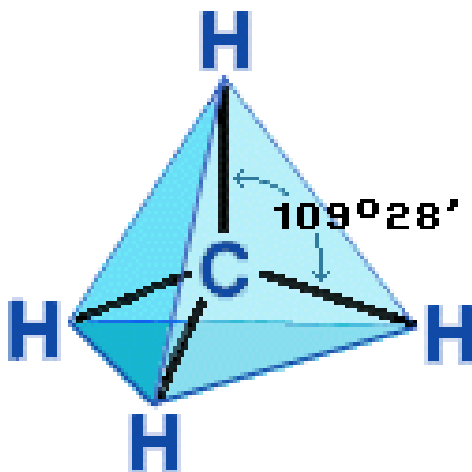


Е. Ю. ОБРАЗЦОВА, И. А. АНКУДИМОВА,
Н. Н. БЫКОВА, И. В. ГЛАДЫШЕВА

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Часть 1



Тамбов
◆ Издательство ФГБОУ ВПО «ТГТУ» ◆
2014

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Тамбовский государственный технический университет»

**Е. Ю. ОБРАЗЦОВА, И. А. АНКУДИМОВА,
Н. Н. БЫКОВА, И. В. ГЛАДЫШЕВА**

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В 2 частях

Часть 1

Утверждено Учёным советом университета
в качестве учебного пособия
для студентов, обучающихся по направлениям
240100, 240700, 241000, 260100, 261700



Тамбов
Издательство ФГБОУ ВПО «ТГТУ»
2014

УДК 54(076.1)
ББК Г1я73-1
О-644

Рецензенты:

Кандидат химических наук, доцент
кафедры природопользования и защиты окружающей среды
ФГБОУ ВПО «ТГТУ»
И. В. Якунина

Кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической и
неорганической химии ФГБОУ ВПО «ТГУ им. Г. Р. Державина»
Н. В. Вerveкина

О-644 **Органическая** химия : учебное пособие. В 2 ч. / Е. Ю. Образцова, И. А. Анкудимова, Н. Н. Быкова, И. В. Гладышева. – Тамбов : Изд-во ФГБОУ ВПО «ТГТУ», 2014. – Ч. 1. – 88 с. – 150 экз.
ISBN 978-5-8265-1290-6

Рассмотрены теоретические вопросы органической химии, строение, физические и химические свойства, способы получения углеводов и кислородсодержащих соединений.

Предназначено для студентов, обучающихся по направлениям 240100, 240700, 241000, 260100, 261700.

УДК 54(076.1)
ББК Г1я73-1

ISBN 978-5-8265-1290-6 (ч. 1)
ISBN 978-5-8265-1289-0

© Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Тамбовский государственный технический университет» (ФГБОУ ВПО «ТГТУ»), 2014

ВВЕДЕНИЕ

Основным элементом, входящим в состав органических соединений, является углерод. Поэтому А. М. Бутлеров определил органическую химию как химию соединений углерода. Однако существуют вещества, содержащие углерод (СО, СО₂, СS₂, соли синильной кислоты и др.), которые относят к неорганическим соединениям и изучаются в курсе общей или неорганической химии. Учитывая это, более точно органическую химию следует определять как химию углеводородов и их производных, в состав которых могут входить почти все элементы периодической системы.

Выделение органической химии в самостоятельный раздел химической науки вызвано многими причинами. Первая причина связана с многочисленностью органических соединений, которая обусловлена явлением изомеризации. Изомерия – явление, при котором вещества, имеющие одинаковый качественный и количественный состав, отличаются по своим свойствам. Так, молекулярной формуле С₂Н₆О соответствуют два различных органических вещества: этиловый спирт и диметиловый эфир. Вторая причина состоит в сложности и своеобразии органических веществ по сравнению с неорганическими, которые объясняются характером связей между атомами в молекуле органических веществ. Третья причина выделения органической химии в самостоятельную дисциплину заключается в том, что многие органические вещества играют исключительно важную роль для человека, так как находят разностороннее практическое применение. Кроме того, органическая химия изучает вещества, многие из которых тесно связаны с процессами жизнедеятельности животных и растительных организмов. Однако провести резкую грань между органической и неорганической химией нельзя. И тут и там действуют одни и те же законы природы.

