}$, $-\text{NH}_2$, H

б) $-\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}=\text{CH}_2$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{C}\equiv\text{CH}$, $-\text{C}\equiv\text{N}$

в) $-\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CHO}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHCH}_3$

7. Наименувайте по IUPAC, като означите и геометрията по E, Z-системата следните съединения:



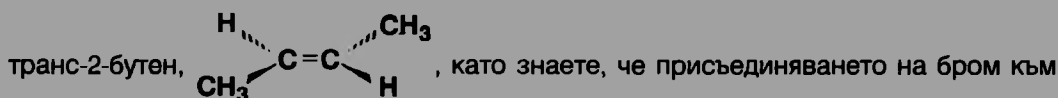
8. Попълнете възможните локанти и напишете формулите на всички възможни E-изомери:

а) (E)-3-метил-?-хептен

б) (E)-3-метил-?-хексен

в) (E)-4-етил-6-метил-?-нонен

9. Предскажете стереохимията на присъединителния(те) продукт(и) на бром към



$\text{C}=\text{C}$ е анти. Използвайте перспективни и проекционни формули.

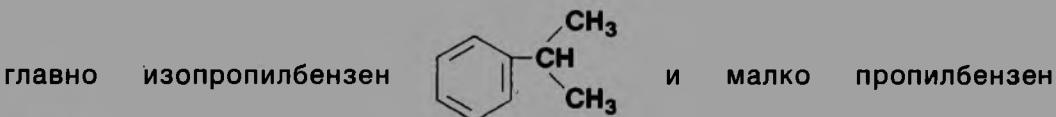
10. Две съединения с еднаква молекулна формула C_6H_{12} се различават по това, че едното обезцветява бромна вода, а другото не реагира. Предскажете кои са тези две съединения, като имате предвид, че:

а) въглеродните им вериги са неразклонени; б) съединението, което реагира с бромна вода е само едно (няма изомери).

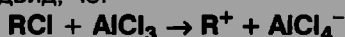
ПОГЛЕД НАПРЕД

1. Обяснете защо цис-2-бутен и транс-2-бутен при хидроксилиране дават различни продукти. Напишете структурите и посочете стереохимията на всеки от продуктите.

2. Бензен реагира с пропилхлорид, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, при катализатор AlCl_3 , като дава



$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$. Обяснете защо главен продукт е изопропилбензен, като имате предвид, че:



9

Алкадиени

Алкадиените са въглеводороди с две двойни въглерод-въглеродни връзки в молекулите им. Те имат обща формула C_nH_{2n-2} . Взаимното разположение на двойните връзки играе съществена роля върху тяхната структура и свойства.

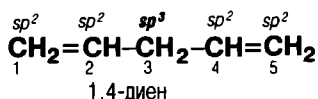
Видове

Според взаимното разположение на двойните връзки алкадиените биват:

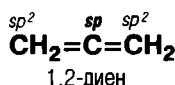
а) Изолирани диени (с изолирани двойни връзки). При тях двойните връзки са разделени чрез един или повече sp^3 -хибридизирани въглеродни атома. Те не се влияят взаимно и се отнасят като две отделни (самостоятелни) етиленови връзки.

б) Кумулени (със струпани = кумулирани двойни връзки). Наричат се още **алени**, **1,2-диени**. Двете двойни връзки имат общ, централен sp -хибридизиран въглероден атом.

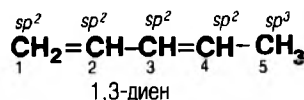
в) Спрегнати диени, **1,3-диени**. При тях двете двойни връзки са разделени от една проста въглерод-въглеродна връзка.



а) неспрегнат, изолиран диен



б) алени

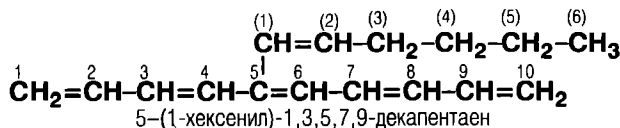
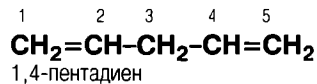
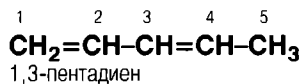
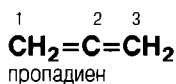


в) спрегнат диен

Най-важни са спрегнатите диени както в теоретично отношение, така и с голямо-то си практическо значение.

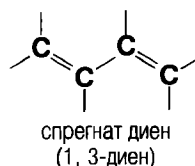
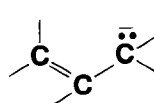
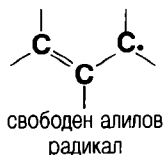
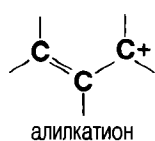
Наименования

Названията на въглеводородите с две и повече двойни връзки се образуват по общите правила както при алканите и алкените, като за двойна връзка се използва окончанието „ен“ с представка „ди“, „три“, „тетра“, (т.е. диен, триен, тетраен) и т. н. според броя на двойните връзки. Всяка от тях получава локант (цифра за местонахождение), като се следи да се използват най-ниски стойности. Друга особеност е, че за главна верига се избира тази, която има възможно най-голям брой двойни връзки:



Спрежение, спрегнати системи

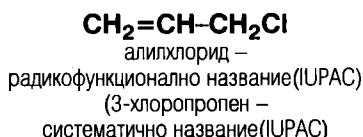
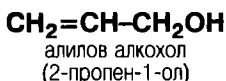
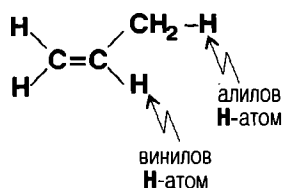
Термините „спрежение“, „спрегнат“ произлизат от лат. coniugo = свързвам, прягам; coniugatio = свързване, спрежение. Спрегнатите системи се характеризират с наличие на една двойна въглерод-въглеродна връзка, свързана непосредствено с втора функционална единица. Ако тази функционална единица е положително зареден въглероден атом, това е карбокатион, наречен **алилкатион**. Ако този въглероден атом носи единичен електрон, това е **свободен алилов радикал**, а ако носи два електрона – **алиланион**. Втората функционална единица може да бъде двойна връзка (**C=C**, **C=O** и др.):



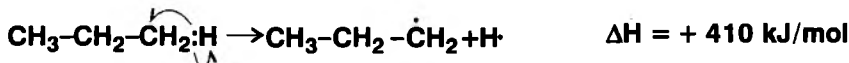
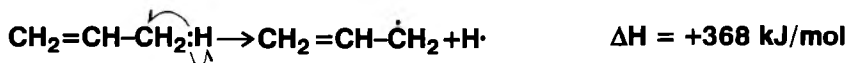
Названието „**алил**“ идва от лат. allium sativum = чесън, съдържащ **диалилдисулфид**, който му придава характерната миризма и вкус.

Алилкатионът, алиловият свободен радикал и алиланионът са най-простите спрегнати системи, т. е. както и други подобни по-сложни химични частици от алилов тип възникват като иинтермедиати при много органични реакции, в това число и при реакции на спрегнати диени, които се разглеждат тук.

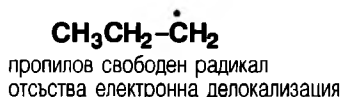
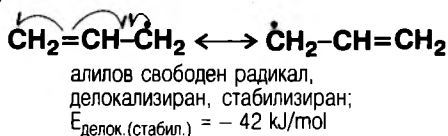
Терминът „**алил**“ означава структурната единица **C=C-C**. Въглеродният атом, съседен на двойна връзка, се нарича алилов **C**-атом. Той заема т. нар. алилово положение в алиловата структурна единица. **Алил** е родов термин при неутрални молекули с функционална група в алилово положение.



Реакции, които водят до образуване на алилов радикал или **алилов** катион, протичат много по-лесно, отколкото тези, при които се образува **алкилов** радикал или **алкилкатион**, напр.:



Причината е в това, че образуваният алилов радикал е делокализиран – три електрона (два π -електрона и един единичен електрон) са делокализирани върху три ядра, а това води до неговата стабилизация.



По аналогичен начин се стабилизира и алилкатионът и алиланионът.

Задача. Напишете структурните (конституционни) формули и посочете алиловата структурна единица **C=C** в съединенията: 2-пентен-1-ол, 1-бромо-4-метил-2-хексен; 2-метил-3-хлоропропен, диалкилдисулфид.

СПРЕГНАТИ ДИЕНИ (1,3-диени)

Относителна стабилност

В сравнение с диените с изолирани **C=C**-връзки, спрегнатите диени са по-стабилни. Това се вижда от техните топлини на хидрогениране, показани на табл. 1.

Табл. 1.

Диен или алкен	Формула	Продукт на хидрогениране	ΔH (хидрогениране)		$E_{\text{делок. (спрег. стабил.)}}$	
			kJ/mol	kcal/mol	kJ/mol	kcal/mol
1-пентен	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	126	30,1	—	—
1,4-пентадиен	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	252	60,2	—	—
1-бутен	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	126	30,1	—	—
1,3-бутадиен	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	236	56,4	16	3,8

От таблицата се вижда, че:

1. Топлината на хидрогениране на 1,4-пентадиен с изолирани **C=C**-връзки (252 kJ/mol) до пентан е точно равна на удвоената топлина на хидрогениране на 1-пентен (126

kJ/mol). Това показва, че между двете изолирани C=C-връзки отсъства взаимно влияние.

2. Топлината на хидрогениране на 1,3-бутадиен до бутан (236 kJ/mol) е с 16 kJ/mol (3,8 kcal/mol) по-малка от очакваната, удвоена топлина на хидрогениране на 1-бутен ($2 \times 126 = 252 - 236 = 16$ kJ/mol). Тази топлина (16 kJ/mol) се е отделила при самото образуване на 1,3-бутадиена, той е станал по-беден на енергия и по-стабилен. Затова тя се нарича **енергия на стабилизация** на спрегнатия 1,3-бутадиен. Нарича се още **енергия на делокализация** или **енергия на спрежение**, тъй като е резултат на електронна делокализация (спрежение) в молекулата на 1,3-бутадиена.

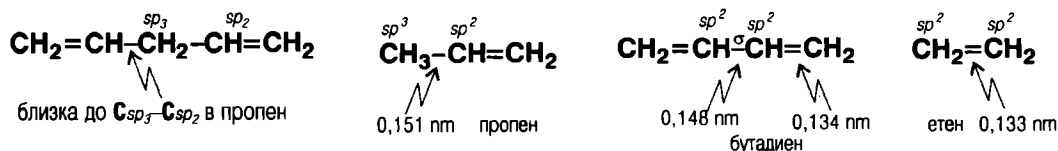
Наличието на електронна делокализация (спрежение) води до особености в структурата и реакционната способност на 1,3-бутадиена (изобщо на спрегнатите диени).

Задача. Топлината на хидрогениране на пропaдиен (ален) $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$ е 295 kJ/mol (70,5 Kcal/mol), на пропен $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ – 125 kJ/mol. Подредете по стабилност трите вида алкадиени – със струпани, с изолирани и със спрегнати C=C-връзки, като ползвате и таблица 1.

Структура

Хибридно-орбитално описание

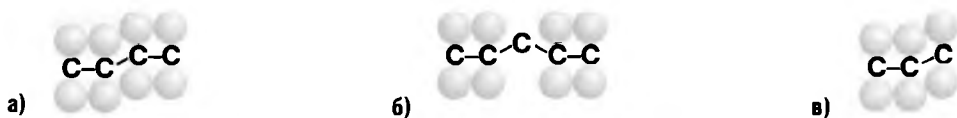
Главният фактор, който играе определяща роля върху структурата на спрегнатите диени, е тяхната повишена стабилност в сравнение с останалите диени – изолирани и кумулирани. Две са обясненията за тази повишена стабилност. Според едното обяснение това се дължи на разликата в хибридните орбитали, които участват в σ -връзката, разделяща двете двойни връзки:



В първия случай – 1,4-пентадиен с изолирани C=C, двете σ -връзки са от типа $\text{sp}^2 - \text{sp}^3$, докато в 1,3-бутадиена σ -връзката е $\text{sp}^2 - \text{sp}^2$, т. е. има по-силен s-характер. Електроните, заемащи sp^2 -орбиталите в σ -връзката C^2-C^3 на 1,3-бутадиена са с по-ниска енергия, те са по-близо до ядрата, връзката е по-къса и по-здрава. Така че спрегнатият диен (1,3-пентадиен) изобщо е с по-ниска енергия от неспрегнатия 1,4-пентадиен.

Молекулно-орбитално описание

Второто обяснение за понижената енергия на спрегнатите диени се основава на делокализацията на неговите π -електрони, каквато в изолираните диени отсъства. Това може да се покаже най-добре чрез сравняване на молекулно-орбиталните модели на двата диена:



Фиг. 1. Орбитални модели на: а) 1,3-бутадиев (спрегнат); б) 1,4-пентадиен (неспрегнат); в) алилов свободен радикал (за сравнение). Показани са само молекулните орбитали с най-ниска енергия.

В 1,3-бутадиев четирите въглеродни атома са sp^2 -хибридизирани и при всеки от тях има по една $2p$ -атомна орбитала. При комбинация те дават четири π -молекулни орбитали – две свързващи и две антисвързващи, от които тази с най-ниска енергия, показана по-горе, е без възлова повърхност. Така че между C^2 и C^3 има благоприятно свързващо взаимодействие, каквото липсва в 1,4-пентадиена. Връзката между C^2 и C^3 е отчасти двойна, скъсена, по-здрава. Затова 1,3-бутадиевът е по-стабилен от неспрегнатия диен.

Конформация

Всички sp^2 -хибридизирани въглеродни атоми имат тригонална симетрия, валентни ъгли около 120° и равнинна геометрия. Около простата σ -връзка $C^2 - C^3$ е възможно свободно въртене и възникване на две конформации, в които всички атоми застават в една обща равнина:

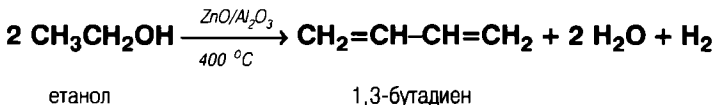


Термините **s-цис** и **s-транс** служат за означение на кратковременно пространствено разположение на двете двойни връзки спрямо простата връзка $C^2 - C^3$ (**s** – от англ. single = единствен, прост; single bond = проста връзка). При геометричните изомери спрямо двойна въглерод-въглеродна връзка термините цис и транс означават трайно пространствени ориентации (конфигурации). Въртенето около простата връзка $C^2 - C^3$ в 1,3-бутадиев не е съвсем свободно, има малък бариер ($\sim 16 \text{ kJ/mol}$), тъй като се преминава през **s-цис** конформацията, в която има вътрешно напрежение от вандерваалсовото отблъскване на крайните водородни атоми. Това повишава енергията на тази конформация. **s-Цис** конформацията, макар и енергетично неизгодна, е задължителна при т. нар. циклоприсъединителни реакции на спрегнатите диени (присъединителни реакции, при които се образува цикъл).

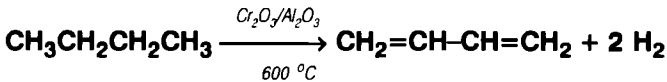
Промислено гобиване

Съществуват много методи за получаване на спрегнати диени. Промислено значение имат методите за получаване на двата най-важни техни представителя – 1,3-бутадиев и 2-метил-1,3-бутадиев (изопрен) – суровини за получаване на синтетичен каучук в големи мащаби. Един от първите промишлени методи за получаване на

1,3-бутадиен – суровина за производство на синтетичен каучук за автомобилни гуми, е този на Лебедев (1934 г.).

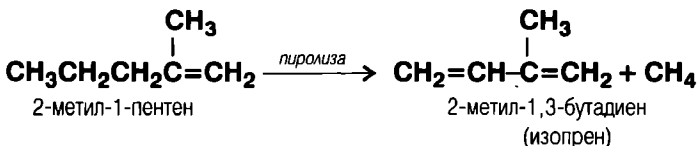


Сега 1,3-бутадиен се добива главно чрез дехидрогениране на бутан при висока температура и катализатор (пиролиза):



Използва се бутан-бутеновата фракция, добивана при преработката на нефта, тъй като и бутенът също се дехидрогенира при тези условия. Методът е малко използваем лабораторно.

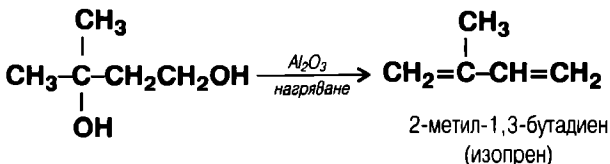
Изопренът, 2-метил-1,3-бутадиен е гравивна единица на естествения каучук. Синтетично той се получава в промишлени мащаби чрез пиролиза на 2-метил-1-пентен:



Исходният 2-метил-1-пентен се получава чрез димеризация на пропен в присъствие катализатор триалкилалуминиеви съединения.

Лабораторно получаване

Общ метод за лабораторно получаване на спрегнати диени е дехидрохалогениране на **алилхалогениди** от **C₄** нагоре по познатия начин за получаване на алкени. Друг общ лабораторен метод е дехидратацията (обезводняването) на 1,3-диоли (двувалентни алкохоли):



По този метод изопрен се произвежда и в промишлени мащаби.

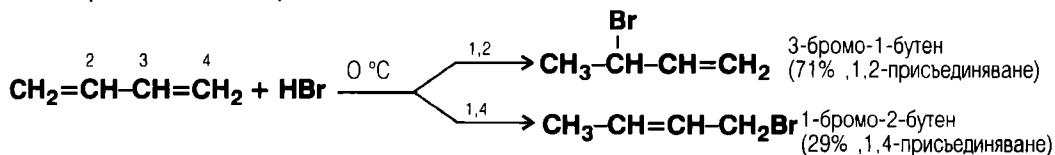
Изопренът е нискокипяща течност (с температура на кипене 31,4 °С), а бутадиенът е газ (темп. кип. – 4,4 °С).

Реакции на алкадиени

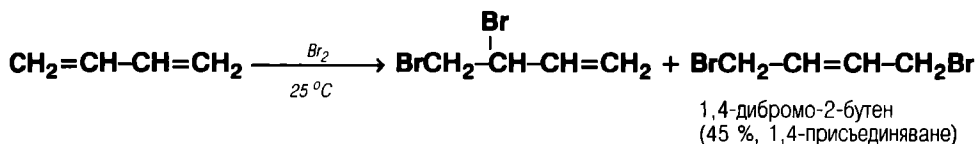
Електрофилно присъединяване на халогеноводород и халогени

Подобно на алкените, спрегнатите диени също присъединяват (електрофилно) халогеноводород, но разликата между тях е съществена. И в двата случая се спазва правилото на Марковников в първия стадий, но различията следват във втория стадий. Така например, при взаимодействието на **HBr** с 1,3-бутадиен се получава смес

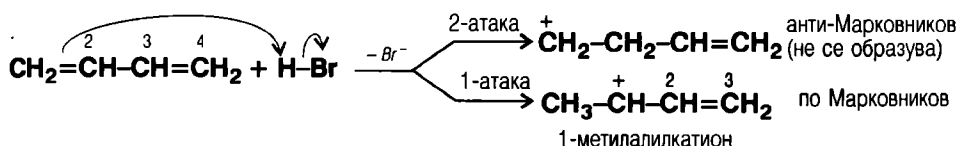
от два продукта. Единият е 3-бromo-1-бутен – типичен продукт на 1,2-присъединяване по Марковников, както при алкените (директно присъединяване). Вторият продукт е 1-бromo-2-бутен. Той е необичаен и е резултат на 1,4-присъединяване (спрегнато присъединяване):



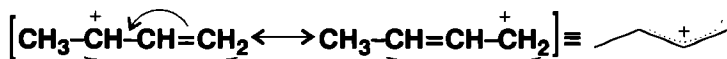
По аналогичен начин протича и **присъединяването на бром:**



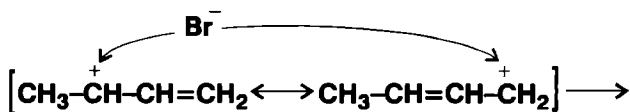
В първия стадий протон от **HBr** се присъединява към една от крайните **CH₂**-групи (по Марковников):



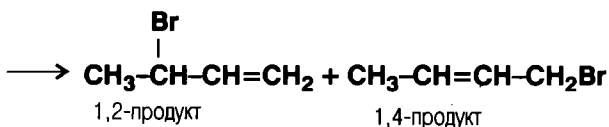
Катионът, образуван по правилото на Марковников, е делокализиран:



Двете гранични структури описват **един** катион (както и скелетната формула) с делокализирани двата π -електрона около трите алилови ядра. Зарядите в граничните структури не означават, че там те са цели. Те по-скоро показват местата с понижена електронна плътност, където ще протече атаката на отрицателния бромиден йон:



гранични структури (нереални)



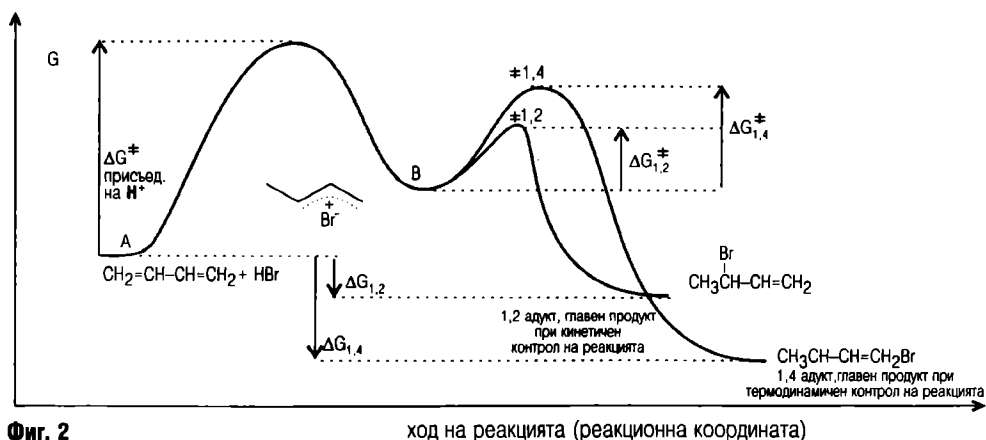
Формулите на крайните продукти 1,2- и 1,4- обаче описват реални молекули.

Съотношението между 1,2- и 1,4-присъединителните продукти зависи от температурата. Така например 1,3-бутадиен и HBr дават:

При 0 °C: 71 % 1,2-адукт и 29 % 1,4-адукт (адукт = присъединителен продукт)

При + 40 °С: 15 % 1,2-адукт и 85 % 1,4-адукт.

Това съотношение се определя от втория стадий на реакцията – присъединяването на бромидния йон, тъй като и двете направления (1,2 и 1,4) имат общ първи стадий, при което се образува общ, делокализиран 1-метилалилов катион. Различията идват във втория стадий на реакцията, който протича в две конкурентни направления – атака в положение 2- и 4- (по отношение изходния диен). Това е показано на фиг. 2, където е представен енергетичният профил на реакцията на 1,3-бутадиен с HBr.

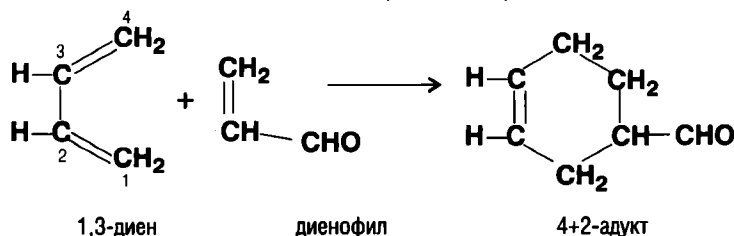


Фиг. 2

При ниска температура (0 °C) реакцията в двете направления на втория стадий е необратима. Преходното състояние 1,2 е с по-ниска енергия и реакцията в това направление протича с по-голяма скорост – образува се главно 1,2-адукт. В този случай казваме, че реакцията е под **кинетичен контрол (контролира се от скоростта)**. При висока температура (+ 40 °C) всички стадии стават обратими (равновесни), реактантите са богати на енергия – достатъчни, за да се достигнат и двете преходни състояния *1,2 и *3,4 на правата и обратната реакция, като равновесието е изместено към най-стабилния 1,4-адукт (с най-ниска енергия). В този случай реакцията е под **термодинамичен контрол (контрол на равновесието)**.

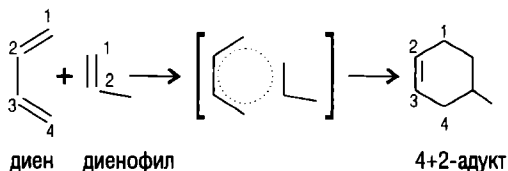
Реакция на Дилс-Алдер (4+2-циклоприсъединение)

Спрегнатите диени присъединяват в положение 1,4 алкенови съединения, съдържащи електронноакцепторна група при двойната връзка. Получават се 6-атомни циклични съединения с една двойна връзка в пръстена:



Макар и трудно, реакцията протича с етилен при 200 °С (в малка степен).

В преходното състояние 6-те π -електрона (4 от диена и 2 от диенофила) образуват общ 6-електронен цикъл (обединяващ електронен цикъл), който обхваща 6-те въглеродни ядра (4 от диена и 2 от диенофила). Извършва се преразпределение на електроните, като за сметка на две π -връзки се създават две σ -връзки, а третата π -връзка се мести в положение $C^2 - C^3$ на диеновия фрагмент:



Реакцията на Дилс-Алдер има важно значение, тъй като е една от малкото реакции за синтез на циклични съединения. Чрез подобни циклоприсъединявания на изопрен (като диен или диенофил) се получават циклични природни съединения. Редица важни природни съединения, напр. витамин А, каротен и много други са изградени на изопренов принцип – техният въглероден скелет е изграден от изопренови структурни звена.

Авторите Otto Paul Hermann Diels и Kurt Alder са Нобелови лауреати за 1950 г.

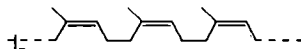
Полимеризация

Тя е една от най-важните реакции на спрегнатите диени с голямо практическо значение. Полимеризацията се извършва в присъствие на катализатори, наречени **инициатори**, тъй като те само предизвикват и дават началото на реакцията. По-нататък тя сама се поддържа чрез непрекъснато възникване на активни центрове след всяко присъединяване на диенова молекула към изграждащата се верига. Процесът може да се нарече полиприсъединяване на диенови молекули в дълга въглеродна верига (стотици и хиляди диенови звена, наречени мономерни звена). При полимеризацията се къса само една π -връзка, в полимера остава по една двойна връзка за всяко мономерно звено, която дава възможност за цис- и трансконфигурация на мономерните звена в полимера:

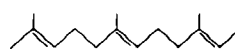


цис-полибутадиен (еластичен)

$\sim$ = инициатор



цис-полиизопрен (еластичен)
(естествен и изкуствен
полиизопренов каучук)



транс-полиизопрен
(гутаперча)
твърд, нееластичен

Алкадиените са въглеродороди с две двойни връзки. Те биват: **изолирани диени** (с изолирани двойни връзки – разделени чрез sp^3 -хибридизирани въглеродни атоми); **кумулени** – със струпани двойни връзки (имат общ sp -хибридизиран въглероден атом) и **спрегнати диени** – двойните връзки са разделени чрез една проста връзка. Най-важни в теоретично и практическо отношение са спрегнатите диени. Те са част от т. нар. „**спрегнати системи**“. Те съдържат двойна връзка и към нея свързана втора функционална единица – въглероден атом, носещ положителен заряд, или единичен електрон, или втора двойна връзка $C=C$, $C=O$ и др. Най-простите спрегнати системи – алилови катиони и алилови свободни радикали, играят важна роля като интермедиати в органични реакции. Те са трицентрови системи – два или три електрона обхващат три въглеродни ядра. Спрегнатите диени са четирицентрови – четири π -електрона са делокализирани и обхващат четири въглеродни ядра. Това води до понижаване на енергията на спрегнатите диени. Това понижаване е **мярка за стабилизацията** на спрегнатите диени. Нарича се още **енергия на делокализация, енергия на спрегновение**. Това е първата особеност на спрегнатите диени в сравнение с неспрегнатите диени.

Втората особеност на спрегнатите диени е конкурентно присъединяване на електрофилни реагенти (HBr , Br_2 и др.) – **директно (в 1,2-положение) и спрегнато (в 1,4-положение)**. Двете направления имат общ стадий – присъединяване на електрофилна химична частица (H^+ , Br^+) към единия от крайните въглеродни атоми на диеновата система, при което се образува карбокатион от алилов тип, стабилизирани чрез електронна делокализация и делокализация на заряда в положение 2 и 4 на изходния диен. Във втория стадий се присъединява отрицателно заредената част (анион) на реагента – конкурентно в 2- и 4-положение и се образува смес от 1,2- и 1,4-присъединителни продукти. Съотношението между тях зависи от температурата. **При ниска температура** реакцията и в двете направления е необратима, главен продукт е 1,2-адукта, който е по-нестабилен, но се образува с по-голяма скорост (има по-ниска енергия на активация) – реакцията е под **кинетичен контрол** (контрол на скоростта). **При висока температура** реакцията е обратима (равновесна), равновесието е изтеглено към по-стабилния 1,4-продукт. **Контролът е термодинамичен** (контрол на равновесието).

Важна реакция на спрегнатите диени е присъединяването в 1,4-положение на алкенови съединения, съдържащи при двойната връзка електроноакцепторна група ($C=O$, $COOR$ и др.) – реакция на Дилс-Алдер. Образува се 6-членен циклоприсъединителен продукт с една двойна връзка в положение $C^2 - C^3$ на диеновия фрагмент. Затова реакцията се нарича 4+2-циклоприсъединяване. В преходното състояние 6-те π -електрона (4 от диена и 2 – алкенови) образуват 6-членен обединяващ електронен цикъл, обхващаш 6 въглеродни ядра – 4 на диена и 2 на алкеновото съединение (**диен + диенофил**). Става преразпределение на електроните, образуват се две σ -връзки и се сключва 6-атомен въглероден пръстен с една двойна връзка между $C^2 - C^3$ на диеновия фрагмент.

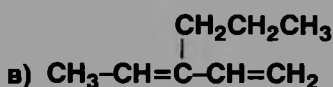
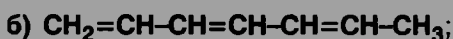
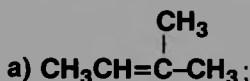
Много важна реакция с теоретично и голямо практическо значение е **полимеризацията** на спрегнатите диени. Получените полимери съдържат една двойна връзка в мономерните звена и това дава възможност в зависимост от условията да се получават цис- и транс-полимери. Ценни за производството на каучук са цис-изомерите, които притежават еластичност (цис-полибутадиен, цис-полиизопрен). Транс-полиизопренът, наречен гутаперча, е нееластичен и с ограничено значение. Естественят каучук е цис-полиизопрен. Много природни продукти имат изграден въглероден скелет от изопренови звена (изопреново правило).

КЛЮЧОВИ ДУМИ

алкадиени, изолирани диени, кумулени, спрегнати диени, спрегнати системи, алилови катиони, алилови свободни радикали, стабилизация на спрегнатите системи, делокализация, енергия на делокализация (стабилизация, спрежение), електрофилно присъединяване, директно (1,2) присъединяване, спрегнато (1,4) присъединяване, кинетичен контрол, термодинамичен контрол, (4+2) циклоприсъединяване (реакция на Дилс-Алдер), полимеризация, цис-полибутадиен, цис-полиизопрен, синтетичен каучук, естествен каучук, еластичност, гутаперча

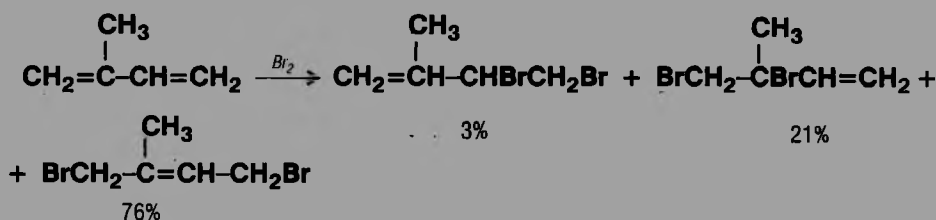
ДОПЪЛНИТЕЛНИ ЗАДАЧИ

1. Наименувайте по IUPAC следните съединения:



2. Съставете формулите на възможните 6 изомерни диени с молекулна формула C_5H_8 . Кой от тях са спрегнати диени?

3. При електрофилно присъединяване на Br_2 към изопрен е получена смес от следните съединения:



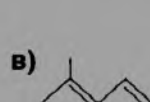
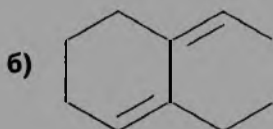
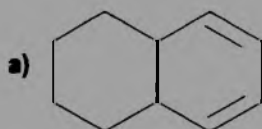
Обяснете защо от 1,2-присъединителните продукти 3,4-дибромо-3-метил-1-бутен (21 %) преобладава над 3,4-дибромо-2-метил-2-бутен (3 %).

4. Предложете структура на спрегнат диен, който дава един и същ продукт при 1,2- и 1,4-присъединяване на HBr .

5. Подредете по реакционна способност в реакцията на Дилс-Алдер следните диенофили: $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{CH}_2=\text{CHCHO}$, $(\text{NC})_2\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2$; $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$

ПОГЛЕД НАПРЕД

1. Посочете кои от следните диени а), б) и в) имат s-цис-конформация и кои – s-транс-конформация. При кой s-транс диен е възможно свободно въртене и преминаване в s-цис? Възможни ли са движения около C–C прости връзки в циклическите диени и какви са те?



Алките са въглеводороди, съдържащи тройна въглерод-въглеродна връзка. **Ациклените** алкини имат обща формула C_nH_{2n-2} , а цикличните – C_nH_{2n-4} . Най-нисшият и най-прост представител на алкините е **ацетиленът**, $HC\equiv CH$. Монозаместените алкини (алкилацетилени), $RC\equiv CH$, се наричат **терминални алкини** с тройна връзка *в края на веригата*, а дизаместените алкини (диалкилацетилени), $RC\equiv CR$, са с *вътрешна тройна връзка*. Водородният атом при тройната връзка на терминалните алкини се отличава с особени, значителни киселинни свойства, което разкрива допълнителни синтетични възможности.

Наименования

Най-нисшият алкин има тривиално название **ацетилен**, което широко се използва и е възприето от IUPAC. Тривиални са названията и на някои алкилацетени и диалкилацетилени с по-прости алкилови групи, но те вече не се използват. Сега наименованията на алкините се образуват по общите правила на IUPAC, прилагани при алкани, като окончанието **-ан** се замени с **-ин**. От четвъртия член нагоре (подобно на алкените) има възможност за позиционна изомерия и мястото (локацията) на тройната връзка се означава с цифра (число) пред названието на основната верига, съдържаща тройната връзка.



етин

(ацетилен)



пропин

(метилацетилен)



1-бутин

(етилацетилен)



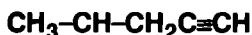
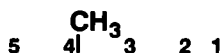
2-пентин

(етилметилацетилен)



1-пентин

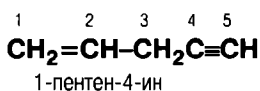
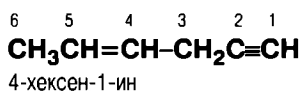
пропилацетилен



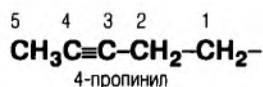
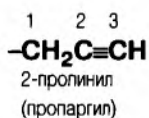
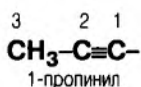
4-метил-1-пентин

Задача. Напишете формулите на всички възможни (7) изомерни алкини с формула C_6H_{10} . Наименувайте ги по IUPAC.

Съединения, съдържащи едновременно двойна и тройна връзка, получават окончание **-енин** (**ен** + **ин** = **енин**, а не -инен). Номерирането на веригата започва от този край, който е по-близо до една от двете сложни връзки, а ако те са на еднакво разстояние от двата края – откъм страната на двойната връзка:

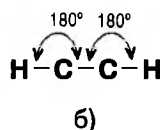
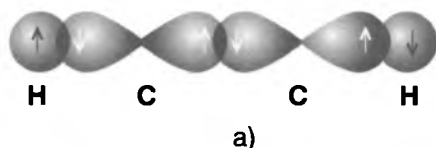


Едновалентните групи имат окончание **-ил** след наставката **-ин** за тройната връзка (**ин+ил=инил**). При номерирането въглеродният атом със свободната валенция получава локант 1:



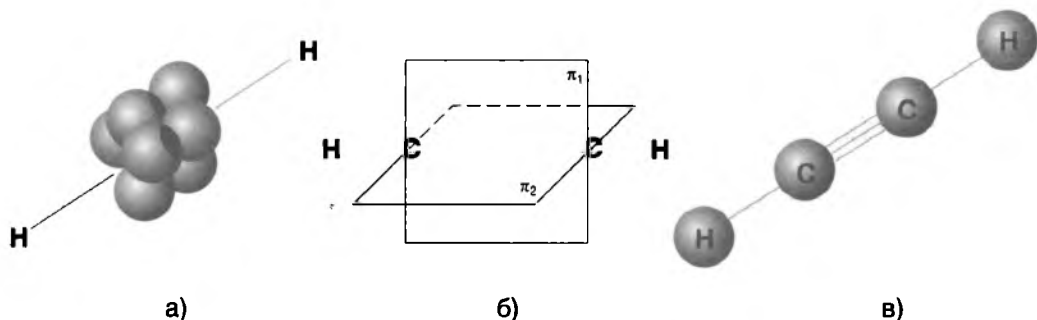
Структура

Молекулата на ацетилена е линейна с валентен ъгъл $\text{C}-\text{C}-\text{H}$ 180° , с дължина на връзките въглерод-въглерод 0,120 nm и въглерод-водород $\text{C}-\text{H}$ 0,106 nm. Въглеродните атоми в молекулата на ацетилена са sp -хибридизирани, при всеки от тях има по две sp -хибридни орбитали, чиито оси сключват ъгъл 180° . При свързването помежду им двата въглеродни атома участват с по една едноелектронно заета (полузаета) sp -хибридна орбитала, ориентирани така, че техните оси да лежат на оста между ядрата на въглеродните атоми и да се припокриват челно. Така се образува σ -компонентата на тройната връзка ($\sigma_{\text{C}-\text{C}}$). Оставащите при въглеродните атоми по една sp -хибридна орбитала се припокриват с по една $1s$ -орбитала на два водородни атома (всички едноелектронно заети) и образуват двете σ -връзки $\text{C}-\text{H}$. По този начин се изгражда σ -скелета на ацетиленовата молекула (фиг. 1).



Фиг. 1. Модели на σ -скелета на ацетиленовата молекула: а) sp -хибридно орбитален модел; б) схематично представяне

При всеки водороден атом има по две нехибридни, чисти $2p$ -атомни полузаети орбитали, разположени с осите си взаимноперпендикулярно и перпендикулярно на междудренната ос. Чрез странично припокриване те образуват две свързващи π -молекулни орбитали в две взаимноперпендикулярни равнини, заети с по два π -електрона. Така се образуват двата π -компонента на тройната връзка (фиг. 2).



Фиг. 2. Модели на двете π -връзки в молекулата на ацетилена: а) молекулно-орбитален модел; б) и в) – схематично представяне

На табл. 1 са представени характеристични данни за молекулата на ацетилена. За сравнение са показани данните и за етан и етен (етилен).

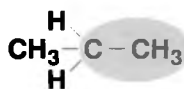
Табл. 1. ХАРАКТЕРИСТИЧНИ ДАННИ ЗА ЕТАН, ЕТЕН И ЕТИН

Съединение	Етан	Етен	Етин
Формула	$\begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C} - \text{C} & \\ & / & \diagdown \\ \text{H} & & \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C} = \text{C} & \\ & / & \diagdown \\ \text{H} & & \text{H} \end{array}$	$\text{H} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{H}$
Дължина на $\text{C}-\text{C}$, $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}\equiv\text{C}$ nm	0,153	0,133	0,120
Енергия на дисоциация на $\text{C}-\text{C}$, $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}\equiv\text{C}$ kJ/mol	368	611	820
Дължина на $\text{C}-\text{H}$ nm	0,111	0,110	0,106
Енергия на дисоциация на $\text{C}-\text{H}$ kJ/mol	410	452	536
Валентен ъгъл $\text{H}-\text{C}-\text{C}$	111°	$121,4^\circ$	180°
Хибридизация на C	sp^3	sp^2	sp
s-характер на хибридниите орбитали (%)	25	33	50
pKa	62	45	26(25)

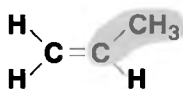
От данните на таблицата се вижда, че в реда етан – етен – етин (ацетилен) връзката $\text{C}-\text{H}$ се скъсява от 0,111 на 0,110 до 0,106 nm. В същата посока нараства s-характера на хибридниите орбитали, включени в σ -връзките, от 25 на 33 1/3 до 50 %. Тъй като базисната $2s$ -атомна орбитала е с по-ниска енергия от $2p$ -атомната орбитала, с нарастването на дяла на $2s$ -АО енергията на хибридниите орбитали, включени в σ -връзките $\text{C}-\text{H}$ също се понижава. Това значи, че се понижава енергията на електроните в тези връзки и те са, средно взето, по-близо до ядрото. А това води до съкращаване на разстоянието между ядрата (скъсяване на σ -връзката $\text{C}-\text{H}$). Аналогично, но по-силно е влиянието на хибридизацията (този път обаче на двата въглеродни атома) върху σ -връзката въглерод-въглерод. Освен това при етилена и ацетилена се добавят една, съответно две π -компоненти на тази връзка (въглерод-въглерод), което усилва σ -компонентата и това намалява още повече разстоянието между ядрата.

В сравнение с връзките $\text{>C}-\text{H}$, $=\text{C}-\text{H}$ и $\equiv\text{C}-\text{H}$ в реда $\text{C}-\text{C}$, $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}\equiv\text{C}$ скъсяването е значително по-голямо – от 0,153 на 0,133 до 0,120 nm. В същото време енергията на дисоциация на връзките нараства от 410 на 452 до 536 kJ/mol за $\text{C}-\text{H}$ и от 368 на 611 до 820 kJ/mol за връзката въглерод-въглерод. Вижда се, че енергията на дисоциация (симетрично разкъсване $\text{A}:\text{B} \rightarrow \text{A}\cdot + \cdot\text{B}$, $\text{A}::\text{B} \rightarrow \text{A}::+\text{B}$) е в обратна зависимост от дължината на връзката – колкото връзката е по-къса, толкова тя е по-здрава и за нейното симетрично (хомолитично) разкъсване се изисква повече енергия откън.

Задача. Като имате предвид казаното по-горе за влиянието на хибридизацията върху параметрите на връзката $\text{C}-\text{H}$ в алкините, прогнозирайте и подредете по здравина (енергия на дисоциация) и по дължина на връзката $\text{C}-\text{CH}_3$ в пропан, пропен и пропин:



пропан



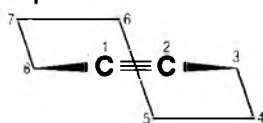
пропен



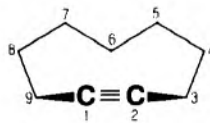
пропин

Валентните ъгли $\text{C}-\text{C}-\text{H}$ в етана и етена са близки до идеалните ($109,5$ и 120°), а при ацетилена – отговаря на идеалния 180° . Може да се направи обобщението, че валентният ъгъл при даден (централен) въглероден атом, зависи от броя на атомите (заместителите), с които той е свързан: тетраедричен ($\sim 109^\circ$) при четири заместителя, тригонал ($\sim 120^\circ$) при три заместителя и дигонален (180°) при два заместителя. Този брой определя и типа хибридизация – sp^3 , sp^2 и sp .

При молекули с циклична въглеродна верига наличието на тройна връзка налага съществуването на почти прав участък поради голямата здравина на връзките $\text{C}\equiv\text{C}$ и $\text{C}-\text{H}$ и малката деформируемост на валентния ъгъл $\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}$. Това се постига при големия на пръстени най-малко 8 атома:



циклооктин

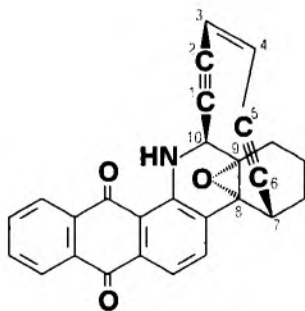


циклононин

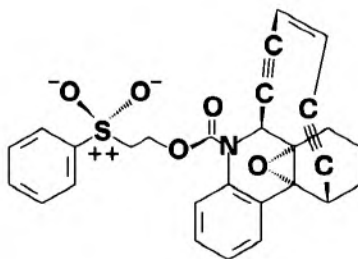
Клинообразните връзки означават деформация на валентните ъгли навътре в пръстена (от листа към пространството зад листа). $\text{C}\equiv\text{C}$ е на равнината на листа.

И все пак валентният ъгъл $\text{C}^1\equiv\text{C}^2-\text{C}^3$ е съответно 155° и 160° , т. е. отклонението от идеалния ъгъл 180° не е незначително (25° и 20°).

След 1980 г. в природни източници бяха открити (нова фамилия) тумор-инхибиторни антибиотици, съдържащи в сложна молекула характерна групировка – централна двойна връзка, спрегната с две тройни, $\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}$, с название „ендиин“ (ен + ди + ин), включени в 9- или 10-атомен пръстен. Най-известен сред тях е антибиотикът **динемидин А** с 10-атомен **ендиин** пръстен:



динемидин А



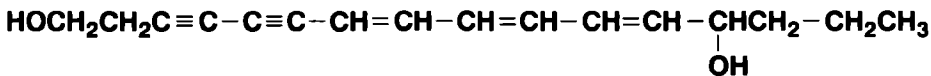
конструиран (и синтезиран) ендиин,
аналог на динемидин А

По-късно бяха синтезирани модифицирани по-прости ендиини като този, показан по-горе, аналог, конструиран и получен в по-значителни количества от професор Кириакос Николау (от гръцки произход) в изследователския институт на Калифорнийския университет в Сан Диего. Освен с по-голямата си достъпност и просто-

та, синтетичните ендиини се отличават с по-мощното си действие – потискащо и убиващо туморните клетки, както и с по-високата си селективност (по-голяма разлика в действието им върху туморни и здрави клетки).

Източници на алкини

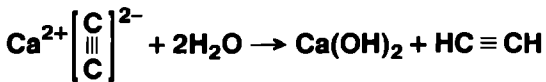
За разлика от алканите, природни източници за промишлено добиване на алкини не съществуват. В природата обаче се срещат голям брой съединения, съдържащи тройни връзки, откъдето те могат да се получават в малки количества. Диацетилен $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$ се съдържа в богатата на въглеродороди атмосфера на планетите Уран, Нептун и Плутон, както и в атмосферата на Титан и Тритон – спътници съответно на планетите Сатурн и Нептун. У нас в блатното растение бучиниш се съдържа отровата цикутоксин (cicutoxin) – двувалентен алкохол, съдържащ три спрегнати двойни и две спрегнати тройни връзки,



Най-голям интерес обаче представляват откритите наскоро антитуморни антибиотици ендинини, за които вече стана дума малко по-горе.

Промислени методи за добиване на ацетилен

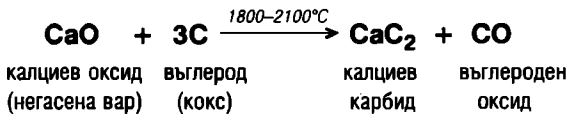
Ацетилен е получен за пръв път от Фридрих Вьолер чрез разлагане на калциев карбид с вода. Реакцията протича бурно по схемата:



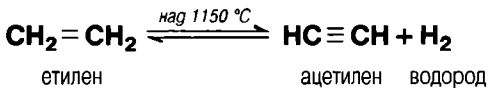
калциев карбид

ацетилен

Интересът към ацетиленовата обаче идва чак след около 30 години (края на 19 в.), след като Анри Моасан създава метод за промишлено получаване на калциев карбид:

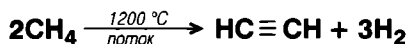


Създаването на този метод стимулира търсенето на индустриално приложение на ацетилен. На негова основа се разработват методи за промишлено добиване на ацеталдехид, оцетна киселина и други важни химични продукти. Индустриалното производство на тези продукти се разраства в още по-широки мащаби след създаването на алтернативни, по-достъпни и по-евтини методи за производство на ацетилен (средата на 20 в.), първоначално чрез термично дехидрогениране на етилен:



Процесът е ендергонен и при по-ниска температура е изтеглен към етилена, но при висока температура е изтеглен към ацетилена (нарастване на $T\Delta S$).

Малко по-късно се създават още по-изгодни методи чрез високотемпературна пиролиза на низши алкани и най-вече на метан. Процесът е ендотермичен. Високата температура се постига чрез волтова дъга или частично изгаряне на изходния метан (алкан) – *автотермичен процес*. Съвременен индустриален метод за добиване на ацетилен е чрез пиролиза на метан в поток:



метан

ацетилен

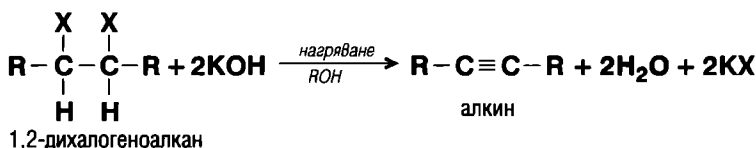
водород

Методът обаче е неприложим в лабораторни условия.

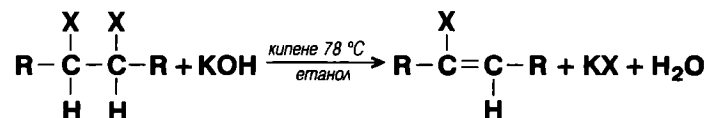
Получаване на алкини

От дихалогеналкани чрез елиминиране на халогеноводород

Получаването на алкини чрез елиминиране на HX от дихалогеналкани става по същия начин както при алкените, но при действие с двукратно количество силна база – KOH или NaNH_2 . Така например 1,2-дихалогеналкани (вицинални = съседни) при продължително нагряване с KOH в алкохолен разтвор дава направо алкин по схемата:



Ако се използва етанол (темп. кип. $78\text{ }^\circ\text{C}$) реакцията може да спре на първия стадий – отцепване на 1 молекула HX :



При продължително нагряване с излишък KOH или ако реакцията се проведе в по-високо врящ алкохол, напр. изоамилов алкохол, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (темп. кип. $130\text{ }^\circ\text{C}$), реакцията продължава с отцепване на втора молекула HX и получаване на крайния продукт – алкин.

Вече се счита за установено, че истинският реагент, който отцепва протона от дихалогеналкана, е не OH^- , а алкоксидният йон RO^- , който е по-силна база от OH^- , както е показано на схемата (калиевият йон не участва пряко и не се изписва):



слаба
киселина

база

по-силна

база

от OH^-

по-силна

киселина

от ROH

$\text{pK}_a = 16-17$

$\text{pK}_a = 15,74$

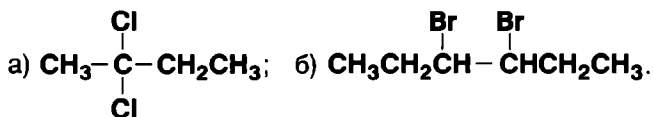
(За значението на експонента на киселинност pK_a виж по-нататък в „Киселинност на ацетилен и терминални алкини“).

Като се има предвид, че изходните 1,2-дихалогеналкани се получават чрез присъединяване на халоген към алкени, то комбинацията от тази реакция със следващата реакция на дехидрохалогениране (отцепване на HX) може да се смята като метод за превръщане на алкени в алкини.

Вместо 1,2-дихалогеналкани, за получаване могат да се използват и 1,1-дихалогеналкани (геминални = близначни). RCH_2CHX_2 или $\text{RCX}_2\text{CH}_2\text{R}$.

Дехидрохалогенирането може да се проведе в по-меки условия (по-ниски температури), ако вместо KOH се използва натриев амид (NaNH_2) в минерално масло, тъй като амидният йон NH_2^- е много по-силна база от хидроксидния йон OH^- и обратно – амонякът е много по-слаба N-H киселина ($\text{pK}_a = 36$) от водата HO-H ($\text{pK}_a = 15,74$).

Задача. Напишете възможните уравнения, по които може да протече дехидрогенирането с KOH в етанол на:



Посочете по кои от уравненията реакцията ще е предпочетена.

Физични свойства на алкини

Физичните свойства на алкините са подобни на тези на алканите и алкените. Низшите ($\text{C}_1 - \text{C}_4$) са газове, а по-висшите – течности. Все пак алкините имат малко по-висока температура на кипене в сравнение с алканите и алкените със същия брой C-атоми:

CH_3-CH_3 етан	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$ етен	$\text{HC}\equiv\text{CH}$ етин	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ пропан	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ пропен	$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$ пропин
Темп. кип. °C: -88,7	-103,7	-84	-42,2	-47,6	-23,2

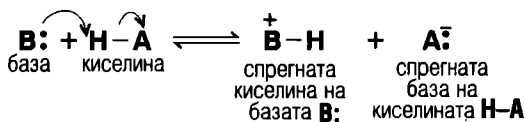
Алкините са разтворими в неполярни разтворители. Във вода са малко разтворими, но по-разтворими от алканите и алкените, поради по-голямата поляризуемост на тройната връзка и по-силно взаимодействие на възникналите диполи с полярните молекули на водата. Ацетиленът е разтворим в ацетон и това позволява съхранението му в бутилки, запълнени с кизелгур, напоен с ацетон и след това наситен под налягане с ацетилен. (Ацетиленът е ендотермно съединение и при втечняване под налягане избухва.)

Киселинност на ацетилен и терминални алкини

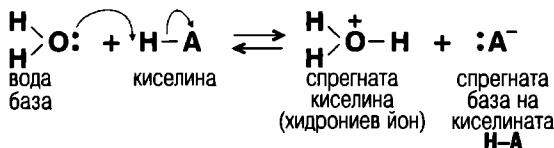
Още в началото беше споменато, че водородният атом при тройната връзка на терминалните алкини, $\text{RC}\equiv\text{CH}$, се отличава със значителни киселинни свойства, което ги отличава от алкените. Преди да разгледаме детайлно този проблем при алкините, нека накратко изложим основните принципи и свойства на киселините и основите (базите). Твърдото разбиране на теорията за киселинност и основност е от изключително значение и за разбиране на реакционната способност на органичните съединения. Много голям е броят на органичните реакции, които могат да се сведат до киселинно-основни взаимодействия.

Най-старото определение за киселини и основи е дадено от Сванте Арениус. Според него киселини са съединенията, които във воден разтвор отделят водородни катиони H^+ , а основи – които отделят хидроксилни аниони (сега хидроксидни йони) OH^- . Много по-обща теория е развита от Йохан Брьонстед (Дания) и Томас М. Лоури (Англия) в 1923 г. Според нея **киселини** са съединения, които **отдават протони (протонодонори)**, а **бази (основи)** – които **приемат протони (протоноакцептори)**. Тази теория е много широко известна в органичната химия. Тя обхваща всички съединения, които съдържат водород, който по принцип може да се отдели като протон. Още по-всеобхватна е теорията на Джилберт Нютон Люис, според която **люисови киселини** са съединения, които приемат двойка електрони (акцептори на електронна двойка), а **люисови бази** – съединения, които отдават електронна двойка

(донори на електронни двойки). Тя също се използва с успех в органичната химия. Тук ще се ограничим до теорията на Брьонстед и Лоури. Най-общо тя може да бъде представена с уравнението:



В разреден воден разтвор ролята на база играе неутрална молекула вода, която отцепва протон:



Силата на киселината се описва чрез равновесната константа на реакцията $K_{\text{равн.}}$.

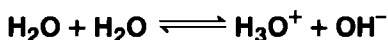
$$K_{\text{равн.}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{H-A}][\text{H}_2\text{O}]}$$

където в средните скоби са дадени моларните концентрации на продуктите (в числител) и на реактантите (в знаменател).

В разреден разтвор водата е в голям излишък и в реакцията участва незначителна част от нея, така че нейната концентрация практически е постоянна и може да се включи заедно константата $K_{\text{равн.}}$ в общата константа $K_a = K_{\text{равн.}}[\text{H}_2\text{O}]$, наречена дисоциационна (йонизационна) константа:

$$K_a = K_{\text{равн.}}[\text{H}_2\text{O}] \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Най-нагледен пример е определянето на дисоциационната константа на водата, която е и киселина, и основа (база):



$$K_{\text{равн.}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}][\text{H}_2\text{O}]} ; K_a = K_{\text{равн.}}[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = \frac{10^{-14}}{55,6} = 1,8 \cdot 10^{-16}$$

В това уравнение за K_a в числител е йонното произведение на водата $= 10^{-14}$, а в знаменател – броят на молекулите вода в 1 литър вода $= 55,6$. След преобразуване за дисоциационна константа на водата се получава $K_a = 1,8 \cdot 10^{-16}$.

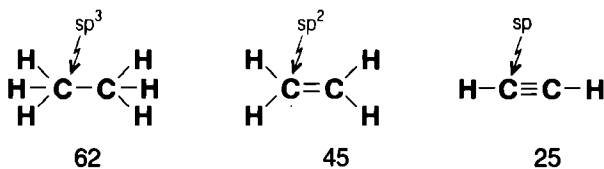
Най-удобно за изразяване силата на киселините е отрицателният десетичен логаритъм на дисоциационната константа (експонент на киселинност) pK_a :

$$pK_a = -\log K_a$$

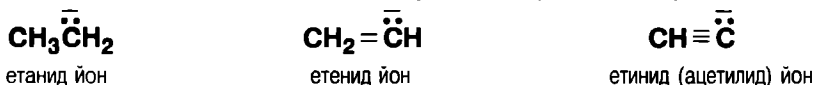
За водата $pK_a = 15,74$, за амоняка $pK_a = 36$, за ацетилена $pK_a = 25$. Силните неорганични киселини имат отрицателни стойности на pK_a , напр. $pK_a(\text{H}_2\text{SO}_4) = -4,8$, $pK_a(\text{HCl}) = -7$ и т. н. Прието е съединения, които имат по-висока стойност на pK_a от тази на хидрониевия йон ($pK_a(\text{H}_3\text{O}^+) = -1,7$), да се отнасят към слабите киселини, а

тези с по-ниска стойност (по-голяма абсолютна, но с отрицателен знак) – към силните киселини (H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , HBr , HI). Интересно е, че от халогеноводородните киселини най-силна е йодоводородната HI , а флуороводородната киселина HF изобщо спада към слабите киселини, $\text{p}K_{\text{a}}(\text{HF}) = 3,5$. ($3,5 > -1,7$)

Въглеродите са много слаби C-H киселини:



Това силно понижение на $\text{p}K_{\text{a}}$ (повишение на киселинността) е свързано с промяната на хибридно състояние на въглеродния атом. Величината $\text{p}K_{\text{a}}$ включва равновесната константа на йонизацията, като положението на равновесието се определя от стабилността на образувания карбанион в реда:



Най-стабилен е етинид (ацетилид) йонът, тъй като двойката електрони (отрицателният заряд) се намира на sp -хибридна орбитала с най-ниска енергия (50% s -характер). Той се образува в най-голяма степен, следователно ацетиленът се оказва най-силна от изброените C-H киселини.

Функционалната група на алкините е тройна връзка, която определя основните им свойства – участие в присъединителни реакции. Терминалните алкини имат още една функционална група – терминална $\equiv\text{C-H}$ връзка, която определя техните слаби киселинни свойства.

Реакции на алкини

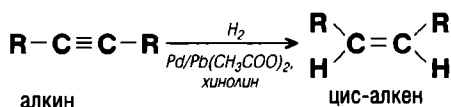
Хидрогениране (редукция)

Алкините лесно се редуцират до алкани чрез присъединяване на H_2 в два стадия, като междинно преминава през алкен:



Топлината на хидриране в първия стадий е значително по-голяма отколкото във втория стадий. Това показва, че ацетиленът е много по-богат на енергия (която се освобождава при хидрогенирането) от етилена. Затова ацетиленът, който е ендотермно съединение, е нетраен (избухлив при втечняване) и се съхранява в бутилки, запълнени с инфузорна пръст, напоена с ацетилен.

В присъствие на катализатор метален паладий, нанесен върху въглерод (Pd/C), реакцията отива направо до алкан. Ако обаче се използва частично дезактивиран паладий – $\text{Pd/Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ /хинолин (катализатор на Линдлар), получава се алкен, който е почти 100 % цис-изомер, ако изходният алкин не е терминален:

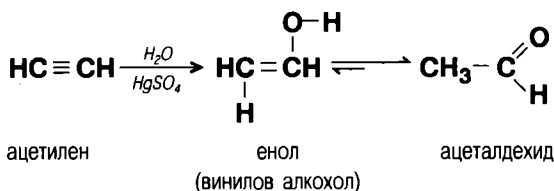


Цис-изомерите са по-трудно достъпни от по-стабилните транс-изомери и това прави този метод за получаване на цис-алкени особено ценен.

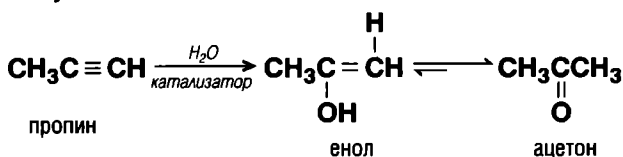
Транс-алкени се получават, ако реакцията се проведе с натрий в течен амоняк.

Присъединяване на вода (хиграция)

Алкините, за разлика от алкените, не реагират с вода в присъствие на киселини. Те обаче присъединяват вода при катализатор живачен (II) сулфат по схемата:



Първоначалният (присъединителен) продукт е един **енол** (ен – за $\text{C}=\text{C}$ и ол за OH), който е нестабилен и бързо се изомеризира в ацеталдехид. Двата изомера преминават самопроизволно един в друг до установяване на равновесие, наречено **тавтомерно равновесие**, а изомерите – **тавтомери**. Известно е още като **кето-енолно равновесие**, тъй като във всички останали случаи освен ацетилен винаги се получава кетон:



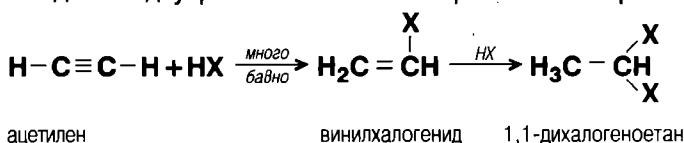
Причината за това е, че присъединяването на водата става по правилото на Марковников.

Получаването на ацеталдехид по този метод, наричан метод на Кучеров, до неотдавна беше основен за промишленото му производство. В последно време обаче той отстъпва пред директното му получаване от по-евтиния и по-достъпен етилен, при който не се използва токсичния живачен катализатор (живакът е опасен замърсител на околната среда).

Задача. Посочете от кой алкин можем да получим само 2-пентанон, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$ и от кой – смес от 2-пентанон с още един (кой?) кетон.

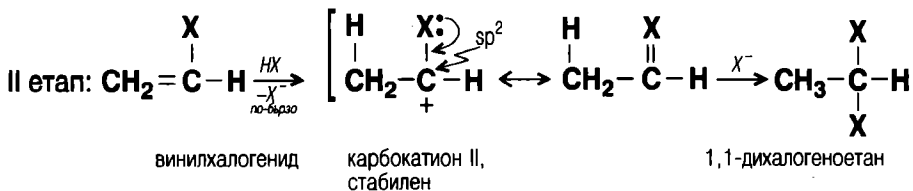
Присъединяване на халогеноводород и халогени

Електронното сходство между алкини и алкени предполага сходство и в реакциите им на *електрофилно присъединяване*. Има обаче и съществени различия. Ацетиленът реагира с халогеноводород в два етапа много по-бавно от етилена, като направо се присъединява двукратно количество от реагента по правилото на Марковников:

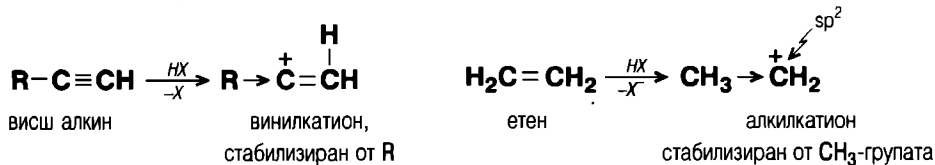


Причината за бавното протичане на първия етап е малката стабилност и следователно по-трудното образуване на междинния карбокатион, чийто въглероден атом

вата група и от делокализацията на двойката електрони на халогена:



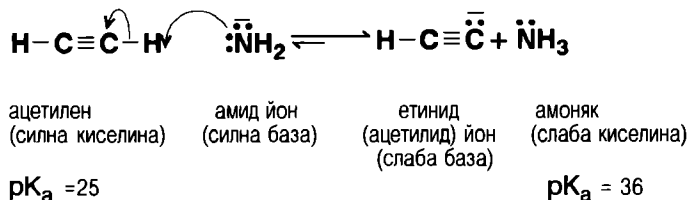
дията в двата случая протича с приблизително еднаква скорост:



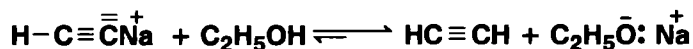
към 3-метил-1-хексин? Напишете уравненията.

Образуване на метални соли (алкениди)

НВД) ИОН.



Всъщност се получава натриев ацетилдид, а ако се действа с два мола натриев амид, може да се получи динатриева сол – динатриев ацетилдид (етиндид), $\text{NaC}\equiv\text{CNa}^+$. Анионът (по-точно дианионът) на тази сол съдържа само въглеродни атоми (Na_2C_2) и затова първоначално такива соли са били наречени **карбиди**, най-известен от които е калциевият карбид, CaC_2 . Реакцията не може да се провежда във воден или алкален разтвор, защото тези разтворители разлагат ацетилдидите – равновесието е изтеглено към по-слабата киселина:



по-силна
база

по-силна
киселина
 $pK_a = 16$

по-слаба
киселина
 $pK_a = 25$

по-слаба
база

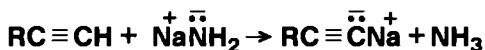
При пропускане на ацетилен през амониачен разтвор на **CuI** или сребърна сол се получава кафявочервена утайка от меден (I) карбид, съответно бяла утайка от сребърен карбид:



Солите на тези метали са неразтворими във вода и са трайни спрямо нея. Разлагат се от разредена солна киселина. В сухо състояние те са експлозивни (натриевият и калциевият карбид не експлодират). Реакциите с медна (I) и сребърна сол се използват като качествени реакции за откриване на следи от ацетилен.

Алкилиране на алкинидни йони

Видяхме, че терминални алкини при взаимодействие с натриев амид дават натриеви соли в резултат на отцепване на слабокиселия терминален водороден атом от амидния йон:



алкин

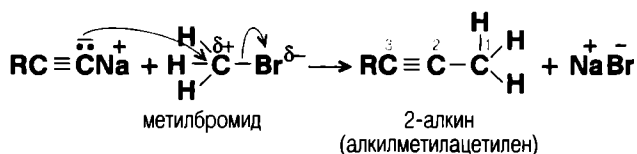
натриев
алкинид

амоняк

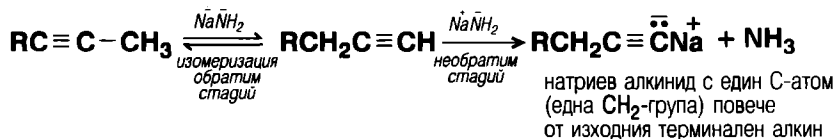
$pK_a \sim 25$

$pK_a = 36$

Полученият натриев алкинид реагира с метилбромид, като алкинидният йон измества от молекулата на метилбромида бромиден йон:



При действие на натриев амид на такива 2-алкини (с метилова група при тройна връзка) тройната връзка се мести в края на веригата. Получава се нов терминален алкин под формата на натриева сол, съдържащ във въглеродната верига един въглероден атом повече от изходния терминален алкин:



На този натриев алкинид може да се действа отново с метилбромид, след това с натриев амид и т. н. да се удължава въглеродната верига на алкина.

Ако вместо метилбромид се вземе по-висш (*първичен*) алкилхалогенид, **R¹CH₂X**, в следващия етап изомеризация не протича и реакцията спира дотук (до **RC≡CCH₂R¹**).

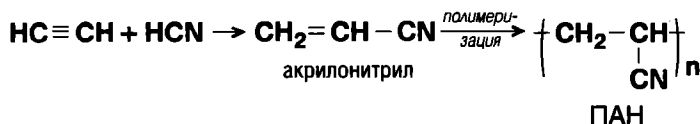
Познати са и други реакции на алкинидни йони, при които се вкарва алкинилова група в органична молекула (например кетони).

По-важни алкини

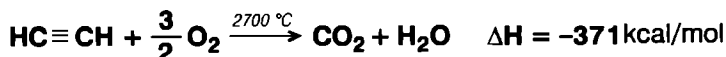
С изключение на ацетилена алкините имат ограничено приложение.

Ацетилен

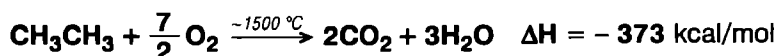
Той е открит от Х. Дейви (1836 г.) в светлинния газ, но е синтезиран от елементите му въглерод и водород във волтова дъга от големия френски химик Пиер Еужен Марселен Бертло (1862 г.), който го и охарактеризира. Същата година (1862) е получен от Фридрих Вьолер чрез хидролиза на калциев карбид. Създаването на промишлен метод за едромасщабно производство на калциев карбид, изходната суровина за производството на ацетон, слага началото на бързо развитие на химията на ацетилена, достигнало апогей към средата на 20. в. Скоро след това ацетиленът бива изместен от по-достъпния етилен в най-важните производства – на ацеталдехид, оцетна киселина и др. Сега обаче той все още се използва за производство на акрилови полимери, напр. на полиакрилонитрил (ПАН) по схемата:



Друго приложение на ацетилена е в ацетиленовите горелки, където той изгаря в ток от кислород и развива температура 2500–3000 °С. Тези горелки се използват за рязане на метали:



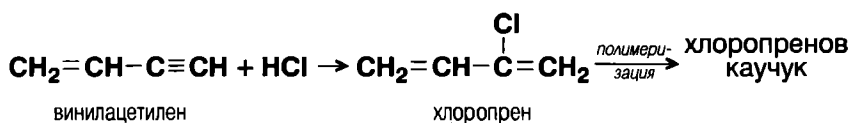
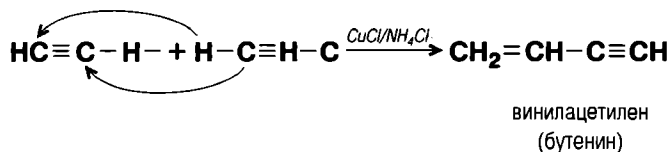
Етан в същите условия изгаря с отделянето на почти същото количество топлина, но температурата на пламъка е много по-ниска – около 1500 °С.



Причината е в три пъти по-голямото количество вода, която се отделя при изгарянето на метана, има голям топлинен капацитет и отнема голямо количество топлина от зоната на горене и това понижава температурата на пламъка.

Винилацетилен

Едно друго приложение на ацетилена е като изходна суровина за производството на хлоропренов маслоустойчив каучук. За целта той предварително се димеризира до **винилацетилен**:



Названието хлоропрен е по аналогия с изопрен, в който вместо **Cl** има **CH₃**-група.

При частично хидрогениране на винилацетилен (само тройната връзка) се получава 1,3-бутадиен, **CH₂=CH-CH=CH₂**, използван по-рано за производство на синтетичен (бутадиенов) каучук.

НАКРАТКО

Алкините са ненаситени въглеводороди, които съдържат тройна въглерод-въглеродна връзка. Въглеродните атоми при тройната връзка са sp -хибридизирани и тази връзка се състои от един σ_{sp-sp} -компонент и два π -компонента, разположени в две взаимноперпендикулярни равнини. Тройната връзка е по-здрава (с по-голяма дисоциационна енергия) и е по-къса от двойната и простата въглерод-въглеродна връзка. Два са основните методи за получаване на алкини – от дихалогеналкани (съседни или близначни) чрез елиминиране на HX и чрез алкилиране на алкални алкиниди (соли на терминални алкини). Алкините присъединяват халогеноводород, бром, хлор и вода. Всички присъединителни реакции към терминални алкини (и ацетилен) протичат по правилото на Марковников.

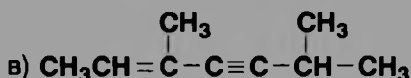
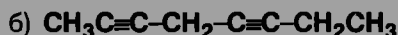
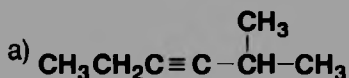
Ацетиленът и терминалните алкини имат слабо кисел водороден атом при въглерода на тройната връзка. Той може да бъде заместен с метал (алкален), при което се образува ацетилд (алкинид) йон. Той реагира с първични алкилхалогениди, при което се образуват алкилирани продукти – по-висши алкини с вътрешна тройна връзка. Диметалните соли (Na , Ag) на ацетилена се наричат карбиди. Калциевият карбид е основна суровина за промишлено производство на ацетилен. Друг метод за промишлено производство на ацетилен е пиролиза на метан.

КЛЮЧОВИ ДУМИ

алкини, ацетилен, терминални алкини, тройна въглерод-въглеродна връзка, σ - и π -компоненти на тройната връзка, двукратно дехидрохалогениране, алкилиране на алкиниди, хидрацията, кето-енолна тавтомерия, винилов алкохол, еноли, хидрогениране, цис-алкени, алкиниди, карбиди

ДОПЪЛНИТЕЛНИ ЗАДАЧИ

1. Наименувайте по IUPAC следните съединения:



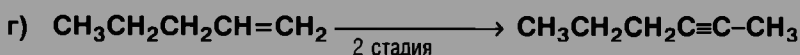
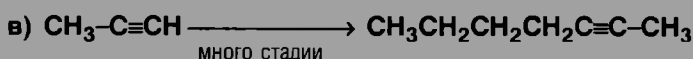
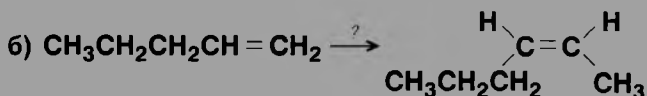
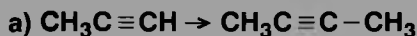
2. Напишете структурните (конституционните) формули по следните названия:

- а) 3,3-диметил-4-октин; б) 3-етил-5-метил-1,6,8-декатриин; в) 3,5-хептадиен-1-ин; г) 3,4,4-триметил-1-нонен-6-ин.

3. Предскажете какви продукти ще се получат при реакция на един мол 1-октин със следните реагенти:

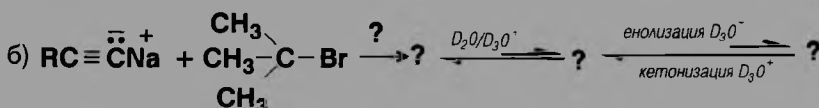
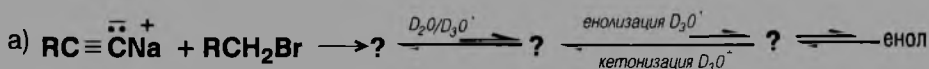
а) 1 mol HBr ; б) 1 mol Br_2 ; в) H_2 в присъствието на катализатор Линдлар; г) NaNH_2 в NH_3 , след това с CH_3Br ; д) H_2O и катал. HgSO_4 .

4. Как ще проведете реакциите:



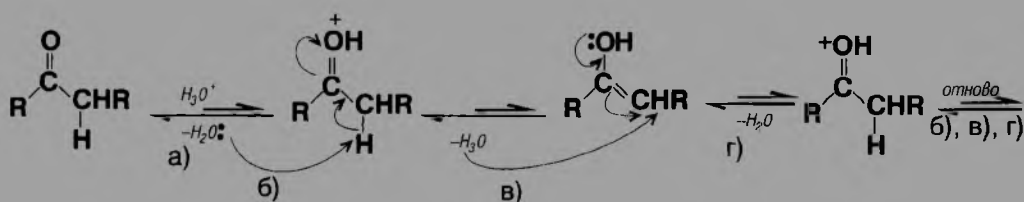
ПОГЛЕД НАПРЕД

Като имате предвид киселинно-катализираната енолизация на кетони (равновесие-то кетон $\xrightleftharpoons{\text{H}_3\text{O}^+}$ енол), прогнозируйте и опишете механизма на реакциите:



Кои H -атоми ще бъдат обменени с деутерий (D), когато процесът се проведе в присъствие на D_3O^+ вместо H_3O^+ и като имате предвид, че връзката $\text{C}-\text{D}$ е по-здрава от връзката $\text{C}-\text{H}$ поради по-голямата маса на D от тази на H ?

Механизмът на кето-енолната тавтомеризация в присъствие на H_3O^+ :



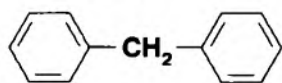
В ранните дни от развитието на органичната химия названието „**ароматни съединения**“ е било използвано за малка (по онова време) група приятно миришещи вещества като бензалдехид (изолиран от вишни, праскови и бадеми) или вещества, добити от приятно миришещи природни продукти като толуен (от толу-балсам), бензоена киселина (от смолата „бензое“), бензен (от каменовъглен катран). Скоро обаче става ясно, че тази „малка“ група съединения се характеризира със свойства, твърде различни от повечето други органични съединения. Бензенът (C_6H_6) е основно, родово съединение на тази група и тя бива наречена още „**бензоидни ароматни съединения**“ или само **бензоидни съединения**. Терминът „ароматност“ загубва първоначалното си съдържание.

Сега под „**ароматни съединения**“ се разбира голяма група съединения – **бензен и негови родствени съединения**, чиито свойства съществено се отличават от тези на алифатните съединения. Основен клас са **ароматните въглеводороди (арени)**. Техните функционални производни, макар да запазват общата характеристика на функционалните си групи, са силно повлияни от ароматната въглеводородна група, свързана с функционалната група.

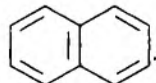
Видове

Ароматните въглеводороди се делят на две основни групи: **едноядрени арени**, съдържащи само едно бензеново ядро, и **многоядрени арени** – съдържат две и повече бензенови ядра, свързани по три различни начина: **директно** (напр. бифенил)

или **чрез алифатна верига между тях** (напр. дифенилметан)

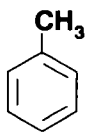


и **чрез два общи C-атома за съседни ядра**

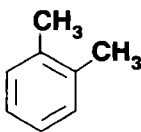


Наименования на едноядрени ароматни съединения

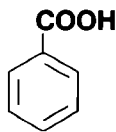
Много ароматни съединения – повече от всички други, имат приети от IUPAC тривиални названия, наложили се с дългата си употреба в практиката. Те имат и систематични названия по IUPAC, които обаче по-малко или въобще не се използват:



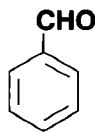
толуен



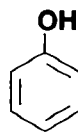
о-ксилен



бензоена к-на



бензалдехид



фенол

Тривиални
(приети
по IUPAC):

Систематични
(по IUPAC):

метилбензен

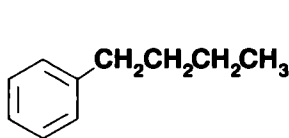
1,2 диметил-
бензен

бензенкарбок-
силна киселина

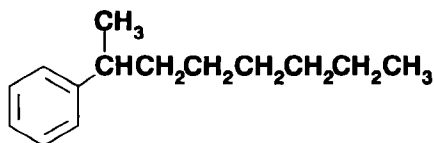
бензенкарбал-
дехид

бензенол

По систематичната номенклатура на IUPAC младшите групи (заместители) при бензеновото ядро се означават с представки + бензен, а старшите (**COOH**, **CHO**, **OH**) – с наставки (окончания) след бензен. Наставките **карбоксилна** и **карбалдехид** изобщо се използват, когато групите **COOH** и **CHO** са свързани с въглероден атом, включен в ароматен или друг пръстен. Алкилбензените образуват названията си по първия начин, ако дължината на веригата е до 6 въглеродни атома. При дължина над 6 въглеродни атома те се отнасят към фенилзаместените алкани:



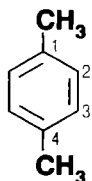
бутилбензен



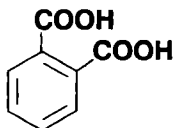
2-фенилоктан

Задача: Напишете формулите на 2,4-динитротолуен; **p**-ксилен, 2-бromo-4-нитрофенол; 3,4-дихлоробензалдехид; етинилбензен; фенилацетилен; 1-етил-4-метилбензен.

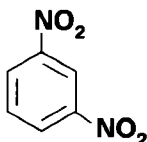
При дипроизводните са възможни позиционни изомери: **орто** (**o**-, от гр. orthos = прав, съседен), **мета** (**m**-, от гр. meta = след, зад) и **пара** (**p**- от гр. para = срещу, противоположен). По систематичната номенклатура на IUPAC не се използват букви, а цифри пред названието. Ако заместителите са два еднакви, използва се частичката „ди“ като представка пред названието на заместителя (ди + метил, ди + нитро, ди + карбоксилна, ди + карбалдехид и т. н.), като пред цялото название се поставят локантите (цифри) за всеки заместител, напр. 1,4-диметилбензен, 1,2-бензендикарбоксилна киселина и т. н. Ако заместителите са различни, всеки заместител получава локанта си пред своето название:



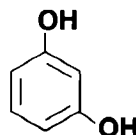
1,4-диметил-
бензен
(**p**-ксилен)



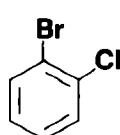
1,2-бензен-
дикарбоксилна
киселина



1,3-динитробензен



1,3-бензендиол
(резорцинол)



1-бromo-2-
хлоробензен

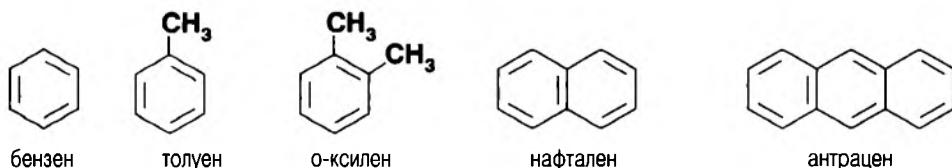
Едновалентните ароматни въглеродородни групи имат окончание „ил“ на мястото на окончанието „ен“ в съответния изходен ароматен въглеродород, например ксилен - ксил**ил** (свободната валенция получава локант 1). Едновалентната въглеродна група от бензена носи название **фенил** (фен + ил, от старото название на бензена „фен“).



Общото название на едновалентната ароматна въглеродородна група е **арил (Ar)**, откъдето чрез замяна на окончанието „ил“ с „ен“ е получено (по-късно) названието на ароматните въглеродороди **арени** с обща формула **Ar-H** или **ArH**.

Източници на ароматни въглеводороди

В 1845 г. Аугуст В. фон Хофман изолира бензен от каменовъглен катран, който, както бе посочено по-горе, дълги години е бил единствен източник за промишлено добиване на бензен. От 1950 г. бензен се произвежда в големи мащаби и от нефта, като голяма част от него отива за производство на стирол (стирен) за пластмаси (полистирол) и филми. Изобщо простите ароматни въглеродороди се добиват промишлено главно от двата източника – от *въглища* и от *нефт*. При термично разлагане на въглища в отсъствие на въздух при 1000°C се получава летлива смес – дестилат (каменовъглен катран), която съдържа бензен, толуен, ксилени (орто, мета и пара), нафтаден, антрацен и много други ароматни съединения.



Нефтът съдържа главно алкани и малко ароматни съединения. При *преработката* му при 500°C , катализатор и налягане алканите с 6 и повече **С-атома** се превръщат в ароматни въглеродороди чрез дехидрогениране и циклизация. Хептан в тези условия се превръща в толуен.

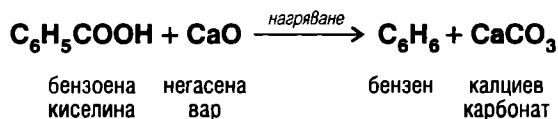
Задача: Напишете уравнение на превръщане на хептан в толуен.

Бензен

Той е най-простият и същевременно най-широко известен и изучен представител на ароматните въглеродороди. С него е свързана историята, термините, които използваме, включително и понятието **ароматност**. За въвеждането на това понятие в органичната химия е полезно да се проследи историята на бензена, неговият произход и структура.

В 1825 г. големият английски учен Майкъл Фарадей изолира 3 грама нов въглеродород. Той му дава название „бикарбурат на водорода“. По-късно същият въглеро-

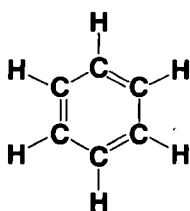
дород е бил наречен „фен“ (от гр. **phenos** = нося светлина) в чест на неговото откриване в техничния остатък на светилния газ, използван в уличните фенери в Лондон. Другото название „бензин“, а след това „бензен“ е във връзка с получаването му от бензоена киселина при нагряване с негасена вар (Ерхард Митчерлих, 1834 г.):



Под това име, **бензен**, той е познат сега в системата на IUPAC, а окончанието „ен“ става родово окончание на ароматните въглеводороди (**арени**).

Структура на бензена

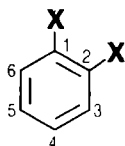
В 1865 г. Фридрих Аугуст Кекуле предлага прочутата циклична формула на бензена.



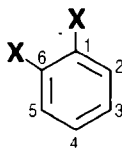
Тази формула дава отговор на следните въпроси:

- Молекулен състав **C₆H₆**;
- Еквивалентност на водородните атоми при реакцията с бром в присъствие на **FeBr₃** – получава се само едно бромно производно;
- Изискването на структурната теория за четиривалентност на всички въглеродни атоми чрез допускането за редукване на прости и двойни връзки между тях в пръстена.

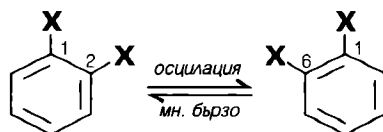
Формулата на Кекуле обаче не дава отговор за голямата стабилност на бензеновото ядро и запазването му при реакцията с бром. Освен това е било установено, че винаги се получава само едно орто-дипроизводно на бензена, а не изомери 1,2- и 1,6-:



1,2-дизаместено производно на бензена



1,6-дизаместено производно на бензена



За да избегне това противоречие, в 1872 г. Кекуле модифицира своята хипотеза и допуска съществуването на т. нар. „осцилация на двойните връзки“ – смяна на местата на двойните и простите връзки с много голяма скорост. Това не позволява да се изолират изомерите 1,2- и 1,6-, поради бързото им преминаване един в друг.

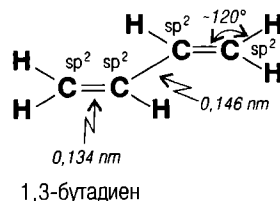
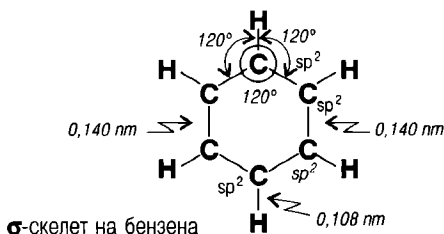
С това допускане Кекуле дава отговор за особената структура на бензена, но оставя без отговор неговата реакционна способност и стабилност. Бензенът не притежава свойства, каквито следва да се очакват за един спрегнат, много реакционно-способен към електрофилно присъединяване **циклохексатриен**.

Следователно бензенът не е нито **един статичен** циклохексатриен, нито двойка от бързо преминаващи един в друг изомерни циклохексатриени. Едва през 20 в. електронните теории в органичната химия дадоха отговор на въпроса защо бензенът се оказва толкова стабилна структурна единица, която се запазва, като участва преди всичко в заместителни реакции с електрофилни реагенти.

Въглероден скелет на молекулата на бензена.

Хибридно-орбитален модел

Многобройни изследвания показват, че молекулата на бензена е **плоска** и че въглеродният скелет представлява правилен шестоъгълник (валентни ъгли **C–C–C** и **C–C–H** 120°). Няма редуване на прости и двойни връзки с дължина 0,146 nm и 0,134 nm, както при 1,3-бутадиена. Напротив, всички въглерод-въглеродни връзки имат еднаква дължина 0,140 nm – точно средната стойност между 0,146 и 0,134 nm. Това означава, че всички въглерод-въглеродни връзки са нещо средно между типичната **sp²–sp²** проста връзка (0,146 nm) и типично двойна **sp²–sp²** връзка (0,134 nm).

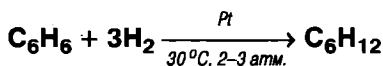


Както се вижда, всички въглерод-въглеродни връзки в бензена и в 1,3-бутадиена са от типа **sp²–sp²**, но в 1,3-бутадиена те са с различна дължина (0,146 и 0,134 nm), а в бензена те са еднакви (0,140 nm). Причината е съществена разлика в електронната структура на двата типа съединения. Оттук идва и голямата разлика в тяхната стабилност (многократно по-голяма при бензена).

Стабилност на бензена

Количествена представа за стабилността на бензена може да се добие от неговата топлина на хидрогениране. Тя се сравнява с изчислената топлина на хидрогениране на един **хипотетичен циклохексатриен** с три изолирани (неспрегнати) двойни връзки (хипотетичен, защото дори да се образува, той моментално се стабилизира в бензен с отделяне на топлина).

Бензенът присъединява 3 молекули водород, като дава циклохексан с отделяне на топлина $\Delta H_{\text{хидрог.}} = -208,5 \text{ kJ/mol}$ (49,8 kcal/mol):

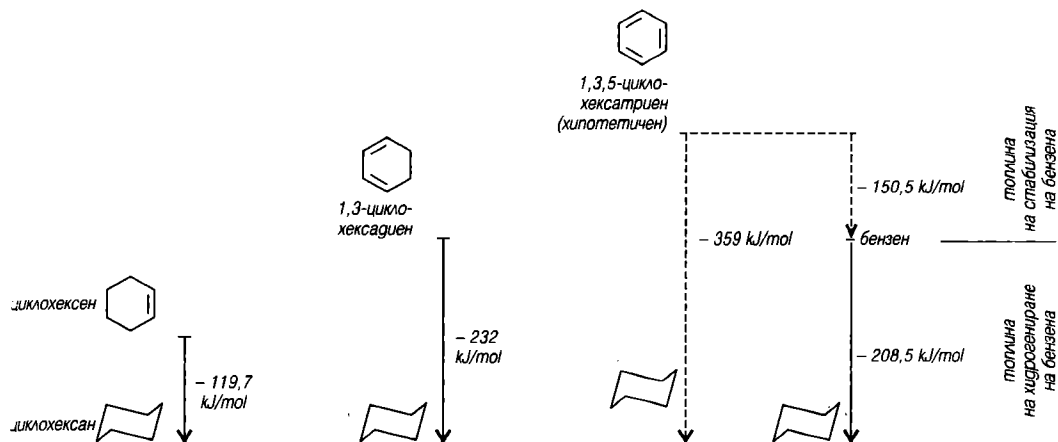


бензен

циклохексан

$$\Delta H = -208,5 \text{ kJ/mol (49,8 kcal/mol)}$$

Циклохексен, който също е с 6-атомен въглероден пръстен, но има само една изолирана двойна връзка **C=C**, има топлина на хидрогениране $\Delta H_{\text{хидрог.}} = -119,7 \text{ kJ/mol}$ (–28,6 kcal/mol). За един хипотетичен циклохексатриен пресметнатата топлина на хидрогениране би следвало да е равна на утроената топлина на хидрогениране на едната двойна връзка на циклохексена, $3 \times (-119,7) = -359 \text{ kJ/mol}$ (–85,8 kcal/mol). Разликата $-359 - (-208,5) = -150,5 \text{ kJ/mol}$ (–36 kcal/mol) представлява топлината на стабилизация на бензена. Това е топлината, която предварително се е отделила при самото образуване на бензена, той обеднява с нея (–150,5 kJ/mol) и се стабилизира. Това е показано на фиг. 1.



Фиг. 1. Топлина на хидрогениране (до циклохексан) на циклохексен, 1,3-циклохексадиен, 1,3,5-циклохексатриен (хипотетичен) и бензен

Чрез изчисления по подобен начин от данните на схемата на фиг. 1 се установява, че топлината на стабилизация на **спрегнатия 1,3-циклохексадиен** е едва -7.4 kJ/mol . Тя е ~ 20 пъти по-малка от тази на бензена (-150.5 kJ/mol) и това показва особената електронна структура на бензена.

Електронна структура на бензена

Два са подходите за описание молекулата на бензена – резонансен и молекулно-орбитален.

Резонансен подход. В двете структурни формули (1,2- и 1,6-), предложени от Кекуле, ядрата на всички атоми имат едно и също положение (не се местят). Тези формули се различават само по разположението на π -електроните (те се местят). Така че двете формули могат да се разглеждат като две гранични (резонансни) структури, с които може да се опише резонансно молекулата на бензена (изразено чрез двуглава стрелка):



Простите връзки в едната гранична структура по Кекуле се явяват двойни във втората и обратно. Нито една от тях не описва точно действителното свързване в реалната бензенова молекула. Резонансното описание е само начин да се покаже не само защо тези връзки са нещо средно между типично прости и типично двойни връзки, но и защо те са еднакви. Бензенът се възприема като **резонансен хибрид** чрез мислено налагане на двете (нереални!) структури една върху друга. Английският учен Робърт Робинсон предлага за бензена една-единствена формула. В нея, вместо трите двойни връзки по Кекуле, се вписва **кръг** в правилен шестоъгълник, който кръг да напомня еквивалентността на всички въглерод-въглеродни връзки в пръстена. Тя символизира също делокализирана ароматна 6π -електронна система (π -електронен секстет) в бензеновото ядро. В нея обаче се губи (макар и да се подразбира) представа-

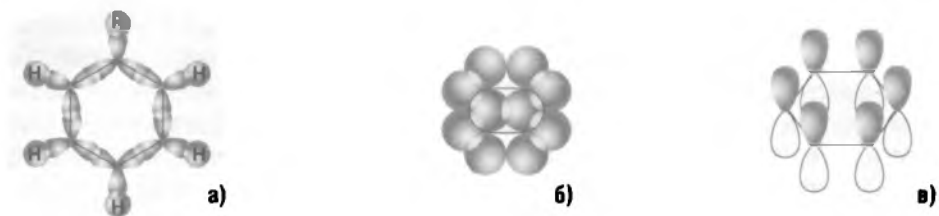
та за броя на π -електроните в ядрото и затова напоследък се избягва. По-удобна, макар и по-неточна, се оказва формулата на Кекуле, която изразява броя на електроните в ядрото и проследяването им при химичните реакции.

Методът на резонанса дава възможност да се изчисли енергията на резонанса, която за бензена е $E_{\text{рез.}} = -36 \text{ kcal/mol}$ ($-150,5 \text{ kJ/mol}$). Тя е мярка за стабилизацията на бензена. Изчислената стойност $E_{\text{рез.}} = -36 \text{ kcal/mol}$ удивително съвпада с намерената стойност чрез топлината на хидрогениране ($-150,5 \text{ kJ/mol} = -36 \text{ kcal/mol}$). Това показва полезността на метода на резонанса.

Молекулно орбитално описание на бензена

Един опростен метод за орбитално описание на молекулата на бензена разглежда σ - и π -електронните системи като разделени и независими една от друга (пренебрегва се взаимодействието между σ - и π -електроните). Нарича се σ -, π -сепарация (разделяне), σ -, π -приближение на Хюкел. Ще ги разгледаме поотделно.

Хибридно-орбитален модел на σ -връзките в бензена. Този модел описва σ -свързването (σ -скелета) в молекулата на бензена. Всеки въглероден атом е свързан с три други атома (координационно число 3) – два въглеродни и един водороден, които лежат в една равнина и сключват ъгъл 120° (тригонална симетрия). σ -Скелетът на молекулата на бензена може да се разглежда като образуван чрез припокриване на полузаети (с 1 електрон) sp^2 -хибридни орбитали по една от всеки два съседни въглеродни атома и така по целия 6-атомен пръстен, а σ -връзките C–H – като резултат от припокриване на полузаети sp^2 -хибридни орбитали на въглерода и 1s-орбитали на водородни атоми (също полузаети) (фиг. 2 а).



Фиг. 2. а) σ -Скелет на бензена; б) припокриване на шестте 2p-АО образува затворена π -система, обхващаща целия пръстен; в) опростен π -орбитален модел на бензена

Циклична спрегната p-електронна система на бензена.

Молекулно орбитално описание

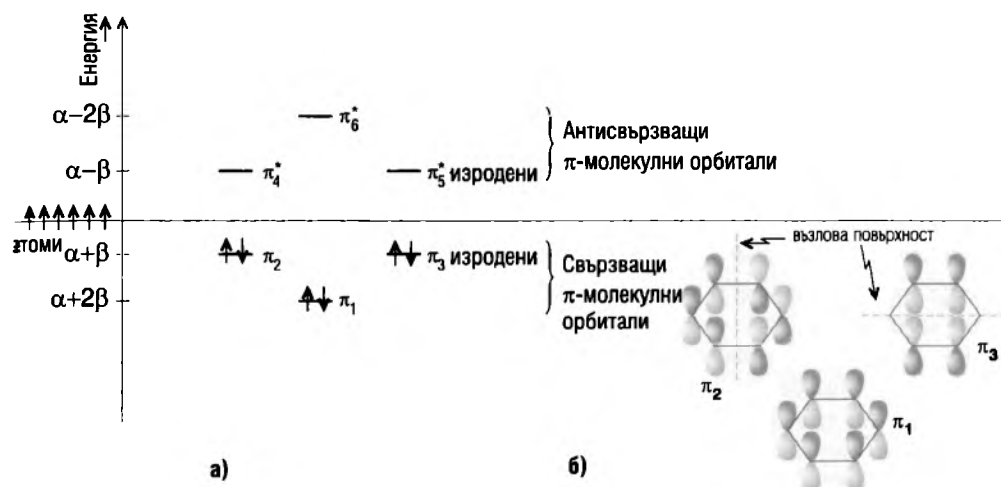
При всеки sp^2 -хибридизиран въглероден атом в молекулата на бензена остава по една полузаета (с 1 електрон) 2p-атомна орбитала, чиято ос е перпендикулярна на равнината на σ -скелета. Шестте π -електрона са делокализирани и обхващат 6-те въглеродни атома. Така те образуват делокализирана **6 π -електронна циклична система**. Това става ясно от π -молекулно орбиталния модел на бензена (фиг. 2 в).

Тъй като разстоянията между всички въглеродни атома в пръстена са еднакви, всяка 2p-атомна орбитала в еднаква степен се припокрива с 2p-орбиталите на двата си съседа („отляво“ и „отдясно“). Затова не може да се дефинират три локализирани π -връзки, в които всяка 2p-орбитала се припокрива само с една съседна 2p-орбитала. Припокриването е непрекъснато, по цялата циклична въглеродна верига. (фиг. 2 б).

То е максимално, когато всички **2p**-атомни орбитали са успоредни помежду си, което тък заставя всички **sp²**-хибридни орбитали да застанат в обща равнина. Оттук идва равнинният σ -скелет (равнинният строеж) на молекулата на бензена.

И така, бензенът представлява една циклична (затворена) спрегната система (без начало и без край) от 6-делокализирани π -електрони, които обхващат 6-те въглеродни ядра в пръстена. Делокализацията е пълна (докрай) до пълно изравняване на връзките между въглеродните атоми в пръстена. Тази делокализация обуславя голямата стабилност на бензена, както и неговия ароматен характер.