В 1824 г. немецкий химик Фридрих Велер (1800 – 1882) впервые получил из неорганического вещества дициана NC–CN при нагревании его с водой щавелевую кислоту Н₂С₂О₄ – органическое соединение, которое до тех пор добывалось только из растений, а в 1828 г. он осуществил первый синтез мочевины (NH₂)₂СО; это вещество до тех пор выделяли лишь из мочи. Вскоре были осуществлены в лабораторных условиях синтеза и других органических веществ: уксусной кислоты, жиров, сахаристых веществ и т.д.

С развитием синтеза органических соединений была ликвидирована грань, отделяющая эти соединения от неорганических, однако название «органические соединения» сохранилось. Большинство известных в настоящее время соединений углерода в организмах даже не встречаются, а получены искусственным путем.

Органическая химия – сравнительно молодая наука. История её рождения, развития и расцвета укладывается приблизительно в полтора столетия. Однако человек гораздо раньше познакомился со многими органи-

ческими веществами и их превращениями. Ещё на заре цивилизации он научился получать уксус, дубить кожу убитых животных, готовить из растений целебные настои. Позже человек овладел процессами мыловарения и крашения тканей и т.д.

Современная органическая химия, стремительно развиваясь и накапливая огромный фактический материал, тесно соприкасается с биологией, медициной, физикой, математикой и другими науками. Со временем произошло выделение в самостоятельные области многих разделов органической химии. Так появились химия полимеров, гетероциклических соединений, красителей, углеводов, фармацевтических препаратов и т.д.

1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

1.1. ТЕОРИЯ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Химическая природа органических соединений, их многообразие и специфические свойства легко объясняются с позиции теории химического строения, сформулированной в 1861 г. выдающимся русским химиком А. М. Бутлеровым, в основе которой следующие положения:

1. Атомы в молекулах соединены друг с другом в определённой последовательности. Изменение этой последовательности приводит к образованию нового вещества с новыми свойствами;

2. Соединение атомов в молекуле происходит в соответствии с их валентностью;

3. Свойства веществ зависят не только от их состава, но и от их «химического строения», т.е. от порядка соединения атомов в молекулах и характера их взаимного влияния. Наиболее сильно влияют друг на друга атомы, непосредственно связанные между собой.

Из теории А. М. Бутлерова вытекает возможность изображать строение молекул в виде *структурных формул*, в которых указана последовательность соединения атомов друг с другом, а каждая черточка, соединяющая атомы, обозначает единицу валентности. Углерод в органических соединениях, как правило, четырёхвалентен.

Эта теория, развитая и дополненная новейшими воззрениями в области химии и физики, составляет теоретическую основу органической химии. Основные положения современной теории химического строения органических соединений:

1. Особенности органических соединений определяются свойствами элемента углерода и, следовательно, структурой его атома;

2. Многообразие органических соединений объясняется способностью атомов углерода соединяться прочными ковалентными связями друг с другом, образуя длинные углеродные цепи;

3. Ковалентные связи между атомами углерода могут быть простыми (одинарными) – σ -связями или кратными (двойными или тройными), содержащими – σ - и π -связи. Например: алканы, алкены и алкины;

4. Теория строения органических соединений дает правильное объяснение многочисленным случаям изомерии органических соединений (неразветвлённые и разветвлённые цепи, пространственная и стереоизомерия);

5. Взаимное влияние в молекулах органических веществ проявляют, прежде всего, атомы, непосредственно связанные друг с другом. В этом случае оно определяется характером химической связи между ними, следовательно, степенью полярности связи.

Взаимное влияние атомов, непосредственно друг с другом не связанных, может передаваться на значительное расстояние по цепи атомов углерода и объясняется смещением плотности электронных облаков во всей молекуле под влиянием имеющихся в ней различных по электроотрицательности атомов или групп. Взаимное влияние может передаваться и через пространство, окружающее молекулу, в результате перекрывания электронных облаков сближающихся атомов.

1.2. ОСНОВНЫЕ КЛАССЫ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Наличие тех или иных функциональных групп либо атомов элементов определяет принадлежность соединения к соответствующему классу. Далее мы рассмотрим основные классы органических соединений.

I. Углеводороды (R–H, Ar–H).

1. Алканы.

Функциональная группа: C–H, C–C.



пропан

Характерны реакции радикального замещения и расщепления.

2. Циклоалканы:



циклопропан

3. Алкены.

Функциональная группа: >C=C<, C–H, C–C.



пропилен, пропен

Характерны реакции электрофильного и радикального присоединения, иногда замещения.

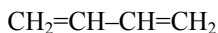
4. Циклоалкены:



циклопентен

5. Алкадиены.

Функциональная группа: две $>C=C<$.