Съгласно принципа на Паули, една орбитала – атомна или молекулна – може да бъде заета най-много от два електрона с антипаралелни спинове. От друга страна, при комбинацията на атомните орбитали, броят на образуваните молекулни орбитали е равен на броя на изходните атомни орбитали. Така че комбинацията на шестте **2p**-атомни орбитали на бензена води до образуване на 6 π -молекулни орбитали. Те са делокализирани – всяка от тях обхваща ядрата на 6-те въглеродни атома в пръстена. Три от тях π_1 , π_2 и π_3 са с по-ниска енергия от тази на изходните **2p**-атомни орбитали. Те са **свързващи молекулни орбитали**. Останалите три орбитали π_4^* , π_5^* и π_6^* са с по-висока енергия от тази на изходните **2p**-атомни орбитали и са **антисвързващи**. Една от свързващите π -молекулни орбитали е с най-ниска енергия, а една антисвързваща π_6^* противоположно на нея е с най-висока енергия. Между нивата на тези две орбитали са разположени останалите 4 π -молекулни орбитали по **двойки** с еднаква енергия (изродени). Съгласно правилото на Хунд в основно (невъзбудено) състояние на бензена 6-те π -електрона запълват 3-те свързващи π -молекулни орбитали (фиг. 3).



Фиг. 3. а) Разпределение на π -орбиталите и π -електроните в основно състояние на бензена; б) Представяне на трите свързващи π -молекулни орбитали на бензена (π_3 е представена само с 4 изходни **2p**-атомни орбитали, тъй като през два от 6-те въглеродни атома минава възлова повърхност, в която функцията добива стойност нула, електронната плътност там също е нула)

Задача. Начертайте антисвързващите молекулни орбитали π_4^* , π_5^* и π_6^* , като имате предвид, че с повишаване на тяхната енергия расте броят на възловите повърхности.

От така представеното разпределение на π -молекулните орбитали и π -електроните на бензена става ясно, че в основно (невъзбудено) състояние той има **завършена π -**

електронна конфигурация – всички свързващи нискоенергетични π -молекулни орбитали са запълнени с електрони и няма електрони на антисвързващи π^* -молекулни орбитали. Това определя **голямата стабилност на бензена**, а голямата енергия на стабилизация се дължи на **цикличната (безкрайна) π -електронна делокализация**, стигаща до пълно изравняване на връзките C–C по целия пръстен. Тази енергия на стабилизация изразена в β единици, е 2β , а по термохимични данни – $150,5 \text{ kJ/mol}$. От това излиза, че $\beta = -75,25 \text{ kJ/mol}$.

Правило на Хюкел $4n+2$. Ароматност

В 1931 г. Ерих Хюкел извежда т. нар. **$4n+2$ правило**, според което плоски циклични спретнати системи са **ароматни**, ако имат $(4n+2)$ π -електрона ($n=1, 2, 3\dots$), и **антиароматни**, ако имат $4n$ π -електрона в пръстена. Бензенът има $4n+2=6$ π -електрона ($n=1$) и е ароматен. Циклобутadiенът има 4 π -електрона ($n=1$) и е антиароматен (крайно неустойчив, получен в 1965 при -78°C и веднага се димеризира). Така че наличието на циклична (затворена) спрегната π -система е необходимо, но недостатъчно условие за ароматност. Необходимо е още да бъде изпълнено и $4n+2$ – правилото на Хюкел.

Физични свойства на едноягрени арени

В общи линии физичните свойства на арените са подобни на останалите въглеродороди. Те са неполярни, неразтворими във вода, по-леки от нея. В отсъствие на полярни групи – заместители, между молекулите действат слаби вандерваалсови сили на привличане от типа индуциран дипол–индуциран дипол. Температурите им на кипене са близки до тези на съответните циклоалкани със същия брой въглеродни атоми, но по-високи от тези на съответните алкани и алкени. Така например, бензен кипи при $80,1^\circ\text{C}$, циклохексан – при $80,8^\circ\text{C}$, а хексан – при $68,8^\circ\text{C}$ и 1-хексен – при $63,5^\circ\text{C}$.

Бензенът е добър органичен разтворител, до неотдавна използван масово като такъв, но след като бе установено, че е канцерогенен (предизвиква левкемия), бе заменен с по-безопасния толуен.

Реакции на арени

Реакциите на арените и изобщо на ароматните съединения се свеждат до два основни типа:

- реакции на бензеновото ядро като функционална група (само за себе си);
- реакции на други функционални групи, в които ароматното ядро се явява само като заместител при тях и влияе върху тяхната реакционна способност.

Към първия тип реакции спадат:

- *присъединителни реакции*, при които се разрушава ароматната система;
- *електрофилно заместване*, при което ароматното ядро се запазва в крайните продукти.

Присъединителни реакции

Макар и значително по-трудно, арените участват в някои присъединителни реакции като **хидрогениране**, присъединяване на **газообразен хлор**, които не са характерни за арените.

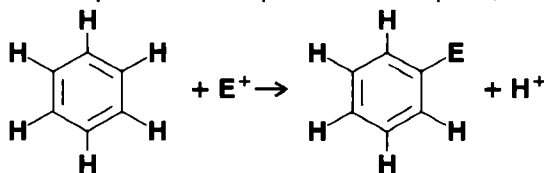
Присъединяването на хлор става при нагриване и облъчване (радикалово), при

което се присъединяват 3 молекули хлор към молекулата на бензена. Полученият продукт – хексахлороциклохексан, в миналото широко се използваше в селското стопанство като инсектицид (сега забранен).

Задача. Напишете уравнението за хлориране на бензена до хексахлороциклохексан (конформация „стол“ с шест аксиални хлорни атоми)

Електрофилно ароматно заместване

Това е една от най-важните и най-разпространени реакции в органичната химия с голямо теоретично значение и практическо приложение. Принципно тя може да се изрази със схемата:

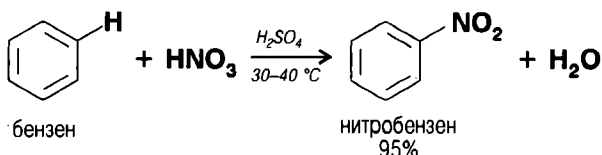


При нея **електрофилен реагент-частица** с цял или частичен положителен заряд, означена с **обобщаващ символ E^+** , замества водороден атом от ароматното ядро, който се отделя като **протон**. Електрофилните заместителни реакции на ароматните въглеводороди (и изобщо на ароматните съединения) са много и разнообразни, но най-важни са само няколко от тях, а именно:

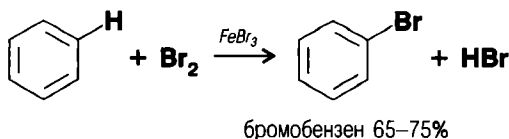
Нитриране (заместване с нитрогрупа NO_2), *халогениране* (заместване с **F**, **Cl**, **Br**, **I**), *сулфониране* (заместване със сулфонова група SO_3H), *алкилиране* (заместване с алкилова група **R**).

Бензен-електрофилно заместване

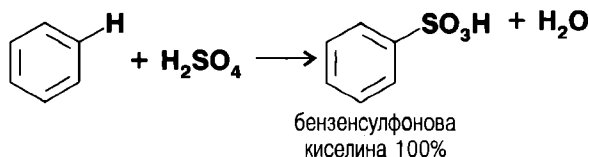
Нитриране



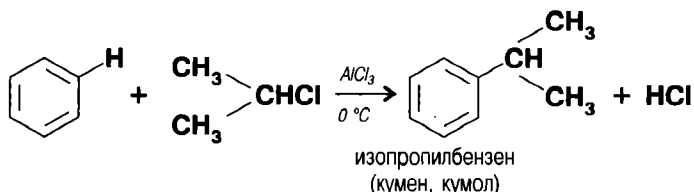
Бромиране



Сулфониране

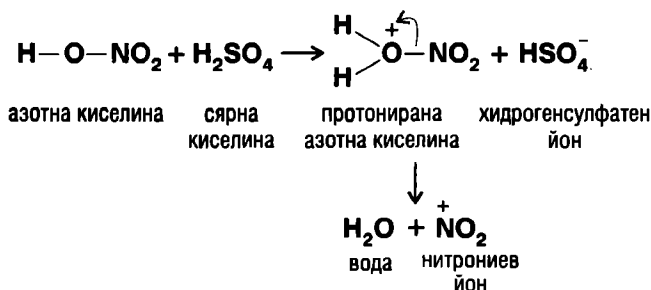


Алкилиране

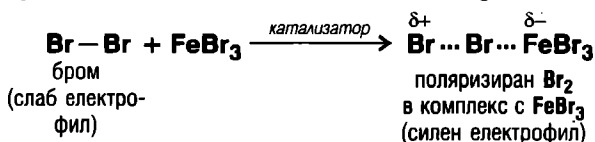


Истинските електрофили при тези реакции са или катиони, или поляризиран комплекс на реагента с катализатори FeBr_3 или AlCl_3 , които усилват електрофилността им (увеличават положителния заряд върху електрофилния център).

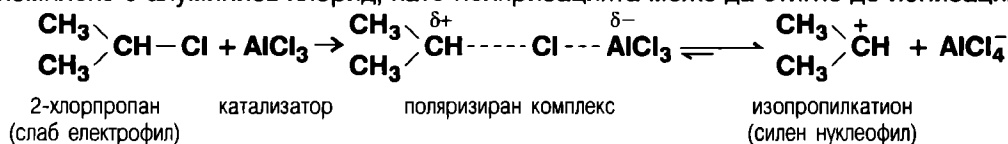
Например при **нитриране на бензена** електрофил е нитрониевият йон NO_2^+ (катион), който се образува при взаимодействие на азотната и сярната киселини:



При **бромиране на бензен** електрофилен реагент е поляризирана бромна молекула в комплекса с катализатор FeBr_3 .



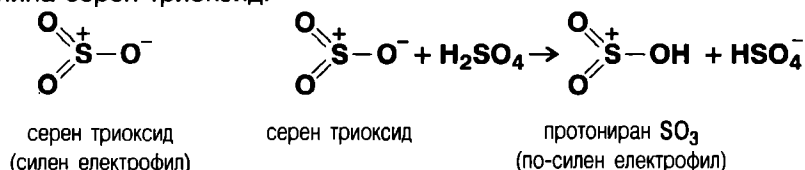
При **алкилиране на бензен** електрофилен реагент е поляризиран алкилхлорид в комплекс с алуминиев хлорид, като поляризацията може да стигне до йонизация:



Ако алкилхлоридът е първичен, напр. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, йонизацията е частична, тъй като първичният бутилкатион е нестабилен и трудно се образува.

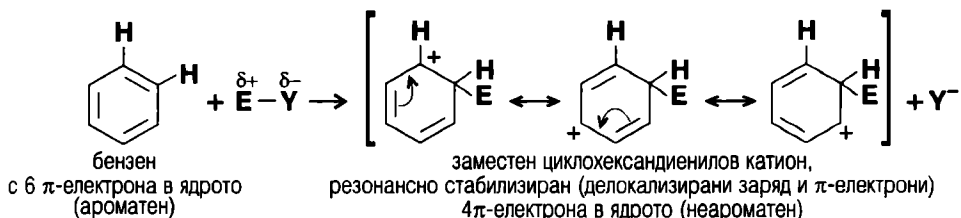
Задача. При алкилиране на бензен с *n*-бутилхлорид, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, освен *n*-бутилбензен се образува и третичен бутилбензен, $(\text{CH}_3)_3\text{C}=\text{C}_6\text{H}_5$. Можете ли да обясните защо?

При **сулфониране на бензен** електрофилът е съдържащият се в сярната киселина серен триоксид:

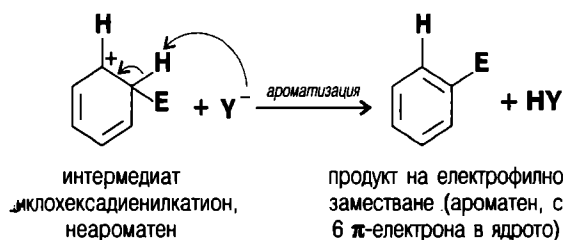


Механизъм на електрофилно ароматно заместване. Болшинството от реакциите на електрофилно ароматно заместване в бензена (и изобщо в ароматните съединения) протичат по общ механизъм, който може да се представи в обобщена схема в два стадия.

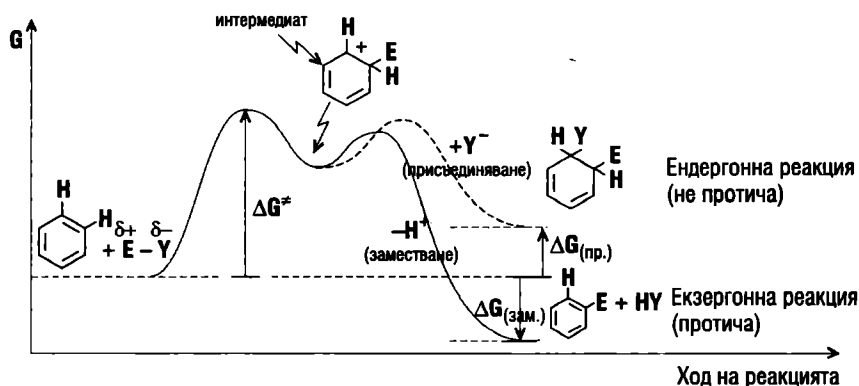
В първия стадий бензенът, който е донор на електрони, атакува с една двойка електрони електрофилния реагент и го свързва с единия въглероден атом. При него броят на електроните се запазва, но при другия въглероден атом се губи един електрон и той се натоварва положително. Образува се **неароматен интермедиат** – заместен циклопентадиенил катион от двойно алилов тип:



Във втория стадий се отцепва протон от мястото на атаката със съдействието на присъстваща в системата база, аниона Y^- (или друга база, напр. H_2O). Освободената от протона двойка електрони се връща в ядрото и по този начин ароматният електронен секстет в ядрото се възстановява. При това се печели обратно енергията на резонанса на ароматното ядро ($\sim 150,5 \text{ kJ/mol}$).



На фиг. 4 е представена енергетична диаграма, описваща общия механизъм на електрофилното ароматно заместване.



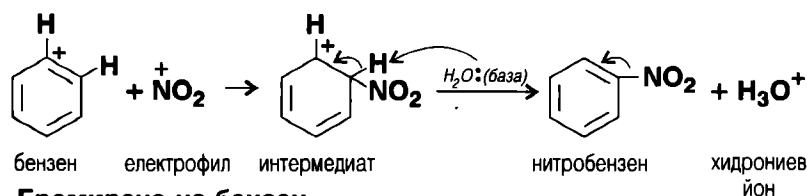
Фиг. 4. Енергетична диаграма на електрофилно ароматно заместване (общ механизъм). С пунктир е показано как би изглеждала кривата на присъединителна реакция на същите реагенти, която **не протича**.

Първият стадий е бавен – свободната енергия на активация на Гибс ΔG има голяма стойност поради загубата на резонансна енергия на стабилизация на бензеновото ядро. За да се преодолее тази висока енергия на активация, електрофилният реагент трябва да бъде много активен. Катализаторите (FeBr_3 , AlCl_3 и др.) играят тъкмо тази роля – усилват поляризацията и повишават електрофилността на електрофилния реагент. В този стадий два от π -електроните на секстетата на бензена свързват електрофила с въглероден атом от ядрото, при което се образува **неароматен интермедиат**, чиято резонансна стабилизация е малка и той е с висока енергия. Това определя този стадий като **ендергонен**. Веднъж образуван, интермедиатът лесно губи протони, при което се възстановява ароматното ядро и се печели отново голямата енергия на резонансна стабилизация (в ядрото на продукта). Така че като цяло електрофилното ароматно заместване е **екзергонна реакция**. Ако електрофилният реагент се присъедини към ядрото, неговият ароматен характер не се възстановява и присъединителната реакция (като цяло) остава **ендергонна** (пунктираната крива на фиг. 4).

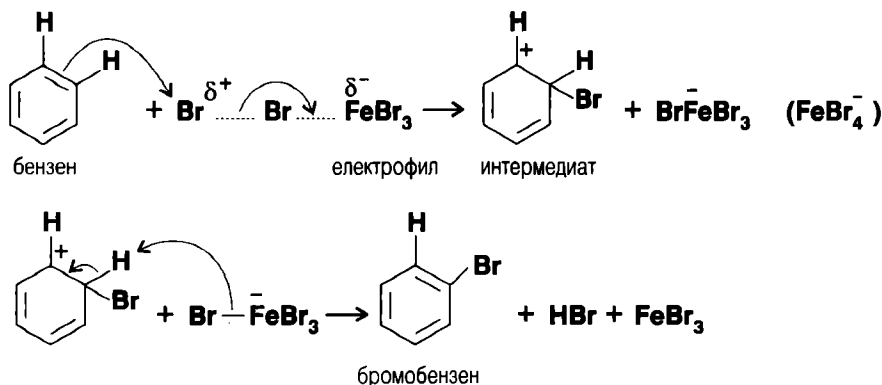
Електрофилното ароматно заместване е една от реакциите, на чийто механизъм са посветени многобройни изследвания.

Примери:

Нитриране на бензен



Бромиране на бензен



Задача.

а) Пресметнете броя на електроните при положително заредения атом в интермедиата. В какво хибридно състояние се намира този атом. В какво хибридно състояние е въглеродният атом в мястото на атаката и може ли при делокализация да бъде обхванат от π -електрони.

б) По аналогия с бромирането напишете механизма на алкилиране на бензен с $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ – получаване на продукт на директно заместване.

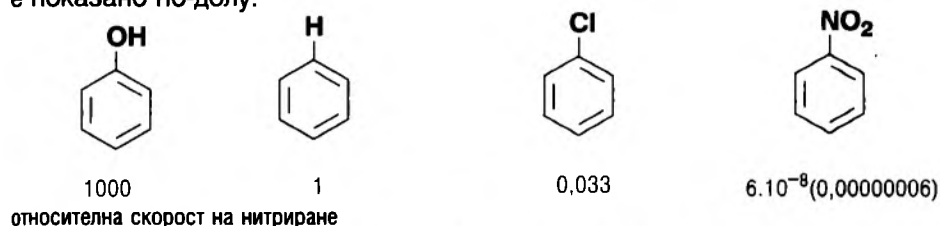
в) Сулфонирането на бензен е обратима реакция (при нагряване на бензенсулфонова киселина в присъствие на малко сярна киселина тя се дисулфонира). Напишете уравнението на сулфониране на бензен и начертайте примерна енергетична диаграма, като имате предвид обратимостта на реакцията.

Ефект на заместителите в ароматното ядро върху електрофилното заместване. Опитни резултати. Когато в ароматното (бензеново) ядро има вече наличен заместител, той оказва влияние върху електрофилното заместване (вкарването на втори заместител) по два начина:

– ускорява или забавя реакцията в сравнение със същата реакция при бензена, който се приема за стандарт;

– ориентира новопостъпващия заместител главно или на **о**- и **р**-място или на **т**-място, като останалите изомери се получават в малки количества.

Така например **при нитриране** **ОН**-групата ускорява реакцията 1000 пъти в сравнение с бензена и ориентира новия заместител (**NO₂**-групата) на **о**- и **р**-място. Хлорният атом **Cl** забавя реакцията около 30 пъти и също ориентира на **о**- и **р**-място, докато нитрогрупата **NO₂** забавя реакцията $6 \cdot 10^8$ пъти и ориентира на **т**-място. Това е показано по-долу.



На табл. 1 са предоставени количествени данни за получените продукти по реакцията

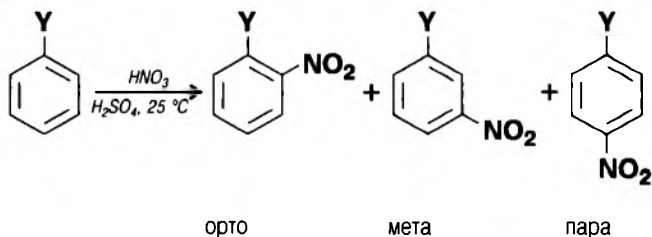


Табл. 1. ОПИТНИ РЕЗУЛТАТИ ПРИ НИТРИРАНЕ НА НЯКОИ ЗАМЕСТЕНИ БЕНЗЕНИ

Активиращи o -, p -ориентанти				Дезактивиращи m -ориентанти				Дезактивиращи o -, p -ориентанти			
Заместител Y	Продукт %			Заместител Y	Продукт %			Заместител Y	Продукт %		
	орто	мета	пара		орто	мета	пара		орто	мета	пара
-CH₃	63	3	34	-N(CH₃)₃	2	87	11	F	13	1	86
-OH	50	0	50	-NO₂	7	91	2	Cl	35	1	64
-NHCOCH₃ (ацетамиден)	19	2	79	-COCH₃	26	72	2	Br	43	1	59

Тези и много други резултати от електрофилни заместителни реакции показват, че заместителите в бензеновото ядро могат да се класифицират в следните три групи: **активиращи о-, р-ориенти**ти, **дезактивиращи м-ориенти**ти и **дезактивиращи о-, р-ориенти**ти. Активиращи м-ориенти **няма**. Всички м-ориенти са дезактивиращи, **большинството о-, р-ориенти** са активиращи. Единствено халогенните елементи са о-, р-ориенти, но са слабо дезактивиращи заместители.

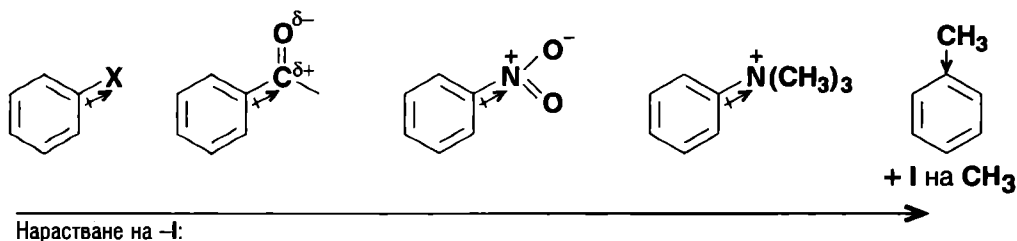
Електронни ефекти на заместителите

Както активиращият (дезактивиращият), така и ориентиращият ефект на заместителите при електрофилното заместване се **контролира** от комбинираното действие (влияние) на техните два основни електронни ефекта – *индукционен* и *резонансен*.

Индукционният ефект представлява изтегляне на електрони (отрицателен, $-I$) или отдаване (освобождаване) на електрони (положителен, $+I$) на заместителя през σ -връзката с бензеновото ядро. Напр. халогенните атоми дължат своя електроотрицателен индукционен ефект $-I$ на тяхната значителна електроотрицателност, триме-

тиламониевата група – $\overset{+}{N}(CH_3)_3$, нитрогрупата $\overset{+}{N}=\overset{-}{O}$ и $\overset{\delta+}{C}=\overset{\delta-}{O}$

– на наличието на цял или частичен положителен заряд върху атома, свързан с ядрото. Най-силен е ефектът $-I$ на триметиламониевата група, където **положителният заряд е цял и ефективен**, след това на нитрогрупата, където азотният атом носи **цял, но формален положителен заряд** (защото е компенсиран вътрешно от отрицателния заряд на кислорода) и най-слаб – на карбонилната група с частичен положителен заряд на въглеродния атом:

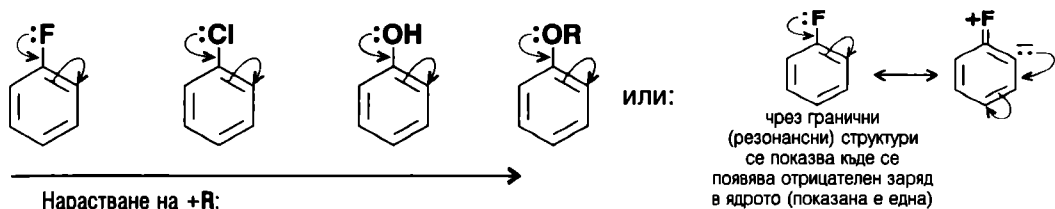


Положителен индукционен ефект $+I$ проявяват алкиловите групи, които подават (освобождават) електрони през σ -връзката към ядрото. Този ефект расте с нарастване дължината на веригата (до C_4 и след това остава постоянен) и най-вече с разклонеността на веригата при C -атом, свързан с ядрото:

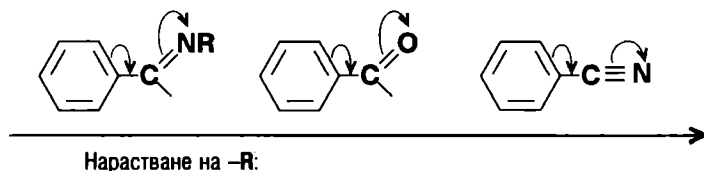


Нарастване на $+I$:

Резонансният ефект на заместителите се дължи на взаимодействието на техните π -електрони (или p -електрони) с π -електроните на ядрото. И той, както и индукционният ефект, бива положителен ($+R$) или отрицателен ($-R$) – ако заместителят предоставя двойка π -или p -електрони (донатор) или приема двойка електрони σ ядрото (акцептор на електрони). Например положителен резонансен ефект има заместителите:



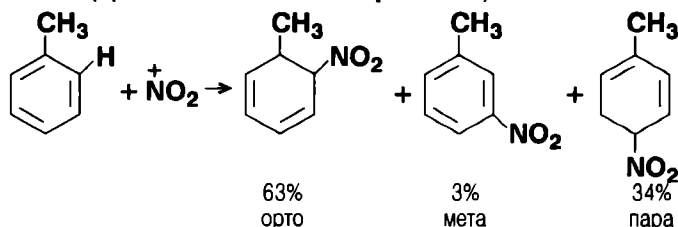
Отрицателен резонансен ефект $-R$ (електроноакцепторен) проявяват функционалните групи на въглерод, свързан двойно (или тройно) с електроотрицателен атом: $-C=O$, $-C=NR$, $-C\equiv N$ и др.



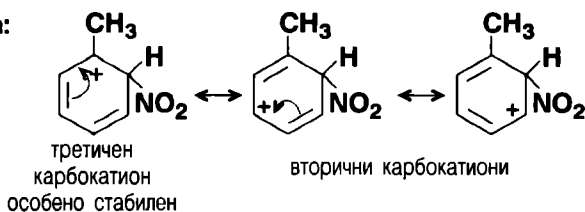
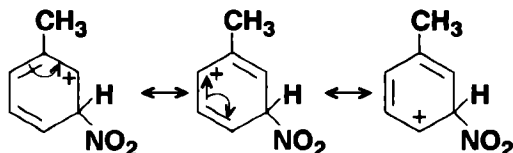
Активация и ориентация на заместителите в бензеновото ядро

Алкилови групи. Активиращи o,p-ориентанти

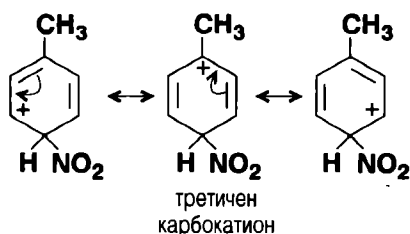
Удобно е влиянието на тези заместители върху електрофилното ароматно заместване да бъде разгледано при **нитриране** на толуен. Метилловата група спада към активиращите o,p-ориентанти, като упражнява положителен индукционен електроноен ефект (+I). При нитрирането се получават три изомерни продукта: орто- (63 %), мета- (3 %) и пара- (34 %). Тoluенът има две места орто-, две места мета- и едно място пара- за електрофилна атака и съотношението на изомерите би трябвало да бъде орто:мета:пара = 2:2:1. Това не съвпада с опитните данни и реакцията е **региоселективна** (предпочетена на o- и p- място).



Тъй като трите изомера се образуват от общи (едни и същи) реагенти, те са резултат на три конкурентни паралелни реакции и се контролират кинетично от скоростите в трите направления. Получават се повече и по-бързо o- p- изомер. Тъй като и трите направления имат общо енергетично начало, разликата в техните скорости ще се определи от разликите в нивата на преходните им състояния. Затова е достатъчно да се опишат трите преходни състояния. По-удобно е това да се направи за трите интермедиата, тъй като стадият е силно *ендергонен* и те са близки по енергия и следователно сходни по структура със съответните преходни състояния (фиг. 7). Задачата се свежда до анализиране влиянието на метиловата група на толуена върху стабилизацията на трите интермедиата. И трите представляват заместени циклохексадиенилови карбокатиони от двойно алилов тип, които са резонансно стабилизирани:

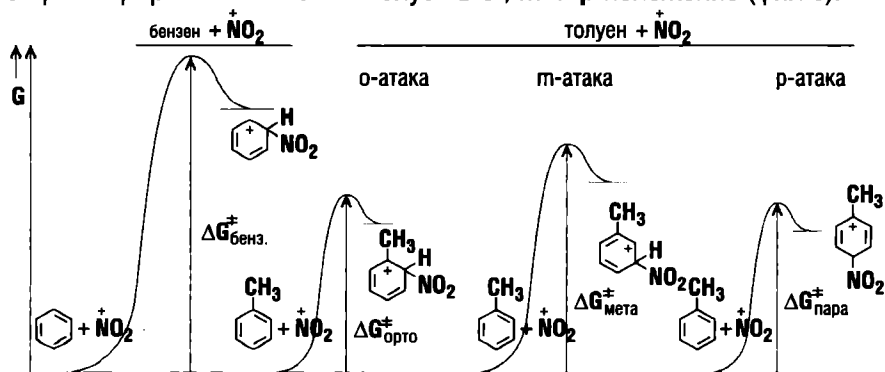
Орто-атака:**Мета-атака:**

Няма особено стабилна резонансна структура с третичен карбокатион.

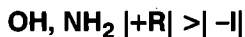
Пара-атака:

Както се вижда, при **о**- и **р**-атаката образуваните интермедиати имат по една особено стабилна гранична структура, представляваща третичен карбокатион. Метиловата група със своя положителен индукционен ефект (подаване на електрони) понижава положителния им заряди и ги стабилизира. При **мета**-атака няма такава резонансна (гранична) структура – всички те представляват вторични карбокатиони (по-нестабилни от третичните карбокатиони).

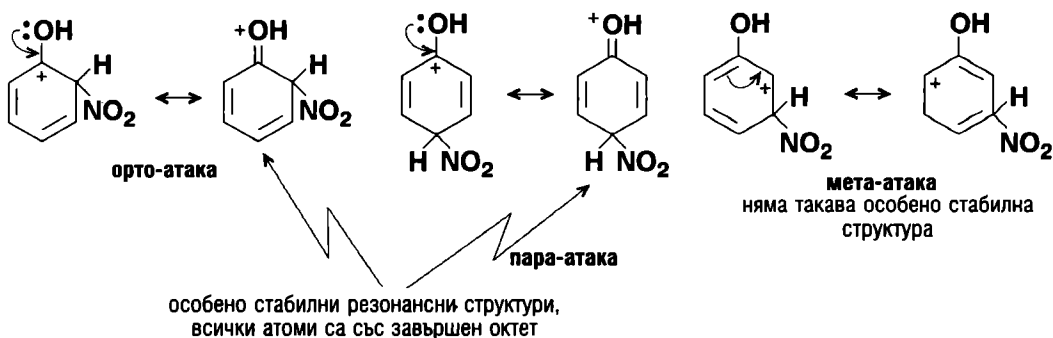
Тъй като метиловата група подава електрони общо към цялото ядро, то и мета-изомера при нитриране на толуена е стабилизирен, макар и по-слабо от орто- и пара-изомера и той се образува малко по-бързо и по-лесно в сравнение с бензена. Това се вижда най-добре от сравнителната енергетична диаграма на образуване на интермеделите при нитриране на бензен и толуен в **о**-, **м**- и **р**-положение (фиг. 5).



Фиг. 5. Сравнителна енергетична диаграма на образуване на интермеиди при нитриране на бензен и толуен в **о**-, **м**- и **р**-положение. Въпреки, че **р**-изомера е по-малко (34%) от **о**-изомера (63%), в **р**-положение скоростта е по-голяма, но **о**-местата са две.

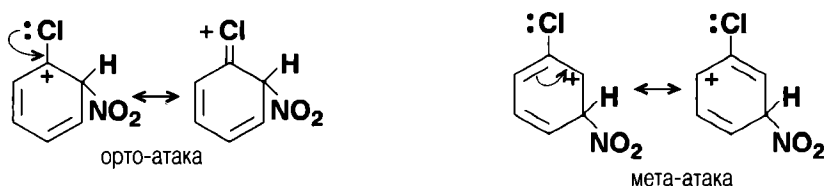


Хидроксилната група и аминогрупата са активиращи *о*-, *р*-ориентанти, но това се дължи на причини, различни от тези при алкиловите групи. Кислородният и азотният атом, които са непосредствено свързани с бензеновото ядро, са силно електроотрицателни и проявяват значителен отрицателен индукционен ефект ($-\text{I}$). Обаче те същевременно имат много силен електродонорен резонансен ефект, който значително превъзхожда техния отрицателен индукционен ефект и който ефект ги прави *о*-, *р*-ориентанти. Активиращото влияние на OH -група е толкова силно, че бромът реагира с фенола даже в отсъствие на катализатор FeBr_3 , а при излишък на брома направо се получава 2,4,6-трибромифенол. Резонансната стабилизация на интермедиата при нитриране на фенола се определя главно от следните характерни гранични (особено стабилни) структури (тук и по-нататък за простота ще ползваме само такива гранични структури):

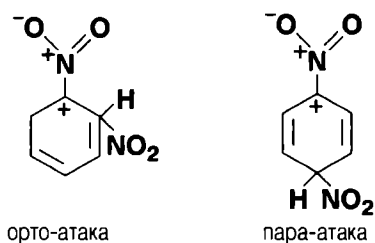


Халогени (F , Cl , Br , I) $|+\text{R}| < |-\text{I}|$ дезактивиращи *о*-, *р*-ориентанти

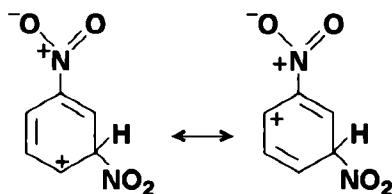
Халогенните елементи поради значителната им електроотрицателност имат силен отрицателен индукционен ефект, който превъзхожда техния положителен слаб резонансен ефект. Всички те дезактивират бензеновото ядро и забавят реакцията, но ориентират на орто- и пара- място чрез техния макар и слаб положителен резонансен ефект $+\text{R}$.



NO_2 -група дезактивиращ *т*-ориентант



При *о*- и *р*-атаката между положително заредените съседни N - и C -атоми възниква допълнително електростатично напрежение и допълнителна дестабилизация на тези интермедиати.



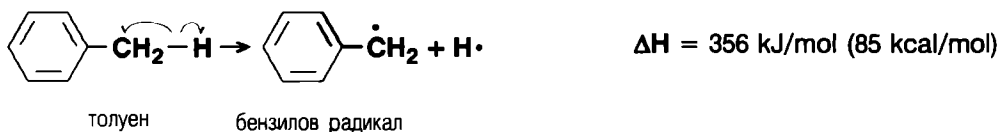
мета атака

Положително заредените N- и C-атоми не са съседни и дестабилизацията на *m*-изомера е по-малка от тази на *o*- и *p*-изомерите, той се образува по-лесно от тях, но по-трудно отколкото при незаместения бензен.

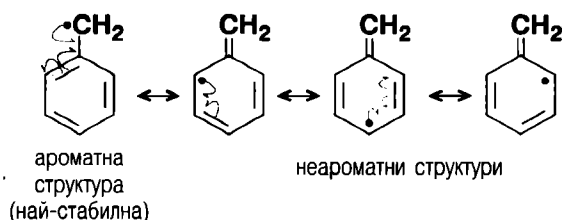
Алкилбензени. Реакции в бензилово положение

Свободно-радикалово халогениране

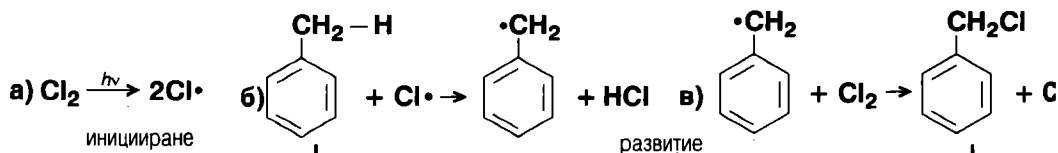
Вече няколко пъти бе изтъкнато структурното и химичното сходство между бензиловото положение в алкилбензени и алилово положение в алкени:



Значителното понижение на дисоциационната енергия на връзката C-H в бензилово положение се дължи на електронната делокализация и стабилизация на бензиловия радикал:

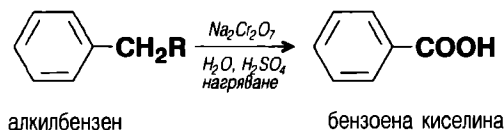


Хлорирането в бензилово положение протича лесно (верижно-радикалово) именно поради стабилизацията на образувания междинен бензилов радикал:



Окисление на алкилбензена

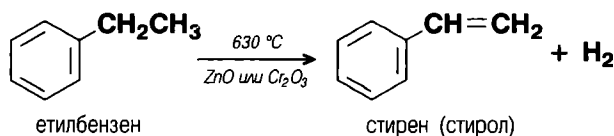
Окислението на алкилбензена, независимо от дължината на алкиловата верига, се извършва в бензилово положение, където става късане на веригата и се получава бензоена киселина:



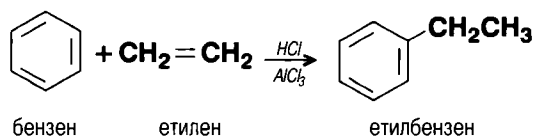
Реакцията има екологично значение. Толуен се окислява в присъствие на **ензими до бензоена киселина (в черния дроб)**, която се изхвърля от организма чрез урината. Затова толуенът е по-безопасен и измества бензена като разтворител.

Дехидрогенране на етилбензен

Етилбензен при висока температура и катализатор **ZnO** или **Cr₂O₃** се дехидрогенира до **етенилбензен**, по-известен като **стирен**, а в индустрията – **стирол**:



Необходимият етилбензен се произвежда в големи мащаби чрез алкилиране на бензен с етилен в присъствие на катализатор киселина, при което алкилиращ агент е етилкатион (**CH₂=CH₂+H⁺→CH₃CH₂⁺**):



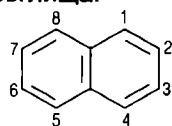
Стиролът е важна суровина за производство на пластмасата полистирол, намерила широко приложение. Годишното производство на стирол в САЩ е около 3 милиона тона.

Многоядрени ароматни въглеводороди с кондензирани ядра

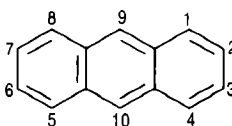
Те са изградени от кондензирани бензенови ядра. Най-простите от тях – нафта-лен, антрацен и фенантрен, са изолирани отдавна от каменовъглен катран, получен при коксуване на въглища:

Арен:

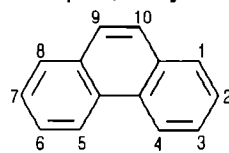
резонансна
енергия



нафта-
лен
252 kJ/mol



антрацен
347 kJ/mol

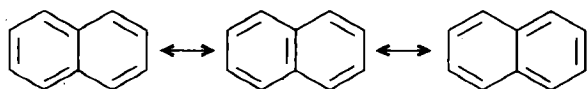


фенантрен
381 kJ/mol

Системата на номериране при триядрените асени е показана на горните примери.

Енергията на резонансна стабилизация е значителна, макар да е малко по-малка от удвоената (за нафта-лена) и от утроената (за антрацена и фенантрена) стойност на енергията на стабилизация на бензена (2×150,5 = 301 > 255 kJ/mol; 3×150,5 = 451,5 > 347 kJ/mol и 381 kJ/mol). Тя обаче е достатъчна, за да се причислят тези въгле-водороди към ароматните системи. Това се потвърждава от участието им в замес-тителни реакции с електрофилни реагенти.

По-ниската степен на стабилизация и ароматност е свързана с тяхната структура – връзките C–C в пръстените са близки до 0,140 nm, но не са еднакви напълно. В резо-нансното описание, напр. на нафта-лена, само една от трите гранични структури съдържа две ароматни ядра по Кекуле – останалите имат само по едно ядро по Кекуле:

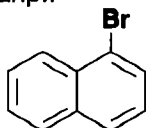


само лявото ядро
е по Кекуле

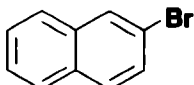
двете ядра отговарят
на бензен по Кекуле

само дясното ядро
е по Кекуле

Нафтаден, а също и антрацен и фенантрен дават повече от едно монопроизводно, напр.:

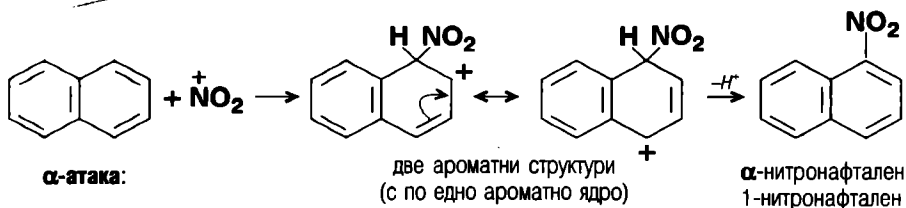


α -бромонафтаден



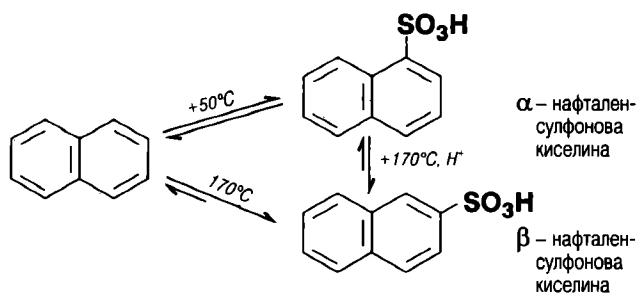
β -бромонафтаден

α -Местата в нафтадена (те са 4) са по-активни от β -местата при електрофилно заместване:

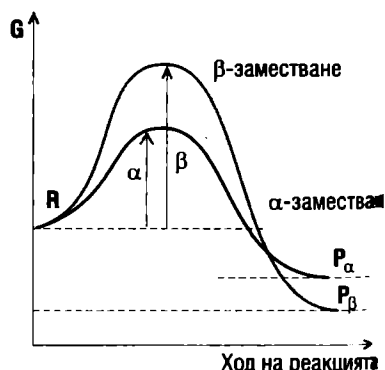


При α -заместването се образува по-стабилен интермедиат – карбокатион с посилен ароматен характер, и α -нитронафтаден се образува по-лесно и по-бързо. Той е главен продукт на електрофилното заместване (в сместа $\alpha + \beta$).

И тук сулфонирането е обратимо и е под кинетичен контрол при 50 °C, и под термодинамичен контрол – при 170 °C.



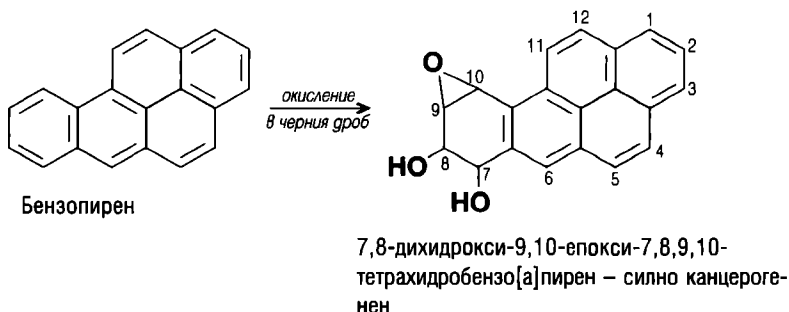
R=реактанти; P_α и P_β =продукти



При 50 °C α -заместването протича с по-голяма скорост (защо?) и се получава α -изомер. При 170 °C се образува β -изомер, който е по-стабилен (термодинамично)

Канцерогенни ароматни въглеродороди

Канцерогенни вещества са тези, които предизвикват мутации с неконтролирано клетъчно делене (рак) в някои тъкани. Най-известен и най-опасен от ароматните въглеродороди е бензопирен, който се съдържа в тютюневия дим:



Открит е в 19 в. в сажди, с което се обяснява заболяването на коминочистачите от рак на кожата. Канцерогенни ароматни въглеродороди се образуват в бита при приготвяне на барбекю, при опушване на месни изделия и др. (според американски автори). Затова трябва да се избягва консумирането им.



Фулерени. Въглеродни кластери

В 1984 Харолд У. Крото (физикохимик и радиоастроном) от университета в Съсекс и Ричард Смайли от университета в Хюстън провеждат опити за лазерно изпарение на графит и установяват, че при определени условия частици с молекулна формула C_{60} преобладават значително по съдържание пред останалите частици, получени при изпарение на графита. Крото и Смайли обясняват това с голямата стабилност на частиците C_{60} . Те предлагат структура, подобна на футболна топка – кластер от въглеродни атоми, свързани в 5-атомни и 6-атомни бензеноподобни пръстени, така че всеки въглероден атом принадлежи на един 5-членен и два 6-членни пръстена. Това е структура, подобна на геодезичните здания, рекламирани от американския архитект и инвеститор Р. Букминстер Фулер, откъдето идва названието **фулерени**. При такава структура всички въглеродни атоми са еквивалентни – sp^2 -хибридизирани. Тази структура е потвърдена в 1990 г. от Волфганг Кречмер от института „Макс Планк“ по ядрена физика в Хайделберг и Доналд Хофман от университета в Аризона. Те успяват да изолират кластера C_{60} в достатъчно количество за пречистване и изследване на неговата структура. Това е решителна крачка не само за самите изследвания на фулерени, но и начало на развитието на нова химия върху нова форма на въглеродния атом. Оказва се, че стабилността и ароматният характер на 20-те бензенови ядра в C_{60} са нарушени и той е реакционноспособно вещество. Реагира с много реагенти, с които бензен не реагира. Той участва в присъединителни реакции. Нарушеният ароматен характер се дължи на нарушената планарност на 6-атомните пръстени. Присъединителните реакции водят до превръщане на sp^2 - в sp^3 -въглеродни атоми. Фулерен C_{60} е изолатор, но има голям електронен афинитет и в редуцираната форма е свръхпроводник. А това поражда голям интерес за индустриално приложение.

Освен C_{60} получени са и други частици – въглеродни кластери, напр. C_{70} , който има форма на изтеглена топка.

ВЪГЛЕВОДОРОДИ

(лабораторно упражнение)

Задача 1. Доказване наситения характер на алканите.

Необходими прибори, материали и химикали: 3 епруветки, проби от течен парафин, разтвори на KMnO_4 и бромна вода.

Опит: Към две проби от течен парафин прибавете съответно по няколко капки бромна вода и разтвор на калиев перманганат. Какви въглеводороди съдържа парафинът?

Задача 2. Получаване на етен и доказване на ненаситения му характер.

Необходими пособия, материали и химикали: 3 епруветки, запушалка с прокарана газоотводна тръбичка, спиртна лампа, статив, муфа, щипка, разтвори на KMnO_4 и бромна вода, етилов алкохол, пясък, глина.

Опит: В епруветка отлейте 2–3 ml етилов алкохол и насипете пясък така, че алкохолът да бъде погълнат от пясъка. Над слоя пясък поставете слой глина Al_2O_3 с дебелина 3–4 cm (глината трябва предварително да е изсушена в сушилня и натрошена на малки парчета). Закрепете епруветката на статив и я свържете с тръбичка за отвеждане на газа в епруветка, напълнена с вода. Отначало нагрейте силно катализатора, след това преместете лампата към пясъка, за да се изпари алкохолът. Потопете газоотводната тръбичка последователно в епруветки с разтвори на KMnO_4 и на Br_2 – вода. Изразете процесите с химични уравнения.

Задача 3. Получаване на етин и доказване на ненаситения му характер.

Необходими пособия, материали и химикали: 4 епруветки, запушалка с газоотводна тръбичка за отвеждане на газа, статив за епруветки, калциев карбид, наситен разтвор на NaCl , разтвори на KMnO_4 и на Br_2 – вода, AgNO_3 , NH_3 .

Опит: В епруветка поставете 2 малки парченца CaC_2 с големина на грахови зърна и залейте с разтвор на NaCl . Затворете със запушалката с газоотводната тръбичка и изведете етина направо през реактивите бромна вода и разтвор на калиев перманганат. Обсъдете вашия проект с учителя. Извършете опитите. Начертайте апаратурата, с която работихте. Означете веществата и изразете химичните процеси, които наблюдавахте. Систематизирайте ги.

Задача 4. Окисление на толуен и ксилен.

Необходими пособия, материали и химикали: 2 епруветки, спиртна лампа, статив, муфа, щипка, разтвори на KMnO_4 , H_2SO_4 , толуен, ксилен.

Опит: В една епруветка налейте 2–3 cm³ толуен, а в друга – същия обем ксилен. Във всяка от епруветките добавете по 2 cm³ 0,5 %-ен разтвор на калиев перманганат и по 2–3 капки 10 %-ен разтвор на сярна киселина. При разклащане и предпазливо нагриване цветът на смесите се променя в кафяв от отделения при реакцията манганов диоксид.

Изразете процесите с химични уравнения. Сравнете с отнасянето на бензена към същия реагент и обяснете причината за разликата.

Терминът **ароматни съединения** сега означава съединения, които съществено се отличават от алифатните съединения (алкани, алкени, алкини и техни производни) по отношение **стабилност и реакционна способност**. Много от тях имат възприети от IUPAC тривиални названия – бензен, толуен, бензалдехид, бензоена киселина, фенол и др. Отдавна са въведени и означенията на изомерните дизаместени бензени – **орто, мета и пара**, както и за едновалентните групи – **фенил, бензил, ксиллил** и др. Сега по систематичната номенклатура на IUPAC ароматните въглеродороди се наричат **арени**, а полизаместените (ди-, три- и т. н.) изомери се означават с цифри (локанти).

Молекулата на бензена е плоска с изравнена дължина на въглерод-въглеродните вериги по целия пръстен и валентни ъгли **C–C–C** и **C–C–H** 120° (правилен шестоъгълник).

Резонансният подход описва бензена като резонансен хибрид от две гранични (резонансни) структури на Кекуле с различно разположение на π -електроните.

Енергията на резонанса на бензена $E_{\text{резон.}} = -36 \text{ kcal/mol}$ (-150 kJ/mol), съвпада с намерената енергия на стабилизация чрез топлината на хидрогениране – 36 kcal/mol .

Молекулно-орбиталното описание на бензена разглежда σ - и π -електронната система като независими една от друга и описва π -електронната система като делокализиран π -електронен секстет, обхващащ ядрата на всички въглеродни атоми по целия пръстен. Шестте $2p$ -атомни орбитали на въглеродните атоми се припокриват всяка с двете си съседни и така по целия пръстен. Образуват се 6 π -молекулни орбитали. Три от тях са свързващи, останалите три – антисвързващи. В основно състояние на бензена 6-те π -електрона запълват трите свързващи молекулни орбитали и така се получава завършена електронна конфигурация, която определя голямата стабилност на бензена. Той е една циклична (затворена) спрегната система и е **ароматен**, защото отговаря на правилото на Хюкел за ароматност ($4n+2$ π -електрона, $n = 1$) и е особено стабилен.

При $4n$ π -електрона цикличната спрегната система е **антиароматна**. Определението за ароматност гласи: **плоски моноциклични спрегнати системи, съдържащи $4n+2$ π -електрона са ароматни**. Характеризират се с: участие в електрофилни заместителни реакции; голяма стабилност на ароматното ядро, което се запазва при заместителни реакции. Ароматен характер проявяват и полициклични спрегнати системи.

Наличието на заместител в бензеновото ядро ускорява или забавя вкарването на втори заместител в ядрото и го ориентира предимно на **о-** и **р-**място или на **т-**място. Заместителите са три типа: **активиращи о-, р-ориентанти, дезактивиращи о-, р-ориентанти и дезактивиращи т-ориентанти**. Активиращи **т-ориентанти** няма. Активирането или дезактивирането (ускоряване или забавяне на реакцията) се обуславя от способността на заместителите да **подават** или да **изтеглят** (притеглят) електрони според вида на техните електронни ефекти, индукционен (**+I** или **–I**) и резонансен (**+R** или **–R**). Определящо е това влияние върху интермедиатите – карбониеви йони (по-точно преходните състояния на тяхното образуване).

Алкилбензените се хлорират и окисляват в бензилово положение, което е сходно с алилово положение при алкените. Дължи се на стабилизиране на интермедиата – свободен радикал чрез делокализация на единичния електрон в ядрото.

Полицикличните ароматни въглеродороди дават два вида монопроизводни при електрофилно заместване – при нафталена **α -** и **β -**производни. Дължините на **C–C** връзките не са напълно изравнени (разлика от бензена).

КЛЮЧОВИ ДУМИ

ароматен, антиароматен, арени, орто-, мета-, пара-арил, фенил, бензил, структури на Кекуле, затворена циклична спрегната система, делокализиран 6 π -електронен секстет, завършена електронна конфигурация, $4n+2$ – правило на Хюкел, ароматно електрофилно заместване, активиращи о-, р-ориентанти, дезактивиращи о-, р-ориентанти, дезактивиращи m-ориентанти, полициклични ароматни въглеводороди, α - и β -електрофилно заместване, канцерогени, бензпирен

ДОПЪЛНИТЕЛНИ ЗАДАЧИ

1. При получаване на пропилбензен от бензен и 1-хлоропропан се получават два изомера, от които единият (очакваният) *n*-пропилбензен е по-малко (съотношение 2:1). Кой е главният продукт и как се образува? Защо?

2. Напишете уравнението на бромиране на толуен в присъствие на FeBr_3 . Какви условия трябва да спазите, за да получите монопроизводни (о-, m-, p-)?

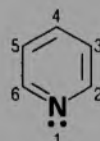
3. Напишете възможните гранични структури на междинния карбокатион при β -атака на NO_2^+ върху нафтален и обосновете защо само една от тях е ароматна, а β -заместването – неизгодно.

4. Напишете пълната структурна (конституционна) формула на толуена и прогнозирайте защо *p*-атаката е по-изгодна от *o*-атаката.

5. Антрацен реагира с Br_2 по-лесно в положение 9, отколкото в крайните ядра. На студено в присъствие на FeBr_3 – присъединително (как?), а след нагряване – отцепва HBr и се получава 9-бромоантрацен (заместителен продукт). Обяснете, като разгледате внимателно стабилността (ароматността) на междинния присъединителен продукт (9, 10-дибромо) и продукта на заместване (монобромопроизводно) при атака в положение 1 или 2.

ПОГЛЕД НАПРЕД

Пиридин, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, има електронна структура, подобна на бензена:



Съдържа 6 π -електрона в ядрото, 1 електрон от азота допълва π -електронния секстет, 2 негови електрона участват в двете σ -връзки N-C и остава една свободна двойка при него – всичко 5 външни електрони при азота.

Напишете три резонансни структури на междинния карбокатион при нитриране на пиридин на 4-то място, а също трите структури при атака на 3-то място. Като имате предвид, че азотът е електроотрицателен елемент и приема по-лесно отрицателен заряд, прогнозирайте къде ще протече по-лесно заместването в положение 3 или 4, а също и в положение 2. Ако реагентът е нуклеофил, напр. NH_2^- , каква ще е ориентацията?

12. Горива

ОБЩА ХАРАКТЕРИСТИКА НА ГОРИВАТА

Горивата са достъпни вещества, които се използват като източници на топлинна енергия поради значителното количество топлина, което се отделя при пълното им окисление (горене). Те са главно съединения на въглерода.

Освен като източници на топлинна енергия, горивата се използват и като суровини в химическата промишленост.

Според агрегатното им състояние горивата са *твърди*, *течни* и *газообразни*, а според произхода – *природни* (изкопаеми и растителни) и *изкуствени* – продукти от преработката на природните горива (табл. 1). Изкопаемите горива са невъзобновими.

Табл. 1. ВИДОВЕ ГОРИВА

Агрегатно състояние	Природни горива	Изкуствени горива
Твърди	Въглища – лигнитни, кафяви, черни, антрацитни Торф, горящи шисти Дървесина	Кокс и полукокс Брикети Дървени въглища
Течни	Нефт	Нефтени горива – бензин, лигроин, керосин, газьол, котелно гориво (мазут) Каменовъглен катран
	Природен газ Съпровождащ (попътен)	Газове от преработката на нефта Коксов газ Генераторни газове

Дървесината вече няма съществено значение като индустриално гориво.

Основен показател, характеризиращ горивата, е *топлината на изгаряне*. Обикновено се отнася за единица маса или за единица обем. Изисква се тя да е възможно по-голяма.

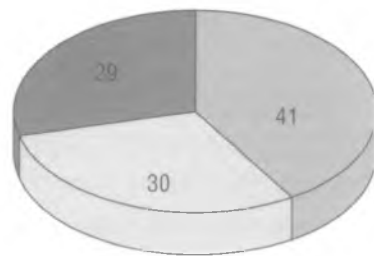
Горивата трябва да са достъпни; производството им да не изисква големи материални, енергийни и трудови разходи; горенето им да се реализира в относително прости съоръжения и да се управлява лесно и безопасно; увреждането на околната среда да е възможно най-малко.

Повечето горива се състоят от **горлива** и **негорлива** част.

Горливата част е главно органична – въглеродороди и **O**-, **S**- и **N**-съдържащи производни. Негорливата част се състои от минерални вещества (при газообразните горива – азот, въглероден диоксид, инертни газове) и вода.

Горивата са основният източник на енергия. От тях се произвежда и голяма част от суровините за химическата промишленост.

Днес общият дял на **нефта** и **природния газ** в световното производство на енергия е близо 2,5 пъти по-голям от този на въглищата (фиг. 1). За сравнение през 1910 г. въглищата заедно с дървесината са осигурявали 94% от производството на енергия. Аналогично е положението и в суровинната база. След 1950 г. само за 2–3 десетилетия химическата промишленост се пребазира от въглища и нефт практически изцяло на нефт и природен газ. Причините са главно икономически. Нефтът се добива средно с 3,5 пъти, а природният газ с 12 пъти по-малко разходи от въглищата. Те се транспортират по-лесно, съоръженията за изгаряне са значително по-прости и горивният процес е по-лесно управляем. По-ниската себестойност на нефта и природния газ съществено се отразява на себестойността на продуктите от тях.



Фиг. 1. Потребление на горива (%)

■ въглища
■ нефт
■ газ

НЕФТ И ПРИРОДЕН ГАЗ. НЕФТОПРОДУКТИ

Нефтът е светло- до тъмнокафява или черна течност с неприятна миризма, която не се разтваря във вода, изплува на повърхността ѝ, като се разлива в тънък слой. Започва да кипи над 20 °C и продължава до 360–400 °C без разлагане.

Съставът на нефта не е еднакъв.

Нефтът е смес от неколкостотин съединения и е трудно установяването на индивидуалния му химичен състав. Обикновено се характеризира чрез групов състав.

Елементният му състав се колебае в относително тесни граници: въглерод – 81–87%; водород – 10–14%; сяра – 0–6%; кислород – 0–7%; азот – 0–1,2%.

Въглеродородите, които нефтът съдържа, са:

- **алкани** (парафини) C_1 – C_{36} , изомери с прави и разклонени вериги, главно течни;
- **циклоалкани** (нафтени), преобладават циклохексан, циклопентан и хомолози;
- **арени**, главно бензен и негови хомолози.

Според вида на въглеродородите, които преобладават, нефтът се подразделя на **парафинов** – богат на алкани, **нафтен** – богат на циклоалкани, **ароматен** и **смесен**, например **парафиновонафтен**.

Освен въглеродороди нефтът съдържа и различни серни, кислородни и азотни съединения, както и нелетливи високомолекулни асфалто-смолисти вещества.

Негорливата част на нефта са минерални соли, разтворени във фино емулгирана вода, чийто дял е малък.

Находищата на нефт са разположени неравномерно. Богати на нефт са страните от Близкия Изток, САЩ, Русия и др. България е бедна на нефт.

Нефтът в находищата е заедно с **природен газ**, част от който е разтворена в

него, а друга е над нефтения пласт, като образува газова „шапка“. Природният газ, който се добива от тях, се означава като *съпътстващ (попътен) нефтен газ*.

Съпътстващият нефтен газ заедно с газообразните алкани C_1 – C_4 съдържа и течните алкани C_5 и C_6 . Доминиращи са пропанът и бутанът. Метанът в съпътстващия нефтен газ е в малко количество.

За разлика от съпътстващия нефтен газ, природният газ от чисто газовите находища съдържа главно метан. Газът от много такива находища е практически чист метан (98–99%). Делът на другите газообразни алкани C_2 – C_4 е малък. Природният газ освен въглеродороди съдържа в променливи количества и газове като азот, въглероден диоксид, сероводород, хелий.

Нефът се използва след преработка. Суровият нефт съдържа разтворен газ, вода с разтворени в нея минерални соли, твърди вещества. След отстраняването им, при което разтвореният съпътстващ газ се събира, нефът е готов за преработка.

Преработката на нефта започва с фракционна дестилация при температура до 360 °С. Получават се фракции, всяка от които кипи в определен по-тесен температурен интервал и съдържа съединенията, дестилиращи в този интервал. Основните фракции, които се получават, са показани в табл. 2.

Табл. 2. ФРАКЦИИ, ПОЛУЧАВАНИ ПРИ ДЕСТИЛАЦИЯТА НА НЕФТА ПРИ АТМОСФЕРНО НАЛЯГАНЕ

Фракция	Т. к., °С	Въглеродороден състав
Бензин	40–200	C_5 – C_{11}
Лигроин	120–240	C_8 – C_{14}
Керосин	150–300	C_{10} – C_{18}
Газьол	250–360	C_{15} – C_{26}
Мазут	Остатък	

Мазутът чрез дестилация се преработва в смазочни масла. От нефтените фракции след пречистване (рафинация), а днес все по-често след химична преработка се получават различни готови за употреба нефтопродукти, включително и индивидуални съединения.

Нефтените горива са *моторни* и *котелни*. Моторните горива са между най-важните нефтопродукти. Изискванията към тях са строги: голяма топлина на изгаряне; точно определена начална температура на кипене и температурен интервал, в който дестилират 10, 50, 90 и 97,5%; непревишаващо нормите съдържание на сяра, органични киселини и други вещества с кородиращо и замърсяващо околната среда действие; ниско съдържание на смоли и лесно осмоляващи се вещества; стабилност спрямо окислителите; стабилност спрямо детонация и др.

Бензинът – горивото за бензиновите двигатели, в които запалването е с искра, трябва да е с добра детонационна стабилност, за да издържа на висока степен на компресия. Самозапалването преди да е завършило сгъстяването намалява мощността на двигателя, увеличава разхода на гориво и ускорява износването на двигателя. Детонационната стабилност на бензина се характеризира с *октаново число* – процентното съдържание на 2,2,4-триметилпентан (изооктан) в смес с n-хептан, която детонира при същата степен на сгъстяване, както изпитваният бензин.

Алканите с права верига са с по-ниска стабилност от алканите с разклонена верига. Високи октанови числа имат също циклоалканите и ароматните въглеродороди. Колкото по-високо е съдържанието им, толкова по-високо е октановото число. Най-често се използват бензини с октаново число 91–98.

Важна е употребата на бензина и като разтворител. Такъв е петролевиет етер – нискокипяща бензинова фракция с т. к. 40–70 °C.

Газьолът – горивото за дизеловите двигатели, в които горивната смес се самозапалва, трябва да е с ниска детонационна стабилност. Запалителната способност на дизеловите горива се характеризира с *цетаново число* – процентното съдържание на алкана цетан (n-хексадекан, $C_{16}H_{34}$) в смес с 1-метилнафтален, която по самовъзпламеняемост съответства на горивото. Цетановото число на дизеловите горива не трябва да е по-ниско от 40, обикновено е 50.

Керосинът се преработва в горива за реактивни двигатели. Използва се и като дизелово гориво, гориво за трактори.

Лигроинът е ценен разтворител и гориво за трактори.

Мазутът е котелно гориво. От мазута чрез дестилация се получават фракции, които се използват като **смазочни масла**.

Чрез извличане на твърдите алкани с права верига се получава **парафин**, който се използва при производството на свещи и електроизолационни материали. От смеси на твърди и течни алкани с права верига се приготвя **вазелин**, използван в медицината и козметиката.

При дестилация на мазута остава смола, която се употребява в пътното строителство (асфалт).

Нефтопродуктите са пожаро- и взривоопасни, особено нискокипящите. Спазването на всички правила за работа с такива вещества е задължително.

ПЪРВИЧНА ПРЕРАБОТКА НА НЕФТА

Преработката на нефта се извършва в нефтохимически заводи, които често се наричат нефтени рафинерии.

При първичната преработка нефтът се разделя на фракции чрез **дестилация**, която се провежда при атмосферно налягане. Остатъкът от дестилацията – мазутът, се дестилира под вакуум (при понижено налягане). Обикновено атмосферната дестилация и вакуум-дестилацията се обединяват в обща технологична схема – *атмосферно-вакуумна дестилация*.

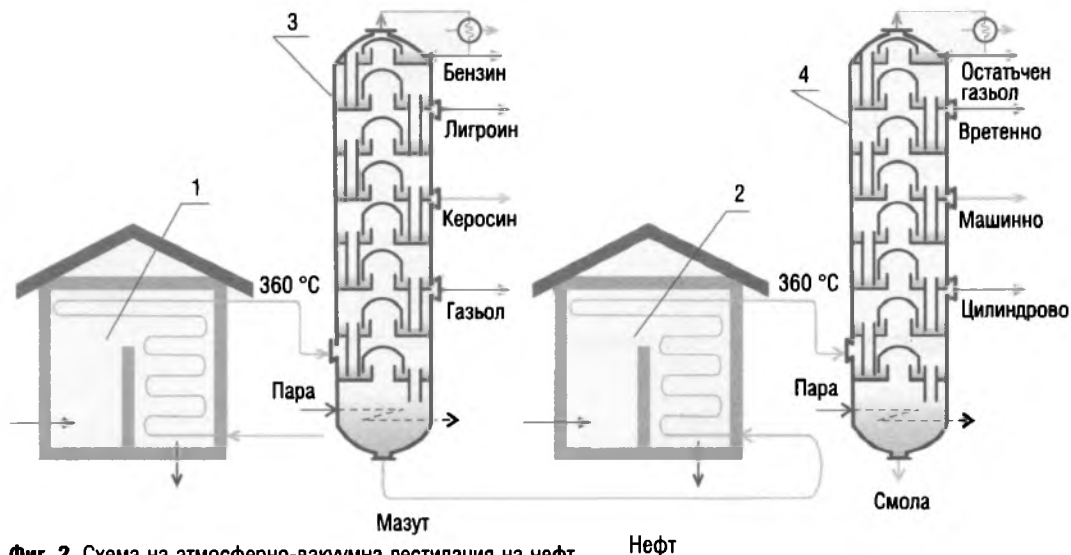
Атмосферно-вакуумната дестилация се провежда при температури до около 360 °C, при които въглеводородите на нефта са устойчиви и химичният състав на нефта не се променя.

Основните апарати в инсталациите за преработка на нефта са **ректификационната колона** и **тръбната пещ**. Хомогенните течни смеси могат да се разделят чрез дестилация на части – *фракции*, при условие, че компонентите им са с различни температури на кипене (т. к.). Такава дестилация се нарича *фракционна дестилация*.

Необходимото за ректификацията на нефта загряване се извършва в *тръбна пещ*. Тръбната пещ представлява камера, изградена от огнеупорен материал, която е разделена от преградна стена на две секции – горивна и конвекционна. Нефтът се движи по змиевидно нагъната тръба в противоток на горещите димни газове.

Продуктите на **атмосферно-вакуумната дестилация** (фиг. 2) са *горива* и *смазочни масла*. От ректификационна колона 3, която работи при атмосферно налягане, се отделят фракциите на горивата. Нелетливият мазут, допълнително загрят, постъпва в колона 4, която работи под вакуум (около 6,5 kPa). При този вакуум и температура

около 360 °С мазутът кипи и дестилира без разлагане. При ректификацията се получават фракциите на смазочните масла, заедно с нискокипяща остатъчна фракция газьол и нелетлива смола.



Фиг. 2. Схема на атмосферно-вакуумна дестилация на нефт
1 и 2 – тръбни печи; 3 и 4 – ректификационни колони

ХИМИЧНА ПРЕРАБОТКА НА НЕФТА

Бензинът, който се получава при първичната преработка на нефта, не може да задоволи съвременните потребности както по количество, така и по качество. Бензиновата фракция в повечето видове нефт е между 3 и 20%, средно около 15%, а октановото ѝ число е между 50 и 80. Повишаването на октановото число с добавка на тетраетилолово все повече и повече се ограничава, а в много страни и забранява поради трайното замърсяване на околната среда с олово.

Проблемът с недостига на бензин е решен чрез химична преработка на нефта, която обикновено се провежда с висококипящи фракции от първичната преработка.

Химичната преработка на нефта е **термична** и **термокаталитична**. Тя се основа на протичащи под действието на високи температури подходящи налягания и в отсъствие или присъствие на катализатори – сложни химични процеси, един от които е *крекингът* (от английски *cracking* – разкъсване, разцепване) – реакция на разлагане на по-висококипящите въглеводороди до по-нискокипящи.

Добивът, с който при химичната преработка се получава бензинът, е 40–50%, а в отделни случаи достига и до 70% спрямо нефта и е с октаново число 86–98.

Основен термичен метод е **термичният крекинг**. Той се провежда при температури 450–550 °С и повишено налягане (2–8 МПа). Основни продукти са бензин и крекинг-газ. Обикновено на термичен крекинг се подлага мазут.

В условията на термичния крекинг стабилността на въглеводородите се повишава в реда: алкани < циклоалкани < алкени < арени.

Каталитичният крекинг се провежда при 400–500 °С и налягане близко до атмосферното. Катализатори са природни или синтетични алумосиликати.

$$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_3 - \underset{\substack{| \\ \text{CH}_3}}{\text{CH}} - \text{CH}_2\text{CH}_3$$

пентан метилбутан


$$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \rightarrow \text{Cyclohexane} + \text{H}_2 \quad (3)$$

Сравнителни данни за промените, които настъпват при риформингът на бензино-ви фракции, са показани в табл. 3.

ВЪГЛЕВОДОРОДИ	Съдържание в % преди риформинг	Съдържание в % след риформинг
Алкани C ₅ –C ₁₁	60	32
Циклоалкани C ₅ –C ₁₁	25	2
Арени C ₆ –C ₁₁	15	66
Октаново число на бензина	60	100

224

ВЪГЛИЩА. ПРЕРАБОТКА НА ВЪГЛИЩАТА

Въглищата се използват като горива непосредствено и преработени.

Горливата част на въглищата се състои от органични вещества със сложен състав и строеж и е между 70 и 98 % от масата на въглищата. Преобладават въглеродороди и техните O-, N- и S-съдържащи производни, ациклични и циклични. Данни за елементния състав на горливата част на въглищата са показани в табл. 4.

Табл. 4. ПРИМЕРЕН ЕЛЕМЕНТЕН СЪСТАВ, ЛЕТЛИВИ ВЕЩЕСТВА И ТОПЛИНА НА ИЗГЯРЯНЕ НА ГОРЛИВАТА ОРГАНИЧНА ЧАСТ НА ВЪГЛИЩАТА

Вид на въглищата	Елементен състав на органичната част в %				Летливи вещества в %	Топлина на изгаряне в kJ/kg
	C	H	O + N	S		
Торф	56–62	5–6	32–39	0,3–0,4	62–70	21 000–24 000
Лигнитни и кафяви	67–75	5–6,5	18–32	2–3	45–60	24 500–31 000
Черни	78–92	4–5,5	4–17	2–6	10–44	32 000–35 700
Антрацитни	92–96	1–4	1–4	1–2	2–10	34 500–35 300

При нагряване на въглищата в отсъствие на въздух се получават газообразни вещества и пари от течни вещества. Заедно те са т. нар. *летливи вещества*. Летливите вещества, определени при стандартни условия, характеризират пригодността на въглищата за химична преработка с цел получаване на едни или други продукти. Съдържанието им варира в широки граници (табл. 4).

България не разполага със значителни залежи от въглища. Около 90% от тях са лигнитни и 8% – кафяви. Черните и антрацитните са около 1,5%.

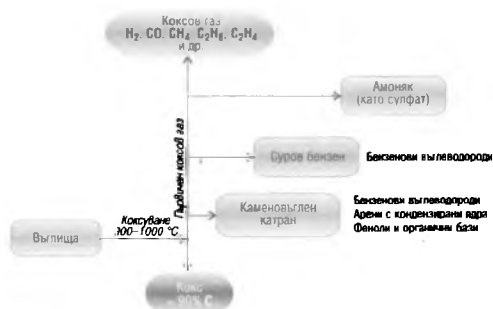
Въглищата се преработват главно чрез **коксоване** – процес, при който те се нагряват до 900–1000 °C в отсъствие на въздух. Образува се твърд остатък – *кокс*, и летливи вещества – *първичен коксов газ*. В индустриалния процес се използват въглища от един точно определен вид.

Коксуването се провежда в *коксови батерии*, които се състоят от много (над 60) камери. Всяка от *камерите* е с периодически действие, а батерията – с непрекъснато. Изградени са от огнеупорни материали. Въглищата се зареждат в камерата, нагряват се, при което летливите вещества се отвеждат като *първичен коксов газ* и накрая твърдият остатък се изважда. Предната и задната стена, които са подвижни, както и отворите за зареждане при нагряването са плътно затворени. Нагрява се през стените на камерите с коксов или генераторен газ, който изгаря в нагревателните канали, разположени от двете страни на камерата. Още нажежен, коксът се изтласква във вагон за гасене.

В условията на коксуване протичат сложни физични и химични процеси. Отделят се летливи вещества, а твърдият остатък постепенно се уплътнява и обогатява на въглерод. Схема на продуктите на коксуване е показана на фиг. 3.

Първичният коксов газ чрез охлаждане и абсорбция се разделя на *каменовъглен катран*, *суров бензен*, *амоняк* и *коксов газ*, който се използва главно като гориво.

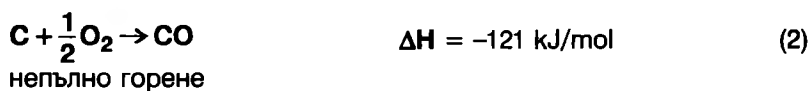
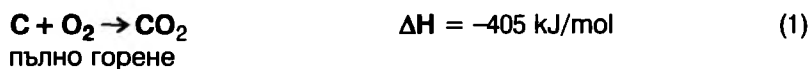
Фиг. 3. Твърди, течни и газообразни продукти на коксоване



Чрез дестилация каменноугленият катран се разделя на *каменноугълени масла* и *нелетлив остатък*. Каменноуглените масла се използват като абсорбенти и добавки към дизелови горива, бежири и импрегниращи състави. От тях и от суровия бензен се получават индивидуални ароматни съединения – бензен и хомолози, нафтаден и други ароматни въглеводороди с кондензирани ядра, феноли, органични основи. Нелетливият остатък се използва в строителството.

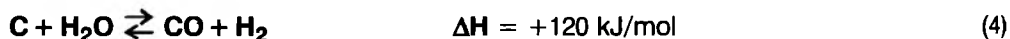
Газифицирането е екологично по-целесъобразен начин за използване на въглищата. При него органичната част на въглищата се превръща в горливи газове. Те са безпепелни горива, използвани и като суровини за химическата промишленост. Провежда се, като през дебел слой на горивото при 900–1000 °C се пропуска въздух или кислород, водна пара или техни смеси. Съоръжението за газификация се нарича *газгенератор*, а горливият газ (CO , H_2) – *генераторен газ*, който се употребява пречистен от вредни вещества.

При пропускане на въздух основни са реакциите:



При температура над 900 °C равновесието на реакция (3) е изтеглено надясно. Получава се *въздушен генераторен газ*, в който основният горлив компонент е въглеродният оксид (30–32%). Топлината на изгарянето му е около 5000 kJ/m³. Съдържа над 60% азот. Той е силно токсичен.

При вдухване на водна пара през предварително нагрят въглищен слой се получава воден генераторен газ:



Реакцията е ендотермична и изисква висока температура (1000 °C). Поддържането ѝ обикновено се постига чрез посменна работа на газгенератора за получаване на въздушен газ и на воден газ.

Водният газ съдържа 83–86% H_2 и CO и се използва главно като синтез-газ. Топлината му на изгаряне е около 10 000 kJ/m³.

При продухване на паровъздушна смес се получава *смесен генераторен газ*.

НАКРАТКО

Горивата са източник на енергия и суровини за получаване на широка гама от важни вещества и на изкуствени горива. Преценяването на техните качества и ценност става по различни критерии: топлина на изгаряне, удобство за добиване и транспорт, съдържание на негорливи съставки и на такива, замърсяващи околната среда. Последното е много важно, тъй като човечеството използва горивата в огромни количества (няколко десетки милиарда тона годишно).

Нефтът и природният газ се добиват относително по-лесно от въглищата. Нефтът изцяло се преработва преди употребата му като гориво. Това става посредством дестилация (атмосферна или под вакуум). Основните апарати са тръбни пещи и ректификационни колони. Последващата преработка на дестилационните продукти е чрез термичен и термокаталитичен крекинг и риформинг. Получават се по-качествени горива и разнообразни суровини за органичен синтез.

Различните типове въглища се използват директно като горива или преработени чрез коксуване и газификация.

КЛЮЧОВИ ДУМИ

горива – природни, изкуствени, въглища, нефт, природен газ; дестилация – атмосферна и вакуумна; ректификация, фракции; крекинг – термичен и каталитичен; пиролиза риформинг, коксуване, газгенератор, въздушен, воден, смесен газ

ЗАДАЧИ

1. Посочете основните вредни емисии от въглеродните горива и начини за ограничаване на замърсяването на биосферата, причинено от тях.

2. Автомобил изразходва средно 5 l дизелово гориво за 100 km пробег. Пресметнете какъв обем (при нормални условия) серен диоксид се изхвърля в атмосферата при този пробег на автомобила, ако органичната сяра в дизеловото гориво е 0,08 g/l и тя изгаря пълно до серен оксид. Как може да се приготви бензин, който не съдържа сяра?

Отг. 0,28 l

3. Пояснете твърденията: **а)** Бензинът от термичен крекинг е с ниско октаново число и лесно се осмолява; **б)** По-високата температура и по-голямата продължителност на температурното въздействие при термичен крекинг благоприятстват образуването на повече газообразни въглеводороди за сметка на течните.

4. Бензинът след риформинг съдържа значително повече бензен. За сметка на кои от съдържащите се в бензина въглеводороди е увеличеното съдържание на бензен?

5. Еднакви обеми от три различни бензинови фракции – **А**, **Б** и **В**, са обработени при стайна температура на тъмно с еднакви количества бром, взет в излишък. След завършване на химичните процеси е установено: невстъпилият в реакция бром в пробата с фракция **А** е 95%, в пробата с фракция **Б** – 5% и в пробата с фракция **В** – 100%. Направете предположение за възможните методи, по които е получена всяка от тези три бензинови фракции.

6. За по-пестеливо използване на нефта в някои страни или за намаляване на внос на бензин като автомобилно гориво (Бразилия) се използва смес от бензин и етанол. Определете топлината на изгаряне на етанола и я сравнете с тази на бензина, която е 48 kJ/g. (Топлини на образуване: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ – 278 kJ/mol, H_2O – 286 kJ/mol, CO_2 – 393 kJ/mol.)

Отг. 29,7 kJ/g

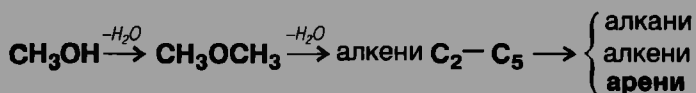
7. Изчислете топлината на изгаряне на антрацит (в kJ/g), който съдържа 94% въглерод, 4% водород и до 100% – негорлива част. Как се променя топлината на изгаряне на антрацита, ако въглеродното му съдържание нараства, а водородното намалява със същия процент? (Топлини на изгаряне: въглерод – 396 kJ/mol, водород – 242 kJ/mol.)

Отг. 35,86 kJ/g, намалява

8. Октановото число на бензините се повишава и с помощта на високооктанови добавки. Произвеждат се и широко се използват като високооктанови добавки *метилтретиценбутил етер* и *метилтретиценпентил етер*. Детонационната им стабилност е по-добра от тази на еталона 2,2,4-триметилпентан. Оценена е с октаново число 118, съответно 112. Проучете какви други високоактивни добавки се използват.

ПОГЛЕД НАПРЕД

- Важна роля в използването на въглицата като суровина се отрежда на метанола. Предвижда се от метанол да се произвежда необходимият високооктанов бензин. Методът е усвоен. Използва се следната опростена химична схема:



Посочва се добив спрямо метанола на течни въглеводороди около 60%, в това число 42% на арени C_6 - C_{11} . Вероятно на първо време методът ще се използва в региони, които не разполагат с нефт, но са богати на евтини въглища.

- Ядрената енергетика е добре разработена, но два са основните проблеми: опасност от аварии и безопасно депониране на отпадъците.
- Важен и все още нерешен проблем е намирането на методи за използване на променливата сила на вятъра за вятърни електрогенератори. Това би могло да стане чрез енерго-химикотехнологични комплекси за производство на водород на някои електрохимично добивани метали и др. Няма отпадни емисии.
- Повишава се използваемостта на слънчевата лъчева енергия чрез изкуствено създадени хибридни клетки или чрез слънчеви електроелементи.

13.

Алкилхалогениди и арилхалогениди

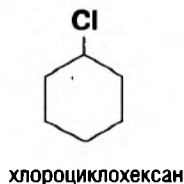
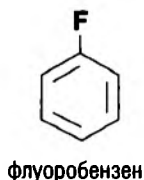
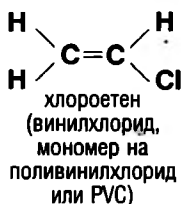
Халогенопроизводните на въглеводородите се разглеждат като съединения, произлезли от въглеводородите, в чиито молекули водородни атоми са заместени с халогенни атоми.

Видове и наименования

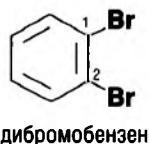
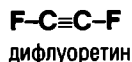
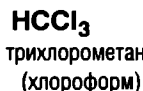
Според броя на халогенните атоми в молекулите им халогенопроизводните на въглеводородите биват *моно-* и *полихалогенопроизводни*, а според вида на халогена – *флуорни (F)*, *хлорни (Cl)*, *бромни (Br)* и *йодни (I)*.

Например:

монохалогенопроизводни



полихалогенопроизводни



Наименованията им се образуват от тези на съответните *въглеводороди с представки* – названията на халогенните атоми със свързваща буква **о**. Използват се и други наименования на халогенопроизводните на въглеводородите – въглеводородните групи се изписват като прилагателни пред наименованията на халогенните атоми с наставки **-ид**, например: метилхлорид.

Алкилхалогениди

Структура и изомерия

При халогенопроизводни на въглеводородите с по-голяма въглеродна верига на молекулите е възможна **позиционна изомерия** – според мястото на свързания с веригата халогенен атом, например:



Фізичні свойства

Получаване

Реакции на алкилхалогениди

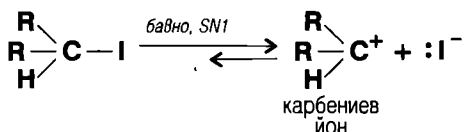
$$\frac{\delta}{\delta \mathbf{C}} - \frac{\delta}{\delta \mathbf{X}}$$
$$\begin{array}{c}
 \text{H} \\
 | \\
 \text{H}-\text{C}-\text{C}^{\delta+}-\text{H} \\
 | \quad | \\
 \text{H} \quad \text{H}
 \end{array}
 + \text{Na}^+ \text{ } ^-\text{OH} \xrightarrow{\text{разр. NaOH}}
 \begin{array}{c}
 \text{H} \quad \text{H} \\
 | \quad | \\
 \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\
 | \quad | \\
 \text{H} \quad \text{OH}
 \end{array}
 + \text{Na}^+ \text{I}^-$$

этилйодид
этанол

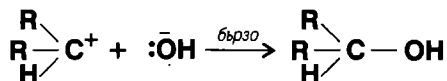
230

Атаката на нуклеофила и отделянето на йодидния йон става съгласувано (през едно преходно състояние). Поради участието на двата реактанта (алкилхалогенида и нуклеофила) в този единствен стадий на реакцията, тя се нарича **бимолекулно нуклеофилно заместване (S_N2-реакция)**.

В някои случаи нуклеофилното заместване при халогеноалкани протича по мономолекулен механизъм (**S_N1-реакция**). В първия (скоростоопределящия се) стадий става дисоциация на алкилхалогенида:

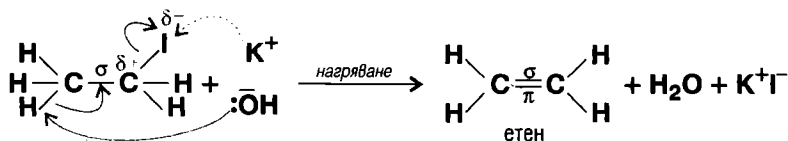


и в следващ стадий нуклеофилът атакува и се свързва с получения карбениев йон (карбокатион):



S_N1-реакция протича тогава, когато може да се получи стабилен карбениев йон от алкилхалогенид (с вторична и третична алкилова група). Активиращата енергия на **S_N1-реакцията** е голяма, а тази на **S_N2-реакцията** – сравнително малка.

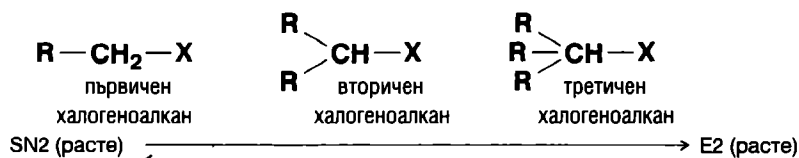
Реакции на елиминирание (E) при алкилхалогениди. Освен тази заместителна реакция между същите реактанти може да протече и друга реакция. Тя се различава от заместителната по това, че реагентът – **анион**, може да атакува **H-атом** от **H₃C-**групата на етилхалогенида:



Както се вижда анионът **:OH** отцепва **H⁺** от **H₃C-**групата и го свързва в молекула *вода*. Тогава освободената двойка електрони при **C**-атома се премества към другия **C**-атом, а за да се запази неговата четиривалентност, свързаният с него **I**-атом е принуден да напусне като анион (**I⁻**). Затова се отделя и **K⁺I⁻**. Полученият органичен продукт е етен. Фактически той се образува от етилйодида след отделяне на **H⁺** и **I⁻** при два съседни **C**-атома, поради което между тях се образува втора, **π**-връзка. Тази **реакция** се нарича **елиминирание**, т. е. от изходния реактант **се отделя** нискомолекулен продукт (съставните части на **H-I**) и в органичния продукт се образува **двойна (C=C)** връзка. Поради участието на двата реактанта (алкилхалогенида и **KOH**) в съгласуваното отделяне на **HI**, реакцията се означава като бимолекулно елиминирание (**E2-реакция**) По-лесно тази реакция се извършва с алкохолен разтвор на алкалната основа.

Реакциите на нуклеофилно заместване и елиминирание са конкурентни. Реакцията на заместване на йода в етилйодида с **HO-**група и получаване на етанол и реакцията на елиминирание на **H-I** от етилйодида и получаване на етен са две конкурентни реакции. Те могат да протичат едновременно, но в различна степен според реакционните условия – вида на алкилхалогенидите, температура, разтворители и вида на реагента, който едновременно може да бъде и нуклеофил (при заместване) и база (при елиминирание).

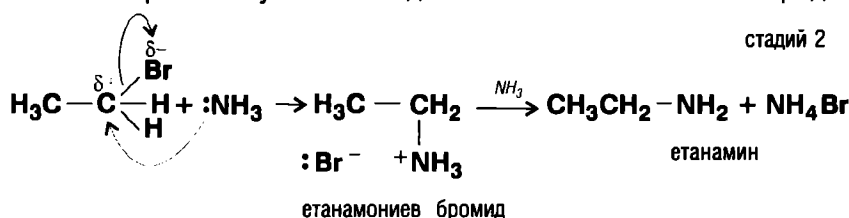
Според вида на алкилхалогенидите степента на протичане на двете конкурентни **S_N2-** и **E2-реакции** се изменя по следния начин:



SN-реакциите протичат при сравнително ниска температура, а **E**-реакциите – при по-висока температура. **E2**-реакциите се благоприятстват от неполярни разтворители.

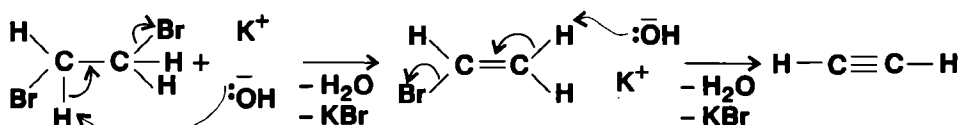
Освен с **HO**-група, халогенът в алкилхалогениди може да се замени и с друг нуклеофил (алкоксиден йон RO^- , амиден йон N_2H^- и др.) по аналогичен *йонен механизъм*.

Например чрез реакция на етилбромид с амоняк се получава етанамониев бромид, който с втора молекула амоняк дава етанамин и амониев хлорид:



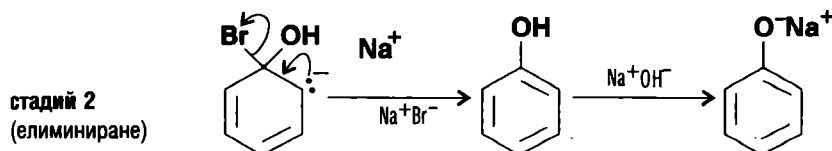
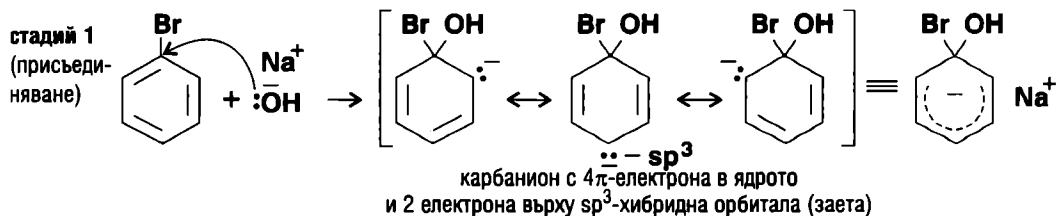
Заместителните реакции на алкилхалогениди с различни реагенти – аниони, са удобни методи за получаване на различни функционални производни на алканите – хидроксилни, amino-производни и др.

Реакцията на елиминирание е един от основните методи за **получаване на алкени** от **алкилхалогенид**. Както може да се очаква, от **дихалогеноалкани** ще се получат **алкини**:

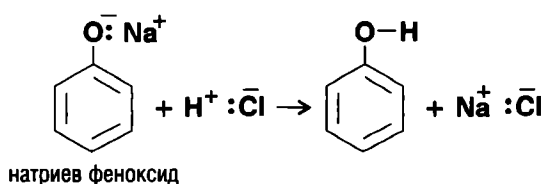


Следователно протичат *две последователни реакции на елиминирание*.

Нуклеофилно заместване при арилхалогениди. Арилхалогенидите също могат да участват в реакции на заместване на халогена под действие на активни аниони (нуклеофили). В сравнение с алкилхалогенидите такива реакции протичат много по-трудно. Една от причините за това е намалената полярност на връзката халоген-въглероден атом от бензеновия пръстен поради делокализация на свободната двойка електрони на халогена с π -електронния секстет на бензеновото ядро. Например заместителната реакция между бромобензен и натриев хидроксид протича при висока температура ($\sim 300^\circ\text{C}$) по механизъм присъединяване–елиминирание:



Тъй като средата е алкална, не се отделя свободен фенол, а натриев феноксид чрез участие на втора молекула NaOH . След подкисляване с HCl се получава фенол:

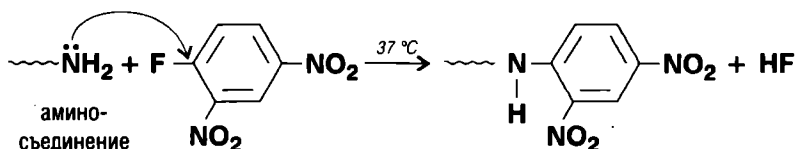


Двата посочени стадия изразяват реакцията ароматно нуклеофилно заместване на халоген с хидроксилна група.

Междинният карбанион е неароматен и нестабилен. Той се стабилизира частично чрез резонанс (показан на схемата) и от отрицателния индукционен ефект на брома. Най-силен такъв ефект има флуорният атом, той най-добре стабилизира карбаниона и реакцията протича най-лесно. Това явление се нарича халогенен ефект при ароматното нуклеофилно заместване. Ако на *o*-, *m*- и *p*-местата, където се появява отрицателен заряд в ядрото на карбаниона, има електроноакцепторни заме-

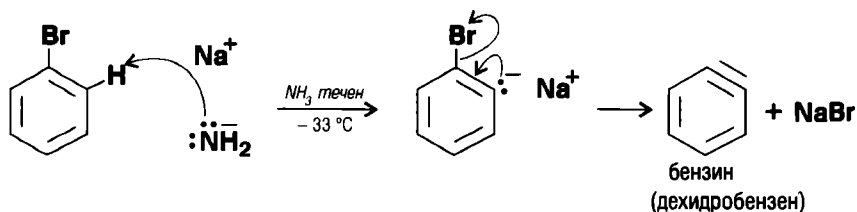
стителни, например нитрогрупа $\text{—}\overset{+}{\text{N}}(\text{O}^-)=\text{O}$, те стабилизируют допълнително карбаниона

и ускоряват реакцията. Известен е реагентът 2,4-динитрофлуоробензен, който реагира лесно с нуклеофили, например аминогрупа в аминокиселини (и пептиди) при температура на човешкото тяло (реакция за качествено откриване на аминогрупи):

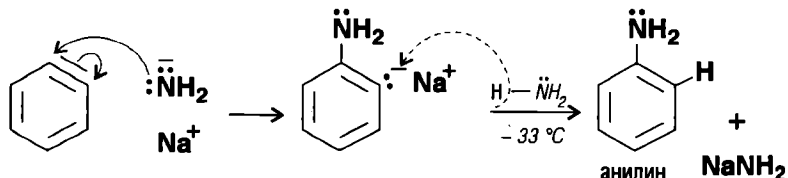


Установено е, че под действието на силни бази-аниони, напр. амиден йон :NH_2^- (NaNH_2), протича заместителна реакция на ароматно нуклеофилно заместване в халогенобензен по друг двустадийен механизъм – *елиминирание-присъединяване*:

стадий 1
(елиминирание)



стадий 2
(присъединяване)

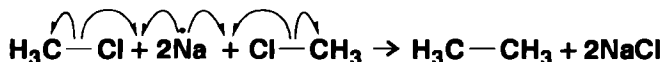


В бензина (с наставка **-ин** поради наличието на тройна връзка) третата връзка е извън пръстена и е образувана от електроните на σ -връзката **C–H** след отделянето на H^+ . Тази връзка е от π -тип (частично странично припокриване на две хибридни орбитали $\text{sp}^2\text{--sp}^2$), но е извънпръстенна и е много слаба. Затова тя лесно се разкъсва и бензинът не може да се изоли-

ра, а реагира веднага с полярни реагенти ($\ddot{\text{N}}\text{H}_2$, $\ddot{\text{N}}\text{H}_3$). Ако липсват такива реагенти, бензинът се димеризира.

Реакции на халогенопроизводни с участие на метали

Алкилхалогенидите са изходни реагенти за **получаване на алкани**. Това става чрез **синтезата на Вюрц** – радикалова реакция на алкинхалогенидите при взаимодействие на въглеводороди и натрий:

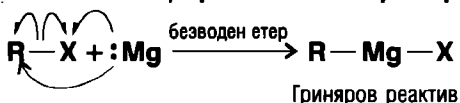


Ако се използват в реакцията *два* различни алкилхалогенида, ще се получат *три* алкана. Например от $\text{H}_3\text{C--Cl}$, $\text{H}_5\text{C}_2\text{--Cl}$ и натрий се образуват $\text{H}_3\text{C--CH}_3$ (както в горната реакция), $\text{H}_5\text{C}_2\text{--C}_2\text{H}_5$ (от две молекули етилхлорид и натрий, аналогично на горната реакция) и $\text{H}_3\text{C--C}_2\text{H}_5$ (от $\text{H}_3\text{C--Cl}$ и $\text{H}_5\text{C}_2\text{--Cl}$ с натрий по същата реакция).

Такъв вид реакции се наричат **синтези**, защото от изходни съединения с *по-малък* въглеводороден състав се получават органични съединения с *по-голям* въглеводороден състав (удължаване на въглеродната верига).

В синтези на Вюрц могат да участват и арилхалогениди, например $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$.

Алкил- и арилхалогениди реагират по радикалов механизъм с *магнезий* до получаване на т. нар. **реактиви на Гриняр**:



Тези реактиви също се използват за синтези на различни органични съединения.

Халогенопроизводните на въглеводородите са подходящи реагенти и за други видове синтези. Много от тези съединения се използват и като *разтворители* на други органични вещества. Редица халогенопроизводни на въглеводородите се използват като средства за защита на растенията, лекарства и други препарати.

НАКРАТКО

Халогенопроизводните на въглеродородите се разглеждат като съединения, произлезли от въглеродородите, в чиито молекули водородни атоми са заместени с халогенни атоми.

Класифицират се според броя на халогенните атоми в молекулите си, според вида на халогена и на въглеродородната група.

Най-типична реакция на халогенопроизводните на въглеродородите е **заместването** на халогена с различен анион, при което се получават други функционални производни на въглеродородите. Конкурентна на тази заместителна реакция при алкилхалогенидите е **реакция на елиминирание** – отделяне на халогеноводород и получаване на алкени.

Халогенобензенът (халогеноарените) участва много по-трудно от алкилхалогенидите в реакция на заместване на халогена под действие на анион. Заместването може да стане чрез двустадийни механизми – **присъединяване-елиминирание** и **елиминирание-присъединяване**.

С натрий и магнезий халогенопроизводни на въглеродородите участват в радикалови реакции. Реакцията с натрий води до получаване на въглеродороди (синтеза на Вюрц). При реакциите с магнезий се получават органометални алкил- или арил-магнезиеви халогениди (реактиви на Гриняр).

Халогенопроизводните на въглеродородите са удобни изходни съединения за синтези на други органични съединения – алкани, алкени, алкини, техни хидроксилни, amino- и други производни.

Халогенопроизводни на въглеродородите имат приложение като разтворители, средства за защита на растенията, лекарства и др.

КЛЮЧОВИ ДУМИ

флуорни, хлорни, бромни и йодни производни на алкани, алкени, алкини, циклоалкани, арени, заместителни реакции и реакции на елиминирание при халогеноалкани и халогенобензен, конкурентни реакции, бензин, синтези на Вюрц, реактив на Гриняр

ЗАДАЧИ

1. Наименувайте следните съединения: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHBrCH}_3$, $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{CH}_3$, $\text{CH}_3\text{CHICH}_3$, $\text{CH}_2\text{ICH}_2\text{CHClCH}_2\text{CH}_3$.

2. Кои са изомерите при съединения с молекулна формула: а) $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ и б) $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$? Напишете структурните им формули.

3. Изразете заместителните реакции между 1-бромпропан и: а) $\text{Na}^+ \text{NO}_2^-$; б) $\text{Na}^+ \text{CN}^-$; в) $\text{Na}^+ \text{SH}^-$.

4. При взаимодействието между $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CHCl--CH}_3$ и NaOH може да се получат два алкена. Изразете механизма на двете реакции на елиминирание и наименувайте алкените. Кой от тях е главен продукт и защо?

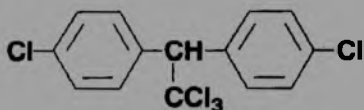
5. Изразете механизма на заместителната реакция между $\text{H}_2\text{C=CH--CH}_2\text{Br}$ и NaOH .

6. Изразете реакцията на елиминирание на HCl от CHCl_3 и NaOH ! Кои са продуктите на реакцията?

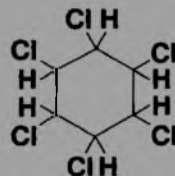
7. Какви реакции са възможни при взаимодействието между $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ и натрий? Изразете реакциите и наименувайте продуктите им.

Един от важните проблеми за опазване на околната среда и предпазване на хората от отравяния е *унищожаването на остатъчни количества пестициди в хранителни продукти*. Има много пестициди, които са стабилни в природни условия – те са трайни и бавно се разграждат чрез хидролиза и окисление и се запазват в почвата и хранителните среди в продължение на години.

През последните години се провеждат успешни изследвания за *микробиологично разграждане на някои инсектициди*. Оказва се, че някои плесени (*Mucor alternans*) и почвени микроорганизми спомагат за сравнително бързото разграждане на ДДТ и ХХЦХ.



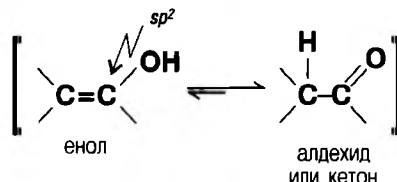
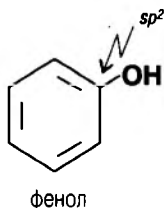
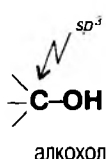
4,4'-дихлордифенил трихлорометилметан
(DDT)



хексахлороциклохексан
(ХХЦХ)

Проучват се условията за оптималното протичане на тези биохимични процеси, което ще има благотворно влияние за възстановяването на природната среда от предишни замърсявания. Сега употребата на тези инсектициди е забранена.

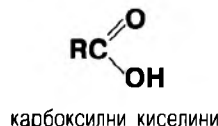
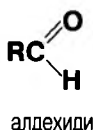
Алкохолите са съединения, които съдържат хидроксилна група, свързана с наситен sp^3 -хибридизиран въглероден атом. Фенолите имат хидроксилна група, свързана непосредствено с sp^2 -хибридизиран въглероден атом на бензеново (ароматно) ядро. Особено място заемат т. нар. **еноли**, които съдържат **ОН**-група, свързана с sp^2 -хибридизиран атом на двойна $C=C$ -връзка (винилов C -атом). Те съществуват обаче главно в тавтомерната им карбонилна форма и се разглеждат при алдехидите:



Фенолите формално са структурно сходни с енолите, но съществуват в хидроксилна форма поради голямата стабилност на бензеновото ядро.

Макар функционалната група (**ОН**) на алкохоли и феноли да е една и съща и да показва общи свойства при двата вида съединения, въглеродородната група оказва различно влияние върху нея и води до някои съществени различия в структурата и свойствата им. Това дава основание те да се разглеждат поотделно.

Алкохолите спадат към една голяма група органични съединения с функционални групи, съдържащи кислород, свързан с въглероден атом:

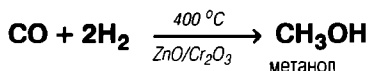


Тези съединения, както и производните на органичните киселини имат фундаментално значение за органичната химия, тъй като между тях има взаимна връзка, особено между алкохоли, от една страна, и алдехиди и кетони, от друга. Това ще стане очевидно още тук при разглеждането на алкохолите.

Източници

Алкохолите са широко разпространени в природата главно под формата на естери. Те имат голямо приложение в индустрията и особено във фармацията. Затова най-важните от тях – метанол, етанол и изопропилов алкохол (2-пропанол), се добиват синтетично в големи (индустриални) мащаби.

Метанол до 1920 г. се е добивал в по-големи количества главно като страничен продукт при суха дестилация на дърва (добив на дървени въглища). Оттук той е получил и названието **дървесен спирт**. Сега само в САЩ се произвеждат синтетично 5 000 000 тона (~1,7 билиона галона) метанол чрез каталитична реакция на въглероден оксид с водород:

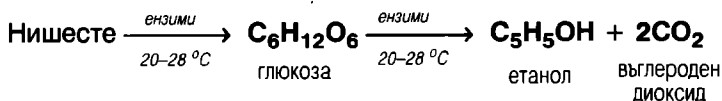


Около половината от това количество отива за производство на формалдехид, **HCHO**, който е суровина за производството на смоли (лепила) и пластмаси. Големи количества от него се използват като разтворител, като добавки към бензин превърнат в метил-третичен бутилов етер **МТБЕ**, **CH₃OC(CH₃)₃**. Метанолът е токсичен. Доза 15 ml причинява слепота, а смъртна доза (по нови данни) е 100–250 ml, макар че според някои източници за фатална доза се смята 30 ml.

Етанол е едно от първите органични съединения, получено в чист вид. Получаването на спиртни напитки (вино) чрез ферментация на зърнени храни и захари датира от хилядолетия. Получаването му в чист вид чрез дестилация на вино е станало през 12 в. Парацелзус отнася арабската дума алкохол за фината, летлива част на виното. Алхимиците го наричат **spiritus vini** (лат.) – винен дух, откъдето идва тривиалното му название **спирт**. Сега етанол се произвежда по два основни метода:

- ферментация на въглехидрати в плодове, грозде и зърнени храни;
- синтетичен метод – каталитична хидрация на етилен.

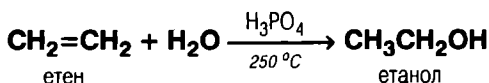
Ферментационен метод. Алкохолната ферментация на захарта се извършва по принцип по старата технология останала от древността – под действието на ензима **цимаза**, сборен от 13 отделни специфични ензими. Ферментационният процес е сложен, минава през няколко междинни етапа, във всеки от които участва специфичен ензим от цимазата. Накрая се получава главно **етанол** и въглероден диоксид:



Процесът протича с отделяне на топлина, която сама поддържа необходимата температура на реакцията.

Ферментационният алкохол се използва главно във фармацевтичното производство, медицината и за приготвяне на спиртни напитки.

Синтетичен метод. За индустриални цели, несвързани с медицината и спиртните напитки, етанол се произвежда в едри мащаби чрез каталитична хидрация на етен (етилен):



Годишно в САЩ се произвеждат около 110 милиона галона (~ 300 000 тона) етанол чрез каталитична хидрация на етилен, главно за индустрията, като разтворител или като суровина (полупродукт) за други индустриални производства. Той е сравнително евтин и за да не се ползва за приготвяне на напитки, *се денатурира* с добавка на някои (обикновено неприятно миришещи) вещества – пиридин, рициново масло, бензен, бензин, метанол и др.

Видове и наименования

Според броя на хидроксилните групи алкохолите биват *едновалентни, двувалентни* и т. н. (вече изоставени термини) съответно с една, две и т. н. **ОН-групи**. Сега за означение на групите алкохоли се използват термините алкохоли (с една **ОН-група**), диоли, триоли и т. н. съответно с две, три **ОН-групи** и т. н. Родовото им название също е **алкохоли** (термин с двойно значение). Общите названия на отделните видове алкохоли – алканоли, алкандиоли, алкантриоли, също се избягват (рядко се използват). В зависимост от вида на въглеродния атом, носещ **ОН-групата**, алкохолите биват първични, вторични и третични (напр. първичен бутилов, вторичен бутилов, третичен бутилов алкохол).

Образуването на названията на алкохолите става по две номенклатури на IUPAC – **заместителна и радикофункционална**.

По радикофункционалната номенклатура названията се образуват от названието на въглеродородната алкилова група свързана с **ОН-групата**, като номерирането на веригата винаги започва от въглеродния атом, при който се намира **ОН-групата**.

По заместителната номенклатура названията на алкохолите се образуват, като се определи най-напред най-дългата въглеродна верига, носеща **ОН-групата** и към названието на въглеродорода (алкан), съответстващ на тази верига, се добавя окончанието **-ол**. Номерирането на веригата винаги започва от този край, който е по-близо до хидроксилната група, така че въглеродният атом, при който е **ОН-групата**, да има най-нисък локант:

	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	$ \begin{array}{c} \text{ОН} \\ \\ \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_3 \\ (1) \quad (2) \quad (3) \quad (4) \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ (1) \quad (2) \quad (3) \quad (4) \quad (5) \\ \text{ОН} \end{array} $
Заместително название:	етанол	2-бутанол	2-метил-2-пентанол
Радикофункционално название:	етилов алкохол (първичен)	1-метил-1-пропилов алкохол (вторичен)	1,1-диметилбутилов алкохол (третичен)

При две и повече хидроксилни групи се използват представки **ди-, три-** пред „**ол**“. Някои от тези хидроксилни производни (по-низшите) имат и тривиални названия (показани в скоби):

	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$ \begin{array}{c} \text{ОН} \\ \\ \text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{ОН} \\ \\ \text{ОН}-\text{CH}_2\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array} $
Заместителни, IUPAC:	1,2-етандиол	1,2,3-пропантриол	1,2-пропандиол
Тривиални:	(етиленгликол)	(глицерол)	(пропилен гликол)

Структура

Въглеродният атом, носещ хидроксилната група, е sp^3 -хибридизиран. Кислородният атом е също sp^3 -хибридизиран и връзката между тях се осъществява чрез σ -припокриване на едноелектронно заети sp^3 -хибридни орбитали на двата атома. Тя е ковалентна, полярна поради голямата електроотрицателност на кислородния атом.



Фиг. 1. Орбитален (частичен) модел на метанол

атом. Това е показано на фиг. 1.

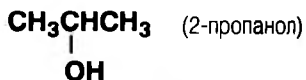
Валентният ъгъл в метанола ($108,5^\circ$) е много по-близък до идеалния тетраедричен ъгъл ($109,5^\circ$), отколкото ъгълът $H-O-H$ ($104,5^\circ$) при водата, очевидно под влияние на по-обемистата CH_3 -група в сравнение с H -

Физични свойства

Низшите и средните алкохоли са течности, висшите 1-алканоли са кристалини вещества (1-додеканол, $C_{12}H_{25}OH$, темп. топ. $+26^\circ C$). Имат значително по-висока температура на кипене от неполярни и други полярни съединения с еднакъв или близък размер и форма:



м. маса 58; темп. кип. $-0,5^\circ C$

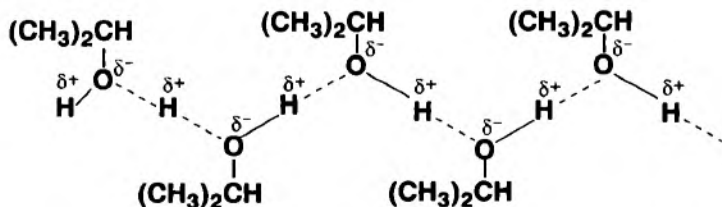


м. маса 60; темп. кип. $+97^\circ C$



м. маса 58; темп. кип. $+56^\circ C$

При бутана действат слаби междумолекулни вандерваалсови сили и той кипи при най-ниска температура от посочените съединения. Молекулата на ацетона е полярна поради наличие на полярна карбонилна група $C=O$ и между молекулите му действат сили на дипол-диполно взаимодействие. Значително по-високата температура на кипене на изопропиловия алкохол (2-пропанол) се дължи на образуване на водородни връзки между молекулите на алкохола – положително зареденият H -атом се привлича от отрицателно зареден кислороден атом на друга молекула и т. н.



На образуването на водородни връзки с молекулите на водата се дължи разтворимостта на низшите алкохоли във вода.

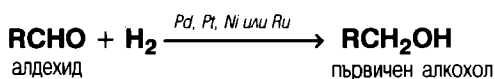
Задача: Начертайте схема на образуване на водородни връзки между молекулите на етанол и вода.

Получаване

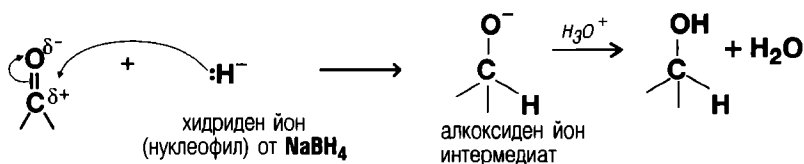
Алкохолите заемат централно положение в органичната химия. Те могат да бъдат получени от голям брой други класове съединения – алкилхалогениди, алкени, алдехиди, кетони, естери и др. Самите те могат да бъдат превърнати обратно в същите изходни съединения, от които са получени, или пък в други типове съединения. Коя от двете възможности ще се реализира, зависи от целта, но в индустриален мащаб важна роля играе достъпността и икономическата изгода, макар те да не са единствените критерии.

Получаване от алдехиди и кетони чрез каталитична редукция

Това е един от най-простите (банални) методи за получаване на алкохоли, но в отсъствие на катализатори редукцията с водород протича извънредно бавно, въпреки че реакцията е екзотермична. Необходими са силни метални катализатори – силно разпраснени паладий, платина, никел или рутений:

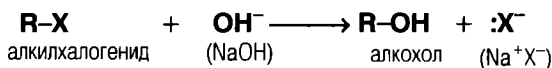


За лабораторни цели по-удобни и по-съвременни редукиционни средства са натриев борохидрид, NaBH_4 , и литиево-алуминиев хидрид, LiAlH_4 . Натриевият борохидрид е безопасен, устойчив на въздух и с него може да се работи във воден или алкохолен разтвор, докато литиево-алуминиевият хидрид е експлозивен (над 120°C) и реагира бурно с вода:



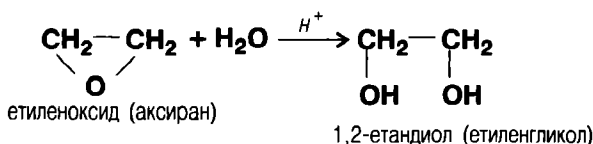
Най-напред се присъединява хидриден йон (отделен от NaBH_4) към положително заредения карбонилен въглероден атом. Междинно се образува алкоксиден йон, който при подкисление с разредена солна киселина дава свободен алкохол (продукт).

Получаване на алкохоли от алкилхалогениди



Обикновено по-голям смисъл има обратната реакция – получаване на алкилхалогениди от алкохоли, защото алкохолите са по-достъпни, а алкилхалогенидите имат по-разнообразно приложение като изходни вещества за получаване на много други съединения. Освен това при заместване на халогена в RX , халогенидните йони :X^- напускат по-лесно, тъй като са по-слаби бази от :OH^- (който е лоша напускаща група).

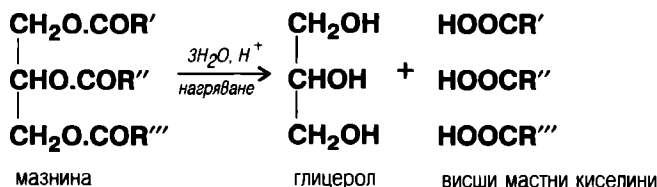
Получаване на диоли. Етиленгликол (1,2-етандиол) се получава от етиленоксид (получен от етилен чрез каталитично окисление с въздушен кислород) чрез киселинна или алкална хидролиза:



Етиленгликолят е безцветна сироповидна течност със широко приложение за получаване на антифриз (20–40%-ни разтвори) и за производство на полиестерни влакна. Токсичен е. В организма се окислява до оксалова киселина, като образува калциеви оксалати – режещи кристални бъбречни камъни. Има и собствено токсично действие – протоплазмена отрова, поражавя кръвоносните съдове, нервната система. Смъртна доза 100–200 g.

Диоли с по-сложна структура се получават чрез редукция на диалдехиди или дикетони с натриев борохидрид или литиево-алуминиев хидрид.

Получаване на глицерол. За *медицински и козметични цели*, както и за добавка към храни и напитки глицерол се получава промишлено при хидролиза на природни мазнини:

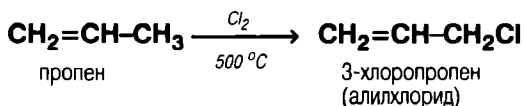


Хидролизата се извършва в присъствие на киселина (H_2SO_4). Получените карбоксилни киселини по-нататък се обработват с алкални карбонати за получаване на козметични сапуни.

За *технически цели* глицеролът се получава синтетично от пропен на крекинг-газовете, който се произвежда в едри мащаби за получаване на ценната пластмаса *полипропилен*.

Синтезата на глицерола протича по схемата:

– хлориране в алилово положение

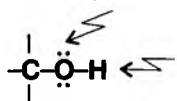


– присъединяване към алилхлорида на хипохлориста киселина, $\overset{\delta^-}{\text{HO}}\overset{\delta^+}{\text{Cl}}$, чрез пропускане на Cl_2 във водна среда. Образува се смес от 1,2- и 1,3-дихлорохидрини, 1,3-дихлоро-2-пропанол и 2,3-дихлоро-1-пропанол (виж алкени, образуване на халохидрини). По-нататък сместа от дихлорохидрини при действие с NaOH дава един и същ продукт – **глицерол**.

Реакции на алкохоли

Алкохолите реагират разнообразно по няколко начина и са изходен материал за получаване на различни органични съединения. За удобство реакциите на алкохолите могат да се разделят на три групи: такива, които протичат с разкъсване на **O-H** връзката, с разкъсване на **C-OH** връзката и с разкъсване на двете връзки

O-H и **C-OH** и превръщане в C=O група. От друга страна, алкохолите могат да бъдат разглеждани (проявяват свойства) като **слаби протонни киселини** (по Брьонстед) и също така като **слаби люисови бази**:

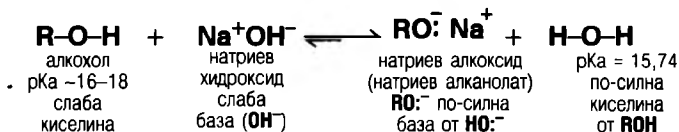


Люисова база, донатор на електронна двойка (по Брьонстед акцептор на протони).

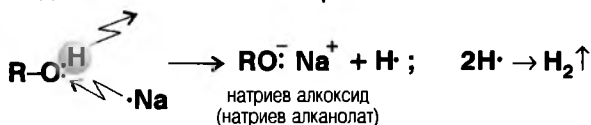
Този водороден атом се отцепва като протон при взаимодействие с бази.

Реакции с хигропксуги и активни метали

При взаимодействие с база OH^- (Na^+OH^- , K^+OH^-) или NH_2^- (NaNH_2) се отцепва протон и се образуват алкални алкоксиди (алканолати):

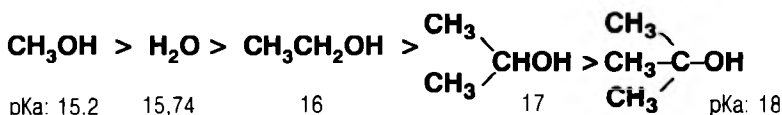


Обратната реакция – хидролизата на $\text{RO}^- \text{Na}^+$ от водата H_2O – е застъпена в по-голяма степен от правата реакция (надясно). Ето защо алкоксидите не могат да се изолират (поради хидролизата им) по тази реакция и тя не може да служи като метод за получаване на алкални алкоксиди. Това обаче се постига, като на алкохола се действа с метален натрий:



Реакцията не е от типа киселинно-основно взаимодействие. Тя протича с електронен пренос от натрия към алкохола (окисление-редукция), като натрият се окислява до натриев катион, водородният атом напуска и „отнася“ електрон и остава алкоксигрупата в редуцирана форма – алкоксиден йон RO^- (алканолатен йон).

В протна среда (ROH , H_2O) най-силен като киселина е метанола (водата е по-слаба киселина от него), а най-слаб – третичния бутилов алкохол:

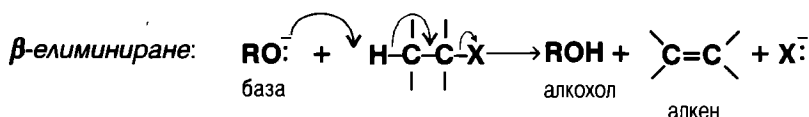
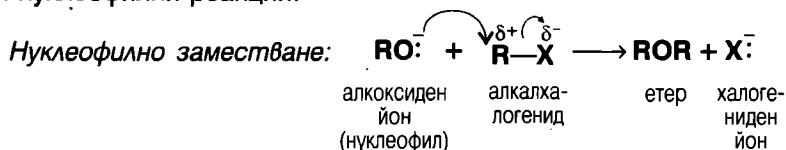


Това се обяснява с по-голямата достъпност на хидроксидния (и метоксидния CH_3O^-) йон за солватиране от молекулите на разтворителя, при което се отделя топлина и анионът се стабилизира. Третичният бутоксиден йон е най-малко достъпен за солватация, той е най-нестабилизиран и най-трудно се образува, следователно третичен бутилов алкохол е най-слаба киселина.



В газова фаза, където липсва солватация, редът на киселинност е точно обратен (причината е неясна) и това доказва само определящата роля на солватацията върху киселинността на алкохолите в течна фаза.

Алкоксидният йон (като алкален алкоксид) сам за себе си се явява важен реагент в органичната химия като база (отцепва протон) и като нуклеофил в заместителни нуклеофилни реакции:



Получаването на етери от алкоксида и алкилхалогенида е известно като метод на Александър Уилямсон.

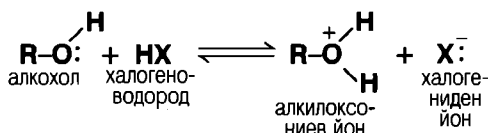
Образуване на естери

С киселини – неорганични и органични – алкохолите реагират с отделяне на молекула вода и свързване на оставащите части в една молекула – естер. С халогеноводороди те образуват алкилхалогениди RX , които само формално биха могли да бъдат причислени към естерите (само по произход), но механизмът на реакцията е съществено различен от реакциите на образуване на останалите естери.

Реакции с халогеноводороди (късане на връзката $\text{C}-\text{OH}$). Тя протича по общата схема: $\text{R}-\text{OH} + \text{HX} \longrightarrow \text{RX} + \text{H}_2\text{O}$

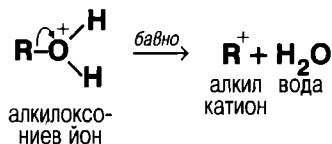
Механизмът на реакцията е следният:

Най-напред става протониране на алкохола с протон от халогеноводорода:

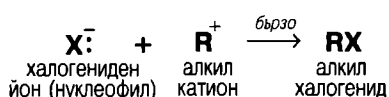


По-нататък в зависимост от вида на алкиловата група реакцията може да протече по два различни начина:

A.

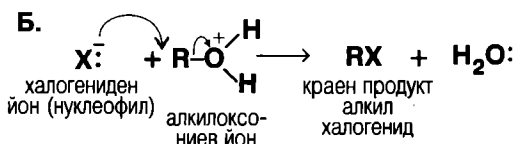


Разпадане на алкилоксониевия катион поради изтегляне на σ -електроните на връзката C–O от положително заредения O-атом.

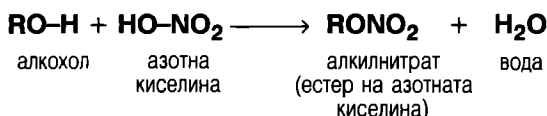


Нуклеофилна атака на X^- върху R^+ и образуване на алкилхалогенид – продукт на нуклеофилно заместване на **ОН** в **ROH** с **X**-атом.

Ако алкохолът е третичен, образуваният интермедиат алкилкатион е стабилизирани от положителния индукционен ефект $+I$ (подаване на електрон) на три метилови групи, които понижават частично заряда на катиона, прехвърляйки (диспергирайки го) частично върху себе си. Такъв третичен карбокатион (стабилен) лесно се образува и реакцията протича по схема **A**. Ако алкохолът е първичен, напр. етилов, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, карбокатионът също е първичен, недостатъчно стабилизирани от една метилова група, и реакцията протича (по-трудно) по схема **B** (едновременна атака на X^- и отделяне на вода, чрез образуване на междинен алкилкатион):



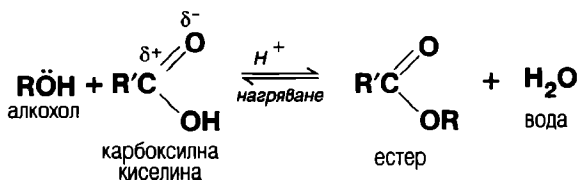
Реакции с кислородни неорганични киселини. С азотна киселина реакцията протича по уравнението:



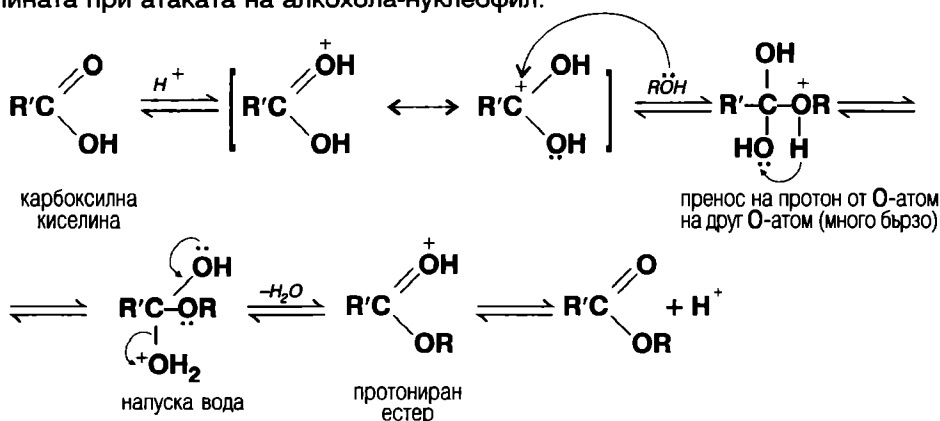
В този случай кислорода на водата идва от азотната киселина, а не от алкохола. И двете връзки C–O и N–O са здрави, но след протониране на молекула азотна киселина от втора молекула азотна киселина (автопротониране), $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H}-\text{O}^+-\text{NO}_2 \end{array}$, оксо-ниевата група лесно се откъсва като вода.

Задача: Като имате предвид, че при реакции на алкохоли с кислородосъдържащи киселини кислородният атом на отделената вода идва от киселината, предложете механизъм на реакцията на етанол с азотна киселина.

Взаимодействие с карбоксилни киселини (естерификация). Алкохолите реагират с карбоксилни киселини в присъствие на силни киселини (H_2SO_4), като дават **естери** и се отделя вода. Това също е една кондензация, наречена **естерификация** (на Фишер):

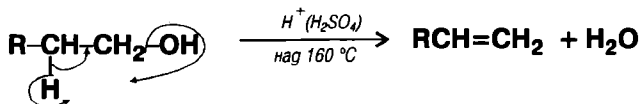


Реакцията е обратима и при излишък на алкохол или киселина протича надясно, а при излишък на вода – наляво (хидролиза на естера). Ролята на киселината е каталитична, да повишава електрофилността на карбоксилния (въглероден) атом на киселината при атаката на алкохола-нуклеофил.

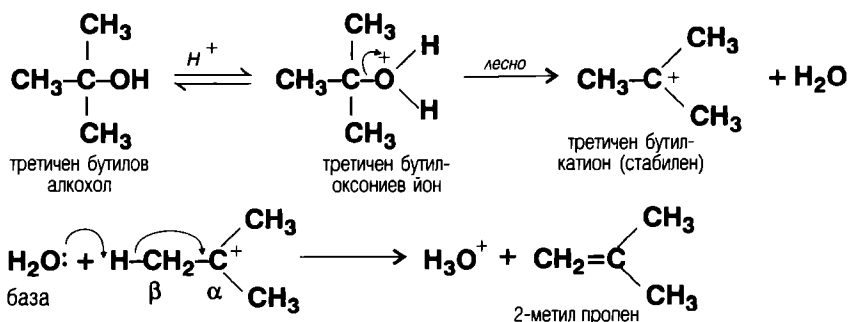


Дехидратация на алкохоли

В присъствие на катализатор киселина (H_2SO_4) и при нагряване алкохолите отцепват вода, при което се получават алкени:



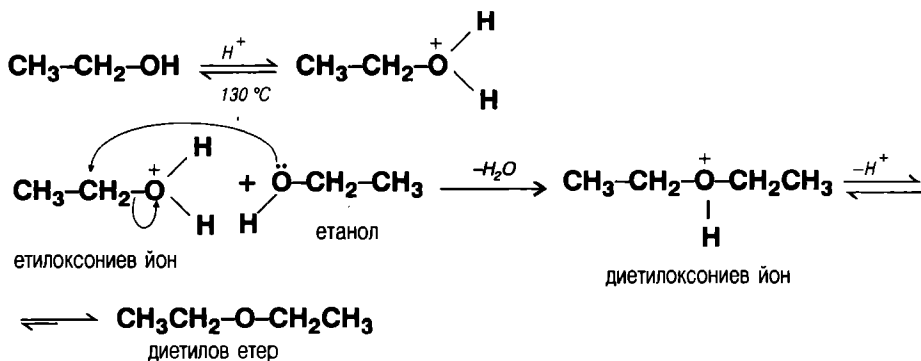
Така например, при нагряване на етанол $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ с концентрирана сярна киселина до 180°C се получава етен $\text{CH}_2=\text{CH}_2$. Третични алкохоли, напр. 2-метил-2-пропанол (трет. бутилов алкохол) се обезводнява при по-ниска температура 80°C и в присъствие на 50% сярна киселина. Въобще леснината на отделянето на вода нараства в реда: първични < вторични < третични, като за първичните е необходима температура над 160°C и 95%-на H_2SO_4 , за вторичните – 100°C и 75%-на H_2SO_4 , а за третичните – 80°C (и даже до 25°C) и 50–70%-на H_2SO_4 . Обяснението е следното. Сярната киселина протонира хидроксилната група на алкохола и тя се отцепва като вода, най-лесно при третични алкохоли, защото се образува стабилен третичен карбениев йон (карбокатион).



Реакцията е от типа β -елиминиране, понеже се отцепва протон в β -положение спрямо OH -групата.

Образуване на етери

Тази реакция протича добре при първични алкохоли в присъствие на сярна киселина, но при по-ниска температура от тази на дехидратацията:



Окисление на алкохоли (виж при алдехиди и кетони)

Реакции на диоли и триоли. Етиленгликолят (1,2-етандиол) и глицеролът (1,2,3-пропантриол) съдържат съседни хидроксилни групи, които взаимно си влияят и това води до по-голяма киселинност на тези съединения в сравнение с едновалентните алкохоли. Те лесно разтварят оксидите CaO , BaO , SrO , CuO , като с последните образуват синьо оцветен разтвор на комплексна медна сол. Това е характерна цветна реакция за гликоли и по-висши многовалентни алкохоли със съседни OH -групи.

Нитроглицерин, 1,2,3-пропантринитрат. С азотна киселина глицеролът образува триестер (тринитрат), неправилно наречен **нитроглицерол**, по-рано *нитроглицерин*, термин и досега запазен в техниката. Той е точно, избухливо вещество при удар и при нагряване, което го прави опасен при работа с него. Ако се нанесе върху инфузорна пръст, той се стабилизира и става безопасен за работа. За тази цел се използва смес от нитроглицерин и амониев нитрат, нанесена върху инфузорната пръст (кизелгур). Откритието е направено от Нобел в 1876 г., а по-късно фонд, учреден от него, става основа за ежегодно присъждане на Нобелови награди по химия и други науки (по-късно за мир, литература).

НАКРАТКО

Алкохолите са най-разпространените от всички органични съединения. Те се срещат в природата, главно под формата на естери. Синтетично се получават чрез хидрация на алкени или чрез редукция (хидрогениране) на алдехиди, кетони, естери и др. Те образуват междумолекулни връзки както помежду си, така и с молекули на други съединения (това определя висока температура на кипене, разтворимост в протни разтворители и др.). Алкохолите участват в голям брой реакции със силно електроположителни метали (Na, K и др.), като дават метални соли – алканолати (алкоксиди), които често се използват в органичния синтез. Реагират с киселини (силни), като се отнасят като бази и дават алкилоксониеви соли (при ниски температури). По-нататък при нагряване оксониевите соли се превръщат в естери на неорганични киселини. С карбоксилни киселини реагират като нуклеофили и дават **естери**. При нагряване и катализатор сярна киселина се обезводняват (вътрешно) до алкени, а при по-ниски температури (до 130 °C) първичните алкохоли отделят междумолекулно вода и образуват етери – важни разтворители.

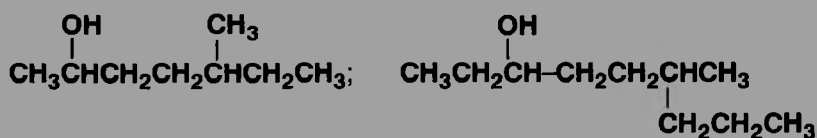
КЛЮЧОВИ ДУМИ

алкохоли, алканолати, алкоксиди (алканолати), етери, естери, естери на неорганични киселини, нитроглицерин, естерификация, дехидрация

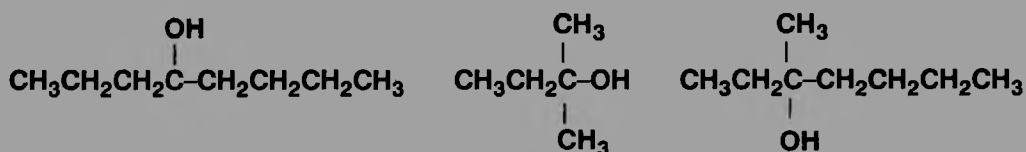
ДОПЪЛНИТЕЛНИ ЗАДАЧИ

1. Напишете всички възможни алкохоли с молекулна формула $C_4H_{10}O$. Посочете кои са конституционни изомери и има ли сред тях стереоизомери.

2. Дайте наименования по заместителната номенклатура на следните съединения:



3. Наименувайте по радикалофункционалната номенклатура следните съединения

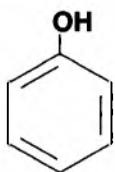


ПОГЛЕД НАПРЕД

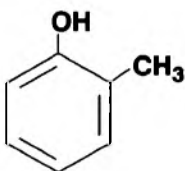
Синтетичният етанол е евтин, използва се главно за разтворител. Висококачествените спиртни напитки се приготвят от ферментационен етанол. Имате ли идея защо? Как може да се реши проблемът със спиртните напитки „менте“?

Определение и видове

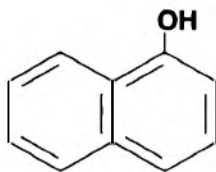
Фенолите са хидроксилни производни на ароматните въглеводороди (арените), в които **ОН**-групата е свързана с въглероден атом от ароматното ядро. Общото наименование фенол е било дадено първо на бензенола (хидроксibenzena) (от гр. *phainō* – показвам, и лат. *oleum* – масло) тъй като е изолиран от фракция на каменноуглен катран; оттук и наименованието му карболова киселина (от лат. *carbo* – въглища). Според броя на **ОН**-групите в молекулите си фенолите се подразделят на едновалентни, двувалентни и т. н.



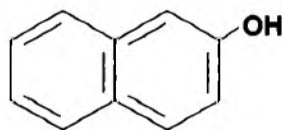
фенол
бензенол



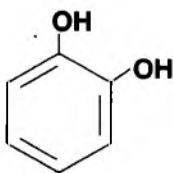
2-метил-фенол
(**o**-крезол)
(известни са също
m- и **p**-крезоли)



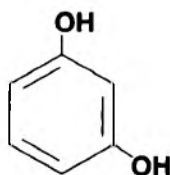
1-нафтол (**α**-нафтол)



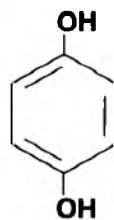
2-нафтол (**β**-нафтол)



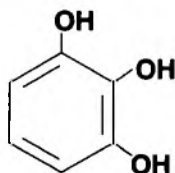
1,2-бензендиол
(пирокатехол)



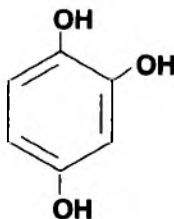
1,3-бензендиол
(резорцинол)



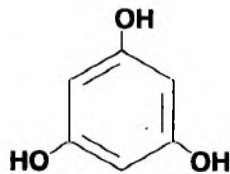
1,4-бензендиол
(хидрохинон)



1,2,3-трихидроксibenzen
(пирогалол)



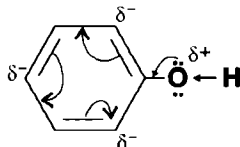
1,2,4-трихидроксibenzen
(хидроксихидрохинон)



1,3,5-трихидроксibenzen
(флороглуцинол)

Структура

Тъй като във фенолите хидроксилната група е свързана с бензеново ядро, π -електроните на ядрото се спрягат със свободната електронна двойка на кислородния атом, което води до частично изтегляне (делокализация) на тази двойка към ядрото. Електронната плътност в ядрото малко се повишава, а при кислородния атом тя слабо се понижава. Това предизвиква допълнителна поляризация на $\text{O}-\text{H}$ -връзката в резултат на описания ефект на електронна делокализация (отрицателен резонансен ефект на бензеновото ядро, $-\text{R}$).



Физични свойства

Чистият фенол е безцветно кристално вещество (тем. топ. 18°C). На въздуха лесно се окислява, като се оцветява от светло- до тъмнорозово. Притежава специфична „карболова“ миризма. При обикновена температура във вода е малко разтворим, но при температура над 70°C той се разтваря добре. Негови разредени водни разтвори под название карболова киселина са се използвали в миналото за дезинфекция. Поразява кожата (клетъчна отрова). Сега за дезинфекция се използват по-безопасните крезолите.

Тъй като вследствие на взаимодействието с бензеновото ядро поляриността на връзката $\text{O}-\text{H}$ е по-голяма и частичният положителен заряд върху H -атом е по-голям, фенолите образуват по-здрави водородни връзки от алкохолите. Почти всички феноли са твърди съединения, обикновено добре разтворими във вода.

Реакции

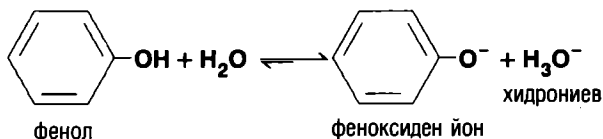
Химичните свойства на фенолите, подобно на алкохолите, се определят от участието им в следните видове реакции:

- с разкъсване на $\text{H}-\text{O}$ -връзката;
- с разкъсване на $\text{C}-\text{O}$ -връзката;
- с участието на ариловата група (Ar);
- с участието на $\text{H}-\text{O}$ - и ариловата група (Ar).

I. Реакциите с разкъсване на $\text{H}-\text{O}$ -връзката

Те са проява на киселинните свойства на фенолите (OH -киселини). Ще разгледаме най-важните видове от тях.

1. Дисоциация на фенолите. Дисоциацията на фенола (ArOH) във воден разтвор се определя от два основни фактора: поляриността на $\text{H}-\text{O}$ -връзката и стабилността на феноксидния ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$) йон, получаващ се при дисоциацията.



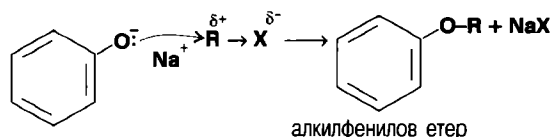
Според първия фактор – поради $-\text{R}$ -ефекта на ароматното ядро, $\text{H}-\text{O}$ -връзката във фенолите е с увеличена поляриност в сравнение с тази в алкохолите ($\text{R}-\text{O}-\text{H}$).



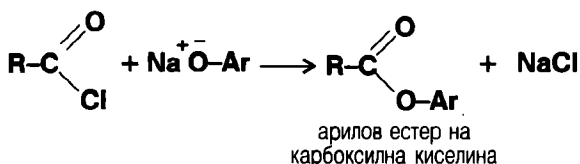
С железен трихлорид солта има виолетов цвят. Тази реакция се използва за идентифициране на фенол.

3. Реакции, определящи се от основните свойства на фенолите. Поради делокализация на свободна двойка електрони на кислородния атом с ароматното ядро на фенолите, те проявяват малка основност – трудно свързват H^+ от силни киселини и не образуват стабилни оксониеви соли, както алкохолите.

Въпреки че и феноксидните йони също са по-слаби основи (и нуклеофили) от алкоксидните, те могат да реагират например с алкилхалогениди и да се получат арилови етери:



Фенолите образуват естери чрез взаимодействие на феноксидни йони с хлориди на киселини:



II. Реакции с разкъсване на C–O-връзката

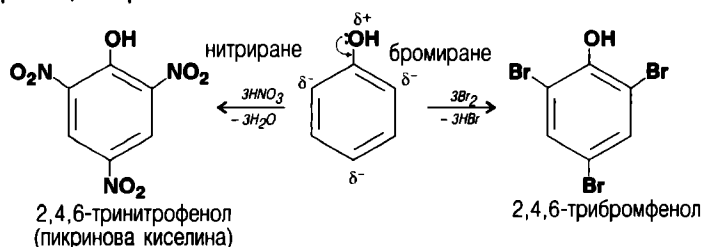
Поради делокализацията на свободна двойка електрони на O-атом с π -електронната система в ядрото на фенолите, C–O-връзката има допълнителна електронна плътност. Затова тя се разкъсва по-трудно от тази на алкохолите. И все пак при определени реакционни условия C–O-връзката във фенолите може да се разкъса и HO-групата да се замени с други функционални групи. Такива реакции са, например:



III. Реакции с участието на ариловата група

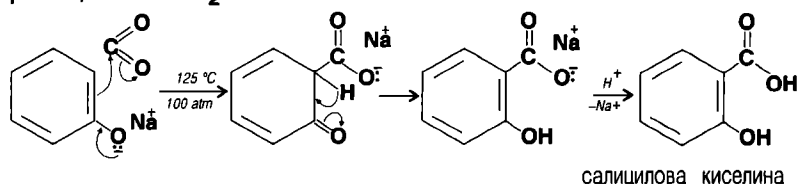
Във феноли се извършват заместителни реакции в ариловата група.

Тъй като HO-групата е силно активиращ o-, p-ориентант в бензеновото ядро, електрофилните реакции протичат лесно:



Пикриновата киселина е жълто кристално вещество, което е експлозив.

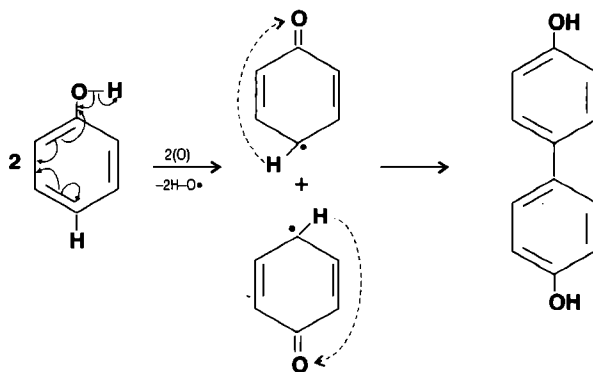
С участието на феноксиден йон се извършват и други реакции в бензеновото ядро. Такава е реакцията с CO_2 :



Салициловата киселина е природен продукт. Нейно производно е аспирият (вж. Лекарства).

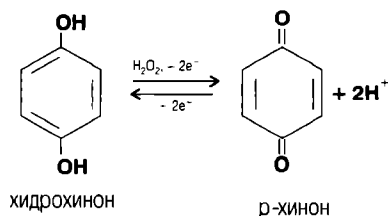
IV. Окислително-редукционни реакции във фенолите

Окислението на фенолите може да протече сравнително лесно по радикалов механизъм с образуване на арилоксирадикали. Началният стадий е отцепване на водороден атом от HO -групата. При свободни *пара*- и *орто*-места във фенолните молекули делокализацията на единичните електрони в техните арилоксилови радикали е възможно свързване помежду им и образуване на C-C -връзки, напр.:



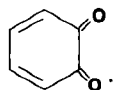
В резултат на подобни окислителни процеси фенолите образуват различни цветни съединения.

Двувалентните *о*- и *р*-феноли при окисление се превръщат съответно в *о*- и *р*-хинони. Оказва се, че в случая протича бърз обратим окислително-редукционен процес, който при хидрохинона може да се опише със схемата:

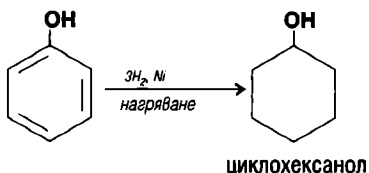


Окислението на хидрохинони с H_2O_2 до хинони се извършва в биологични условия. Установено е, че този процес е в основата на защитното средство („химическото оръжие“) на бръмбара бомбардировач. Той синтезира хидрохиноново производно и H_2O_2 (до 25%) и при самозащита ензимно-катализираната (от катализа и пе-

роксидаза) реакционна смес с температура ~ 100 °C (процесът е екзотермичен) се изхвърля от него. При окисление на *о*-дихидроксибензен се получава *о*-хинон –

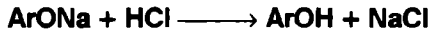
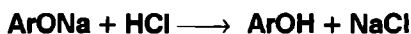
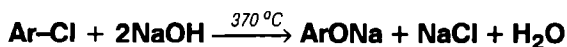


Хидрирането на феноли се извършва хетерогенно-каталитично, напр.:

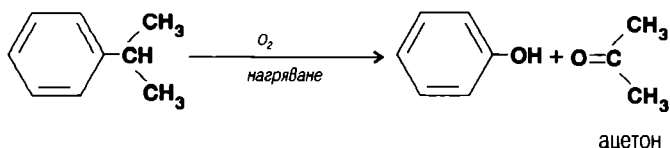


Получаване

Получаването на феноли може да стане чрез хидролиза на халогеноарени или чрез алкално стапяне на аренсулфоновы киселини:



Фенол може да се получи промишлено чрез окисление на изопропилбензен (кумол) с разкъсване на връзката между изопропиловия остатък и бензеновия пръстен:



Опазване на природната среда от фенолно замърсяване

Фенолът е един от основните замърсители на околната среда, особено на водите и най-вече на океана. В океана той попада главно като съставна част на суровия нефт при корабокрушенията на танкери петролоносачи. Той е токсичен и освен това лесно се окислява, като консумира големи количества от разтворения във водата кислород, което води до загиване на рибите в силно замърсени водоеми. Той е замърсител и на водата в реките край промишлени предприятия, чиито отточни води съдържат фенол (например при производството на фенолформалдехидни смоли).

Промислените газове, които съдържат фенол, се пречистват чрез каталитично окисление. Получените продукти от окислението не са токсични и не замърсяват околната среда.

Най-перспективни са биологичните методи за почистване. Те се основават на култивирането на бактерии, които разграждат фенола.

АЛКОХОЛИ И ФЕНОЛИ (лабораторно упражнение)

В дадената по-долу таблица са посочени реактивите, необходими за извършване на специфични качествени реакции за откриване на алкохоли и феноли. Препишете таблицата, като графи III и IV попълните след опитите.

Хидроксилно производно на въглеродородите	Реактив	Характерен цвят на полученото вещество	Начин на работа (кратко описание)
C_2H_5OH	$NaOH + I_2$ (10 %-ен разтвор)		
$C_3H_5(OH)_3$	$Cu(OH)_2$		
р-р на C_6H_5OH	разтвор на $FeCl_3$		

Необходими пособия, химикали и материали: епруветки, микрошпатула, спиртна лампа, пипета, щипка за епруветки, проби от C_2H_5OH , $C_3H_5(OH)_3$, р-р на C_6H_5OH , йод, р-р на йод в KJ, р-р $CuSO_4$, р-р $NaOH$, р-р $FeCl_3$.

Задача 1. Откриване на алкохоли и феноли със специфични реакции.

Начин на работа: а) **Откриване на алкохол.** Към изследвания разтвор се прибавя на върха на шпатулата стрит йод или няколко капки разтвор на йод в калиев йодид. Нагрива се до кипене и се прибавят няколко капки разтвор на натриева основа до обезцветяване на разтвора. При наличие на алкохол се получават жълти кристали от йодоформ CHI_3 и се усеща специфична миризма.

б) **Откриване на глицерол.** В епруветка се смесват разтвори на меден сулфат и натриева основа. Получава се утайка от меден дихидроксид. Към тази утайка се прибавя глицерол – получава се синьо оцветен разтвор. Това оцветяване се дължи на получения меден глицерат.

в) **Откриване на фенол.** Към разреден разтвор на фенол се капва разреден разтвор на железен трихлорид до поява на виолетово оцветяване.

Задача 2. Откриване на алкохоли и феноли в продукти, използвани в практиката.

Опит 1. Докажете, че дадените ви проби (например одеколон, камфоров спирт, лавандулов спирт) съдържат етилов алкохол.

Опит 2. Докажете, че крем за ръце съдържа глицерол.

Опит 3. Докажете, че антифризът, който се използва за охлаждане на автомобилни двигатели, съдържа многовалентен алкохол (например гликол).

НАКРАТКО

Фенолите са хидроксилни производни на арените. Според броя на хидроксилните групи, свързани с бензенов (аренов) пръстен, фенолите биват *едновалентни*, *двувалентни*, *тривалентни*. Фенолите са по-силни киселини от алкохолите. Причината за това е делокализация и спрежение на свободна двойка електрони при кислорода с π -електронната аренова система, което увеличава полярността на Н–О връзката, но главно – значителната стабилизация на феноксидния йон чрез делокализация на отрицателния заряд към ядрото. Фенолите реагират лесно с алкални основи и дават соли (алкални феноксида). Алкалните феноксида с алкилхалогениди дават етери, а с киселинни хлориди – естери.

Хидроксилната група във фенолите трудно се замества с друга функционална група – аминогрупа, халоген и др. чрез съответни реакции в твърди условия.

Хидроксилната група във фенолите улеснява заместителните реакции в ариловата група – халогениране, нитриране, карбоксилиране и др.

Фенолите лесно се окисляват.

Фенолите се получават от други функционални производни на арените чрез функционално заместване с НО-група.

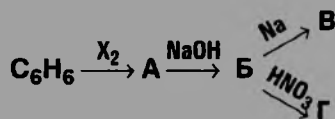
Фенолите замърсяват природната среда. Има методи за тяхното обезвреждане.

КЛЮЧОВИ ДУМИ

фенол, едно-, дву- и тривалентни феноли, нафтоли, феноксиден йон, соли на феноли, фенилови етери и естери, пикринова киселина, салицилова киселина, хинони

ДОПЪЛНИТЕЛНИ ЗАДАЧИ

1. Защо фенолите са по-силни киселини от алкохолите?
2. Обяснете защо заместителните реакции (нитриране, халогениране и др.) в ареновия остатък на феноли се извършва лесно.
3. Напишете възможните изомери на бензеново производно със състав C_7H_8O .
4. Изразете дадените в схемата реакции:



Какви са веществата А, Б, В и Г?

5. Как ще докажете, че в разтвор за дезинфекциране се съдържа фенол?
6. Какво количество фенол е необходимо за приготвяне на 20 kg карболова киселина (воден разтвор на фенол) с масова част на фенола 2%?

Отг.: 0,4 kg

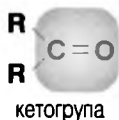
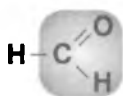
16

Алдехида и кетони

Алдехидите и кетоните са широко разпространени в природата вещества. На тях се дължи приятната и специфична миризма на редица етерични масла. Алдехидите се съдържат в пчелния восък, глюкозата е полихидроксиалдехид, а овоцната захар – полихидроксикетон.

Алдехидите и кетоните са органични съединения, които съдържат в молекулата си карбонилна група ($C=O$).

В алдехидите карбонилната група е свързана с водороден атом и въглеродородна група (изключение прави формалдехидът с два H-атома при карбонилната група). При кетоните карбонилната група е свързана с две въглеродородни групи.



Класификация

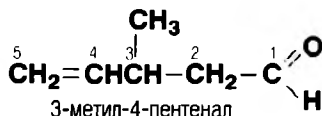
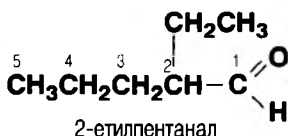
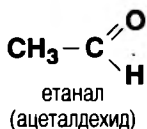
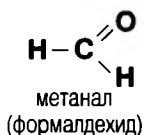
Алдехидите и кетоните биват:

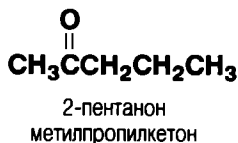
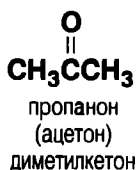
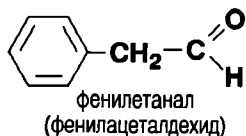
Алифатни (масни) – функционалната група е свързана с една (за алдехидите) или с две (за кетоните) алифатни въглеродородни групи;

Ароматни – алдехидната група е свързана с една, а кетогрупата с две ароматни групи.

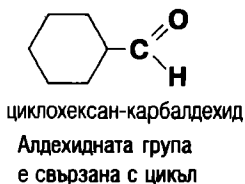
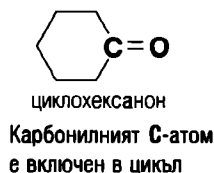
Масно-ароматни (само кетони) – кетогрупата е свързана с една масна и една ароматна въглеродородна група.

Примери: 1. Алифатни



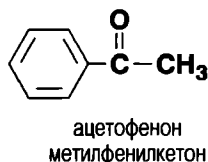
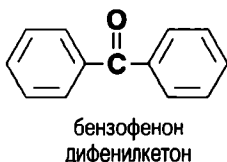
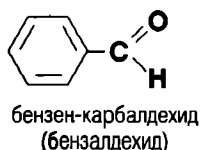


2. Циклоалифатни



3. Ароматни

4. Маслно-ароматни



Според броя на карбонилните групи различаваме: *моноалдехиди*, *монокетони*, *диалдехиди*, *дикетони* и т. н.

Наименования и изомерия

Наименованията на алдехидите и кетоните, съгласно **систематичната номенклатура на IUPAC**, се образуват от наименованията на въглеродородите със същия брой С-атоми, като окончанието **-ан** се замести с **-ал** – за алдехиди и съответно с **-он** за кетони. При това трябва да се спазват и допълнителни правила:

1. Номерирането на веригата за алдехидите започва винаги от алдехидната група, а за кетоните от този край, който е най-близо до функционалната група.

2. При ненаситените кетони кето-групата има предимство и получава по-малък локант от двойната **C=C**-връзка.

3. Наименованието на алдехидите, чиято алдехидна група е свързана с цикъл, се образува, като към наименованието на цикъла се добави думата *карбалдехид*.

Някои алдехиди и кетони имат тривиални названия, свързани обикновено с произхода им. Възприети са от IUPAC (показани са по-горе в скоби).

При някои прости кетони наименованията се образуват от названията на двете въглеродородни групи, свързани с функционалната група, + думата **кетон** (**ради-ко-функционална номенклатура по IUPAC**).

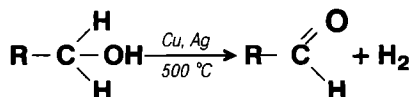
За алдехидите и кетоните с над три С-атома е възможна *конституционна (верижна) изомерия*. При кетоните освен верижна е възможна и *позиционна изомерия* – различно местоположение на кето-групата в главната въглеродна верига:

Задача. Запишете формулите на изомерите – алдехиди и кетони с молекулна формула **C₆H₁₂O**, групирайте ги по вид и ги наименувайте.

Източници на алдехиди и кетони

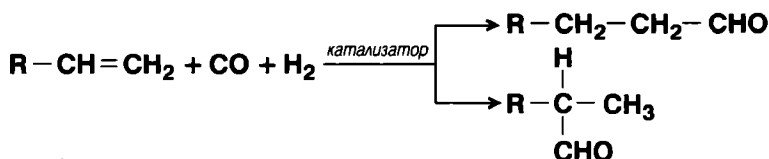
Каталитично дехидрогениране на алкохоли

Този метод е дал и латинското наименование на алдехидите (**ал**кохол **де**хидро-генатус). По този метод промишлено се получават формалдехид и ацеталдехид. Процесът е ендергонен. В присъствие на малко O_2 водородът изгаря до H_2O с отделяне на много топлина, която поддържа реакцията и я прави екзергонна.



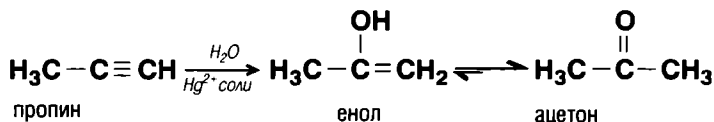
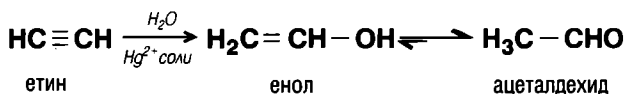
Оксосинтез (от алкени и смес от CO и H_2)

Методът е с промишлено значение.

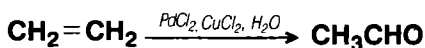


Хиграция на ацетилени

Методът е известен като реакция на Кучеров. Реакцията протича в присъствие на живачни соли ($HgO + H_2SO_4$).



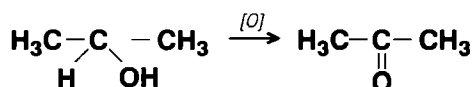
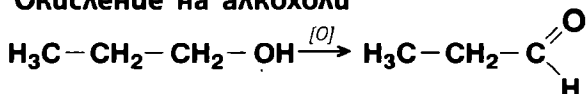
Вакер-процес



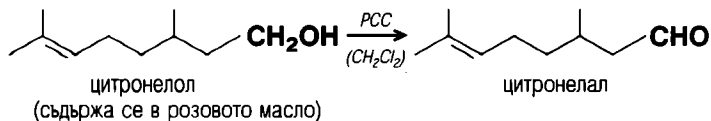
По този метод се произвежда над 50% от световното производство на ацеталдехид. При него като суровина се използва много по-достъпният и евтин етилен вместо ацетилен, както е по метода на Кучеров.

Получаване на алдехиди и кетони

Окисление на алкохоли



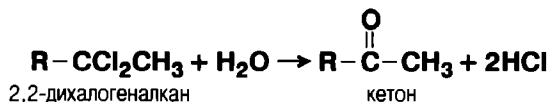
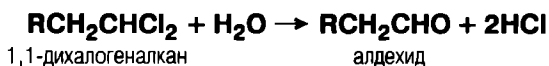
Като окислителители се използват KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в сяронокисела среда. Получените алдехиди се окисляват по-лесно от изходните алкохоли. Затова тези окислителители са неподходящи. Съвременен окислител е пиридинхлорохромат



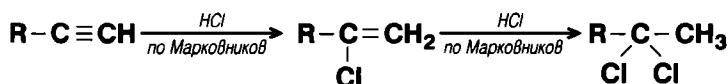
Хромните съединения обаче са канцерогенни и приложението им се ограничава. Прилагат се вече нови методи за окисление.

Хидролиза на близначни дихалогеналкани

Ако въглеродният атом е първичен, получават се алдехиди, а ако халогенните атоми са при вторичен C-атом, получават се кетони.



Изходните дихалогенопроизводни се получават от терминални алкини:

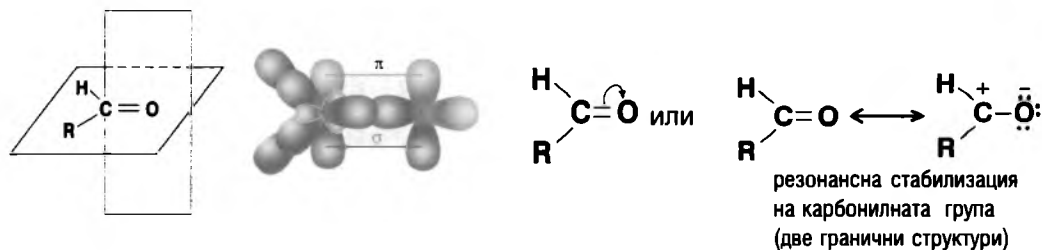


Задача. Изразете получаването на 2-бутанон от 2,2-дихлоробутан. От кое дихалогенопроизводно може да се счита, че е получен пентанал?

Строеж на карбонилната група

Въглеродният атом в карбонилната група е sp^2 -хибридизиран. Трите sp^2 -хибридни орбитали лежат в една равнина под ъгъл около 120° . С тях C-атом образува трите σ -връзки с трите съседни атома. Нехибридизираната 2p -АО, разположена перпендикулярно на равнината на σ -връзките, с 2p -АО на O-атома образува π -връзка. Следователно двойната $\text{C}=\text{O}$ -връзка се състои от една σ - и една π -връзка (подобно на двойната $\text{C}=\text{C}$ -връзка при алкените). При O-атом остават две свободни електронни двойки, заемащи хибридни sp^2 -орбитали.

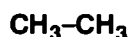
За разлика от алкените, връзките в $\text{C}=\text{O}$ са полярни. Причина за това е значително по-голямата електроотрицателност на O-атом в сравнение с C-атом, което води до изтеглянето на електронната плътност както на σ -, така и на π -компонента към O-атом и възникването на заряди в карбонилната група $\overset{\delta+}{\text{C}}=\overset{\delta-}{\text{O}}$.



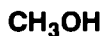
Физични свойства

При обикновени условия само метаналът е газ. Низшите и средните алдехиди и кетони са течности, а висшите – твърди вещества. Низшите карбонилни съединения имат остра задушлива миризма, докато голяма част от средните са с приятна миризма.

Алдехидите и кетоните имат по-ниски температури на кипене в сравнение със съответните алкохоли. Причина за това е липсата на **H**-атом, свързан в полярна връзка, способен да образува водородна връзка с кислородния атом на **C=O**-групата. Все пак между молекулите съществува значително дипол-диполно взаимодействие, дължащо се на полярната **C=O**-група, затова алдехидите и кетоните кипят при значително по-висока температура от въглеводородите с близка молекулна маса и форма. Например:



мол. маса 30
т. к. – 161,5 °C



мол. маса 32
т. к. +64,7 °C



мол. маса 30
т. к. +21 °C

Свободната електронна двойка при карбонилния **O**-атом обаче дава възможност за възникване на водородни връзки с молекулите на водата, с което се обяснява разтворимостта на нискомолекулните алдехиди и кетони във вода.

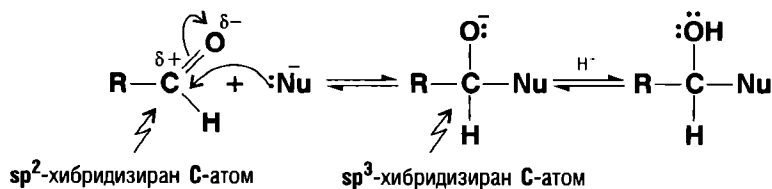
Реакции на алдехиди и кетони

Алдехидите и кетоните са силно реакционноспособни съединения. Голямата им химическа активност се определя от полярната карбонилна група и нейното влияние върху въглеводородната група, с която тя е свързана.

Нуклеофилно присъединяване към двойната **C=O**-връзка

Тези реакции са едни от най-характерните за алдехиди и кетони. Участието им в нуклеофилно присъединяване се обяснява с техния строеж. Тригоналната симетрия на карбонилния **C**-атом осигурява пространствена достъпност към атакуващата група както над, така и под равнината на **C=O**-групата. Положително зареденият (δ^+) карбонилен **C**-атом от своя страна е електрофилен център за атака на нуклеофилни реагенти, а зарядът (δ^-) при **O**-атома от **C=O** е център за киселинна катализа.

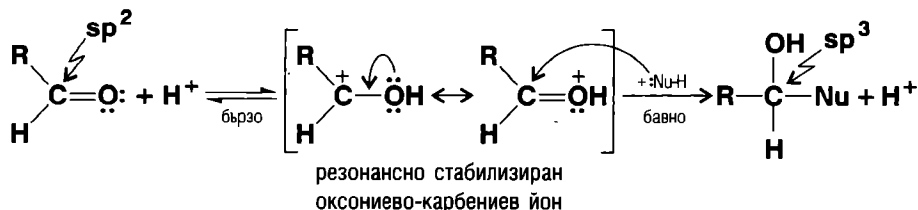
Когато реагентът е сравнително *силен нуклеофил*, присъединяването протича по следния механизъм:



Нуклеофилът с електронната си двойка атакува положително заредения карбонилен **C**-атом и образува връзка с него, а π -електронната двойка от **C=O**-група се изтегля напълно към **O**-атом. Така в хода на реакцията **C**-атом променя хибридно си състояние от **sp²** на **sp³**, което води до намаление на валентните ъгли от около 120° на ~109° и увеличение на пространственото напрежение.

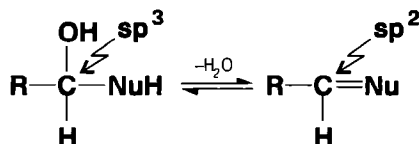
Във втория етап **O**-атом се свързва с електрофила (обикновено протон). Това присъединяване протича бързо, тъй като в този етап при **O**-атом има вече пълен отрицателен заряд. Следователно скоростта на реакцията ще се определя от първия етап.

Ако реагентът е слаб нуклеофил, то взаимодействието се извършва в присъствие на **силна киселина** и реакцията протича по друг механизъм:



В първия етап протон от киселината се свързва от **O**-атом. Получава се **карбониево-оксониев йон** – силно реактивоспособен. Във втория етап нуклеофилът атакува карбонилния въглероден атом, който вече има цял положителен заряд. Следва протониране на отрицателно заредения **O**-атом.

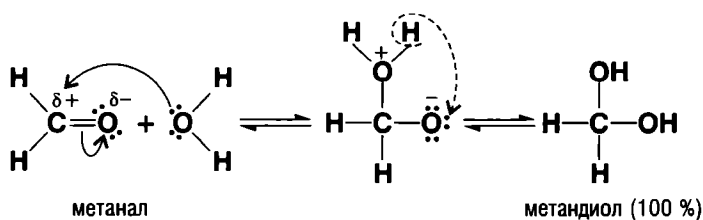
Реакциите на нуклеофилно присъединяване при алдехиди и кетони са обратими и равновесни. Някои от продуктите са стабилни, те могат да се изолират. В други случаи образуваните първоначално присъединителни продукти са нестабилни и чрез отделяне най-често на вода се превръщат в стабилен продукт, при което **C**-атом от бившата **C=O**-група преминава от **sp³** в **sp²**-състояние. Чрез последователни реакции се стига до образуването на стабилен продукт. Най-типичният начин на преобразуване на получения нестабилен продукт е дехидратацията – елиминиране на молекула вода.



Нуклеофилни реагенти могат да бъдат молекули или йони, съдържащи атоми със свободна електронна двойка или силно полярни връзки: **H₂O**, **ROH**, **NH₃**, **RNH₂**, **HCN** и др.

Присъединяване на вода

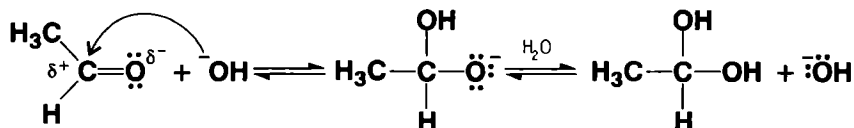
При разтваряне на алдехид във вода се получава хидрат. Хидратът всъщност е **диол**, получен при нуклеофилна присъединителна реакция.



Задача. Изразете получаването на етандиол при хидрация на етанал.

Етаналът също присъединява вода, но полученият етандиол е 57% (по-малко в сравнение с метандиола), а при ацетона диолът е само 0,001%. Причина за това е намаляването на валентния ъгъл (от 120° на 109°) при промяна на хибридизацията от sp^2 на sp^3 . Това води до пространствено напрежение между обемистите заместители, което расте с нарастване на техния брой.

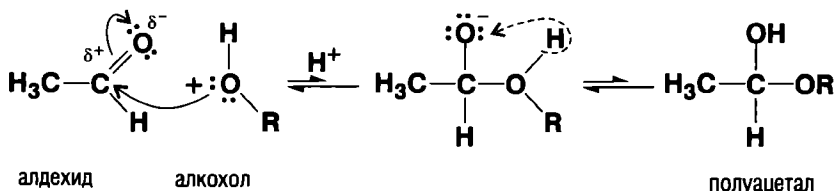
Процесът на присъединяване на вода се катализира както от основи, така и от киселини. Реакцията протича по следния механизъм:



Задача. Киселинно-катализираната реакция на присъединяване на вода включва първоначално бързо протониране на O-атом на C=O-група. Изразете отделните етапи на присъединяване на H_2O към етанал и бензалдехид в присъствие на H^+ .

Присъединяване на алкохоли

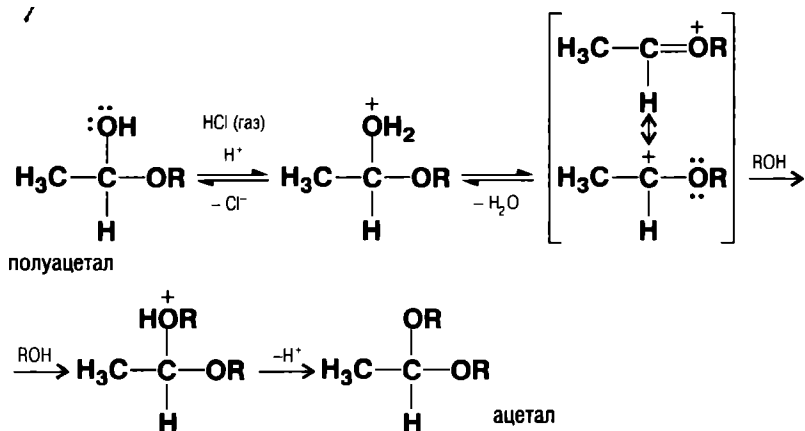
В присъствие на киселина алдеhidите и кетоните присъединяват *алкохоли*, при което се получават съответно *полуацетали* и *полукетали*. Реакциите са обратими.



Характерно за полуацеталите и полукеталите е, че $-OH$ и $-OR$ -групите са свързани с един и същ C-атом.

Полуацеталите с отворени C-вериги не са стабилни. По-стабилни са полуацеталите с 5- или 6-членни пръстени (срещат се при въгледехидратите).

Получените полуацетали и полукетали в присъствие на сух HCl взаимодействат с втора молекула ROH , при което се получават *ацетали*.



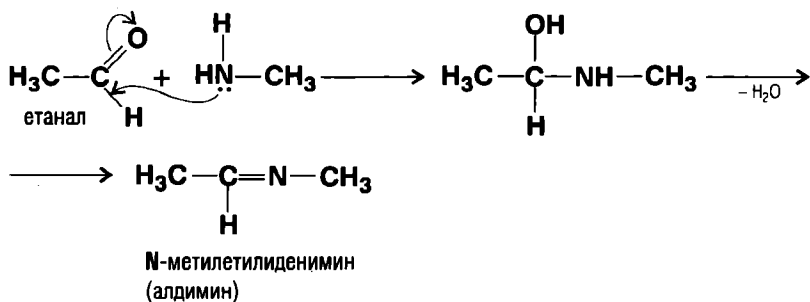
Задача. Изразете по аналогия получаването на полукетал и кетал от ацетон и етанол по схемата: кетон + алкохол → полукетал; полукетал + алкохол → кетал

Всички етапи на образуване на ацетали и кетали са обратими. При излишък на вода (разр. киселини) се извършва *хидролиза* съответно до алдехиди и кетони. **Хидролиза на ацетали и кетали в присъствие на основи не протича.** Този факт се използва за защита на алдехидната и кетонната група при реакции в алкална среда с други функционални групи на молекулата.

Ацеталите са приятно миришещи вещества, чийто аромат е причина за използването им в парфюмерията. Те имат в състава си две –OR-групи при един и същ C-атом.

Присъединяване на амоняк и амини

Алдехидите и кетоните реагират с амоняк и голям брой негови производни. С метанамин реакцията протича по схемата:

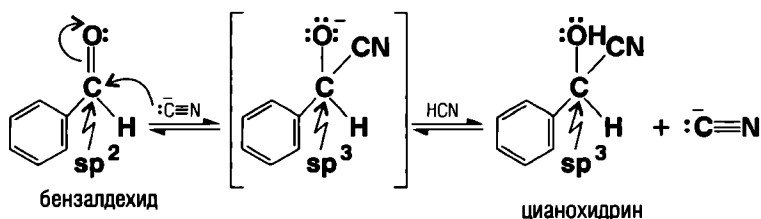


С първичните амини алдехидите образуват *имини*, наричани още *Шифови бази*.

Имините са важни за много биохимични реакции. Голяма част от ензимите чрез –NH₂-група от аминокиселините реагират с алдехидите и кетоните, като образуват иминни връзки. Имините се използват като междинни вещества при синтезата на амини.

Присъединяване на групи нуклеофили HCN, NaHSO₃, RMgX и гр.

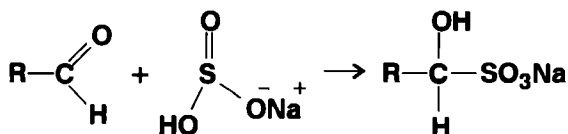
По подобен механизъм протичат и реакции на нуклеофилно присъединяване на **циановодород**. Получават се цианохидрини. Реакцията протича по следния механизъм:



Процесът се провежда с NaCN , към който се прикапва HCl или H_2SO_4 .

Задача. Изразете присъединяването на HCN към CH_3COCH_3 до получаване на ацетонцианхидрин. Определете атакуващата нуклеофилна частица.

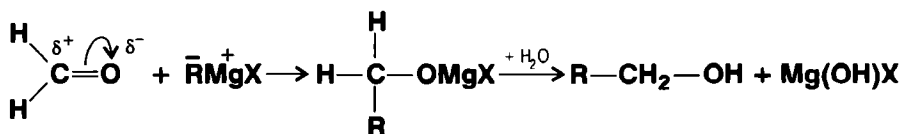
Подобно присъединяване е и реакцията с натриев хидрогенсулфит NaHSO_3 .



Реакцията е много чувствителна към пространствено пречене и може да се използва за разделяне на **метилкетони и алдехиди** под формата на кристални соли, тъй като кетоните не реагират.

По същия механизъм протича и взаимодействието с реактиви на Гриняръ.

Задача. Определете нуклеофилната част на реагента, която атакува електрофилния център на $\text{C}=\text{O}$ -групата.



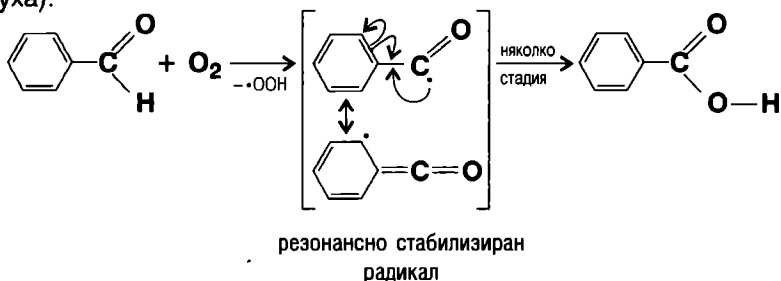
Реакцията се използва като метод за получаване на алкохоли с по-дълга верига от изходните алдехиди.

В разгледаните реакции на нуклеофилно присъединяване по-реактивоспособни са алдехидите. Причините за това са две: влиянието на алкиловите групи върху величината на заряда при карбонилния C -атом. Колкото зарядът е по-голям, толкова по-лесно ще протичат реакции на нуклеофилно присъединяване. Втората причина е пространственият фактор.

Задача. Обяснете защо нуклеофилно присъединяване протича значително по-лесно при метанала, по-трудно при етанала и най-трудно при пропанона. Какви са вашите очаквания за бензалдехида?

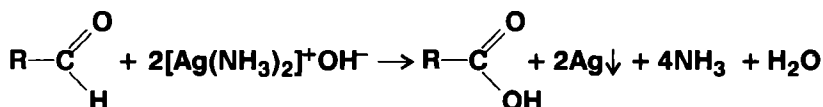
Окисление на алдехиди и кетони

Алдеhidите се окисляват сравнително по-лесно от кетоните (даже от кислорода на въздуха).



Окисление с реактив на Толенс (реакция на Ag-огледало).

При смесването на разтвори на сребърен нитрат и амониак се получава комплексно съединение $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$, известно като *реактив на Толенс*. Макар и слаб окислител, комплексният йон окислява алдеhidите до карбоксилни киселини. Редуцираните сребърни йони се отлагат по стените на съда като метално сребро, подобно на огледална повърхност. Поради това по-често реакцията се нарича „реакция на сребърно огледало“.



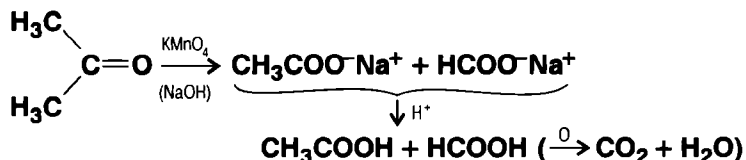
Алдеhidите редуцират пряко утаен меден дихидроксид $\text{Cu}(\text{OH})_2$ при нагряване, при което синият цвят изчезва и пада червено-кафява утайка от Cu_2O .

Задача. Изразете с химично уравнение реакцията на HCHO с $\text{Cu}(\text{OH})_2$ при нагряване.

Двете реакции са характерни само за алдеhidите и се използват като *качествени реакции* за откриването им.

И при двете реакции окислението на алдеhidите засяга **H**-атом, пряко свързан с карбонилната група. Тъй като подобен водороден атом липсва при кетоните, те са устойчиви на такова окисление.

Кетоните се окисляват само от силни окислителни (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). При окислението се разкъсва въглеродната верига при карбонилната група – получават се смеси от киселини. Ако кетонът е несиметричен, веригата се къса най-често така, че въглеродният атом от $\text{C}=\text{O}$ -групата остава при въглеводородната група с по-къса верига.

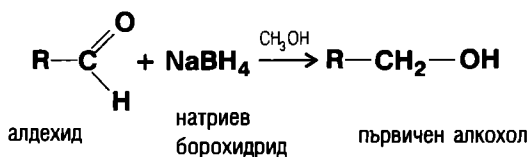


Задача. При окислението на кои нискомолекулни кетони се получава най-често само по една киселина?

Алдеhidите и кетоните горят. Продуктите на пълно окисление са CO_2 и H_2O .

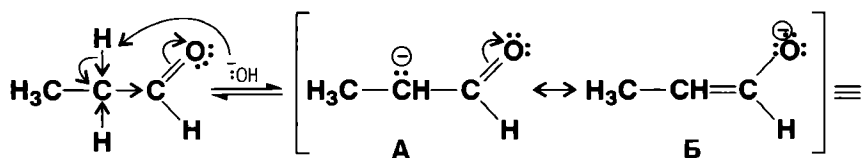
Редукция на алдехиди и кетони с водород

Присъединяването на водород към алдехиди и кетони се извършва в присъствие на катализатори. Получават се съответно първични и вторични алкохоли. По-удобно редукцията се провежда с натриев борохидрид (който измества каталитичното хидрогениране с водород):

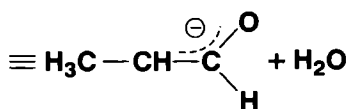


Реакции във въглеродородната група

Кето-енолна тавтомерия. Освен нуклеофилно присъединяване, друго характерно свойство за алдехидите и кетоните е значителната киселинност на α -H-атомите. Една от причините е влиянието на карбонилната група. По-съществена причина за тази повишена киселинност е резонансната стабилизация на карбаниона, образуван след отцепването на α -H-атом като протон:

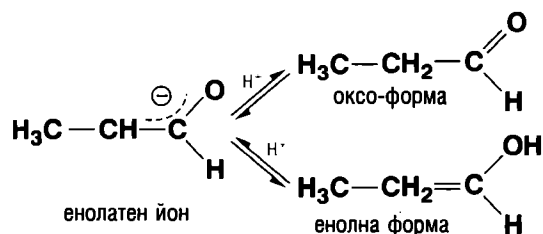


резонансна стабилизация на карбаниона:
А – карбанионна, **Б** – енолатна гранична структура

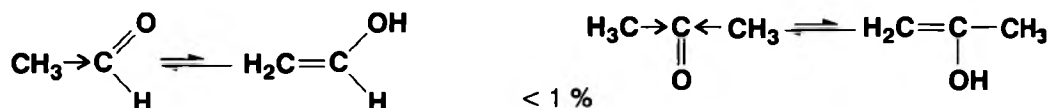


делокализиран заряд на аниона

Ако резонансно стабилизираният анион приеме протон, възможни са два пътя – протонът може да се присъедини към **C**-атом и да се получи изходното карбонилно съединение в така наречената **кето (оксо) форма** или да се присъедини към **O**-атом и да се получи **енол**. Този вид конституционна изомерия е известна като **кето-енолна тавтомерия**, а **кето-** и **енолните** форми се наричат **тавтомери**. Заради по-големия дял на енолната гранична структура в резонансната стабилизация на аниона, той по-скоро се нарича **енолатен йон**.



Кето- и енолните форми се намират в равновесие и лесно се превръщат едни в други в присъствие на следи от киселини или основи. За простите алдехиди и кетони – ацетон и ацеталдехид, количеството на енолната форма е много малко (под 1%).



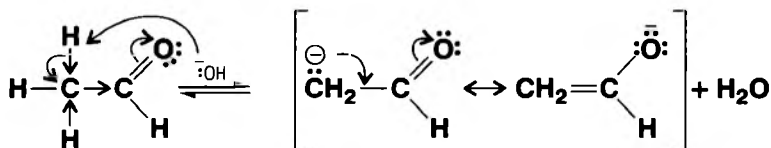
При съединения с две карбонилни групи, разделени посредством наситен **C**-атом (наречени **β**-дикарбонилни съединения), количеството на енолна форма в равновесната смес е значително по-голямо (няколко процента).

Задача. Изразете получаването на тавтомерите на 2-4-пентадион и обяснете причината за по-голямото количество на енолната форма.

Реакции при α -въглероден атом

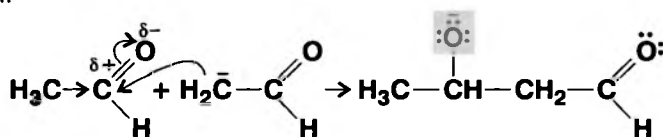
Алдолни реакции. Алдолните реакции показват две основни характеристики на алдехидите и кетоните: киселинността на техните α -H-атоми и способността на карбонилните им групи да участват в нуклеofilни присъединителни реакции. Протичат в присъствие на бази.

Стагий 1. В първия стадий хидроксидният йон отцепва протон от α -C-атом на молекула ацеталдехид. Получава се резонансно стабилизирен **енолатен йон**.



резонансно стабилизирен енолатен йон

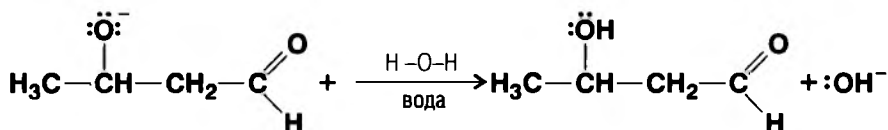
Стагий 2. Във втория стадий енолатният йон реагира като нуклеofil-карбанион и атакува карбонилния C-атом на друга молекула ацеталдехид, като образува алкоксиден йон:



етанал

алкоксиден йон

Стагий 3. В следващия стадий алкоксидният йон отцепва протон от водната молекула, образува се **алдол** и се възстановява хидроксидният йон:



алкоксиден йон

алдол (алдехид-алкохол)

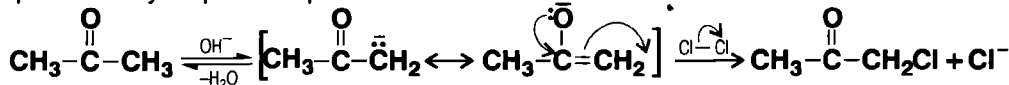
Алдолните реакции са важни в органичния синтез. Те дават възможност за съединяване на две молекули чрез образуване на C-C-връзка между тях. По-нататък чрез отцепване на молекула вода се получават ненаситени алдехиди.

Кетоните също участват в алдолни реакции, но при тях равновесието е в значителна степен или почти изцяло изтеглено към изходните вещества.

Задача. Обяснете защо ароматните алдехиди не участват в алдолни реакции.

Халогениране на кетони

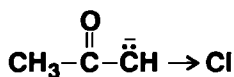
Кетоните и алдехидите реагират с халогени, които заместват α -H-атоми. Халогенирането се ускорява в присъствие на киселина или основа:



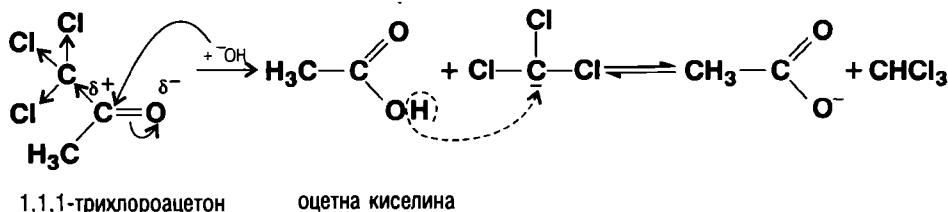
В първия стадий OH^- отцепва α -H-атом от кетона, образува се енолатен йон, който присъединява Cl_2 и след това отделя хлориден йон.

При по-нататъшно взаимодействие на метилкетони с халогени в присъствие на основа се заместват всички H-атоми в метиловата група.

Заместването на следващите α -водородни атоми става по-лесно в сравнение с първия, тъй като наличният хлорен атом стабилизира индуктивно карбаниона:

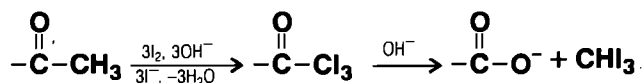


Полученият трихлорометилкетон под действие на NaOH или $\text{Ca}(\text{OH})_2$ образува оцетна киселина и трихлорометилкарбанион:



Полученият трихлорометилкарбанион е стабилен, тъй като зарядът му е силно делокализиран върху трите електроотрицателни Cl-атома. В последния етап протон от карбоксилната киселина преминава към карбаниона.

Халоформната реакция с използване на I_2 и воден разтвор на натриева основа се нарича *йодоформна проба*. Кетони, съдържащи метилови групи, съседни на карбонилната група, в разтвор на натриева основа образуват жълта утайка от *йодоформ*.



Тази реакция се използва за определяне структурата на съединения (доказване на α -метилова група при кетоните, за алдехидите – само ацеталдехид CH_3CHO).

По-важни представители

Алдехиди

Най-простият представител на алдехидите е **метаналът** – **мравчен алдехид**. Метаналът е газ (кипи при -21°C) с остра дразнеща миризма, *отровен*. Неговият 40% воден разтвор е известен като **формалин**, широко използван в медицинската практика. При по-продължително съхранение формалинът полимеризира, като образува бяла утайка. Реакцията на полимеризация е обратима. При леко нагриване се извършва деполимеризация с отделяне на газообразен формалдехид.

Приложението му в медицината се определя от способността му да пресича белтъчните вещества. На това се основава бактерицидното му действие. Все на това свойство се дължи използването на формалдехида за подготовка на анатомични препарати. Метанал се отделя като продукт при непълното горене на въглища, дървесина, въглеводороди, въглехидрати. Лесно се усеща по дразненето и неприятното сълзене на очите близо до огън при горски пожари. На действието на метанала се дължи дълготрайното съхранение на пушените месни продукти.

При взаимодействието на формалдехид с амоняк се получава фармацевтичният продукт хексаметилентетрамин, известен като *уротропин*. При нагриване на уротропина в присъствие на киселина се получава обратно метанал.

Метаналът е основен реагент за получаване на фенолформалдехидните смоли, багрилни и взривни вещества, лакове, използва се също при преработка на кожи. За промишлени цели той се получава при непълно окисление на метан. Продуктът от полимеризацията му, параформалдехид, се отличава с голяма твърдост и износостойчивост.

Ацеталдехидът (етанал) е летлива течност с температура на кипене 21°C . В големи концентрации има остра задушлива миризма, а в малки е с приятна миризма на ябълка (в малки количества се съдържа в ябълките). Ацеталдехидът се съдържа в продуктите на алкохолна ферментация. Участва в обмяната на веществата, но натрупването му е вредно за организма. Количеството му нараства при злоупотреба с алкохол.

Подобно на метанала, и етаналът в присъствие на следи от киселина полимеризира, като образува цикличен тример (*параалдехид*) и тетрамер (*метаалдехид*).

При нагриване в присъствие на киселини лесно деполимеризират.

Параалдехидът се използва в медицината като сънотворно средство, а метаалдехидът намира приложение като сух спирт за горене.

Ацеталдехидът се използва за получаване на оцетна киселина, за производство на каучук, пластмаси и др.

Към важните производни на ацеталдехида се отнася *трихлороацеталдехидът хлорал*. При добавяне на вода към *хлорала* се получава твърдо кристално вещество – „хидрат“ на хлорала, *хлоралхидрат*. Хлоралхидратът има сънотворно действие и се прилага в медицината с тази цел.

Нонанал и **октанал** се съдържат в етеричните масла и заради приятната им миризма се използват в парфюмерията.

Акролеинът (пропенал) е ненаситен алдехид. Образува се при продължително нагряване при висока температура на мазни храни вследствие дехидрация на глицерина, получен при хидролиза на мазнини. Острата му миризма може да се усети при печене на месо на грил, а вкусът – при карамелизираната захар.

От другите алдехиди интерес представлява **цитралът** – също ненаситен алдехид с две двойни връзки. Съдържа се в лимоненото масло и в някои етерични масла, като им придава характерна миризма. Цитралът се използва в медицината като препарат, понижаващ кръвното налягане, а също и при някои други заболявания на стомаха.

Бензалдехидът е безцветна течност с миризма на горчиви бадеми. В малки количества се съдържа в костилковите плодове. Заради взаимното влияние на ароматното ядро и алдехидната група реакционната способност както на алдехидната група, така и на бензеновото ядро е значително намалена. Електрофилните заместителни реакции в бензеновото ядро протичат на *m*-място. Бензалдехидът намира приложение в органичния синтез, за получаване на багрила и ароматни вещества.

Кетони

Ацетонът е най-простият кетон, основен компонент в използвания лак за нокти. Той е много добър разтворител на редица органични вещества и природни смоли. Това определя и приложението му при получаване на лакове.

Подобно на алдехидите, кетоните също се срещат в природни приятно миришещи вещества – *2-хептанонът* придава миризмата на карамфиловото масло, *йононът* е веществото, чийто мирис се усеща, когато се берат и ядат малини.

Бутадионът (диацетил) има мирис на краве масло. Той придава и мириса на масло-то. Продукт е на разграждането на вещества от свежа пот под действие на специфични бактерии. Дезодорантите, които се използват, забавят този процес. Те съдържат съставки, които унищожават бактериите, а другите добавки придават свеж аромат.

Алдехиди и кетони, известни като *кетонни тела*, се образуват в организма при продължително гладуване или при диети. Те са продукти от разграждането при нарушена обмяна на веществата. Поради това тяхното количество се следи при нарушено здравословно състояние.

АЛДЕХИДИ И КЕТОНИ (лабораторно упражнение)

Задача 1. Получаване на алдехиди от алкохоли

Опит 1. Получаване на метанал

Необходими пособия, химикали и материали: метанол, медна тел, ерленмайерова колба (150 ml), стъклена пръчка, спиртна лампа.

Начин на работа: В колбата налейте 4–5 ml метанол и я нагрейте слабо, за да се образува смес от пари на метанол и въздух. В пламъка на спиртна лампа нагрейте до червено медна тел, предварително завита на спирала и закрепена към стъклена тръба или молив, която бързо внесете в колбата (фиг. 1).

Операцията може да се повтори неколkokратно. Усеща се миризма на формалдехид.

Опишете наблюденията си. Изразете процесите, които се извършват с химични уравнения.



Фиг. 1.

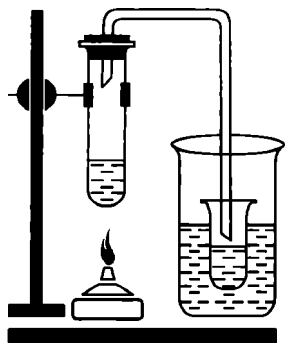
Опит 2. Окисление на етанол с калиев бихромат

Необходими пособия, химикали и материали: мерителен цилиндър (10 ml или 20 ml), епруветки, запушалка с газоотводна тръба, етанал, калиев бихромат, 20% сярна киселина, пемза, малка чаша 20 ml.

Начин на работа: В епруветка налейте 5 ml 20% сярна киселина, 2 ml етанол, 1 g калиев бихромат и 2 гранули пемза. Газоотводната тръба извежда излишните газове в приемник, който се охлажда в чаша със студена вода (фиг. 2). Събраният дестилат докажете с характерните реакции за алдехиди (виж задача 3, опит 1 и 2).

Опишете кратко наблюденията си. Изразете с химични уравнения процесите, които се извършват в епруветката, и тези за доказване на получения дестилат.

Окисление на етанол до етанал може да се извърши и с калиев перманганат.



Фиг. 2. Схема на извършване на опит 2

Задача 2. Йодоформна реакция

Необходими пособия, химикали и материали: епруветки, ацетон, 10% разтвор на йод в калиев йодид, 10% разтвор на натриева основа.

Начин на работа: В епруветка налейте 4–5 ml воден разтвор на ацетон (1:1), добавете 1 ml от развора на йод и 1 ml разтвор на натриева основа. На дъното на епруветката пада жълта утайка от йодоформ, усееща се характерната му миризма. Изразете процеса с уравнение.

Задача 3. Отнасяне на алдехиди и кетони спрямо окислители

Опит 1. Реакция на сребърно огледало – Толенова проба

Необходими пособия, химикали и материали: сребърен нитрат, разтвор на амониак, метанал, съответно етанал, пропанон, чиста, неизползвана епруветка.

Начин на работа: В чистата епруветка поставете 3 ml пряно приготвен разтвор на сребърен нитрат и същия обем разтвор на амониак, така че получената утайка да се разтвори. Прибавете няколко капки алдехид и поставете епруветката на водна баня в чаша с топла вода. Разтворът потъмнява, след това се отделя сребърно огледало. Същият опит с пропанон не протича.

Изразете с химични уравнения процесите. Определете окислителя и редутора в извършените процеси.

Опит 2. Окисление на формалдехид с меден дихидроксид

Необходими пособия, химикали и материали: епруветки, спиртна лампа, щипка за епруветки, разтвори на меден сулфат – 10%, натриева основа – 10%, формалин.

Начин на работа: В епруветка налейте 2 ml разтвор на меден сулфат и към него добавете разтвор на натриева основа, докато престане да се образува утайка от меден дихидроксид и малко в излишък. Прибавете 1–2 ml формалин и нагрейте. Наблюдават се промени в цвета на утайката до керемиденочервен.

Опишете изменението на реакционната смес при загряването. Изразете процеса с уравнение.

Проверете отнасянето на ацетона при същите условия на реакцията и направете съответния извод.

Опум 3. Окисление на ацетон с калиев перманганат

Необходими пособия, химикали и материали: епруветки, спиртна лампа, щипка за епруветки, шпатулка, ацетон, сярна киселина, калиев перманганат – кристали.

Начин на работа: В епруветка налейте 2–3 ml ацетон, разредете го със същия обем вода, прибавете няколко капки сярна киселина и нагрейте. Към така нагрятата смес сипете на върха на микрошпатулката стрит на прах калиев перманганат. Усеща се миризма на оцетна киселина и се наблюдава обезцветяване на разтвора.

Сравнете отнасянето на алдехидите и кетоните спрямо окислителите и обяснете причината за различното отнасяне.

Опум 4. Самоокисляване на бензалдехид

Необходими пособия, химикали и материали: часовниково стъкло, бензалдехид, лакмус или универсален индикатор

Начин на работа: Върху часовниково стъкло нанесете няколко капки бензалдехид и оставете на слънчева светлина. След 8–10 минути се наблюдават кристали от бензоена киселина. Разтворете кристалите във вода и добавете съответния индикатор.

Задача 4. Отнасяне на алдехиди и кетони към фуксинсериста киселина

Необходими пособия, химикали и материали: епруветки, разтвори на формалдехид, ацеталдехид и ацетон – 10% и разтвор на фуксинсериста киселина (реактив на Шиф).

Начин на работа: В три епруветки налейте по 2 ml от фуксинсеристата киселина. В първата добавете капки формалин, към втората – същия брой капки ацеталдехид, към третата – съответно ацетон. Оставете епруветките в покой и след няколко минути отчетете резултата и го сравнете. Към първите две добавете капки конц. сярна киселина и отново сравнете. Направете съответния извод.

НАКРАТКО

Алдехидите и кетоните са съединения, съдържащи карбонилна група. Карбонилната група $C=O$ е характерна функционална група за тях. Въглеродният атом в тази група е в sp^2 -хибридизация. За разлика от алкените, двойната връзка в карбонилната група е поляризирана. Причина за това е по-голямата електроотрицателност на O -атом в сравнение с C -атом. В алдехидите и кетоните се оформят два реакционни центъра: карбонилния C -атом с положителен заряд като електрофилен център който се атакува от нуклеофилни реагенти ($:Nu^-$), и карбонилен O -атом, който е център за киселинна катализа.

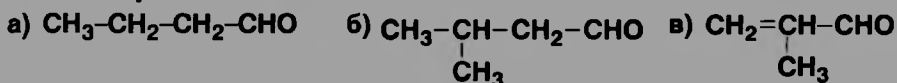
Алдехидите и кетоните присъединяват вода, алкохоли, амоняк, амини. Алдехидите са по-реакционноспособни от кетоните спрямо нуклеофилни реагенти. Алдехидите за разлика от кетоните се окисляват и от слаби окислители, докато кетоните се окисляват само от силни окислители. При окислението на алдехиди и кетони се получават киселини, като при кетоните се разкъсва въглеродната верига при $C=O$ -групата. При редукция с водород се получават съответно първични и вторични алкохоли. Под действие на $C=O$ -групата α - H -атоми са силно протонизирани. При тях съществува кето-енолна тавтомерия. Заместителни реакции са: халоформена проба и алдолна кондензация. Алдехидите полимеризират. Алдехидите и кетоните се получават най-често чрез окисление на алкохоли, чрез хидрация на алкини. *Качествени реакции* за откриване на алдехиди са реакцията на Толенс – сребърно огледало, и реакцията с прясно утаен меден дихидроксид. Метилова група в метилкетони се открива с йодоформна проба.

КЛЮЧОВИ ДУМИ

карбонилна група, алдехид, кетон, sp^2 -хибридизация, електрофилен център, нуклеофилно присъединяване, хидрати, полуацетали, ацетали, окисление, тавтомери, кето-енолна тавтомерия, сребърно огледало, йодоформна реакция, алдолна кондензация, карбанион, енолатен йон, енол

ДОПЪЛНИТЕЛНИ ЗАДАЧИ

1. Наименувайте по IUPAC следните съединения:



2. Напишете структурните формули и наименувайте по IUPAC следните вещества: формадехид, ацеталдехид, ацетон, етилпропилкетон.

3. Напишете структурните формули на следните алдехиди и кетони:

а) 2-метилпропанал; б) 3-метил-2-бутанон; в) 3,3-диметил-2-пентанон.

4. Седем съединения имат обща формула C_5H_8O .

а) напишете структурни формули на алдехидите и кетоните с тази формула и ги наименувайте;

б) определете изомерите и техния вид.

5. Кое съединение във всяка от дадените двойки вещества има по-висока температура на кипене и защо?

- а) пентанал или пентанол;
- б) 2-пентанон или 2-пентанол;
- в) пентан или пентанон;
- г) бензалдехид или бензилов алкохол;
- д) бензен или бензалдехид.

6. Изразете с химични уравнения означените преходи:

- а) 1,1-дибромобутан $\rightarrow$ 1-бутин $\rightarrow$ 1-бутанал $\rightarrow$ бутанова киселина;
- б) етен $\rightarrow$ етанол $\rightarrow$ етанал $\rightarrow$ йодоформ;
- в) пропанон $\rightarrow$ 1,1,1-трихлоропропанон $\rightarrow$ хлороформ
- г) етин $\rightarrow$ етанал $\rightarrow$ етанова киселина.

7. Изразете с химични уравнения взаимодействията на бензалдехида, при които крайните продукти да са: бензилов алкохол, бензоена киселина, ацетофенон, полуацетал с етанол.

8. Изразете в схема или таблица свойствата на алдехидите и кетоните. Сравнете ги и обяснете в три израза разликата между тях.

9. Приведете самостоятелно три примера, с които да обясните влиянието на въглеродородните групи върху активността на кетоните и алдехидите спрямо нуклеофилни реагенти.

10. Кога реакциите на нуклеофилно присъединяване протичат в присъствие на киселина и защо? Представете в схема отделни етапи с подбран от вас пример.

11. Хлоралхидратът се използва в медицината. Изразете получаването му от ацеталдехид.

12. Определете строежа на вещество със състав $C_5H_{10}O$. То е течност, взаимодейства с RON , HCN , H_2 , но не реагира с реактива на Толенс. При действие на силни окислителни от него се получават оцетна и пропанова киселина. Изразете с химични уравнения съответните процеси.

ПОГЛЕД НАПРЕД

Активна съставка на козметичните средства „загар без слънце“ е 1,3-дихидроксипропанон (дихидроксиацетон).

Напишете химичната формула на съединението. Прогнозирайте свойствата въз основа на функционалните му групи и тяхното взаимно влияние. Изразете със схема получаването му от достъпни изходни нефтопродукти.

Глюкозата е 2,3,4,5,6-пентахидрохексоза. Между $ОН$ -група при петия C -атом и алдехидната група се извършва взаимодействие. Получава се вътрешномолекулен полуацетал, като веригата от ациклична става 6-членна. Изразете я.

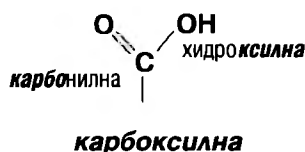
17

Карбоксилни киселини и техните производни

Карбоксилните киселини и техните производни са широко разпространени в природата органични вещества. Зеленчуците и неузрелите ябълки и круши, сливите, цитрусовите плодове, киселото мляко, киселото зеле – всички те дължат киселия си привкус именно на карбоксилните киселини.

Карбоксилните киселини, често наричани само органични киселини, са съединения, в чиито молекули се съдържат една или повече карбоксилни групи **–COOH**.

Карбоксилната група формално може да се разглежда като съчетание от две функционални групи: карбонилна **C=O** и хидроксилна **–OH**. Оттук идва и наименованието ѝ:



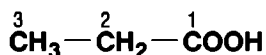
В новата функционална група – **карбоксилната –COOH**, тези две групи, макар да си влияят взаимно, запазват сходството си с кетоните и алкохолите.

Видове и наименования

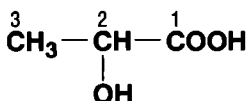
В зависимост от вида на въглеродородната група, с която е свързана карбоксилната група, киселините биват: **ациклени** – **наситени** и **ненаситени**, **алициклени** и **ароманти**. Според броя на карбоксилните групи те биват **монокарбоксилни**, **дикарбоксилни** и т. н. Има киселини, много от тях широко застъпени в природата, които наред с карбоксилната група съдържат и други функционални групи (**–OH**, **–NH₂**, **X** и др.). Те са **заместени карбоксилни киселини** – хидрокси-, amino-, халогенокарбоксилни и т.н. (табл. 1).

Наименованията на киселините по IUPAC се образуват по общите правила, прилагани за въглеродородите. Към наименованието на въглеродорода със същия брой **C**-атоми (включително и този на **–COOH**-група) се прибавя окончанието **-ова+киселина**. Номерирането на въглеродородните атоми във веригата започва винаги от **C**-атом на **COOH**-група – тя получава локант **1**.

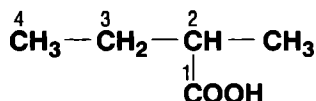
Например:



пропанова киселина

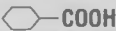


2-хидроксипропанова киселина

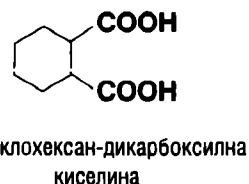
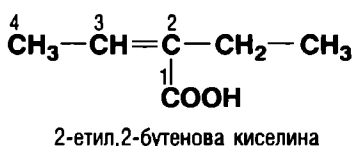
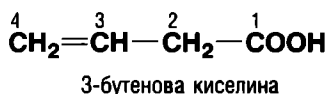


2-метилбутанова киселина

Табл. 1. ВИДОВЕ КАРБОКСИЛНИ КИСЕЛИНИ

Видове киселини	Химични формули	Наименования
Ациклени, едноосновни		
наситени	НСООН CH_3COOH $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	метанова (мравчена) киселина етанова (оцетна) киселина пропанова (пропионова) киселина бутанова (маслена) киселина пентанова (валерианова) киселина
ненаситени	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$	пропенова (акрилова) киселина
Алициклени		циклохексанкарбоксилна киселина
Ароматни	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	бензоена (бензенкарбоксилна) киселина
Дикарбоксилни	$\text{HOOC}-\text{COOH}$ $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$ $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ $\text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$	етандиова (оксалова) киселина пропандиова (малонова) киселина бутандиова (янтарна) киселина пентандиова (глутарова) киселина хександиова (адипинова) киселина 1,4-бензендикарбоксилна (терефталова)
Хидроксикарбоксилни	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$ $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})-\text{COOH}$	2-хидроксипропанова (млечна) киселина 2-хидроксibenзоена (салицилова) киселина
Халогенокарбоксилни	ClCH_2COOH	хлороцетна киселина
Аминокарбоксилни	$\text{CH}_3-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	2-аминопропанова киселина (аланин).

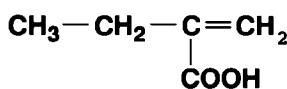
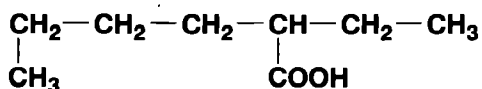
Наименованията на ненаситените киселини се образуват по подобен начин. Избира се най-дългата верига, носеща и **двойната връзка, и карбоксилната група**, като карбоксилната група получава локант 1. С цифра отпред се означава мястото на сложната връзка в главната верига.



Когато карбоксилната група е свързана с пръстен, наименованието се образува от наименованието на **цикличния въглеродород (цикъл) + карбоксилна киселина**. При киселините с повече от една карбоксилна група се добавят представките **ди-, три-** и т. н. карбоксилна киселина, като с цифра (локант) се означава местоположението им в пръстена.

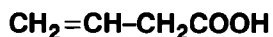
Карбоксилните киселини са съединения с най-често срещани тривиални названия, показани в скоби (табл. 1). Те по-често са свързани с името на природния източник, в който за първи път е открита и изолирана съответната киселина. Така например, оцетната киселина се съдържа във винения оцет, маслената – във вкиснатото масло (с неприятна миризма), валериановата – в растението *valeriana* и т. н.

Задача: Наименувайте по IUPAC следните киселини:



Изомерия

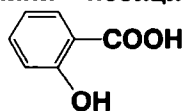
От четвъртия член (C_4) нагоре е възможна конституционна (верижна, а при алкените, алициклените и ароматните киселини – позиционна) изомерия:



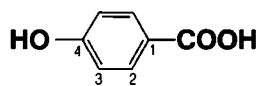
3-бутенова киселина



2-бутенова киселина



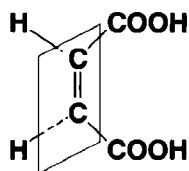
2-хидроксибензоена киселина



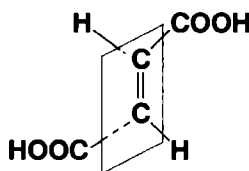
4-хидроксибензоена киселина

Задача: Съставете формулите на изомерите на ациклически киселини с обща формула $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ и на циклически киселини с 6-атомен пръстен и формула $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$.

При алкените киселини с вътрешна двойна връзка съществува пространствена **цис-транс**-изомерия. Широкоизвестни са цис-транс-изомерните дикарбоксилни киселини – *малеинова* и *фумарова*. Те са първите случаи, при които е установена тази изомерия.

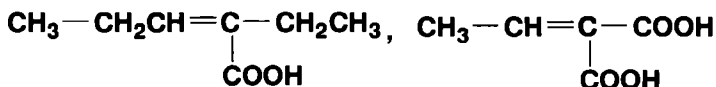


цис 2-бутендиова (малеинова) киселина



транс-2-бутендиова (фумарова) киселина

Задача: Кои от следните киселини са цис-транс-изомери? При кои от тях се налага използването на **E, Z**-системата?



При някои заместени киселини е възможна и друг вид пространствена изомерия – **енантиомерия**. Тя се обуславя от наличието на **стереогенен C**-атом. Добре изучена в това отношение е млечната киселина (2-хидроксипропанова киселина) с един стереогенен **C**-атом.

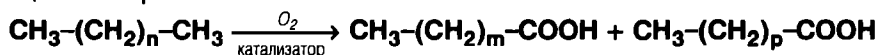


Задача: а) Напишете Фишеровите проекционни формули D-(+) и L-(+) млечна киселина; б) Напишете формулите на функционалните изомери на $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$.

Източници

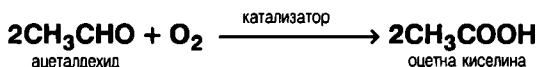
Голям брой карбоксилни киселини, както и техни производни, се съдържат в растителните и животинските организми. Висши мастни киселини се добиват чрез хидролиза на мазнини.

Природни източници за получаване на карбоксилни киселини са още висши въглеродороди, които се подлагат на каталитично окисление. Получават се смеси от киселини – предимно висши, които се използват по-нататък за получаване на техни соли – сапуни (калиеви и натриеви) и други синтетични миешки средства, както и за други цели на органичния синтез.

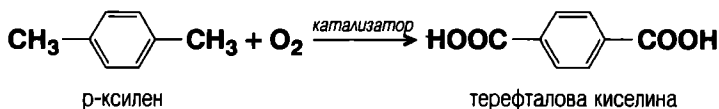


Стойностите на m и p са по-малки от n ($m + p = n - 2$).

Оцетна киселина се произвежда милиони тонове годишно. Един от методите е каталитично окисление на ацеталдехид:



Методът не може да се използва в лабораторията. Терефталовата киселина се произвежда промишлено чрез окисление на p -ксилен (1,4-диметилбензен) с O_2 от въздуха в присъствие на катализатор Co -соли.



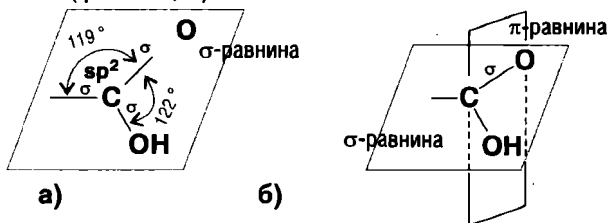
Терефталовата киселина е изходна суровина за производство на синтетични влакна.

Строеж

Карбоксилният C -атом е sp^2 -хибридизиран. Осите на трите хибридни орбитали лежат в една равнина. С тях C -атомът образува 3 σ -връзки с трите съседни атома с валентен ъгъл около 120° . Нехибридизираната $2p$ -АО на C -атома е разположена перпендикулярно на равнината на σ -връзките и като се припокрива с $2p$ -АО на карбонилния O -атом образува π -връзка (фиг. 1 а, б).

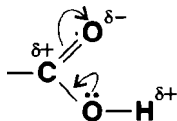
Фиг. 1. Строеж на карбоксилната група:

а) геометрия на σ -скелета; б) равнина на π -връзката в $\text{C}=\text{O}$ -групата



Двойната връзка в карбонилната група при киселините е поляризирана. По-електроотрицателният O -атом изтегля частично подвижните π -електрони към себе си.

При него възниква частичен отрицателен заряд (δ^-), а при C-атом – положителен заряд (δ^+). От своя страна C-атом притегля една от свободните електронни двойки на O-атом от OH-групата.



Налице е p, π -спрежение между π -електроните на C=O-групата и свободната електронна двойка на хидроксилния O-атом, което води до усилване поляризацията на връзката O-H и повишение на δ^+ при водородния атом.

Физични свойства

Низшите алканови и алкенови монокарбоксилни киселини са подвижни течности с остра миризма, разтворими във вода. Следващите ($C_5 - C_{10}$) са маслообразни течности със силно неприятна миризма, малко разтворими или неразтворими във вода, а висшите мастни киселини (с над C_{10}) са твърди нелетливи вещества без миризма, неразтворими във вода, разтворими в бензен, етер. Ароматните киселини са безцветни кристални вещества.

Температурите на кипене на киселините са значително по-високи в сравнение с алкохолите със същата молекулна маса:

HCOOH (мравчена киселина)

мол. маса 46

т. к. 100.7 °C

CH₃CH₂OH (етилов алкохол)

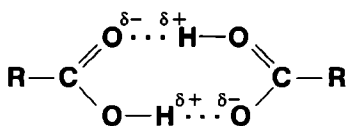
мол. маса 46

т. к. 78 °C

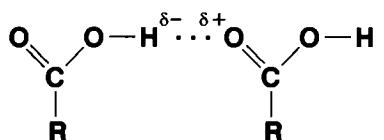
Подобно на алкохолите, и карбоксилните киселини също образуват водородни връзки, но тук те са много по-здрави.

Възможни са два вида механизми на образуване на водородни връзки (фиг. 2).

За киселините е характерно образуването на димери по цикличен механизъм. Димери на оцетната киселина се срещат и в газова фаза над 250 °C:



цикличен механизъм на образуване на водородна връзка



линеен механизъм на образуване на водородна връзка

Фиг. 2. Механизъм на образуване на водородна връзка при карбоксилни киселини

Киселините с малък брой C-атоми образуват водородни връзки и с молекулите на водата, с което се обяснява и тяхната разтворимост в нея.

Задача: Изразете образуването на H-връзки на метановата киселина с водата.

Киселините с по-голям брой C-атоми (Над C_6) не се разтварят във вода, а се разтворими в неполярни разтворители. Причината за това е нарастване на хидрофобната част на молекулите им (въглеродородните групи).

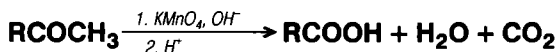
Получаване

Окисление на първични алкохоли



Хромните съединения обаче са канцерогенни. Като окислител се използва също KMnO_4 . По този начин от диоли се получават дикарбоксилни киселини.

Окисление на алдехиди и метилкетони

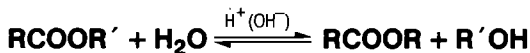


Алдехидите се окисляват лесно в алдехидната група със запазване дължината на веригата. Кетоните се окисляват със силни окислители – по-трудно и в по-трудни условия, при което се къса въглеродната верига (вж. „Алдехиди и кетони“).

Окислението се провежда в алкална среда и след подкисление на реакционната смес се получава свободната киселина.

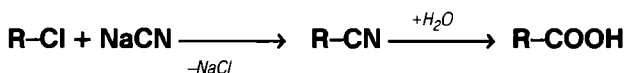
Задача. Изразете каталитичното окисление на 3-хептанон $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$. Смес от колко киселини се получават. Наименувайте ги.

Киселинна и алкална хидролиза на естери, нитрили, ацилхлориди и др.



Хидролизата на глицеридите на висшите мастни киселини в мазнините има промишлено значение за получаване на тези киселини, а при алкална хидролиза – за получаване на сапуни.

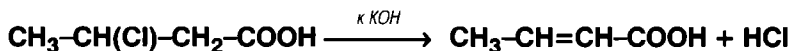
Хидролизата на нитрили, съчетана с тяхното получаване от алкилхалогениди, води до удължаване на въглеродната верига с един C-атом.



По този метод от дихалогеналкани (през динитрили) се получават дикарбоксилни киселини.

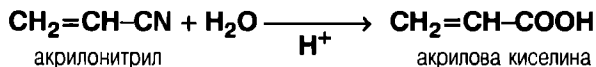
Ако се излезе от цианхидрини (хидроксинитрили) при хидролиза на CN-група се получават хидроксикиселини.

Алкенови киселини се получават най-често чрез реакции на елиминиране на HX от β -халогенирани киселини при нагряване със силни бази.

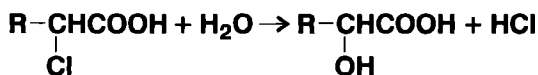


На студено е разреден разтвор на NaOH , става заместване на Cl с OH и се получават хидроксикиселини.

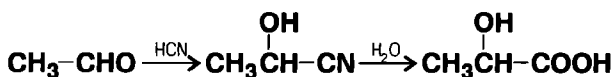
Алкенови киселини се получават и при хидролиза на ненаситени нитрили:



Хидроксикарбоксилни киселини се получават по общите методи за получаване на хидрокси- и карбоксилни производни – *хидролиза на халогенозаместени киселини, хидролиза на цианхидрини и т. н.*



Задача: Изразете получаването на хидроксикарбоксилна киселина по означената схема:



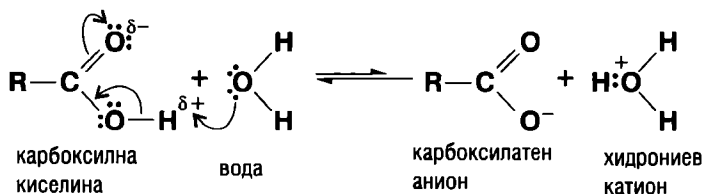
Реакции

Карбоксилните киселини участват в следните видове реакции:

- а) с разкъсване на $\text{O}-\text{H}$ -връзката – *киселинни свойства*;
- б) присъединяване на H_2 към $\text{C}=\text{O}$ -групата с разкъсване на π -връзката (*редукция*);
- в) с разкъсване на връзката $\text{C}-\text{OH}$ -група (*ацилно нуклеофилно заместване*);
- г) с разкъсване на $\text{C}-\text{COOH}$ (*декарбоксилиране*)
- д) реакции във въглеродородната група, свързана с $-\text{COOH}$.

Реакции с разкъсване на $\text{O}-\text{H}$ -връзката (киселинни свойства)

Карбоксилните киселини, макар и слабо, се дисоциират във воден разтвор по схемата:

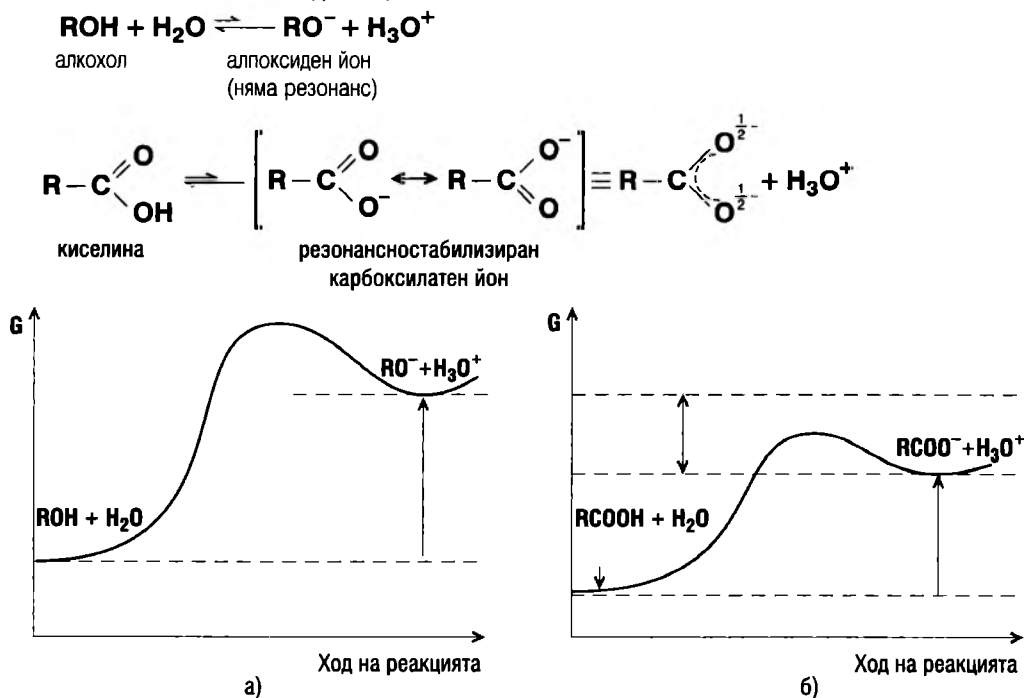


Положението на равновесието се определя от равновесната константа $K_{\text{равн}}$:

$$K_{\text{равн}} = \frac{[\text{RCOO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{RCOOH}][\text{H}_2\text{O}]}; \quad [\text{H}_2\text{O}] = 55,6 \text{ mol/l} = \text{const} \quad K_{\text{равн}} \cdot \text{const} = K_a, \text{ откъдето}$$

$$K_a = \frac{[\text{RCOO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{RCOOH}]}$$

Константата на киселинност (дисоциационна константа) за по-голяма част от алкановите киселини K_a е от 10^{-4} до 10^{-5} . Например: K_a на CH_3COOH е $1.73 \cdot 10^{-5}$, докато за алкохолите K_a е приблизително 10^{16} – 10^{18} . Очевидно е, че макар и слаби, органичните киселини са около **10^{11} пъти по-силни** киселини от алкохолите. Причина за това е значителната резонансна стабилизация на карбоксилатния йон в сравнение с алкоксидния йон (фиг. 3):



Фиг. 3. Енергетична диаграма на дисоциация на: а) алкохоли; б) карбоксилни киселини

Нека припомним: по-често като мярка за киселинност се използва $\text{p}K_a$ (отрицателният десетичен логаритъм за дисоциационната константа K_a). Колкото стойностите на $\text{p}K_a$ са по-малки, толкова по-силни са киселинните свойства – подобно на pH (табл. 3).

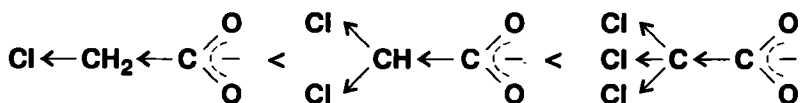
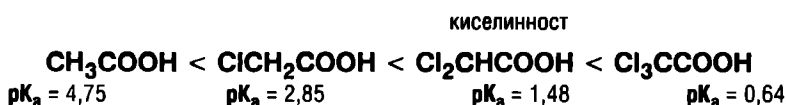
Табл. 2. СТОЙНОСТИ НА $\text{p}K_a$ НА НЯКОИ КИСЕЛИНИ ПРИ СТАНДАРТНИ УСЛОВИЯ

Химична формула	Наименование	$\text{p}K_a$	Химична формула	Наименование	$\text{p}K_a$
HCOOH	метанова	3,77	ROH	алканол	17
CH_3COOH	етанова	4,76	H_2O	вода	15,74
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	пропанова	4,88	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	фенол	10
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$	пропенова	4,26	ClCH_2COOH	хлороцетна	2,81
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{COOH}$	пропинова	1,84	Cl_2CHCOOH	дихлороцетна	1,30
H_2CO_3	въглеродна	6,35	Cl_3CCOOH	трихлороцетна	0,89
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	бензоена к-на	4,22			

От данните в таблицата се вижда, че силата на киселините зависи от вида на въглеводородните групи, с които е свързана $-\text{COOH}$ -група. Ако те са електронодони (+I, +R), киселинността намалява (pK_a расте) и обратно, ако те са електроноакцептори (-I, -R), киселинността расте, респективно pK_a намалява.

Задача. Сравнете киселинността на метанова, етанова и пропенова киселини и обяснете причините за разликата.

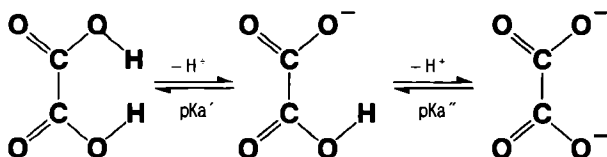
Рязко нараства киселинността при халогенозаместените киселини. Това се обяснява със значителния -I-ефект на хлорния атом, с което допълнително се стабилизира карбоксилатния йон.



нарастване на индуктивната стабилизация на хлоро-, дихлоро- и трихлороацетатния йон

С отдалечаване на заместителя във веригата от $-\text{COOH}$ -група, влиянието на електронните ефекти отслабва. Напр. 2-хлорбутановата киселина има $\text{pK}_a = 2,86$, а 4-хлорбутановата – 4,52, почти колкото незаместената бутанова киселина – 4,82.

Дисоциацията на дикарбоксилните киселини протича в две степени (I и II степен)

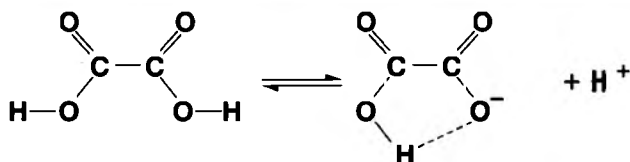


В табл. 3 са дадени стойностите на pK_a^{I} и pK_a^{II} на някои дикарбоксилни киселини.

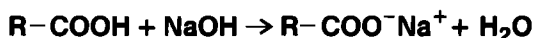
От данните в таблицата се вижда, че най-силна от дикарбоксилните киселини е оксаловата. Най-голяма разлика между двете степени на дисоциация се наблюдава при първите представители (C_2 и C_3). Отрицателният заряд на получения в първата степен карбоксилатен йон затруднява отделянето на втори протон от другата COOH -група и този ефект е толкова по-силен, колкото по-близо са двете $-\text{COOH}$ -групи. Вътрешно-молекулните водородни връзки също стабилизират йона и затрудняват втората степен на дисоциация.

Табл. 3. pK_a НА НЯКОИ ДИКАРБОКСИЛНИ КИСЕЛИНИ

Наименование	Формула	pK_a^I	pK_a^{II}
Оксалова киселина	$HOOC.COON$	1,23	4,19
Малонова киселина	$HOOC.CH_2.COON$	2,86	5,70
Янтарна киселина	$HOOC.(CH_2)_2.COON$	4,21	5,64
Глутарова киселина	$HOOC.(CH_2)_3.COON$	4,34	5,22
Адипинова киселина	$HOOC.(CH_2)_4.COON$	4,41	5,28
Фталова киселина	$HOOC.C_6H_4.COON$	2,58	5,62



Макар и слаби в сравнение с неорганичните киселини, карбоксилните киселини проявяват всички характерни свойства за този клас съединения: взаимодействат с *активни метали, с основни оксиди, основи и соли на по-слабата от тях въглеродна киселина*. При тези взаимодействия се получават соли на съответните киселини:



Задача. Изразете получаването на натриев бензоат, използван широко в практиката като консервант.

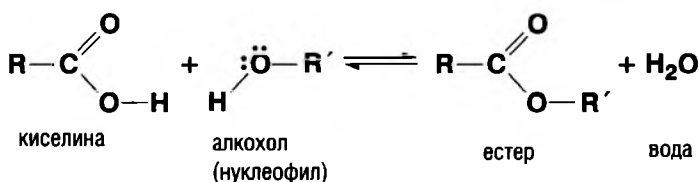
Алкалните соли на киселините са добре разтворими във вода. Този факт се използва за извличането на киселините под формата на соли от органични смеси.

От особено значение за бита са солите на висшите мастни киселини – стеарати, палмитати, олеати – известни в практиката (в смес) като *сапуни*.

Реакции на ацилно-нуклеофилно заместване

Връзката $\text{C}-\text{OH}$ е по-здрава от връзката $\text{O}-\text{H}$. За разкъсването ѝ е необходим активен реагент – *нуклеофил*, който да атакува положителния заряд при карбонилния C -атом. Такива нуклеофили са ROH , NH_3 и др.

Механизмът на *ацил-нуклеофилното заместване* е изучен най-добре при взаимодействието на киселини с алкохоли – *естерификация*.



Процесът на естерификация е бавен и обратим. Ускорява се в присъствие на киселини. Реакцията протича по сложен механизъм на няколко етапа, описан подробно при „Алкохоли“.

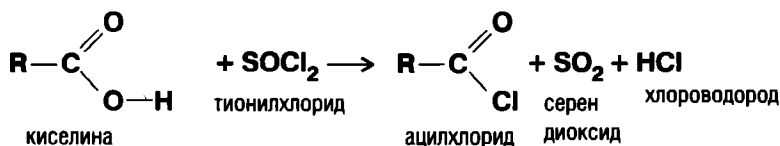
Задача. Изразете отделните етапи на естерификация на етанова киселина с метанол.

Всички етапи в процеса на естерификация са обратими. Количеството на естера може да се увеличи, като се приложат закономерностите за положението на химичното равновесие. Използването на излишък на някой от реактантите зависи от неговата достъпност и стойност.

Естерификацията на дикарбоксилните киселини протича последователно до моно- и диестери.

Задача. Изразете естерификацията на маленова киселина с етанол.

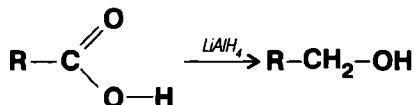
Като нуклеофилно заместване протичат още и взаимодействията с NH_3 , RNH_2 (R_2NH), SOCl_2 , PCl_3 и други. Получават се съответните *производни* – *естери*, *амиди*, *анхидриди*, *киселинни хлориди* или още *ацилхлориди* и *др.*



Задача. Изразете взаимодействието на бензоена киселина със SOCl_2 и CH_3NH_2 .

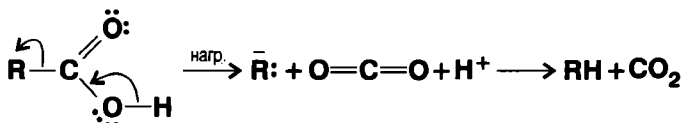
Редукция

Редукцията с водород в присъствието на катализатори се извършва трудно. По-лесно се извършват процесите на редукция с хидрогениращи реагенти. Под действие на LiAlH_4 киселините се редуцират през алдехиди до първични алкохоли:



Декарбоксилиране

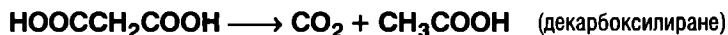
За карбоксилните киселини са характерни реакции на разграждане на карбоксилната група чрез отделяне на CO_2 , т. е. *декарбоксилиране*. Реакцията се извършва при висока температура.



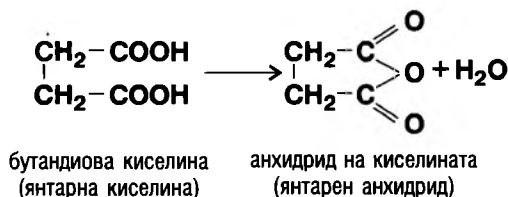
Декарбоксилиране може да се извърши и със соли при *алкално стапяне* с NaOH .

Задача. Изразете декарбоксилирането чрез алкално стапяне на натриев бензоат.

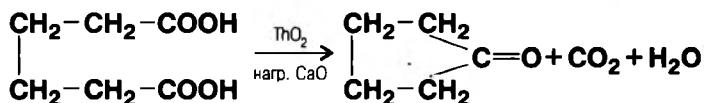
При декарбоксилиране на дикарбоксилни киселини в зависимост от разположението на двете COOH -групи се получават различни продукти.



При нагряване над 200°C на дикарбоксилни киселини с карбоксилни групи, раздалечени с 2–3 CH_2 -групи, се извършва вътрешномолекулно обезводняване. Получават се **циклични анхидриди**.

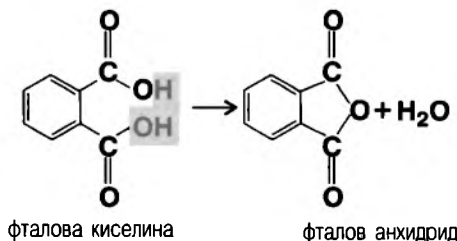


При по-голяма дължина на веригата се образуват **циклични кетони**:



Задача: Като имате предвид стабилността на пръстените в циклоалканите, изразете образуването на други циклични кетони от дикарбоксилна киселина.

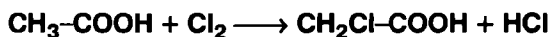
Ароматните киселини със съседно разположени COOH -групи също се обезводняват при нагряване, като образуват циклични анхидриди. Например:



Задача: При коя от бензендикарбоксилните киселини не се образува цикличен анхидрид и защо?

Реакции във въглеродородната група

Въглеродородните остатъци носят свойствата на съответните въглеродороди частично изменени под влияние на **COOH**-група. Халогенирането на алкановите киселини протича на α -място спрямо **COOH**-група.



оцетна киселина

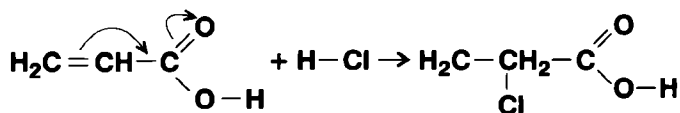
хлороцетна киселина

Получените хлороцетни киселини са ценни за практиката вещества, а също и са изходни реагенти за органичния синтез. Чрез хидролиза от тях могат да се получат редица други производни (хидроксикиселини, аминокиселини и др.).

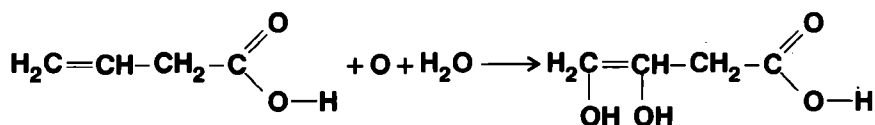
Ненаситените киселини присъединяват *водород*, *вода*, *халогени* и други. Хидрирането на ненаситените висши мастни киселини и техните производни има промишлено значение и е свързано с превръщането им от течни в твърди, а присъединяването на халогени (I_2 или Br_2) се използва в химичния анализ.

Задача. Изразете хидрирането на олеиновата киселина $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$, което е свързано с промяна в агрегатното ѝ състояние.

Присъединяването на полярни реагенти към α - и β -ненаситени киселини се извършва против правилото на Марковников.

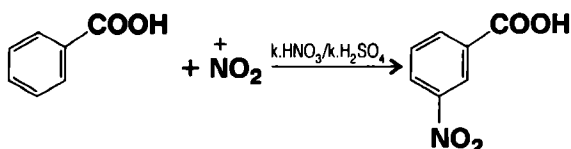


При умерено окисление на ненаситените киселини се получават дихидроксикиселини, а при по-енергично окисление веригата се разкъсва, като се получават смеси от киселини:



Задача. Изразете окислението на 2-пентенова киселина и наменувайте получените киселини.

Ароматните киселини участват в реакции на електрофилно заместване в бензеновото ядро – *халогениране*, *нитриране*, *сулфониране*. Те протичат по-трудно отколкото при ароматните въглеродороди. Причина за това е $-I$ -ефект на **COOH**-група. Вследствие на него ароматното ядро се дезактивира (главно на o - и p -място) и заместването става на m -място.



В биологични условия, под действието на редица ензими, също се извършват процеси, засягащи въглеродородните остатъци на карбоксилните киселини. Окислението е свързано с разграждане на висшите мастни киселини – продукти от хидролиза на мазнините, дехидриране на наситени киселини и превръщането им в ненаситени и др.

По-важни представители

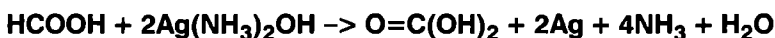
Монокарбоксилни киселини

Метанова (мравчена) киселина в естествено състояние се намира в мравките, в копривата, отделя се при някои други жилещи насекоми и др. На нея се дължи паренето при докосване на коприва или мравки.

Тя и нейните соли имат бактерицидно действие и се използват като консерванти. Солиите ѝ се наричат форми (от *formica* = мравка). Мравчената киселина е безцветна течност. Наред с общите за карбоксилните киселини свойства, мравчената киселина проявява и редуционни свойства, подобно на алдехидите.

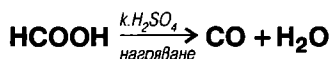


Обяснете защо мравчената киселина редуцира амонячен разтвор на Ag_2O и прясно утаен $\text{Cu}(\text{OH})_2$ при загряване:

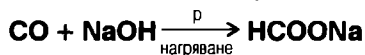


Задача. Изразете взаимодействието с прясно утаен $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Определете изменението в степените на окисление на окислителя и на редуктора.

При нагряване на смес от K_2SO_4 и HCOOH се получава CO :



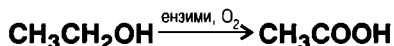
Промислен метод за получаване на HCOOH е:



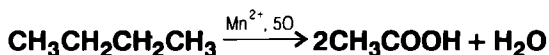
Мравчената киселина намира приложение в текстилната промишленост за багрене, в кожарската – за дъбене на кожи, в медицината, при производството на някои полимери, в органичния синтез за получаване на други ценни за практиката вещества.

Етанова (оцетна) киселина е широко застъпена в природата. Съдържа се в урината, в потта, в жлъчката. Позната ни е от трапезния оцет, който съдържа от 3–8% оцетна киселина.

Оцетната киселина е безцветна течност с остра миризма. Безводната киселина образува кристали, подобни на лед, които се топят при $16,1^\circ\text{C}$, затова и се нарича *ледена оцетна киселина*. Получава се чрез оцетно-кисела ферментация на продукти, съдържащи алкохол.



Промислено оцетна киселина се получава чрез каталитично окисление на бутан. Може да се получи също и от етин по реакцията на Кучеров, както и при окисление на етанол.



Задача. Изразете получаването на оцетна киселина по останалите начини и изберете най-подходящия за получаване в по-големи количества. Обсъдете в група съображенията си.

Големи количества оцетна киселина се използват за получаване на различни производни – анхидрид, хлороцетна киселина, ценни естери – етилацетат, пропилацетат, целулозни ацетати.

Солите на оцетната киселина с алуминия, хрома и желязото намират приложение при багрене на тъкани, солите с медта – за борба с вредители по селскостопанските култури, а с оловото – в медицината. В бита оцетът се използва и като консервант.

Бутановата (маслена) киселина се съдържа в кравето масло под формата на естер с глицерина. При престояване на влага и на открито или при прегриване, наред с другите продукти, се образува и маслена киселина, която придава неприятен вкус и миризма на маслото. Съдържа се в потта и придава неприятния ѝ мирис. Нейни естери се съдържат в редица растения – лайка, слънчоглед и др.

Висши мастни киселини са тези, които съдържат над 10 С-атома във веригата. В природата са разпространени естери главно на киселини с права въглеродна верига с четен брой въглеродни атоми. *По-важни от тях са:* $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$ – палмитинова, $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ – стеаринова, $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$ – линолова, $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$ – олеинова, $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{COOH}$ – линоленова.

Естерите на висшите мастни киселини с низши алкохоли се съдържат в етеричните масла. Естерите с глицерола са природните мазнини и масла, а естерите с висшите алкохоли се съдържат във восъците.

Бензоена киселина – бяло кристално вещество, което при нагриване сублимира. В природата киселината, нейни соли и естери се съдържат в смолите. Тя и солите ѝ имат консервиращо действие. Особено широко се използва натриевият бензоат.

Електрофилното заместване в бензеновото ядро се извършва по-трудно.

Акриловата киселина, метакрилова киселина са течности с остра миризма. Естерите им служат за получаването на ценни за практиката влакна (полиакрил, полиакрилонитрил) и полимери (полиметилметакрилат). Акриловата киселина се получава промислено от етин.

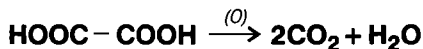
Дикарбоксилни киселини

Оксаловата киселина е широко разпространена в растителния свят. Под формата на разтворимата сол кисел калиев оксалат (HOOC-COOK) се намира в киселеца, лишеите, водораслите, доматиите, спанака, гроздето, вишните и други. Носи името си от латинското наименование на киселеца. При някои заболявания се отлага в бъбреците под формата на „оксалатни камъни“ – неразтворимата сол калциев оксалат $(\text{COO})_2\text{Ca}$.

Оксаловата киселина е бяло кристално вещество, добре разтворимо във вода.

Задача: Изразете получаването на моно- и диестер на оксаловата киселина с метанол.

Оксаловата киселина лесно се окислява:

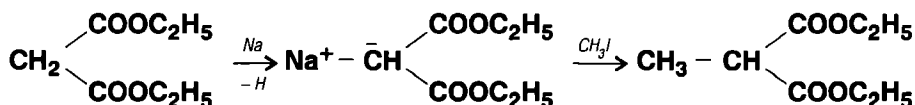


Това свойство се използва широко в аналитичната практика, при количествения анализ, като редуцира MnO_4^{-1} до Mn^{+2} .

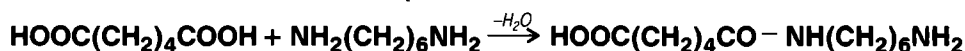
Солите на оксаловата киселина се откриват с Ca^{+2} . Образова се утайка от калциев оксалат $(\text{COO})_2\text{Ca}$, която лесно се разпознава.

Оксаловата киселина и нейните разтворими соли са силно отровни!

Малоновата (пропандиова) киселина е бяло кристално вещество. Етиловият диестер на малоновата киселина има приятна плодова миризма и се отличава с голяма химическа активност. Водородните атоми в CH_2 -групата лесно се заместват с метали. Използват се в органичния синтез за получаване на лекарства и други продукти.



Адипиновата (хаксандиова) киселина $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$ има широко приложение за получаването на полиамидни синтетични влакна.



Адипиновата киселина се получава чрез окисление на циклохексан, достъпен нефтопродукт. Тя се използва в хранително-вкусовата промишленост като заместител на лимонената и винена киселина.

Фталовата и терефталовата киселини имат важно практическо значение.

При взаимодействието на фталов анхидрид с глицерол се получават глифталови смоли, а от тях се приготвят лакове и бои. Естерите на терефталовата киселина с 1,2-етандиола се използват за получаване на полиестерни влакна.

Задача: Изразете естерификацията на терефталова киселина с етандиол.

За промишлени цели бензендикарбоксилни киселини се получават при окисление на съответните **о**- и **р**-кислени, а също и при окисление на нафталин.

Хидроксикарбоксилни киселини

Много от хидроксикарбоксилните киселини се срещат в природата. Те имат и тривиални наименования, които най-често са свързани с местонахождението им.

Гликоловата киселина (хидроксиетанова) е важно междинно съединение при

някои процеси на обмяна на веществата; среща се в неузрялото грозде и в сока на цвеклото.

Млечната киселина (2-хидроксипропановата) е широко разпространена в природата – в цвеклото, в неузрялото грозде, в киселото мляко, в киселото зеле и киселите краставици.

Млечната киселина съдържа един стереогенен С-атом и има два енантиомера. Лявовъртящата млечна киселина се образува при млечнокисела ферментация на въглехидрати, а дясновъртящата се съдържа в малки количества в мускулите.

Количеството ѝ силно нараства при интензивно физическо натоварване и предизвиква болка в мускулите, известна като „мускулна треска“.

Млечната киселина и нейните соли – *лактати* – намират широко приложение.

Алкалните лактати са разтворими във вода и се използват при производството на антифриз, калциевите и алуминиевите се използват в медицината и стоматологията.

Млечната киселина се използва още и при приготвяне на безалкохолни напитки.

Ябълчната киселина – 2-хидроксипропановата киселина – съдържа също стереогенен С-атом. В природата се среща само лявовъртящата – в киселите плодове и най-вече в неузрялите ябълки.

Задача: Изразете проекционните и пространствени формули на двата изомера и ги означете.

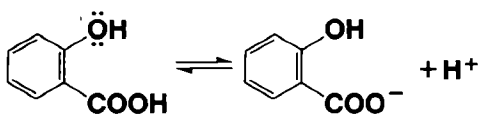
Винената киселина е 2,3-дихидроксипропановата киселина. Тя съдържа два стереогенни С-атома

$$\begin{array}{c} \text{HO}-\text{CHCOOH} \\ | \\ \text{HO}-\text{CHCOOH} \end{array}$$

Задача: Напишете 4-те изомера на винената киселина и определете кои от тях са енантиомери; кои са диастереомери и кои са оптически неактивни.

В природата винената киселина се съдържа в много плодове. В по-големи количества, под формата на соли, наречени *тартарати*, се съдържа в гроздето. Използва се в хранително-вкусовата промишленост като основна съставка на бакпулвера. Калиево-натриевата ѝ сол, наречена *сегнетова сол*, се използва в радиотехниката и в химическия анализ като съставка на *фелингов разтвор*.

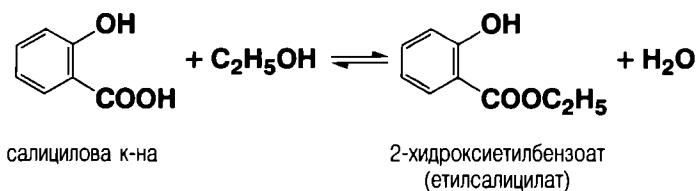
Салициловата киселина (2-хидроксibenзоена) е най-важният представител на ароматните хидроксикарбоксилни киселини. Тя е по-силна киселина от бензоената.



Задача: Запишете и наименувайте киселините – изомери на салициловата киселина.

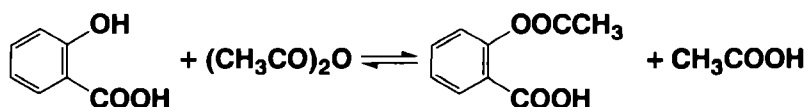
Салициловата киселина е бяло кристално вещество със сладък вкус. Добре се разтваря във вода, при леко нагриване *сублимира*, а при нагриване до по-висока температура *декарбоксилира*, като образува фенол.

Естерификацията с алкохоли протича при **COOH**-група, а с киселини – при **ОН**- група.



Задача: Изразете естерификацията на салициловата киселина с фенол. Получава се *фенилсалицилат*, известен в медицината като *салол* – противоревматично средство.

Фенолната група в салициловата киселина също се естерифицира. Естерификацията се извършва с оцетен анхидрид:



Полученият естер се нарича още *ацетизал (аспирин)* – популярно фармацевтично средство против главоболие, простудни и грипни заболявания, ревматизъм и др.

Пирогроздената киселина (2-оксoproпoнoвa киселинa) е представител на оксокиселините, наречени още *кетокиселини*.

Задача: Напишете формулата на пирогроздената киселина и въз основа на строежа предвидете възможните реакции и ги обосновете.

Пирогроздената киселина е важен междинен продукт в редица процеси на обмяната на веществата. Нейната енолна форма, като естер на фосфорната киселина, е алкилиращ агент в живите организми.

ПРОИЗВОДНИ НА КАРБОКСИЛНИТЕ КИСЕЛИНИ

Функционалните производни на карбоксилните киселини – наречени още киселини производни или *ацилпроизводни*, са съединения, в чиито молекули —OH -група от —COOH е заместена с други атоми или атомни групи —Y . Общата им формула е R—COY . В табл. 5 са дадени наименованията на производните и техните общи формули.

Строеж

Общото за всички киселинни производни е, че всеки атом (атомна група), заместващ **ОН**-група, е непосредствено свързан с въглеродния атом на **C=O**-група. При всеки заместител на **ОН**-групата има свободна двойка **p**-електрони. Това дава възможност за делокализация на **p**-и π -електроните от **C=O**-групата, т.е. **p**- π -спрежение – подобно на делокализацията при киселините.

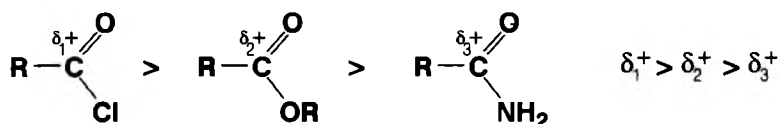
Табл. 5. ВИДОВЕ И НАИМЕНОВАНИЯ НА КИСЕЛИННИТЕ ПРОИЗВОДНИ

Хим. формула	Наименование	Структурна формула
$R-COOH$	Киселини	$\begin{array}{c} O \\ \parallel \\ R-C \\ \\ OH \end{array}$
$R-COOR$	Естери	$\begin{array}{c} O \\ \parallel \\ R-C \\ \\ OR \end{array}$
$R-COCl$	Киселинни хлориди (ацилхлориди)	$\begin{array}{c} O \\ \parallel \\ R-C \\ \\ Cl \end{array}$
$(R-CO)_2O$	Киселинни анхидриди	$\begin{array}{c} O \quad O \\ \parallel \quad \parallel \\ R-C \quad O \quad C-R \end{array}$
$R-CONH_2$	Киселинни амиди	$\begin{array}{c} O \\ \parallel \\ R-C \\ \\ NH_2 \end{array}$
$R-CN$	Нитрили	$R-C \equiv N$

Физични свойства

Всички хидроксикиселини са течности с изключение на гликоловата киселина, която е твърдо кристално вещество. α -изомерите са по-нискокипящи от останалите киселини поради образуването на вътрешномолекулни **H**-връзки.

Например: **Cl**-атом има най-голяма електроотрицателност, следователно киселинните хлориди ще бъдат най-силно активни спрямо нуклеофилни реагенти, а най-слабо активни ще са амидите.



Реакции

Нуклеофилно-ацилно заместване при киселинните производни

И при киселинните производни, както и при киселините, **C**-атом от **C=O**-групата е основен *електрофилен център за нуклеофилните реагенти*. Реакционната способност на производните спрямо нуклеофилни реагенти се определя от големината на заряда на карбонилния **C**-атом (δ^+) и от електроотрицателността на заместителите. Колкото знаменателят е по-електроотрицателен, толкова положителният заряд при **C**-атом ще бъде по-голям, толкова реакционната способност спрямо нуклеофилни реагенти на съответното киселинно производно ще е по-голяма.

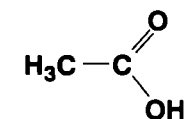
Чрез реакциите на ацилно-нуклеофилно заместване производните се превръщат едни в други в зависимост от активността си. Като ацилно-нуклеофилно заместване протичат реакциите с H_2O , NH_3 , ROH и др.

Всички киселинни производни се хидролизират до съответните киселини.

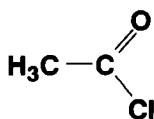
По-важни киселинни производни

Киселинни хлориди

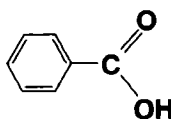
Киселинните хлориди са производни на карбоксилните киселини, в чийто молекули OH в COOH -групата е заместена с Cl -атом – RCOCl . Киселинните хлориди се наричат още *ацилхлориди*. Наименованията им се образуват от наименованието на киселината като окончанието **-ова** се замени с **-ил** или **-оил хлорид**.



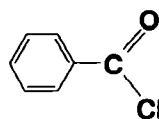
етанова киселина



етаноилхлорид

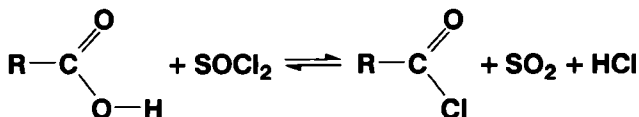


бензоена киселина



бензоилхлорид

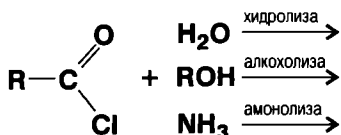
Киселинните хлориди са най-реакционноспособните киселинни производни. За тяхното получаване се използват неорганичните *хлориди* SOCl_2 , PCl_5 , PCl_3 , които реагират с карбоксилните киселини.



Задача: Изразете получаването на *ацетилхлорид* като използвате PCl_3 .

Задача: Планирайте получаването на бензоилхлорид по един от описаните начини и аргументирайте избора си.

Киселинните хлориди са течности с остра дразнеща миризма. Те имат температури на кипене, близки до тези на съответните естери. Във вода не се разтварят, но бурно реагират с нея, като се *хидролизират*. На въздуха димят поради това, че реагират с влагата от въздуха и отделят хлороводород. Те са силно реакционноспособни съединения. Взаимодействат активно с нуклеофили като *вода*, *алкохоли*, *амоняк*, *амини* и др. Киселинните хлориди имат важно значение в органичния синтез. Чрез тях се вкарват ацилни групи при органични синтези с голямо практическо значение.



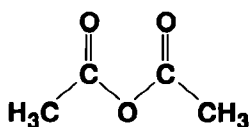
Задача: Довършете означените взаимодействия и предложете варианти за доказване на продуктите от тях.

Реакциите по вид са *ацилно-нуклеофилно заместване*. Те протичат значително по-лесно отколкото при киселините и другите производни. Голямата им реакционност, се определя от свойствата на хлорния атом – голяма електроотрицателност, която допълнително повишава положителния заряд при карбонилния С-атом и е добра напускаща група при заместването.

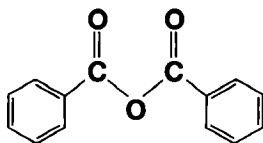
Киселинни анхидриди

Киселинните анхидриди могат да се разглеждат като обезводнени две молекули киселина с отделяне на една молекула вода.

Повечето анхидриди се наименоуват, като се пропуска думата **киселина** от името на карбоксилната киселина и след това се добавя думата **анхидрид**.



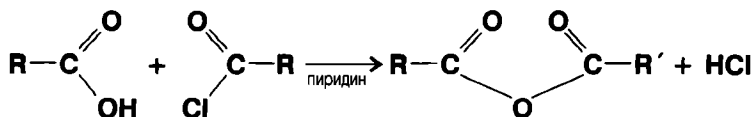
оцетен анхидрид



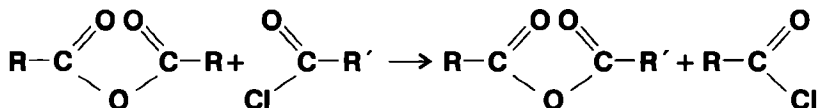
бензоен анхидрид

Те се получават:

– от карбоксилни киселини с киселинни хлориди; реакцията се извършва в присъствие на пиридин, който свързва отделяния се **HCl**.



– от киселинен анхидрид с киселинен хлорид.



Този метод се използва за получаване на смесени анхидриди ($\text{R} \neq \text{R}'$).

Задача: Изразете получаването на смесен анхидрид от бензоилхлорид и оцетна киселина и обратно. Преценете коя от реакциите е по-приемлива и защо.

Цикличните анхидриди могат да се получат понякога чрез нагряване на съответната дикарбоксилна киселина. Този метод е приложим само когато се получава пет- или шестчленен пръстен.

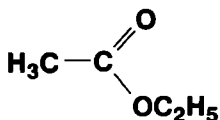
Киселинните анхидриди с по-малка молекулна маса са течности с остра задушлива миризма, добре разтворими във вода. При обикновена температура те взаимодействат с водата, но не така буйно, както ацилхлоридите. Получават се съответните киселини. Голямо практическо значение има оцетният анхидрид, който е течност с остра миризма. Използва се във фармацевтичната промишленост, а по-големи количества – за ацетилиране на целулоза.

Анхидриди се образуват и в живите организми в процеса на разграждане на глюкозата.

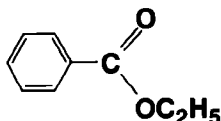
Естери

Естерите са производни на киселините, в чиито молекули **ОН**-групата е заместена с група **RO** или **ArO**. Те са продукт от процеса естерификация и имат обща формула **R-COOR¹** (**R≠R¹**).

Наименованията на естерите се образуват от наименованието на въглеродородната група на алкохола с характерното окончание **-ил** и наименованието на киселината с окончание **-оат**. Частта от името, идваща от алкохола, е винаги първа при формирането на наименованието.



етилетаноат
етилов естер на етановата киселина
етилацетат



етилбензоат
етилов естер на бензоената киселина

Естерите се получават:

– от карбоксилни киселини и алкохоли (естерификация);

Естерификацията е бавен обратим процес. В присъствие на малки количества концентрирана сярна киселина или солна киселина тя се ускорява.

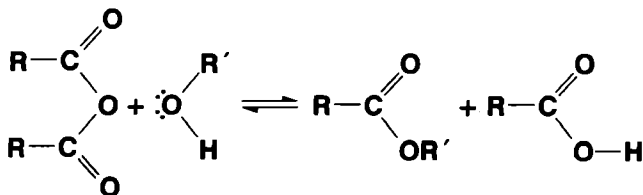
Правата реакция е *киселинно-катализирана естерификация*, а обратната реакция е *киселинно-катализирана хидролиза на естера*. Какъв продукт ще се получи зависи от условията, които се подбират в съответствие със закономерностите за положението на химично равновесие (вж. „Алкохоли“).

Задача: Изразете получаването на естер от бензоена киселина и метанол, в чийто състав има ¹⁸O. В състава на кой от продуктите ще се появи ¹⁸O.

С белязани кислородни атоми ¹⁸O е бил установен механизмът на *естерификацията като ацилно-нуклеофилно заместване*. Методът на белязаните атоми се използва при изучаване на редица жизнени процеси.

– от анхидриди с алкохоли;

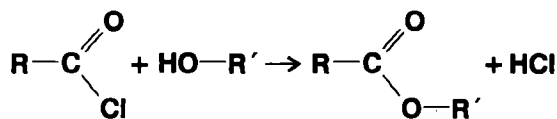
Реакцията се извършва в отсъствие на катализатор киселина.



Задача: Изразете получаването на пентилетаноат, естер с аромат на банан, от анхидрид на етанова киселина.

– от киселинни хлориди и алкохоли.

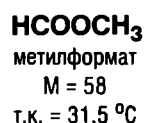
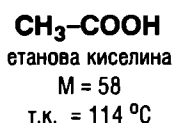
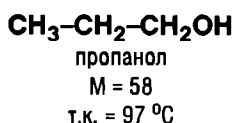
Реакциите между киселинни халогениди и алкохоли протича бързо без катализатор.



Задача: Като използвате общия вид на процеса, изразете получаването на пентилпентаноат – естер с аромат на ябълка.

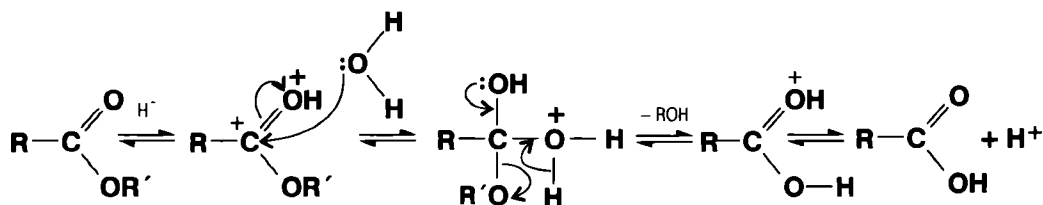
Естерите са **слабо полярни вещества**. Поради липса на водороден атом, свързан с кислороден атом, те не образуват водородни връзки помежду си. Това е причина естерите да имат значително по-ниски температури на кипене от съответните алкохоли и киселини със същата молекулна маса.

Например:

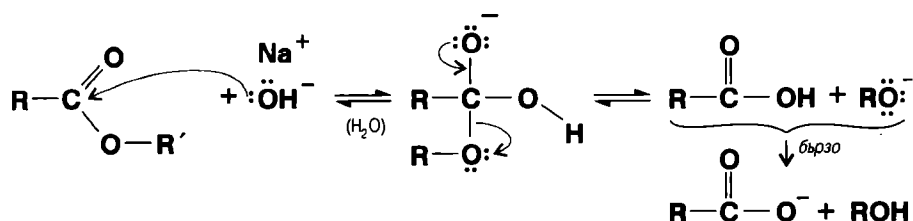


Естерите, за разлика от нискомолекулните киселини, обикновено имат приятен мирис, наподобяващ този на плодове и цветя. Това определя използването им при производството на синтетични аромати. Например бутилпропаноатът мирише на ром, метилбутаноатът – на ананас, пентилетаноатът – на банан, пентилбутаноатът – на круша, пентилпентаноатът – на ябълка и др.

Естерите участват в *киселинна и алкална хидролиза* и в *други реакции на ацилно-нуклеофилно заместване*:



Алкалната хидролиза е известна в практиката като *осапунване*. Получават се соли на киселините – *йонни съединения*, и алкохол.

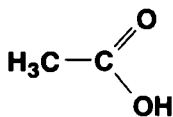


Алкалната хидролиза е практически необратим процес, тъй като карбоксилният йон е стабилен с делокализиран заряд, малко реактивноспособен.

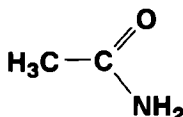
Киселинни амиди

Киселинните амиди са производни на карбоксилните киселини, в чиито молекули **-OH**-група е заместена с **-NH₂**-група. Съществуват и амиди, при които в аминогрупата има заместители от алкилов или арилов вид.

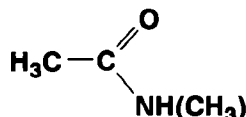
Амидите, които нямат заместител при азотния атом, се **наименуват**, като окончанието **-ова (или -оена)** се замени с думата **амид**, а думата **киселина** отпадне. Алкиловите групи при азотния атом се наименоуват като заместители, предхождани от **N-**.



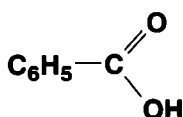
етанова киселина



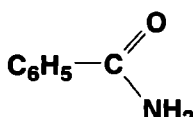
етанамид



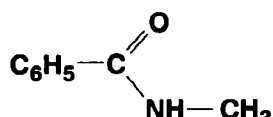
N-метилетанамид



бензоена киселина

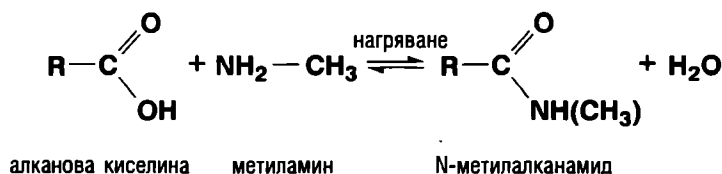


бензамид



N-метилбензамид

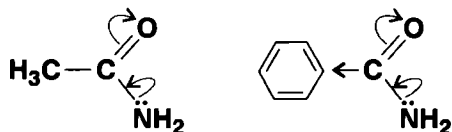
Получаването на амидите се извършва в резултат на ацилно-нуклеофилно заместване на карбоксилни киселини, техни соли и производни с амоняк и амини.



Задача: Изразете получаването на бензамид от бензоена киселина и от бензоилхлорид с амоняк.

По-голяма част от амидите са твърди вещества с висока температура на кипене. Низшите амиди са много разтворими във вода, а средните — само при загряване. Причината за това е способността им да образуват водородни връзки с молекулите на водата.

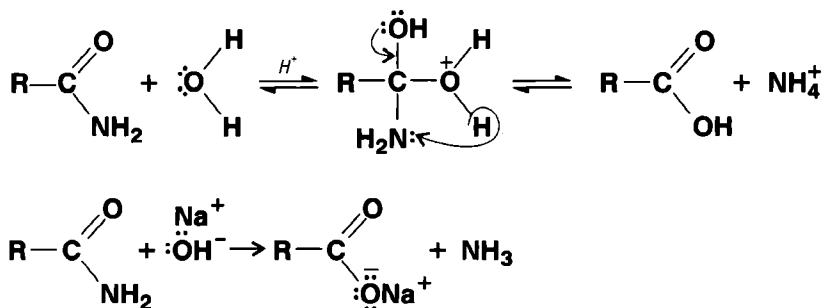
Освен общите реакции за киселинните производни, амидите проявяват и някои *специфични свойства*. Свободната електронна двойка при **N**-атом участва в делокализация (спрежение) с π -връзката от карбонилната група:



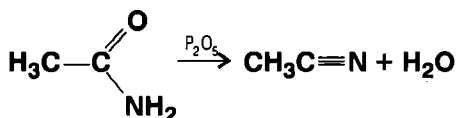
Поради това спрежение вътре в молекулата, аминогрупата не проявява основни свойства, а връзките N–H са значително по-полярни, отколкото при амоняка и амините. Затова те не образуват здрави H-връзки. Противно на очакванията, амидите проявяват не основни, а *слабо киселинни свойства* от N–H тип.

Задача: Изразете образуването на водородни връзки на ацетамид с вода.

В кисела и алкална среда амидите се *хидролизират*:



При нагряване с обезводняващи вещества, напр. P_2O_5 , амидите се превръщат в *нитрили*.

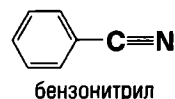
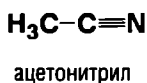
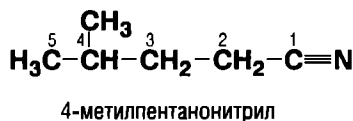


В живите организми амидите се образуват при биосинтез на белтъци от аминс киселини. Сулфонамидите намират приложение във фармацията като бактерицидни средства.

Нитрили

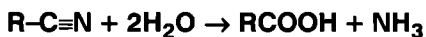
Нитрилите са киселинни производни, в чиито молекули OH-група и O-атом в $\text{C}=\text{O}$, са заместени с N-атом.

Наименованията на нитрилите се образуват от наименованието на съответната киселина и думата *нитрил*.



Нитрилите **се получават** чрез обезводняване на амиди в присъствие на P_2O_5 в кипящ оцетен анхидрид.

Нитрилите са течности с мирис на горчиви бадеми. Хидролизират подобно на другите производни:



Нитрилите имат важно значение за органичния синтез. Чрез тях може лесно да се създаде **COOH**-група за удължаване на веригата с един **C**-атом. От ненаситените нитрили важно значение има *акрилонитрильт*. Той е мономер за получаването на синтетичното влакно *полиакрилонитрил* – **PAN**.

Задача: Изразете с химични уравнения последователната синтеза на получаване на акрилова киселина от етин.

КАРБОКСИЛНИ КИСЕЛИНИ (лабораторно упражнение)

Задача 1. Получаване на киселини чрез окисление на алкохоли

Необходими пособия, химикали и материали: облодънна колба (100 cm³), запушалка с газоотводна тръбичка, епруветки, чаша със студена вода, спиртна лампа, статив, щипки и муфи, метанол, **K₂Cr₂O₇**, конц. и разр. **H₂SO₄**, дестилационен хладник.

Опум 1: В облодънна колба разтворете 3 g **K₂Cr₂O₇** в смес от 15 ml вода и 2 ml конц. **H₂SO₄**. Внимателно прибавете 15 ml метанол (промяна на цвета и леко затопляне). Дестилирайте при умерено нагряване (**HCOOH** има $T_K = 100,6^\circ\text{C}$). Дестилатът съдържа сравнително малко вода. (Защо?) Изпитайте със син лакмус.

Опум 2: В епруветка поставете 2 ml от дестилата и 4 ml конц. **H₂SO₄**, затворете със запушалка, през която преминава газоотводна тръбичка. Отделящият се газ гори неравномерно със син пламък.

Планирайте опити, с които да докажете общите и специфичните свойства на мравчената киселина, както и получаването на етанова киселина от етанол.

Аналогичен опит може да се направи в епруветки с използване на **KMnO₄**.

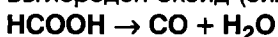
Задача 2. Получаване на метанова киселина от оксалова киселина

Необходими пособия, химикали и материали: епруветка с газоотводна тръбичка, приемник епруветка, спиртна лампа, статив, глицерол, кристална оксалова киселина, воден разтвор на калиев перманганат, син лакмус.

Начин на работа: В епруветка с газоотводна тръбичка поставете 1 ml глицерол и 1 g оксалова киселина. Епруветката затворете със запушалка, монтирайте на статив и нагрявайте внимателно. Първоначално се наблюдава разтваряне на оксаловата киселина, а след това – отделяне на газ. Когато в газоотводната тръбичка се появят първите капки, прекратете нагряването и прибавете още 1 g оксалова киселина. Повторете нагряването, като газоотводната тръбичка потопите в епруветка приемник с 1–2 ml вода в чаша със студена вода или лед. Продължете нагряването докато реакционната смес в епруветката потъмнее.

Докажете, че полученият продукт е мравчена киселина.

Внимание! В отсъствието на глицерол получената мравчена киселина се разпада до въглероден оксид (силно отровен!) и вода.



Задача 3. Получаване на етанова (оцетна) киселина

Към 8–10 микрошпатулки безводен натриев ацетат прибавете 2–3 ml концентрирана сярна киселина. При нагриване получената оцетна киселина се изпарява. Парите ѝ могат да се охладят и да се съберат в приемник.

Съставете план на опита. Поискайте от учителя необходимите пособия и химикали. Сглобете подходяща апаратура. Установете получената оцетна киселина по миризмата.

Планирайте самостоятелно опити за доказване различната киселинност на метанова, етанова и оксалова киселина.

Задача 4. Изолиране на салицилова киселина от клонки на върба

Необходими пособия, химикали и материали: клонки от върба, кафемелачка, обратен хладник, плочка, подготвена за тънкослойна хроматография, разтвори на H_2SO_4 и KMnO_4 (с концентрация съответно 2 mol/l и 0,2 mol/l), CH_3OH .

Начин на работа: Вземете свежи клонки от върба и ги смелете добре в кафемелачка или миксер. Поставете част от смлените клонки в колба и ги залейте със смес от равни обеми разтвор на сярна киселина и разтвор на KMnO_4 с концентрации съответно 2 mol/l и 0,2 mol/l. Свържете колбата с обратен хладник и загрейте сместа до кипене в продължение на 15 min. (При тези условия се екстрахира салициловата киселина.) Излейте горещата течност в чаша и долейте от сместа на H_2SO_4 и KMnO_4 , докато общият обем на екстракта се утрои. Вземете плочка подготвена за тънкослойна хроматография и очертайте с молив линия на разстояние 1 cm от единия ѝ край. На тази линия нанесете внимателно капки от екстракта. Изчакайте и след изсъхване на капката на същото място капнете отново, така че размерът на капката да не надминава 5 mm. На същата линия далече от първата капка нанесете по аналогичен начин разтвор на салицилова киселина в етанол. Тя ще ви служи като еталон. В чаша с CH_3OH на ниво 1 cm потопете подготвената пластинка така, че точките да не се потопят в разтворителя, а да останат на 5 mm разстояние от нивото на метанола. Наблюдавайте изкачването на разтворителя по плочката през нанесените капки в продължение на 15 min. Когато разтворителят достигне почти до края на пластинката, я извадете.

Хроматограмата ще проявите, като пластинката потопите в чаша с кристалче йод и затворите, така че йодните пари да не излитат.

Направете съответния извод за съдържанието на салициловата киселина в клонките на върбата.

Задача 5. Декарбоксилиране на салициловата киселина

Необходими пособия, химикали и материали: епруветки, спиртна лампа, микрошпатулка, салицилова киселина, разтвор на $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Начин на работа: В епруветка насипете 2–3 микрошпатулки салицилова киселина. Затворете я със запушалка, през която минава газоотводна тръба и загрейте. Отделящият се газ отведете в чаша с бистра варна вода.

Задача 6. Окисление на млечна или винена киселина

Необходими пособия, химикали и материали: 2-хидроксипропанова (млечна) киселина, разрежена сярна киселина, калиев перманганат, меден дихидроксид, разтвор на амоняк, натриев хидроксид, сребърен нитрат, калциева основа.

Начин на работа: Към 5 капки млечна киселина прибавете 2 ml разрежена сярна киселина. При наблюдение на реакцията прибавете една микрошпатулка калиев перманганат. Докажете реакционните продукти:

- а) излитащите газове пропуснете през бистър разтвор на калциева основа;
 б) хартия, напоена с разтвор на сребърен нитрат, с капки амоняк и капки натриева основа, поднесете към отвора на епруветката и нагривайте слабо.

Задача 7. Окисление на оксалова киселина

Необходими пособия, химикали и материали: оксалова киселина, конц. сярна киселина, калиев перманганат, бистра варна вода, епруветка, запушалка с газоотводна тръбичка, чаша.

Начин на работа: Поставете в епруветка една шпатулка оксалова киселина и добавете 5 ml вода. Подкиселете с 5–6 капки конц. сярна киселина. Прибавете 2 ml конц. разтвор на KMnO_4 и свържете със запушалка, през която преминава извита газоотводна тръбичка. Полученият газ отведете в съд с бистра варна вода. Отстранете газоотводната тръбичка и разклатете силно сместа в епруветката. Постепенно калиевият перманганат се обезцветява, преминавайки от виолетово през кафяво и накрая от бледорозово до безцветно.

Mn^{+7}	Mn^{+6}	Mn^{+4}	Mn^{+2}
виолетов	зелен	кафяв	безцветен

Задача 8. Разлагане на оксалова киселина

Необходими пособия, химикали и материали: оксалова киселина, конц. сярна киселина, запушалка с газоотводна тръбичка, завършваща с дюза, спиртна лампа.

Начин на работа: В епруветката насипете оксалова киселина до 1/3 от обема и добавете 2 ml конц. сярна киселина. Затворете я със запушалка, през която минава газоотводна тръбичка с дюза. Закрепете я на статив и загревайте. Запалете слабо-излизащия газ.

Задача 9. Получаване и доказване на оксалати

Необходими пособия, реактиви и материали: оксалова киселина, разтвор на $\text{Ca}(\text{OH})_2$, етанова киселина, натриев оксалат, разтвор на амоняк, солна киселина

Опит 1: Към 1–2 ml оксалова киселина добавете разтвор на калциева основа. Какво наблюдавате? Добавете оцетна киселина. Наблюдавайте промените. Добавете след това солна киселина и отново опишете промените, които наблюдавате.

Опит 2: Към различни проби от извлеци от растения, богати на оксалати, прибавете на капки разтвор на калциев дихлорид или калциев дихидроксид. Получава се утайка от калциев оксалат. В зависимост от вида на потъмняването може да се сравни количеството на оксалатите в съответните извлеци.

Опит 3: Към различни проби от водосточна и природна вода с различна твърдост добавете капки разтвор на натриев оксалат. Получава се различна по плътност утайка, изразена като различна степен на помътняване. По степените на това помътняване се съди за съдържанието на калциеви йони във водата, причина за нейната твърдост, наред с разтворимите магнезиеви соли.

Задача 10. Получаване на естери от познати киселини и алкохоли

Опит 1: Получаване на естер от анхидрид и алканол

Необходими пособия, химикали и материали: бутанол, анхидрид на етанова киселина, конц. сярна киселина, епруветки, бехерова чаша от 200 ml.

Начин на работа: В епруветка с 1 ml оцетен анхидрид (*Внимание:* сълзотворно

вещество, пазете очите!) прибавете 2 ml бутанол. Към сместа добавете капка конц. H_2SO_4 и внимателно нагрейте на водна баня за около 4–5 min. Част от сместа след това капвайте върху филтърна хартия и промивайте с вода. Изпитайте миризмата.

Оnum 2: Получаване на етилов естер на оцетна киселина

Необходими пособия, химикали и материали: спирт за горене, етанол, оцетна киселина, конц. H_2SO_4 , пемза, запушалка, през която минава газоотводна тръбичка.

Начин на работа: В епруетка с 2 ml етанол добавете 2 ml оцетна киселина и допълнително на капки 1 ml конц. H_2SO_4 и 1–2 гранули пемза. Затворете със запушалка с газоотводна тръбичка. Внимателно подгръвайте. Дестилатът се отвежда в приемник, който се охлажда. Съберете около 2–3 ml, след което изпитайте миризмата на получения естер. Етилацетатът се използва като разтворител на смоли.

Оnum 3: Получаване на метилов естер на салицилова киселина

Необходими пособия, химикали и материали: метанол, салицилова киселина, конц. сярна киселина, епруетки, бехерови чаши, микрошпатулка.

Начин на работа: Към една шпатулка салицилова киселина в епруетка прибавете 1 ml етанол и 1 ml конц. H_2SO_4 . Епруетката загрявайте слабо в продължение на 2 min, оставете да изстине и излейте в чаша със студена вода. Естерът се използва в козметиката.

Оnum 4: Получаване на естер на борна киселина

Необходими пособия, химикали и материали: метанол, борна киселина (H_3BO_3), конц. сярна к-на, ерленмайерова колба, запушалка с газоотводна тръбичка, завършваща с дюза, микрошпатулка, статив, спиртна лампа.

Начин на работа: В епруетка с няколко шпатулки борна киселина добавете 3 ml конц. сярна киселина и 3 ml метанол. Епруетката закрепете на статив и загрявайте внимателно. След 2–3 min излизащите газове запалете на края на стъклената тръбичка. Те горят със зелен пламък.

По аналогичен начин получите етилов естер на борната киселина. Сравнете качествата на пламъка на горящите му пари. Опитът се използва за лесно разпознаване на етанол от метанол, както и за откриване на примеси от метанол в етанола.

Задача 11. Изследване хидролизата на различни естери

Оnum 1: Алкална хидролиза на ацетилсалицилова киселина (**аспирин**)

Необходими пособия, химикали и материали: аспирин, разреден р-р на натриева основа и разреден р-р на сярна киселина, епруетка, фуния, филтърна хартия.

Начин на работа: В епруетка с натрошена таблетка аспирин налейте 5 ml р-р на натриева основа и нагрейте за около 3 min. След охлаждане добавете на капки сярна к-на. Падналата утайка филтрувайте, а филтратът изпитайте на миризма.

При варенето с натриева основа се извършва алкална хидролиза, получават се натриев ацетат и салицилова киселина. При добавянето на сярна к-на се получава оцетна киселина. Изразете процесите с химични уравнения.

Оnum 2: Киселинна хидролиза на аспирин

Необходими пособия, химикали и материали: епруетки, спиртна лампа, аспирин, разр. H_2SO_4 , разтвор на FeCl_3 .

Начин на работа: Натрошете парченце от аспирин, насипете го в епруетка и залейте с няколко cm^3 вода. Част от разтвора отлейте в епруетка, а към останалата част добавете няколко капки разр. сярна киселина и нагрейте за 2–3 min. След като се охлади, добавете разтвор на FeCl_3 . Към разтвора, отделен преди загряването, прикапете също FeCl_3 . Сравнете резултатите и обяснете наблюдаваната разлика.

НАКРАТКО

Карбоксилните киселини са органични съединения, които имат в състава си карбоксилна група $-\text{COOH}$. Въглеродният атом в $-\text{COOH}$ -група се намира в sp^2 -хибридизация и се явява силен електрофилен център за атака на нуклеофилни реагенти.

Под влияние на HO -група връзката $\text{C}=\text{O}$ е поляризирана за разлика от алкените, а под влияние на $\text{C}=\text{O}$ -група връзката $\text{O}-\text{H}$ е по-силно полярна, отколкото при алкохолите. Това е причина за образуване на здрави **водородни връзки**, които определят по-високите температури на кипене в сравнение с алкохолите и алдехидите.

В зависимост от връзките, които се засягат при химичните процеси, формално свойствата на киселините се разделят на две групи: **киселинни свойства**, **ацилно-нуклеофилно заместване**, **декарбоксилиране**, **хидриране** и **реакции**, **засягащи въглеводородната група**.

Органичните киселини, макар и по-слаби от неорганичните, имат по-силно изразени киселинни свойства от алкохолите. Причина за това е както допълнителната поляризация на връзката $\text{O}-\text{H}$, така и стабилизацията на карбоксилатния йон, изразена чрез две напълно еднакви резонансни структури. Върху киселинността влияят и въглеводородната група, и заместителите в нея. Карбоксилни киселини със заместители с $-I$ -ефект са по-силни киселини – имат по-ниско pK_a .

Дикарбоксилните киселини имат в състава си две COOH -групи, които при по-близко разположение взаимно си влияят. Дисоциират се на две степени. Колкото двете групи са по-близко разположени, толкова разликата между първата и втората степен на дисоциация е по-голяма. Образуват се два вида соли – кисели и нормални.

Хидрокарбоксилните киселини имат в състава си две различни функционални групи – OH и COOH , чието взаимно разположение определя характерните им свойства. Киселинните свойства са по-силно изразени при α -хидроксикиселините.

Карбонилният C -атом в киселините се явява силен електрофилен център за атака на нуклеофилни реагенти – ROH , NH_3 , RNH_2 , SOCl_2 и др. Механизмът на реакциите представлява **ацилно-нуклеофилно заместване**. Така протича естерификацията – бавен обратим процес.

Киселинните функционални производни имат обща формула $\text{R}-\text{COY}$, където Y са съответно атоми или атомни групи, заместващи групата OH . Киселинните производни имат един и същи реакционен център – карбоксилния въглероден атом. В зависимост от влиянието на заместителя върху този център нуклеофилните реакции протичат при различни условия и с различна скорост.

Всички киселинни производни могат да се хидролизират до карбоксилни киселини. Условията на хидролизата варират – най-лесно при обикновени условия тя протича при ацилхлоридите, а при естерите и амидите хидролизата протича бавно в алкална среда и се нарича осапунване.

Характерна за производните е възможността те да се превръщат едни в други, което е и метод за получаването им.

КЛЮЧОВИ ДУМИ

карбоксилна група, водородни връзки, карбоксилатен йон, киселинни свойства, делокализация, ацилно-нуклеофилно заместване, естерификация, хидролиза, декарбоксилиране, редукция, моно- и диестери, ацилхлориди, анхидриди, амиди, нитрили

ДОПЪЛНИТЕЛНИ ЗАДАЧИ

1. Наименувайте по IUPAC следните съединения:
а) CH_3COOH г) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCl}$
б) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$ д) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_2\text{H}_5$
в) CH_3CONH_2 е) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$
2. Запишете структурните формули на следните съединения:
а) хексанова киселина б) 3-хексанова в) 2-мети 4-хексанова
г) 2-нитробензоена д) 3-хлорпропенова е) 2,4-дихлорбензоена
3. Подберете киселини, при които е възможна съответно: верижна изомерия, позиционна, пространствена цис-, транс-енантиомерия.
4. При кое от дадените съединения карбонилният С-атом е най-силен електрофилен център и нуклеофилното заместване ще протече най-лесно и защо?
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ CH_3COCl $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ $(\text{CH}_3)_2\text{CH-COOCH}_3$
5. Напишете формулите на продуктите, които се получават при взаимодействие на ацетилхлорид, и наименувайте получените продукти.
6. Изразете варианти на получаване на: **А**) – пентанова (валерианова) киселина; **Б**) – бензоена киселина, като ползвате изходни реагенти:
за **А**: а) бромбутан, б) 1-пентен, в) 1-пентал, г) 5-децен, д) етанол;
за **Б**: а) бромобензен, б) толуен, в) стирен, г) бензалдехид, д) бензилов алкохол.
7. Предложете варианти за разпознаване на веществата в дадените двойки:
а) енитбензоат от етилацетат; б) бензоена киселина от етилбензоат; в) бензоена киселина от оцетна киселина; г) ацетилхлорид от оцетна киселина; д) ацетамид от ацетилхлорид.
8. Дадено е органично съединение **А**, което с SOCl_2 образува съединението **Б**. И двете вещества **А** и **Б** взаимодействат с веществото **В**, като образуват приятно миришещо вещество **Г** със състав $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$. С вода при малки количества к. H_2SO_4 и при загряване се получават веществата **А** и **В**. Кои са веществата **А**, **Б**, **В** и **Г**? Запишете възможните изомери на **Г** и ги назовете.
9. Планирайте със схема получаването от етин и от 1,2-диметилбензен на: фталова киселина, салицилова киселина, салол, ацетилсалицилова киселина.
10. Бензоилбензоатът е антиспазмолитично средство при лечение на коклюш и астма. Предложете варианти за синтезата на това вещество, ако разполагате единствено с бензен. Изберете най-рационалния от тях. Обсъдете и други варианти за синтез на бензоилбензоат.

ПОГЛЕД НАПРЕД

Сорбиновата киселина е 2,4-хександиенова киселина. С концентрация 0,1% проявява консервиращо действие. Запишете формулата и изобразете в схема характерните свойства, засягащи различни връзки.

Полиненаситените киселини са незаменими за организма киселини. Те регулират белтъчния и маслен обмен и са обединени в група като „витамин F“. *Линетолът* е синтетичен препарат, който представлява смес от етилови естери на олеинова и линолова киселини. Изразете естерите и тяхното получаване.

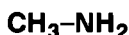
Амините се разглеждат като производни на въглеводородите, в чиято молекула един или повече водородни атоми са заместени с аминогрупа, или като производни на амоняка, в молекулата на който един, два или три водородни атома са заместени с въглеводородни групи.

Класификация и наименования

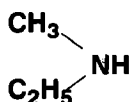
Според вида на въглеводородните групи амините се делят на мастни, ароматни и смесени, а според броя на заместените водородни атоми в молекулата на амоняка – на първични, вторични и третични.

Наименованията на амините се образуват, като след названията на въглеводородните групи се прибави думата **амин**, а според систематичната номенклатура IUPAC наименованията на амините се образуват от наименованието на въглеводорода и наставката (окончанието) **амин**. Често наименованията на амините се образуват като думата **амино** е представка пред наименованието на съответния въглеводород, например ариламини, ди-, три- и т.н. амини, както и при наличие на други (по-старши) функционални групи.

Например:



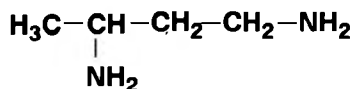
метиламин
метанамин



N-метилетанамин
етилметиламин



фениламин
бензенамин,
аминобензен
(анилин)

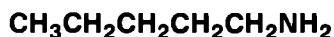


1,3-диаминобутан

Изомерия

При амините се среща както **верижна**, така и **позиционна изомерия**.

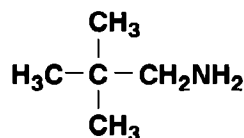
Верижната изомерия се определя от различната последователност на свързване на въглеродните атоми във веригата на алкиловите заместители при азота:



пентанамин

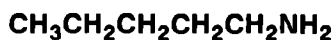


3-метилбутанамин



2,2-диметилпропанамин

Позиционната изомерия се определя от мястото на аминогрупата във въглеродната верига:



1-аминопентан



2-аминопентан



3-аминопентан

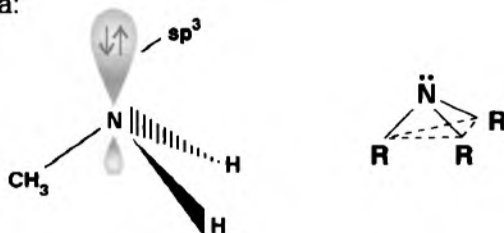


Алифатните (мастните) амини се срещат в природата. Някои от тях са продукти на жизнената дейност на растенията. Други се образуват при разпадане на белтъчни вещества. Поради своята неприятна миризма и отровното си действие те правят опасни за употреба престояли храни – месо, риба и др.

Ароматните амини, и по-специално анилинът, се съдържат в малки количества в каменновъгления катран.

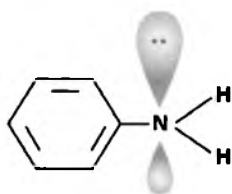
Структура

Азотният атом е с по-висока електроотрицателност от водородния, поради което връзките *азот-водород* в амините са полярни. В алкиламините азотният атом е в sp^3 -хибридно състояние. Една от хибридните орбитали е заета от необобщената електронна двойка на азотния атом. Тези съединения имат **пирамидална** структура:



В метиламина CH_3NH_2 валентният ъгъл C-N-H е 112° , а ъгълът H-N-H – 106° , т. е. близки до тетраедричния.

В молекулите на ароматните амини се осъществява спрежение между свободната електронна двойка при азотния атом и π -секстета на ароматното ядро. Спрежението се изразява в пренос на електронна плътност от азотния атом към бензеновото ядро. Азотният атом е в sp^3 -хибридно състояние.



Физични свойства

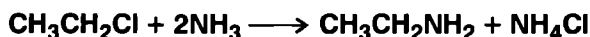
Низшите мастни амини са газове с миризма, подобна на амонячната, средните са течности с миризма на риба, а висшите са твърди вещества без миризма. Низшите, подобно на амоняка, са лесно разтворими във вода, тъй като образуват *водородни връзки* с водата с участие на свободната електронна двойка при азота. С увеличаване на молекулната маса разтворимостта им във вода намалява, а в органични разтворители нараства. Ароматните амини са неразтворими във вода.

В сравнение с въглеводородите низшите първични и вторични алкиламини с еднаква молекулна маса имат по-високи температури на кипене, а в сравнение с алкохолите – по-ниски. Причина за това са междумолекулните водородни връзки, които са по-слаби от тези при алкохолите. Това се дължи на по-ниската електроотрицателност на азотния атом в сравнение с кислородния и вследствие на това – помалката полярност на връзката **N–H** от тази на връзката **O–H**. При третичните амини не е възможно образуване на междумолекулни водородни връзки и техните температури на кипене са ниски.

Полярните връзки азот–водород и наличието на необобщена електронна двойка при азотния атом в молекулите на амините определят **киселинно-основните** им свойства. Необобщената електронна двойка определя *основните свойства* на амините, а полярната връзка азот–водород – *киселинните им свойства*.

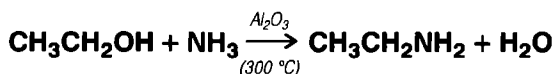
Получаване

Мастните амини се получават при взаимодействие на алкилхалогениди с **амоняк** по уравнението:

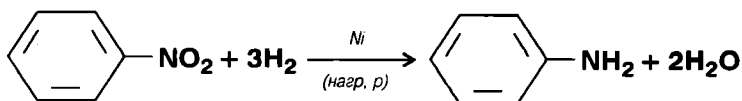


Недостатък на метода е получаването на смес от първични, вторични и третични амини и кватернерни амониєви соли.

Амини се получават и при взаимодействие на **алкохоли** с **амоняк** при нагряване в присъствие на катализатор диалуминиев триоксид:



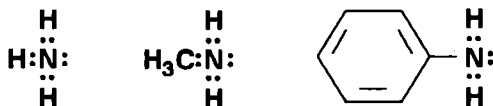
Анилин се получава при **редукция на нитробензен**:



Редукцията може да бъде каталитична (катализатори **Ni, Pt, Pd**) или с минерална киселина и активен метал (**Fe, Zn, Sn**). За първи път реакцията е осъществена от руския химик Николай Зинин през 1842 г. У нас анилин се получава в Лукойл–Нефтохим край Бургас.

Реакции на амини

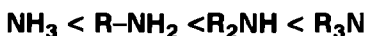
Подобно на амоняка амините съдържат неподделена електронна двойка при азотния атом, която определя основния им характер:



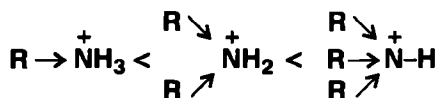
Чрез тази електронна двойка те свързват протон от водата и киселините, при което се образуват съответните хидроксиди и соли. Поради основния си характер амините се наричат още **органични основи**.

Масните и ароматните амини се различават по вида на въглеводородните групи, с които е свързана аминогрупата. Различното влияние, което оказват въглеводородните групи върху аминогрупата, определя разликата в силата на основния характер на масните и ароматните амини.

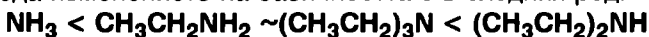
При **масните амини** под влияние на положителния индукционен ефект на алкиловия остатък електронната двойка на връзката въглерод–азот се изтегля към азотния атом. Електронната плътност на азотния атом се увеличава и способността му да се свързва с протони нараства. *Затова основният характер на масните амини е по-силно изразен в сравнение с този на амоняка.* Това нарастване се изменя правилно с увеличаване на броя на алкиловите групи при азота:



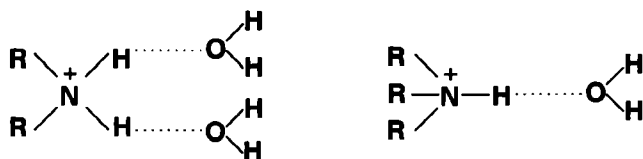
В същата посока е влиянието на метиловите групи върху стабилизацията на съответния катион след присъединяване на протон:



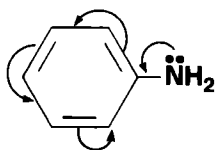
Това важи за газова фаза, където индукционният ефект е определящ. Във водна среда изменението на базичността е в следния ред:



Очевидно е, че във водна среда оказват влияние два ефекта с противоположно действие и един от тях е солватацията на катиона:

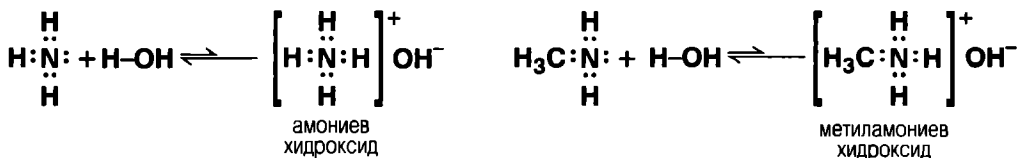


При **ароматните амини** свободната електронна двойка при азотния атом участва в спрежение с π -секстета на ароматното ядро и е *делокализирана*. Поради това електронната плътност при азотния атом намалява, с което намалява и способността му да свързва протони. Ето защо *основният характер на анилина е по-слабо изразен от този на амоняка.*



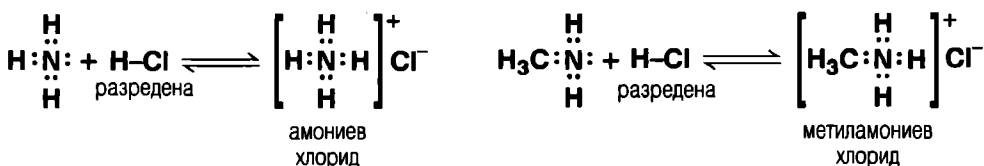
Основният характер на анилина е толкова слабо изразен, че водният му разтвор не променя цвета на червения (и на виолетовия) лакмус.

Взаимодействието между амоняка и амините с водата може да се изрази по следния начин:

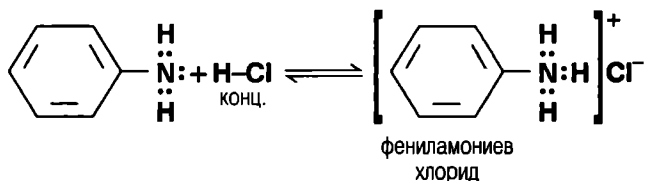


Взаимодействието на амините с **водата** е равновесен процес. При ароматните амини равновесието е изместено в много голяма степен към изходните вещества. Това означава, че те са *много по-слаби основи от мастните амини и амоняка*.

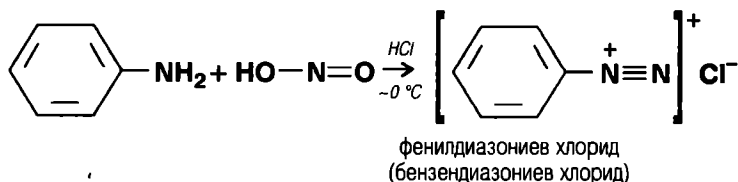
При взаимодействието с **киселини** амините, подобно на амоняка, образуват соли:



Анилинът образува соли само с концентрирани силни неорганични киселини:

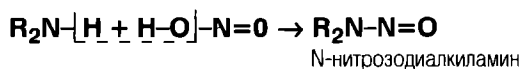


Първичните ароматни амини взаимодействат с **азотиста киселина** в кисела среда и се образуват **дiazониеви соли**:

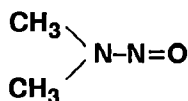


Диазониевите соли са изходни вещества за синтез на багрила, лекарства и др.

Първичните алифатни (масни) амини с азотиста киселина също образуват **дiazониеви соли**, които са нетрайни и се разпадат с отделяне на азот. Вторичните алифатни амини образуват трайни съединения, наричани **нитрозамини**:

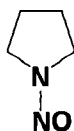


Голяма част от нитрозамините са мощни канцерогени и в последните десетилетия са обект на интензивни изследвания. Нитрозамини има в околната среда. Например:



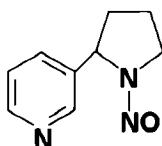
Образува се при дъбене на кожи. Намерен е също в бира и в хербициди.

N-нитрозодиметиламин



Образува се когато обработен (консервиран) с натриев нитрит NaNO_2 бекон се подлага на пържене.

N-нитрозопиридин



Присъства в тютюневия дим.

N-нитрозонорникотин

Нитрозамини се образуват винаги при контакт на нитрозиращи агенти с вторични амини. В организма нитрозамини се синтезират много повече, отколкото попадат в него от околната среда. Нитратите, попаднали в организма, ензимнокаталитично се превръщат в нитрити, които образуват нитрозамини. **Нитратите не са безопасни!** Те са потенциален косвен причинител на **рак**!

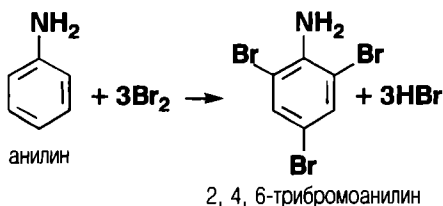
Ароматните амини се **окисляват** лесно, дори от кислорода на въздуха, а мастните амини се окисляват само от силни окислители. Получават се различни продукти, най-често в смес, която трудно се поддава на разделяне и идентифициране. Запалени във въздушна среда амините горят, което се дължи на въглеродородните остатъци в молекулите им.

Поради полярния характер на връзката *азот-водород* амините проявяват и **киселинни свойства**. При определени условия могат да се получат техни метални соли, напр. $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{N}^-\text{Li}^+$ (литиев диетиламид). Използва се често в органичния синтез като металиращо средство.

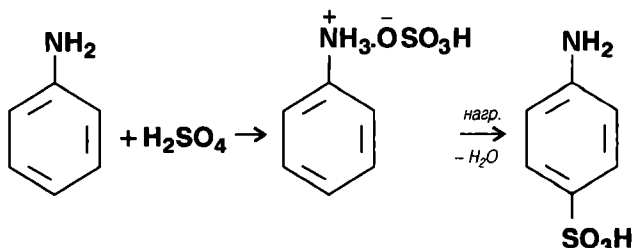
Реакциите с **участието на въглеродородната група** са от значение главно при ароматните амини.

В сравнение с бензена, *анилинът по-лесно се халогенира, нитрира и сулфонира*. Това се дължи на влиянието на аминогрупата, която улеснява заместителните реакции и ориентира заместителите на **о-** и **р-** място в ароматното ядро.

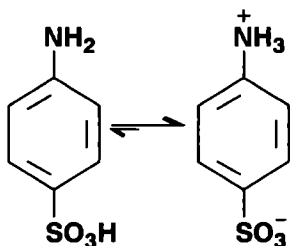
Ако към воден разтвор на анилин се прибави бромна вода, се получава бяла утайка от 2,4,6-триброманилин, т. е. бромиянето протича без катализатор FeBr_3 .



При взаимодействие на анилин с еквимоларно количество конц. сярна киселина първоначално се образува анилинсулфат, който при нагряване се превръща в **p**-аминобензенсулфонова (сулфанилова) киселина:



Сулфаниловата киселина има структура на вътрешна сол:



Някои производни на сулфаниловата киселина проявяват антибактериална активност и се използват при лечение на инфекциозни заболявания.

При заместителните реакции аминогрупата, подобно на хидроксилната група при фенолите, активира ароматното ядро и улеснява електрофилните заместителни реакции, които протичат по-лесно в сравнение с тези при бензена. Поради чувствителността на ароматните амини спрямо окислители е необходимо преди всичко да се защити аминогрупата, напр. чрез ацилиране.

С хлорна вар анилинът образува характерно червено-виолетово оцветяване. Това взаимодействие се използва като **качествена реакция за откриване и доказване на анилин**.

Амините, особено ароматните, намират широко **приложение** в практиката. Анилинът се използва в органичния синтез в голям мащаб. Големи количества анилин се изразходват за производство на багрила, пластмаси, взривни вещества, лекарства – антипиретици от пиразолоновия ред: антипирин, амидофен, аналгин и др.

Анилинът е силно отровен. Действието му се проявява както при вдишване на парите му, така и чрез кожата. Анилинът понижава кислородопреносителния капацитет на кръвта и действа на нервната система. Установено е и канцерогенно действие.

НАКРАТКО

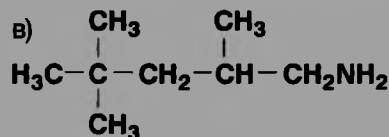
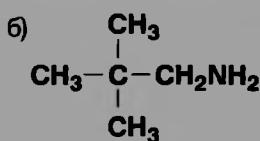
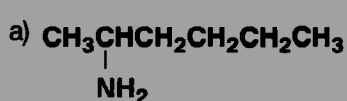
Амините са азотсъдържащи органични съединения с **киселинно-основни** свойства. Наричат се органични основи. Основното им действие се дължи на наличието на необобщена електронна двойка при азотния атом. Силата на основното действие се определя от вида и броя на въглеродородните заместители при азота. Масните амини са по-силни основи от амоняка, а ароматните – по-слаби. Това зависи от различното влияние на заместителите върху електронната плътност на азотния атом от аминогрупата. Киселинните свойства на амините се определят от различията в електроотрицателността на азотния и на водородните атоми в аминогрупата. Ароматните амини проявяват киселинни свойства, но те са много по-слаби от тези на алкохолите. При определени условия се получават метални соли. Аминогрупата в молекулите на ароматните амини поради положителния ефект на спрягане увеличава електронната плътност в ароматното ядро и улеснява реакциите на **електрофилно заместване – халогениране, нитриране, сулфониране**. Заместителите се ориентират на **о-** и **р-** място спрямо наличния заместител.

КЛЮЧОВИ ДУМИ

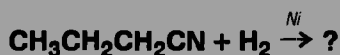
амини – масни, ароматни, смесени; киселинно-основни свойства; органични основи; диазотиране; нитрозамини; нитрати; лекарствени продукти

ДОПЪЛНИТЕЛНИ ЗАДАЧИ

1. Напишете наименованията по IUPAC на следните амини:



2. Какъв е продуктът на реакцията?



3. Напишете възможните изомерни съединения с молекулна формула $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$. Предложете и наименованията им.

ПОГЛЕД НАПРЕД

Ароматните амини са основна суровина за производство на лекарствени продукти с антипиретично действие. В последно време особено внимание се посвещава на изследване, свързано с възможността ароматните амини да се превръщат в **триазени**. Те са предшественици на изотопно белязани съединения с приложение в диагностиката и лечението на туморните заболявания. Особено важно е приложението на тези маркери в онкохирургията.

Хетероцикленни съединения

Хетероцикленни се наричат **органични съединения**, чиито молекули са изградени от свързани в *пръстен* въглеродни атоми и атоми на *други* елементи. Оттук и наименованието – от гр. *хетерос* – **друг** (елемент) и *цикλος* – **пръстен** (кръг).

В природата се синтезират различни по **големината** (общия брой на атомите) и **броя** на хетероатомите в пръстените хетероцикленни съединения.

За да участват в пръстен, хетероатомите очевидно трябва да са *поне* двувалентни. Затова най-често включваните в пръстени хетероатоми са **O**, **S** и **N**.

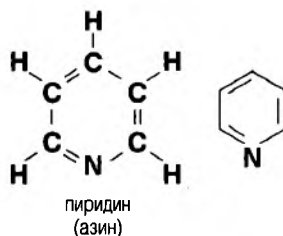
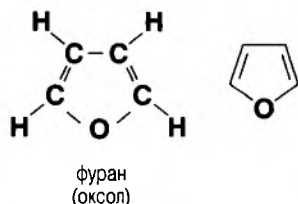
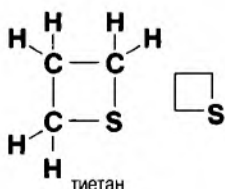
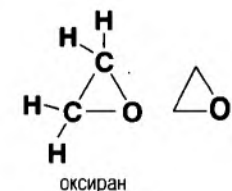
Наименования

Наименованията на хетероцикленните съединения, според номенклатурата на IUPAC, са думи, състоящи се от две части (срички) – представка и корен. Представката е от названието на хетероатома: **окс** – кислород, **ти** – сяра, **аз** – азот. Коренът на думата показва големината на пръстена (**ир** – триатомен, **ет** – четириатомен, **ол** – петатомен, **ин** – шестатомен). Тези съединения имат и тривиални наименования, посочени в примерите тук и по-нататък. Има хетероцикленни съединения с няколко пръстена и хетероатоми в молекулите.

Структура на хетероцикленните съединения с един хетероатом

Хетероцикленните съединения са структурно сродни на циклоалкалните, циклоалкените и арените, но за разлика от тях, в пръстените им участват хетероатоми.

Имайки предвид всичко това, да конструираме няколко хетероцикленни съединения. Очевидно най-малкият пръстен може да се формира от *три* атома, следващият – от *четири*, а по-големите – от *пет*, *шест* и т. н. атома. Ако такива пръстени, освен C-атоми, включват и по *един* хетероатом, се получават следните хетеропръстени:



Както се вижда, такива хетеропръстени могат да се изграждат или само от *прости връзки* между атомите, или да съдържат *двойни връзки* между тях, така че да се спазва валентността на С-атоми и на хетероатомите. Много често се използват опростени (*скелетни*) формули на такива хетеропръстени, както на циклоалканите.

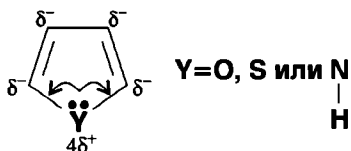
Хетеропръстени, в които между С-атоми има π -връзки, заедно с **електронна двойка** на **хетероатома**, могат да формират **кръгова делокализирана π -връзка**, подобно на бензена. Това става дори в петатомните хетеропръстени, в които също има π -електронен секстет:



Следователно електронната структура на молекулите на тези съединения определя техния ароматен характер, аналогично на бензена.

Поради това, че хетероатомите са различни по характер от С-атоми, то в хетеропръстените кръговото π -електронно разпределение не е равномерно, както в бензена, а настъпва известна *деформация*.

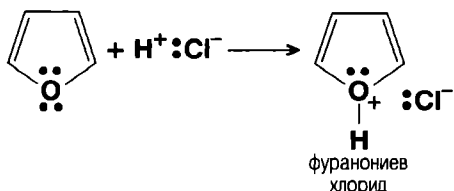
Как да преценим каква е деформацията на кръговата π -система в горепосочените петатомни хетеропръстени – фуран, тиофен, пирол? В тези случаи всеки от хетероатомите е „принуден“ да отдава свободната си двойка електрони за делокализация с p -електроните на С-атоми. Поради това при последните ще се окаже **частично повишена електронната плътност**:



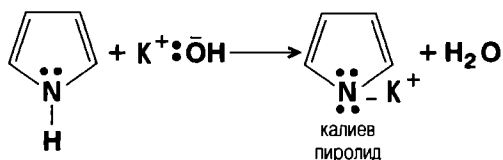
Оказва се, че при всички С-атоми в хетеропръстена от този общ вид се появява частичен *отрицателен заряд* (δ^-), а при хетероатома – сумарен частичен *положителен заряд* ($4\delta^+$).

Реакции

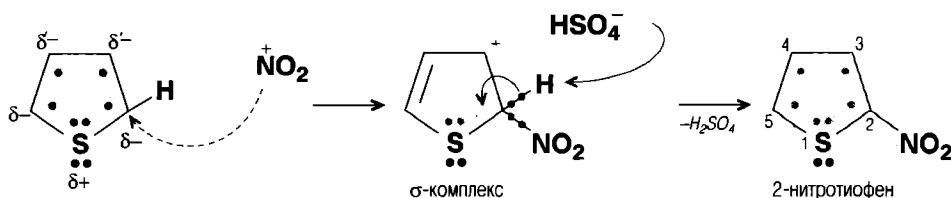
Хетеропръстените имат свойство на основи. То се дължи на свободна двойка електрони на хетероатома. Затова те образуват соли с киселини, например:



Пиролът има свойство на киселина поради наличие на Н-Н-група. Затова с основи дава соли, например:



Тъй като при тези хетеропръстени кръговата им делокализирана π -връзка е причина за появата на **ароматен характер**, както при бензена, то фуранът, тиофенът и пиролът ще реагират с различни *електрофилни реагенти* в реакция на **електрофилно заместване (SE)**. Такава реакция дори протича *по-лесно* при тях, в сравнение с бензена, поради наличието на частичните отрицателни заряди при **С**-атоми. А механизъмът на реакцията **електрофилно заместване (SE)** е същият, както при бензена. Например нитрирането на тиофен протича по следния начин:

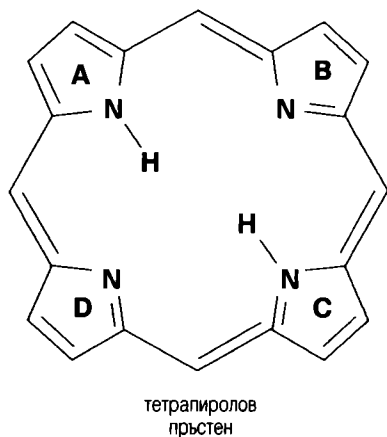


$$\delta^+ = 2|\delta^-| + 2|\delta'^-|$$

По същия начин се извършва и **нитриране**, **халогениране** и **сулфониране** на фуран и пирол.

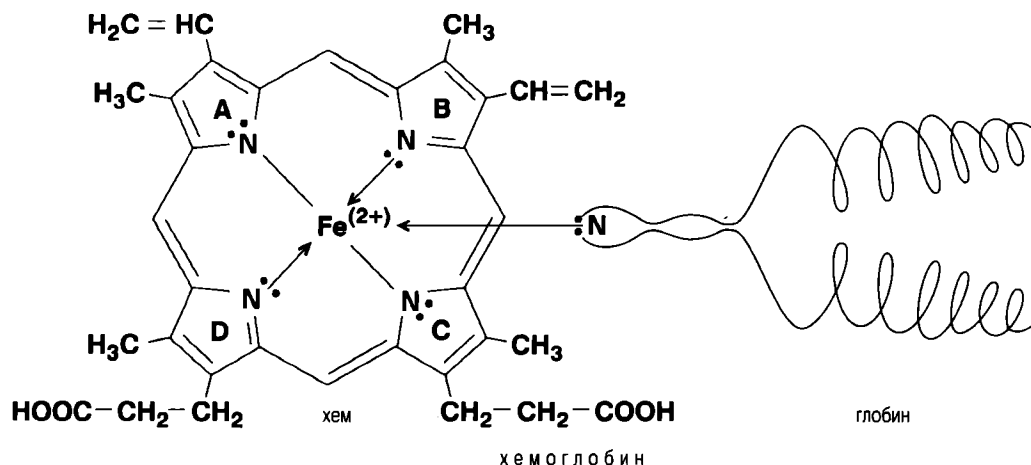
По-важни представители

В организмите се синтезират пиролови съединения с много важни биологични функции. Такива са **хемоглобинът** – червеното вещество в кръвта на животните и човека, и **хлорофилът** – зеленото вещество в листата на растенията. Основна съставна част на молекулите на тези две вещества е т. нар. тетрапиролов пръстен. Този пръстен е изграден от *четири* пиролови единици, свързани помежду си чрез четири **=CH**-връзки по показания начин.



Хемоглобинът и хлорофилът се различават по вида на заместителите към такъв тетрапиролов пръстен и в останалите части на молекулите си.

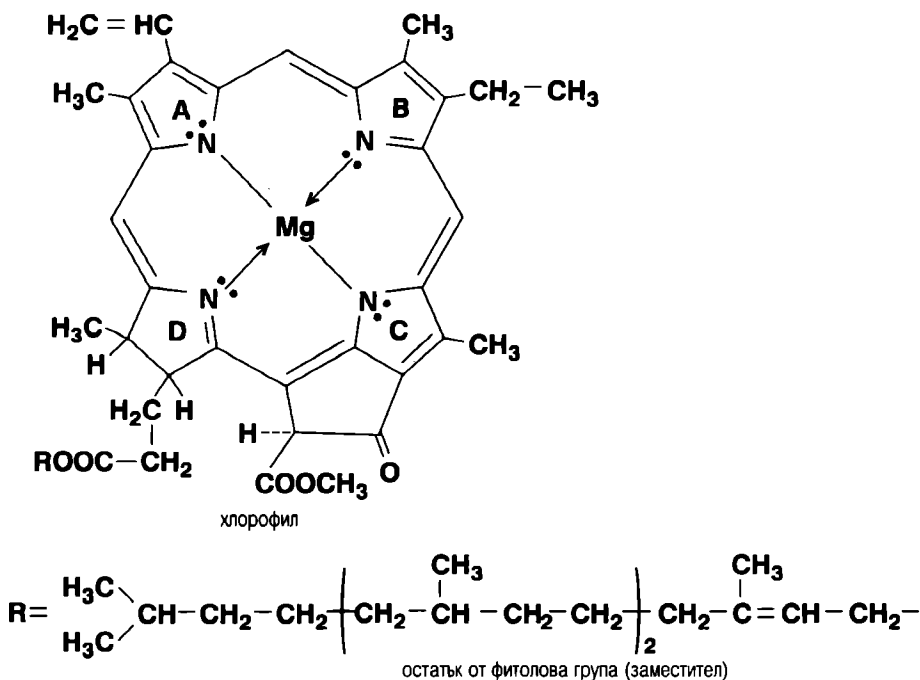
Молекулата на **хемоглобина** се състои от две части (съответстващи на наименованието му) – **хем** – *желязна* сол (комплекс) на тетрапиролов пръстен с различни заместители, и **глобин** – глобуларен (кълбовиден) протеин (белтъчно вещество), координиран към желязния йон на хема:



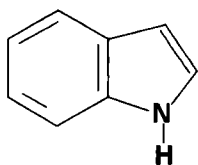
В организма хемоглобинът играе *кислородопреносеща роля* – свързва вдишания в белите дробове O_2 чрез координация с желязния йон на хема и по кръвта го доставя на клетките, за да се извършат окислителни реакции в тях.

Хлорофилът в зелените части на растенията изпълнява друга функция – поглъщайки слънчевата светлина, той осигурява енергия за протичане на т. нар. *фотосинтеза* – свързването на CO_2 от въздуха и H_2O чрез няколко стадийни реакции до въглехидрати, които са важни биологични продукти.

Молекулата на **хлорофила** наподобява тази на хемоглобина, но има и съществени различия – вместо желязен йон има *магнезиев* йон, солеобразно свързан с тетрапирилов пръстен с някои други заместители и промени в него:



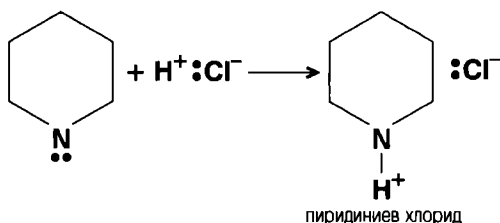
В молекулата на хлорофила посоченият естерен заместител **R** е остатък от *изопреноидния* алкохол **фитол**. Важно природно съединение е **индол**:



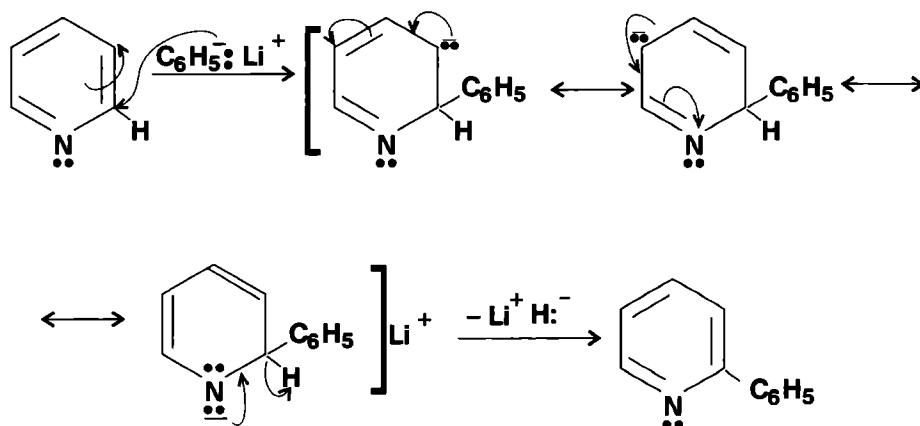
Молекулата му съдържа два пръстена – бензенов и пиролов,

свързани с два общи **C**-атома.

Важно хетероциклено съединение е **пиридин**. Той може да се разглежда като **N**-съдържащ *аналог* на **бензена**. За разлика от пиролата, **N**-атом в пиридина е тривалентно свързан в шестатомния пръстен и вместо **H**-атом има свободна **двойка електрони**. Последната не участва в кръговата делокализирана шест-*p*-електронна система и е причина пиридинът да има свойство на основа. Затова пиридинът реагира сравнително лесно с различни киселини, като образува соли:



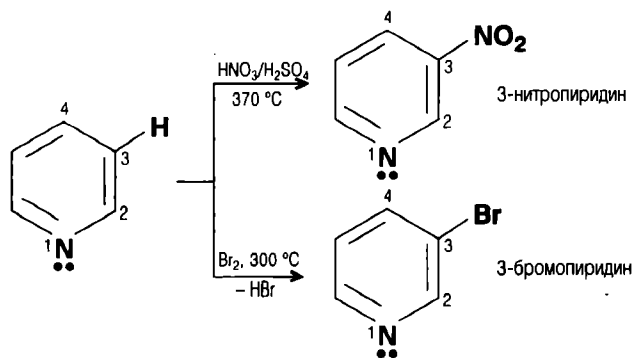
Деформацията на кръговата делокализирана π -система под влияние на електроотрицателния **N**-атом е причина при **C**-атоми на 2, 4 и 6 място да се появяват частични *положителни заряди* и при **N**-атом – трикратен частичен *отрицателен заряд*. Следователно кръговата делокализирана π -система се изтегля частично към *по-електроотрицателния N*-атом. Затова пиридинът се атакува от нуклеофили. При улеснената нуклеофилна атака към посочените **C**-атоми става възможно и заместването на **H**-атоми при тях с *нуклеофили*. Така протича **нуклеофилна заместителна реакция** (**S_N**-реакция).



Последната гранична структура е особено стабилна, тъй като отрицателният заряд е локализиран при азотния атом, който има по-голяма електроотрицателност. Затова атаката е изгодна в положение 2. При атака в положение 3 такава структура е невъзможна. По аналогичен начин реагира $\text{Na}^+\ddot{\text{N}}\text{H}_2^-$, при което се получава 2-аминопиридин (реакция на Чичибабин).

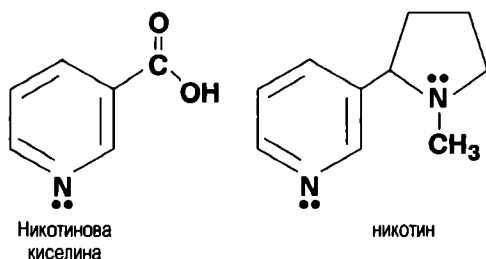
Ако сравним тази **S_N**-реакция с **S_E**-реакцията при петатомните хетероциклени съединения – фуран, пирол и тиофен – ще установим следните различия: при **S_E**-реакцията **електрофилът** (E^+) се свързва с **C**-атом чрез отнета от кръговия π -секстет двойка електрони, а при **S_N**-реакцията **нуклеофилът** ($:\text{Nu}^-$) се свързва с **C**-атом чрез собствената си двойка електрони,

Пиридинът може да участва и в **електрофилни заместителни реакции** (**S_E**-реакции), както бензена, но трудно, като атаката на електрофила е насочена на 3-то място в пиридиновия пръстен, главно поради по-малкото намаление на електронната плътност там. Така протича например нитрирането и бромането на пиридин:



Известни са редица **производни на пиридина** – съдържащи различни заместители, включително функционални групи, с важно биологично значение.

Например към групата **витамини В** спада амидът на т. нар. **никотинова киселина**. Наименованието ѝ произхожда от алкалоида **никотин**, чиято молекула е изградена от пиринов и напълно хидриран пирилов пръстен:

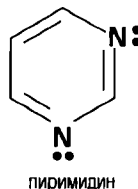


И редица други производни на пиридина са алкалоиди.

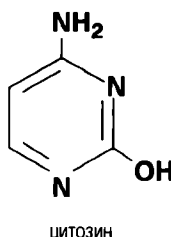
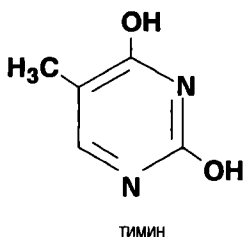
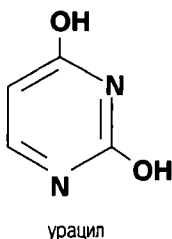
Алкалоидите са азотсъдържащи, предимно хетероциклически съединения, които се произвеждат от някои растения и имат *силно физиологично* (главно токсично) *действие* върху човека. *Наименованието* им произхожда от техния основен („алкален“) характер, дължащ се на **N**-атоми в молекулите им. Токсичното действие на повечето алкалоиди е *наркотично* – увреждане на нервната система с лъжливо усещане за успокоение и халюцинации. Затова такива алкалоиди се наричат *наркотици*. Никотинът е наркотик в тютюна.

По-важни представители на хетероциклически съединения с два хетероатома

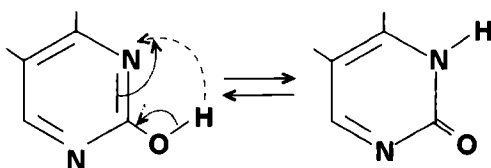
Пиримидинът има структура и наименование, подобни на тези на пиридина – съдържа още един **N**-атом в сравнение с последния.



Някои *производни* на пиримидина, съдържащи **HO**- и **H₂N**-групи, се синтезират в живите организми и са много важни за тяхното съществуване. Такива съединения са:



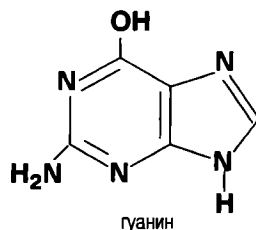
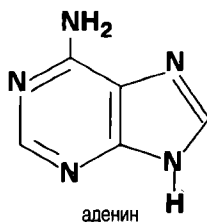
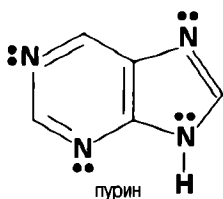
Общото в тяхната структура е наличието на еднакъв структурен фрагмент **–C(OH)=N–**, който може да преминава в друга *изомерна* форма:



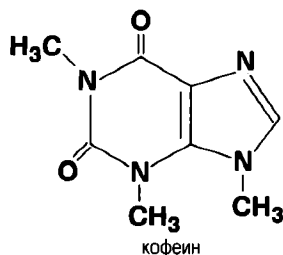
Посочената изомеризация се изразява в „прескачане“ на **H⁺** от **H–O–C**-групата към **N**-атом, което е съпроводено с образуването на нови връзки и групи **–N–H** и **C=O**. С новата изомерна форма тези съединения участват в състава на по-сложните органични вещества нуклеинови киселини.

По-важни представители на хетероциклени съединения с два хетеропръстена

Пурин. Молекулата му съдържа един *пиримидинов* и един петатомен пръстен с два N-атома, наречен *имидазолов*, свързани с два общи C-атома. Жизненоважни производни на пурина са:



Те съдържат също H_2N - и HO -групи, подобно на горепосочените пиримидинови производни, и също участват в състава на нуклеиновите киселини.



Производно на пурина е **кофеинът** – главният алкалоид в *кафето* и *чая*. Кофеинът е наркотик, който в минимални количества активизира нервната система и повишава физическата и умствената издръжливост. В по-големи дози обаче, ускорява пулса и може да предизвика конвулсии.

Много производни на хетероциклени съединения са *лекарства* с различно полезно предназначение.

Както се вижда от разгледаните примери, редица хетероциклени съединения и техни производни са жизненоважни за човешкия организъм – участват в неговото изграждане или го укрепват като лекарства. Но някои от тези съединения – алкалоидите, могат да му нанесат и непоправима беда.

НАКРАТКО

Хетероциклените съединения имат молекули, изградени от свързани в пръстен освен въглеродни атоми и атоми на други елементи (хетероатоми **O**, **S**, **N** и др.).

Молекулите на хетероциклените съединения могат да бъдат изградени от един хетеропръстен (с три, четири, пет, шест и т. н. атома) с един или повече хетероатоми, както и от няколко пръстена с различен брой хетероатоми.

Когато в хетеропръстените има делокализирана кръгова π -система, те наподобяват структурата на бензен и други арени и следователно имат **ароматен характер**. Под влиянието на хетероатомите, които имат различна електроотрицателност в сравнение с **C**-атоми, кръговата π -система в хетеропръстените има известна деформация. Тя е причина за появата на частични заряди при атомите от хетеропръстените. Това дава възможност последните да участват в реакции с йонни реагенти (електрофили и нуклеофили) и в резултат на това да става заместване на водородни атоми, свързани при съответни атоми от хетеропръстените. При наличие на свободни двойки електрони при хетероатоми от хетеропръстените, те имат **свойства на основи** – реагират с киселини и образуват соли.

Хетероциклените съединения са важен клас органични съединения. Много от тях се синтезират в живите организми и изпълняват важна роля. Такива са например **хемоглобинът** в кръвта на животните и **хлорофилът** в зелените растения. Някои хетероцикленни съединения са **витамини**. Други са активни **алкалоиди**. Много производни на хетероцикленни съединения са **лекарства** с различно предназначение.

КЛЮЧОВИ ДУМИ

хетеропръстен (хетероцикъл), фуран, тιοфен, пирол, индол, пиридин, пиримидин, пурин, урацил, тимин, цитозин, аденин, гуанин, хемоглобин, хлорофил, алкалоиди, морфин, кофеин, никотин

ЗАДАЧИ

1. Напишете формулите на хетероцикленни съединения с петатомен пръстен с два хетероатома:

а) **O** и **S**; б) **O** и **N**; в) **N** и **N**.

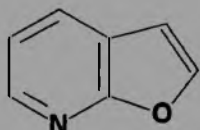
Поставете двойни връзки в пръстените (редуване на проста и двойна връзка), като спазвате валентността на атомите.

2. Изразете формулите на хетероцикленни съединения с шестатомен пръстен с два хетероатома:

а) **O** и **S**, б) **S** и **N** и в) **N** и **N**.

Напишете изомерите на хетеропръстените (само с прости връзки) **а**, **б** и **в**.

3. Изразете възможните изомери на хетероцикленото съединение със структурни формули.

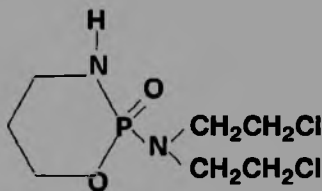


4. Със сярна киселина пиридинът образува сол. Напишете структурната формула на солта.

5. Напишете формулите на позиционните изомери и кето-изомера на хидрокси-пиридина.

ПОГЛЕД НАПРЕД

Около 3/4 от известните лекарства са хетероцикленни съединения. Биологичното действие на такива лекарства е изяснено в редица случаи. За много лекарства предстои изясняването на лечебното им действие. Освен такова, те могат да проявяват и отровно (токсично) действие върху организмите. Попадналото в организма лекарство може да претърпи биохимични промени в състава и структурата си, да се получат негови производни. Някои от тях проявяват по-слабо, а други – по-активно биологично (вредно или полезно) действие. Един от най-интересните примери за активиране на лекарство е противотуморния препарат циклофосфамид.



циклофосфамид

Биохимичните изследвания показват, че в организма той претърпява превръщания до продукти, един от които проявява всъщност активно противотуморно действие. Този продукт е:



N-2-хлоретилазиридин

Научните изследвания върху нови производни на хетероциклените съединения с оглед използването им като лекарства трябва да водят до пълно изясняване на биологичното им действие.

Спектралните методи за изследване на веществата се базират на взаимодействието между електромагнитното лъчение и веществото, свързано с процесите на поглъщане (абсорбция), излъчване (емисия) и разсейване на лъчението от веществото. В резултат на това взаимодействие се получава информация за строежа на молекулите, междумолекулните взаимодействия и за веществото като цяло. Тази част от физиката и химията, в която се прилагат спектрални методи за изследване на веществата, се нарича **спектроскопия**. За органичната химия най-голямо приложение имат различните видове *абсорбционна молекулна спектроскопия*.

Електромагнитният спектър е непрекъснат. Различните видове спектроскопия използват само части от него.

В зависимост от видовете движения, енергетичните нива, които им съответстват и преходите между тези нива, основните видове молекулни спектри и спектроскопия са:

а) Ротационни преходи и ротационна спектроскопия. Ротационните молекулни нива се дължат на въртеливото (ротационно) движение на молекулите. Преходите между молекулните ротационни нива (ротационните преходи) са ниско енергетични. Затова дължините на вълните (λ), които се използват в ротационната спектроскопия, са в *микровълновата част на спектъра*.

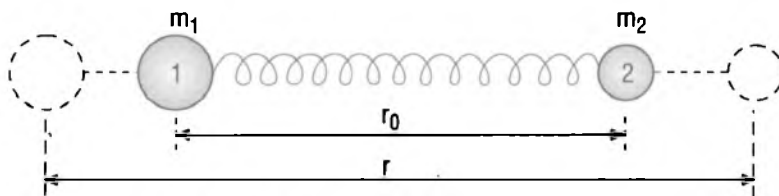
б) Вибрационни преходи и вибрационна спектроскопия. Вибрационните нива в молекулите се дължат на вибрационното движение на атомите в молекулите. Преходите между вибрационните нива са по-високо енергетични от ротационните и дължините на вълните, които им съответстват, са в *инфрачервената област на спектъра*.

в) Електронни преходи, електронна спектроскопия. Този вид молекулни спектри се дължат на преходи на електрони между електронните нива (молекулни орбитали) в молекулите. Енергиите на преходите между тези състояния са значително по-големи в сравнение с първите два вида преходи. Електронните спектри са във *видимата* ($\lambda = 420\text{--}700\text{ nm}$) или в *ултравиолетовата част на спектъра* ($\lambda < 420\text{ nm}$).

При облъчване на молекулите с електромагнитно лъчение, те поглъщат само лъчи с точно определена енергия, съответстваща на разликата между техните енергетични нива. Затова абсорбционните молекулни спектри съдържат редица характерни максимуми – линии, ивици, сигнали. Те се използват за характеризиране на химичните съединения като цяло или на техните структурни съставни части и функционални групи.

ВИБРАЦИОННИ СПЕКТРИ. ИНФРАЧЕРВЕНА СПЕКТРОСКОПИЯ

Атомите в молекулите извършват непрекъснато *вибрационно движение*, при което се изменя тяхното разположение спрямо едно разстояние, наречено равновесно (r_0). Това движение ще бъде разгледано върху модела на *хармоничния осцилатор*. При този модел се пренебрегват всички други движения освен симетричните трептения (вибрации), извършващи се по мислената линия, свързваща атомните ядра. Тази линия съвпада с химичната връзка (проста, двойна или тройна) между атомите. На фиг. 1 е показан механичният еквивалент на хармоничен осцилатор, при който двете тела с маса m_1 и m_2 са свързани с еластична пружина.



Фиг. 1. Схема на механичен хармоничен осцилатор

За простота се приема, че силите (F), които действат между телата 1 и 2, са еластични и съгласно закона на Хук са пропорционални на разликата $\Delta r = r - r_0$:

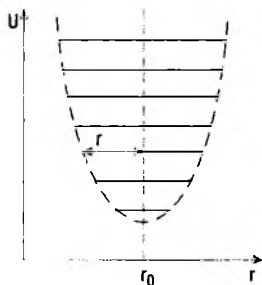
$$F = -k(r - r_0) = -k\Delta r,$$

където r_0 е равновесното разстояние, r – разстоянието между ядрата на атомите в даден момент, а k е *силовата константа* (константата на еластичност). При $r = r_0$ силите са в равновесие. Когато $r < r_0$ (свита пружина), $F > 0$ и ядрата се отблъскват под действието на еластичната сила. При $r > r_0$ (опъната пружина) $F < 0$ и между ядрата действа еластична сила на привличане.

Енергията на един механичен осцилатор може да заема произволни стойности, равни на:

$$U(\Delta r) = k \frac{(\Delta r)^2}{2}$$

Графиката на тази функция е парабола (фиг. 2) с минимум при $r = r_0$.



Фиг. 2. Графика на потенциалната енергия на вибрационното движение на механичния хармоничен осцилатор

Вибрационното движение на атомите в молекулите има квантов характер. Затова енергията на квантовия осцилатор се различава от тази на механичния осцилатор. За хармоничен квантов осцилатор тя е равна на:

$$E_{\text{вибр.}} = \left(v + \frac{1}{2} \right) h \nu_0,$$

където v е **вибрационното квантово число**, заемащо стойности $v = 0, 1, 2, 3, \dots, n$, h – константата на Планк, а ν_0 е собствената честота на вибрация на атомните ядра в молекулата, равна на:

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m_p}},$$

където k е силовата константа, а m_p – редуцираната маса, равна на:

$$m_p = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$$

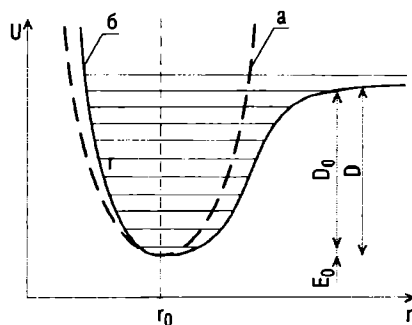
m_1 и m_2 са масите на атомите 1 и 2.

От израза за $E_{\text{вибр.}}$ се вижда, че енергиите на вибрационните движения на атомите в молекулите се квантуват. Тези енергии имат дискретни стойности, зависещи от вибрационното квантово число, и са равни на:

$$E_0 = \frac{1}{2} h \nu_0, \text{ при } v = 0; E_1 = \frac{3}{2} h \nu_0, \text{ при } v = 1; E_2 = \frac{5}{2} h \nu_0 \text{ при } v = 2 \text{ и т. н.}$$

Вибрационната енергия на квантовия осцилатор има ненулева стойност и при $v=0$. Тази енергия ($E_0 = 1/2 h \nu_0$) при $v = 0$ се нарича **нулева вибрационна енергия** (E_0).

Реалната крива на потенциалната енергия се различава от кривата на потенциалната енергия на моделния хармоничен осцилатор (фиг. 3).



Фиг. 3. Потенциална енергия на вибрационно движение на ахармоничен осцилатор (б). За сравнение е дадена и графиката на хармоничния осцилатор (а)

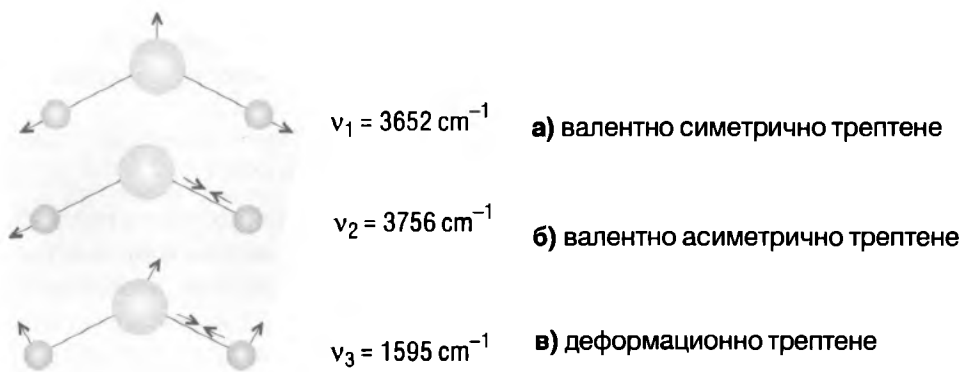
При стайна температура (25 °C или 298 K) почти всички молекули се намират в основно вибрационно състояние, за което $v = 0$. Следва, че основната вибрационна ивица в спектъра е между вибрационните нива с $v = 0$ и $v = 1$. Този преход се означава с $0 \rightarrow 1$, нарича се основен преход и неговата основна честота е равна на: $\nu_{\text{осн}} = \nu_0(1 - 2x_a)$, където x_a се нарича **константа на анхармоничност**.

Този преход има максимален интензитет. Съществуват и преходи между вибрационни състояния с други квантови числа, например преходите $0 \rightarrow 2$, $0 \rightarrow 3$ и т. н. Тези преходи се наричат **обертонови** и се извършват с по-ниска интензивност от основния преход.

Вибрационен спектър на многоатомни молекули

При многоатомните молекули анализът на вибрационния им спектър е свързан с определяне на зависимостта между видовете вибрации в молекулите и отделните ивици в техния спектър. Броят на възможните вибрации в дадена молекула зависи от броя на атомите в нея или по-точно от броя на координатите, определящи положението на атомите в молекулата. Ако молекулата се състои от N атома, броят на **основните (нормалните) вибрации** е равен на $3N - 6$ при нелинейни молекули и съответно $3N - 5$ при линейни.

Например в триатомните молекули на водата (H_2O) и на въглеродния диоксид (CO_2) броят на основните трептения е съответно $3 \cdot 3 - 6 = 3$ при водата и $3 \cdot 3 - 5 = 4$ при въглеродния диоксид, тъй като, както знаете, водните молекули са нелинейни (ъгълът $\text{HOH} = 104,5^\circ$), а молекулите на въглеродния диоксид са линейни (ъгълът $\text{OCO} = 180^\circ$). Възможните нормални трептения при H_2O и CO_2 са показани на фиг. 4 и фиг. 5.

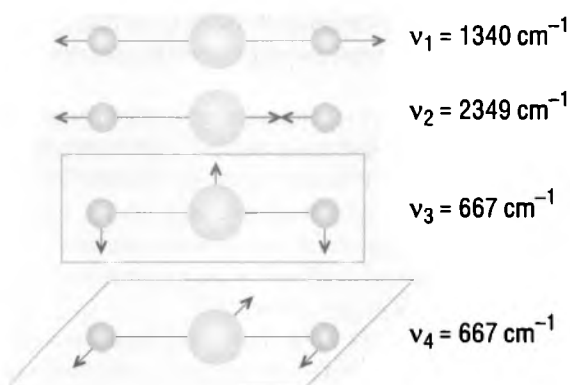


Фиг. 4. Видове вибрационни движения в молекулата на водата. Валентни трептения – симетрично (ν_1), антисиметрично (ν_2) и деформационно (ν_3)

Трептения, при които се променя предимно дължината на химичните връзки, се наричат **валентни трептения**.

Например две от трептенията при водата (фиг. 4 а и б) са валентни. При едното от тях O-H -връзките се разтеглят и свиват едновременно и то се нарича **симетрично валентно трептене** (ν_s) – фиг. 4 а. Другото валентно трептене (фиг. 4 б) е **асиметрично** (ν_{as}). Водородните атоми при това трептене на водата се движат асиметрично. Третото нормално трептене при водата (фиг. 4 в) е свързано с промяна на валентния ъгъл HOH . Трептения, при които се променят валентните ъгли, се наричат **деформационни трептения**. Нормалните трептения при водата са съответно при $\nu_s = 3252 \text{ cm}^{-1}$ – валентно симетрично, $\nu_{as} = 3756 \text{ cm}^{-1}$ – валентно асиметрично и $\nu_{def} = 1595 \text{ cm}^{-1}$ – деформационно.

На фиг. 5 са показани основните трептения (вибрации) при CO_2 . Тъй като молекулата е линейна триатомна, тези трептения са четири. Трептенията с честота ν_1 и ν_2 са съответно валентно симетрично и асиметрично. Деформационните трептения с честота ν_3 и ν_4 се разглеждат като две трептения с еднаква честота, извършващи се в две взаимноперпендикулярни равнини.



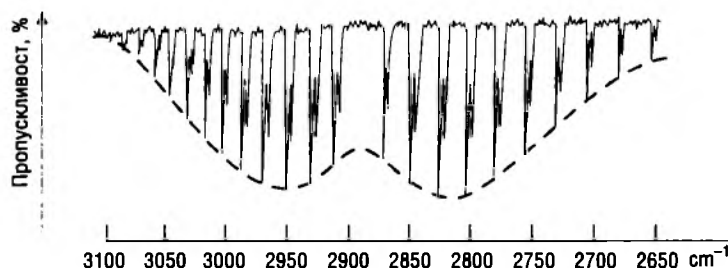
Фиг. 5. Видове вибрационни движения в молекулата на въглеродния диоксид CO_2 . Валентно симетрично (ν_1), валентно асиметрично (ν_2) и деформационни (ν_3 и ν_4). Двете последни трептения са изродени (имат еднаква енергия)

Инфрачервена спектроскопия. Характеристични ивици

За определяне строежа на молекулите чрез инфрачервена спектроскопия се използват електромагнитни вълни с дължина на вълната, респ. вълнови числа в инфрачервената област на спектъра от 400 до 4000 cm^{-1} . В тази област се намира енергията на вибрационните преходи на молекулите. Тъй като едновременно с вибрационния преход се извършват и голям брой ротационни преходи, инфрачервеният спектър на молекулите се състои не от отделни спектрални линии, а от **спектрални ивици**, всяка от които съответства на преход между две вибрационни нива. Ивиците, от своя страна, са съставени от множество спектрални линии, съответстващи на ротационните преходи.

При двуатомните молекули и при молекули, съдържащи сравнително малък брой атоми, инфрачервените (ИЧ) спектрални ивици се идентифицират сравнително лесно.

Например в молекулата на хлороводорода (HCl) броят на нормалните трептения е равен на $3N - 5 = 3 \cdot 2 - 5 = 1$. Затова в неговия ИЧ спектър се наблюдава само една ивица (фиг. 6), която се намира в областта от 2650 до 3050 cm^{-1} . От фиг. 6 се вижда, че тази ивица се състои от голям брой преходи, дължащи се на ротационните нива. Те се състоят от един по-интензивен преход, определящ се от по-често срещаният в природата изотоп $^{35}_{17}\text{Cl}$ (около 75%), и от друг по-слабо интензивен преход, дължащ се на $^{37}_{17}\text{Cl}$ (в природата около 25%).



Фиг. 6. ИЧ спектър на газообразен HCl . Тъй като природният хлор се състои от $^{35}_{17}\text{Cl}$ (75 %) и $^{37}_{17}\text{Cl}$ (25 %), то всеки ротационен преход се състои от два близки по енергия прехода. По интензивният преход е за по-разпространения изотоп

При молекули, съдържащи по-голям брой атоми, идентификацията на спектралните ивици е значително по-трудна задача, тъй като при тях броят на нормалните трептения е по-голям, в резултат на което ИЧ спектър се усложнява.

Например при молекули, съдържащи 20 атома, броят на нормалните трептения е $3 \cdot 20 - 6 = 54$. Броят на ивиците се усложнява и от наличието на **неосновни преходи** и **комбинационни честоти**, които са резултат от сума или разлика на двете основни честоти. Проблемът се опростява поради това, че основните ивици са на един или два порядъка по-интензивни от останалите. Освен това не всички честоти са активни. При бензена (C_6H_6) теоретично са възможни $3 \cdot 12 - 6 = 30$ трептения, но само 7 от тях са активни, т. е. извършват се с голяма интензивност.

Опитно е доказано, че някои ивици в ИЧ спектър на химичните съединения се наблюдават винаги в определен интервал от честоти и могат да бъдат съпоставени на вибрациите на едни и същи връзки или функционални групи. Те се наричат **характеристични честоти** или **характеристични ивици**. За характеристични честоти се говори, когато се има предвид честотата, при която поглъщането е максимално.

Една ивица е характеристична, ако енергията на нормалното трептене, което ѝ съответства, е локализирано в дадена част от молекулата.

Параметрите, от които зависят характеристичните честоти, са редуцираната маса (m_p) и силовата константа k :

$$\nu_{\text{хар.}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m_p}}$$

За да бъде дадена ИЧ ивица характеристична, необходимо е:

1. Редуцираната маса (m_p) на атомите, между които е образувана химичната връзка, да се различава значително от редуцираната маса на останалата част от молекулата.

Например връзката между водородния и кислородния атом в молекулата на фенола (C_6H_5-O-H) има значително по-малка редуцирана маса (m_p) в сравнение с останалата част (C_6H_5) от молекулата. Това означава, че вибрационното движение за връзката $-O-H$ се дължи главно на трептенето на лекия атом на водорода и не се предава на останалата част от молекулата чрез по-тежкия атом на кислорода.

2. Когато силовата константа (k) на дадена връзка се различава значително от силовите константи на съседните връзки, взаимодействието между трептенията (вибрациите) е ограничено. Кратните (двойните или тройните) връзки имат значително по-големи силови константи в сравнение с простите връзки и това е причина техните инфрачервени ивици да са характеристични.

В някои случаи е невъзможно ивиците на простите връзки да бъдат отнесени към определена химична връзка. В този случай се използва понятието **скелетни трептения** на молекулата.

В табл. 1 са дадени характеристичните интервали на някои химични връзки и функционални групи.

Табл. 1. ХАРАКТЕРИСТИЧНИ ИНФРАЧЕРВЕНИ ИВИЦИ НА НЯКОИ ХИМИЧНИ ВРЪЗКИ И ФУНКЦИОНАЛНИ ГРУПИ. ЧЕСТОТИТЕ СА ДАДЕНИ В cm^{-1}

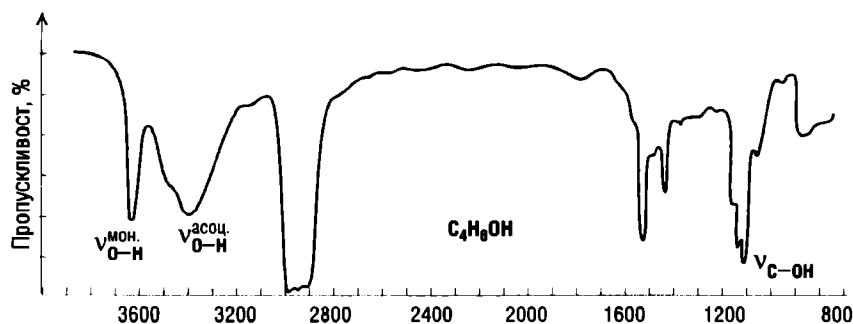
Връзка или функционална група	Характеристичен интервал	Връзка или функционална група	Характеристичен интервал
>C-H в $(-\text{CH}_3)$	2970–2950 2885–2865	$-\text{O-H}$ (без H-връзка)*	3650–3590
>C-H ($-\text{CH}_2$)	2930–2915 2860–2800	$-\text{O-H}$ (с H-връзка)**	3570–3200
C-H (в арили)	1585–1600 1400–1500	$-\text{O-H}$ (първична)***	1350–1260
>C=C<	1680–1640	$-\text{O-H}$ (вторична)	1370–1260
$=\text{C-H}$	3095–3010	$-\text{O-H}$ (третична)	1410–1310
$-\text{C}\equiv\text{C}-$	2270–2100	$-\text{O-H}$ (феноли)	
$\equiv\text{C-N}$	3320–3270	а) неасоциирани	3617–3599
$-\text{C}\equiv\text{N}$	2275–2215	б) димери	3600–3322
>C-F	1400–1100	>C=O (наситени)	1725–1705
>C-Cl	800–600	>C=O (ненаситени)	1685–1620
>C-Br	600–500	>C=O (ароматни)	1675–1660
>C-I	500–400	>N-H (първични)	3520–3300 1640–1560
		>N-H (вторични)	3500–3300 1580–1510
		>C-N<	1360–1250

* без водородна връзка; ** с водородна връзка; *** $-\text{OH}$ -група, свързана с първичен, вторичен или третичен водороден атом

Доказването на непознато съединение или на негови структурни фрагменти или функционални групи посредством ИЧ спектроскопията се извършва, като се съпостави спектъра на съединението със спектъра на познато съединение или с известни в литературата данни за характеристичните честоти (или интервали), съответстващи на опитно определената честота в ИЧ спектър на съединението с непознат строеж.

На фиг. 7 е даден ИЧ спектър на n-бутанол, разтворен в тетрахлорметан. Нормалният бутанол не образува водородни връзки с тетрахлорметана, но помежду си част от тези молекули се свързват с водородни връзки, образувайки димери. Неасоциираните $-\text{O-H}$ -връзки се характеризират с характеристична ивица в интервала $3650\text{--}3590\text{ cm}^{-1}$ (вж. табл. 1). Определянето на хидроксилна група по съответната опитна ивица е еднозначно, тъй като в ИЧ спектри на органичните съединения единствено $-\text{O-H}$ -връзката има честота на трептене над 3550 cm^{-1} . Ивицата между 3635 и 3600 cm^{-1} е характерна за разреждени разтвори на съединения с хидроксилна група в неполярни разтворители. При увеличаване на концентрацията на разтвора се на-

блюдават и ивици между 3570 и 3200 cm^{-1} , която се дължи на асоцииране на молекулите на хидроксилното производно чрез свързването им с водородни връзки ($\text{O-H} \cdots \text{O-H}$).



Фиг. 7. ИЧ спектър на п-бутанол в разтвор на тетрафлорометан (CCl_4)

Ивицата между 2970 и 2800 cm^{-1} се дължи на C-H трептения при връзките между водородните и въглеродните (първични и вторични) атоми.

ЕЛЕКТРОННИ СПЕКТРИ

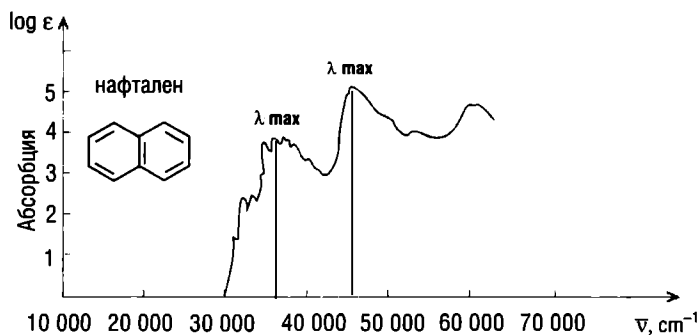
Електронните спектри на молекулите се определят от електронния им строеж. Докато вибрационните спектри, които вече сте изучили, характеризират дадена химична връзка или функционална група, *електронните спектри характеризират електронната структура на молекулите. Те се реализират при преход на електрон между заети и незаети електронни състояния на молекулите.* Енергията, необходима за преход на молекулите от основно в електронновъзбудено състояние, е от порядъка на електронволти. От същия порядък е и енергията, която се излъчва от молекулите при прехода им от електронновъзбудено в основно състояние. Електромагнитното лъчение, което се поглъща или излъчва от възбудените молекули при електронните преходи, е във видимата или ултравиолетовата (UV) част на спектъра и е от порядъка на $1,4 \cdot 10^4$ до 10^6 cm^{-1} .

Тъй като енергията на електронните преходи е значително по-голяма от енергията, необходима за извършване на вибрационните и ротационните преходи

$$E_{\text{ел.}} \gg E_{\text{вибр.}} \gg E_{\text{рот.}}$$

то при всеки електронен преход се реализират множество вибрационни и ротационни преходи. Ето защо в течните и особено в твърдите тела вибрационните и ротационните компоненти на електронните спектри са много близки по енергия, в резултат на което се получава **непрекъснат спектър, състоящ се от широки спектрални ивици.**

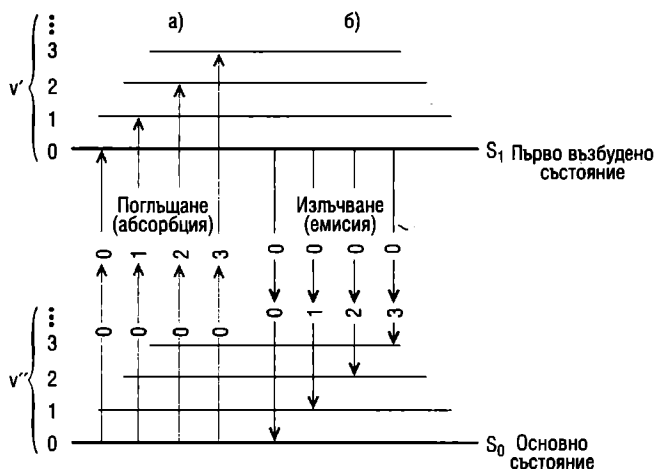
Например на фиг. 8 е даден опитно полученият електронен спектър на нафтадена, който се състои от няколко ивици:



Фиг. 8. Електронен абсорбиционен спектър на нафталена, състоящ се от няколко ивици

Тази структура на електронните спектри се дължи на факта, че при електронните преходи се извършват едновременно и вибрационни преходи. Електроните, които имат значително по-малка маса от атомните ядра, се преразпределят много по-бързо от ядрата при възбуждане на молекулите. Времето за преразпределение на електронната плътност при възбуждане на молекулите е от порядъка на 10^{-16} s.

Тъй като при обикновена температура молекулите в основно състояние (E_0) се намират в състояние с вибрационно квантово число, равно на нула ($v_0 = 0$), то електронният абсорбиционен преход се извършва от това вибрационно ниво до някое от вибрационно-ротационните нива на възбудената молекула с вибрационни квантови числа $v_0', v_1', v_2', \dots, v_n'$ (фиг. 9 а). Обратно, възбудената молекула излъчва от вибрационното ниво с $v' = 0$ до някое от ротационно-вибрационните нива на основното състояние (фиг. 9 б). Затова както абсорбиционните, така и излъчвателните (емисионните) спектри имат ивичеста структура.



Фиг. 9. Схема на процесите на абсорбция на електромагнитно лъчение (а) и на излъчване (б). Електронният преход между вибрационни нива $v_0 = 0$ и $v' = 0$ се нарича **0 – 0 преход**

Енергията на електронните преходи ($\Delta E_{i \rightarrow j}$) е равна на разликата между енергията на съответните нива, между които се извършва електронния преход:

$$\Delta E_{i \rightarrow j} = h\nu = E_j(v_n') - E_i(v_0),$$

където $E_i(v_0)$ е енергията на началното, а $E_j(v_n')$ – енергията на крайното състояние, между които се извършва електронният преход.

Преходът между електронни състояния с $v_0 = 0$ и $v_0' = 0$ се нарича **нула–нула преход** и се означава с **0–0**. Това са преходи между две „чисти“ електронни състояния. Обикновено за простота, вибрационните квантови числа не се отбелязват.

Честотата (ν) на погълнатото или излъчено електромагнитно лъчение при електронните преходи е равна на:

$$\nu = \frac{E_j - E_i}{h} = \frac{\Delta E_{i \rightarrow j}}{h}.$$

Честотите, съответно дължината на вълната на погълнатото или излъченото електромагнитно лъчение при електронните преходи за повечето молекули са във видимата (от около 400 до 700 nm) или в ултравиолетовата (от 10 до 400 nm) част на електромагнитния спектър. Затова молекулната електроскопия, която се базира на електронните преходи в молекулите, се нарича **UV-VIS-спектроскопия**.

Интензитетът на ивиците при електронните спектри се измерва обикновено в стойности на светлинна абсорбция. Много често получените резултати се преизчисляват в единици за **молярна абсорбируемост ϵ** . Нейното измерение е литър мол.см ($l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$). Тя характеризира абсорбционната способност на веществото при определена дължина на вълната (λ).

Връзката между светлинната абсорбция (**A**) и молярната абсорбируемост (ϵ) е

$$A = \epsilon \cdot b, \text{ където } b \text{ е дебелината на слоя от изследваното вещество.}$$

Спектроскопските ивици при електронната спектроскопия, за разлика от вибрационната, не се характеризират с честотата (ν), респ. с дължината на вълната (λ), ограничаващи ивицата (например ν_1 и ν_2 ; λ_1 и λ_2), а с честотата, съответно дължината на вълната, при която ϵ има максимална стойност. Те се означават с ν_{max} , съответно λ_{max} (фиг. 8).

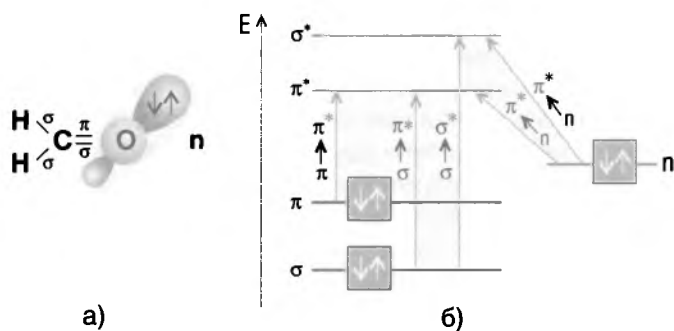
Молярната абсорбируемост при електронните спектри на органичните вещества се изменя в широки граници – от 10^1 до $10^5 l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$.

Когато електронните преходи имат малка стойност на ϵ , те се наричат ниско (или слабо) интензивни, а при големи стойности на ϵ – интензивни.

Например първата ивица в електронния спектър на нафталена, дадена на фиг. 8 е по-слабо интензивна от втората. На тази фигура, тъй като стойността на ϵ е значителна, е дадена стойността на неговия десетичен логаритъм (**log ϵ**).

Видовете електронни преходи според вида на състоянията (молекулните орбитали), между които се извършва електронния преход, се определят от вида на молекулните орбитали σ , π , δ – съответно свързващи и антисвързващи. Някои молекули, имащи атоми на кислорода, азота, сярата и др., съдържат и валентно неангажирани двукратно заети атомни орбитали. Те се означават с **n** и от тях също може да се извършва преход на електрон на антисвързващи орбитали.

Например в молекулата на метанала (**H-CHO**) има три вида орбитали – свързващи (σ) и антисвързващи (σ^*); π -свързващи (π) и антисвързващи (π^*) и n-орбитала, локализирана при кислородния атом (фиг. 10 а).



Фиг. 10. Схема на молекулата на метанола (а) и възможните електронни преходи между различните видове молекулни орбитали (б) $\sigma \rightarrow \sigma^* > \sigma \rightarrow \pi^* > n \rightarrow \sigma^* > \pi \rightarrow \pi^* > n \rightarrow \pi^*$

Възможните електронни преходи според вида на орбиталите при метанола са показани на фиг. 10 б.

Схемата на енергетичните нива, дадена на фиг. 10, не винаги е валидна. При някои молекули *n*-орбиталата (или орбиталите) могат да имат по-ниска енергия от най-високо енергетичната свързваща *π*-орбитала. Същественото е, че тази схема илюстрира възможните електронни преходи в зависимост от вида на молекулните орбитали.

σ – σ*-преходите се извършват при преход на електроните от сигма-свързваща (σ) на сигма-антисвързваща (σ*) молекулна орбитала. Тези преходи са високо енергетични и се намират в далечната ултравиолетова област на спектъра ($\lambda < 200 \text{ nm}$). Опитно те трудно се изследват и тяхното значение за установяване на строежа на молекулите е ограничено.

n → σ*-преходи са характерни за наситените молекули (молекули само със сигма-връзки), съдържащи атоми (кислородни, азотни, халогенни и др.) с валентно неангажирани електрони. Те са по-ниско енергетични от σ → σ*-преходите. Преходът *n* → σ* при йодометана (CH₃-I) е при $\lambda > 250 \text{ nm}$, а σ → σ*-преходът при метана – при $\lambda < 200 \text{ nm}$.

n → π*-преходите се извършват при преход на електрон от *n*-орбитала на антисвързваща π*-орбитала. Този вид преходи са характерни за органични съединения, имащи в молекулата си сложна (или сложни) връзка и атоми с валентно неангажирани електрони от последния слой (кислородни, азотни, серни, халогенни и др.). Най-често тези съединения съдържат функционалните групи:



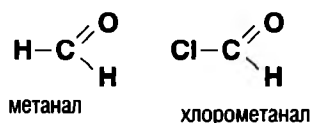
Много често тези групи са причина за цветността на съединенията и се наричат **хромофорни групи**. Енергията на *n* → π*-преходите е много по-ниска от енергията на *n* → σ*-преходите и спектралните *n* → π*-ивици се намират във видимата част на спектъра за повечето органични съединения. *n* → π*-преходите са слабо интензивни.

π → π*-преходите се извършват в резултат на преход на електрон от свързващата π-молекулна орбитала на антисвързващата π*-МО. Абсорбционните π → π* ивици са различни по енергия в зависимост от състава и строежа на молекулите. Те могат да се намират в ултравиолетовата, видимата или инфрачервената област на спектъра. Интензитетът им също варира в широки граници – от слабо интензивни до много интензивни спектрални ивици.

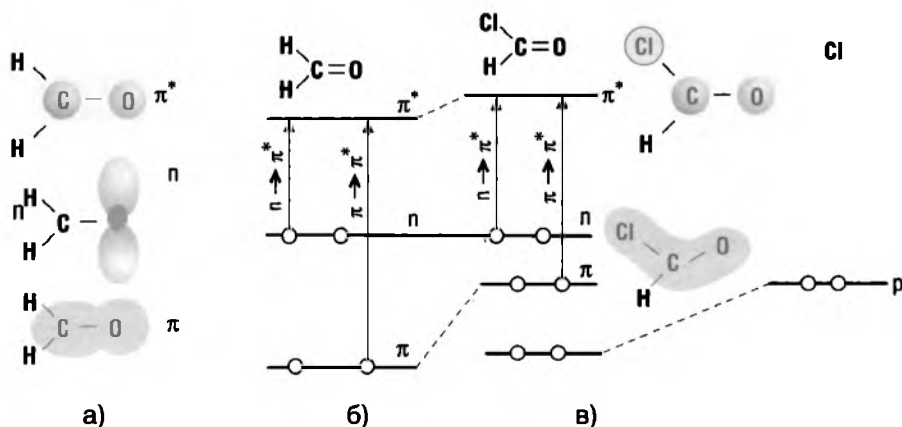
$\pi \rightarrow \pi^*$ -**преходите** представляват интерес не само за установяване строежа на молекулите, но и за практиката. Цветът на веществата, които се използват като багрила, се определя именно от тях. Почти всички естествени и синтетични багрила съдържат π -връзки и π -електрони. В много случаи цветът на веществата, освен от наличието на π -електрони, се дължи и на определени функционални групи, наречени **хромофорни групи** или само **хромофори** (носители на цвят).

Някои заместители, които се вкарват допълнително в молекулите, изместват абсорбционната ивица на даден хромофор към по-късите или към по-дългите вълни на спектъра. В първия случай заместителят има **хипсохромен ефект**, а във втория – **батохромен**. Даден заместител може да влияе по различен начин (хипсохромно или батохромно) върху различна ивица в зависимост от вида на електронния преход.

Например заместването на един водороден атом в молекулата на метанала с хлорен атом

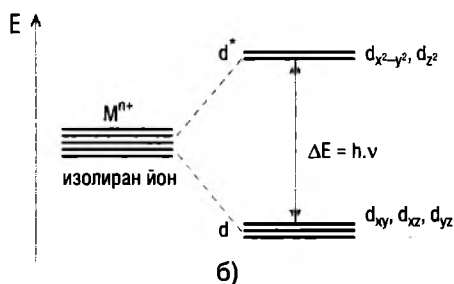


предизвиква слабо хипсохромно отместване на $n \rightarrow \pi^*$ -илицата и батохромно – на $\pi \rightarrow \pi^*$ -илицата (фиг. 11). Това се дължи на по-голямото влияние на хлорния атом върху енергията на свързващата (π) и антисвързващата (π^*)-МО в сравнение с влиянието му върху енергията на n -орбиталата.



Фиг. 11. Схема на π -, n - и π^* -молекулните орбитали на метанала (а) и на неговите $n \rightarrow \pi^*$ и $\pi \rightarrow \pi^*$ -преходи (б). Хлорният атом в хлорометанала (ClCHO) предизвиква батохромен ефект върху $\pi \rightarrow \pi^*$ -прехода и хипсохромен ефект върху $n \rightarrow \pi^*$ -прехода (в)

$d \rightarrow d^*$ -преходите са характерни за комплексните съединения. Под действието на лигандите d -атомните орбитали на комплексообразувателя, които в изолирания йон имат еднаква енергия (са изродени), се разцепват, като израждането им се сменя частично. Големината и видът на разцепването зависи от геометрията на комплекса (октаедрична, тетраедрична, квадратна) и от вида на лигандите. На фиг. 12 е показано разцепването на d -атомните орбитали на комплексообразувател, имащ един електрон в d -орбиталите и октаедрична геометрия.



Фиг. 12. Електронен $d \rightarrow d^*$ -преход в октаедричен комплекс и конфигурация на комплексобразувателя $(M^{n+})d^1$

Най-често абсорбционните ивици на $d \rightarrow d^*$ -преходите са във видимата част на спектъра. Затова повечето от комплексните йони и съединения са цветни.

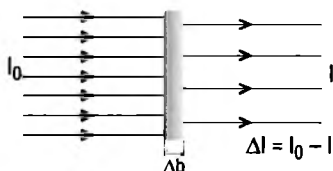
СПЕКТРОСКОПИЯ ВЪВ ВИДИМАТА И УЛТРАВИОЛЕТОВАТА ЧАСТ НА СПЕКТЪРА

Спектроскопията във видимата и ултравиолетовата част на електромагнитния спектър има най-общо две основни области на приложение.

1. **Първата** се основава на връзката между интензитета на преминалото през веществото лъчение и неговата концентрация. На тази зависимост се базират **фотометричните методи за количествен анализ**. В основата на тези методи, очевидно, лежи явлението абсорбция (поглъщане) на монохроматично лъчение с определена дължина на вълната (предимно във видимата или близката ултравиолетова област) от молекулите на веществото. Основен закон на фотометрията е законът на Буге–Ламбер –Беер:

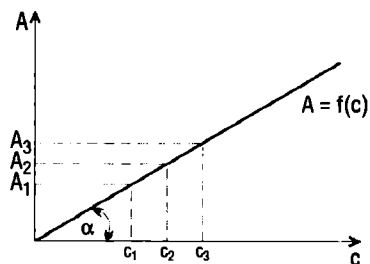
$$A = \lg \left(\frac{I_0}{I} \right) = a \cdot b \cdot c ,$$

където **A** е количеството на абсорбираната светлина, **lg** – десетичен логаритъм, **I_0** – интензитетът на падащото монохроматично лъчение, **I** – интензитетът на преминалата светлина, **a** – константа, характеризираща абсорбируемостта на веществото, **b** – дебелината на абсорбиращия слой и **c** – концентрацията на молекулите (молната концентрация на веществото). На фиг. 13 е показана схемата на поглъщане на електромагнитното лъчение от веществото.



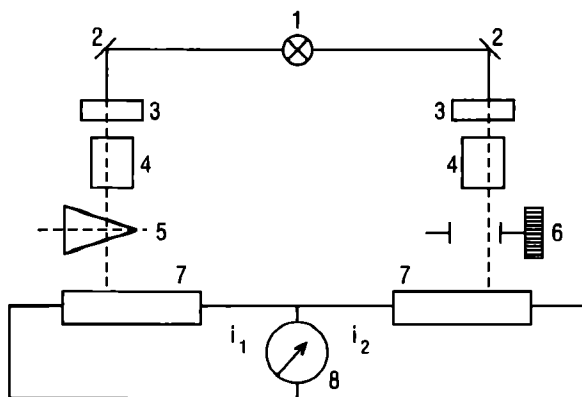
Фиг. 13. Схема на поглъщане на монохроматично електромагнитно лъчение от веществото. I_0 – интензитет на началното лъчение, I – интензитет на преминалото през веществото лъчение, Δb – дебелина на слоя от веществото

Графично законът на Буге–Ламбер–Беер се представя с права линия, която минава през началото на координатната система (фиг. 14).



Фиг. 14. Графика на зависимостта между концентрацията и абсорбируемостта според закона на Буге–Ламбер–Беер. Константата (a), която зависи от вида на веществото, определя ъгъла α и е равна на $a = \frac{\operatorname{tg} \alpha}{b}$.

Фотометричният анализ се извършва с прибори. На фиг. 15 е показана принципна схема на един такъв прибор.



Фиг. 15. Схема на фотоелектричен колориметър

1) лампа; 2) огледала; 3) филтри; 4) кювети; 5) сив клин; 6) измеримо свиваема бледа; 7) фотоелемент; 8) измерителен прибор

В абсорбционната кювета, означена с 4 на фиг. 15, се поставя разтвор на изследваното вещество, а в кюветата 3 – чист разтворител. Първо се построява стандартната права $A = f(c)$ (вж. фиг. 14), като последователно се определя A на най-малко три разтвора с позната концентрация. За разтвора с непозната концентрация се определя неговата абсорбируемост (A) и от графиката $A = f(c)$ – неговата концентрация.

2. Втората възможност за приложение на електронната спектроскопия се основава на връзката между строеж на молекулите на дадено химично съединение и неговия спектър във видимата и ултравиолетовата област.

Положението на абсорбционните ивици и максимуми ($\lambda_{\max}$) и техният интензитет зависят от електронния и стеричния ефект на заместителите към различни хромофорни системи, както и от наличието на междумолекулни и вътрешномолекулни взаимодействия. Основно електронната (**UV** и **VIS**) спектроскопия се прилага в органичната химия.

Опитните данни за електронните спектри на органичните съединения обхващат предимно областта от електронния спектър от 200 до 800 nm. Изследванията в далечната UV-област при $\lambda < 200$ nm срещат значителни трудности поради:

- а) скъпата апаратура, която трябва да се използва;
- б) необходимостта да се работи в азотна атмосфера, тъй като под 200 nm абсорбира кислородът от въздуха;
- в) повечето разтворители на органичните съединения при дебелина на слой 0,1 cm са оптично прозрачни (не поглъщат лъчение) над 190–210 nm.

Основни хромофорни групи и електронни спектри на някои видове органични съединения

За целите на структурния анализ на органичните съединения е необходимо да се познават спектралните свойства на основните класове съединения или по-точно на хромофорните им групи.

Хромофорните групи се идентифицират според мястото на абсорбционните им ивици или мястото на λ_{max} във видимата или ултравиолетовата област на спектъра и според тяхната интензивност. Освен това е необходимо да се отчете специфичното действие на заместителите към хромофорите върху положението и интензивността на абсорбционните ивици.

За алифатните (мастните) и алициклените въглеводороди, при които са възможни само $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -преходи, изследването им с този вид спектрален метод е значително затруднено поради факта, че те поглъщат при $\lambda < 200$ nm.

Това се отнася и до техните производни – алкохоли, амини, етери и др., при които са възможни и $n \rightarrow \sigma^*$ -преходи. При заместители като бром, сяра, йод и други по-слабо електроотрицателни атоми се наблюдава чувствително изменение на $n \rightarrow \sigma^*$ -преходите към по-дългите вълни.

Ненаситените ациклени въглеводороди с една двойна връзка (олефините) имат абсорбционна ивица в интервала 180–260 nm, която се дължи на $\pi \rightarrow \pi^*$ -преход. Нарастването на въглеродната верига, както и броят на алкиловите остатъци, свързани непосредствено с въглеродните атоми, между които е образувана двойната връзка, оказват батохромно отместване на тази ивица. Например за 2-бутенът ($\text{CH}_3\text{--CH=CH--CH}_3$) λ_{max} е при 185 nm, докато етенът ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$) поглъща при 163–175 nm.

Диените и полиените със спрегнати двойни връзки имат интензивен абсорбционен максимум между 217 и 245 nm с $\epsilon_{\text{max}} = 20\,000\text{--}26\,000$, дължащ се на $\pi \rightarrow \pi^*$ -преход. Батохромното отместване на тази ивица, в сравнение с въглеводородите с изолирана двойна връзка, се дължи на ефекта на спрягане на π -електроните. Удължаването на спрегнатата верига при полиените предизвиква батохромно отместване на първата абсорбционна ивица.

Полиените със спрегнати връзки имат обща формула $\text{H--(CH=CH)}_n\text{--H}$. За първите четири члена ($n = 1, 2, 3, 4$) батохромният ефект може да се изчисли по формулата:

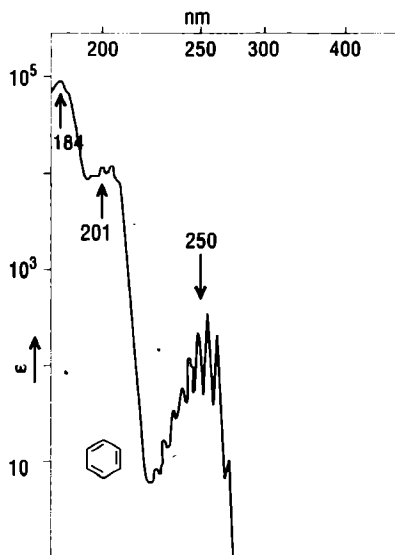
$$\bar{\nu}_{\text{max}} (\text{cm}^{-1}) = 59\,000 - 7000n,$$

където $\bar{\nu}_{\text{max}}$ е максимумът в първата абсорбционна ивица, а n – броят на спрегнатите фрагменти. С увеличаване на веригата за $n > 4$ горната проста зависимост не е в сила.

Алкините имат $n \rightarrow \pi^*$ -преход при 185–190 nm, който при нарастване на веригата се отмества батохромно.

Полиините се характеризират с две абсорбционни ивици в интервала 200–400 nm. Едната, между 200 и 280 nm, е високо интензивна и другата – средно интензивна при 340–390 nm.

Бензенът и неговите производни общо се характеризират с преходите, определящи се от делокализираната π -електронна система в бензеновото ядро. За бензена са характерни три $\pi \rightarrow \pi^*$ -абсорбционни ивици, съответно при $\lambda' = 184$ nm, $\lambda'' = 193$ –204 nm и при $\lambda''' = 230$ –270 nm (фиг. 16).



Фиг. 16. Ултравиолетов спектър на бензена. Трите прехода са от $\pi \rightarrow \pi^*$ -тип и на тях съответстват три абсорбционни ивици с λ_{max} при 184, 201 и 250 nm

При производните на бензена се наблюдава батохромно отместване на максимумите, което зависи от вида на заместителите и взаимното им разположение в бензеновото ядро.

Карбонилните съединения и карбоксилните киселини проявяват известно сходство в спектралните си свойства. Алканалите и кетоните поглъщат в три области на ултравиолетовия спектър. Първата ивица при 150–170 nm се дължи на $\pi \rightarrow \pi^*$ -преход, втората – на $n \rightarrow \sigma^*$ -преход (170–200 nm) и третата при 270–290 nm се дължи на $n \rightarrow \pi^*$ -преход. Първите две ивици се изследват трудно поради това, че се намират във високоенергетичната част на спектъра. Третата ивица ($n \rightarrow \pi^*$) е слабо интензивна, но е достъпна за изследване.

При карбоксилните киселини и при техните производни (например при естерите им) абсорбционните максимуми са изместени към по-късите вълни под действието на хидроксилната група от състава на карбоксилната група.

Ненаситените α, β -дикарбонилни съединения имат интензивна $\pi \rightarrow \pi^*$ -ивица подобно на диените. $n \rightarrow \pi^*$ -абсорбционният максимум също се отмества батохромно под действието на ефекта на спрягане на π -електроните от карбонилната група и π -електроните от двойната въглерод-въглеродна връзка.

Хетероциклените съединения с пет- или шестатомни цикли проявяват известно сходство в UV-спектрите си с техните циклични въглеводородни аналози. Например спектрите на шестатомните хетероциклични съединения пиридин, пиримидин, пиразин и пиридинизин имат разположение на ивиците, подобно на бензена, но интензитетът е с един порядък по-голям.

Най-простите азотосъдържащи съединения са амините. Азотният атом в молекулите им има една свободна валентна електронна двойка и затова в спектрите на наситените амини е възможна ивица, дължаща се на $n \rightarrow \sigma^*$ -преход, а при ненаситените амини $n \rightarrow \pi^*$ -преход и ивица. Тук може да се отнесе и амонякът (NH_3), при който се наблюдават няколко абсорбционни ивици, като най-дълговълновата съответства на $n \rightarrow \sigma^*$ -преход.

Амините, съдържащи двойни връзки, имат в спектралните си ивици съответстващи на $\pi \rightarrow \pi^*$ и $n \rightarrow \pi^*$ -преходи.

Електронните спектри могат да бъдат намерени в специализираните справочници за UV-спектрите на органичните съединения.

ОПРЕДЕЛЯНЕ НА ЕМПИРИЧНИ, МОЛЕКУЛНИ И СТРУКТУРНИ ФОРМУЛИ НА ОРГАНИЧНИ МОЛЕКУЛИ (упражнение)

Преди да се анализира едно вещество за установяване на състава и строежа на неговите молекули, то трябва да се получи в чист вид. С методите за изолиране и пречистване на веществата – декантиране, екстракция, филтриране, прекристализация, дестилация, хроматографски методи и др., вече сте запознати от предишните лабораторни упражнения. Получените чисти вещества се подлагат на изследване за установяване на техния състав и строеж.

Първо се установяват техните физични характеристики – цвят, физично състояние, температура на топене и кипене, плътност, разтворимост в различни разтворители и др.

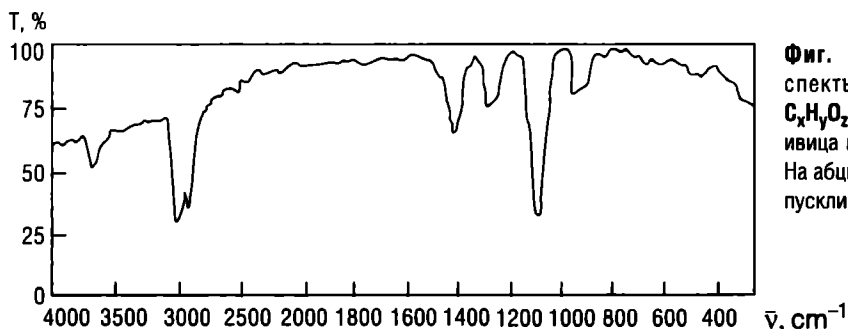
За установяване на качествения и количествения състав съединенията се подлагат на **елементен анализ**. Въз основа на този анализ се определят **емпиричните формули** на веществата. За определяне на **молекулната формула** е необходимо да се определи относителната молекулна маса на молекулите на веществото чрез подходящи методи – криоскопски, ебулиоскопски, по плътността на парите, чрез мас-спектрометричен метод и др. От данните на елементния анализ и от молекулната маса се определя молекулната формула на съединението.

За определяне вида на свързване на атомите в молекулите и на структурните (конституционните) формули на съединенията се използват химични и **инструментални методи**.

Инструменталните методи, които се използват за определяне на строежа на молекулите, са: инфрачервена спектроскопия, спектроскопия на разсейване, електронна спектроскопия във ултравиолетовата и във видимата част на електромагнитния спектър, ядреномагнитен резонанс, електроннопарамангнитен резонанс, мас-спектрометрия и др.

Задача 1. Определете емпиричната, молекулната и структурната (конституционната) формула на едно вещество, за което опитно е установено:

1. Качественият състав на веществото е въглерод, водород и кислород;
2. При изгаряне на 10 mg от веществото се образуват 19,14 mg CO_2 и 11,79 mg H_2O ;
3. Разтвор, съдържащ 0,17 g от веществото в 84 g вода, дава понижение на температурата на замръзване $\Delta T_3 = -0,081^\circ \text{C}$;
4. Инфрачервеният спектър на веществото е (фиг. 17):

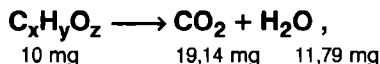


Фиг. 17. Инфрачервен спектър на веществото $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ има характеристична ивица при $3200\text{--}3600 \text{ cm}^{-1}$. На абцисата е нанесена пропускливостта (T)

Примерно решение

1. Общата формула на веществото се определя от качествения състав – $C_xH_yO_z$.

2. От данните за масата на продуктите CO_2 и H_2O , получени при изгаряне на веществото



се определя емпиричната формула по следния начин:

а) Тъй като от 1 mol (12 g/mol) въглерод (C) се образува 1 mol (44 g/mol) въглероден диоксид (CO_2), а от 2 mol (2 g/mol) водород (H) – 1 mol (18 g/mol) вода (H_2O), то масата на въглерода и водорода в 10 mg от веществото е равна на:

$$m_C = \frac{12 \text{ g/mol} \cdot 19,14 \text{ mg}}{44 \text{ g/mol}} = 5,22 \text{ mg въглерод}$$

$$m_H = \frac{2 \text{ g/mol} \cdot 11,79 \text{ mg}}{18 \text{ g/mol}} = 1,31 \text{ mg водород}$$

Очевидно, че масата на кислорода, съдържащ се в 10 mg от веществото, е: $10 \text{ mg} - (5,22 \text{ mg} + 1,31 \text{ mg}) = 3,47 \text{ mg}$ кислород.

б) Масовите части (W) на всеки от елементите в 10 mg от веществото са равни на:

$$W(C) = \frac{m(C)}{m(\text{вещество})} = \frac{5,22 \text{ mg}}{10 \text{ mg}} = 0,522$$

$$W(H) = \frac{m(H)}{m(\text{вещество})} = \frac{1,31 \text{ mg}}{10 \text{ mg}} = 0,131$$

$$W(O) = \frac{m(O)}{m(\text{вещество})} = \frac{3,47 \text{ mg}}{10 \text{ mg}} = 0,347$$

в) За да се определи емпиричната формула на веществото, необходимо е отношението между масовите части да се превърне в отношение между брой атоми. Това отношение се получава, като масовите части на всеки един от елементите се раздели с атомната маса на всеки един от атомите ($A_C=12$, $A_H=1$ и $A_O=16$). В случая те са закръглени до цели числа.

$$\frac{0,522}{12} : \frac{0,131}{1} = \frac{0,347}{16} = 0,0434 : 0,131 : 0,0217$$

Като се раздели полученото отношение с най-малкото число (0,0217), се получава:

$$\frac{0,0434}{0,0217} : \frac{0,131}{0,0217} : \frac{0,0217}{0,0217} = 2 : 6 : 1$$

Следователно отношението между броя на атомите (N) в емпиричната формула на това съединение е:

$$N(C):N(H):N(O) = 2:6:1,$$

т.е. $x=2$, $y=6$ и $z=1$ и емпиричната формула е C_2H_6O .

г) Молекулната маса на съединението се определя по криоскопския метод от понижението на температурата на замръзване, дадена в условието на задачата. Използват се формулите за понижение температурата на замръзване на разтворите на неелектролити:

$$|\Delta T_3| = E_3 \cdot \frac{m_1}{m_2} \cdot \frac{1000}{M}$$

От горната формула за M се получава:

$$M = E_3 \cdot \frac{m_1}{m_2} \cdot \frac{1000}{|\Delta T_3|},$$

където ΔT_3 е понижението на температурата на замръзване на разтвора, E_3 – криоскопската константа на разтворителя (за водата тя е равна на $1,86^\circ\text{C}$), m_1 – масата на разтвореното вещество, m_2 – масата на разтвора ($m_{\text{р-л}} + m_{\text{р-но в-во}}$). Коефициентът 1000 е въведен, тъй като ΔT_3 се дефинира за 1000 масови единици (mg, g, kg) разтвор.

Като се замести с данните от задачата за M , се получава

$$M = 1,86^\circ\text{C} \cdot \frac{0,17\text{g}}{84,17\text{g}} \cdot \frac{1000}{0,081^\circ\text{C}} = 46,37$$

Относителната молекулна маса на веществото с емпиричен състав $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ е 46,37, която съвпада с определената по опитен път молекулна маса. Следователно изследваното вещество има молекулна формула $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, която съвпада с емпиричната.

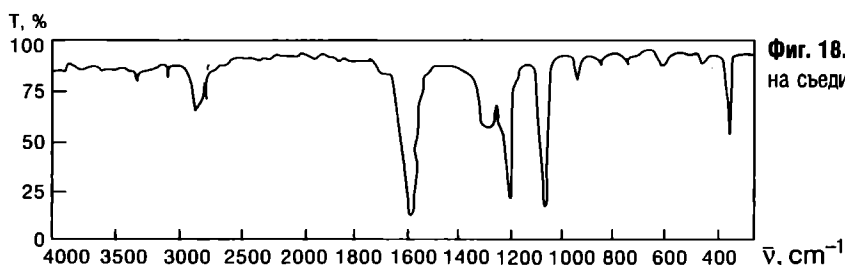
д) На тази молекулна формула ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) може да съществуват повече от едно вещество. Например това може да е етанолът ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-OH}$) или диметиловият етер ($\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$).

В ИЧ-спектърът, показан на фиг. 19, има спектрална ивица при $3200\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$, която е характерна за -O-H -връзка и затова може да се заключи, че в изследваното съединение се съдържа хидроксилна група.

Изводът, който може да се направи въз основа на опитните данни и от проведените изчисления, е, че непознатото вещество е етанол ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$).

Задача 2. Определете емпиричната, молекулната и структурната (конституционната) формула на органичното съединение, за което са известни следните опитни факти:

1. Молекулите на това вещество са изградени от въглерод, водород и кислород.
2. При изгаряне на 15 mg от веществото се образуват 34,138 mg CO_2 и 13,965 H_2O ;
3. Разтвор, съдържащ 10 mg от веществото в 90 mg вода, дава понижение на температурата на замръзване $\Delta T_3 = -3,206^\circ\text{C}$.
4. Инфрачервеният спектър на веществото е показан на фиг. 18.



Фиг. 18. Инфрачервен спектър на съединението $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$

5. Воден разтвор от това вещество не редуцира диаминосребърен хидроксид $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ при загряване.

Отг.: ацетон.

Задача 3. Определете емпиричната, молекулната и структурната формула на съединение, за което са известни следите опитни факти:

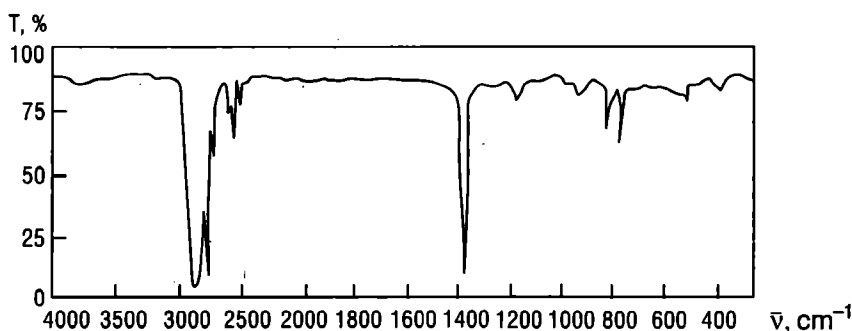
1. Молекулите на веществото са изградени само от въглерод и водород по данни от качествения анализ.

2. При изгаряне на 12,5 mg от веществото са получени 39,286 mg въглероден диоксид и 16,071 mg вода.

3. Веществото е безцветна течност, неразтворима във вода. Добре се разтваря в бензен.

4. Разтвор, съдържащ 5,51 mg от веществото в 84,49 mg бензен, дава понижаване на температурата на замръзване (кристализация) равно на $3,319^\circ\text{C}$. Криоскопската константа на бензена е $5,07^\circ\text{C}$, а $T_{\text{з}}$ на бензена е $5,4^\circ\text{C}$.

5. Инфрачервеният спектър на веществото е показан на фиг. 19.



Фиг. 19. Инфрачервен спектър на съединението C_xH_y

6. Съединението не реагира с разтвор на бром във вода.

Отг.: циклохексан.

Задача 4. Определете емпиричната, молекулната и структурната формула на съединение, за което са известни следите опитни факти:

1. Веществото е безцветна течност, с неприятна миризма, разтворимо във вода.

2. Качественият анализ показва, че молекулите му са изградени от въглерод, водород и азот.

3. От 8,2 mg от веществото се получават 16,037 mg CO_2 и 3,098 mg NH_3 .

4. При разтваряне на 0,45 mg от веществото в 15,0 mg вода се получава разтвор, който замръзва при $T_{\text{з}} = -1,203^\circ\text{C}$.

5. В инфрачервения спектър на веществото се наблюдават характеристични ивици в следните интервали:

а) $3500\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$; б) $1360\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$; в) $2975\text{--}2950\text{ cm}^{-1}$; г) $2860\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$.

6. В UV-спектър се наблюдава ивица при 213 nm, която изчезва, ако разтворът има $\text{pH} < 7$. След определяне на структурната формула установете вида на този преход и дайте обяснение защо той изчезва в кисела среда.

Отг.: аминокетан.

НАКРАТКО

Спектроскопията е експериментален метод за изследване на атомните и молекулните системи. Тя се базира на поглъщане и изпускане на електромагнитно лъчение от атомите (*атомна спектроскопия*) или от молекули (*молекулна спектроскопия*) при прехода им от едно в друго енергетично състояние. Електромагнитното лъчение се характеризира като вълна с честота (ν), дължина на вълната (λ) и скорост на разпространение (c). Те са свързани с уравнението $\nu\lambda = c$. Според корпускулярната теория електромагнитното лъчение е поток от фотони с енергия $E=h\nu$. Пълната енергия на една молекула може да се представи като сума от електронна, вибрационна, ротационна и транслационна.

$$E = E_{\text{ел.}} + E_{\text{виб.}} + E_{\text{рот.}} + E_{\text{тр.}}$$

Последната енергия не се квантува и не носи информация за строежа на молекулите. Въз основа на останалите видове енергия, които се квантуват, са създадени съответните видове спектроскопия – електронна, вибрационна и ротационна, които използват различно по енергия лъчение (лъчение в различната част на електромагнитния спектър). *Вибрационната спектроскопия* се дължи на вибрационните (трептеливи) движения на атомите в молекулите. Енергетичният диапазон на тези трептения е в инфрачервената област на спектъра. Всяка химична връзка се характеризира с определени спектрални ивици, наречени *характеристични ивици*. Тези ивици служат за откриване и доказване на определени връзки в молекулите на органичните съединения.

Електронната спектроскопия се дължи на преход на електрон от едно молекулярно електронно състояние в друго. Енергетичният диапазон на тези преходи е във видимата или ултравиолетовата част на спектъра. Когато молекулите поглъщат лъчение, електронната спектроскопия е абсорбционна. Възбудените молекули могат да преминат в основно състояние, като излъчат погълнатата енергия. В този случай спектърът се нарича емисионен (флуоресцентен или фосфоресцентен) и съответно спектроскопията е *емисионна*.

Електронните спектри дават информация за функционалните групи в молекулите и за техния строеж като цяло. Функционални групи, от които зависи цвета на съединенията, се наричат **хромофори**.

КЛЮЧОВИ ДУМИ

спектроскопия – ротационна, вибрационна (инфрачервена), електронна (ултравиолетова и във видимата част на спектъра); електромагнитно лъчение – честота, дължина на вълната, скорост; ротационни, вибрационни и електронни преходи; вибрационни спектри, инфрачервена спектроскопия, хармоничен осцилатор, основни вибрационни честоти, валентни трептения, деформационни трептения, характеристични ивици, електронни спектри, интензитет на спектралните ивици, абсорбционни и емисионни спектри

ДОПЪЛНИТЕЛНИ ЗАДАЧИ

1. Изчислете честотата (ν) и вълновото число ($\tilde{\nu}$) на електромагнитна вълна с дължина на вълната (λ), равна на 500 nm.

$$\begin{aligned}\text{Отг.: } \nu &= 6 \cdot 10^{14} \text{ Hz.} \\ \tilde{\nu} &= 20\,000 \text{ cm}^{-1}\end{aligned}$$

2. Пресметнете енергията ΔE в kJ/mol, отговаряща на лъчение с вълново число $\tilde{\nu}=2,5\text{ cm}^{-1}$. В коя област на електромагнитния спектър се намира това лъчение?

Отг.: $\Delta E=0,03\text{ kJ/mol}$
микровълни

3. На какво се дължат ротационните преходи в молекулите? В коя област на електромагнитния спектър се намират ротационните преходи в молекулите?

4. Между какви квантови състояния се реализират вибрационните преходи в молекулите?

5. На колко е равна нулевата вибрационна енергия на една двуатомна молекула?

6. Защо електронните спектри на молекулите имат ивичеста структура?

7. Подредете по нарастване на енергията следните честоти в една молекула:
 $\nu_{\text{ел.}}$, $\nu_{\text{рот.}}$, $\nu_{\text{вибр.}}$

8. Колко нормални трептения са възможни при следните молекули: а) CH_3OH ; б) CH_3CHO ; в) H-CN ; г) HCOOH ; д) CH_3COOH ; е) $\text{H-C}\equiv\text{C-H}$; ж) CH_3NH_2 ?

9. Какво се променя в геометрията на молекулите при валентните трептения и при деформационните трептения?

10. Какво означава характеристична ивица?

11. В коя част на електромагнитния спектър се реализират електронните преходи на молекулите?

12. Какъв вид имат електронните спектри на молекулите: а) линеен; б) прекъснат; в) непрекъснат, състоящ се от широки спектрални линии? Обосновете отговора си.

13. Какви електронни преходи според вида на молекулните орбитали, между които се извършват, са възможни в следните молекули: а) C_2H_6 ; б) CH_3CHO ; в) CH_3NH_2 ; г) $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$; д) HCHO ; е) $\text{CH}_2=\text{CH-NH}_2$; ж) CH_3OH ; з) $\text{H}_3\text{C-N}=\text{N-CH}_3$?

14. Кои преходи имат по-голяма интензивност $\pi \rightarrow \pi^*$ или $\pi \rightarrow \pi^*$? Обяснете защо.

ПОГЛЕД НАПРЕД

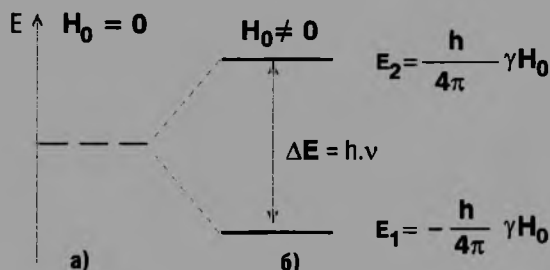
Съвременен метод за изследване на органичните съединения е ядреномагнитният резонанс (ЯМР). Той се базира на магнитните свойства на атомните ядра.

Атомните ядра са изградени от протони и неутрони. *Протоните и неутроните притежават спинов момент*, подобно на електроните. Проекцията на спиновия момент на протона и неутрона върху произволно избрано направление, например оста z , се характеризира с две стойности на *магнитното спиново квантово число* $m_s = +1/2$ и $m_s = -1/2$.

Магнитните свойства на ядрата зависят от сумарното спиново число (S), което е равно на сумата от спиновите квантови числа на протоните и неутроните в ядрото.

Атомните ядра с $S=0$ нямат собствен магнитен момент. Такива са атомните ядра ^{16}O , ^{28}Si , ^{32}S и др. Атомните ядра, за които $S \neq 0$, имат ядрен магнитен момент. Такива атомни ядра при въртенето си създават магнитно поле, т. е. те се отнасят като микроскопични магнити.

От значение за ядреномагнитната спектроскопия са главно тези атомни ядра, които имат сумарно спиново число $1/2$. Такива са атомните ядра: ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , ^{31}P и др. За доказване структурата на органичните съединения се използва ядреномагнитна спектроскопия, базираща се главно на изотопите на водорода H (протонен ядреномагнитен резонанс) и на въглерода ^{13}C . Ядрото на изотопа на водорода ^1H се състои само от един протон. Вероятността този протон да се намира в състояние $m_s = +1/2$ или $m_s = -1/2$ е една и съща. В отсъствие на външно магнитно поле ($H_0 = 0$) тези две състояния на протона имат еднаква енергия (фиг. 20 а). Ако водородните атоми се намират във външно поле ($H_0 \neq 0$), двете състояния се разцепват, като се получават две енергетични състояния с енергия E_1 и E_2 (фиг. 20 б).



Фиг. 20. Енергетични нива на атомните ядра на изотопа на водорода H : а) при отсъствие ($H_0 = 0$); б) при наличие ($H_0 \neq 0$) на външно магнитно поле. Посоката на магнитното поле съвпада с оста z

Енергетичната разлика (ΔE) между нивата E_1 и E_2 е равна на:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \frac{h}{2\pi} \gamma H_0 \quad \Delta E = h\nu = \frac{h}{2\pi} \gamma H_0$$

където h е константата на Планк ($h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$, $\pi = 3,14$, γ е важна ядрена константа, наречена *жиромагнитно отношение*) а H_0 е интензитетът на външното магнитно поле. Между енергетичните нива E_1 и E_2 може да се извърши преход в резултат на поглъщане или излъчване на енергия.

От горния израз за ΔE лесно се определя честотата (ν) на погълнатото или отделено електромагнитно лъчение

$$\nu = \gamma / 2\pi \cdot H_0.$$

Тази формула е в основата на ядреномагнитната спектроскопия. От горната формула следва, че при постоянно магнитно поле ($H_0 = \text{const}$) максимум поглъщане на външното лъчение се наблюдава при честота, равна на честотата ν , определена от горната формула, т. е. при резонанс между двете честоти – на външното лъчение и на енергията на прехода между двете състояния на атомните ядра. Затова този вид ядреномагнитна спектроскопия се нарича още **ядреномагнитен резонанс (ЯМР)**.

Електронната плътност около дадено атомно ядро действа екраниращо на външното магнитно поле, тъй като електроните притежават орбитален и спинов магнитен момент. Под действието на външното магнитно поле (H_0) се индуцира локално магнитно поле (H_e), което зависи от разпределението на електронната плътност:

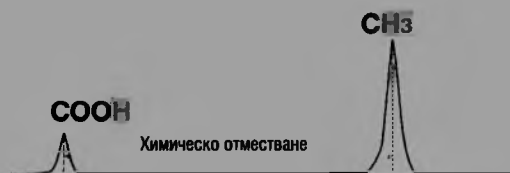
$H_e = -\sigma H_0$, където σ е **константа на екраниране**, която зависи от големината на електронната плътност в пространството около разглежданото ядро. В резултат на **електронното екраниране** (H_e) външното магнитно поле (H_0) оказва различно влияние върху различните еднотипни атоми, което влияние се определя от свързването на атомите в молекулите.

Ефективното магнитно поле H_{ef} , което действа върху ядрата, е равно на:

$$H_{ef} = H_0 - \sigma H_0 = H_0(1 - \sigma) \quad \text{и} \quad \nu = \frac{\gamma}{2\pi} H_0(1 - \sigma)$$

Очевидно, че при различно свързване на даден вид атоми в молекулите електронната плътност в областта на техните ядра е различна, което довежда до различна стойност на σ и до различна честота (ν) на поглъщане или излъчване при прехода между двете енергетични нива E_1 и E_2 (фиг. 20). Честотата на резонансно погълнатото лъчение определя наличието на еднотипно свързаните атоми, а интензитетът на поглъщане е пропорционален на броя на еднотипно свързаните атоми.

На фиг. 21 е показан протонният ЯМР-спекър на оцетната киселина CH_3COOH .



Фиг. 21. Схема на протонния ЯМР-спекър на оцетната киселина (CH_3COOH)

В молекулата на оцетната киселина има два вида водородни атоми, респективно протони H . Това са водородните атоми от метиловата група ($-CH_3$) и водородният атом от карбоксилната група ($-COOH$). На тези два вида протони съответстват два резонансни пика в ЯМР-спектъра (фиг. 21). По-слабо интензивният пик се дължи на водородния атом от карбоксилната група, а по-интензивният – на сигнала, който дават трите водородни атома от метиловата ($-CH_3$) група. Разстоянието между двата максимума се нарича **химично отместване** и се дължи на различната електронна плътност в областта на атомните ядра, респективно на степента на екраниране (σ) на тези ядра.

Ядреномагнитният резонанс намира широко приложение освен в химията за установяване на строежа на молекулите, но и в медицината (ЯМР-томография).

Въглехидратите са голям клас органични съединения, които имат първостепенно биологично значение и са най-разпространени в живата природа.

Наименованието **въглехидрати** е възникнало заради това, че съставът на молекулите на основната част на тези съединения може да се изрази с общата формула $C_x(H_2O)_y$, т. е. да се разглеждат като *въглеродни хидрати* (*хидро* = вода). Поради сладкия вкус на много въглехидрати, те се наричат още **захаруги** (захари).

Класификация

Съвременното разглеждане на състава и структурата на молекулите на въглехидратите показва, че най-простите от тях притежават **алдехидна** $H-C=O$ или **кетонна** $C=O$ група и няколко **хидроксилни** ($O-H$) групи при определен брой C -атоми (от 3 до 8). Тези въглехидрати са наречени **монози** (**монозахаруги**) – съответно **алдози** (с алдехидна група) и **кетози** (с кетонна група).

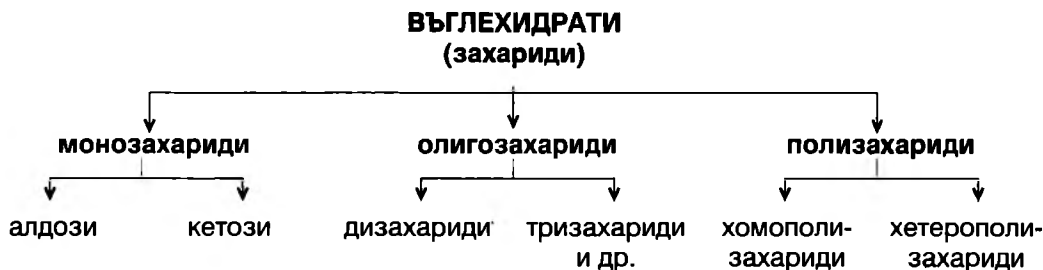
След свързване на монозахаридни молекули помежду им чрез кондензация (отделяне на вода) се образуват молекули на по-висши въглехидрати, наречени **олигозахаруги** (от гр. *олигос* – малоброен), тъй като в свързването участват малък брой монозахариди – от 2 до 10.

След свързване (кондензация) на голям брой (повече от 10) монозахаридни молекули се образуват въглехидратни макромолекули, наречени **полизахаруги** (от гр. *поли* – много).

Ако в свързването участват молекули само на един вид монозахарид, образуват се **хомополизахаруги**, а ако участват различни видове монозахариди – **хетерополизахаруги**.

Олигозахаридите и полизахаридите са особен тип *етери* – характерните им функционални групи са **етерни** ($C-O-C$) връзки.

Описаната класификация на въглехидратите е показана на следната схема:

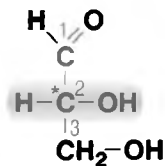


Ще разгледаме последователно трите основни групи въглехидрати.

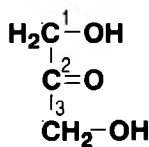
Монозахариду

Както бе посочено, тези съединения биват **алдози** и **кетози**, според наличието съответно на *алдехидна* или *кетонна* група в молекулите си, съдържащи *нормална въглеродна верига* от 3 до 8 **C**-атома, свързани и с по *една* **НО**-група.

Следователно най-простите монозахариди са:



алдотриоза
D-глицералдехид



кетотриоза
дихидроксиацетон

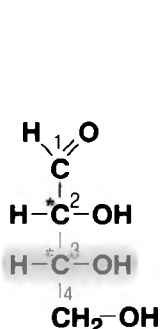
Може да се приеме, че от тях се изграждат *редове* алдози и кетози чрез внедряване на **H-C-OH**-групи между **C**¹- и **C**²-атомите на D-глицералдехида и **C**²- и **C**³-атомите на дихидроксиацетона.

Наименования и строеж

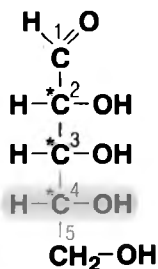
Наименованията на алдозите и кетозите се уточняват с *наставки за броя* (**три**-, **тетра**-, **пента**-, **хекса**- и т. н.) на **O**-атоми (**-оза**) в молекулите им. Така са формирани едни от наименованията на двете горепосочени съединения. Другите им наименования показват, че те могат да се разглеждат като производни съответно на глицерола и ацетона.

В D-глицералдехида и **C**²-атомът е *асиметричен* (ограден в рамка и означен със звездичка). Написаната проекционна формула е на единия **енантиомер** – при този **C**-атом **ОН**-групата е *отдясно*, което е причина пред наименованието му да се постави буквата **D**.

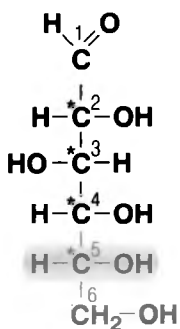
По-висшите **алдози**, които се изграждат от D-глицералдехида по споменатия начин (чрез внедряване на **H-C-OH**-групи между **C**¹- и **C**²-атомите), имат нарастващ брой *асиметрични C*-атоми и *стереоизомери*. Едни от най-разпространените в природата **алдотетрози**, **алдопентози** и **алдохексози** са:



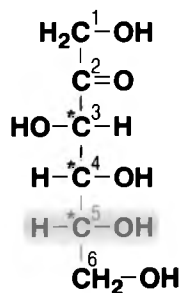
D-еритроза
тетроза



D-рибоза
пентоза



или **C**₆**H**₁₂**O**₆
D-глюкоза
хексоза



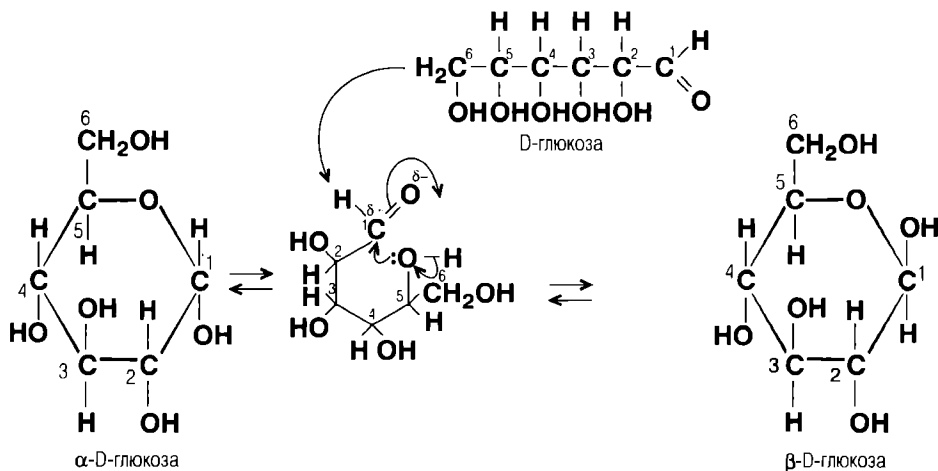
или **C**₆**H**₁₂**O**₆
D-фруктоза
хексоза

Тези монозахариди имат съответно *два, три и четири* асиметрични **С**-атома (означени със звездички). Но те са запазили **D**-конфигурацията на *наследения* от **D**-глицералдехида асиметричен **С**-атом, ограден в цветна рамка. Известни са и други стереоизомери на алдотетрозите, алдопентозите и алдохексозите. Едни от тях са *огледалните образи* (**L**-изомери) на горепосочените **D**-изомери. Изомери, които имат няколко асиметрични **С**-атома и се различават по конфигурацията само на *един* от тях, се наричат **епимери**.

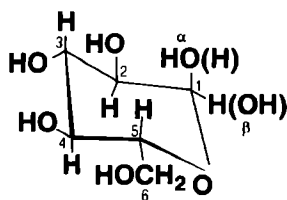
Известни са редица по-висши **кетози**, които се *изграждат* от дехидроксиацетона също чрез внедряване на **H-C-OH**-групи между неговите **C²**- и **C³**-атоми. Една от най-разпространените в природата кетохексози е **D-фруктозата**. Тя е *изомер* на **D-глюкозата**. Разликата между **D-фруктозата** и **D-глюкозата** е наличието на алдехидна група (с **C¹**-атома) при втората, а на кетонната група (с **C²**-атома) на първата. Останалите им конфигурационни части на молекулите са еднакви.

Посочените наименования на разгледаните монозахариди са *тривиални* – т. е. получени са от тяхно свойство (напр. глюкоза от гр. *гликос* – сладък или от природен продукт, в който се съдържат; фруктоза от лат. *фруктус* – плод.), защото монозахаридите се получават в растения от **CO₂** и **H₂O** с участието на хлорофил чрез процеса *фотосинтеза* и сладкият вкус на плодовете се дължи на тези съединения. Затова главно алдохексозите се наричат общо *гликози*.

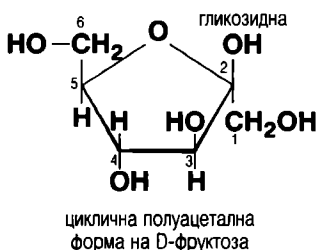
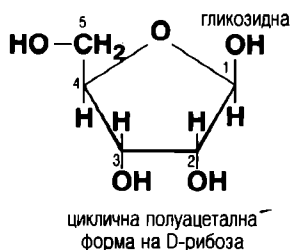
Установено е, че в кристално състояние тези монозахариди съществуват в **циклични изомерни форми**, получени по следния начин, напр. при глюкоза:



Както се вижда от схемата, поради тетраедричната конфигурация на **С**-атомите в глюкозата, **НО**-група при **C⁵**-атома идва в близост до **C=O**-групата и става присъединяване на първата към π -връзката на втората група. Това взаимодействие е напълно аналогично на това между *алдехидната* група и **ОН**-група на *алкохол*, при което се получава *полуацетал* (вж. реакции на алдехиди и кетони). Но в случая тази реакция протича *вътрешномолекулно*, а не между два отделни реактанта. Получават се два нови изомера с *циклична полуацетална* структура. В тях се формират нови **НО**-групи, наречени *гликозидни*, при **C¹**-атома, който става *асиметричен*. В цикличните изомери – α - и β -глюкоза – гликозидните **НО**-групи са различно разположени спрямо равнината на пръстена. Такива изомери се наричат **аномери**. Цикличните изомери всъщност са хетероциклени съединения с шестатомен пръстен и **O**-атом в него и реалните му структури са форма **стол**, подобно на циклохексана.



Другите висши алдози и кетози също могат да образуват по такъв начин **шест-атомни** и **петатомни** циклични полуацетални форми. Петатомни циклични изомери, например, образуват **рибозата** и **фруктозата** чрез присъединяване съответно на **C⁴-ОН-** и **C⁵-ОН-**групите към **C=O-**групите им:



В изразените формули на цикличните изомерни форми е запазена съответната нумерация на **С-**атомите в алдо- и кетоизомерите, като в цикличните форми **С-**атоми не са написани.

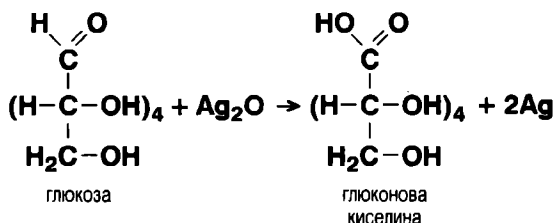
Свойства

По-висшите алдози и кетози (цикличните форми) са **кристални вещества**, много добре разтворими във вода, поради наличието на голям брой **НО-**групи (образуват водородни връзки с водните молекули).

Във воден разтвор на монозахаридите – рибоза, глюкоза, фруктоза и др., съществуват едновременно и могат да се превръщат една в друга (т. е. са в **равновесие**) няколко изомерни форми – **алдехидна** (или **кетонна**), **α-** и **β-циклични**.

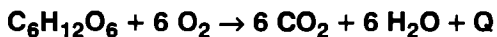
Алдозите и кетозите могат да участват в същите **реакции**, както алдехиди, кетони и алкохоли, поради наличието на същите функционални групи.

Окисление. *Глюкозата и другите алдози се окисляват, т. е. те проявяват редукционни свойства.* Те се определят от наличието на алдехидни групи в тях. Глюкозата дава качествените реакции за доказване на алдехидна група – реакция „сребърно огледало“ и взаимодействие с прясно утаен меден дихидроксид при нагряване. Продукт на тези взаимодействия е глюконовата киселина:



При окисление с бром и разредена азотна киселина се окисляват само алдехидните групи и в други алдози. Получените монокарбоксилни киселини се наричат общо **алдонови**. С концентрирана азотна киселина се окислява и другият край на молекулите на алдозите – получават се дикарбоксилни киселини, наречени **захарни**.

Глюкозата се окислява в живите организми. При това окисление се отделя значително количество енергия (топлина Q), която се използва от организмите за тяхното нормално функциониране.



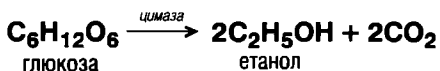
Крайният продукт на окислението – въглеродният диоксид, се отделя при дишането.

Редукция. Карбонилните групи в монозахаридите присъединяват водород. В такива редукционни реакции глюкозата и фруктозата образуват шествалентен алкохол – хексанхексол (сорбитол).

Естерификация. Хидроксилните групи в молекулите на хексозите могат да се естерифицират. Например чрез взаимодействие с оцетен анхидрид в цикличните изомери на монозахаридите най-лесно се ацетилират гликозидните **НО**-групи, а след това и другите **НО**-групи. Продуктите са естери на оцетната киселина.

Образуване на гликозиди. При взаимодействие на цикличните изомери на монозахаридите с алкохоли и феноли реагират гликозидните групи и след отделяне на вода се получават етери, наречени **гликозиди**.

Деструкция и структурни превръщания. *Под действието на ензими глюкозата претърпява алкохолна ферментация.* Тя се извършва в отсъствие на въздух и е вътрешномолекулен окислително-редукционен процес. Реакцията се извършва по уравнението:



Ако процесът се извърши при свободен достъп на въздух, алкохолната ферментация може да се последва от *оцетно-кисела ферментация*. В нея участва и кислород:



Двата процеса са основа за производството на алкохол или спиртни напитки – вино, бира и др., както и на оцет. Съществено се оказва регулирането на достъпа на кислород. В първите етапи на спиртната ферментация той е ограничен поради това, че отделяният се въглероден диоксид е по-тежък от въздуха и изолира сместа от кислорода. В края на процеса обаче трябва да се вземат предпазни мерки, за да не се достигне до оцетно-кисела ферментация, при която вместо вино се получава оцет.

В разреден алкален разтвор глюкозата може да се реструктурира във фруктоза и друга алдохексоза (маноза). Тези процеси са обратими. В концентриран алкален разтвор монозахаридите се разграждат чрез разкъсване на **С–С**-връзки. Например от фруктоза се получават 1, 3-дихидроксиацетон, глицералдехид, мравчен алдехид и др. Чрез редица химични превръщания от глюкоза се получава витамин **С** (аскорбинова киселина).

Глюкозата намира широко приложение в хранително-вкусовата промишленост. Тя се усвоява директно от организма на човека и затова се използва в медицината за венозно хранене на болни. Съдържа се в някои плодове. В гроздето, на-

пример, се съдържа повече от 27 % глюкоза. Съдържанието ѝ в човешката кръв е около 100 mg на 100 ml. Значителни отклонения от тази норма са болестни състояния.

Глюкозата изпълнява централна роля в обмяната на веществата. Тя е основно *клетъчно гориво* – източник на енергия за много жизнени процеси, тъй като при клетъчното ѝ окисление до CO_2 и H_2O се отделя топлина. Затова глюкозата трябва да бъде съставка на храната.

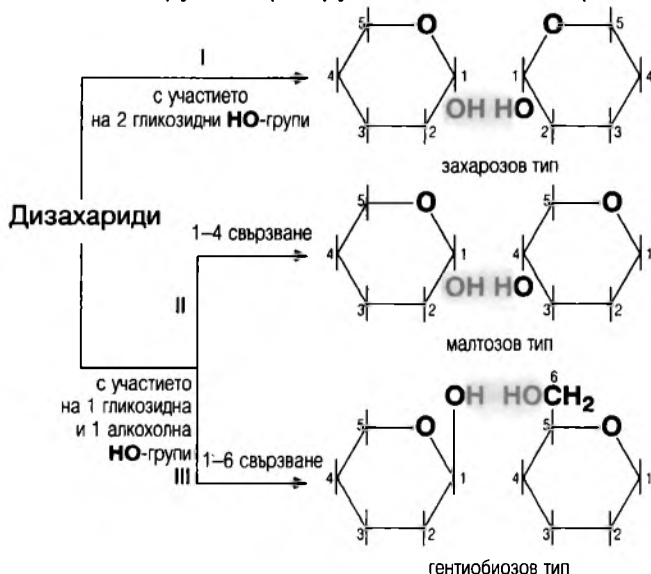
Олигозахариди. Дизахариди

Класификация и строеж

Според направената в началото класификация на въглехидратите, *олигозахаридите* биват **дизахариди**, **тризахариди** и т. н. според броя на монозахаридните единици, свързани в молекулите им. А, както бе посочено, свързването на монозахаридите става чрез отделяне на *вода* (кондензация) от техни хидроксилни групи.

Ще разгледаме само някои най-широко разпространени **дизахариди**, които имат важно биологично значение.

Има няколко типични **начина за свързване (кондензация)** на две монозахаридни молекули според това, какви **НО**-групи в тях участват в *обезводняването*. Тези начини са показани на следната схема чрез използване на опростени **скелетни формули** на шестатомни циклически структури на алдохексози. В тях **гликозидните НО**-групи са при **C¹**-атомите, а **НО**-групите при другите **C**-атоми са наречени **алкохолни**:

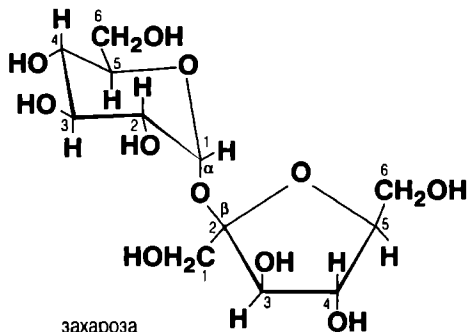


Както се вижда от схемата, и при трите начина за образуване на дизахариди в обезводняване участва **гликозидна НО**-група – при I начин и от двата монозахарида, а при II и III начин – от единия монозахарид.

Дизахаридите са вид **етери** с **циклически монозахаридни единици**. Обикновено те се разглеждат като производни на монозахарида, който участва в обезводняването с **гликозидната** си група – **Н**-атом, в която е заместен с другата монозахаридна единица. Затова общо дизахаридите се наименоуват като **гликозиди**, а тяхната **С–О–С**- връзка – **гликозидна**.

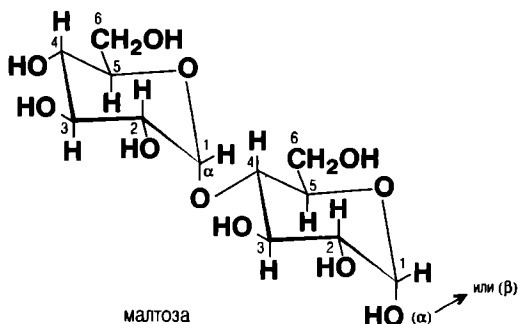
Представители

Захарозата (*обикновена захар*) е дизахарид от I тип – молекулата ѝ е образувана чрез обезводняване между двете *гликозидни* HO-групи: на шестатомна циклична форма на **D-глюкоза** и петатомна циклична форма на **D-фруктоза** (в нея гликозидната HO-група е при **C²**-атома):



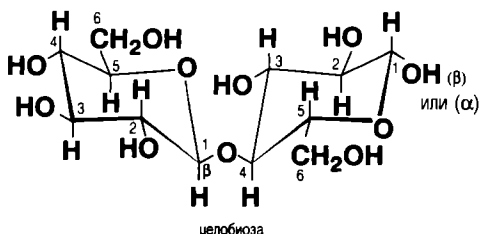
Тя е най-масово използваното подслаждащо вещество. Изолмира се от цвекло и тръстика. *Хидролизира* се лесно в присъствие на *киселини* или с участието на ензима *инвертаза* до **D-глюкоза** и **D-фруктоза** (обратният процес на образуването на захарозата). Получената смес от тези два монозахарида се нарича *инвертна захар*, която трудно кристализира. Пчелният мед е почти чиста инвертна захар.

Малтоза (*малцова захар*) е дизахарид от II тип – молекулата ѝ е образувана чрез обезводняване на две шестатомни циклични форми на **D-глюкоза**, едната чрез *гликозидна* α -HO-група, а другата – чрез HO-група при **C⁴**-атома:



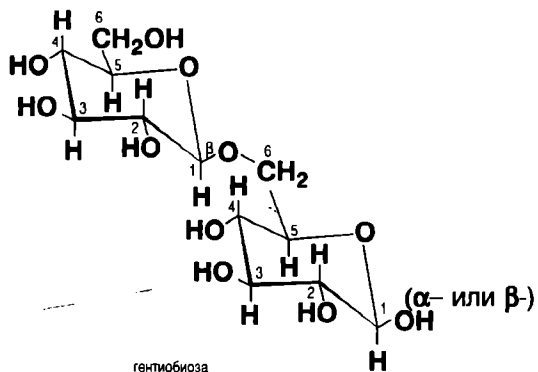
Тя се съдържа в малца (покълнали ечемичени зърна). Молекулата на малтозата се *хидролизира* (с участие на ензима *малтаза*) до две молекули **D-глюкоза**.

Целобиозата е също дизахарид от II тип – молекулата ѝ е образувана както при малтозата, но чрез *гликозидна* β -HO-група на едната циклична **D-глюкозна** молекула:



След хидролиза на целобиозната молекула също се получават две молекули **D-глюкоза**.

Гентобиозата е дизахарид от III тип – молекулата ѝ е образувана чрез обезводняване на две шестатомни циклични форми на **D-глюкоза** – едната чрез *гликозидна* β -НО-група, а другата чрез НО-група при **C⁶**-атома:



Гентобиозата е първият лабораторно получен дизахарид. След хидролиза се получават две молекули **D-глюкоза**.

Известни са редица други дизахариди. Съдържащата се в млякото **млечна захар** е дизахарид от II тип и е получена чрез обезводняване на шестатомни циклични форми на **D-галактоза** (изомер на **D-глюкоза**-та) и **D-глюкоза**.

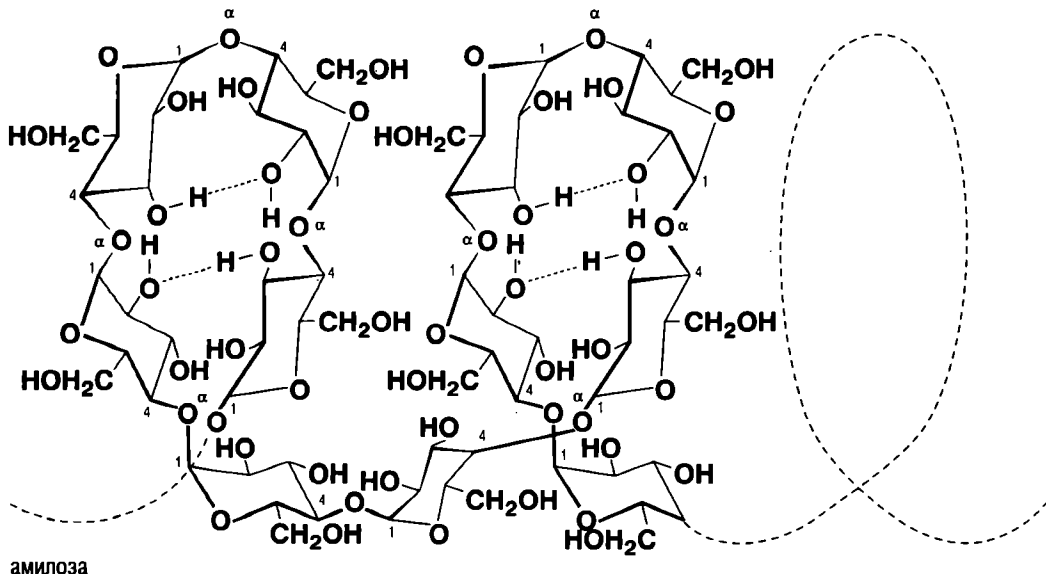
Дизахаридите от II и III тип, в молекулите на които има *свободна гликозидна* НО-група, могат да участват чрез нея в обезводняване с НО-група на нова молекула монозахарид и т. н. Така се образуват тризахариди, тетразахариди и други олигозахариди.

Полизахариди

Най-разпространени в живата природа са **хомополизахаридите нишесте и целулоза**.

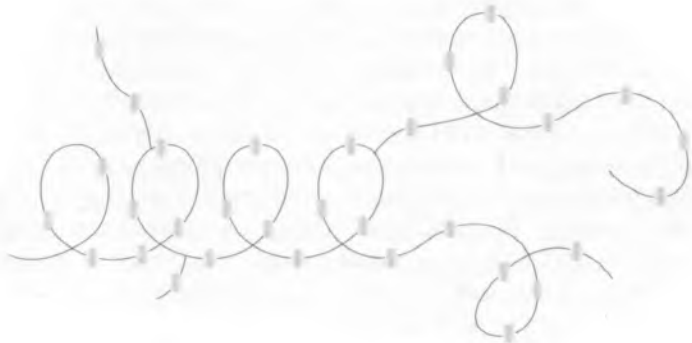
Нишестето (*скорбялата*) е основен растителен продукт, който е незаменима храна за човека.

Според молекулната структура нишестето бива *два* вида, наречени **амилоза** (от гр. **амилон** – брашно) и **амилопектин**.



Амилозата е изградена чрез свързване на *циклични D-глюкозни единици* подобно на малтозата (II тип дизахаридно свързване), но в амилозната молекула участват до 1000 от споменатите глюкозни единици, т. е. общата ѝ формула е $(C_6H_{10}O_5)_{\sim 1000}$. Поради образуването на водородни връзки (чрез свободни **НО-групи**) между отделни D-глюкозни единици, молекулата на амилозата има *спирална* форма.

Амилопектинът е изграден по същия начин, но макромолекулата му, която съдържа до 2500 циклични D-глюкозни единици, е *разклонена*, защото към *спираловидната* верига има разклонения вследствие на обезводняване между *гликозидна* C^1-OH и $HO-C^6$ -групите (III-я тип) на някои от глюкозните единици. Затова по опростения начин амилопектиновата молекула може да се изрази така:

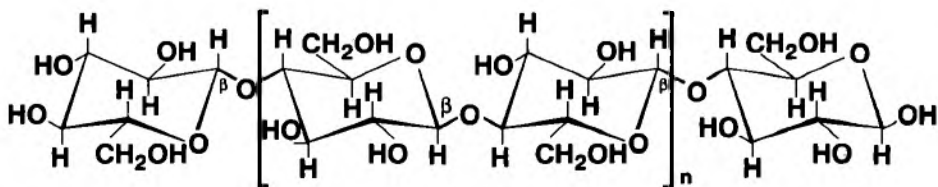


При частична *хидролиза* (с участие на ензима **гиастаза** или при *нагряване*) амилозата и амилопектинът се деструктират до **олигозахариди**, някои от които *циклични*, наречени **декстрини**, и в крайна сметка до *малтозни* и *D-глюкозни* молекули. Това лесно може да установи всеки, ако задържи по-дълго време в устата си парче хляб – ще почувства сладкия вкус на глюкозата.

Нишестето се синтезира в различни растения. Някои растителни (хранителни) продукти го съдържат в големи количества – картофи до 24 %, царевича – до 72 % и др. С разтвор на йод нишестето дава синьо оцветяване, което изчезва при нагряване и пак се появява при охлаждане.

В черния дроб на животни и човек се „складира“ т. нар. **гликоген**, който е аналог на амилопектина и е резервна храна за организма.

Целулозата (от лат. *целула* – клетка) е растителен полизахарид – градивен материал на растенията. Макромолекулата на целулозата е изградена чрез обезводняване на *циклични D-глюкозни* молекули, подобно на целобиозата – с участие на *гликозидна* β -НО-група и алкохолна $HO-C^4$ -група от всяка D-глюкозна молекула. Броят на D-глюкозните единици в целулозната молекула достига до 6000, т. е. общата ѝ формула е $(C_6H_{10}O_5)_{\sim 6000}$. При това се формира *линейна* структура на макромолекулата:



целулозна молекула

Отделните линейни целулозни молекули образуват помежду си водородни връзки чрез свободни **НО**-групи на глюкозните остатъци. Така се формират сноповидни образувания, наречени *фибрили*.

Целулозната молекула също може да се *хидролизира* до олигозахариди, а те до **целобиоза** и **D-глюкоза**. В организма на преживните животни хидролизният процес се извършва с участието на ензим целулаза, катализиращ разкъсването на β -гликозидни връзки. В човешкия организъм липсва такъв ензим, поради което целулозата не е храна за хората.

Целулозата и *нишестето* (амилозата) са **изомери** – макромолекулите им са изградени от еднакви по състав циклични **D-глюкозни** единици (съставът на *една глюкозна единица* е $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$). Следователно двете вещества могат да се изразят с обща молекулна формула $[(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_3)_x]$ ($x > 1000$), в която отделно са изразени трите *свободни хидроксилни групи* в глюкозна единица, а двете крайни глюкозни единици в молекулите не са включени. Тези хидроксилни групи могат да участват в образуването, например, на *естери* с различни киселини. В зависимост от условията могат да се получат *моно-* (с едната **ОН**-група), *ди-* (с двете **ОН**-групи) и *три-* (с трите **ОН**-групи) *естери*. Практическо приложение намират естерите на целулозата с азотната киселина, наречени *целулозни нитрати*, и с оцетната киселина – *целулозни ацетати*. Целулозният динитрат $[\text{C}_6\text{H}_7(\text{OH})(\text{ONO}_2)_2]_x$ се нарича **колоксилин**, а целулозният тринитрат $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{ONO}_2)_3]_x$ – **пироксилин**. Последният е основната съставна част на бездимния барут, а колоксилинът – на нитроцелулозните лакове. Целулозните ацетати се използват за производството на изкуствени влакна, на киноленти и други продукти.

Нишестето и целулозата са *хомополизахариди*, защото макромолекулите им са изградени от една и съща монозахаридна единица – **D-глюкоза**. Известни са и *полизахариди*, чиито макромолекули са образувани чрез свързване на *различни* монозахаридни единици – *хетерополизахариди*.

НАКРАТКО

Въглехидратите са голям клас органични съединения, които се синтезират от живи организми и участват в тяхното изграждане и в обмяната на веществата в тях.

Въглехидратите са полифункционални органични съединения – молекулите им могат да съдържат алдехидна, кетонна, етерна и хидроксилна група.

Според състава и структурата на молекулите си въглехидратите се класифицират главно на: монозахариди (алдози и кетози), дизахариди, полизахариди.

Алдозите и кетозите са различни видове според броя на **C**-атоми и **O**-атоми (от 3 до 6 и повече) в молекулите си. Затова те биват триози, тетрози, пентози, хексози и т. н. Те съдържат различен брой асиметрични **C**-атоми в молекулите си. Най-разпространените алдози са **D**-рибоза и **D**-глюкоза, а от кетозите – **D**-фруктоза. Те съществуват в няколко изомерни молекулни структурни форми, две от които са ациклически (алдо- или кетоизомери) и циклически (с пет- или шестатомни пръстени) молекули. Монозахаридите участват с функционалните си групи в реакции, аналогични за алдехиди, кетони и алкохоли.

Дизахаридите се образуват чрез обезводняване на две монозахаридни молекули, обикновено в циклически изомерни форми. Едни от най-разпространените дизахариди са захароза (обикновена захар), малтоза, гентибиоза, целобиоза и лактоза (млечната захар). Чрез хидролиза дизахаридите се разграждат до монозахариди.

От полизахаридите най-разпространени в растения и животни са нишестето (в две разновидности – амилоза и амилопектин) и целулозата. Молекулите на тези полизахариди имат еднакъв състав – свързани чрез обезводняване между **HO**-групи в 1- и 4-положение на голям брой **D**-глюкозни циклически молекули. Разликата в молекулните структури на амилозата и целулозата е, че в амилозата циклическите **D**-глюкозни единици са свързани чрез **1(α)**, **4-O**-връзки, а в целулозата – чрез **1(β)**, **4-O**-връзки.

При хидролиза полимерните молекули на тези полизахариди се разграждат степенно. В последните си степени амилозата се хидролизира до малтоза и **D**-глюкоза, а целулозата – до целобиоза и **D**-глюкоза.

Нишестето е важна храна за животни и човека. Целулозата и нейните производни се използват като влакна за тъкани, целофани, в лакове и др.

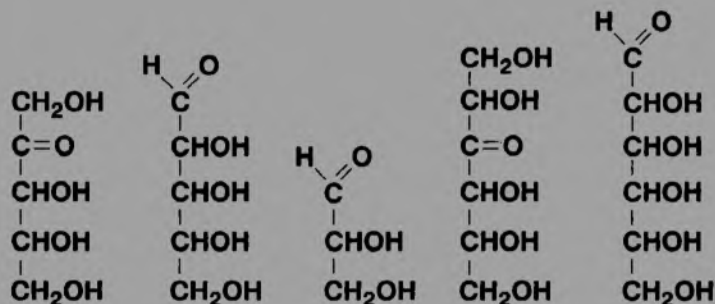
КЛЮЧОВИ ДУМИ

въглехидрати, монозахариди, алдози, кетози, глюкоза, фруктоза, епимери, аномери, рибоза, олигозахариди, монозахаридни единици, дизахариди, захароза, гликоген, инвертна захар, инвертаза, нишесте, целулоза, целулаза, амилоза, амилопектин, диастаза, алкохолна (спиртна) ферментация, пироксилин, колоксилин

ЗАДАЧИ

1. Напишете енантиомера (огледалния образ) на **D**-рибозата.
2. **D**-рибозата е алдопентоза. Изразете със структурна формула нейната изомерна кетопентоза.

3. Посочете правилния отговор. D-глюкозата и D-фруктозата са:
- а) верижни изомери;
 - б) позиционни изомери;
 - в) Z и E (цис- и транс-) изомери.
4. В две епруветки са поставени съответно глюкоза и фруктоза. Как експериментално ще идентифицирате двата монозахарида?
5. Колко са приблизително хексозните единици ($C_6H_{10}O_5$) в целулозна молекула, ако моларната ѝ маса е 500 000 g/mol?
6. Колко грама глюкоза и колко грама фруктоза се получават при хидролиза на 100 g обикновена захар?
7. Какво ще се получи при реакцията „сребърно огледало“, осъществена с глюкоза?
8. Към какъв вид въглехидрати се отнасят следните съединения? Наименувайте ги.



9. Изразете естерифицирането на целулозата до целулозен тринитрат.
10. Защо при продължително дъвчене на зълок хляб в устата ни започва да сладни?
11. Защо тревата не е храна за хората, но човек консумира маруля и спанак?
12. Защо хората използват ечемик и царевица за производство на уиски?
13. Как ще докажете, че в картофите се съдържа нишесте?
14. Как ще докажете, че в меда се съдържа глюкоза?
15. Какви са различията в свойствата на нишестето и целулозата? Обяснете ги със строежа на молекулите им.

ПОГЛЕД НАПРЕД

В редица храни и напитки (хляб, мляко, вино, бира и др.) се съдържат и образуват при термична обработка различни ароматични (приятно миришещи) вещества. Едни от тях имат въглехидратен състав. Известни са някои химични процеси, водещи до получаване на ароматни вещества. Едни от тези процеси са карамелизация на въглехидрати и взаимодействието между въглехидрати и аминокиселини.

При взаимодействие, например, на фруктоза с аминокиселиния се получават аминокетози, които са предшественици на ароматични вещества – алдехиди, кетони и др.

Сега се провеждат системни химични изследвания за синтези от природни изходни вещества на ароматични съединения, които да бъдат безвредни за човешкия организъм и да се използват за ароматизиране на различни храни и напитки.

АМИНОКИСЕЛИНИ

Аминокиселините са производни на карбоксилните киселини, във въглеродородните групи на които един или повече водородни атоми са заместени с аминогрупи.

Видове и наименования

В зависимост от броя на амино- и карбоксилните групи аминокиселините биват:

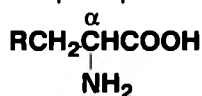
– моноаминомонокарбоксилни – $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$;

– диаминомонокарбоксилни – $\text{H}_2\text{NCH}_2\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$;

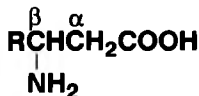
– моноаминодикарбоксилни – $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\underset{\text{COOH}}{\text{CH}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ и др.

В зависимост от разположението на аминогрупата спрямо карбоксилната група аминокиселините се означават с гръцки букви α -, β -, γ - и т.н. или с цифри (локанти), като въглеродният атом от карбоксилната група се бележи с номер 1.

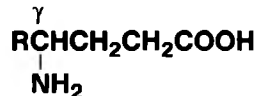
Например:



2-аминокарбоксилна
киселина
(α -аминокиселина)

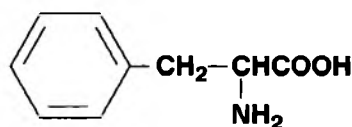
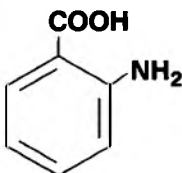
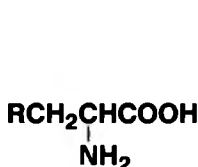


3-аминокарбоксилна
киселина
(β -аминокиселина)



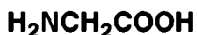
4-аминокарбоксилна
киселина
(γ -аминокиселина)

Според вида на въглеродородната група аминокиселините се делят на: мастни, ароматни и смесени:

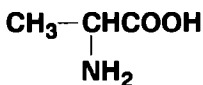


Наименованията на аминокиселините се образуват от тези на карбоксилните киселини и представката **амино**. С цифра се отбелязва мястото на аминогрупата във въглеродната верига. При разклонена верига в началото се означават заместителите, подредени по азбучен ред, след което се изписва наименованието на аминокиселината. Много аминокиселини имат и тривиални наименования.

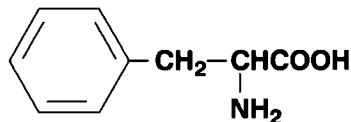
Например:



аминооцетна киселина,
аминоетанова киселина,
(глицин)



2-аминопропанова киселина
(аланин)

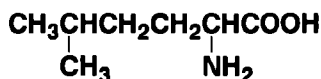


2-амино-3-фенилпропанова
киселина,
(фенилаланин)

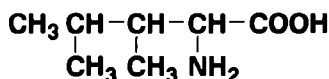
Видове изомерия

При аминокиселините се наблюдава **верижна и позиционна изомерия**.

Например:

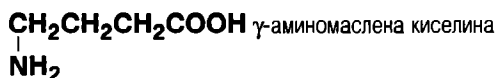
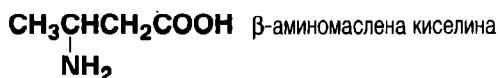
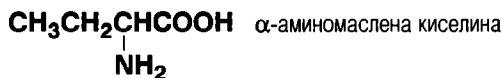


2-амино-5-метил
хексанова киселина



2-амино-3,4-диметил
пентанова киселина

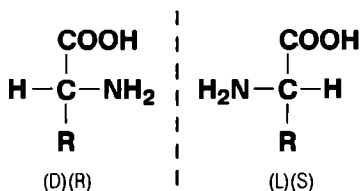
} верижни
изомери



} позиционни
изомери

Стереохимия

Всички α -аминокарбоксилни киселини освен глицина (аминооцетната киселина) имат стереогенен въглероден атом и притежават два енантиомера – **D, L** или **R, S**.

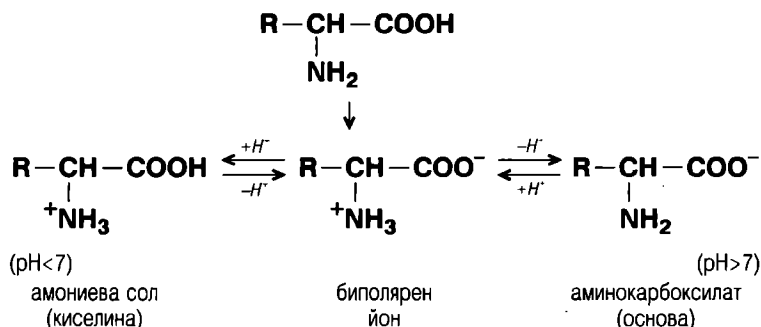


В природата са разпространени α -аминокиселините, и то **L**-енантиомерите. Стойностите на специфичното въртене на поляризираната светлина варират в широки граници.

Свойства

Аминокиселините са твърди вещества със сравнително високи температури на топене (над 230 °C) и са лесно разтворими във вода, а трудно разтворими в органични разтворители. Те имат голям диполен момент. Тези свойства са указание за йонния (солеобразния) характер на аминокиселините.

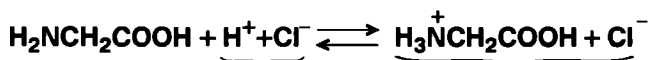
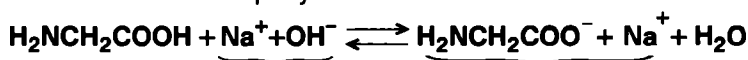
α -Аминокиселините са *амфолити* – те съдържат функционални групи с киселинни свойства ($-\text{COOH}$) и с основни свойства ($-\text{NH}_2$). Във воден разтвор съществува киселинно-основно равновесие с участието на биполярни йони (вътрешномолекулярни соли):



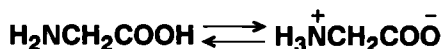
В кисела среда ($\text{pH} < 7$) α -аминокиселините се отнасят като киселини, а в алкална среда ($\text{pH} > 7$) – като основи. При определена стойност на **pH** всяка α -аминокиселина съществува преобладаващо като биполярен йон. Тогава се достига т. нар. **изоелектрична точка**. В областта на изоелектричната точка разтворимостта на α -аминокиселините е силно ограничена.

При ароматните аминокиселини, поради **p- π -спрежение** на необобщената електронна двойка на азотния атом от аминогрупата с π -секстета на ароматното ядро, основността е понижена и солеобразният характер е по-слабо изразен. Тези киселини имат по-ниски температури на топене от масните аминокиселини. Електрофилните реакции са улеснени. Аминогрупата е **o**- и **p**-ориентант.

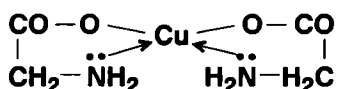
Наличието на две противоположни по характер функционални групи определя **амфотерния характер** на аминокиселините. Те взаимодействат както с основи, така и с киселини и образуват съответните соли:



Чрез взаимно неутрализиране на amino- и карбоксилната група се образува *вътрешна сол*:

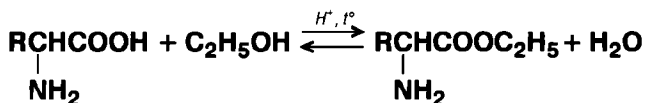


Аминокиселините образуват стабилни *хелатни комплекси* с преходни метали:



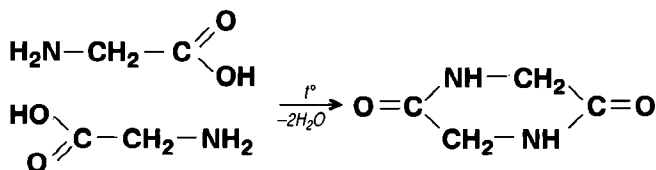
Комплексите на медта имат тъмносин цвят и се използват в аналитичната практика и за синтетични цели.

Аминокиселините се естерифицират с алкохоли:

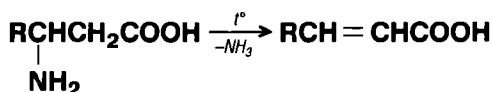


При нагряване на аминокиселините в зависимост от положението на аминогрупата се получават различни продукти:

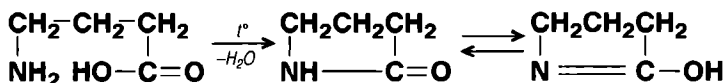
α -Аминокиселините чрез отделяне на вода от две молекули киселина образуват хетероциклени съединения, наречени *дикетопиперазини*:



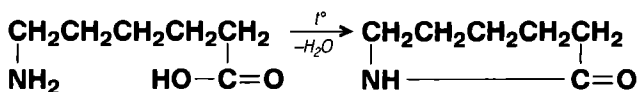
β -Аминокиселините при нагряване отделят молекула амониак и образуват α -, β -ненаситени карбоксилни киселини:



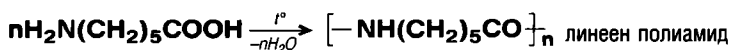
γ -, δ - и ϵ -Аминокарбоксилните киселини в резултат на вътрешномолекулна дехидрация образуват пръстени съединения, наречени *лактами*:



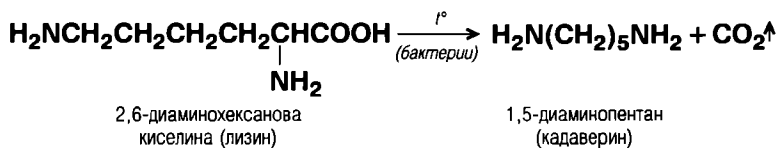
Голямо практическо приложение има обезводняването на ϵ -аминокапроновата киселина (6-аминохексанова). Полученият ϵ -капролактама е изходна суровина за полиамидното влакно капрон:



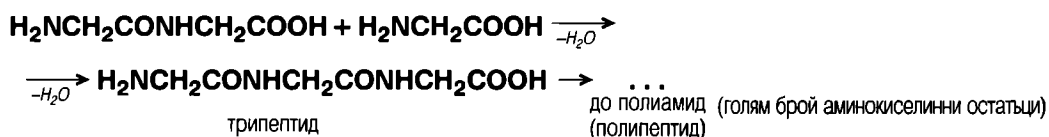
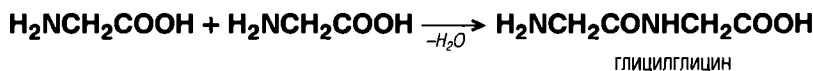
ϵ -Аминокапроновата киселина образува и чрез линейна поликондензация високомолекулни линейни амиди със следната структура:



При нагряване във висококипящи разтворители аминокиселините се разпадат с отделяне на въглероден диоксид и се превръщат в амини. Подобно разпадане се осъществява и под действието на бактерии.



Амфотерният характер на аминокиселините обуславя възможността за образуване на продукти, които се получават от две молекули на една или две различни аминокиселини чрез отделяне на молекула вода. При това едната молекула участва в реакцията с карбоксилната си група, а другата – с аминогрупата. По аналогичен начин може да се разглежда образуването на кондензационни продукти с участие на голям брой аминокиселини:



В тези съединения аминокиселинните единици са свързани чрез амидна връзка $-\text{NHCO}-$, наречена пептидна, а самите съединения – **пептиди**. Според броя на аминокиселинните единици те биват дипептиди, трипептиди и т.н. до **полипептиди**.

При кондензация на две различни аминокиселини са възможни два изомерни дипептида, а ако в кондензационния процес участват три различни аминокиселини, получават се шест изомерни трипептида.

Тъй като новообразуваната молекула съдържа amino- и карбоксилна група, тя може да взаимодейства с нова молекула аминокиселина и т. н.

Първият синтез на полипептиди е осъществен от Емил Фишер през 1907 г.

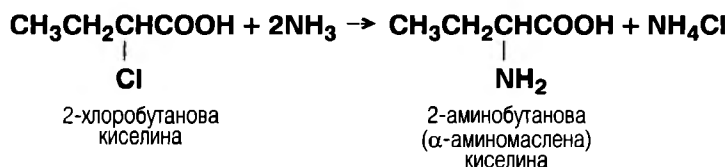
Низшите пептиди по свойства приличат на аминокиселините, а висшите – на белтъците. Пептидите съдържат същите функционални групи като аминокиселините, затова и те проявяват амфотерен характер. Синтезът на пептидите има извънредно важно значение за установяване на сложния строеж на белтъчните молекули и за синтеза на белтъците. Структурата на полипептидите се определя не само от състава и реда на подреждане на аминокиселинните единици в полипептидните вериги, но и от взаимното пространствено разположение на тези вериги.

Характерна качествена реакция за откриване на пептидната връзка е *биуретовата реакция*. В алкален разтвор на пептид под действие на меден (II) сулфат в зависимост от големината на пептидната молекула се получава характерно оцветяване – от синьовиолетово до червеновиолетово.

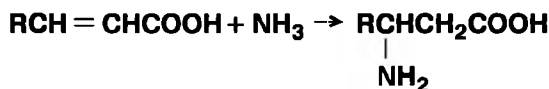
Получаване



За първи път Perkin през 1858 г. получава аминокиселини чрез аминиране на а-халогенкарбоксилна киселина. Методът не се използва широко, защото добивите са ниски. Процесът протича по схемата:



β-Аминокиселини се получават от α, β-ненаситени карбоксилни киселини и амоняк:

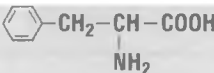
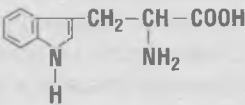
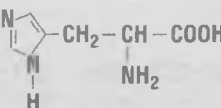


и при хидролиза на белтъци от животински и растителни продукти (кръв, рога, коприна и др.). Получената смес от аминокиселини може да се раздели чрез хроматографски методи или чрез електрофореза. По този начин са получени 20 аминокиселини, представени в табл. 1.

Човекът се храни с материали от растителен и животински произход и получава пълен набор от необходимите аминокиселини. В хода на еволюцията той е загубил способността да синтезира някои от тях. Това облекчава биосинтетичните процеси в клетката, но поставя условието за задължително приемане с храната на всички аминокиселини, които не могат да се синтезират в организма. Това са аминокиселините хистидин, левцин, изолевцин, лизин, метионин, фенилаланин, треонин, триптофан и валин. Тези аминокиселини се наричат **незаменими** и са означени със звездичка в табл. 1.

Табл. 1. АМИНОКИСЕЛИНИ, ИЗОЛИРАНИ ПРИ ХИДРОЛИЗА НА ПРОТЕИНИ

Наименование	Съкращение	Формула	т. т.	Разтворимост във вода g/100 ml, 25°C
Глицин	Gly	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	233 °C с разл.	25
Аланин	Ala	$\text{CH}_3-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	297 °C с разл.	17
Валин*	Val	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	315 °C	9
Левцин*	Leu	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	337 °C	2
Изолевцин*	Ile	$\text{CH}_3\text{CH}_2\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	284 °C	4
Пролин	Pro	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{NH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CHCOOH} \end{array} $	220 °C	162

Фенилаланин*	Phe		283 °C	3
Триптофан*	Trp		289 °C	1
Метионин*	Met	$\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	283 °C	3
Серин	Ser	$\text{HOCH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	228 °C	5
Треонин*	Thr	$\text{CH}_3\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	257 °C	много
Цистеин	Cys	$\text{HSCH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	—	много
Тирозин	Tyr	$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}_2}-\text{CH}-\text{COOH}$	344 °C	0,04
Аспаргин	Asn	$\text{H}_2\text{NC}(=\text{O})\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	236 °C	2,4
Глутамин	Gln	$\text{H}_2\text{NC}(=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	186 °C	3,6
Аспаргинова киселина	Asp	$\text{HOC}(=\text{O})\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	269 °C	0,4
Глутаминова киселина	Glu	$\text{HOC}(=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	247 °C	0,7
Лизин*	Lys	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	255 °C	много
Аргинин	Arg	$\text{H}_2\text{NC}(=\text{NH})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	230 °C с разл.	15
Хистидин*	His		287 °C	0,4

БЕЛТЪЧНИ ВЕЩЕСТВА (БЕЛТЪЦИ)

Белтъците са природни високомолекулни биополимери, изградени от α -аминокиселинни единици, свързани в дълги полипептидни вериги.

Те са едни от най-важните съставни части на всяка клетка. Участват в състава на цитоплазмата, клетъчното ядро, кръвната плазма и лимфата. Намират се в двигателните и опорните тъкани на тялото (мускули, хрущяли, кости, сухожилия), в покривните и защитни образувания на кожата (косми, пера, нокти и др.). Белтъчните вещества са едни от източниците на енергия за организма. Те са в основата на целия живот.

Състав

При хидролиза на белтъци са открити 20 α -аминокиселини. Девет от тях са незаменими, понеже не могат да се синтезират в човешкия организъм, а се набавят чрез храната. Белтъците са изградени от следните елементи:

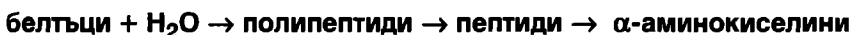
C 50–55 % **O** 21–23 % **S** 0,3–2,5 % **H** 6,5–7,7% **N** 15–17,6 %

В някои белтъци се съдържат още **P**, **Fe** (в хемоглобина), **Mg**, халогенни елементи и др.

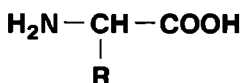
Броят на α -аминокиселинните единици в белтъците варира от 51 (при инсулина) до стотици и десетки хиляди.

Простите белтъци – протеините, са изградени само от α -аминокиселинни единици. Начинът на свързване на α -аминокиселинните единици се установява чрез хидролиза, която се извършва в слабо кисела среда или в присъствие на ензими.

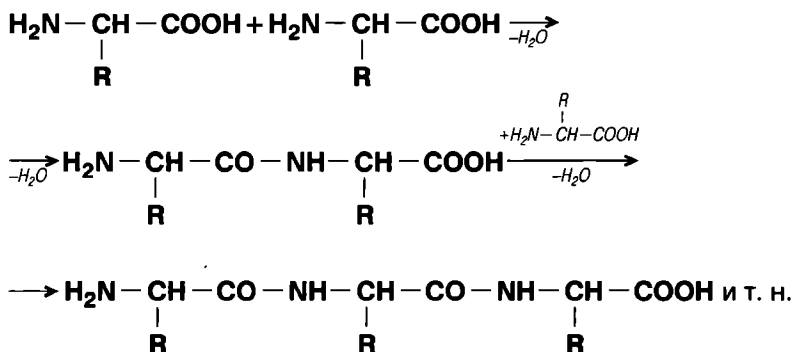
При частична хидролиза на белтъците се получават полипептиди. Това показва, че α -аминокиселинните единици се свързват пептидно:



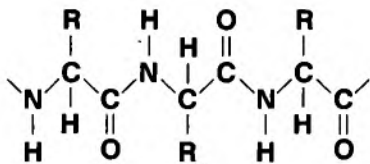
През 1903 г. Е. Фишер създава пептидна теория за строежа на белтъците, която в днешно време е доказана по много начини. Ако



е общата формула на α -аминокиселините, то образуването на полипептидната верига може да се представи със следната схема на реакция на поликондензация:



Структурата на полипептидната верига е:



Групите R– се редуват от едната и от другата страна по дължината на веригата.

В повечето случаи полипептидните вериги са отворени, но има и циклични полипептиди, при които са свързани и двата края на веригата. Групата —NH—CO— се нарича пептидна. Всички атоми в нея лежат в една равнина и сключват ъгли, равни на 120° .



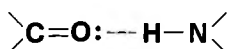
Пептидният строеж на белтъците е потвърден чрез рентгеноструктурен анализ и чрез първия лабораторен синтез на рибонуклеазата през 1970 г. Белтъците могат да бъдат изградени от една до четири различни полипептидни вериги. Например рибонуклеазата има една верига, инсулинът – две, хемоглобинът – четири.

Структура

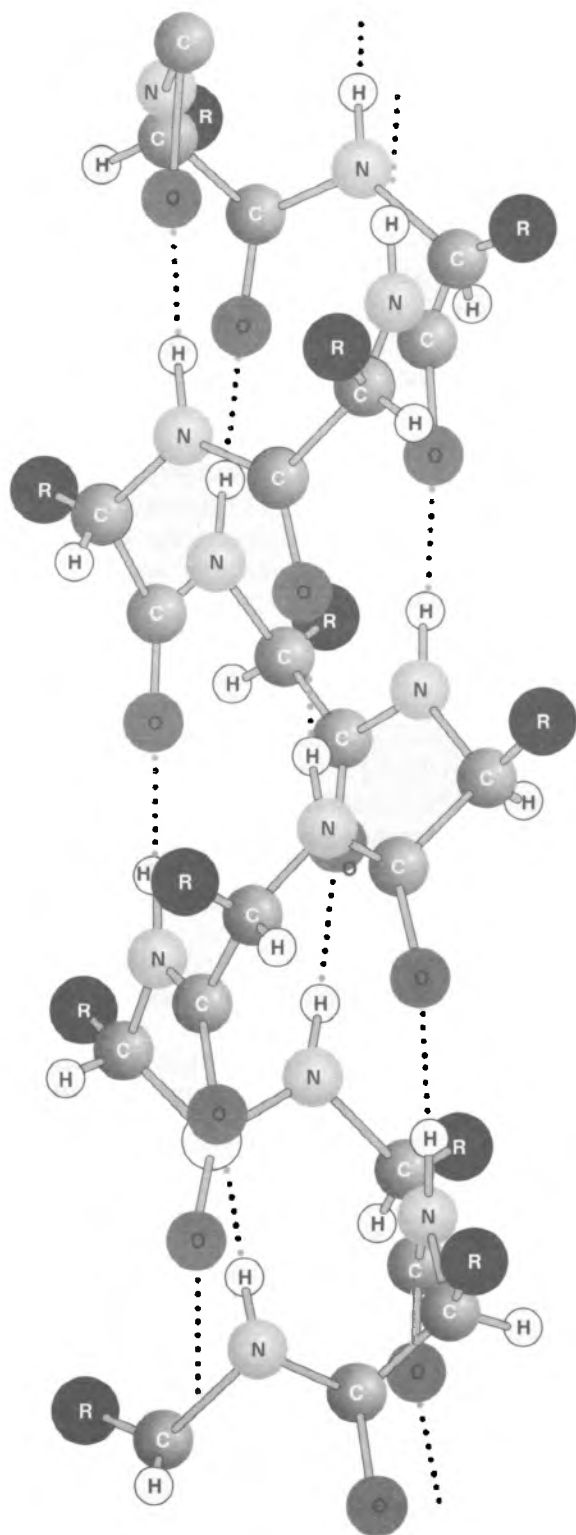
Свойствата и функциите на белтъците зависят от тяхната първична, вторична, третична и четвъртична структура.

Първичната структура на белтъците се определя от броя, вида и последователността на свързване на α -аминокиселинните единици в белтъчната макромолекула. Различията в белтъците се дължат предимно на различия в последователността на свързване на α -аминокиселинните единици в макромолекулите. От три различни α -аминокиселини са възможни шест изомерни трипептида, които са резултат на различен начин на свързване. От десет различни аминокиселини могат да се получат повече от 3 500 000 комбинации. Всяко белтъчно вещество има строго определена, специфична за него, първична структура. Първото сериозно постижение при изучаване на първична структура принадлежи на Сенджер (1955 г.), който установява първичната структура на инсулина.

Едно от най-важните условия при формиране структурата на белтъците е образуването на максимален брой водородни връзки между карбонилната група и иминогрупата от основната верига:



Водородни връзки могат да се образуват между благоприятно разположените пептидни групи в отделни части на една или повече вериги. Всяка пептидна група —NHCO— може да участва в образуването на две водородни връзки чрез необобщените електронни двойки на кислородния и азотния атом. Образуването на голям брой водородни връзки в една полипептидна верига води до нейното нагъване във вид на спирала (подобно на пружина). Типът организация, дължащ се на вътрешномолекулни водородни връзки (α -спирала), се определя като **вторична структура на белтъците** (фиг. 1).



Спиралната структура е открита от Полинг и Кори (1952 г.). Водородните връзки, които осъществяват тази структура, са разположени успоредно на оста на спиралата.

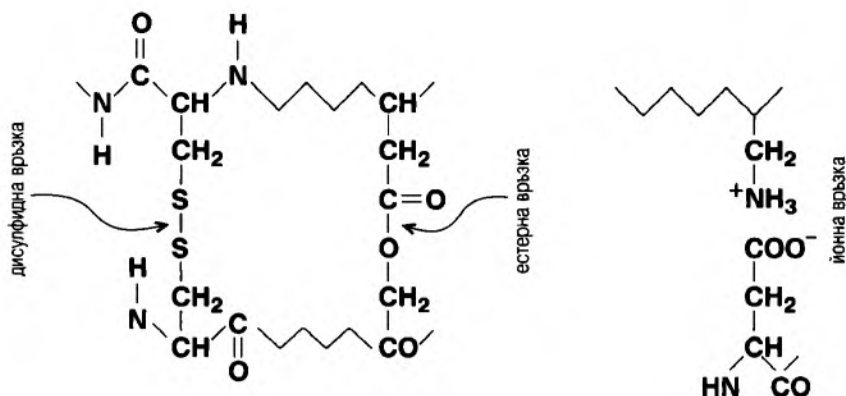
Най-широко разпространена в природата е α -спиралата.

α -Спирална структура се среща при кератина на вълната и космите, миозина на мускулите, а също и при някои глобуларни белтъци. Макромолекулите на тези белтъци са силно удължени спирално навити нишки с еластични свойства.

Възможен е и друг вид **вторична структура**, наречен надиплена или листовидна, или β -форма. Тя се образува от максимално разтеглени полипептидни вериги, свързани помежду си с напречни водородни връзки. Среща се при фиброина на коприната.

Третичната структура е по-висша степен на организация на белтъчните макромолекули. Възниква от образуването на допълнителни водородни връзки, йонни, естерни, дисулфидни, хидрофобни и други взаимодействия с участието на функционалните групи от страничните единици на аминокиселините – дисулфидни мостове между цистеинови единици, йонни връзки, дължащи се на електростатично привличане между карбоксилатни и амониевы йони:

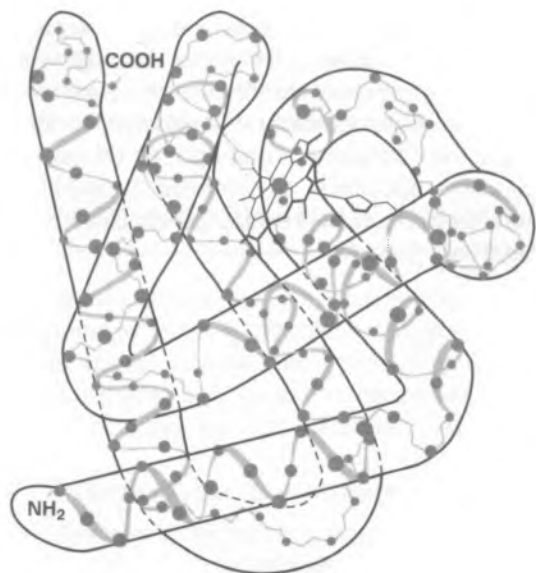
Фиг. 1. Вторична спирална структура на белтъчна молекула



Възникнали между по-отдалечени участъци вътре в полипептидните вериги, тези връзки предизвикват допълнително нагъване и преплитане на белтъчните макромолекули. В резултат на това молекулите се стабилизират и придобиват по-компактна форма (фиг. 2).

Четвъртичната структура на белтъците е надмолекулна. Възможна е при белтъци, които се състоят от няколко вериги. Четвъртичната структура се образува от отделни субединици (структурни групировки). Между тях възникват слаби водородни връзки, които не са ангажирани в другите структури (първична, вторична и третична). Тези връзки са слаби, поради което белтъците с четвъртична структура могат обратно да се дисоциират. Например ензимът алдолаза може да се дисоциира на три отделни вериги, хемоглобинът под действие на карбамид се разпада на две субединици, всяка от които се състои от две еднакви полипептидни вериги.

В човешкия организъм се съдържат около 100 000 различни белтъци. Всеки организъм синтезира „свои“ белтъци, като използва аминокиселините, получени при хидролизата на белтъчните храни.



Фиг. 2. Третична структура на миоглобин

Класификация

Според състава и строежа на макромолекулите белтъците се делят на две големи групи: **протеини** и **протеиди**.

- **протеини** (прости) – изградени са само от α -аминокиселинни единици;
- **протеиди** (сложни) – изградени са от протеини и небелтъчна част, която се нарича простетична група.

В зависимост от природата на небелтъчната част протеидите са:

- фосфопротеиди – съдържат фосфатна група;
- гликопротеиди – съдържат въглехидратна група;
- липопротеиди – съдържат липидна група;
- хромопротеиди – съдържат цветни вещества;
- нуклеопротеиди – представляват белтъчни макромолекули, свързани с нуклеинови киселини.

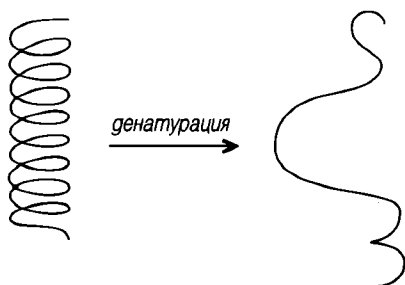
Белтъчните вещества могат да имат различна форма на макромолекулите, която се определя главно от вторичната и третичната структура.

Според формата на макромолекулите белтъците се разделят на:

- **фибриларни** (нишковидни) – с удължени нишковидни макромолекули. Такива са напр. колаген (на кожата), кератин (косми, вълна), фибриноген на коприната и др.;
- **глобуларни** (топчести) – имат сферична или елипсоидна форма на макромолекулите. Напр. яйчен белтък, хемоглобинът на кръвта, кръвната плазма и др.

Свойства

Белтъците са твърди, най-често аморфни. Повечето от тях са безцветни или слабо жълто оцветени. Многообразието в строежа на белтъците обуславя техните разнообразни свойства. Разтворимостта на белтъчните вещества зависи от разположението на полярните групи в молекулите им. Незначителна част от белтъците се разтварят във вода (яйчен белтък), а по-голямата част от тях – в разтвори на електролити. Поради тази причина много неразтворими във вода белтъци образуват колоидни разтвори, а фибриларните са неразтворими. Белтъците не се разтварят в етанол и други органични разтворители. Характерна особеност на белтъците е тяхната **относителна нестабилност**. Под действие на различни фактори (загриване, облъчване с различни лъчи, присъствие на киселини, хидроксиди, соли на тежки метали, алкохоли, алкалоиди и др.) настъпват изменения в структурата на белтъците. Този процес се нарича **денатурация**. При денатурацията се разрушават връзките, обуславящи вторичната структура. В резултат на това се изменя специфичната форма на макромолекулите на белтъците и те загубват биологичното си действие (фиг. 3).



Фиг. 3. Схематично представяне на денатурацията на белтъците

Възможна е обратима и необратима коагулация на колоидните разтвори на белтъците. Обратима коагулация се предизвиква напр. от действието на ацетон, натриев хлорид, амониев хлорид и др.

При необратимата коагулация настъпват по-дълбоки промени, при които се разкъсват пептидни връзки -NH-CO- и протича химично взаимодействие между белтъка и денатуриращото вещество. Необратима коагулация настъпва под действие на соли на тежки метали (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} и др.), при висока температура и др.

При горене на белтъци се отделят летливи вещества с миризма на горен рог, което служи за откриване на белтъци.

Белтъците участват в разнообразни реакции, тъй като съдържат различни функционални групи: хидроксилна, amino, имино, карбоксилна, тиолова, дисулфидна, фенилов остатък и др.

Важно свойство на белтъците е тяхната хидролиза, която протича лесно в кисела и алкална среда. В много случаи се предпочита провеждането на ензимна хидролиза под действие на ензими, наречени пептидази или протеази. Ензимната хидролиза протича при по-меки условия при температура около 40°C в почти неутрална среда и позволява постепенно разграждане на белтъчните макромолекули. Хидролизата най-общо протича по схемата, дадена в началото.

Характерни *качествени реакции* за откриване на белтъци са:

- *биуретова реакция* – служи за откриване на пептидна група. Реакцията се извършва с разтвор на меден сулфат в алкална среда. Образува се комплексно съединение със синьовиолетов цвят;

- *ксантопротеинова реакция* – служи за откриване на ароматни ядра в състава на аминокиселинните единици, напр. във фенилаланин, тирозин и др. Реакцията се извършва с концентрирана азотна киселина. Под действие на киселината белтъците се оцветяват в жълто.

Белтъците имат огромно значение за съществуването на живата материя. Най-важните биологични функции на белтъците са: структурна; каталитична (ензимите са белтъци); регулаторна; транспортна (хемоглобин); защитна: механична (кератин) и имунобиологична (антитела); съкратителна.

Белтъците намират приложение като хранителни продукти, серуми, ваксини, хормони и др. Те се използват в пластмасовата, текстилната, кожарската промишленост, в медицината, козметиката и др.

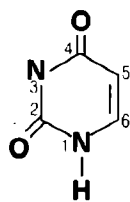
НУКЛЕИНОВИ КИСЕЛИНИ

Нуклеиновите киселини са природни хетеробиополимери. Молекулите им са изградени от мононуклеотиди, свързани в дълги полинуклеотидни вериги. Те са макромолекули и записаната в тях информация има отношение към биосинтеза на полипептидите. Нуклеиновите киселини са основна съставна част на клетъчното ядро, откъдето идва и наименованието им (от лат. *nucleus* – ядро).

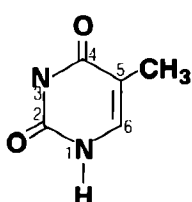
Структура и наименование

Мононуклеотидите са изградени от три взаимосвързани части: органична основа, пентоза и фосфорна киселина. В структурата на нуклеиновите киселини се включват мононуклеотиди, които съдържат два типа органични основи:

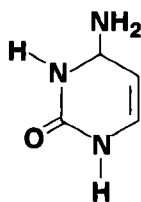
пиримидинови основи



урацил (У)



тимин (Т)

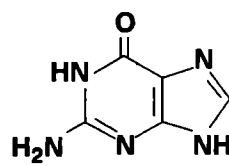


цитозин (Ц)

пуринови основи

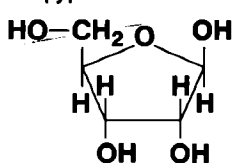


аденин (А)

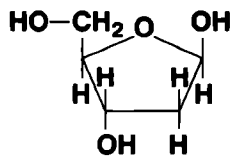


гуанин (Г)

Монозахаридните единици са от пентозите – β -D-рибофураноза и β -D-2-дезоксирiboфураноза:

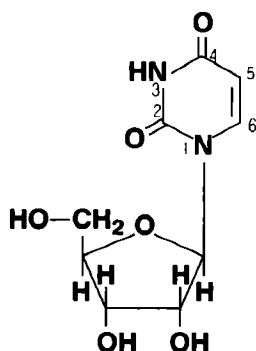


β -D-рибофураноза

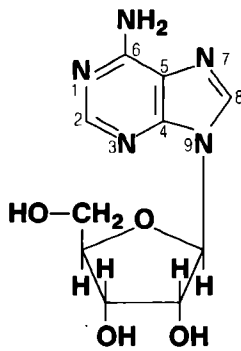


β -D-2-дезоксирiboфураноза

Свързването на хетероциклената основа с пентозата се осъществява с помощта на N-гликозидна връзка. В кондензацията участват хидроксилната група при първия въглероден атом, свързан с първия азотен атом в пиримидиновата основа или азотния атом на девето място в пуриновата основа:



уридин



аденозин

Кондензационните продукти се наричат **нуклеозиди**. Наименованията на нуклеозидите, съдържащи остатък от пиримидинова основа, се образуват, като се използва коренът на наименованието на съответната основа и окончанието – идин, напр. **уридин**, **цитидин**, **тимидин**. Нуклеозидите с остатък пуринова основа образуват названия си от корена на наименованието на основата и окончанието – озин, напр. **гуанин** – **гуанозин**, **аденин** – **аденозин**.

Например: Ако пентозата е дезоксирибоза, пред наименованието се поставя представката дезокси-, напр. **дезоксиуридин**, **дезоксиаденозин** и др.

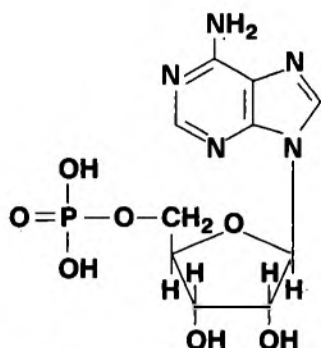
Двете части на всеки нуклеотид се номерират самостоятелно.

Мононуклеотид се получава, когато в молекулата на нуклеозида хидроксилна гру-

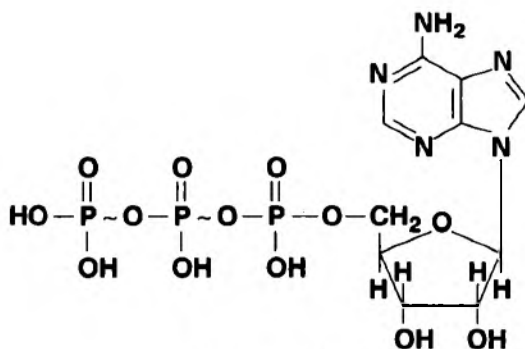
па от пентозата се естерифицира с фосфорна киселина. При най-често срещаните нуклеотиди естерификацията се осъществява при петия или третия въглероден атом на пентозата.

Наименованията на нуклеотидите се образуват от наименованията на нуклеозидите и като се прибави 5'-монофосфат или 3'-монофосфат. Индексът „прим“ показва, че цифрата означава въглероден атом от пентозата.

Например:



аденозин-5'-монофосфат



аденозинтрифосфат (АТФ)

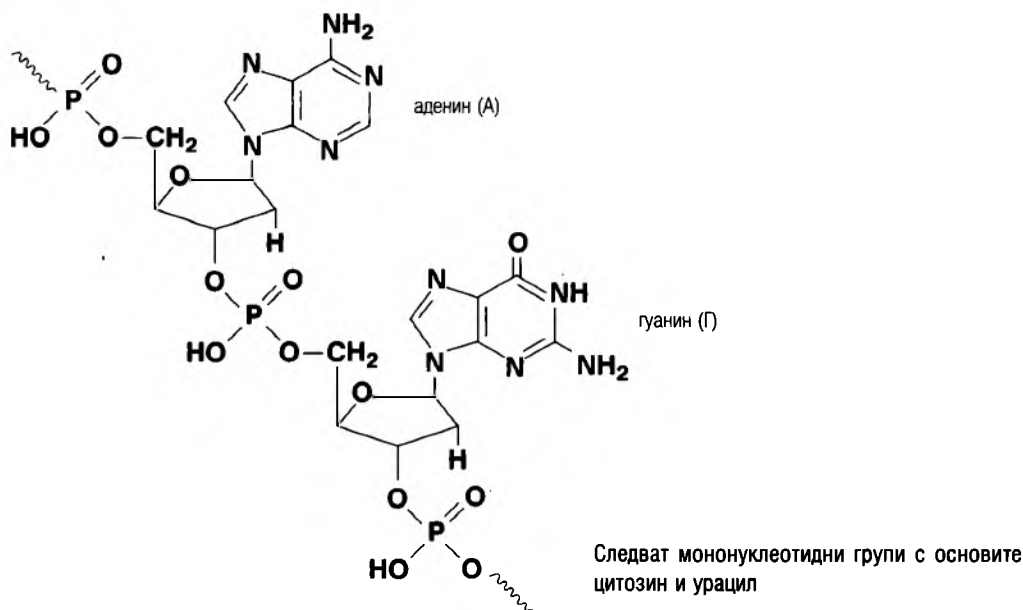
Мононуклеотидите могат да съдържат два или три фосфатни групи, свързани с киселинно-анхидридна (пирофосфатна) връзка. В този случай съединенията се означават като нуклеотид ди- и трифосфати и наименованията им съответно са аденозин-дифосфат (АДФ), аденозинтрифосфат и т. н.

В табл. 2. са представени наименованията на най-често срещаните нуклеозиди и нуклеотиди, както и общоприетите съкращения.

Макромолекулата на дезоксирибонуклеиновата киселина (ДНК) е изградена чрез свързване на голям брой от четирите вида дезоксинуклеотида: дезоксиаденозин-монофосфат, дезоксигуанозинмонофосфат, дезокситимидинмонофосфат и дезоксицитидинмонофосфат (фиг. 4).

Табл. 2. НАИМЕНОВАНИЯ НА НАЙ-ЧЕСТО СРЕЩАНИТЕ НУКЛЕОЗИДИ И НУКЛЕОТИДИ

Органична основа	Пентоза	Нуклеозид	Нуклеотид	Съкращение
аденин	рибоза	аденозин	аденозин-5'-монофосфат	АМФ
аденин	дезоксирибоза	дезоксиаденозин	дезоксиаденозин-5'-монофосфат	дАМФ
гуанин	рибоза	гуанозин	гуанозин-5'-монофосфат	ГМФ
гуанин	дезоксирибоза	дезоксигуанозин	дезоксигуанозин-5'-монофосфат	дГМФ
урацил	рибоза	уридин	уридин-5'-монофосфат	УМФ
тимин	дезоксирибоза	дезокситимидин	дезокситимидин-5'-монофосфат	дТМФ
цитозин	рибоза	цитидин	цитидин-5'-монофосфат	ЦМФ
цитозин	дезоксирибоза	дезоксицитидин	дезоксицитидин-5'-монофосфат	дЦМФ



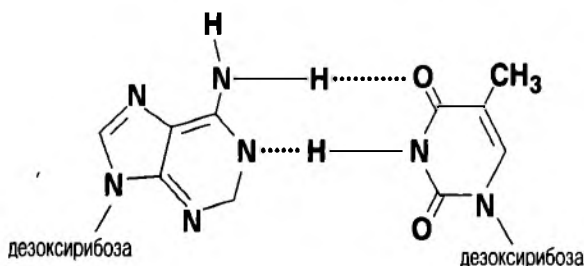
Фиг. 4. Част от макромолекула на ДНК

Нуклеиновите киселини са силни многоосновни киселини. При нагряване или под действие на различни разтворители те се денатурират. Под действие на ензими или при нагряване в кисела среда нуклеиновите киселини се хидролизират.

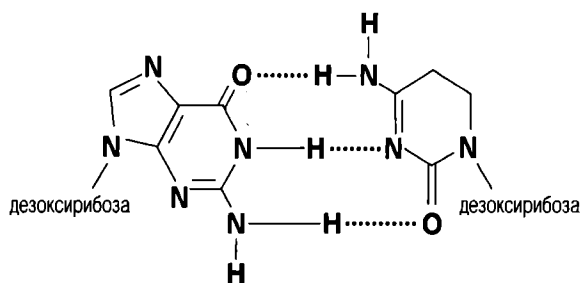


Първичната структура на ДНК се определя от вида и последователността на свързване на дезоксимононуклеотидите в полинуклеотидната верига. Основите имат специфично разпределение за всяка ДНК. Чрез тяхната последователност се кодира биологична информация. Тази важна информация се изразява само с четири хетероциклени основи (при белтъците градивните единици са 20).

Полидезоксирибонуклеотидите са линейни молекули без разклонения. За първи път структурата на ДНК е дешифрирана от Уотсън и Крик. ДНК, според тях, представлява двойно верижна спирала. Основният скелет на всяка верига заема външната страна, а основите са насочени перпендикулярно на оста на спиралата. Съществува строго разпределение и разположение на основите от двете спирали. Аденинът е разположен в една равнина с тимина, а гуанинът – с цитозина. Между всяка двойка хетероциклени основи се образуват водородни връзки. При двойката аденин–тимин водородните връзки са две (фиг. 5), а при двойката гуанин–цитозин – три (фиг. 6).



Фиг. 5. Водородни връзки, осъществени между аденин и тимин



Фиг. 6. Водородни връзки, осъществени между гуанин и цитозин



Вторичната структура на ДНК осигурява съществуването на дългата полинуклеотидна верига под формата на суперспирала, свързана с белтъци, наречени хистони, или в пространствено сложно устроени частици, означавани като нуклеозоми. По-голямата част от масата на нуклеозомите се дължи на белтъчните вещества.

Рибонуклеиновите киселини (РНК) са изградени от мононуклеотиди, свързани с 3',5'-фосфодиестерни връзки. За разлика от ДНК, пентозата в състава на нуклеотидите е рибоза, вместо тимин участва урацил, а броят на мононуклеотидите в полинуклеотидната верига е между 75 и 3000. Молните съотношения на нуклеотидите са различни от единица. Молекулата е изградена от една нуклеотидна верига, която не е разклонена.

Всички РНК са носители на биологична информация, записана с четири хетероциклически основи в първичната си структура. Тя определя по-висшите пространствени структури на молекулите и биологичните им функции. Различават се три типа РНК: матрична (информационна), рибозомна и транспортна.

Рибонуклеиновата (РНК) и дезоксирибонуклеиновата (ДНК) киселина играят важна роля в организма. В структурата на ДНК е кодиран генът на наследствеността. Видът и последователността на свързване на нуклеотидите са строго определени за всеки индивид. Генът на наследствеността се възпроизвежда. Това се означава като генетичен код на организма. Основната функция на ДНК се изразява в съхраняването и предаването на наследствените белези при живите организми.

ДНК и РНК участват в синтеза на полипептиди и белтъци в клетката и по този начин гарантират живота и развитието на организмите.

НАКРАТКО

Аминокарбоксилните киселини са двуфункционални азотосъдържащи органични съединения. Двете функционални групи са с противоположен химичен характер, взаимодействат помежду си и образуват вътрешни соли (двуполюсни йони). Солеобразният характер на аминокиселините определя физичните им свойства и разтворимостта им във вода.

Аминокиселините взаимодействат помежду си и образуват съединения, изградени от различен брой аминокиселинни единици, които са свързани чрез амидна връзка – $\text{C} - \text{NH} -$, наречена **пептидна**.



Белтъците са природни високомолекулни съединения и за тях са известни четири типа структури. Първичната структура се определя от последователността на свързване на аминокиселинните единици. Вторичната, третичната и четвъртичната структура зависят от пространствения строеж на полипептидната верига.

Простите белтъци – **протеините**, са изградени само от α -аминокиселинни единици.

Сложните белтъци – **протеидите**, са изградени от протеини и небелтъчна част, наречена простетична група. В зависимост от природата на небелтъчната част протеидите са: фосфопротеиди, гликопротеиди, липопротеиди, хромопротеиди, нуклеопротеиди.

Нуклеозидите са кондензационни продукти на взаимодействието между пуринова или пиримидинова основа с монозахарид. При естерификация на нуклеозиди с фосфорна киселина се получават нуклеотиди. В зависимост от броя на фосфатните единици съединенията се означават като нуклеотид моно-, ди- и трифосфати. При поликондензация на нуклеотиди се получават нуклеинови киселини. **Нуклеиновите киселини** се намират в ядрата на клетките. Те изпълняват генетична, информационна и транспортна функция.

КЛЮЧОВИ ДУМИ

α -аминокиселини, поликондензация, протеини, протеиди, амфотерни свойства, пептидна връзка, първична, вторична, третична и четвъртична структура, цветни реакции, нуклеозид, нуклеотид, пурин, пиримидин, рибоза, дезоксирибоза, РНК, ДНК, двойноспирална структура, генетичен код, поликондензация

ЗАДАЧИ

1. Напишете проекционните формули на Фишер, както и конфигурацията на α -въглеродните атоми на L-валин, L-левцин, L-изолевцин и L-фенилаланин.

2. Колко са възможните стереоизомери на всяка от посочените аминокиселини?

3. От всички аминокиселини, получени при хидролиза на протеини, само цистеинът има R-конфигурация. Използвайте перспективна формула, за да изразите конфигурацията на цистеина.

4. Предложете подходящи методи за синтез на аланин, глицин. Опишете свойствата на тези аминокиселини.

5. Изразете с химични уравнения взаимодействието между глицин и аланин. Напишете наименованията на получените продукти.

6. Коя е причината за високите температури на топене на аминокиселините?

7. Напишете структурните формули и наименованията на пиримидиновите и пуриновите основи.

8. Обърнете внимание на номерирането на атомите в хиперциклените съединения: пиримидинови и пуринови производни.

9. Обяснете как се образуват наименованията на нуклеозиди и мононуклеотиди. Илюстрирайте с подходящи примери.

10. Каква е разликата между нуклеозиди и нуклеотиди и съответните дезоксианалози?

11. Опишете условията за хидролиза на мононуклеотиди.

12. През 1869 г. в Тюбинген, Германия, е направено откритие, което има изключително значение за молекулярната биология и генетиката. В лабораторията в двореца Hohentuebingen Фридрих Майшер изолира от ядра на човешки клетки вещество с ясно изразени киселинни свойства. Веществото е наречено „нуклеин“ и съдържа ДНК. Проучете литературата за това вещество и изответе съобщение.

ПОГЛЕД НАПРЕД

Приложението на аминокарбоксилните киселини в терапията не се ограничава само в храненето на тежко болни пациенти. Фенилаланинът е в основата на противотуморния препарат сарколизин. Напоследък се работи върху възможността да се намери удобен и леснодостъпен метод за синтез на изотопно белязан с [^{18}F]-флуор-фенилаланин, който се прилага при диагностика на туморни заболявания. Особени надежди се възлагат на приложението на подобен маркер при хирургично лечение. С негова помощ се очертава ясно границата между болната и здравата тъкан и това в значителна степен улеснява хирурга, както и допринася за благоприятен изход от оперативното лечение.

На основата на задълбочените изследвания познанията в областта на наследствеността неимоверно нараснаха. Това познание послужи да се развие и генното инженерство, бъдещето на което е клонирането. Особено полезно за човечеството би било тези знания и неограничени възможности да се насочат в борбата със социално значимите заболявания, за решаване на проблемите с изхранването на човечеството в бедните райони на света. За това е необходима строга законодателна система, която би регулирала приложението на теоретичните знания по генно инженерство, и по-специално в областта на клонирането. Защото в желанието да се потвърдят теоретични познания може да се стигне до самоунищожение на човешката популация.

ЛИПИДИ

Познаватے мазнините като смеси от естери на глицерола $C_3H_5(OH)_3$ с висши едноосновни мастни карбоксилни киселини $RCOOH$. Наричат се *глицериди* или *триацилглицероли*. В действителност химичният състав на мазнините е по-сложен.

В живите клетки триацилглицеролите винаги се придружават от мастноразтворими вещества. Те принадлежат към различни класове органични съединения, а при добиването на мазнините се извличат заедно с тях.

Триацилглицеролите и придружаващите ги разтворими в тях вещества са обединени в самостоятелна група под общото наименование *липиди* (от гръцки *lipos* – мазнина).

Те са химически нееднородна група биоорганични съединения.

Липидите се характеризират с добра разтворимост в органични разтворители (бензин, бензен, етер) и с неразтворимост или с много малка разтворимост във вода.

Разтворимостта на липидите е важен техен аналитичен белег, който ги отличава от другите две основни групи биоорганични съединения – протеини и въглехидрати.

За липидите, които се състоят главно от триацилглицероли, заедно с наименованието липиди се употребява и наименованието **мазнини**. Такива са липидите от тъкани на животни и органи на растения, от които е изгодно те да се добиват и да се използват за хранителни и технически цели. Терминът *мазнини* се използва и като наименование на твърдите мазнини. За течните мазнини и по изключение за няколко твърди – млечно, кокосово, палмово, какаово масло, се използва наименованието *масла*.

Липидите са **прости** и **сложни**. Прости липиди са естерите на едноосновните мастни карбоксилни киселини с глицерол и с други мастни алкохоли. В хидролизните им продукти се съдържат киселините и алкохолите, които ги изграждат. Най-разпространени са *триацилглицероли*, *естери на стероли*, *восъци*.

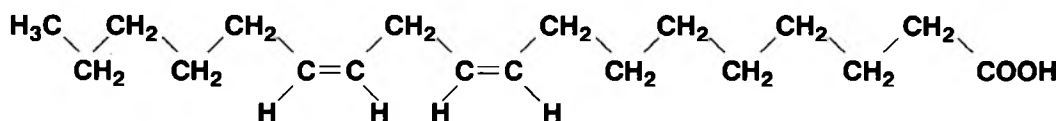
Сложни липиди са тези, които освен естерно свързани едноосновни мастни киселини и мастни алкохоли съдържат още и естерно свързани фосфор-, азот- и порядко сярасъдържащи съединения. Хидролизните продукти на сложните липиди съдържат и тези фосфор-, азот- и сярасъдържащи съединения. Сложните липиди са *фосфолипиди* (известни са и като фосфатиди) и *гликолипиди*.

Простите и сложни липиди не обхващат всички липиди. Това са липидите, които не са естери и не могат да се хидролизират – *стероли*, *токофероли*, *каротеноиди*, *въглеводороди*, *свободни алкохоли* и *киселини*.

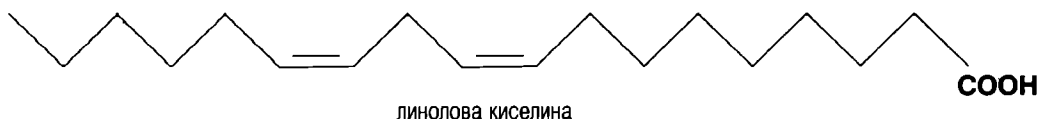
Съществени за мастнокиселинния състав на липидите са около 50 киселини. Най-важните от тях са посочени в табл. 1.

Тривиално наименование	Химична формула	Номенклатурно наименование	Т. т. °C	Липиди, в които най-често се среща
<i>Наситени мастни киселини</i>				
Миристинова киселина	$C_{13}H_{27}COOH$	Тетрадеканова киселина	54	Почти всички липиди
Палмитинова киселина	$C_{15}H_{31}COOH$	Хексадеканова киселина	63	Всички липиди
Стеаринова киселина	$C_{17}H_{35}COOH$	Октадеканова киселина	70	Предимно в липиди от животински произход
<i>Ненаситени киселини с една двойна връзка</i>				
Олеинова киселина	$C_{17}H_{33}COOH$	9-октадеценива киселина	13	Всички липиди
Ерукова киселина	$C_{21}H_{41}COOH$	13-докозенова киселина	35	Рапично масло
<i>Ненаситени мастни киселини с повече от една двойна връзка</i>				
Линолова киселина	$C_{17}H_{31}COOH$	9,12-октадекадиенова киселина	-5	Слънчогледово, соево, памучно, орехово масло
Леноленова киселина	$C_{17}H_{29}COOH$	9,12,15-октадекатриенова киселина	-11	Ленено масло
Арахидонова киселина	$C_{19}H_{31}COOH$	5,8,11,14-ейкозатетраенова киселина	-50	Рибени масла

Например дълговерижната лиолова киселина е метиленпрекъсната киселина:



381



Много от киселините имат тривиални наименования. Те са по-кратки, продължителната им употреба ги е наложила трайно и те се предпочитат пред номенклатурните.

Строежът на киселините се изразява често с т. нар. *кратки записи*: **m:n**(), където **m** е брой въглеродни атоми, **n** – брой двойни връзки, след които в скоби се записват номерата на въглеродните атоми, след които те се намират (номерирането започва от карбоксилната група, в записите на наситените киселини скобите отпадат).

Например краткият запис 18:0 е на стеариновата киселина (18 въглеродни атома, нула двойни връзки), 18:2(9,12) – на линоловата киселина (18 въглеродни атома, две двойни връзки след 9-тия и 12-тия въглероден атом).

За означаване на конфигурацията на двойните връзки се използват различни начини. Тук е приет начинът, при който се означава само транс-конфигурацията с **t**, тъй като за липидите цис-конфигурацията се подразбира. Поставя се след числото, показващо мястото на двойната връзка.

Например 18:1(9) означава цис-изомер – олеинова киселина. Транс-изомерът – елайдинова киселина, се записва с 18:1(9t), съответно 9t-октадеценева киселина.

Мастните киселини са **течни** или **твърди** при стайна температура. Агрегатното състояние на триацилглицеролите зависи много от температурата на топене (т. т.) на мастните киселини, които влизат в състава им. Т. т. на киселините (вж. табл. 1) се повишава с нарастване броя на въглеродните атоми. Ненаситените се топят при по-ниски температури от съответните наситени киселини.

Разтворимостта на ненаситените киселини е по-голяма от тази на наситените и расте с увеличаване броя на двойните връзки.

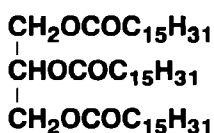
Най-добър органичен разтворител на мастните киселини е диетиловият етер.

ТРИАЦИЛГЛИЦЕРОЛИ

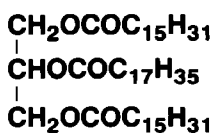
Триацилглицеролите са най-разпространената липидна група. Намират се под формата главно на растителни и на животински мазнини и масла.

Триацилглицеролите са **прости** и **смесени**. В липидите те са главно смесени.

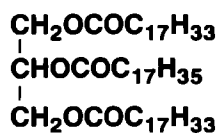
Наименованията им обикновено се образуват от корена на имената на съответните киселини и окончанието **-ин**. При смесените триацилглицероли киселинните (ациловите) групи се изброяват, като само основата на името на последната е с окончание **-ин**, а основите на тези пред нея са с окончание **-о**. При изброяването предимство се дава на киселинните (ациловите) групи с по-малък брой въглеродни атоми, а при еднакъв брой – на тези с по-малко двойни връзки. Например:



трипалмитин

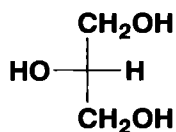


дипалмитостеарин

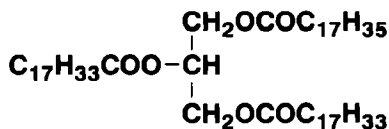


стеародиолеин

Киселинните (ациловите) групи при хирални триацилглицероли се изброяват във възходящ ред на номерата, показващи местата им в прохиралния L- глицерол. Номерирането е отгоре надолу:



прохирален L-глицерол



1-стеаро-2,3-диолеин

Свойства

Много от свойствата на триацилглицеролите зависят от *дължината на въглеродната верига на киселините и от броя на двойните връзки* в тях. Късоверижните киселини понижават температурата на топене. Подобно е влиянието и на ненаситените киселини. Колкото е по-голямо съдържанието им и повече са двойните връзки в тях, толкова триацилглицеролите са по-нискотопими. Например тристеаринът се топи при 72,5 °C, а трипалмитинът – при 65,5 °C. Триолеинът (т. т. 5,5 °C) е значително по-нискотопим от тристеарина. Трилинолинът е още по-нискотопим (–10 °C).

Съдържанието на ненаситени киселини в маслата обуславя особено важното им свойство *съхливост*. Според него растителните масла се делят на **съхливи** (ленено, конопено), **полусъхливи** (слънчогледово, памучно, орехово) и **несъхливи** (маслиново, бадемово). В съхливите масла доминираща е линоленовата киселина (до 50%), в полусъхливите – линоловата (между 50 и 80%), в несъхливите – олеиновата киселина (до 80%). Съхливите масла, нанесени в тънък слой, се втвърдяват, като образуват прозрачна, нелепкава ципа, наречена филм. Използват се за приготвяне на безири. При съхненето триацилглицеролите, съдържащи мастнокиселинни групи с две, три и повече двойни връзки, с участието на кислород от въздуха полимеризират. Получават се омержени полимерни продукти.

Свойствата на мазнините и маслата зависят и от *подреждането на киселинните (ациловите) групи в молекулите* на триацилглицеролите.

При биосинтеза на липидите подреждането и разпределението на мастнокиселинните групи не протича безразборно. То е специфично за липидите на отделните видове растения и животни. Всяка мазнина се характеризира с определени по вид и количество типове триацилглицероли.

Мазнините се топят при различни температури в зависимост от типовия състав на съдържащите се триацилглицероли. Той влияе и на други съществени от хранително-физиологична гледна точка свойства на мазнините.

Хидрирането е един от методите за промяна на типовия състав на мазнините. Протича повече или по-малко селективно в зависимост от катализатора. Предпочитано се хидрират най-ненаситените киселини и се извършва като степенен процес:

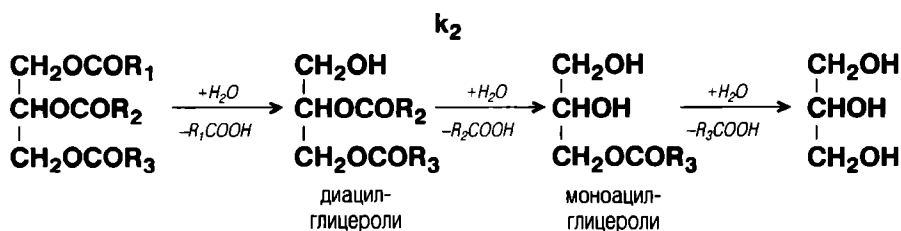


Скоростните константи намаляват в реда k_3, k_2, k_1 . При катализатор Ni отношението $k_3:k_2$ е 2:1 и достига 8:1 и повече при разработените нови катализатори. Затова в

процеса първи се изчерпват киселините с най-голям брой двойни връзки, след тях – следващите и т. н. Последни се хидрират моноеновите. В зависимост от степента на хидриране от растителните и рибните масла се произвеждат *хидрирани (втвърдени) мазнини* с т. т. между 30 и 45 °С. Те са особено ценни като хранителни мазнини, несъдържащи холестерол. Използват се за приготвяне на маргарини, на мазнини за пържене и печене, за фритюрници, както и за технически цели.

Хидрирането е придружено от нежелани странични реакции на изомеризация. Образуват се *позиционни* изомери чрез преместване на двойни връзки по въглеродните вериги и геометрични – *транс* изомери.

Хидролизата на триацилглицеролите е тристепенен процес. До крайните продукти – глицерол и мастни киселини, се достига, като се преминава последователно през диацил- и моноацилглицероли:



Чрез хидролиза от мазнини се произвеждат глицерол и мастни киселини, сапуни. Моно- и диацилглицеролите са добри емулгатори. Реакцията намира приложение в анализа на мазнини. Тя е първи стадий при метаболизма на липидите. В хранителните продукти хидролизата на мазнините е нежелан процес.

При съхранение в атмосферни условия мазнините химически се променят. Заедно с хидролизата протичат и процеси на окисление и мазнините постепенно стават негодни за употреба като храна.

Добиване на мазнини

Животинските мазнини се добиват главно от подкожни мазнини и мазнини, натрупани около вътрешни органи. Процесът е *топене* – смлените тъкани се нагряват при разбъркване при 70–90 °С. Мазнината се стапя, увеличава обема си и изтича от клетките. След завършване на топенето се оставя в покой. Пръжките падат на дъното, а избистрената мазнина, докато е течна, се отделя.

Млечните масла се изолират от млякото чрез *центрофугиране*.

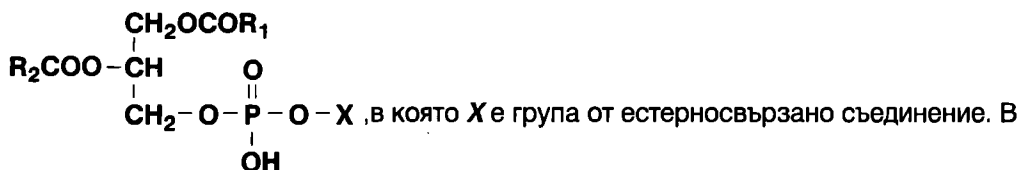
Основен източник за добиване на растителни масла са маслодайните семена, които съдържат от 25 до 55% масло. Методите са два – *пресуване* и *екстракция*, които днес се прилагат комбинирано – пресуване и след това екстракция.

Люспата на семената не съдържа масло и тя се отстранява. Олющеното семе се смиля с цел разкъсване на клетките и, овлажнено с вода, се загрева при 90–130 °С, за да се даде възможност за пълното отделяне на маслото. Още горещ, материалът се пресува на шнекови преси с непрекъснато действие. В твърдия остатък – кюспе (експелер), остава от 8 до 10% от маслото. То се извлича чрез екстракция в непрекъснато действащи екстрактори с органичен разтворител, най-често екстракционен бензин. От разтвора бензинът се отстранява напълно чрез дестилация. Суровото масло от пресуването и екстракцията се рафинира (пречиства). Рафинацията се извършва по различни методи в зависимост от предназначението на маслото.

ФОСФО- И ГЛИКОЛИПИДИ. СТЕРОЛИ

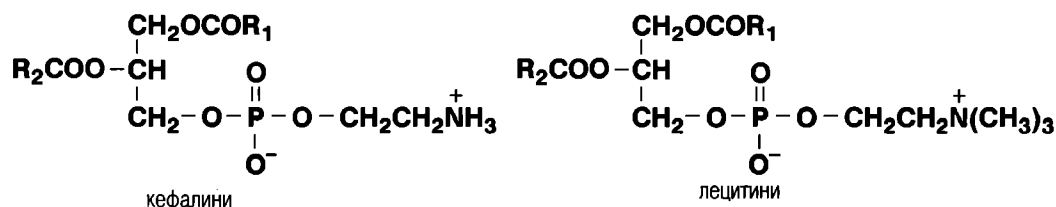
Фосфолипидите (фосфатидите) и **гликолипидите** са липиди от групата на сложните липиди. Най-разпространените от тях са производни на глицерола.

Основният структурен белег на фосфолипидите е *естерносвързана фосфорна киселина*. Те имат строеж, който се изразява с общата формула



молекулата на фосфолипидите хидроксилна група на глицерола при първичен въглероден атом е естерифицирана, вместо с карбоксилна, с фосфорна киселина, а фосфорната киселина е естерносвързана още и с аминоксиданол.

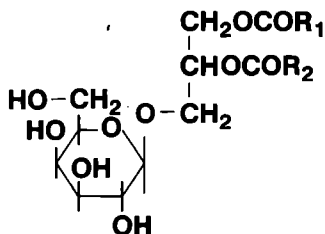
Според вида на това алкохолно производно фосфолипидите се делят на няколко подгрупи. От тях най-важни са подгрупите *кефалини* – X е остатък от 2-аминоетанол $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, и особено *лецитини* – X е остатък от холин $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{OH}^-$.



Гликолипидите съдържат *гликозидносвързана захар*. Строежът им се изразява с общата формула



три- или тетразахаридна единица. При растителните гликолипиди доминираща е *галактозата*:



Фосфолипидите проявяват **свойства**, които ги отличават от другите липиди. Те са значително по-полярни от тях. Докато въглеродородните групи на мастните киселини са с изразено сродство към мазнините и всички вещества с липидна разтворимост, то йоногенната част на молекулата (фосфатната група с естерно свързаните най-често аминокалкохоли) е с изразено сродство към водата. При този строеж фосфолипидите са със свойства на *емулгатори* – вещества, които подпомагат образуването на емулсии и ги стабилизират, като им придават устойчивост. Най-добри между тях като емулгатори на емулсии масло/вода са *лецитините*.

Като емулгатори фосфолипидите намират приложение в различни области на техниката. Особено широко се използват при производството на майонези, маргарини, шоколад, печива, лекарствени и козметични препарати.

Фосфолипидите присъстват във всички живи организми. В тъканните мазнини депа те се съдържат до 2%. Богати на фосфолипиди са яйчният жълтък (до 10%), маслодайните семена и особено соята, царевичката и др.

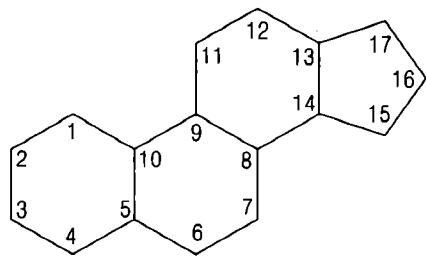
При добиването на растителните масла те се изолират заедно с маслото. При рафинацията на маслата основната част от тях се отстранява като утайка и под името на *технически лецитин* (смес от лецитини и други фосфолипиди, триацилглицероли и други липиди) се използва в практиката.

Биохимичните процеси се извършват във водна среда. За да протичат, необходима е съвместимост между липидите и водата. Тя се постига с помощта на протеини, които са свързани с липидите във водоразтворими **липопротеиди**. Те изграждат биологичните мембрани.

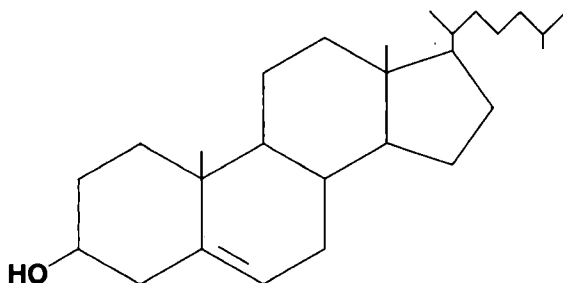
Липопротеидите са и стабилни биоструктури с променлив състав, изградени от липиди – главно фосфолипиди, триацилглицероли и протеини.

Липопротеидите имат важно физиологично значение. Те обуславят избирателната пропускливост на мембраните и участват в преноса на вещества през тях.

Стероли са зоо- (животински), фито- (растителни) и мико- (гъбни) стероли. Производни са на четирипръстения въглеродород *стеран*. Най-разпространените от тях съдържат хидроксилна група при **C₃**, метилови групи при **C₁₀** и **C₁₃**, по-висша алкилова група, по която отделните стероли главно се различават, при **C₁₇**, двойна връзка след **C₅**. Като едновалентни вторични алкохоли стеролите са в свободно състояние и под формата на естери с наситени и ненаситени мастни киселини.



стеран



холестерол

Холестеролът е най-разпространеният представител на зоостеролите. Данни за разпространението на холестерола са показани в табл. 2.

Табл. 2. ХОЛЕСТЕРОЛ В НЯКОИ ТЪКАНИ И ПРОДУКТИ, mg в 100 g

свинско месо, нетлъсто	70	краве масло	240
телешко месо, нетлъсто	60	прясно мляко, 3,5%	12
свински черен дроб	340	яйчен жълтък	1010
свински бъбреци	410	яйчен белтък	0
херинга	90	телешки мозък	2000

Организмът на възрастен човек съдържа 100–150 g холестерол. Този стерол е синтезиран от организма. Служи като изходно вещество при биосинтеза на стероидни хормони и жлъчни киселини. Участва в клетъчните мембрани.

Холестеролът в кръвта трябва да е под 5,2 mmol/l. Наднорменото съдържание на холестерол е условие за отлагане по вътрешните стени на кръвоносните съдове, като ги стеснява и ги прави крехки – причинява атеросклероза. Причина е и за образуване на камъни в жлъчката.

На въздуха холестеролът се окислява бавно. За окисления холестерол се предполага токсично действие.

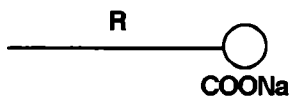
Холестеролът в растителните масла е в следи. Те съдържат фитостероли (около 300 mg/100 g масло). За разлика от холестерола, те се усвояват в многократно по-малка степен. Хората с повишено съдържание на холестерол в кръвта трябва да се хранят с растителни и за избягват употребата на животински мазнини.

ПОВЪРХНОСТНО-АКТИВНИ ВЕЩЕСТВА

За разлика от водата, сапунените разтвори омекотят добре различните замърсявания. В присъствие на сапун хидрофобната повърхност на замърсяването променя свойствата си – от хидрофобна тя става хидрофилна. В случая сапунът проявява повърхностна активност – променя свойствата на разделителната повърхност между двете фази. Органичните вещества, които проявяват това свойство, са много. Наричат се *повърхностно-активни вещества* (ПАВ).

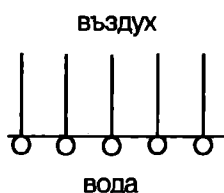
Повърхностната активност е свойство на вещества с *хидрофобна* (неполярна) и *хидрофилна* (полярна) група. В сапуна такива групи са въглеродородната група **R** и йоногенната група **COONa**. В другите ПАВ хидрофобната група също е въглеродородна група, обикновено с линеен строеж, съдържащ от 10 до 20 въглеродни атома. Хидрофилните групи най-често са от вида **-COONa**, **-SO₃Na**, **-OSO₃Na**, **-NR₃⁺.Cl⁻**, различни нейоногенни групи.

Този ясно изразен асиметричен строеж на ПАВ е прието да се изразява, като хидрофобната част се означава с черта, а хидрофилната – с кръгче (фиг. 1).

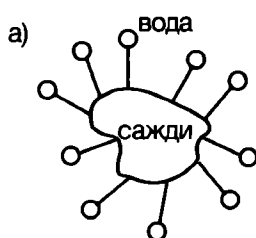


Фиг. 1. Строеж на асиметричната молекула на ПАВ

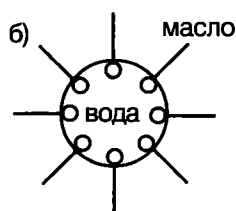
Повърхностната активност се дължи на *адсорбцията* на ПАВ при разделителната повърхност между две фази. Хидрофилната група осигурява разтворимост на ПАВ във вода. Хидрофобната група обаче е трудно съвместима с водата и се стреми да се изтласка на повърхността на разтвора. Затова голяма част от молекулите (йоните) на ПАВ са *сгрупани* (адсорбирани) на разделителната повърхност между водата и въздуха (фиг. 2). Хидрофилните групи са насочени към водата и разтворени в нея, а хидрофобните са изтласкани навън от нея. Това е причината за характерната за ПАВ силно изразена способност за адсорбция на разделителните повърхности между две фази, а образуваните се ориентирани молекулни слоеве рязко да променят свойствата на тези повърхности и характера на междофазовите взаимодействия. При ориентиране с полярните групи навън хидрофобните повърхности стават хидрофилни и лесно се омекват от водата. Обратно, при ориентиране с въглеводородните групи навън хидрофилните повърхности стават хидрофобни и водата трудно ги омеква (фиг. 3).



Фиг. 2. Ориентиране на молекулите (йоните) на ПАВ на повърхността на водата



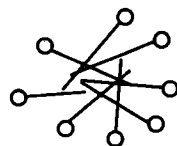
Фиг. 3. Адсорбция на ПАВ на разделителните повърхности: а) сажди във вода; б) емулгирана вода в маргарин



Мицелообразуването е друг начин за преодоляване на несъвместимостта на хидрофобните групи на ПАВ с водата. Над определена концентрация много молекули (йони) на ПАВ във воден разтвор се обединяват в *мицели* – по-големи частици с кълбовидна форма. Хидрофилните им групи са ориентирани навън, като образуват *хидрофилна обвивка*, а хидрофобните – към вътрешността, събрани във *въглеводородно ядро* (фиг. 4).

С възникването на мицели водните разтвори на ПАВ придобиват ново свойство – да разтварят неразтворими във вода течни въглеводороди. Всъщност въглеводородните ядра на мицелите поглъщат въглеводорода. Явлението се нарича *солюбилизация* (колоидна разтворимост) и има голямо значение в практиката.

Например действието на неразтворими във вода лекарства многократно се усилва, когато те се приемат равномерно разпределени – солюбилизирани, колоидно разтворени, във вода.



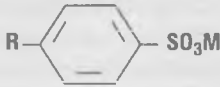
Фиг. 4. Мицел

Повърхностно-активните вещества са **йоногенни** и **нейоногенни**. Йоногенните ПАВ във воден разтвор, за разлика от нейоногенните, се дисоциират на йони. В зависимост от вида на йона, в състава на който е въглеродородната група като носител на повърхностната активност, йоногенните ПАВ са анионоактивни и катионоактивни. Има и амфотерни ПАВ – съдържат анион и катион.

Изходните вещества, от които се получават ПАВ, са висши алкани и 1-алкени с прави въглеродни вериги, висши първични или вторични едновалентни мастни алкохоли и алкилфеноли.

Анионоактивните ПАВ са най-голямата и широко използвана група. Практически важните анионоактивни ПАВ са показани в табл. 3.

Табл. 3. АНИОНОАКТИВНИ ВЕЩЕСТВА

Наименование	Обща формула	Алкил (R)	Анион
Сапуни	$R-COOM$	$C_{10}-C_{22}$	$R-COO^-$
Алкилсулфати	$R-OSO_3M$	$C_{10}-C_{18}$	$R-OSO_3^-$
Алкилбензолсулфонати		C_9-C_{15}	
Алкилсулфонати	$R-SO_3M$	$C_{12}-C_{18}$	$R-SO_3^-$

M – алкален метал, обикновено **Na**, по-рядко **K**.

Повърхностната активност се дължи на аниона при дисоциацията във воден разтвор. Катионът влияе само върху разтворимостта. При силно хидрофилна полярна група и при достатъчно дълговерижна въглеродородна група те всички са с голяма повърхностна активност. С увеличаване на броя на въглеродните атоми повърхностната активност расте, достига максимум (например при алкилсулфатите при C_{14}), след което започва да намалява поради намаляване разтворимостта във вода.

Алкилсулфатите превъзхождат значително сапуните по миешо действие, което се запазва в кисела, неутрална и алкална среда, както и в твърда вода. Образуват обилна пяна. Използват се в състава на миешите средства. Особено подходящи са за пране на вълнени и копринени тъкани и за шампоани. Имат бактерицидни свойства и това ги прави подходящи за миене на съдове за храни и за къпане на животни.

Алкилбензолсулфонатите и *алкилсулфонатите* запазват миешото си действие в твърда вода и в кисела среда. Най-добре то се проявява в алкална среда. Широко се използват в състава на различни синтетични миешки средства.

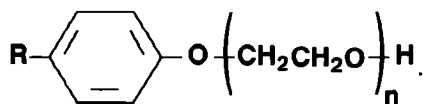
Катионоактивните ПАВ са с по-ограничена употреба. Повърхностната си активност те дължат на катиона при дисоциация във воден разтвор:



Въглеродородните групи **R**, както **R₁**, **R₂**, **R₃** и **R₄** са алкили с различен брой въглеродни атоми, най-често **R** и **R₁** са $C_{12}-C_{18}$, а **R₂**, **R₃** и **R₄** – CH_3 .

Катионактивните ПАВ са с незадоволително миешо действие и пянообразуваща способност. Те обаче са с добре изразено бактерицидно действие. Обикновено се употребяват в смес с нейногенни ПАВ.

Нейногенните ПАВ във воден разтвор не образуват йони. За строежа им е характерно наличието на полярни нейонизиращи се функционални групи, на които те дължат и разтворимостта си във вода. Най-употребяваните ПАВ от тази група са алкилбензенполиетиленгликолови етери



Нейногенните ПАВ се отличават с миешо действие, което не се влияе от киселини, основи и различни соли.

Основната **употреба** на ПАВ е като главни компоненти на различни *миещи средства*. Наред с това те са намерили широка и разнообразна употреба в още много и различни области на технологията и техниката в зависимост от силата на повърхностната им активност, мицелообразуваща способност и механизъм на действие.

Те са ценни *диспергатори* и *емулгатори* и ефективни *стабилизатори* на суспензии, емулсии и пени. Подбрани с подходяща повърхностна активност, те се употребяват и като *деемулгатори* и *пяногасители*.

Повърхностно-активните вещества са не само добри *омокрящи средства*, но в много разредени разтвори са и добри *хидрофобизатори*. Такива са флотореагентите *събиратели* при флотацията (метод за обогатяване) на руди и въглища. Хидрофобизираща адсорбция върху частиците на суспензии предизвиква слепването им в агрегати (флокулация), което е в основата на редица технологични процеси, изискващи бързо утаяване или филтруване на суспензии..

НАКРАТКО

Липидите са смеси от биоорганични съединения. Обединени са по признака разтворимост. Според хидролизните продукти са прости и сложни. Тези, които съдържат главно триацилглицероли са мазнини и масла.

Отличителен белег на повечето липиди са естерносвързаните мастни киселини. Те са с четен брой въглеродни атоми, наситени и ненаситени, съдържащи до 6 двойни връзки в цис-конфигурация. Доминират дълговерижните киселини C_{14} – C_{22} .

Дължината на ацилните остатъци и броят на двойните връзки, както и типовият състав са съществени за свойствата на мазнините и маслата. Типовият състав може да се променя чрез хидриране и преестерифициране.

Маслата са несъхливи, полусъхливи и съхливи.

Растителните масла се добиват, като се изолират чрез пресуване и екстракция, а животинските – чрез топене.

Фосфолипидите съдържат естерносвързана фосфорна киселина, гликолипидите – гликозидно свързана захар. Фосфолипидите са емулгатори.

Липопротеидите са стабилни структури на протеини и липиди. Изграждат биологичните мембрани и са транспортната форма на липоразтворимите вещества.

Стероите са едновалентни вторични алкохоли, производни на въглеродородостеран. Холестеролът е зоостерол. Има важни биологични функции. В наднормени количества е причина за заболявания.

Повърхностната активност е свойство на вещества с асиметричен строеж, съдържащи хидрофобна и хидрофилна група. Дължи се на адсорбцията им на разделителната повърхност между две фази с образуване на ориентирани молекулни слоеве. Над определена концентрация ПАВ образуват мицели във воден разтвор.

ПАВ са йоногенни и нейоногенни. Анионактивните ПАВ – сапуни, алкилсулфати, аликлбензолсулфонати и алкилсулфонати, са най-използваната група. Катионактивните ПАВ са с по-ограничена употреба. За строежа на нейоногенните ПАВ е характерно наличието на полярни нейонизиращи се групи.

Забележителните свойства на ПАВ им отреждат употреба като компоненти на миешки средства, диспергатори и емулгатори, стабилизатори на суспензии, емулсии и пени, деемулгатори и пяногасители, на омокрящи средства и хидрофобизатори.

КЛЮЧОВИ ДУМИ

липиди – прости и сложни, триацилглицероли, дълговерижни полиенови киселини, мазнини, масла, преестерификация, пресуване, екстракция, фосфолипиди, гликолипиди, лецитин, липопротеиди, стероли, холестерол, ПАВ, разделителна повърхност, мицели, йоногенни и нейоногенни, катионактивни и анионактивни ПАВ

ЗАДАЧИ

1. Изразете строежа на триацилглицеролите: палмитодистеарин, 1-палмито- 2, 3-дистеарин, дистеариноолеин.
2. Изразете енантиомера на 1-палмито-2,3-дистеарин и го наименувайте.
3. Подредете в ред по намаляване на температурите на топене на триацилглицеролите: триолеин, тристеарин, трилинолин, дистеариноолеин, стеаринодиолеин.

ХРАНИТЕЛНИ ВЕЩЕСТВА

Протеини, въглехидрати, липиди

Веществата, които човекът получава от околната среда за задоволяване на хранителните си потребности, са неговите *хранителни вещества*.

Човек се храни предимно с органични съединения от растителен и животински произход. Това са главно *протеини, въглехидрати и липиди*. Протеините, въглехидратите и липидите образуват групата на *основните хранителни вещества*. В сравнение с останалите хранителни вещества – *витамини, минерални вещества, ароматични и вкусови вещества*, основните хранителни вещества се консумират в много по-големи количества. Те задоволяват основните хранителни потребности на човека.

Хранителните вещества са с различни *биологични функции*. Те са единствен *източник на енергия* в организма. Енергийността (калоричността) на въглехидратите и протеините е приблизително еднаква – около 17,3 kJ/g, на мазнините е близо 2,5 пъти по-голяма – около 39,3 kJ/g.

Като здравословно се препоръчва хранене, при което 55–60% от енергията се набавя от въглехидрати, 25–30% от мазнини и масла и 10–15% от протеини.

Хранителните вещества задоволяват *веществените потребности* на организма. Те са източникът на веществата, с които се изграждат и подновяват клетките, други тъкани и органите. Те са участници в биосинтезата на различните ензими, хормони и др.

Хранителните вещества изпълняват и важната функция да създават *положителни възприятия* за хранителна задоволеност и вкусова наслада.

Съгласно закона за запазване на енергията изразходваната за енергия трябва да е равна на енергията, която се внася с хранителните вещества. Ако с храната се внася повече енергия, то енергията в повече се натрупва главно като мазнини. Човек увеличава телесната си маса. Той пълнее. Обратно, ако се изразходва повече

енергия, отколкото се приема с храната, недостигащата енергия се доставя чрез разграждане на телесните мазнини. Човек слабее.

Хранителните вещества са заменими и незаменими. Много от необходимите му хранителни вещества човешкият организъм не може да синтезира. И тъй като без тях съществуването му е невъзможно, те трябва да се доставят с храната. Наричат се *незаменими хранителни вещества*. Незаменими са някои от аминокиселините на протеините, някои от мастните киселини на липидите.

Другите хранителни вещества са също необходими, но те могат и да не се съдържат в храната. Приеманите при нормално хранене хранителни вещества осигуряват достатъчно изходни вещества за биосинтеза им. Те са *заменими хранителни вещества*.

Протеините са в пряка връзка със специфичните за живия организъм проявление. Те доминират в клетъчната протоплазма, влизат в състава на биологичните мембрани и на физиологичните течности. Протеините са градивни и скелетни вещества, главна съставна част на опорните и защитните тъкани. Жизненоважна е ролята им като ензими, хормони, хемоглобин и антитела за функционирането на нервната система, в предаването на генетичната информация. Те са механичната основа на мускулните контракции.

За разлика от растенията, човекът трябва да получава протеините с храната.

Денонощните потребности от протеини са индивидуални – обикновено 80-100 грама. Недостигът на протеини е причина за сериозни смущения в метаболизма с тежки здравни последици.

Богати на протеини са месото, млякото, рибата, яйцата. От растителните храни относително високо е съдържанието на протеини в зърнените храни, варивата, соята и другите маслодайни семена, в грудковите и кореноплодовите зеленчуци.

Животинските протеини са по-пълноценни от растителните. Като пълноценни се оценяват протеините, които съдържат всички незаменими аминокиселини в балансиран според потребностите количества. Недостатъчното съдържание дори на една от тях прави протеина повече или по-малко непълноценен.

Например протеинът на пшеницата е беден на незаменимата аминокиселина лизин. Ето защо в много страни в хляба като добавка се влага лизин.

Протеините от различните природни източници са различно пълноценни. За покриване на потребностите от незаменими аминокиселини трябва да се консумира разнообразна протеинова храна.

Въглехидратите са основният източник на енергия. От усвоимите въглехидрати човек си доставя повече от половината енергия. Целулозата и другите неусвоими въглехидрати (такъв е например пектинът) служат като баластни компоненти на храната. Те създават обем и спомагат за по-бързо придвижване през червата и за избягване на нездравословното ѝ задържане.

Захарите служат като подсладител. Най-приятен и най-добре (дори в големите концентрации) се приема сладкият вкус на захарозата. Нишестето и някои други полизахариди се използват при приготвяне на храни като гел- (желе-) образуватели, съгъстители и стабилизатори.

Въглехидратите са резервни хранителни вещества (нишесте, различни захари) и скелетообразуващи вещества (целулоза, пектин). Богати на глюкоза и фруктоза са плодовете, на нишесте – зърнените храни, варивата, картофите. Глюкозата и фруктозата са захарите на пчелния мед. Целулозата и пектинът са изграждащи компоненти на стените на растителните клетки.

Денонощните потребности от въглехидрати са индивидуални – 350–500 g. Зависят от възраст, пол, вид на трудовата дейност.

Липидите изпълняват структурни и енергийни функции. Те са основна съставна част на клетките. Клетките дължат жизнеспособността си на биологичните мембрани, в които липидите са основен структурен компонент.

В организма служат като депа за енергийна обезпеченост. Те имат и определена буферна роля спрямо промените в околната среда. Служат като регулатори на топлинния баланс, предпазват вътрешните органи от механични въздействия.

Като храна липидите, освен с големия си енергиен еквивалент, са ценни и като носители на незаменимите мастни киселини, на мастноразтворими витамини и на други биологичноактивни вещества.

Потребностите са индивидуални – 80–100 g. Зависят от възраст, пол, вид на трудовата дейност, общо състояние на организма. Влияе и климатът. Недостатъчният прием е причина за забавен растеж, за влошен енергиен баланс, за затруднено усвояване на мастноразтворимите витамини, за недоимък на незаменими мастни киселини с всички здравни последствия от това. Прекомерната употреба също създава здравословни проблеми – затлъстяване, наднормено тегло, рискове от високо кръвно налягане, болести на сърцето, атеросклероза и др.

Витамини, минерални вещества

Витамините и минералните вещества не задоволяват основни хранителни потребности. Без тях обаче функционирането на организма е невъзможно. Познати и изучени са повече от двадесет витамина.

Витамините са различни по строеж и свойства биоорганични съединения, които са обединени в една група като вещества, необходими са в малки количества и изпълняват в организма главно функции на биокатализатори на различни химични процеси.

Според разтворимостта си витамините се делят на *мастноразтворими* и *водоразтворими* (табл. 1).

Табл. 1. ВИТАМИНИ

Мастноразтворими витамини

Наименование по ЮПАК	Буквено означение
Ретинол	А
Калциферол	D
Токоферол	Е
Филлохинон	К

Водоразтворими витамини

Наименование по ЮПАК	Буквено означение
Тиамин	B ₁
Рибофлавин	B ₂
Пиридоксин	B ₆
Цианкобаламин	B ₁₂
Фолиева киселина	
Пантотенова киселина	
Ниацин	PP
Биотин	H
Аскорбинова киселина	C

Функциите, които изпълняват витамините, са разнообразни. Масноразтворимият витамин **A** е витамин на размножаването, растежа и зрението. Той участва в делението на клетките и във формирането и поддържането на целостта на епителната кожна тъкан. Той е материална основа на цветното зрение. Витамин **D** участва при формиране на костната система. Витамин **E** е антиоксидант, осигуряващ защита на клетките и тъканите от окисление. Той свързва неконтролируемо образуващите се в организма радикали и спомага за нормалното развитие на човешкия ембрион. Витамин **K** е необходим за съсирването на кръвта.

Водоразтворимите витамини участват главно в процесите на разграждане на хранителните вещества и освобождаване на енергия (**B₁**, **B₂**, **PP**) и в процесите на биосинтез (**B₆**, **B₁₂**). Витамин **B₁** е регулатор на метаболизма на въглехидратите, а **B₆** – на метаболизма на аминокиселините. Витамини **B₁₂** и фолиевата киселина участват в биосинтеза на червените кръвни телца. Витамин **C** е преносител на водород и като такъв е основен участник в окислително-редукционните процеси в организма.

Потребностите от витамини се задоволяват с разнообразна храна. Дневните потребности за възрастните от витамини и храните с относително високо съдържание на витамини се съдържат в табл. 2.

Недостигът на витамини нарушава функционирането на ензимната система и нормалното протичане на жизнените процеси. Изразява се в болестни състояния – *авитаминози* (вж. табл. 2). Недостигът може да се дължи не само на бедна на витамини храна, но и на непълно усвояване и оползотворяване на витамините поради болест или стрес. Допълнителен прием на витамини обикновено се налага при бедна на витамини храна – бял хляб, тестени изделия, захар, маргарин и др.

По принцип витамините не са токсични. Предозирането на някои от тях обаче и особено на витамините **A** и **D** причинява болестни увреждания – *хипервитаминози*.

Витамините се характеризират с **малка химическа устойчивост**. Те са чувствителни спрямо кислород, светлина, нагряване, промяна на pH, основи, киселини и други външни въздействия. Те се променят химически, като губят витаминната си активност. Например картофи, съхранявани до пролетта, губят около 70% витамин **C**. Загубите на витамин **B₁** при варене на месо са до 60%, при печене на хляба – около 15%, при едногодишно съхраняване на плодови и зеленчукови консерви – 15–20%.

Хранителните потребности включват и **минерални вещества**. Минералните вещества са около 4% от масата на човека. Те участват в изграждането на костите и зъбите, влизат в състава на ензими, хормони и други протеини, на липиди, витамини и различни други биологично активни вещества.

Химичните елементи на минералните вещества се делят на *макроелементи* – съдържат се в относително големи количества, и *микроелементи* – съдържат се в много малки количества. За съдържанието им в различните тъкани и храни се съди по пепелния остатък.

От хранително-физиологична гледна точка химичните елементи на минералните вещества са *съществени* и *несъществени*. Съществени са всички макроелементи и тези микроелементи, чиято биологична функция е изяснена. Микроелементите с не-изяснена биологична функция се означават като несъществени. В отделна група са отделени елементите с токсично действие, които са несвойствена съставна част на организмите – *токсични елементи*. В организма те попадат чрез водата, храната и въздуха. Най-често това са олово, живак и кадмий. Задължително е храната да е чиста от токсични елементи.

Табл. 2. ПОТРЕБНОСТИ, ИЗТОЧНИЦИ НА ВИТАМИНИ, БОЛЕСТНИ СЪСТОЯНИЯ

Витамин	Дневни потребности, mg	Източници на витамини	Болестни състояния
A	1,5–1,8	Чернодробни рибни масла, черен дроб, млечни масла, жълтък	Дерматити, нощна (кокоша) слепота
D	0,1	Чернодробни рибни масла	Рахит
E	15	Зърнени храни, растителни масла – царевично, соево, месо	Анемии, нарушен метаболизъм на липиди при новородени
K	1–4	Зелени части на растения, черен дроб, биосинтез от стомашни бактерии	Трудно съсирване на кръвта
B₁	1,5	Бирена мая, зърнени храни, пълнозърнест хляб, картофи, свинско месо	Бери-бери
B₂	1,2–1,8	Бирена мая, черен дроб, мляко, листни зеленчуци	Дерматити в устата, възпаление на роговицата
B₆	2,0–2,5	Бирена мая, черен дроб, месо, риба, зърнени храни	Дерматити, мускулна слабост
B₁₂	0,003–0,004	Черен дроб, бъбреци, месо	Анемии
Фолиева киселина	0,4–0,8	Листни зеленчуци, черен дроб, яйчен жълтък, бирена мая	Анемии
Пантотенова к-на	6–10	Бъбреци, бирена мая	Анемии
Ниацин	12–20	Бирена мая, гъби, месо, риба	Пелагра
Биотин	0,15–0,30	Вътрешности на бозайници, жълтък, месо, риба, мляко, зърнени храни	Дерматити, косопад
C	45–80	Шипки, боровинки, цитрусови плодове	Скорбут

Макроелементите са шест – **Ca, P, Mg, K, Na, Cl**. Най-застъпеният макроелемент е **калцийт** – около 2% от телесната маса. Съдържа се главно в костната тъкан и в зъбите, за изграждането на които е от особена важност. От значение е и за съсирването на кръвта, и за мускулните контракции.

Фосфорът като фосфат участва в състава на биологично важни вещества с основна роля в метаболизма – фосфолипиди, фосфопротеини, витамини, ензими.

Магнезият като съставна част на ензими също участва в метаболизма.

Калият и натрият като катиони са в пряка връзка с осмотичното налягане в клетките. Калият е регулатор, а натрият влияе пряко. Калият участва и в активирането на

някои от процесите по веригата на дишането. Характерно за натрия е, че се усвоява много бързо. При прекомерна употреба на готварска сол бързата резорбация причинява голямо натоварване в клетките с натрий и това води до хипертония и увреждане на някои органи. Ограничаването на приема на натрий, без това да влошава вкуса на храната, се постига чрез замяна на готварската сол с диетична сол.

Хлорът е противойонът в клетъчните разтвори и в стомашния сок.

Главен източник на калций е млякото и млечните продукти. Сред източниците на фосфор са яйчният жълтък, зърнените храни, месото, рибата, сирената, шипките. Магнезият се съдържа в малки количества в почти всички храни. Богати на калий са пшеницата, ръжта, картофите. Приемът на натрий и хлор е главно с готварската сол.

Познатите четирнадесет съществени микроелементи са **Fe, F, Zn, Si, Cu, V, Se, Mn, I, Sn, Ni, Mo, Cr, Co**. Най-застъпени са желязото – при възрастни около 4,5 g, и флуорът – около 2,6 g. В най-малки количества са хромът – 6–12 mg, и кобалтът – 1–2 mg.

Биологичните функции на микроелементите са различни. Повечето микроелементи са съставни части на ензими (**Mo, Mn, Cu, Fe, Zn**), на хормони (**I**), на витамини (**Co**). Някои от тях са активатори на ензими (**Mn, Ni, Zn**). За други микроелементи при опити с животни е установено стимулиращо действие при растежа (**V, Sn, Si**). Флуорът забавя разтварянето на зъбния емайл.

При нормално хранене човек си осигурява необходимите му микроелементи. Само някои, и то в определени случаи, се налага да се приемат допълнително под формата на обогатени с тях храни (йодирана готварска сол) или като готови препарати. С приема на микроелементи не бива да се прекалява, тъй като повечето от тях над определени количества са силно токсични.

ХРАНИТЕЛНИ ПРОДУКТИ

Човек приема хранителните вещества под формата на хранителни продукти. Хранителните продукти са носителите на хранителните вещества. Тези от тях, които са носители на основните хранителни вещества и задоволяват основните хранителни потребности, се наричат *същински хранителни продукти*. Такива са млякото, хлябът, месото, рибата, яйцата, зеленчуците, плодовете, хранителните мазнини, захарите, всички продукти от тяхната преработка.

Хранителните продукти като чай, кафе, какао, подправки, някои напитки и други, чиято енергийност е малка, тъй като са бедни на основните хранителни вещества, образуват групата на *вкусовите хранителни продукти*. Те са богати на ароматични, вкусови и биологично активни вещества и създават положителни възприятия на вкусова наслада, допринасят за възбуждане на апетита и помагат на храносмилането.

В хранителните продукти хранителните вещества са застъпени в различна степен (табл. 3). В повечето хранителни продукти водата е основна тяхна съставна част.

Например в плодовете и зеленчуците водата е 70–95%, в млякото – 82–90%, в месото, рибата и яйцата – 60–80%, в хляба – 35–45%, в зърнените храни – 12–15%.

Водата е градивен материал в клетките и тъканите; среда, в която протичат жизнените процеси; течност с транспортни функции при метаболизма. Без вода животът е немислим. Голяма част от необходимата вода човек си доставя чрез хранителните продукти.

Растителните продукти, за разлика от животинските, съдържат целулоза – до 3%.

Биологичната ценност на хранителните продукти се оценява по показателите **хра-**

Табл. 3. ОСНОВНИ ХРАНИТЕЛНИ ВЕЩЕСТВА В ХРАНИТЕЛНИ ПРОДУКТИ

Хранителен продукт	Протеини%	Липиди, %	Въглехидрати, %	Хранителен продукт	Протеини%	Липиди, %	Въглехидрати, %
Бял хляб	8,2	1,2	50,0	Мляко			
Ръжен хляб ²	7,3	1,2	36,3	краве	3,2	3,9	4,6
Ориз	8,1	1,3	75,5	козе	3,2	4,5	4,3
Картофи	2,0	0,1	19,7	овче	4,6	7,2	4,8
Домати	0,6	0,2	4,2	Месо			
Краставици	0,9	0,2	2,8	Свинско, плешка	19,5	4,7	—
Пипер	1,3	0,3	5,2	Телешко, филе	19,8	1,4	—
Зелен фасул	4,0	—	4,3	Говеждо, плешка	20,0	4,1	—
Зеле	1,8	—	5,4	Пилешко, гърди	23,3	1,2	—
Моркови	1,3	—	7,0	Пилешко, бутчета	20,0	5,5	—
Ябълки	0,4	—	11,0	Риба¹			
Праскови	0,9	—	10,5	Шаран	19,0	7,0	—
Грозде	0,4	—	17,5	Пъстърва	19,0	2,0	—
Конфитюри	0,3	—	6,0	Скумрия	19,0	12,0	—
Мед	1,4	—	79,5	Херинга	17,0	18,0	—
				Риба Тон	22,0	16,0	—
				Яйца	11,4	9,2	0,6

1 – спрямо ядливата част; 2 – пълнозърнест.

нителна стойност и вкусова стойност. Във всички случаи задължително изискване е храната да е **чиста от вредни за здравето вещества**.

Оценката на *хранителната стойност* изисква броят и видът на съдържащите се в хранителния продукт вещества да е определен; качественият и количественият състав да е известен; всяко от веществата да е с дефинирано биологично действие.

Вкусовата стойност е обусловена от свойствата, чрез които продуктът действа на сетивните органи – външен вид, агрегатно състояние, цвят, мирис, вкус. Чрез тях той възбужда секрецията на храносмилателните жлези. За механизма, по който става това, се знае малко и това създава трудности за обективната ѝ оценка.

Хранителните продукти се консумират сурови, така както природата ги предлага, или подходящо приготвени.

При **приготвянето** се използват *механични операции* – обелване, рязане, смилане, и *топлинни операции* – варене, пържене, печене.

Чрез механичните операции хранителните продукти се привеждат във вид, подходящ за консумация или топлинна обработка, и се отстраняват неядливи техни части. Заедно с това обаче се нарушава тяхната цялост и се разкриват вътрешните им структури, които се излагат на действието на светлина, въздух, метални йони, улеснява се проникването на микроорганизми, създават се условия за активиране на ензими. Протичат химични процеси, които се отразяват отрицателно на хранителната и вкусовата стойност. За ограничаване на тези процеси е важно механичните операции да се извършват бързо и по възможност непосредствено преди консумация или топлинна обработка.

Топлинно обработените продукти поради частично хидролизно разграждане са по-крехки, храносмилането им е облекчено и се усвояват по-пълно. Вкусът и ароматът им са променени в положителна посока в резултат на процеси на ароматообразуване.

При топлинната обработка обаче настъпват и нежелани промени и се губят хранителни вещества. Например при варене загубите се дължат на разтваряне, емулгиране, термично разлагане, изпаряване. Рибата при варене губи 10–12% от хранителните си вещества. Загубите са по-малки при съкращаване на времетраенето, при варене в по-малко вода или на пара, както и ако бульонът се консумира.

При високотемпературните обработки пържене и печене (180–200 °C) промените са много по-съществени. Паралелно с желаните, протичат и много нежелани реакции на термично разлагане и синтез. Получават се в значителни количества нови вещества, много от които са несвойствени за хранителните продукти, с доказано вредно или токсично действие. Засягат се всички хранителни вещества и особено липидите. Увеличава се вискозитетът им, молекулната маса расте, а ненаситеността намалява. Промените са толкова по-големи, колкото по-продължително е нагряването и по-висока е температурата. Образуват се алдехиди и кетони, алкохоли, киселини, мастни киселини с разклонени вериги и транс-конфигурация на двойните връзки, моно- и бициклични съединения, ароматни производни, олигомери.

Многообразието на образуващите се при нагряването продукти се дължи на сложни химични реакции: *окисление* с разкъсване на въглеродната верига на мастнокиселинните остатъци и образуване на по-късоверижни кислородосъдържащи съединения; *изомеризация* с възникване на мастнокиселинни остатъци с делокализирани и транс-двойни връзки; *полимеризация* с образуване на циклични съединения, димери и олигомери; при пържене – и *хидролиза* на ацилглицеролите.

Здравословното хранене изисква ограничаване на консумацията на пържени храни. Мазнините за печене и пържене трябва да се употребяват еднократно. Многократната употреба създава рискове за здравето. За пържене предпочитани са твърдите мазнини пред течните, тъй като в тях преобладават химически по-стабилните ацилглицероли на наситени мастни киселини. Пърженето във фриторници трябва да става само с предназначените за тях мазнини.

Хранителните продукти са **нетрайни при съхранение**. Те се променят, като характерът и степента на промените зависят от условията и продължителността на съхранение. Дължат се на различни процеси: *физични* – изсъхване, овлажняване, топлинно омекване, втечняване; *химични* – окисление, вътрешнохимични взаимодействия, реакции с опаковките; *микробиологични* – ферментация, плесенясване, гниене; *други*.

Хранителните мазнини и мазнините в хранителните продукти се *развалят (границават)*. При развалянето основен процес е окислението. При стайна температура кислородът на въздуха окислява ацилглицеролите на ненаситените мастни киселини с измерима скорост. Колкото киселината е по-ненаситена, толкова по-голяма е скоростта, с която тя се окислява. За олеиновата, линоловата и линоленовата киселина скоростите на окисление са в отношение 1:10:25. Окислението е сложна реакция. Първичните продукти на окисление са нетрайни и се разпадат до широка гама от вторични съединения. Те са подобни на съединенията, които се получават при нагряване на мазнините. Подобни са и здравните последици от употребата на такива мазнини. Паралелно с окислението протича и ензимна хидролиза на ацилглицеролите. Получаващите се свободни мастни киселини допълнително влошават качествата на мазнините, като ги вгорчават и им придават лош вкус и аромат.

Особено податливи на бързо разваляне са млечните масла, мазнините от птици, от вътрешността и от коремната част на животните. Светлината, влагата, топлината, достъпът на микроорганизми са фактори, които ускоряват тези процеси.

Друг пример за лесно развалящ се продукт е месото. Голямото съдържание на вода го прави подходяща среда за развитие на микроорганизми. Микробиологичните процеси, които протичат при съхранение, засягат всички хранителни вещества. Означават се като *гниене на месото*. Получават се многобройни и разнообразни вещества, сред които доминират лошо миришещи, силно токсични и отровни съединения. Най-характерните за тях са: мастни амини, които се получават при декарбоксилиране на аминокиселини; продукти от окислително и хидролизно разграждане на мазнините, включително и силно токсични вещества, получавани от холина при разграждането на лецитина; амониак, сероводород и фосфороводород от азот-, сяра- и фосфорсъдържащите съединения.

Запазването на месото от разваляне изисква при съхранение да се създават условия, неблагоприятни за развитието на микроорганизми и на микробиологични процеси чрез охлаждане, замразяване, осоляване, опушване, сушене.

УСТАНОВЯВАНЕ ГОДНОСТТА ЗА КОНСУМАЦИЯ НА ХРАНИТЕЛНИ ПРОДУКТИ (лабораторно упражнение)

Необходими хранителни продукти, пособия и реактиви: Месо – прясно, в процес на гниене (разваляне); мляко – прясно, с примес от H_2O_2 , съдържащо суспендирано нишесте или брашно; яйце – прясно снесено, съхранявано до 1 седмица, съхранявано 2–4 седмици, негодно за храна.

Ерленмайерови колби от 100 cm^3 – 2 броя, стъклена фуния, епруветки, градуирана пипета от $0,2\text{ cm}^3$, мерителен цилиндър от 5 cm^3 , запушалка за колба, часовникови стъкла, нож, водна баня, котлон (спиртна лампа), памук, ивица филтърна хартия, лабораторна везна.

Разтвори: меден сулфат – 5%, оловен ацетат, готварска сол 7% ($\rho = 1,050$) и 3,5% ($\rho = 1,025\text{ g/cm}^3$); натриева основа – 10%; реактив KI -нишесте, сярна киселина 20%, реактив I_2-KI .

Задача 1. Сравняване на органолептични признаци на прясно месо и месо в процес на гниене (разваляне)

Упътване. При сравняването ползвайте таблицата.

Органолептичен признак	Прясно месо	Месо в процес на гниене
Цвят на повърхността	Бледорозов (бледочервен)	сив (сивозеленикав)
Мирис	Слабо изразен, приятен	ясно изразен, неприятен
Отнасяне на повърхността при пипане	Леко влажна, нелепкава	много влажна, лепкава
Отнасяне при натиск с пръст	Вдлъбнатината се запълва бързо	запълва се бавно
Мирис при варене	Приятен мирис	на загнило, на спарено

Задача 2. Сравняване по наличието на разпадни продукти на прясно месо и месо в процес на гниене

При гниене протеините се хидролизират. С разтвор на меден сулфат разпадните продукти се утаяват. Началните продукти на разпадането образуват бяла утайка и със задълбочаване на разпадането тя се оцветява и може да желира. В бульон от прясно месо утайка не се образува.

Упътване. Нарезете на дребни късчета поотделно около 10 g прясно месо и месо в процес на гниене. Поставете ги в ерленмайерови колби и ги залейте с по 30 cm³ дестилирана вода. Покрийте колбите с часовникови стъкла и ги поставете за 10 min в кипяща водна баня. Получените горещи бульони филтрувайте през слой от памук. От охладените бульони отлейте в епруветки по 2 cm³ и добавете по 3 капки 5% разтвор на меден сулфат. Оставете епруветките в покой. След 5 min наблюдавайте за промените.

Задача 3. Установяване на сероводород в разпадните продукти на месо в процес на гниене

Използва се образуването на черен оловен сулфид.

Разтворът на оловен ацетат за опита се приготвя, като към 4% разтвор на оловен ацетат се прибави 10% разтвор на натриева основа до появата на утайка.

Упътване. Нарезете на дребни късчета 20–25 g месо. Поставете ги в ерленмайерова колба. Поставете в колбата чрез притискане и задържане със запушалка ивица от филтърна хартия, напоена с разтвор на оловен ацетат. Ивицата не трябва да се допира до стените, а краят ѝ да е на около 1 cm над месото. Поставете колбата за 20 min във водна баня с температура 40–50 °C. Установете промените и направете извод за състоянието на месото.

Задача 4. Установяване на фалшифициране на мляко с нишесте

Нишесте в млякото се открива с реактив йод–калиев йодид. Приготвя се чрез разтваряне при разбъркване на 0,5 g фино стрит йод в разтвор на 1 g калиев йодид в минимално количество вода. Полученият разтвор се разрежда до 100 cm³ с вода.

Упътване. В епруветка налейте 5 cm³ от изследваното мляко. Прибавете 2 капки от реактива I₂–KI и разбъркайте добре. Наблюдавайте за поява на синьо оцветяване.

Задача 5. Установяване на преснота на яйца

За преснотата на яйца се съди по относителната им плътност, която намалява паралелно със стареенето им. Установява се по потъването им във вода и в разтвори на готварска сол с концентрация 7% и 3,5%.

Прясно снесените яйца лежат потопени хоризонтално на дъното на съд с вода. При застаряване тъпият край на яйцето се изправя нагоре и яйцето започва да се показва над водата. За достатъчно пресни се смятат яйца, които потъват в 7% разтвор. Яйца, които не потъват в 3,5% разтвор на готварска сол, са негодни за храна.

Упътване. Наблюдавайте потъването на яйца, съхранявани различно време, във вода и в разтворите на готварска сол и направете изводи за тяхната преснота.

Протеините, въглехидратите и липидите са основни хранителни вещества. Хранителни вещества са също витамините, минералните вещества, ароматичните и вкусовите вещества.

Биологичните функции на хранителните вещества са разнообразни – енергийни, веществени, вкусови. Изпълняват ги чрез метаболизма. Необходимо е храната непременно да съдържа незаменимите хранителни вещества. Потребностите от протеини, въглехидрати и липиди са индивидуални. Протеините от различните източници не са еднакво пълноценни. Протеиновата храна трябва да е разнообразна.

Мастноразтворимите и водоразтворимите витамини изпълняват разнообразни функции главно като биокатализатори (самостоятелно или включени в ензими). Участват в метаболитни процеси, необходими са при размножаването, растежа и зрението, за формирането на костната система, осигуряват защита на клетките и тъканите от окисление и от неконтролируемо образуващи се радикали.

Потребностите от витамини се задоволяват с разнообразна храна. Недостигът им е причина за различни болестни състояния – авитаминози. Предозирането на някои от тях също е причина за болестни състояния – хипервитаминози.

За витамините е характерна малка химическа устойчивост, която е причина за загуба на витамини при съхранение и приготвяне на храните.

Минералните вещества са необходими за изграждане на костите и зъбите, влизат в състава на ензими, хормони и други протеини, на липиди, витамини и други биологичноактивни вещества. Необходимо е да се консумира богата на макроелементи храна, особено на **Са**, **Р** и **К** и да се ограничава консумацията на готварска сол. При нормално хранене човек си осигурява необходимите му микроелементи. При допълнителен прием не трябва да се забравя, че повечето от тях над определени количества са силно токсични.

Носители на хранителните вещества са хранителните продукти. Те са същински и вкусови. Хранителните вещества в тях са застъпени в различна степен. Биологичната им ценност се оценява с показателите хранителна и вкусова стойност.

При механичните и топлинни операции за приготвяне на храните настъпват нежелани химични промени и се губят хранителни вещества. Различни физични, химични и особено микробиологични процеси са причина за разваляне на храните при съхранение. Здравословното хранене изисква да е съобразено с тези нежелани промени в храните при тяхното приготвяне и съхраняване.

КЛЮЧОВИ ДУМИ

хранителни вещества, протеини, въглехидрати, липиди, витамини, минерални вещества, ароматични и вкусови вещества, заменими и незаменими хранителни вещества, пълноценни и непълноценни протеини, депа за енергийна обезпеченост, мембрани, мастноразтворими и водоразтворими витамини, авитаминоза, хипервитаминоза, макроелементи, микроелементи, токсични елементи, хранителни продукти – същински и вкусови, вода, хранителна стойност, вкусова стойност

ЗАДАЧИ

- Средните енергийни потребности на учащите са 12 200 kJ за денонощие. Пресметнете:
 - каква част от тази енергия се изразходва за работата, която се извършва от организма, за да се поддържа жив;
 - енергията, която учащите изразходват за физическа дейност.
- Как ще обосновате твърдението: За покриване на потребностите от протеини е необходимо да се консумира разнообразна протеинова храна?
- Защо за задоволяване на едни и същи хранителни потребности се изисква консумация на по-голямо количество растителни протеини в сравнение с животински?
- При неколкочасово нагриване на слънчогледово масло при 200 °C се установяват следните промени: средната молекулна маса се повишава; маслото се съгъстява; проба от него реагира с по-малко йод в сравнение с еднаква по маса проба от ненагривано масло. Как ще обясните тези промени? Как се е променила хранителната и вкусовата стойност на маслото след нагриването? Защо?
- Коя е причината за болестното състояние хипервитаминоза? Посочете витамини, които могат да причинят това болестно състояние.
- Посочете хранителни продукти, с които бихте могли да повишите съдържанието на всекидневната си храна на: а) калций; б) фосфор; в) калий.
- Изразете структурата на мастни амини, които произхождат от аминокиселините хистидин, тирозин, триптофан, цистеин и лизин при гниенето на месото.
- От кои аминокиселини произхождат мастните амини:

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$$

фенилетиламин

$$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2$$

кадаверин

$$\text{H}_2\text{C}-\underset{\text{NH}}{\underset{||}{\text{C}}}-\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$$

агмантин
- Химичните елементи олово, живак, кадмий и др. са събрани в една група – токсични елементи. Много от микроелементите също са силно токсични, но те не се включват в тази група. Защо? Каква е разликата между едните и другите?
- Посочете рискове за здравето, които човек приема при прекомерна и при ограничена консумация на мазнини.
- Ако енергийните потребности на човек са 12 000 kJ в денонощие, какво количество усвоими въглехидрати той трябва да приема всекидневно, за да набавя чрез тях 60% от тези потребности?
- Как се подразделят аминокиселините според отнасянията им от хранително-физиологична гледна точка?
- За какво се изразходва енергията, която човешкият организъм получава от хранителните вещества?

ЛЕКАРСТВА

Лекарствата са вещества, предназначени за приложение при хора за целите на профилактиката и лечението на болестите. Като **лекарствени продукти** се разглеждат и вещества или комбинации от вещества, които се прилагат за диагностика на болестите или за възстановяване, коригиране и промяна на физиологичните функции на човешкия организъм.

Със зараждането на цивилизацията започва зараждането на лечебните средства. Неблагоприятните условия за живот, нередовното хранене и произтичащите от това различни заболявания заставят прадедите ни да се грижат за здравето си, а това обуславя и ранното възникване на хигиенни знания, познания, свързани с лечението на някои болести на храносмилането. Появяват се грижите при раждането, отглеждането и лечението на децата, възниква необходимостта от лечение на рани, навяхвания и счупвания. Основен метод, използван от хората за определяне на лечебните качества на различни лечебни средства, е наблюдението. След натрупване на голям опит и набиране на много лечебни средства се налага известно систематизиране и подреждане в определени групи според действието им. Наред с това постепенно отпадат мистиката и религиозната обредност.

Схващанията за съдържанието на понятието **народна медицина** са твърде различни. Мнозина приемат народната медицина само като билколечение. Действително още в дълбока древност човекът използва някои растения с болкоуспокоително, слабително, възбуждащо, потогонно, сънотворно действие. За лечение на различни заболявания са използвани още и природни фактори (слънце, вода), масажи, животински органи (органолечение). Следователно народната медицина трябва да се схваща в по-широки граници като комплексно лечение с физиолечение, билколечение, диетолечение и психолечение. В нея съществуват два основни дяла: профилактика и лечение.

В най-ранните стадии от развитието на човечеството народната медицина няма алтернатива. Постепенно в процеса на развитие на разделението на труда се оформят занаятите, ражда се **професионалната медицина**. Започва етап на паралелно съществуване на научно-медицинската и народно-медицинската теория и практика, като в различни периоди от развитието на цивилизацията се дава превес на едната или другата. Наличието на много рационални методи за лечение, съществуването на много растения с доказани лечебни свойства налага внимателното изучаване, търсене на полезното и приложимото в народната медицина и умелото ѝ съчетаване с официалната медицина.

В изгрева на цивилизацията на основата на религиозните схващания се счита, че лекарствата имат магически свойства. С прогреса на познанието *лекарствата се възприемат като продукти с терапевтичен ефект*. Пръв опит да обясни действието на лекарствата с природни, а не със свръхестествени сили прави *Хипократ*. Той използва лекарства, предизвикващи повръщане, изпотяване или други с очистителен ефект. Последовател на Хипократ е римският учен *Клавдий Гален*. Той разработва методи за получаване на лекарства чрез механична преработка на лечебни материали от растителен и животински произход. Такива лекарствени препарати са известни с наименованието „галенови“ препарати.

Още в древен Китай и Египет са използвани обезболяващи средства, приготвени от различни растения – мак, беладона, мандрагора. Най-широко прилаган по онова време е опиумът – сок, получен от незрели плодове на сънотворния мак. Той съдържа около 25 алкалоида. В началото на 19. век от сока е изолиран активният компонент, наречен морфин, на името на бога на съновиденията Морфенс.

По-късно се стига до рационалните схващания на Паул Ерлих за *лекарствата като вещества, които се свързват специфично с определени структури на микроорганизмите*.

Класификация

Съществуват както химична, така и фармакологична класификация. Най-рационална и широко възприета в практиката е смесената класификация – лекарствените вещества са подредени по основно фармакотерапевтично действие, като всяка група се разглежда на основата на химичната класификация.

Твърде голяма е групата на **лекарствените средства, действащи на централната нервна система**. Към тази група се отнасят общите анестетици, местни анестетици (локаланестетици), седативни и сънотворни вещества, антипаркинсонови вещества, наркотични и ненаркотични аналгетици, нестероидни противовъзпалителни вещества, невролептици, транквилизатори, антидепресанти, психостимуланти, аналептици.

Друга голяма група **лекарствени вещества повлияват вегетативната нервна система**. Към тази група се причисляват: холиномиметици, холинолитици, симпатомиметици, адренолитици и др.

Лекарствените средства, повлияващи сърдечно-съдовата система, се разделят на сърдечни гликозиди, антистенокардни вещества, антиаритмични, антихипертензивни и вазодилататори, диуретици, хиполипедимични вещества.

Лекарствените вещества, влияещи върху състава и съсирваемостта на кръвта, са: антианемични, антикоагуланти и фибринолитици, коагуланти и антифибринолитици, плазмозаместители.

Лекарствените вещества, които влияят на дихателната система, са: антитусивни и муколитични, антиастматични, антихистаминови, H-1 блокери и потискащи освобождаването на хистамин и серотонин.

Лекарствени вещества, действащи на храносмилателната система: антиацидни и противоязвени средства, антиеметични, противотуберкулозни, чревни и бъбречни антисептици.

Противотуморни вещества: алкилиращи вещества, антиметаболити, вещества от растителен произход, хормонни антагонисти и ензимни инхибитори.

Съществуват още няколко групи лекарствени вещества.

Антибиотици: β-лактами, тетрациклини, хлорнитромицин, макролиди, аминогликозиди, противотуморни и противотуберкулозни, противогъбични вещества.

Антипротозойни и антихелминтни (противоглистни) лекарствени средства.
Дизенфекционни и антисептични вещества.

Хормони и хормоноактивни вещества: стероидни хормони, гестагени и естрогени, хормони на щитовидната жлеза – тироидни и антитироидни. Антихормони.

Витамины: водноразтворими, мастноразтворими.

Средства за диагностика: рентгеноконтрастни вещества.

Помощни средства с приложение във фармацевтичната практика или производството на различни видове лекарствени форми.

Лекарствени средства за обща наркоза

Наркозата е временна функционална парализа на централната нервна система. Поради това временно изчезва сетивността, изключва се съзнанието и се понижава рефлекторната възбудимост. Лекарствените вещества, които причиняват такова състояние, се наричат **наркотични лекарствени средства**. Към тази група се отнасят голям брой органични и неорганични съединения от различни химични класове: въглеводороди и техни халогенопроизводни, алкохоли, етери и др. Те са неелектролити, липофилни и повърхностноактивни. Приема се, че наркотичният ефект се дължи главно на физикохимичните свойства на съединенията.

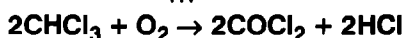
За да има едно вещество приложение като наркотик, задължително е да съществува голяма разлика между дозата, която предизвиква наркоза, и леталната доза и да не предизвиква странични действия. В зависимост от **дозата** едно и също вещество може да действа на централната нервна система **наркотично, аналгетично** (отстранява усещането за болка без загуба на съзнанието), **местно анестезиращо** (отстранява усещането за болка в отделни части на тялото), **сънотворно** (предизвиква сън без получаване на наркоза).

Според начина на въвеждане наркотичните вещества се делят на **инхалационни** и **неинхалационни**.

Към групата на **инхалационните наркотици** се причисляват някои неорганични вещества, халогенопроизводни на въглеводороди, етери. При обикновени условия те са газообразни вещества или леснолетливи течности. Въвеждат се в организма чрез вдишване (инхалиране). Такива са инертните газове (хелий, неон) и диазотният оксид, наречен „веселият газ“ или „райски газ“ поради опияняващото му действие. От групата на въглеводородите силен инхалационен наркотик е циклопропанът.

Халогенопроизводните на въглеводородите проявяват по-силно наркотично действие, отколкото самите въглеводороди. С най-силно наркотично действие са хлорните производни. Хлороформът е получен синтетично през 1831 г., а за първи път е приложен в хирургията и гинекологията през 1847 г. Днес все по-рядко се употребява като наркотик поради това, че лесно се окислява в присъствие на въздух и влага под действие на UV-светлина по следната схема:

$h\nu$



В резултат на окислението се получават фосген и хлороводород.

Фосгенът е силно токсичен, бойно отровно вещество.

Съвременни наркотици са някои полихалогенирани алкани, напр. халотан (CF_3CHClBr – 1-бromo-2,2,2-трифлуоро-1-хлороетан).

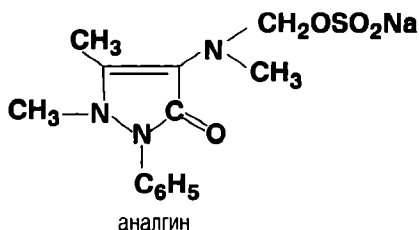
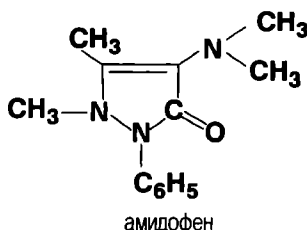
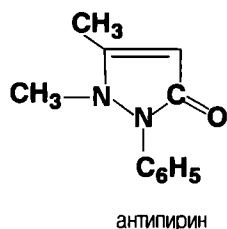
Метоксифлуран ($\text{CH}_3\text{OCF}_2\text{CHCl}_2$ – 2,2-дифлуоро-1,1-дихлороетилметил етер) е един етер, съдържащ полихалогенирана етилова група.

Аналгетични и антипиретични средства

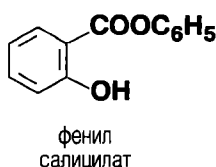
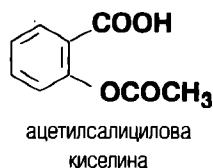
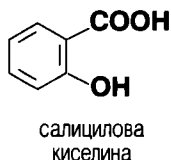
Аналгетици (от гръцката дума **an** – без и **algos** – болка) се наричат веществата, които отстраняват или отслабват болката. Неприятното усещане за болка утежнява състоянието на заболялия организъм и спомага по нервнорефлекторен път за удължаване на болестния процес. Поради това *болкоуспокояващите* или *обезболяващите* средства са едни от главните лекарствени продукти, с които не само се копира болката, но и заболяването изобщо.

Голяма част от болкоуспокояващите лекарствени средства се отнасят към групата на *пиразола*, *p-аминофенола* и *салициловата киселина* (ненаркотични аналгетици). Тези вещества чрез въздействието върху нервните пътища задържат предаването на болката, на което се дължи болкоуспокояващият ефект. Те действат главно при главоболие, зъбобол, невралгия, мускулни болки, болки в органите на малкия таз и др. Не предизвикват сън или еуфория, не действат върху центъра на дишането и кашлицата. Проявяват **антипиретичен ефект**.

Те предизвикват понижаване на температурата на тялото на човек или животно (топлокръвно), когато тя е над нормалната, и действат върху терморегулаторния център. Най-широко известни производни на пиразола са:



От производните на салициловата киселина приложение намират натриевата ѝ сол, метиловият и фениловият естер и особено ацетилното ѝ производно – аспиринът.



естери

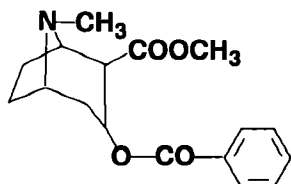
Те проявяват и противовъзпалителен ефект и са типични *противореvmатични* и *противоподагргени* лекарствени средства.

Локални анестетици

Понятието локални (местни) анестетици се въвежда едва към края на 18. век за вещества, предизвикващи временно и обратимо лишаване от сетивност на някои тъкани, поради способността им да прекъсват провеждането на дразненето по нервните влакна в тях.

Химически те представляват главно естери и киселинни амиди.

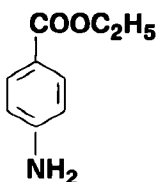
Типичен представител на тази група е класическото местно анестезиращо вещество **кокаин**, който принадлежи към групата на тропановите алкалоиди. Изолоиран е от листата на *Erythroxylon* сока в 1855 г. Кокаинът е естер на метанола, бензоената киселина и екгонина.



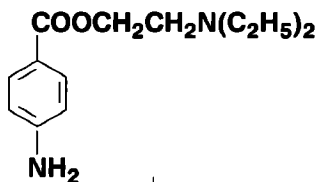
КОКАИН

Кокаинът е силно токсичен, има нежелателни странични действия, приемането му води до болезнено пристрастяване (наркомания). Несъвместим е с редица вещества. Получаването му от природни източници е ограничено, тъй като кокаиновият храст расте в определени климатични зони. Като опасен наркотик приложението му в медицината е ограничено.

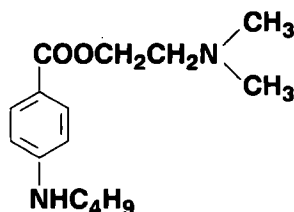
Синтетичните заместители на кокаина са анестезин, прокаин, тетракаин – естери на *p*-аминобензоената киселина.



анестезин



прокаин



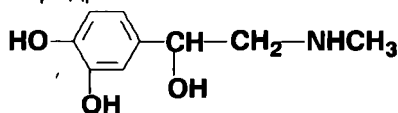
тетракаин

Вегетотропни лекарствени вещества

Лекарствени вещества, чието действие е свързано главно с функциите на вегетативната нервна система, се наричат най-общо **вегетотропни лекарствени вещества**. Възбуждащите симпатиковата и парасимпатиковата нервна система се означават като **симпатикомиметични** и **парасимпатикомиметични**, а потискащите същите две системи – съответно като **симпатиколитични** и **парасимпатиколитични** лекарствени вещества.

От действието на вегетотропните лекарствени средства се променят главно кръвното налягане, зениците, бронхите, перисталтиката на червата, екскрецията на жлезите и др.

Симпатикомиметичните лекарствени вещества са: норадреналин и изопропилнорадреналин:

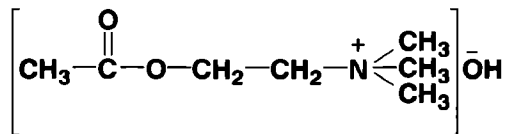


адреналин

В състава на норадреналина вместо метилова група има водороден атом, а в изопропилнорадреналина – изпропилова група вместо метилова.

При нормално функциониране на парасимпатиковата нервна система се поддържа баланс между отделения в рецепторите ацетилхолин и разрушения (хидролизирания). При нарушаване функциите на парасимпатиковите механизми реакцията се възстановява или чрез въвеждане в организма на готов ацетилхолин, или чрез потискане активността на холинестеразата.

Ацетилхолинът представлява естер на холина с оцетната киселина:



Поради нестабилността на ацетилхолина биологичното му действие е краткотрайно.

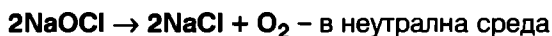
Хидролизата на ацетилхолина е необходима, за да се освободи органът за нов импулс. При пълно инхибиране на холинестеразата непрекъснато се натрупва ацетилхолин, стига се до спазъм на органа – поражение или смърт от спиране на дишането и сърцето. Такива трайни инхибитори са бойните отровни вещества зарин, зоман, V_x-газовете.

Дезинфекционни и антисептични вещества

Голям брой химични вещества се употребяват като **дезинфекционни средства**. Те в ниски концентрации и за кратко време унищожават (действат бактерицидно) или спират развитието (действат бактериостатично) на вегетативните форми на патогенни микроорганизми. Използват се за химическо обезвреждане на околната среда (замърсени с микроорганизми предмети, помещения и др.). Когато такива средства се използват за предпазване от инфекция на кожата, лигавиците и наранени повърхности, се наричат **антисептици**, а когато с тях се лекуват инфекциозни процеси в макроорганизмите, наричат се **химиотерапевтици**.

Според механизма на действие се разделят най-общо в три групи: *окислителни съединения на тежките метали и органични съединения*.

Към групата на окислителите се отнасят съединения, които освобождават кислород и халогени, напр. водороден пероксид H_2O_2 , алкални и алкалоземни хипохлорити:



Дезинфекционни и антисептични свойства проявяват и органични съединения от групата на алкохолите, алдехидите, киселините и техните функционални производни (соли и естери), фенолите, багрилата и др. Най-голямо приложение в медицинската практика има *етанолът*. Масните алдехиди проявяват антибактериално действие. От тях практическо приложение намира само първият член от хомоложния ред – *формалдехидът*.

Като дезинфекционно средство *фенолът* е въведен през 1865 г. в хирургическата практика. В големи концентрации фенолът денатурира белтъците на протоплазмата

на микроорганизмите (бактерицидно действие), а в малки концентрации блокира дехидрогеназата в живата клетка (бактериостатично действие). *Фенолът* е протоплазмена отрова. При отравяне с фенол се засяга главно централната нервна система. Смърт може да настъпи вследствие парализа на дихателния център.

Антисептичното и дезинфекционното действие на *киселините* се дължи на свойството им да се дисоциират и да денатурират белтъците на протоплазмата след като преминат през клетъчната обвивка на микроорганизмите. От киселините в медицинската практика като антисептични средства се прилагат борна киселина H_3BO_3 , салицилова киселина и бензоена киселина, както и солите натриев тетраборат $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и натриев бензоат.

Багрилата отдавна се използват в хистологията за оцветяване и изследване на срези от тъкани, в микробиологията при изследване на микроорганизми, които се оцветяват и могат да се наблюдават под микроскоп.

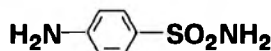


В 1904 г. Ерлих установява, че фиксирайки се върху микроорганизмите, багрилата действат бактерицидно, и предлага да бъдат използвани като средства за предпазване и лечение на някои заболявания. В медицинската практика намират приложение багрила от различни групи като дезинфекционни и противоглистни средства.

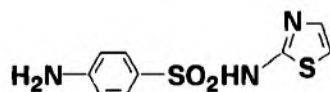
В началото на миналия век Ерлих въвежда понятието *химиотерапия* – лечение на инфекциозни заболявания с химични вещества (химиотерапевтици). Днес това понятие включва и лечение на малигнени (туморни) заболявания с химични съединения, които се наричат *противотуморни химиотерапевтици*.

Централно място заемат производните на сулфаниловата (p-аминобензенсулфоновата) киселина, наречени *сулфамиди* или *сулфонамиди*.

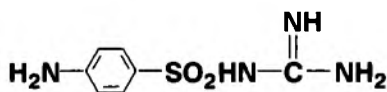
Едно от първите антибактериални средства е сулфаниламидът (бял стрептоцид):



В медицинската практика се използват негови производни, в които водороден атом от сулфонамидната група е заместен с различни групи.

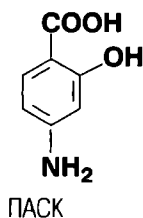


сулфатиазол (норсулфазол)



сулфагуанидин

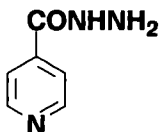
Причинителят на туберкулозата *Mycobacterium tuberculosis hominis* не се повлиява от сулфонамидите. След продължителни изследвания е установено, че бензоена и салициловата киселина засилват дишането на причинителя на туберкулозата. Показано е, че въвеждането на аминогрупа в молекулата на салициловата киселина води до силно потискане развитието на заболяването. Високо активна е 4-амино-2-хидроксибензоената киселина (*p*-аминосалицилова *k*-на, ПАСК):



С нея се поставя началото на приложението на противотуберкулозните препарати.



В 1946 г. е установено противотуберкулозното действие на *хидразида на изоникотиновата киселина*.

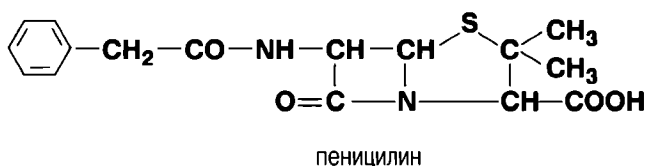


От многобройните производни на хидразида на изоникотиновата киселина най-силно активни и най-добре поносими противотуберкулозни средства остават хидразоните, получени чрез кондензация с ароматни алдехиди.

При нормалната жизнена дейност на някои микроорганизми се отделят вещества, които потискат развитието на други микроорганизми. Тези вещества се наричат **антибиотици**, а явлението – **антибиоза**. Антибиотиците са продукти на метаболизма на различни гъби и бактерии или синтетични и полусинтетични аналози на тези продукти. Те спират размножаването на микроорганизмите (бактериостатично действие) или ги разрушават (бактерицидно действие).



Още през 19. век Луи Пастър и Иля Мечников установяват, че борбата за съществуване в света на микроорганизмите може да бъде използвана при лечение на заразни болести. Откриването на първия антибиотик – пеницилин – принадлежи на англичанина Александър Флеминг. През 1928 г. при изследване върху стафилококи в един от съдовете, в които се развивали шамовите, израства колония от някаква плесен. Около нея стафилококите се развиват много по-бавно. Флеминг изследва гъбата и установява, че това е плесента *Penicillium*. Повече от десет години са посветени на изолирането на веществото с антибактериално действие, което гъбата произвежда. Установено е, че веществото се произвежда в малки количества и е нестабилно. Втората световна война стимулира търсенето на безвредно антибактериално вещество за обработка на рани. Провеждат се клинични изследвания с непрочистен пеницилин. Открити са нови шамове, които произвеждат хилядократно повече пеницилин. Установена е и неговата структура:



В молекулата на пеницилина фенилоцетната киселина е свързана чрез амидна връзка с два кондензирани пръстена – единият е четириатомен, другият – петатомен. Амидната връзка се хидролизира лесно. Четириатомният пръстен се отваря и се получава продукт, лишен от антимикробно действие.

Откриването и приложението на *стрептомицина* като противотуберкулозно лекарство е осъществено почти едновременно с ПАСК. Стрептомицинът е изолиран в 1944 г., но приложението в клинични условия започва през 1948–1949 г.

Молекулата на *тетрациклина* е изградена от четири кондензирани шестатомни пръстена, единият от тях е ароматен. Този антибиотик е активен не само към микроорганизми, но и срещу някои вируси.

Известни са и *противотуморни антибиотици*, напр. *фарморубин*. Те потискат синтеза на нуклеиновите киселини.

От своя страна микроорганизмите се приспособяват към действието на противомикробните лекарствени средства. Това налага химиотерапевтиците и антибиотиците да се приемат в големи дози, така че микробите да се разрушат, преди да са придобили резистентност към тях.

В нашето съвремие по разпространение наред със сърдечно-съдовите заболявания са и туморните. Те се отнасят към социално значимите заболявания. Причините на заболяването не са напълно изяснени.

Противотуморните лекарствени средства са вещества, които потискат развитието на злокачествените новообразования. Тъй като голяма част от тях нарушават процеса на делене на клетките, те се наричат *цитостатици*.

Досега не са установени качествени различия в биохимията на туморните и нормалните клетки. Различията са само количествени. Затова все още не са намерени такива противотуморни средства, които да проявяват избирателно действие само върху туморните клетки. При въвеждане в организма на цитостатици се повлияват туморните клетки, които се характеризират с ускорено деление. Засягат се и нормални клетки, които имат също ускорено клетъчно делене: клетките на кръвотворните органи, епителните клетки на лигавицата на храносмилателния тракт и др. Затова при лечение с цитостатици се получават усложнения (намаляване броя на левкоцити и тромбоцити, загуба на апетит, повръщане, стомашно-чревно разстройство и др.), които пречат на нормалния ход на терапията на туморите.

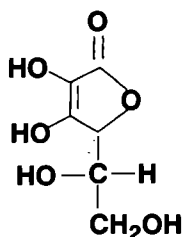
Витамини

Витамините са органични съединения, които в малки количества изпълняват ролята на биокатализатори чрез участието им в ензимните системи на живата клетка. Те са екзогенни фактори и се доставят с храната. През 1912 г. Казимир Функ показва, че тези вещества са амини. За да ги отличава от другите съставки на храната, нарича ги витамини. Това наименование се запазва, въпреки че не всички витамини съдържат азот (напр. аскорбиновата киселина).

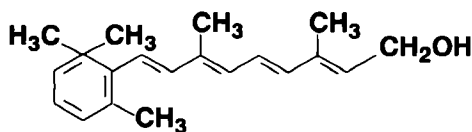
Класификацията на витамините според физичните им свойства (разтворимост) се прилага широко. Въз основа на разтворимостта си витамините се групират на *водно-* и *мастноразтворими*. Тази класификация не отразява голямото многообразие на витамините по отношение на строежа и химичните им свойства, но за фармацевтичната практика тя е най-подходяща.

Към групата на водноразтворимите витамини се отнасят vit. C, vit. P, витамини от групата B (B₁, B₂, B₆, B₃ (vit. PP), B₅, B₁₂, B₁₃, B₁₅, B₁₁, B₇).

Към *мастноразтворимите* витамини се отнасят vit. A, vit. D (D₁, D₂, D₃), vit. E.



витамин С



витамин А

Лекарствени вещества с омекотяващи свойства

За повишаване еластичността на кожата и лигавиците и за предпазването им от външни дразнения в медицинската практика се употребяват мазнини и мастноразтворими вещества от растителен, животински и минерален произход. Те се предписват самостоятелно или се включват в състава на мази, свещички и други лекарствени форми. От продуктите на земното масло се използват най-често *oleum vaselini* и *vasellinium*. Твърдият парафин е в основата на мази. Прилага се и за „парафинови бани“ във физиотерапията.

Глицеролът е открит от К. Шееле през 1799 г. при осапунване на мазнини. В козметиката глицеролът се прилага винаги под формата на 30% воден разтвор. Безводният глицерол силно изсушава кожата и я уврежда. Неразреденият глицерол се използва при производството на пасти за зъби, които съдържат **CaO**, **MgO**, **ZnO** и без глицерол засъхват и се втвърдяват.

Помощни средства при приготвяне на лекарствени форми

При производството на лекарствени форми (прахове, таблетки, разтвори, мази и др.) като помощни материали се използват различни органични и неорганични вещества, повечето от които са биологично и химически индиферентни. Към тях се предявяват специални изисквания за чистота, а в отделни случаи и за стерилност.

Помощните средства се разделят в следните групи: *разтворители* и *разреждители*, *пълнители*, *свързващи вещества*, *коригиращи вещества*.

Най-често за разтворители на неорганични и органични соли, на киселини и основи се използват водата, етиловият алкохол и твърдият парафин, ланолинът, свинската мас, течните масла и др.

За правилното дозиране на някои силнодействащи и токсични лекарствени средства, на които се запазва твърдото агрегатно състояние, се използват *разреждители* – млечна захар и др.

За подпомагане на разтварянето на трудноразтворими във вода вещества се употребяват повърхностноактивните вещества Твееп. Това са емулгатори на основата на полиетиленгликола с различна молекулна маса.

Като *пълнители* за таблетни лекарствени форми се използват най-често талк, магнезиев оксид, нишесте и др.

Най-често използваните *свързващи средства* са желатин, арабска гума, натриев алгинат и др.

Като *коригиращи вещества* се използват обикновената захар, захаринът, някои органични киселини (оцетна, лимонена, винена) и етерични масла (за ароматизиране).

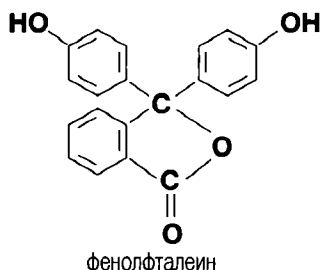
Подходи при създаване на нови лекарствени продукти

През втората половина на 20. век се провеждат интензивни изследвания за търсене и създаване на нови лекарствени продукти. Изследователската работа започва със синтез на химични съединения с предполагаем лечебен ефект. Следва серия биологични изследвания и при положителни резултати те стават обект на фармацевтичната индустрия.

Първи етап. Когато се разработва лекарствен продукт от растителен произход, активното вещество се изолира обикновено от сложна смес в чист вид, т. е. изолирането, пречистването, охарактеризирането и идентифицирането се извършват с различни физични и химични методи. Лекарствени продукти от животински и микробиологичен произход също се изолират от многокомпонентни смеси.

Съществуват няколко подхода при търсенето на вещества с приложение в медицинската практика.

В *емпиричния подход* при създаването на нови лекарствени средства се очертават две направления. Първото е случайното откритие. В 1880 г. случайно е установено слабителното действие на фенолфталейна, индикатор в аналитичната практика. Той е синтезиран още през 1871 г. От 1900 г. се използва като пургативно средство.

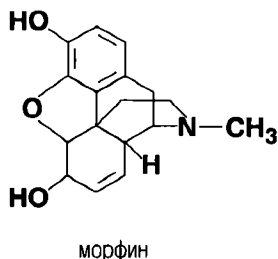


Другото направление при емпиричния подход е т. нар. *метод на пресяване*, при който голям брой химични съединения със сходна или различна структура се изследват за биологична активност. Това е най-трудоемкият етап от изследователската работа, тъй като от около 10 000 съединения само едно достига до клинична употреба.

Значително по-голяма е вероятността за откриване на нов лекарствен продукт при т. нар. *рационален (насочен) синтез*. В този случай се изхожда от

химично съединение с доказан лечебен ефект. Минимални изменения в структурата на съединението водят до съществено модифициране на активността или до изчезването ѝ, а в други случаи се появява нов лечебен ефект.

Например от сока на неузрелите плодове на сънотворния мак са изолирани алкалоиди със сходна структура. Морфинът проявява силно болкоуспокояващо действие.



Кодеинът е монометил етер на морфина. Той е по-слабо токсичен от морфина, проявява по-слабо аналгетично действие, но представлява ефикасно противокашлично средство.

Тебаинът е диметил етер на морфина и съдържа още една двойна връзка в молекулата си. Той не проявява обезболяващо действие, не потиска кашлицата, но предизвиква спазми.

Хероинът (диацетилморфинът) е един от най-силните наркотици.

Той е по-силен от морфина по отношение привикване на организма. Неговото производство се преследва и той не фигурира в списъка на законно разпространяваните лекарствени средства.

Тенденцията в разработването на нови лекарствени продукти е да се познават в детайли механизмите на биологичните процеси в норма и патология. Въз основа на тези знания се определя химична структура, която може да проявява желан фармакологичен ефект.

В настоящия етап на развитие на цивилизацията твърде оскъдни са резултатите, продукт на рационалния подход.

Вторият етап при създаването на нови лекарствени продукти е фармакологичното изследване на дадено химично съединение за определено физиологично действие. Най-напред тези изследвания се провеждат върху клетъчни култури, а след това върху експериментални животни – мишки, плъхове, морски свинчета, котки, зайци, кучета.

Подбират се онези химични съединения, които проявяват най-добър терапевтичен ефект, несъществено странично действие и ниска токсичност върху организма на експерименталните животни.

Полезно е резултатите да се патентоват. С този акт се запазва по законен път приоритет на авторския колектив и държавата, на чиято територия са проведени изследванията и са описани за първи път резултатите.

Веществата, проявили подчертано фармакологично действие, се прилагат върху болни в клинични условия. задължително се описват всички явления, свързани с третирането с новия препарат, както и страничните ефекти. След успешния клиничен експеримент биологичноактивното съединение се регистрира като лекарствен продукт.

Последният етап от създаването на нови лекарства включва разработването на подходяща технология за промишлено производство. Разработват се методи, при които лекарственият продукт се получава от достъпни и евтини суровини с висок добив и ниски производствени разходи.

НАКРАТКО

Лекарствата са вещества, предназначени за приложение при хора за целите на профилактиката и лечението на болестите. Някои от тях се изолират от природни източници, а други се получават синтетично. Голяма част от лекарствените продукти включват в състава си по-прости или по-сложни органични съединения.

Едно от изискванията към лекарствените продукти е **лечебната доза** да е много по-ниска от токсичната.

Известни са силно токсични вещества с приложение в медицината. Стрихнинът, една от най-силните отрови, се използва като тонизиращо средство в дози, стократно по-ниски от леталната. До 19. век лекарствените продукти от растителен, животински и минерален произход са използвани без предварителна преработка. По-късно започва изолирането на вещества с лечебно действие от растения и растителни материали, а и разработване на методи за получаването им по синтетичен път.

Немският учен Паул Ерих е родоначалник на химиотерапията – лечение със синтетични вещества, които действат върху причинителя на болестта. С откриването на сулфонамидите и на антибиотиците се бележат нови етапи в развитието на химията на лекарствените продукти. Тенденцията е създаване на лекарства с висок терапевтичен ефект и минимални странични действия. Твърде важно е при разработването на нови лекарствени продукти да се познават в детайли механизмите на биологичните процеси в норма и патология. Въз основа на тези знания се определя химична структура, която може да проявява определен фармакологичен ефект.

КЛЮЧОВИ ДУМИ

лекарствен продукт, народна медицина, наркоза, аналгетици, антипиретици, локални анестетици, вегетотропни лекарства, дезинфекционни средства, антисептици, химиотерапевтици, сулфонамиди, антибиотици, витамини, помощни средства, емпиричен и рационален подход, фармакокинетика, фармакодинамика

ЗАДАЧИ

1. Защо при получаване на ацетилсалицилова киселина (аспирин) от салицилова киселина и хероин от морфин се предпочита оцетен анхидрид, а не оцетна киселина?
2. Изразете взаимодействието между фенилхидразин и ацетоцетов естер, за да получите продукт, наречен хидразон.
3. Какъв е източникът за получаване на пеницилин? Кой е откривателят на пеницилина?
4. Предложете два метода за получаване на глицерол. Какво свойство на глицерола го прави подходящ при производството на паста за зъби и в хранително-вкусовата промишленост? Опишете качествена реакция за многовалентни алкохоли.
5. Предложете метод за получаване на сулфанилова киселина от бензен.
6. Кои вещества се наричат детергенти?
7. Какъв тип изомерия е възможен при ацетилсалициловата киселина и р-аминосалициловата киселина? Оказва ли изомерията влияние върху биологичната активност на лекарствата?
8. Прочетете поднесената по-долу информация, проучете допълнителна литература и подгответе съобщение за получаването и свойствата на химични съединения, които временно премахват сетивността.

● Резултатна, целенасочена и рационална борба с физическата болка започва в края на 18. век, когато двайсетгодишният Хъмфри Дейви изучава упойващото действие на N_2O върху котки. Младежът изпитал върху себе си действието на това съединение. Така Дейви открил „райския газ“.

През 1846 г. Юстус фон Либих по синтетичен път получил течност със сладникава миризма, която нарекъл *хлороформ*. Шестнайсет години по-късно гинекологът Джеймс Юнг Симпсън използвал хлороформа като наркотик. Приложил го при една родилка, чието болезнено раждане продължило три денонощия. Откривателят на наркозата с хлороформ станал едновременно и кръстник на новороденото, като му дал името „Анестезия“.

По същото време и със същата цел американският лекар Уилям Мортън е използвал диетиловия етер.

И така, в средата на 19. век медицината е разполагала с три химични съединения, които временно премахваха сетивността: диазотния оксид, хлороформа и диетиловия етер.

9. Подгответе съобщение за изброените и за други лекарствени средства, създавани и произвеждани у нас.

● Гордост за българските изследователи в областта на създаването и производството на лекарствени продукти са:

ИНХА-17 – противотуберкулозен препарат;

Глаувент – използва се против кашлица;

Белазон – комбиниран лекарствен продукт за лечение на паркинсонова болест;

Темпидон – прилага се в терапията на някои неврози;

Алмагел – средство при язвена болест; гастрити и др. подобни заболявания;

Нивалин – лекарствен продукт при детски паралич; по-късно и при други неврологични заболявания.

ПОГЛЕД НАПРЕД

В борбата с една от социално значимите болести на настоящия век – СПИН – са насочени усилията на изследователите в целия свят. Доказването на лечебния ефект на нови вещества е дълготраен, трудоемък и скъп процес. Бързото възникване на резистентност, страничните явления, често срещаната токсичност налагат да се прибегва до неизползвани досега вирусни мишени.

Интересът към производните на **4-хидроксикумарина** се задълбочава поради неизчерпателно изучената фармакология. Освен антикоагулантно действие, производните на 4-хидроксикумарина проявяват спазмолитично, коронароразширяващо, фотосенсибилизиращо, както и противотуморно и метастатично действие. Някои кумарини се използват за лечение на витилиго, други проявяват слабо седативно, противогъбно и бактериостатично действие. През последните години се появиха съобщения относно възможността за лечение на HIV-инфекции с вещества от групата на 4-хидроксикумарина.

ПОЛИМЕРИ

Определение

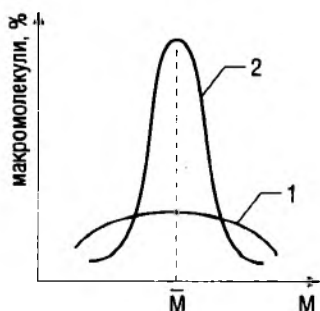
Високомолекулните вещества, чиито макромолекули са изградени от елементарни звена, се наричат **полимери** (от гръцки *polimer`es* – от много части).

При две или повече повтарящи се групи в макромолекулата полимерът се означава като *съполимер*. Бутадиенстироловият каучук е пример за съполимер – макромолекулите му са изградени от атомните групи $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ и $-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-$.

Средната молекулна маса и полидисперсността са важни характеристики на полимерите. Те обикновено са смеси от макромолекули с различни молекулни маси, съответно с различна степен на полимеризация. Ето защо са *полидисперсни*. Характеризират се със *средна молекулна маса* и *средна степен на полимеризация*. Едни от малкото монодисперсни полимери са белтъчните вещества.

Различни образци на един и същ полимер могат да са с различна средна молекулна маса. Например полиетиленът се произвежда със средна молекулна маса около 35 000, както и със средна молекулна маса 70 000. Изделията от двата вида полиетилен са с различни физични и физикомеханични свойства.

При еднаква средна молекулна маса полимерите обикновено са с различна полидисперсност.



На фиг. 1 са показани два такива полимера. Полимерът **1** е по-полидисперсен от полимера **2**. Делът на молекулите с молекулна маса, значително отличаваща се от средната молекулна маса, в полимер **1** е много по-голям.

Фиг. 1. Разпределение на макромолекулите по молекулни маси на полимери с еднаква средна молекулна маса

Класификация

Според елементния състав полимерите са *органични* (съединенията на въглерода и силиция) и *неорганични* (съединенията на другите елементи). Неорганични полимери са алотропните форми на въглерода, сярата и полисулфидите, много оксиди – кварц, корунд, солите на различни поликиселини и самите поликиселини, например полисилициева киселина, силикатите и алуминосиликатите – слюда, талк, азбест, стъкло, много други минерали.

Според вида на атомите от главната верига на макромолекулата полимерите са *хомоверижни* (атомите са от един вид) и *хетероверижни* (атомите са различни, най-често C, O, N, P, Si). Хетероверижни полимери са белтъчните вещества, полиформалдехидът. Сред хомоверижните най-многобройни са *карбоверижните* (атомите са въглеродни).

В зависимост от формата на макромолекулите полимерите са *линейни*, *разклонени*, *пространствено* или *равнинно* *омрежени*.

Използват се класификации на полимерите и по други признаци.

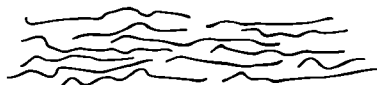
Строеж

Строежът на полимерите се определя от строежа на макромолекулите и от надмолекулната структура.

Строежът на макромолекулите включва строежа на елементарните звена, вида на връзките между тях – те винаги са ковалентни, реда на свързване на елементарните звена – той определя формата на макромолекулите.

Строежът на макромолекулите изразява само част от строежа на полимерите. Съществен негов компонент е и разполагането една спрямо друга на макромолекулите на полимера, което характеризира т. нар. *надмолекулна структура*. Според надмолекулната структура полимерите са *аморфни* и *кристални*.

Линейните и слабо разклонените макромолекули в полимерите или са свити в глобули или десетки и стотици са групирани в *пачки* (снопчета, фибрили). Пачките са възникнали в резултат на спонтанно подреждане в едно направление на разположени в съседство линейно изтеглени макромолекули (фиг. 2). Дължината им превишава многократно дължината на отделните макромолекули.



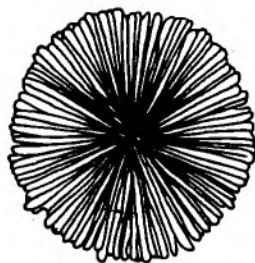
Фиг. 2. Схема на пачка от линейни макромолекули

Пачките са първичните, най-прости и устойчиви надмолекулни образувания. Те са групирани в по-сложни фибрили, които изграждат аморфните полимери. Фибрилите са разположени неориентирано и това определя голямото разнообразие на аморфните надмолекулни структури. Аморфни полимери са каучукът и нишестето.

За образуването на кристална надмолекулна структура подреждането на макромолекулите в пачки и по-нататъшното им групиране не е достатъчно. Реализирането на максимално най-плътна опаковка, каквато притежават кристалните тела, изисква още по-висока степен на подреденост на макромолекулите. При кристализацията, едновременно с подреждането им в пачки, чрез определени завъртания на отделни участъци около прости връзки се извършва и ориентирането по определен начин в пространството на страничните атоми и атомни групи на веригите. Макромолекулата става стереорегулярна. Образува се *кристална пачка* (фиг. 3).



Фиг. 3. Кристална пачка (електронно-микроскопска снимка)



Фиг. 4. Сферолит (схема)

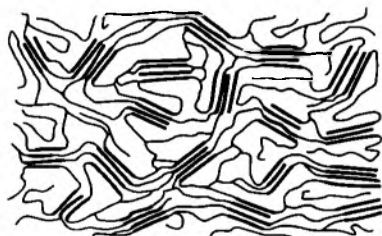
От кристалните пачки се формира по-сложна кристална структура – *сферолитна*. Сферолитът (фиг. 4) е образуван от множество иглести кристали, израснали от един център и насочени във всички посоки на пространството. Най-често кристалните полимери са със сферолитна кристална структура.

Крайната завършената кристална структура са *единичните кристали*. Формирането им протича по-сложно: кристалните пачки образуват ленти, лентите се подреждат в пластини, пластините се подреждат една спрямо друга като формират единичния кристал (фиг. 5).

Обикновено кристалните полимери са полукристални – кристалната структура е формирана в определени кристални области, които са разделени една от друга от полимер в аморфна надмолекулна структура (фиг. 6).



Фиг. 5. Единични кристали на полиетилен (електронно-микроскопска снимка)



Фиг. 6. Схема на кристална надмолекулна структура

За разлика от нискомолекулните кристални вещества, които са изцяло кристални, кристалните полимери се характеризират със степен на кристалност, която обикновено се изразява в проценти.

Кристални са целулозата, полиетиленът и други линейни полимери.

Свойства

Свойствата на полимерите се обуславят от големите им молекули и особеностите в строежа.

Полимерите съществуват само в *твърдо* и *течно агрегатно състояние*. Причината е в огромните молекулни маси и големите междумолекулни взаимодействия.

Физичните им константи – *плътност, температура на топене* и др., са променливи и варират в широки граници в зависимост от средната молекулна маса и полидисперсността на полимера.

Полимерите са относително *леки* – плътността им е от 0,8 до 2,5 kg/m³. Притежават добри диелектрични свойства – много от тях са незаменими диелектрици. Устойчивостта им към нагряване е различна. За повечето е малка.

Полимерите *не дестилират*, а загрети до достатъчно високи температури започват да се разлагат. Разлагането на полимерите с образуването на по-нискомолекулни вещества, включително и на мономерите, от които са образувани, се нарича *деструкция*.

Преди да започне деструкцията, нагряваните полимери се отнасят различно. В зависимост от това са *термопластични* и *термореактивни*. Термопластичните полимери при нагряване се размекват и стават пластични, а при охлаждане се втвърдяват, като запазват свойствата си – топимост, разтворимост и др. Термореактивните полимери при нагряване в началото стават пластични, но след това затвърдяват, като преминават в нетопимо и неразтворимо състояние. С размекването в тях протичат химични процеси на омрежаване.

Разтворими са само линейните и разклонените полимери. Омрежените могат само да набъбват. В сравнение с нискомолекулните вещества полимерите се разтварят много по-бавно. Разтварянето се предшества от стадий на набъбване – полимерът увеличава обема си многократно. Разтворите са молекулни, но поради големите размери на молекулите имат колоидни свойства. Обикновено са вискозни. Нормална течливост имат само разредените разтвори.

При размекване на полимерите при нагряване и при разтваряне се преодоляват междумолекулните сили на привличане. Тези сили са толкова по-големи, колкото по-голяма е молекулната маса и по-плътна е опаковката на макромолекулите. Затова при сравними условия полимерите с по-голяма средна молекулна маса и по-малка полидисперсност при нагряване се размекват и стават пластични при по-висока температура, а при разтваряне разтворимостта им е по-малка. Същото важи и за линейните в сравнение с разклонените, за кристалните в сравнение с аморфните. В омрежените полимери размекване и разтваряне не би могло да настъпи без разрушаване на ковалентни връзки. Затова при нагряване те се разлагат без да стават пластични, а разтворителите не могат да ги разтварят – възможно е само да предизвикват набъбване, ако степента на омрежаване е малка.

Някои полимери са способни да образуват здрави влакна. *Влакнообразуването* е свойство на линейни полимери с кристална надмолекулна структура, чиито макромолекули са достатъчно дълги ($M > 12\,000$) и линейно изтеглени, с оптимална степен на кристалност и с ориентирани по дължина на влакното кристални области. За здравината на влакната съществени са междумолекулните сили на свързване. Най-често това са водородни връзки.

Химичните реакции на полимерите са реакции, в които встъпват и нискомолекулните вещества. Протичането им обаче се влияе силно от размера на макромолекулите, от техния строеж и от надмолекулната структура. За реакциите с участие на полимери е характерно, че те протичат по-бавно в сравнение с реакции от същия вид при нискомолекулните вещества. Реакционната способност на полимерите е толкова по-малка, а химичната устойчивост по-голяма, колкото по-плътна е опаковката на макромолекулите и по-високомолекулен е полимерът. Затова при сравними условия аморфните полимери са по-реактивоспособни от кристалните, а разклонените – от линейните.

Според промените, които настъпват в макромолекулите, полимерите участват в два типа реакции. Единият тип са реакциите, при които химичният състав на полимера се променя без промени в степента на полимеризация и във формата на макромолекулите.

Например такива са реакциите за естерифицирането на целулозата до целулозни ацетати и нитрати. Реакциите от този тип позволяват физичните, физикомеханичните и химичните свойства на полимерите да се променят съществено и да се създават полимери със съвършено различни свойства от свойствата на изходните. Тези реакции се използват и за получаване на полимери, които не могат да се синтезират от мономери.

От втория тип са реакциите, при които две или повече макромолекули се свързват с химична връзка в полимер с по-голяма молекулна маса.

Например от този тип са вулканизацията и другите реакции на омрежаване на полимерите.

Реакционната способност е причина за *стареене на полимерите*. Във времето те губят много от потребителските си качества. Влошават се физикомеханичните свойства – здравина, якост, еластичност, променят се диелектрични и други свойства. Полимерите стареят – постепенно и бавно стават негодни за употреба.

Стареенето е сложен химичен процес, при който под действието на различни външни фактори се променят съставът и строежът на макромолекулите, а с това и надмолекулната структура на полимера.

Стареенето се иницира, ускорява и извършва с участието на различни фактори – въздух, кислород, вода, киселини, основи, хлор и други химични реагенти, топлина, светлина, йонизиращи лъчения, различни механични въздействия. Някои природни и изкуствени полимери стареят и с участието на микроорганизми.

Стареенето на полимерите се предотвратява или забавя с помощта на различни стабилизатори.

Повечето полимери горят. При горенето много от тях – главно синтетични, се отделят вредни, силно токсични и отровни вещества.

Получаване

От природните полимери чрез различни химични превръщания се получават изкуствени полимери. Реакциите, които се използват, са специфични за всеки от тях.

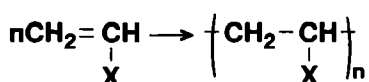
Синтетичните полимери **се получават** главно от нискомолекулни вещества – *мономери*, чрез реакциите **полимеризация** и **поликондензация**.

Мономерите са съединения, които съдържат не по-малко от две функционални групи ($-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{CHO}$ и др.), способни да взаимодействат поне с две други молекули на мономера. Броят на тези групи определя функционалността на мономера. Алкените и производните им се отнасят като бифункционални мономери. Някои мономери в зависимост от условията са с променлива функционалност.

Полимеризацията е реакция, при която молекулите на мономера се свързват в големи молекули, обикновено макромолекули, без отделяне на страничен продукт.

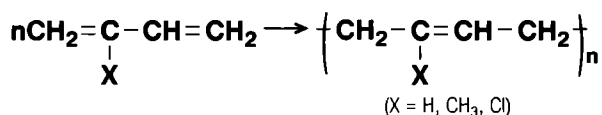
Полимеризацията с участието на два или повече мономера се нарича *съполимеризация*.

Алкените и производните им полимеризират по обща схема:

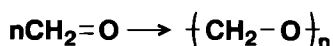


(X е един от няколко възможни заместителя)

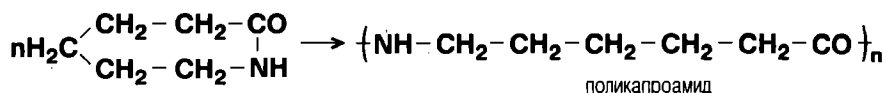
1,3-бутадиенът и производните полимеризират по схемата на 1,4-присъединяване:



Съединенията с двойна връзка между въглероден и друг атом полимеризират по схема, подобна на схемата при алкените:



Цикличните съединения полимеризират с отваряне на пръстена чрез разкъсване на химична връзка при хетероатома:



Полимеризацията започва с *иницииране* – разкъсване на химична връзка. Продължава с последователно свързване на молекули мономер, при което се изгражда полимерна верига – стадий на *растеж на веригата*. Растежът е възможен само ако след свързване на молекула мономер се образува частица, способна да присъединява следващата молекула. Междинно образуваните се частици могат да са кратко живущи – полимеризацията е *верижна*, или стабилни – полимеризацията е *степенна*. Обикновено полимеризацията е верижна. В зависимост от вида на междинно образуваните се частици верижната полимеризация е *радикалова* или *йонна* (катионна или анионна).

Механизмът на радикаловата полимеризация е разгледан подробно при „Аклени“.

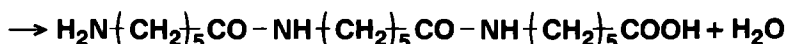
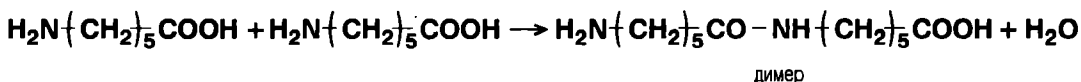
Полиетиленът, поливинилхлоридът и други широко употребявани полимери се синтезират чрез верижно-радикалова полимеризация.



По какво се различава поликондензацията от полимеризацията?

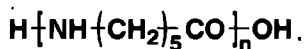
Поликондензацията протича с отделяне на нискомолекулно съединение – вода, алкохол, халогеноводород, амоняк и др. Елементният състав на поликондензационния полимер е различен от състава на мономера.

Например от е-аминокапронова киселина чрез поликондензация се получава полиамиден полимер:



тример

Две молекули на мономера се свързват чрез кондензация с отделяне на вода в димер. Димерът е стабилно съединение. По аналогичен начин димерът образува тример, тримерът нараства до тетрамер и т. н. Образува се полимер:



Получаването на стабилни съединения на всеки от стадияте при образуване на макромолекулата е особеност на поликондензацията. Това е и причината тя да е по-бавен процес от полимеризацията.

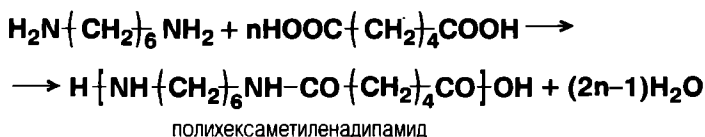
По-кратко реакцията се записва с уравнението:



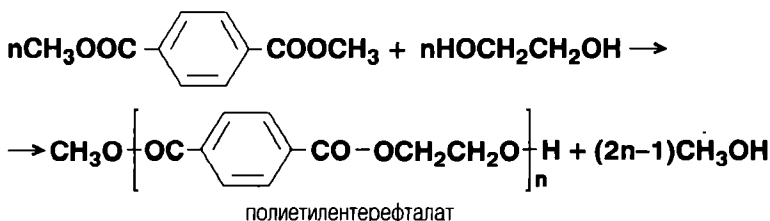
При поликондензацията мономерите участват чрез функционалните си групи ($-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{CHO}$ и др.) или с подвижни водородни атоми.

В разгледания пример поликондензацията се извършва с участие на един мономер. Нарича се **хомополикондензация**. Поликондензацията с участието на различни мономерни е **хетерополикондензация**. Тя се използва по-често.

Чрез хетерополикондензацията между хексаметилендиамин и адипинова киселина се получава друг важен полиамиден полимер:



Чрез хетерополикондензацията между терефталова киселина или метиловия ѝ естер и етиленгликол се получава практически важен полиестерен полимер:



Поликондензацията е **обратима реакция**. Това е друга нейна особеност. При много поликондензационни реакции образуващото се нискомолекулно съединение реагира с макромолекулите, като ги превръща обратно в мономерни. Получаването на полимер с по-голяма молекулна маса изисква отстраняване на нискомолекулното съединение от реакционната смес.

ПОЛИМЕРНИ МАТЕРИАЛИ

Полимерните материали са много и разнообразни.

Пластмасите са материали, приготвени на основата на полимери.

Някои пластмаси се състоят *само от полимер*. Такива са пластмасите полиетилен, полипропилен, политетрафлуоретилен (тефлон), полистирол и др. Могат да съдържат в малки количества *оцветител* или *противостарител*.

Подобряване на различни качества и разширяване на гамата от свойства на пластмасите се постига чрез изготвянето им като *композитни материали*. В тях полимерът е *свързващо вещество*, в което равномерно са разпределени *пълнители*, *пластификатори* и други подходящо подбрани *добавки*. Количеството им е значително и често по-голямо от това на полимера.

Пълнителите са достъпни материали, чрез които се придават или усилват физични и физикомеханични свойства – здравина, твърдост, топлоустойчивост, негорливост, плътност, външен вид и др. Заедно с това те намаляват разхода на полимер и снижават цената. Пълнителите са *прахообразни* – дървесно брашно, минерални прахове, *vlakна* – целулоза, текстилни и стъклени vlakна, *листови материали* – хартия, тъкани, фурнир. Например полифенолформалдехидът в зависимост от пълнителя се преработва в пластмасите *бакелит* (пълнител дървесно брашно), *текстолит* (текстилни vlakна), *стъклопласти* (стъклени vlakна), *гетинакс* (хартия), *дървесни слоеви плоскости* (талашит).

Пластификаторите подобряват пластичността при формуване и остраняват крехкостта на изделията, правят ги по-меки и еластични, по-студоустойчиви.

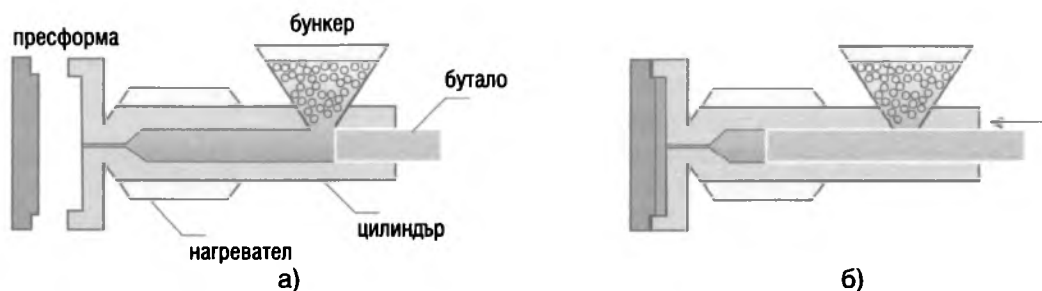
Например в зависимост от съдържанието на пластификатор пластмасата поливинилхлорид (ПВХ) се произвежда като *мек* (изкуствени кожи, електроизолационни материали, маркучи, балатум, линолеум, мушамы) и *твърд ПВХ* (дограма, тръби, подови плочи, съдове, детайли, играчки). Най-често използваните пластификатори са висококипящи естери.

Според отнасянето на полимера при нагряване пластмасите са *термопластични* и *термореактивни*.

Преработка на пластмаси

Термопластичните пластмаси се преработват в изделия главно чрез **леене под налягане** и чрез **екструзия**. Схема на машина за леене под налягане е показана на фиг. 7.

Състои се от цилиндър, който се нагрява, и плунжер (бутало). В цилиндъра постъпва пластмасата. Тя се шприцова размекнатата във форма, където се охлажда и втвърдява.



Фиг. 7. Машина за леене под налягане

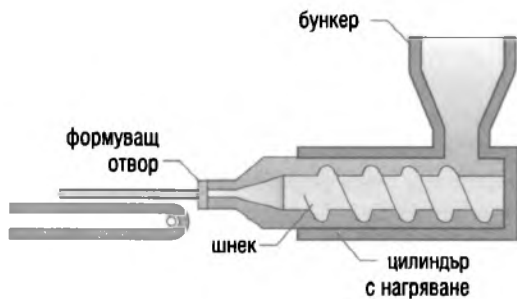
а) зареждане на прахообразна или гранулирана смес на пластмасата;

б) процес на леене под налягане

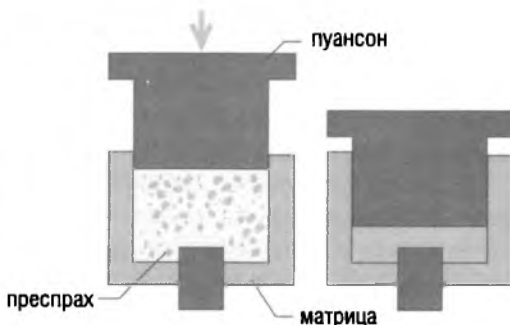
Екструзията се използва за формуване на профилни изделия – тръби, ленти, листи, плочи и др. В екструдера (фиг. 8) пластмасата се придвижва непрекъснато от шнек. Нагрята до размекване, тя преминава през профилиращ отвор и се поема от движеща се лента, върху която се охлажда.

Термореактивните пластмаси се формуват чрез **горещо пресуване**.

При горещото пресуване едновременно с формуването на изделието протича и химична реакция на **омрежаване**. Чрез горещото пресуване полифенолформалдехидът се преработва в *бакелит*, *текстолит*, *гетинакс* и др.



Фиг. 8. Екструдер



Фиг. 9. Схема на преса за горещо пресуване

В пресата за горещо пресуване (фиг. 9) се поставя необходимото количество преспрах – хомогенна смес от неомрежения полимер и добавките. С пуансона върху преспраха се упражнява налягане и едновременно се нагрява до около 160°C . В размекнатата маса, която изпълва плътно формата, протича реакция на **омрежаване**. Изчаква се за завършване на реакцията, след което пресата се отваря и втвърденото изделие се изважда.

Текстилните влакна са природни и химични.

Природните влакна са *целулозни* (памук, лен, коноп) и *белтъчни* (вълна и естествена коприна). Химичните влакна са *синтетични* и *изкуствени*.

Най-употребяваните синтетични влакна са: *полиамидни* – поликапроамид, полихексаметиленадипамид, известни под различни търговски наименования (капрон, найлон, силон, видлон); *полиестерни* – полиетилентерефталат (терилеи, тревира, тергал, ямболон); *полиакрилонитрилни* (ПАН, акрил, орлон, булана). От изкуствените най-важни са *ацетатната коприна* – целулозен диацетат, и *вискозните влакна* – възстановена целулоза, които се произвеждат като коприна – *вискоза*, и като влакна от вълнен и памучен тип – *целволе*.

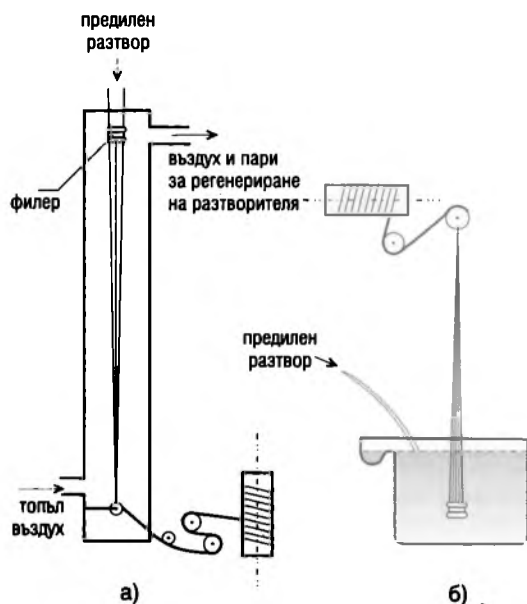
Общите свойства на тези полимери като влакна са обусловени от специфичния им строеж. С изключение на полиакрилонитрилните, те са линейни, с кристална структура със степен на кристалност 50–60% и са с ориентирани по дължината на влакното кристални области.

Специфичният си физичен строеж химичните влакна придобиват при **овлакняването**.

Влакнообразуващите полимери се овлакняват на *предилни машини*. Основната им част е т. нар. *филер* – дюза с многобройни малки отвори (фиг. 10). Овлакняването се провежда по два метода – от разтвор и от стопилка.

Овлакняването от разтвор (фиг. 11) започва с приготвяне на предилен разтвор – разтвор на полимера в подходящ разтворител. Подаден на предилната машина, разтворът излиза от филера под формата на фини струйки. Те се превръщат в нишки или чрез изпаряване на разтворителя от струйките в изпарителна шахта – *сух начин за овлакняване от разтвор*, или чрез коагулиране на полимера от струйката в утайтелна вана – *мокър начин за овлакняване от разтвор*.

По сухия начин за овлакняване от разтвор се произвежда ацетатната коприна, а по мокрия – полиакрилонитрилните и вискозните влакна.



Фиг. 11. Схема на овлакняване от разтвор
а) по сух начин; б) по мокър начин

Фиг. 10. Филер



Фиг. 12. Овлакняване от стопилка

Овлакняването от стопилка (фиг. 12) започва със стапяне на полимера. Излизащите от филера струйки стопилка се охлаждат в охлаждаща шахта и се втвърдяват.

От стопилка се овлакняват полиамидните и полиестерните влакна.

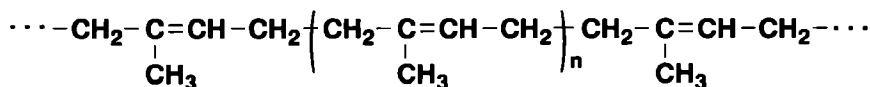
Получените по различни методи нишки, докато още са пластични, се изтеглят, с което се постига 3–4-кратно удължаване и изтъняване, след което се дообработват с още няколко заключителни операции.

Ориентирането на линейните макромолекули по дължина на влакното започва при преминаването през тесните отвори на филера и продължава при изтеглянето на нишките. При заключителните операции се фиксира окончателната кристална надмолекулна структура на химичното влакно.

Естественият каучук е еластомерът, който е ненадминат по еластичност. Елементарното му звено е изопреновата група $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-$.



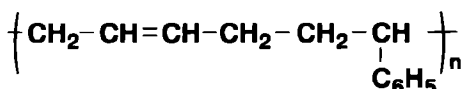
Полимерът е строго регулярен – 1,4-свързаните елементарни звена без изключение са в цис-конфигурация:



Високоеластичните свойства на този линеен биополимер с аморфна надмолекулна структура и силно нагънати и много гъвкави макромолекули се дължи именно на тази строга регулярност, която може да се постигне само при биосинтез в клетките на каучуконосните растения.

Създадени са и се произвеждат няколко десетки вида **синтетични каучуци**. Те са с различно предназначение.

Синтетични каучуци, които успешно заместват естествения и обикновено се използват в смес с него, са *бутадиенстироловият каучук* – съполимер на бутадиена и стирена:



и *полиизопреновият* – аналог по състав и строеж на естествения.

В действителност тази формула не изразява точно строежа на бутадиенстироловия каучук. Една от причините е, че мономерите не са в еквимолекулни съотношения.

Строгата регулярност на естествения каучук при синтез във от клетките не може да се постигне. Това е и причината синтетичните каучуци да не могат да достигнат еластичността на естествения. Например в бутадиенстироловия каучук до 20% от бутадиеновите групи участват с 1,2-свързване. Аналогът на естествения каучук – полиизопреновият, когато е нерегулярен, е с незадоволителна еластичност.

Много от синтетичните каучуци се използват в по-тесни области на практиката, където изискванията за еластичност не са особено строги, но се изисква например масло- и бензиноустойчивост, или газонепроницаемост, студо- и топлоустойчивост, светлоустойчивост, химическа устойчивост.

Например масло- и светлоустойчив каучук е *хлорпреновият каучук (полихлоропрен)*. С особено висока топлоустойчивост са *силиконовите каучуци*.

Каучуците се употребяват **вулканизирани**. Чрез вулканизация експлоатационните свойства на каучуците се подобряват съществено.

Вулканизираният каучук съдържа до 5% сяра и е слабо омрежен полимер. В сравнение с невулканизирания каучук той е по-здрав и изнosoустойчив, с по-добра топло- и студоустойчивост, с еластичност, която се запазва по-дълго и в по-широк температурен интервал.

Вулканизацията е свойство на ненаситените полимери. При нагриване със сяра при 100–150 °C в каучука протича омрежаване, при което за сметка на част от двойните връзки макромолекулите се свързват помежду си със сулфидни и дисулфидни връзки (виж фиг. 3). Вулканизират се предварително подготвени и хомогенизирани каучукови смеси, които освен сяра съдържат ускорител и активатор на вулканизацията, пълнител, обикновено сажди до 50%, пластификатор, противостарител.

НАКРАТКО

Макромолекулите на полимерите са изградени от елементарни звена. Класифицират се по различни признаци.

Строежът на полимерите се определя от строежа на макромолекулите и надмолекулната структура. Според надмолекулната структура полимерите са аморфни и кристални.

Еластичността и влакнообразуването са свойства, които са характерни за полимерите. Полимерите встъпват в химични реакции, при които се променя съставът на полимера, и в реакции, в които се променя степента на полимеризация. Стареенето на полимерите е сложен химичен процес.

Синтетичните полимери се получават чрез полимеризация и поликондензация.

С най-голямо значение от полимерните материали са пластмасите, влакната и каучуците.

Термопластичните пластмаси се преработват в изделия главно чрез леене под налягане и екструзия, а термореактивните – чрез горещо пресуване.

Химичните влакна придобиват специфичния си физичен строеж при овлажняването.

Естественият каучук е полиизопрен със строго регулярен строеж. Синтетичните каучуци му отстъпват по еластичност. Каучуците се използват вулканизирани.

КЛЮЧОВИ ДУМИ

полимери, средна молекулна маса, аморфни и кристални, термопластични и термореактивни полимери, еластичност, влакнообразуване, стареене на полимери, полимеризация, поликондензация, мономер, пластмаси, химични влакна, каучук, гума

ЗАДАЧИ

1. Представете в схема видовете полимери, класифицирани според елементен състав, произход, вид на атомите в главната верига, форма на макромолекулите, надмолекулна структура и отнасяне при нагряване. Отнесете целулозата и вулканизирания каучук към съответната група от класификациите на полимерите по посочените признаци.

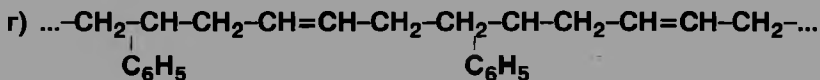
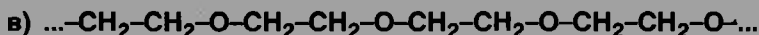
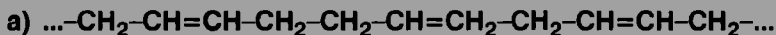
2. За разлика от нискомолекулните съединения полимерите нямат строго определени физични константи (плътност, температура на топене и др.). Обяснете причината за тази разлика.

3. Сравнени са температурите на топене на две проби полипропилен с еднаква средна молекулна маса, но с различна полидисперсност. Установено е, че по-полидисперсният полипропилен започва да се топи при по-ниска температура и се стапя в по-широк температурен интервал. Как ще обясните тези явления?

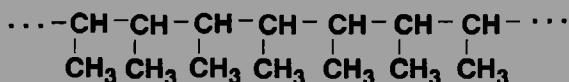
4. У нас има инсталации за производство на полиетилен по два метода – при високо налягане и при ниско налягане. Получават се два вида полиетилен – полиетилен високо налягане и полиетилен ниско налягане, които се различават по молекулна маса и строеж. Сравнете двата вида полиетилен по относителни плътност, температура на топене и якост на опън.

5. Изразете с формула структурата на полимера: а) политетрафлуоретилен; б) полипропилен; в) полиформалдехид; г) полистирол; д) поликапроамид; е) полихексаметиленадипамид; ж) полиетилентерефталат.

6. Напишете формулите на мономерите, от които са получени полимерите:



7. Алкените **A**, **B** и **B** се използват като мономери. За **A** се знае, че е най-висшият хомолог между тях и че е позиционен изомер на алкена, от който се получава полимера:



За **B** се знае, че в присъединителни реакции е по-реакционноспособен от **B**.

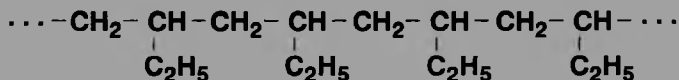
Кои са алкените **A**, **B** и **B**?

Изразете с формули структурата на полимерите, които се получават от тях и ги наменувайте.

8. Между веществата: кокс, етан, пропан, метанол, калциев карбид има поне две, които могат да се използват като изходни вещества за индустриално получаване на: а) полиетилен; б) поливинилхлорид; в) полиакрилонитрил; г) поливинилов алкохол; д) полиформалдехид. Посочете две от тях, които намирате за най-подходящи, и изразете реакционните схеми, по които могат да се получават полимери.

9. От твърд поливинилхлорид се изработват тръби и подови плочи, от полистирол – кофички за кисело мляко, от полифенолформалдехид – гетинаксови плоскосты. Посочете метод, който е подходящ за формуването на всяко от тези изделия.

10. Съединението **A** е мономер за синтетичен каучук. То е верижан изомер на мономера **B**, от който е получен полимерът:



а) Определете структурата на съединенията **A** и **B**.

б) Изразете с формула структурата на синтетичния каучук, произведен от мономера **A**.

в) Ще се отличава ли преработката на този каучук в гумени изделия от тези на естествения каучук? Пояснете.

г) Изразете с формула структурата на синтетичен каучук, който е съполимер, получен от мономерите **A** и 2-метил-1,3-бутадиен.

БИОСФЕРА

Животът на Земята се проявява в съществуването на огромно множество от организми. Всички те заедно с обитаемата от тях среда образуват **биосферата**. Тя е оформена като сложна, балансирана система от популации на организми, чието съществуване се определя от връзките помежду им, осъществявани по пътя на храненето (**хранителна верига, хранителна мрежа**). Храненето дава енергия за съществуване и възпроизводство по пътя на химичен синтез на органични, богати на енергия вещества и постоянното им деструиране до минерални вещества. От последните с участие на лъчистата слънчева енергия отново започва синтез на енергийно богати съединения и т. н. С това се осъществява важната функция на биосферата – кръговратът на елементите в нея.

Биосферата на Земята е уникално явление. Досега в Слънчевата система и отвъд нея не е открит живот. Като термодинамична система, биосферата е практически затворена по отношение на материалния ѝ баланс, но е отворена в енергийно отношение. Химичните процеси на синтез от прости вещества (вода, CO_2 , соли) стават под действие на слънчева лъчиста енергия ($E = h\nu$). Синтезираните вещества се ползват от други организми като храна, посредством процеси на химична деградация за набавяне на енергия за живот и за синтез на други органични съединения, необходими за тялото им. Така хранителните вещества, минавайки от едни организми в други, отдават първично натрупаната като органични вещества енергия за дишане, движение, размножение, а друга част – за синтез на телесна маса. Енергията им за движение в крайна сметка се излъчва в космичното пространство като инфрачервени лъчи (**IR**), а минералните вещества стават част от биосферата и се използват за следващ синтез.

Енергийният баланс на биосферата обаче е по-сложен и се определя както от енергията, идваща от Слънцето, така и от отражателната и излъчвателната способност на земната повърхност. Топлинният поток, идващ от земните недра, е много малък, поради лошата топлопроводност на земните пластове. (Топлинният градиент е около 3°C за всеки 100 м в дълбочина). Ролята на атмосферата на Земята в пропускането на лъчистата енергия към и от земната повърхност е много голяма. Тя пропуска почти напълно видимата слънчева светлина. Някои от компонентите на атмосферата (H_2O пари, CO_2 , NO , NO_2 , CH_4), т. нар. парникови газове, задържат част от инфрачервеното излъчване на земната повърхност към космоса и запазват топлината ѝ (**парников ефект**).



Атмосферата и магнитното поле на Земята предпазва биосферата от действието на богатите на енергия рентгенови и ултравиолетови лъчи на слънчевата радиация и от т. нар. слънчев вятър (слънчеви космични лъчи). Съставът на тези излъчвания както на Слънцето, така и от целия Космос, метеоритните потоци и взаимодействията със земната атмосфера са обект и на **космохимията**.

Съществуването на биосферата на Земята е резултат от благоприятна комбинация от условия. Най-важните от тях са: Земята е малка планета с подходяща маса и гравитация; намира се на подходящо разстояние до източника на термоядрена енергия – Слънцето; има магнитно поле и др.

Нашата планета Земя

- Масата ѝ е около 6.10^{21} тона, но е една 333-милионна част от масата на Слънцето.
- Най-близки планети: Венера и Марс.
- Средна плътност на Земната маса – 5,52.
- Структурата на планетата е от няколко слоя: атмосфера, земна кора, земна мантия (с дебелина 2900 km) и земно ядро (около 3500 km).
- Възраст – около 4,5 милиарда години.

Атмосфера – най-външната, газова обвивка на планетата с дебелина около 1600 km.

Земна кора – най-горният слой твърда (скална) покривка на континентите с дебелина до 40 km.

Хидросфера – водното покритие от световния океан. Земната кора под него е дебела от 4 до 8 km.

Вътрешност на Земята – мантия, от скални материали (оксиди и сулфиди на желязото, мангана, магнезия, калция, алуминия и силиция). Всички те включват и по-малки количества от другите известни ни елементи.

Земно ядро – вътрешно и външно – много богато на атомите на желязото, никела и др. с недостатъчно уяснена структура и състояние.

Химичният състав е сравнително добре определен за земната кора (т. нар. кларки). Данни за химичния и минераложки състав в по-дълбоките слоеве се определят по физични методи, наблюдения и изследване на вулкани и др.

От анализите за химичния състав на телата в цялата Слънчева система не са открити други видове атоми, освен известните ни на Земята.

Ресурсите, които досега човечеството ползва за своите технологични нужди, се добиват най-много до дълбочина 3 до 3,5 km (дълбоки рудници) или до 7000 m дълбоки сондажи за газ и земно масло, т. е. експлоатира се само най-външната част на земната кора.

Частии на биосферата

Мястото, в което протича животът в биосферата, е прието да се нарича **биотоп**. Състои се от най-горната част на **литосферата** и най-вече **почвата**, **хидросферата** и долната част на **атмосферата**.

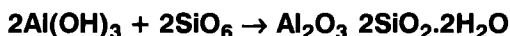
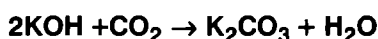
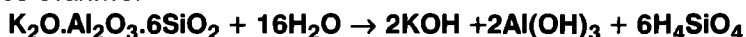
Литосферата е твърдата външна обвивка на планетата. Дебелината ѝ варира от 4 до 8 km под океанското дъно и до 40 km под континенталните плочи. Състои се от охладени продукти на вулканични изригвания (гранити и базалти). С течение на времето, под влияние на ерозионното и корозионното действие на водата и разтворени-

те в нея вещества, се образуват и утаечни скали (варовици, глини, гипс и др.). Под действие на геохимични процеси, участие на минерални водни разтвори и миграция на елементите, се образуват минерални струпвания (вкл. рудни находища).

Най-горен слой на литосферата е **почвата**. Тя е продукт на сложни природни процеси с участие на живи организми и се явява един органично-минерален комплекс. Почвата, в зависимост от географски и геологични фактори, има различна дебелина – от 5–6 см до 3 м. Основни съставки на почвения комплекс са:

- **дребни частици от раздробяване на първичните скални минерали**;
- **глинени частици** – продукти на химично разпадане (**изветряне**) на кристалните минерали: фелдшпат, плагиоклаз, амфибол, съставлящи вулканичните скали. Това са плочковидните кристали на **каолинита**, **монтморилонита**, **халузита** и др.

Например изветряването на фелдшпата до каолинит е сложен процес, минаващ през етапите:



Формулите $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ (фелдшпат) и $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (каолинит) са т. нар. рационални формули, използвани в силикатната химия и минералогията.

- **органична материя**, получена при биохимичната трансформация на животински и най-вече растителни остатъци. Тя има колоиден строеж и общо се нарича **хумус**. Той е краен продукт на разпадане на сложните хумусни киселини;

- **жива маса от микроорганизми**: бактерии, гъби, водорасли и др.;

- **водни разтвори** на органични и неорганични соли;

- **въздух** със състав по-различен от атмосферния – по-беден на кислород, обогатен на CO_2 , амоняк, метан и др.

В почвения комплекс протичат процесите на хумификация и минерализация с участие на ензимите на микроорганизмите и кислорода на въздуха.

Колоидният характер на почвения комплекс се определя от финия дисперзитет на почвените частици. Свойствата на почвата са в резултат на много голямата развита повърхност на нейните съставки и определят задържането на влага, кислород, комплексобразуващи вещества и различни йони. Всичко това създава възможност за хранене на растенията посредством коренната им система.

Изучаването на свойствата, структурата и състава на почвите е важен дял от **агрохимичната наука**.

Хидросфера е водната обвивка на Земята. Навсякъде във водната среда има живот – от бреговата ивица до най-голямата измерена дълбочина (Марианската бездна 11 022 m). Количеството на водата върху Земята е практически постоянно. Изпаряването и кондензацията на водните пари са част от водния цикъл, управляващ климата на планетата. Само много малка част от водата (като пари) достига до най-горните слоеве на атмосферата и посредством фотолиза



дава водород, който напуска атмосферата към Космоса. Обаче от вулкани и гейзе-

ри към земната повърхност се внася т. нар. ювенилна вода (новородена), която компенсира загубите. Водните басейни заемат 71% от повърхността на Земята и имат обем 1370.10^6 km^3 . Значителна част от тази вода е солена, т. е. съдържа значително количество разтворени соли (най-вече NaCl) с концентрация до 3,6%. В някои затворени басейни концентрацията може да е по-висока (Мъртво море – 27%) или по-ниска (Черно море – 1,8%).

Животът в хидросферата е различен в зависимост от солеността на водния басейн. Приема се, че фитопланктонът на световния океан продуцира и връща в атмосферата повече от половината годишно разходван кислород. Като източник на продукти за храна океанът има значителна роля. За съжаление растенията и животните, обитаващи сушата, не могат да консумират солената вода от океана. А тя е общо 97,5% от цялото количество вода. Следователно за питейни и напоителни цели може да се разчита само на 2,5% от водата, а нейното разпределение е такова, че голяма част от сушата на Земята страда от липса на „сладка“ вода. А това поражда много проблеми, които ще се задълбочават с времето.

 Интересен метод в богатите на петрол страни (Кувейт, Бахрейн) е т. нар. мигновена дестилация на морска вода. С такива инсталации се водоснабдяват градове, включително се напояват площи, фонтани и т. н.

 Оригинален метод водоснабдява селища в пустинята Атакама (Чили). Влажният вятър, духащ откъм океана, се среща от вертикално опънати метални мрежи. Върху тях се образува роса, която капе и се събира в улеи, отвеждащи водата до резервоари.

Проблемите, свързани със замърсяването на водите, усложняват водоснабдителните мероприятия. Ето защо се спазва принципът: От водоизточника се взима вода, ползва се, а отпадните води **едва** след пречистване до степен, равна на тази на източника, може да се изпускат във водоприемника.

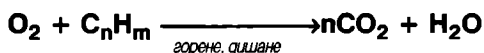
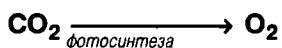
Атмосферата е част от биосферата, обхващаща цялата повърхност на планетата до височина над нея 1600 km. Поради съществуването в нея на вертикални и хоризонтални движения (понякога с голяма скорост) съставът на атмосферата бързо се уеднаквява върху цялата повърхност на Земята. Плътноста на атмосферата зависи само от височината над нулевата повърхност. Тя може да се определя по т. нар. **барометричен закон**. Около 99% от масата на атмосферните газове се намира до височина 80 km. Съставът на сухата атмосфера е даден в табл. 1.

Табл. 1. КОМПОНЕНТИ НА СУХАТА АТМОСФЕРА

ПОСТОЯННИ			ПРОМЕНЛИВИ		
Название	Формула	% обемни	Название	Формула	% обемни
Азот	N_2	78,09	Азотен оксид	NO	$2,5.10^{-4}$
Кислород	O_2	20,94	Водород	H_2	5.10^{-5}
Аргон	Ar	0,93	Метан	CH_4	$1,5.10^{-4}$
Въглероден диоксид	CO_2	0,033	Въглероден диоксид	CO	1.10^5
Благородни газове	Ne, He, Kr, Xe	$\sim 27.10^{-4}$	Озон	O_3	2.10^{-6}
			Амоняк	NH_3	1.10^{-6}
			Серен диоксид	SO_2	2.10^{-8}

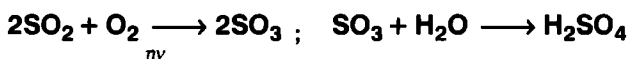
Постоянни компоненти на атмосферата са тези газове, които не променят концентрацията си в много продължителен период от време. Това е резултат от противоположни едновременно процеси.

Например:



Променливите компоненти са в малки концентрации, тъй като са продукт на природни или антропогенни процеси с малка интензивност. Те се променят за кратки периоди от време (часове).

Например окислението на **SO₂** денем протича за 6 до 8 часа:



Получената **H₂SO₄** с валежите напуска атмосферата.

ЧОВЕКЪТ В БИОСФЕРАТА

Антропогенеза

Съвременният човек се отличава твърде много от всички останали близо милион и половина видове организми, обитаващи биосферата. Непрекъснатото подобряване на жизнените условия води до увеличаване на човешките популации и в днешни дни вече може да се говори за **демографски взрив** – населението на Земята се увеличава много бързо, потреблението на ресурси – също.

Изхранването на населението изисква все по-интензивно земеделие, използващо изкуствено наторяване и напояване. Засаждат се само определени видове растителни култури и се използват много средства за защитата им от вредители (гъбички, насекоми, червеи и др.), общо наричани **пестициди**. Успоредно с това горските масиви се разчистват, за да има повече площи за земеделие.

Промислената дейност и транспорта, включително и механизираното селско стопанство изискват енергия. Енергийните ресурси са основно въглеводородните изкопаеми горива. Техните запаси са ограничени не само по местонахождение, а и по количества. Ето защо опазването им за бъдещите поколения се поставя като генерален проблем. Същото е валидно и за ресурсите от минерални ценности в земната кора. Появяват се трите основни проблема, отнасящи се до химията:

- ограничени запаси от невъзобновими ресурси, за които се сочат дати на свършване;

- съществуването в момента на такава система на ползване на ресурсите, при която се получават отпадъци, невъзможни за използване. Те се изхвърлят като ненужни и **замърсяват биосферата**, т. е. **околната среда**;

- вредното влияние на специално внасяни в биосферата вещества (пестициди) за защита на реколтата.

Количествата използвани ресурси в днешни дни са огромни. Годишно изгаря-

ните горива са няколко десетки милиарди тона! Съответно полученият CO_2 е с подобна маса! Освен CO_2 се изхвърлят още SO_2 , NO , NO_2 и др. Подобно е състоянието на металургията, на химическата промишленост, дори и на селското стопанство.

Всичко това, заедно с огромните строежи на градове, пътни артерии, на язовири и мелиорация е човешка дейност (**антропогенеза**), насочена против създадите се за няколко милиарда години условия за развитие на биосферата. Антропогенезата се явява нова сила, донякъде съизмерима по въздействие на природните катаклизми (вулкани, метеорити, тайфуни). Създадената преди около петдесетина години ядрена енергетика и особено ядрените средства за водене на война правят човешката дейност една реална потенциална опасност за биосферата като цяло.

Как да се реши този проблем?

Наред с експанзията на промишлената дейност, в съвременното общество се създава и разширява т. нар. **екологичен светоглед**. Той се базира на тезата: „Земята ни е една единствена, трябва да я пазим“. Това е причина доста бързо да се проведат много мероприятия, имащи за цел ограничаване на отрицателните прояви на антропогенезата. Обществото наложи и държавните органи създадоха редица закони и мерки, насочени към опазване на околната среда и биосферата като цяло. Тази дейност започва от края на 19. в. в някои страни и се разширява непрекъснато. Опазването на околната среда става дейност на държавата, на нейните институции и е задължение на всяка стопанска организация и на отделния човек.

В България компетентният орган в управлението на мероприятията за опазване на околната среда е Министерството на околната среда и водите. В дейността му по райони участват регионални инспекции по околната среда и водите – РИОСВ (15 на брой).

Съвременното състояние за опазване на околната среда е предвидената от държавата оценка на всички производствени и други дейности. За всички тях, особено за такива, предстоящи за строителство и действие, се изисква одобряване на специален за тях доклад за ОВОС (оценка за въздействие върху околната среда). Едва след приемането му с положителна оценка се разрешава строителството и експлоатацията.



Новост в дейността по опазване на околната среда в целия свят е т. нар. „Анализ и оценка на жизнения цикъл на продукта“ (АОЖЦ). Известен е в чуждоезичната литература като „Life Cycle Analysis“ (LCA). С него се дава оценка за използваемостта на суровините, генерирането на отпадъци, възможностите за рециклиране и времето за това.

Оценката за управлението за поддържане на нормална околна среда се осъществява чрез системни измервания и наблюдения. Днес е възприето понятието **мониторинг**. По своята същност мониторингът е система от дългосрочни наблюдения, позволяващи да се определи изменението на състоянието на биосферата и на нейните елементи под влияние на антропогенезата.

Както за целите на мониторинга, така и за определяне вредността на емисиите от отпадъци, изпускани в околната среда, важна и определяща роля има **химичният анализ**. Този анализ се провежда както непосредствено при източниците на емисии, така и в околната среда, обитавана от хората. Извършването на анализ става непрекъснато („on line“ методи, т. е. непрекъснати методи в потока от замърсители) или посредством специални лабораторни изследвания на взети проби.

Мерките, които се вземат против евентуалното замърсяване, са в резултат на сравняване на получените данни от анализите със специално разработени норми за всяко едно замърсяващо вещество. Те се дават като **ПДК_х** (пределно допустима

концентрация от веществото X). Стойностите ПДК_x са установени като резултат от продължителни медико-санитарни изследвания и определят максималната концентрация на веществото X, която не води до увреждане здравето на човека. В някои страни се използват няколко стойности за контрол, в зависимост от това дали се отнася за работна среда (при 8 ч. престой); живеене 24 часа и максимални стойности на замърсителя.



Действащи в България са Наредба No14/23.09.97 за ПДК от вредни вещества в атмосферата на населени места и Наредба No7/ДВ, бр. 96 от 12.12.1986 г. за показателите и нормите на допустимата степен на замърсяване на течащи повърхностни води.

ЗАМЪРСЯВАНЕ НА БИОСФЕРАТА

Същност

Биосферата съществува като една утвърдила се стабилна система от взаимоотношения между организми и неживата част. Като краен резултат е съществуването на живота и поддържаният от него кръговрат на веществата.

В мащаба на геологичното време биосферата не е постоянна. Тя е една развиваща се система (**еволуция, сукцесия** и др.). Под действие пък на космични причини, както и на такива от вътрешно земен характер (вулкани, движение на континенталните плочи и др.), и биосферата търпи понякога по-бързи изменения.

Отрицателното влияние на антропогенезата върху биосферата расте с голяма скорост и може да се предвидят последствията. Именно това влияние е прието да се нарича **замърсяване на биосферата** или на отделни нейни части, формулирано като **замърсяване на околната среда**. По същността на замърсяването, както и от последствията му, то може да се разглежда като химично, физично и биологично. Замърсяването се изразява в някакво изменение на състава на неживата или живата част на биосферата.

Ако изменението засяга количественото съотношение на компонентите, то може да се нарече **количествено замърсяване**.

Ако в биосферните части се внася ново вещество, нов вид организъм или нов вид енергия, които до момента са непознати за биосферата, замърсяването е **качествено** и е много по-опасно по отношение на очакваните последствия.

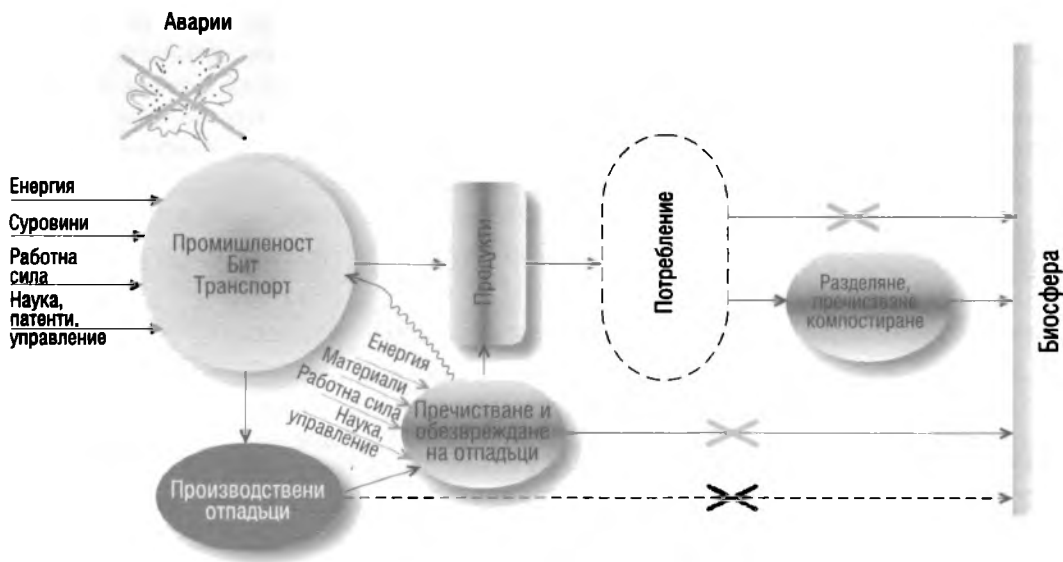
Качествено новите химични замърсители на околната среда често се наричат **ксенобиотици** (чужди на живота).

Причини за замърсяването. Причините за замърсяване на биосферата са доста, но основните могат да се групират в няколко:

1. Незнание и недалновидно отношение към последствията от дадена дейност.
2. Икономически интереси у производителите и потребителите на ресурси. Спестяването на разходи за ликвидиране на отпадъци, по-малко внимание за повишаване степента на използване на ресурсите, по-малка сигурност към евентуални аварии са водещи единствено от желанието за по-високи печалби.

Докато за първата група причини може да се даде обяснение с все още недостатъчно научни екологични знания и недостатъчна екологична образованост на населението, за втората група причини е много важен икономическият фактор.

Съвременното състояние може да се онагледя с фиг. 1.



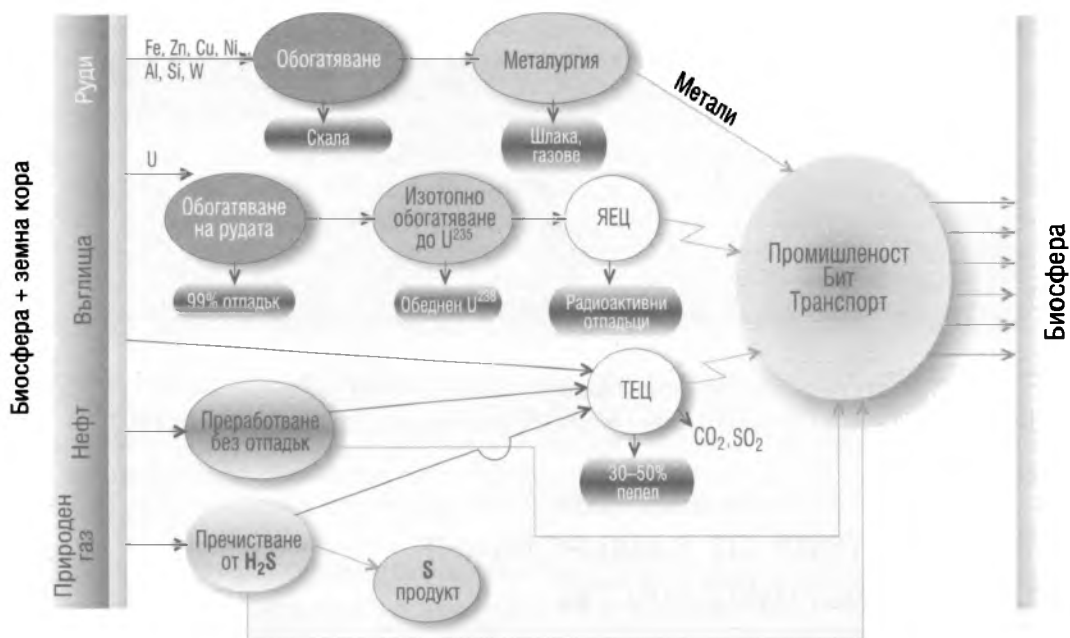
Фиг. 1. Най-обща схема на материалното производство и обезвреждане на отпадъци. С X са означени нежелани потоци, които биха замърсявали околната среда

В нея са взети предвид изискванията към всеки един от етапите, така че да се постигне и **екологична ефективност**. А това означава да **не се повишава степента на замърсяване на околната среда** и силно да се намали **изтощаването на невъзобновимите природни ресурси**. Успоредно с това, сериозно внимание се обръща на използваните съоръжения и транспортни средства, **за да не се причиняват щети от аварии** (икономически, хигиенни и екологични). Това е свързано с допълнителни разходи. За да може да се реализира и печалба, при така установените производствени разходи, налага се използване на нови съоръжения, нови типове технологични процеси и изцяло променяне на технологиите и дори и на продуктите.

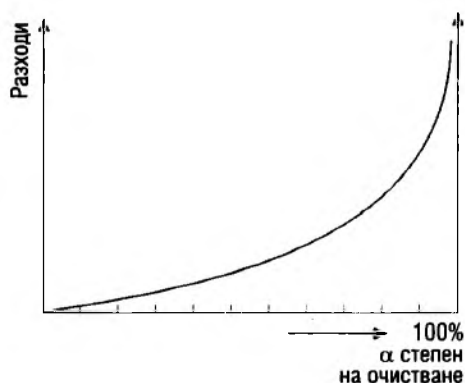
На фиг. 2 е дадена схемата на предварителната подготовка на материалните и енергийните ресурси, използвани най-много в енергетиката, в бита и в транспорта. Именно анализът на пътя на тази подготовка, на голямото количество отпадъчни веществени потоци и на всички разходи, свързани с това, следва да се взимат предвид при проектирането и реализирането на дадена технология. Това от своя страна определя и необходимостта от рециклиране на материалните потоци, с което да се избегнат разходите по предварителна подготовка на суровините, както и разходите по транспорт и построяване на места за депониране на отпадъците. Ако рециклирането се реализира, то води до значителен икономически ефект и се опазва от замърсяване околната среда. Този процес често се нарича **безотпадна технология**.

Под **рециклиране** се разбира доста сложен процес, състоящ се от: събиране (разделно по видове) на употребени вече материали, обработването им до качества на чиста суровина и съответно по-нова технология за получаване на краен продукт.

Пречистването на емисиите от отпадъци води и газове от производствените процеси понякога е много сложно технологично осъществимо. Повишаването на степента на очистиране става все по-скъпо. На фиг. 3 е представена кривата на нарастване на разходите при очистиране на газови емисии с повишаване степента на отстраняване на замърсяванията.



Фиг. 2. Енергийни и суровинни ресурси и отпадъците им до сферата на приложението им



Фиг. 3. Разходите по почистване на емисия от газ, съдържащ замърсяващи вещества, като функция от степента на почистване

$$\alpha = \frac{\text{очистен замърсител}}{\text{общо количество замърсител}} \cdot 100$$

Производството на метали става от руди, извлечени от земните недра. Преди металургичния процес се прави обогатяване, даващо голямо количество отпадъци. На табл. 2 е дадено средно годишното количество изкопана руда и количество отпадъци до получаване на чист метал.

Табл. 2.

Вид метал	Количество изкопана руда в милиони t	Процент на отпадък скална маса и шлаки
Желязо	25 503	60–65
Мед	11 026	99
Олово	1080	97,5
Злато	7240	99,999
Алуминий	856	70

Дори простите сметки показват екологичния ефект от рециклирането на металите. За получаване на 1 t рециклирано желязо се получава само 0,3 t отпадъци.

ПОСЛЕДСТВИЯ ОТ ЗАМЪРСЯВАНЕ НА БИОСФЕРНИТЕ ЧАСТИ

Химичните замърсявания засягат всички биосферни части, като най-напред изменят състава на атмосфера, хидросфера и почва, а чрез тях влияят върху живите организми.

Атмосферата е най-динамичната част на биосферата. Въпреки, че в нея живите организми са много малко, тя участва както в процесите на пренасяне на живи същества, така и в снабдяването им с O_2 , CO_2 и азотни оксиди. С други думи, атмосферата е посредник в кръговрата на елементите в биосферата. Основни замърсители на атмосферата са CO_2 , SO_2 , NO и NO_2 . Азотните оксиди и CO_2 , заедно с водните пари и CH_4 са т. нар. парникови газове, създали още в началните етапи на съществуване на Земята условия за живот посредством **парниковия ефект**. Антропогенното замърсяване обаче води до една реална опасност: засилване на парниковия ефект и затоплянето на земния климат и увеличаване на съответните отрицателни последици от тях.



Какви процеси бихте препоръчали, за да се намали изхвърлянето на CO_2 в атмосферата? Помислете технологично и като икономисти!

Друг процес с отрицателни последици е намаляването на концентрацията на озона във високите (25–50 km) части на атмосферата. Озонът действа като филтър на слънчевите лъчи и улавя и задържа късовълновата ултравиолетова част на спектъра, която е енергийно най-богата и уврежда растения и животни. Като главен виновник за намаляване на озона се приемат парите от халогенно (флуоро-хлор) производни на низшите мастни въглеводороди, т. нар. фреони. Едва към края на 20. в. с осъзнаване на отрицателната роля на фреоните те бяха забранени под натиска на международни организации. Това е пример за **неосъзнати последици от едно средство за улесняване** на някои процеси.

Валежите са една от функциите на атмосферата. Един от механизмите е образуването и нарастването на дъждовните капки върху частички прах и най-вече върху капчи-

ци сярна и азотна киселина. Емисиите от SO_2 (антропогенни и от вулканичен произход) много бързо, с участието на NO_2 и водни пари, дават сярна и азотна киселина като микроапки. Последните нарастват и дават при подходящи метеорологични условия валежи. Киселините придават кисел характер на валежите.

Част от киселинността обикновено е неутрализирана от уловени в капките валеж микрочастички с алкален характер, винаги намиращи се в атмосферата като аерозолни частици. Това са CaCO_3 , MgCO_3 , газообразен амоняк и др. Друга част от киселинността може да се неутрализира от съдържащите се в почвите частици CaCO_3 . Отрицателен ефект се появява в природни почви с кисел характер, обикновено богати на SiO_2 . Същото става и в езера (Финландия, Швеция) с дъна, имащи кисела пясъчна покривка (SiO_2).

Всички тези ефекти на замърсяванията имат общоатмосферен, глобален характер.

В градската среда, наситена с автомобилен транспорт, се появява локално замърсяване от аерозоли на PbO , сажди и газове – продукти на специфичното горене в автомобилните двигатели. Като последици от такова замърсяване се явяват опасните за здравето на хората **емисии** от PbO и **фотохимичният смог**.



В България най-масовите бензини А-95 и А-92 вече се произвеждат без добавки от тетраетилолово. Замърсяването на градската и промишлената атмосфера с прах и сажди е почти прекратено, тъй като предприятията и съоръженията, които са емитери на такива замърсявания, имат законодателна забрана да работят без обезпрашаващи инсталации.

Опасни остават замърсителите на атмосферата, получавани под формата на летливи вещества при изгарянето на отпадъци и от аварийни пожари. Тези вещества са опасни дори в микродозы – напр. диоксини, фурани и др. В по-малка степен подобна опасност представляват аерозолните пестициди, отвявани надалеч при самолетни пръскания на посеви или отвят прах от почва, третирана с пестициди.

Хидросферата е също динамична част от биосферата, но с по-малка подвижност. Замърсяванията ѝ обаче имат непосредствено отрицателно действие върху организмите, живеещи в нея.

Могат да се различат няколко вида замърсители на водите:

1. Вещества с непосредствено токсично влияние върху организмите (при емисии на токсични вещества).

2. При емисии от хранителни вещества, нетоксични за обитателите на водите. Замърсяването със захарни, млечни, месни отпадъци и др. има отрицателно действие със закъснение. Една част от тях са вещества с редуциционно действие и с помощта на микроорганизми изконсумират съдържащия се във водата кислород. Това е пагубно за дишащите по-висши организми. По-бавно действа **евтрофикацията**, предизвикана от минерални вещества (азот и фосфорсъдържащи), толериращи разрастването на водната растителност. През зимния период тази растителност загива и под действие на микроорганизми започва да се хумифицира, като най-напред изразходва кислорода във водата, а след това започват анаеробни процеси с продукти – H_2S , CH_4 , PH_3 , водещи до гибелта на животни и риби.

3. Замърсяващите емисии от ПАВ, от нефтопродукти, от пестициди и от соли на тежки метали във водите освен пряко токсично действие върху живеещите или употребяващи вода живи организми могат (при много малки концентрации) да доведат до акумулирането им в някои организми директно или по хранителната верига. Напр.

някои миди се хранят с микроорганизми и личинки, които натрупват в масата си тежки метали. От тях в рибите се акумулират още по-големи количества и т. н.

Съвременната система за опазване на водоемите изисква спазването на принципа каквато вода се взема за ползване, такава да бъде изхвърляната от ползвателя. Това се отнася до предприятия на хранителната промишленост, химичните и металургичните заводи и за битовите отпадни води.

Пречистването на отпадните води става посредством физикохимични, химични и биохимични методи. Използват се системи за възможно най-подходящи и евтини процеси.

Например: Вода, отпадаща при галванични процеси (т. е. съдържаща соли на тежки метали), се пречиства посредством утаяване на тежките метални йони като хидроксиди:



тъй като хидроксидите са неразтворими в слаба алкална среда – от $\text{pH} = 8$ до $\text{pH} = 9$.

Всички отпадни води от галваничен цех се събират в общия приемник. В зависимост от киселия или алкален характер се добавя сярна киселина до достигане на $\text{pH} = 2$. Към водата се добавя редуктор (напр. Na_2SO_3) за редуциране на шествалентния хром (обикновено CrO_3) до тривалентен. Към тази вода се добавя Na_2CO_3 или NaOH до $\text{pH} \sim 8,5$, при което се получават неразтворимите хидроксиди на Fe^{3+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} и т. н. Тъй като филтруването е скъп и бавен процес, към суспензията се добавят флокуланти. Това са полиелектролити – вещества, неразтворими молекулно във вода, а образуващи колоиден разтвор. Те имат групи, които са йоногенни. Във водния разтвор минават H^+ или Na^+ . Йоногенните групи привличат електрично натоварените частици на металхидроксидните утайки и се образуват тежки гроздовидни комплекси, утаяващи се много бързо. Така декантацията се улеснява.

Съществува т. нар. **мембранна технология** за рециклиране на водата от промишлено замърсени води. Използва се принципът на обратната осмоза. Той се състои в пропускане под високо налягане – до 100 атм (10 Мра) на замърсената вода през полупропускливата мембрана на устройството. Водните молекули в голямата си част (до 90%) минават през порите на мембраната. Хидратирани с голям брой водни молекули метални йони имат размери, по-големи от порите, и остават като силно концентриран разтвор, непреминаващ през мембраната. Водата се връща в процеса (рециклира), а концентрираният разтвор се обработва за спечелване солите на металите.

Битовите отпадни води съдържат много органична маса. За да се пречистят от нея, използва се окисляване с кислород от въздуха и активна тиня (смес от много видове водорасли и микроорганизми) в специални басейни. Води, съдържащи много концентрирана органична маса, е изгодно да се пречистват с анаеробен процес, при който въглеводородите, въглехидратите и мазнините под действие на анаеробни микроорганизми дават CH_4 , CO и CO_2 . Белтъците дават и H_2S . Процесът се извършва в специални съдове, от които излизашите газове (наричани **биогаз**) се използват като гориво, а твърдият остатък се **компостира** и използва за бъдещо наторяване на почвата.

Почвата е важна част на биосферата, в която от микроорганизми се извършват крайните процеси на кръговрата на веществата и в която се хранят наземните растения. Замърсяването на почвата става както случайно (от строителни отпадъци, от прах при недалновидна обработка, при поливане със замърсени води), така и целенасочено (но не винаги научно обосновано). Пример за последното е прекаленото наторяване с минерални торове, особено с NH_4NO_3 , водещо до подкиселяване на почвата и минава-

не в растенията и в подпочвените води. Микроорганизмовият комплекс на почвата се разрушава от много пестициди и техните **метаболитни продукти**.

Важен проблем в селскостопанската дейност е **компостирането** на отпадъците от растениевъдството и животновъдството. Компостиране се нарича процес на естествено биоразграждане на органични вещества до хумус или негови полупродукти. Процесът е екзотермичен и става под действие на микроорганизми. Поддържането на сравнително по-висока температура ($+38\div 58\text{ }^{\circ}\text{C}$) цели унищожаването на семена или патогенни организми в продукта – компост. На този процес се подлагат и битовите отпадъци (предварително се отделят метални, пластмасови, стоманени и хартиени части). Компостирането се извършва в специални инсталации, но може да става и в специално изолирани и дренирани сметища.

НАКРАТКО

Биосферата е създадена в продължение на няколко милиарда години природна организация на числено балансирани организмови популации, обитаващи в хидросферата, почвата и атмосферата на Земята. Особено важна функция за биосферата е кръговратът на елементите в нея.

През последните няколко хилядолетия човешката популация по численост, по дейности и мащаби се откъсва от биосферните популации и в последните години става голяма потенциална природопреобразуваща сила. Неосмислената дейност довежда до изменение в количествените и качествените състави на биосферните части. Прието е дейностите да се наричат замърсяващи. Натрупаните за милиони години минерални и енергийни ресурси се използват прекомерно и се създава реална опасност за тяхното привършване.

Едно решение на проблема е екологичният светоглед, сочещ пътища за намаляване и ликвидиране на замърсяващите емисии и икономия и рециклиране на невъзобновимите ресурси.

Съвременният начин на мислене налага нови технологични схеми за производство, за пречистване отпадъчни емисии и за използване на природните ресурси. Рециклирането на отпадъците и въвеждането на процеси за пълно използване на ресурсите без отпадъци е наложително, но е трудно осъществимо. Под натиска на обществото и на държавното законодателство постепенно се минава към такива процеси. Алтернативата между желание за по-висока печалба и забрана на такава дейност, увреждаща околната среда, се поставя като установено начало на новите екологосъобразени закони. В България вече има такова законодателство.

КЛЮЧОВИ ДУМИ

биосфера, мониторинг, еволюция, ПДК_х демографски взрив, емисия, антропогенеза, имисия, пестициди, ксенобиотици, екологичен светоглед, рециклиране, РИОСВ, фотохимичен смог, АОЖЦ, евтрофикация, ОВОС, биогаз, метаболитни продукти, компостиране, флокуланти, акумулиране на токсини

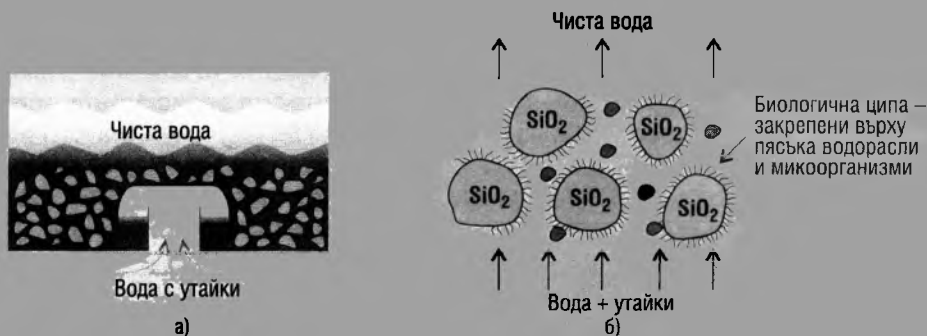
ЗАДАЧИ

1. Защо не се ползва морска вода за напоителни цели? Бихте ли задълбочили знанията си върху процесите, свързани с хранене на растенията, и да изложите в есе или доклад вашите идеи какво да се прави по проблема?
2. Доскоро се говореше много, а ХЕИ (отговорен за хигиенните качества на храните) правеше анализи за наличие на нитрити и нитрати и разрешаваше въз основа на тях използването на зеленчуци за храна. Сега съществува ли проблемът за нитрити и нитрати в моркови, зеле, пъпеши и чушки? Изложете вашето становище.
3. Изгарянето на пластмасовите отпадъци е често прилаган процес за тяхното премахване. Какви вредни вещества се образуват при горенето на поливинилхлорид? Знаете ли, че опасна концентрация във въздуха за едно от тях е около 10^{-10} до 10^{-9} % или от 1 до 10 пикограма на kg живо тегло на ден?

● Големите градове на света ползват голям брой източници за вода: реки, езера, язовири, подземни сондажи. Тези води имат различна степен на замърсяване, особено от колоидно-дисперсни органични вещества (хумусни) и от патогенни микроорганизми. Ето защо преди влизането им в градските водопроводни системи водите се пречистват. Използва се схема, главните етапи на която са: отстраняване на колоидните вещества чрез процеса коагулация с реагенти (най-вече с $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) и окисление и дезинфекция с хлор или озон. Процесите и в двата случая са окисление от атомен кислород, унищожаваш микроорганизмите от анаеробен тип (патогенни). При разтваряне на Cl_2 във вода



Най-бавният процес е отстраняването на утайките, което става частично чрез непрекъснатата декантация и крайно филтруване през бързо действащи пясъчни филтри, имащи устройството от фиг. 4.



Фиг. 4. а – част от пясъчен филтър с влизаща отдолу замърсена вода; б – пясъчинки със закрепена на повърхността им биологична ципа от микроорганизми и водорасли

Химичната наука заедно с целия научен потенциал на човечеството трябва да решат стъпка по стъпка редица важни проблеми:

- Намиране начини за повишаване използваемостта на слънчевата енергия посредством нови системи, включително и хибридни.
- Намаляване на енергийните разходи при технологичните процеси и транспорта.
- Рециклиращи технологии във всички производствени системи, водещи до намаляване на търсенето на първични ресурси, особено важно за намаляване на горската сеч.
- Предотвратяване замърсяването на почви и води от пестициди с широк спектър на токсично действие, посредством използване на нови знания върху собствените средства на растения и насекоми за борба с вредителите.
- Водните проблеми на съвременното земеделие биха се решили със създаване на растения, които биха могли да виреят на засолен почви и дори да се напояват със солени води.
- Агрохимията, генетиката и ботаниката могат да открият или създадат растителни видове, които, засадени на почви, силно замърсени с токсични вещества, особено с тежки метални йони, да очистят почвата посредством очистване и акумулиране на токсикантите в тяхната маса.

АНАЛИЗ НА ХИМИЧНИТЕ ЗАМЪРСЯВАНИЯ НА ОКОЛНАТА СРЕДА

За всеки тип замърсяване на околната среда вече има разработени методи за оценка. Тези методи са част от химичната, физичната и биологичната наука. Подобни са и методите в някои други науки, оценяващи антропогенните промени в биосферата.

Аналитичната химия е една от силно развитите области на химията. Отскоро съществува дял на тази наука, занимаващ се с екологичните зависимости, и е приет от някои изследователи да се нарича **екометрия**.

Методите за извършване на химичен анализ са многобройни. Те са класически химични, инструментални и автоматизирани. Напоследък се използват и такива, използващи микробиологични промени и ензимно катализирани реакции.

По място и начин на провеждане на анализа методите биват:

Полеви (локален) анализ. Извършва се със специално пригодени апаратури за удобно и бързо определяне. Използват се прибори и реактиви, за които не се налага специална подготовка, претегляне, обемни измервания и пр. Особеното им пригаждане е улеснено и от специалните пиктограмни указания.

Лабораторни методи – извършват се в специално обзаведени химични лаборатории, снабдени с апаратури и измервателна техника. Тези методи са много по-прецизни и дават възможност да се провеждат изследвания на много малки концентрации от замърсители. Извършването на такива анализи изисква висока квалификация на изпълнителите.

Стационарни методи – използват специална автоматично действаща апаратура. При тях взимането на проби, анализът им, записването на резултатите (най-често като непрекъсната функция от времето) дори и взимането на решения относно замърсяването стават без участие на изпълнители. Най-често такива методи се използват в специално избрани места, където се очакват променящи се във времето стойности на концентрацията на замърсяващите вещества.



Подобни стационарни системи за определяне на емисиите от **СО**, азотни оксиди и въглеводороди от димните газове на автомобилния транспорт има вече във всички големи градове на Европа. При достигане на предварително зададена стойност (напр. $\text{ПДК}_{\text{СО}}$, $\text{ПДК}_{\text{NHO}_2}$ и др.) системата автоматично задейства сигнална апаратура за местно или за целия град спиране на автомобилното движение. В София доскоро при кръстовището на „Орлов мост“ работеше подобна система, сигнализираща при висока концентрация на **СО** спиране на двигателите, работещи на „празен ход“ и чакащи да светне зелен светофар, за да започнат движение.

Анализът на проби от околната среда е свързан с доста затруднения и възможни грешки. Това се дължи на няколко причини:

- замърсителите на почви, води и въздух са понякога в много малки концентрации (измервани с ppm и ppb). Напр. за диоксините се сочат опасни концентрации от порядъка на 0,1 пикограма на литър (10^{-10} g/l);

- замърсяванията могат да бъдат от много вещества, едновременно присъстващи в дадена проба;

- разпределението на замърсяванията не винаги е равномерно. Това важи особено за проби, в които има и живи организми. Възможно е селективно акумулиране на замърсяващи вещества в някои организми.

Най-важен етап от анализа на замърсяванията е *взимането на проби*. Количеството, което се подлага на анализ, е малко. За да може взетата проба с голяма вероятност да отговаря по състав на цялата изследвана среда, тя трябва да бъде **средна, представителна проба**. За тази цел много внимателно, при спазване на всички предписани условия, се взимат отделни количества и едва след тяхното осредняване се подлагат на анализ.

Най-просто и без опасности за компрометиране на резултатите от анализа е *взимането на проби от атмосферен въздух*.

По-сложен е процесът на взимане на *проби от течности*. Например при анализи на вода се вземат мерки да не се допусне взетата проба да се дегазира при преливане от един в друг съд (вследствие на намаляване на налягането ѝ и др.) Това е особено важно при определяне на разтворен във водата кислород, съответно БПК (биологична потребност от кислород на водата) или ХПК (химична потребност от кислород). Във взетата проба вода може да протекат различни процеси (най-вече микробиологични), които трябва да бъдат избегнати посредством консервиране.

Най-сложен и с най-голямо внимание следва да се провежда процесът от взимане на *проби от твърди тела*, особено от почви. За целта пробите се взимат от сравнително широка площ в различна дълбочина. Взетите количества се смесват добре и чрез квартуване (разделяне на купчината на четири части, от които двете срещу-положни се изхвърлят, останалите две се събират на купчина и отново се квартуват и т. н.) се събира проба от 500–1000 g. При важни анализи средната проба се разделя на три части, като едната се запечатва за евентуален арбитражен анализ.

Извършването на анализите става по определен метод, приет за официален. Спазват се всички препоръчани условия от вземане на пробата до представяне на крайните резултати.

Трябва да се знае, че резултатите са важни както за мониторинг на средата, така и за вземане на управленски решения за намаляване на замърсяването на околната среда. Тези резултати могат да станат обект на съдебни решения, административни и други мерки и са свързани с икономически санкции.

В една или друга посока околната среда и увреждането ѝ се следят. Ето защо много водещи фирми за производство на реактиви и на прибори са се ориентирали и са пуснали в продажба приборчета и комплекти от реактиви, с които бързо, с относително ниска точност, но с безспорни резултати могат да се определят замърсявания дори от недостатъчно квалифицирани експериментатори.

Фирмата „Мерк“ има вече в производство няколко серии от тестове и приборчета за контрол на средата по отношение на замърсявания с почти всички катиони, доста аниони и др. Те са подчинени на девиза: „Визуален тест дава бърз резултат“. Такива системи са „Аквамерк“, „Акваквант“, „Микрокант“, „Биокант“.

МЕТОДИ ЗА ОПРЕДЕЛЯНЕ НА pH И КИСЕЛИННОСТ НА СРЕДАТА

Важна характеристика на един воден разтвор, какъвто е дъждовната вода, е неговата кисела или основна реакция. Един начин за такова охарактеризиране е определяне на стойността на **pH**.

В най-опростения си вид такова определяне може да стане, като се използва за индикатор **лакмус**. Промяната на цвета му от синьо в червено или обратно дава само най-обща представа за кисел или основен характер, но не и количествена характеристика. Това се дължи на много широкия интервал от стойности на **pH**, в който става цветната промяна.

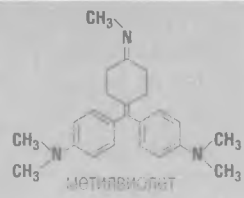
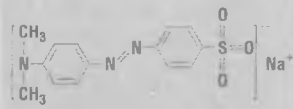


Как се дефинира понятието кисела, съответно основна, реакция на един разтвор? Каква е връзката с концентрацията на H_3O^+ ?

Концентрацията на H^+ йони или по-точно на H_3O^+ йони може да се измерва по няколко метода. Тъй като тази величина е много малка, употребява се определяне на **pH**. Връзката се дава с: $\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+]$.

Индикаторният метод за определяне на pH се базира на съществуването на органични багрила, които в зависимост от концентрацията на H_3O^+ в разтвора им променят цвета си. Всяко такова багрило има интервал от концентрации на H_3O^+ , в който става промяната. Тези, които имат възможно най-тесен **индикаторен интервал**, са удобни за използване при определяне на **pH**. На табл. 1 са дадени няколко най-широко използвани индикаторни багрила с техния индикаторен интервал.

Табл. 1. ИНДИКАТОРИ, ШИРОКО ИЗПОЛЗВАНИ В pH-МЕТРИЯТА

Название	Индикаторен интервал с промяна на цвет		Формули на по-важни индикатори
	pH цвет	pH цвет	
Брилянтно зелено	0,0 – жълто	2,6 – зелено	 метилвиолет
Метилвиолет	0,1 – жълто	2,7 – виолетово	
Пикринова киселина	0,2 – безцветно	1,0 – жълто	
p-ксиленол блау	1,2 – червено	2,8 – жълто	
Конго червено	3,0 – синьо	5,2 – жълтооранжево	 метилоранж
Метилоранж	3,1 – червено	4,4 – жълто	
Метилрот	4,4 – червено	6,2 – жълтооранжево	
Бромфенолрот	5,2 – оранжевожълто	6,8 – пурпурно	
Бромтимолблау	6,0 – жълто	7,6 – синьо	
Тимолблау	8,0 – жълто	9,6 – синьо	
Алкалиблау	9,4 – виолетово	14,0 – розово	
Фенолфталеин	8,2 – безцветно	8,2 – червеновиолетово	

Посочените в таблица 1 и още много други индикатори се използват като индикатори за **pH** в **ацидиметрията** и другаде под форма на разтвор (обикновено 0,1% във вода или етанол) или напоени върху ленти от филтърна хартия.

Интерес представляват т. нар. *универсални индикатори*. Те са най-вече нанесени на хартиени ленти комбинация от багрила, така че с тях да се определя **pH** в целия интервал от 0 до 14 или с по-голяма точност в по-малък интервал – обикновено от 2 или 3 **pH** единици. Точността на отчитането по цветната скала зависи от субективното отчитане, но то е доста добро, особено като се има предвид бързината и простотата на определянето.

Потенциометрията е метод, при който се определят различни зависимости посредством създаване на електрохимична клетка от изследвания разтвор с потопени в него два електрода. Единият от тях е стандартен, с точно определен електроден потенциал. Най-често като такъв се използва каломелов електрод. Вторият електрод има потенциал, който зависи от поставения в електрохимичната клетка разтвор. С помощта на милivolтметър с много голямо вътрешно съпротивление (за да допуска протичане само на нищожно слаб ток през електрохимичната клетка) се определя потенциалът на втория електрод като разлика между измерената електродвижеща сила и потенциала на стандартния електрод.

$$ЕДС = |E_X| - |E_{\text{каломелов}}|$$

Така пропорционалността $E_{H_3O^+} \sim \lg[H_3O^+]$ позволява да се определи чрез потенциала на електрода концентрацията на водородните йони в разтвора. В специално нагодените потенциометрични апаратури за измерване на концентрацията на H_3O^+ , т. е. **pH**-метри, скалата на стрелковото отчитане е в единици **pH**. Същото е при уреди с дигитално отчитане.

Електродът, изменящ своя потенциал в зависимост от **pH** на разтвора, е „стъклен“ електрод, имащ за измерваща част специално подготвено мембранно балонче (фиг. 1). В някои прибори се използват комбинирани в един държател каломелов и стъклен електрод.



Фиг. 1. Видове електроди за потенциометрични определяния

Преди измервания **pH**-метърът се еталонира с т. нар. буферни разтвори (разтвори с точно фиксирано значение на **pH**), които не променят тази стойност при малки разреждания. Приготвянето на буферни разтвори става по предлагани рецепти от няколко реактива.

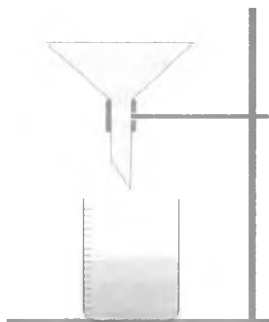
ОПРЕДЯЛЯНЕ НА **pH** (лабораторно упражнение)

Необходими прибори и реактиви: четири чаши от 150 до 200 ml обем, фуния с по-голям диаметър (10–12 cm), пръскалка с дестилирана вода, ленти от универсален индикатор с измерителен диапазон от **pH** = 5 до **pH** = 7, **pH**-метричен прибор с електроди, буферни разтвори за еталониране на **pH**-метъра.

Задача 1. Определяне киселинност на валежи

Начин на работа. Пробите дъждовна вода се събират директно, като дъждовните капки падат във фунията и се събират в чашата (фиг. 2). Разбираемо е, че те трябва да са чисти и предварително изплакнати с дестилирана вода. След като се събере около 100 ml вода, в нея се потапя за кратко време парченце от индикаторната лента, изважда се (с пинцета) и се сравнява с цветната скала, приложена в тефтерчето на универсалния индикатор или към кутийката му. Възможността за определяне на **pH** е до 0,4 единици.

По-точното определяне става с pH-метър. Изплакнатите с дестилирана вода електроди (електрод) се потапят в чашата с дъждовна вода. Еталонираният предварително прибор сочи веднага стойността на **pH** с точност до 0,1 единици (фиг. 3).



Фиг. 2. Начин за директно събиране на дъждовна вода



Фиг. 3. Пехаметър в момент на измерване

Запишете определените стойности на **pH**. Ако има още валеж, определете след 30 min. и след 60 min. отново взети проби от дъжда.

Направете си графична зависимост **pH**–време на валежа. Постоянна ли е стойността на **pH** с времето на валежа? Как ще обясните установената зависимост?

Стопете прясно ваялял сняг в чашка, така че да се получи около 100 ml вода. Определете стойността на **pH** с универсален индикатор или **pH**-метър. Как бихте обяснили тази стойност на **pH**?

В събраната вода от дъжда определете качествено на какво се дължи киселинността. За тази цел в пробата вода капнете 2–3 капки 10% **HNO₃**, разбъркайте и капнете 4–5 капки 10% разтвор на **BaCl₂**. Следете дали ще се получи само мътилка или ще започне да се утаява бяла утайка. Какво съединение е утайката или мътилката? При липса на утайка замърсяването на дъждовната вода е с киселина.



Необходимо е да знаете, че дестилираната вода, събирана под дестилатора без специални мерки, съдържа разтворен малко **CO₂** и е с **pH** 6,6.



Валежите пречистват атмосферата от прах и разтворими във вода газове и микрокапичци от **H₂SO₄** и **HNO₃**. Поради това дъждовната вода, събирана в градски и промишлени райони, е силно замърсена и не бива да се ползва за битови цели. В немного далечното минало такава вода е била идеална за миене, тъй като е била „мека“, т. е. не е съдържала разтворени **Ca²⁺** и **Mg²⁺**.



Съберете около 1 l дъждовна вода в стъклена чаша и наблюдавайте. Има ли образувана утайка от неразтворими частици? Направете същата проба със стопен пресен сняг.

Задача 2. Използвайте знанията си за определяне на **pH** на дъждовни води. Определете стойностите на **pH** на проби от вода, взети от: плувен басейн; вода от близка рекичка; вода от поток или сточна канавка в града.

Забележка. При взета мътна проба вода преди измерване се опитайте да я филтрувате. Невинаги филтратът ще се получи бистър, тъй като във водата ще има колоидно диспергирани частици.

Коментирайте защо водите имат различни стойности на **pH**.

Задача 3. В помощ на горния въпрос направете измерване на вода, която сте събрали при измиване на ръцете си със сапун. Направете същото, ако се измивате с шампоан.

Задача 4. Определяне киселинност на слюнка. С още 4–5 свои съученици хапнете хляб, кифла или баничка. След 15–20 минути определете **pH** на слюнката върху езика. Вземете по една дъвка „Орбит“ и след 15–20 min. дъвкане отново определете стойностите на **pH** на слюнката. Какви са резултатите? И при всичките експериментатори ли са еднакви?



Потенциометричното определяне на **pH** е дало идея за разширяване на този метод и за много други определяния. Ако потенциометърът работи не със стъклен, а с друг вид електрод, който променя своя електроден потенциал от друг йон (напр. CN^- , Cl^- , F^- , Ag^+ и др.), може директно да се определя концентрацията на всеки един такъв йон във воден разтвор. Този вид електроди се наричат *йонселективни*. Така се постига автоматично регулиране на концентрацията на разтвори в технологичните процеси, следи се степен на очистване на отпадни води, провежда се контрол върху водни басейни с цел мониторинг. Йонселективните електроди са обогатени и с нови форми. Това са т. нар. *ензимни електроди* (биодатчици). Те представляват комбинация от йонселективен електрод с **имобилизирани** (неподвижно свързани) ензими върху него. Особено голямо приложение имат в съвременния медицински и хигиенен контрол, при определяне на следи от метални йони и др.

ОПРЕДЕЛЯНЕ КАЧЕСТВАТА НА ПИТЕЙНАТА И ПРОМИШЛЕНА ВОДА. АНАЛИЗ НА ПОЧВИ И ВЪЗДУХ (лабораторно упражнение)

Проблем от особена важност за хигиената на населението в едно селище е неговото водоснабдяване с питейна вода, отговаряща на здравните изисквания. За тази цел водата се взима от водоизточници при специални мерки. Едва тогава (със или без пречистване) тя се контролира по отношение на редица показатели: физични, хигиенни и химични.

Физичните са: цвят, прозрачност, температура.

Хигиенните са: вкус, мирис, коли бактерии, които са последствие от наличие във водата на различни вещества. Определянето им е задача и на химичния контрол.

Химични показатели: pH, наличие на соли (общо се определят по остатъка при изпаряване на водата до сухо), наличие на катиони Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} и на други тежки метални йони, най-често като микропримеси, аниони – Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , F^- и др. Определяне на твърдост и окисляемост.

За всички тези определяния са разработени методи, като за целта понякога се използват специални прибори и пособия. Резултатите от определянията се сравняват с установени стандарти или държавни норми и водата се одобрява или не за ползване.

Задача 1. Определяне pH на водата. Извършва се по описаната по-горе методика (както при дъждовна вода).

Задача 2. Определяне „твърдост на водата“. Твърдостта на една вода се дължи на съдържащите се в нея калциеви и магнезиеви йони. Твърдостта е следствие на разтварянето на CaCO_3 и MgCO_3 при преминаването на водата през варовикови земни пластове и не следва да се разглежда като замърсяване.

Количествено „твърдостта“ се характеризира с немски градуси твърдост –

$^{\circ}\text{H} = 10 \text{ mg CaO/l}$ вода. Често се ползва определянето ѝ в милиграм-еквивалент твърдост $= 1 \text{ mg еkv. Ca}^{2+}/\text{l}$ вода. Има и други единици.

Необходими пособия и реактиви: микробюрета от 5 или 2 ml, мерителна колба от 1 l и от 200 ml, пипетки от 20, 10 и 5 ml, разтвор на комплексон III – 0,05 n (разтваряне на 9,307 g комплексон III в 1 литър дестилирана вода), амонячен буферен разтвор (в мерителна колба от 1 l се смесват 100 ml 20% разтвор на амониев хлорид и 80 ml 25% разтвор на амоняк и сместа се долива до 1 l с дестилирана вода), разтвор от CaCl_2 и MgSO_4 за установяване титъра на разтвора от комплексон III (приготвя се от 75 ml 0,1 n разтвор на CaCl_2 и 25 ml 0,1 n разтвор на MgSO_4 , поставени в мерителна колба от 200 ml, долива се до мярката с дестилирана вода), индикатор ериохромшварц Т, който преди ползване се смесва предварително с праховиден NaCl в съотношение 1:100 до 1:20.

Начин на работа: Първо се установява титъра на разтвора от комплексон III. За тази цел в колбата за титруване се отмерват 10 ml разтвор за установяване на титъ-

ра, 90 ml дестилирана вода и 5 ml амонячен буфер. Поставя се с шпатулка малко индикатор. Разклаща се за пълно смесване и разтваряне. Разтворът се титрува с разтвора на комплексон III с помощта на микробюретата, при разклащане, до преминаване на виненочервения цвят на индикатора в синьозелен.

Факторът на разтвора на комплексон III се изчислява по формулата

$$F_{\text{компл}} = \frac{10}{V}$$

където V е количеството в ml разтвор от комплексон III, разходван при титруването.

Определянето на твърдостта на изследваната вода става по аналогичен начин. Взема се проба от 100 ml вода. Поставя се в колбата за титруване и към нея се добавят 5 ml амонячен буфер и индикатор. Разклаща се до разтваряне и се титрува с комплексон III.

Изчисляването на твърдостта в немски градуси твърдост става по формулата:

$$^{\circ}\text{H} = \frac{V \cdot F \cdot 0,05}{V_1} \cdot 1000 \cdot 2,8$$

където: V е количеството в ml разтвор от комплексон III, използван за титруването;

V_1 – обемът на взетата проба вода (100 ml);

F – фактор на разтвора от комплексон III;

2,8 – фактор за привеждане резултата в $^{\circ}\text{H}$.

Твърдостта на водата, особено над $^{\circ}\text{H} = 25$, е нежелана за много технологични процеси. Твърдостта не пречи на вкусовите качества на водата.

Част от йоните на калция и магнезия обикновено се разглеждат като разтворени във водата хидрогенкарбонати. При нагряване на вода тези соли се разпадат по уравненията:



Утайката при бавно отделяне се отлага върху стените на съда и дава слой, наричан „котлен камък“.



Рекламират се много препарати за почистване на котления камък. Обикновено той е разтворим дори в много слаби киселини. Понякога обаче при промени в състава на водата в котления камък се отлагат железни хидроксиди и гелна силициева киселина. Последната пречи при разтваряне с киселини и тогава котленият камък се обработва няколко пъти последователно с киселина и с основа. Препоръчайте точно с какви разтвори е добре да се работи.

Задача 3. Определяне на свободен хлор във водата

Хлорът се използва при пречистване на водата, за да стане годна за питейни цели. Използва се втечен под налягане хлор, който в точно дозирани количества

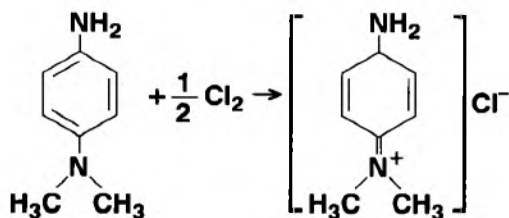
се внася и разтваря във водата. Цели се унищожаване на всички евентуално намиращи се във водата микроорганизми (патогенни микроби, амеби и т. н.) – дезинфекция. Излишък от свободен хлор е вреден, тъй като заедно с процеса дезинфекция, ставащ фактически от отделения атомен кислород, протичат и процеси на хлориране на хумусни вещества и други органични съединения, понякога със силно токсични прояви.



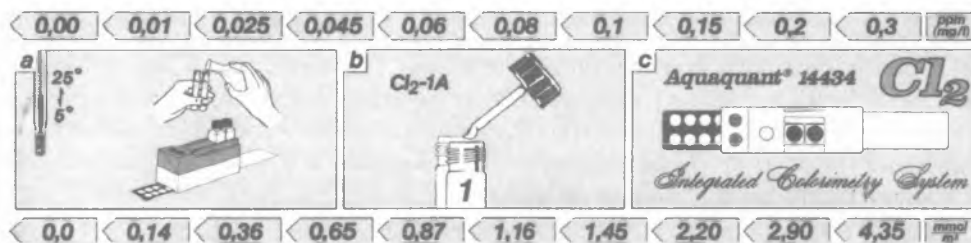
Напишете с уравнения получаването на атомен кислород при разтваряне на хлор във вода!

Определянето на свободен хлор става по няколко количествени метода, които са удобни за работа в добре снабдени с реактиви лаборатории.

Интересен е *експресен метод*, удобен за бързо и на място определяне на хлор. Разработено е колориметрично субективно определяне с прибор от серията Акваквант – „Cl₂“. Използва се реакцията между диалкил-р-фенилендиамин с хлор, при което се получава продукт, имащ червено-виолетов цвят.



Анализът се провежда така: в две плоскодънни епруветки се налива по около 20 ml вода. В едната епруветка се добавя 1 специална лъжичка реактив, разбърква се и се поставя до сравнителната втора епруветка в приборче за сравняване на оцветяването. С придвижване на цветната скала под епруветките се стига до място с видимо еднаква цветност на двете епруветки. Неоцветената част на скалата е под епруветката с изследвания оцветен разтвор, а епруветката с вода без реагент е над цветната част на скалата. От другата страна на прибора по продължението на скалата се отчита концентрацията на Cl₂ в пробата вода в единици mg/l или ppm, а по втората част се отчита в mmol/m³. На фиг. 4 е дадена пиктограма, приложена към прибора. Тя дава удобство за работа и на неспециалисти, при това с достатъчна за целите на контрола точност.



Фиг. 4. Пиктограмни указания за извършване на експресно определяне на хлор във вода

Известно е, че хлорът може да взаимодейства с бромиди и йодиди, като освобождава в свободно състояние съответно бром или йод.



Помислете си и разработете свой експресен метод за определяне на наличие и концентрация на свободен хлор в различни предлагани препарати тип „белина“, във вода и др.

Задача 4. Определяне на разтворен във вода кислород по метода на Винклер

Кислородът от атмосферата се разтваря във водата през повърхността ѝ по дифузионен механизъм. Количеството на разтворения O_2 се подчинява на закона на Хенри, т.е. пропорционално на налягането на кислорода в атмосферата, и зависи от температурата, от концентрацията на соли и др.

Кислородното съдържание на водата определя качеството и количеството на живите същества в нея.

От хигиенна гледна точка добрата за ползване вода трябва да съдържа много разтворен кислород.

Вземането на проба вода за определяне на разтворения в нея кислород е отговорна задача, тъй като винаги съществуват възможности част от кислорода на водата да излети или обратно, да се разтвори от въздуха.

За целта пробата се взима в специална кислородна колба, която се пълни догоре. **Не се допуска преливане на пробата вода от един съд в друг.** Важно условие е пробата да се вземе от **слоя вода на водоизточника, който е обект на анализа.**

Взетите проби обикновено не се консервират, но се съхраняват при 3 до 4 °C.

Необходими прибори и реактиви: кислородни колби 250–300 ml с шлиф, мерителни колби от 1 l с шлифова запушалка, пипети 10, 20 ml, разтвор на манганов сулфат (400 g $\text{MnSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 1 l вода), разтвор на KOH (700 g KOH се разтваря в 700 ml вода, към него се прибавя предварително разтворен 10 g натриев азид в 100 ml вода. След смесване се разреждат до 1 l), сярна киселина – разредена до 20%, калиев йодид – 15% разтвор (15 g KI до 100 ml вода с добавяне на 1 ml 10% р-р на NaOH), натриев тиосулфат – точно 0,01 n разтвор, скорбяла (разтворимо нишесте) 0,5% разтвор, консервиран с малко салицилова киселина.

Определянето на разтворен във вода кислород по метода на Винклер се базира се на окисляване от разтворения кислород на Mn^{2+} в $\text{Mn}(\text{OH})_2$ до Mn^{4+} в $\text{Mn}(\text{OH})_4$.

Начин на работа: Към водата (200 ml), изследвана за кислородно съдържание, налята в специална колба, се поставят 2 ml от 40% разтвор на MnSO_4 . Използва се пипетка, която налива разтвора към дъното на кислородната колба. (Да не става разтваряне на още кислород, при засмукване на въздух от струята течност, ако се налива отгоре!) Към този разтвор по същия начин се прибавя 2 ml от разтвора на KOH . Колбата се затваря внимателно, за да не се включат мехурчетата въздух, и се разклаща неколkokратно. Образуваната утайка се оставя да падне на дъното. Тогава с пипета се добавят 10 ml $\text{p.H}_2\text{SO}_4$. Затваря се внимателно колбата и се разклаща отново. Разтворът се пренася количествено в колба за йодно число. Прибавя се 2 ml 15% разтвор на KI , разбърква се и се чака 5 мин., след което се титрува с 0,01 n разтвор на $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до светложълто оцветяване. Тогава се прибавя индикаторния

разтвор на скорбяла. Разтворът се оцветява синьо и се продължава титруването до пълно обезцветяване.

Изчисляване на количеството разтворен кислород става по формулата:

$$\text{Разтворен кислород} = \frac{a.F.0,08}{V_1 - V_2} \cdot 1000 \text{ mg/l}$$

където **a** – обемът от 0,01 п р-р на **Na₂S₂O₃** изразходван за титруване в ml;

F – фактор на 0,01 п р-р на **Na₂S₂O₃**;

0,08 – съдържание на кислород в mg, отговарящо на 0,01 ml р-р на **Na₂S₂O₃** – 0,01 п;

V₁ – обем на началната вода в кислородната колба (200 ml или 300 ml) в ml;

V₂ – сумарният обем от разтвори, добавени за фиксиране на кислорода (2 + 2) в ml.

По получения резултат се определя т. нар. **степен на насищане** на водата с кислород: $\alpha = \frac{c_1}{c_2} \cdot 100$,

където **c₁** е намерената стойност на концентрация на кислорода, а **c₂** е равновесната му концентрация за съответна температура, атмосферно налягане и разтворени соли във водата. За 10 °C стойността на **c₂** е приблизително 11,272 при атмосферно налягане 760 mm Hg-стълб.

Отпадащите от бита и от промишлеността води съдържат най-различни примеси. На тях се дължи замърсяването на водата. За да бъде една такава вода изхвърлена във водоприемник (езеро, река, море), тя трябва да бъде пречистена до някакво ниво, определено със законодателни норми. Всичко това се определя чрез анализи.

Анализите на отпадни и повърхностни води се правят целенасочено, само по определени показатели.

Важен показател на тези типове води е съдържанието на кислород в тях. В някои по-силно замърсени води кислород липсва, тогава се определя т. нар. **окисляемост**, т.е. **от колко кислород се нуждаят всички вещества с редукционно действие, съдържащи се във водата, за пълното им окисление**.

Ако в една вода има различни по тип токсични съединения, то действието им върху живите организми може не само да влоши тяхното здраве, но дори да ги унищожи. Определянето им количествено, дори и качествено, е силно затруднено, особено когато част от тях са органични съединения, някои от които имат физиологично действие дори в нищожно малки концентрации. От друга страна, влиянието върху организмите на сумата от токсични вещества невинаги се проявява като сумарно. Възможно е да се получават усилен ефект – **синергично действие**. В редки случаи това действие може да бъде и отслабено (инхибиращо действие).



За определяне по експресен начин сумарното токсично действие на замърсяванията в една вода се използват различни методи. Един нов модерен прибор е този на фирмата „Мерк“ – ToxAlert система. Използва се известният факт, че токсичните съединения имат биологичен ефект върху живите организми чрез клетъчните им структури – клетъчни мембрани, ензими. Този ефект е валиден за всички живи

организми, включително и микроорганизмите. Известни са микроорганизми с биолуминисцентни прояви. Биолуминисценцията е излъчване на светлина при всяко изменение на метаболизма на клетките. При наличие на токсични вещества виталността на клетката намалява независимо от това върху коя от системите е приложено действието (мембрана, електроннопреносна система, ензими и др.). Намалява и интензитетът на биолуминисценцията. А той се отчита обективно в прибора с фотомултиплейър и цифров екран (фиг. 5).

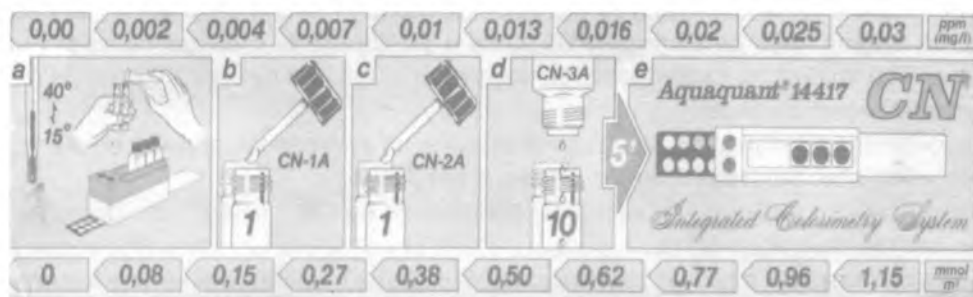
Фиг. 5. ToxAlert – прибор, в който посредством гасене на биолуминисценцията на микроорганизми се определя токсичността на замърсени води



Задача 5. Определяне наличието на цианидни йони във води

Едни от важните токсични вещества в отпадни води от промишлеността (галванични процеси, видове закалки в машиностроенето, отметализиране във винарството, химичната и обогатителна промишленост и др.) са цианидните йони. Нормално е те да бъдат обезвредени чрез окисление до CO_2 и N_2 още преди изпускане във водоприемниците, но поради недобросъвестност или други подобни се случва и директното им изпускане.

Определянето на цианидите във водните басейни трябва да става експресно. За разлика от методите, използвани за анализ в пречиствателни съоръжения, са подготвени приборчета за експресен анализ тип Акваквант. Използването му може да бъде успешно и от неспециалисти. За целта се работи по специално приложена пиктограма (подобна за определяне на Cl_2) (фиг. 6).



Фиг. 6. Пиктограмни указания за извършване на анализ на цианид, съдържащ се във води

Начин на работа: Анализът се провежда и дава добри резултати в широк температурен интервал – от 15 °C до 40 °C. Пробата от изследваната вода се разделя в две епруветки по 20 ml. В едната се прибавят последователно с лъжичка реактив **CN 1A**, **CN 2A** и накрая след разбъркване и разтваряне на твърдите добавки се капват 10 капки от **CN 3A**. Чака се 5 минути и епруветката с вече розово оцветяване

се поставя в гнездото на прибора над неоцветената част на цветната скала. С движение на цветната скала под плоските дъна на епруветките и наблюдаване при кое положение цветността на двете става равна се отчита по опашката на скалата концентрацията на цианидните йони в ppm (mg/l) или mmol/m³.

Фактически в този експресен метод се използват същите реактиви и цветна реакция, които служат и за колориметричното лабораторно определяне. Реактивите към прибора са **CN 1A** – хлорамин Т, **CN 2A** – барбитурова киселина, а **CN 3A** – пиридин.

Други експресни определяния има почти за всички видове катиони, евентуални замърсители на водите, а също така и за някои по-важни аниони.

Например определяне на нитрити с приборче Аквакант става с добавка към 5 ml вода (от езеро или море) в специална плоскодънна епруетка на 1 лъжичка реагент „Nitrit“ и след 5 min се отчита по скала цветността на разтвора.

Задача 6. Анализи на почви

Почвите са много сложен по структура комплекс от неорганични и органични вещества, живи организми и вода. Анализите, които охарактеризират всеки един от типовете почви, са сложни. Изисква се специфично спазване на мерки, гарантиращи чувствителността и верността на анализа. Всичко това е обект на агрохимичната наука. Нейната важност е изключителна, тъй като с резултатите от нейната научноизследователска и контролна дейност зависи в голяма степен плодородието на почвата.

Важна характеристика и относително лесна за определяне е т. нар. **активна реакция на почвата (pH)**. Това определяне се прави бързо, за да не настъпят промени, дължащи се на дейността на микроорганизмите от почвата.

Начин на работа: Почва в количество около 10 g се поставя в чашка с обем 100 ml. Залива се с 50 ml вода и се разбърква неколkokратно със стъклена пръчка. Оставя се да престои не повече от 60 min и с помощта на универсален индикатор (с цветна скала през 0,2 или 0,4 деления **pH**) се определя **pH** на бистрия горен слой. От същия разтвор се отделя чрез декантиране 10–20 ml и се определя стойността на **pH** с пехаметър. Той трябва да бъде проверен чрез еталониране с буферни разтвори!

Резултатът може да бъде:

- слабо кисела реакция, дължаща се на наличие на хумусни киселини в почвата; на подкисляване вследствие пренаторяване с **NH₄NO₃**;
- слабо основна реакция – повишено съдържание на **Ca²⁺** и **Mg²⁺** от варовити частици, съставляващи почвата.

Определянето на **pH** е важно за решаване на бъдещо провеждане на агрохимични мероприятия – торене с изкуствени торове, варуване и т. н., както и за определяне на подходящи за засаждане растения.

Задача 7. Анализ на атмосферни замърсители и микрокомпоненти

Определяне на озон. Озонът нормално присъства в атмосферния въздух дори и в приземните слоеве. Освен по естествен път, озон се образува и при редица производствени процеси: при електролиза на вода, при заваряване с електрична дъга, под действие на ултравиолетови лъчи. Особено важен източник на озон са гръмотевичните бури и най-вече химичните процеси с димните газове от автомо-

билния транспорт, ставащи с участие на слънчева светлина – т. нар. фотохимичен смог.

Концентрацията на озона във въздуха е много малка – от 0,001 до 0,05 mg/m^3 . Озонът е силно токсичен и вдишването му при концентрации над 0,002 mg/m^3 дава отрицателна реакция в организма на човека.

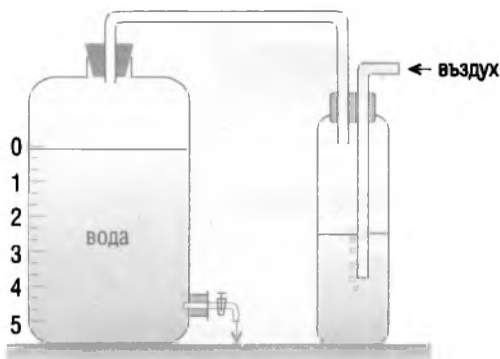
Определянето става след взимане на проба от 10 или 20 l въздух, прекарана през абсорбираща система, в която има KI. Озонът го окислява и се отделя йод, който реагира с диметил р-фенилендиамин хидрохлорид и се образува розововиолетово оцветен разтвор. Количественото определяне е колориметрично.

За едно качествено определяне, с до известна степен възможност за количествена оценка, може да се постъпи така:

През подкиселен до pH 2–3 разтвор на KI (1%) се засмуква въздух с помощта на прахосмукачка. Скоростта на засмукване да бъде възможно малка – до десетина мехурчета в секунда. Следи се моментът, при който отделеният йод дава синкаво оцветяване с прибавения няколко ml 5% скорбелен разтвор.

Добре е въздухът да се взима от стая, в която работи ултравиолетова лампа, или от градската атмосфера в слънчево време.

За по-точно определяне на количеството засмукан през апаратурата въздух може да се направи т. нар. газометър от стъклено шише с долен тубус (фиг. 7) и газопровивна стъкленница.



Фиг. 7. Апаратура, възможна за определяне на озон а) газометрично шише; б) абсорбционно стъкло с KI и скорбяла.

Използвани знаци:



въпрос към ученика



допълнителна информация

Интернационални предупредителни знаци за опасни вещества



E експлозив, експлозивно вещество



O силен окислител, пожароопасно вещество



T+ силно отровно вещество
T отровно вещество



X_n силно дразнещо вещество
X_i дразнещо вещество



F+ лесно горливо и силно пожароопасно вещество
F горливо и пожароопасно вещество



C корозионно действащо вещество



N увреждащо околната среда вещество



БУЛВЕСТ 2000

Издава

за ученици от 1. до 12. клас

УЧЕБНИЦИ, ТЕТРАДКИ
И УЧЕБНО-ПОМОЩНА ЛИТЕРАТУРА

за кандидат-гимназисти

ТЕСТОВЕ ЗА ПОДГОТОВКА
ЗА НАЦИОНАЛЕН ИЗПИТ СЛЕД 7. КЛАС

за кандидат-студенти

СБОРНИЦИ, СПРАВОЧНИЦИ, ТЕСТОВЕ,
ПОМАГАЛА, РАЗРАБОТКИ ПО:
БЪЛГАРСКИ ЕЗИК, ЛИТЕРАТУРА, ИСТОРИЯ,
МАТЕМАТИКА, ХИМИЯ, ФИЗИКА, ГЕОГРАФИЯ

за учители

РЪКОВОДСТВА И УЧЕБНИ ПОСОБИЯ

за Всички

НАУЧНА И ХУДОЖЕСТВЕНА ЛИТЕРАТУРА

СПЕЦИАЛНА ТЪРГОВСКА ОТСТЪПКА ЗА УЧИЛИЩА

За контакти

Офис: София 1505, ул. Васил Друмев 36

(вход от ул. Люлебургаз)

тел.: 8061 300, факс: 8061 313

e-mail: bulvest@bulvest2000.com

Търговски отгел: бул. Проф. Цв. Лазаров 18

(бивш Момина чешма), ет. 2

www.bulvest.com

ХИМИЯ И ОПАЗВАНЕ НА ОКОЛНАТА СРЕДА

учебно помагало за 12. клас

профилирана подготовка

Автори

*проф. д.х.н. Марко Кирилов, проф. д-р Георги Нейков, проф. д.х.н. Галин Петров,
доц. д-р Илия Манолов, доц. д-р Стефан Караиванов, Митка Павлова, Алекси Пенчев*

Научен редактор

Свобода Бенева

Езиков редактор

Даниела Кръстева

Графичен дизайн

Ивац Христов

Предпечатна подготовка

Булвест 2000

Българска. Първо издание.

Формат 70/100/16. Печатни коли 28,75

Издателство *Булвест 2000*

София 1505, ул. Васил Друмев 36 (вход от ул. Люлебургаз),

тел.: 8061 300, факс: 8061 313

Печат БУЛВЕСТ – СОФИЯ АД, печатница „Вулкан“