бутадиен-1,3

6. Циклоалкадиены:



циклопентадиен – 1,4

7. Алкины.

Функциональные группы: $-C\equiv C-$, $\equiv C-H$.

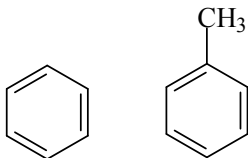


этин, или ацетилен

Характерны реакции присоединения и замещения атомов Н при sp-углеродном атоме.

8. Арены. Ar-H – бензол и его производные.

Функциональная группа: C-H.



бензол

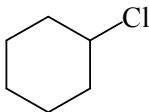
толуол

Характерны реакции электрофильного замещения.

II. Галогенпроизводные (R-Hal, Ar-Hal, где Hal-F, Cl, Br, I).

Функциональная группа: C-Hal.

C_2H_5Cl – хлорэтан



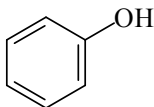
хлорциклогексан

Характерны реакции нуклеофильного замещения и элиминирования.

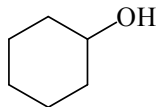
III. Гидроксипроизводные: спирты и фенолы (R-OH, Ar-OH).

Функциональная группа: C-O-H.

C_2H_5OH – этанол, или этиловый спирт.



фенол



циклогексанол

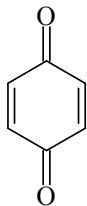
Характерны реакции замещения Н или ОН группы, реакции элиминирования.

IV. Карбонилсодержащие соединения.

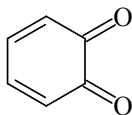
1. Карбонильные соединения: альдегиды и кетоны, хиноны ($R-COR'$, $Ar-COR$).

CH_3COH – этаналь, или уксусный альдегид,

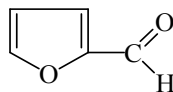
CH_3COCH_3 – пропанон, или ацетон.



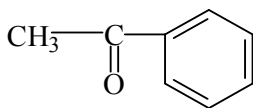
п-
бензохиноны



о-



фурфурол,
фуранкарбальдегид-2

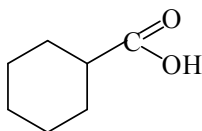


ацетофенон,
метилфенилкетон

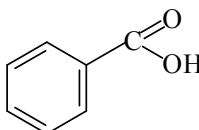
Характерны реакции нуклеофильного присоединения, нуклеофильного замещения карбонильной группы, реакции конденсации и полимеризации.

2. Карбоновые кислоты и их производные ($R-COOH$, $Ar-COOH$).

CH_3COOH – этановая кислота, или уксусная кислота.



циклогексанкарбоновая
кислота



бензойная кислота

V. Азотсодержащие соединения.

1. Нитросоединения ($R-NO_2$, $Ar-NO_2$):

$C_2H_5-NO_2$ – нитроэтан,

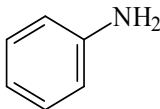
$C_6H_5-NO_2$ – нитробензол.

2. Амины ($R-NH_2$, R_2-NH , R_3-N , $Ar-NH_2$, $Ar-NH-R$).

Рассматриваются как производные аммиака NH_3 , где один, два или три атома водорода замещены на углеводородные радикалы, так и углеводороды, в которых атомы водорода замещены на аминогруппу:

$C_2H_5NH_2$ – этиламин, или этанамин,

$(CH_3)_3N$ – триметиламин,

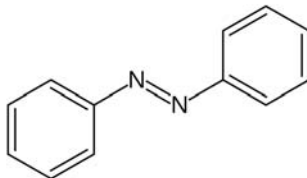


анилин

3. Азо- и диазосоединения ($R-N=N-Э$; $Ar-N=N-Ar$).

Функциональная группа: $-N=N-$,

$C_6H_5-N=N-OH$ – бензолдиазогидрат,

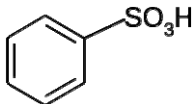


азобензол

VI. Сероорганические соединения ($R-SO_3H$, $Ar-SO_3H$).

Функциональная группа: $-SO_3H$.

$C_2H_5-SO_3H$ – этансульфонокислота,



бензолсульфонокислота

VII. Элементарорганические соединения.

Это соединения, содержащие связь $C-Э$, где $Э = Me, Si, P, As$ и др.

R-MgHal	Алкилмагниггалогенид	Металлорганические соединения
R ₂ -Zn	Диалкилцинк	
Ar-MgHal	Арилмагниггалогенид	
R-Na	Алкилнатрий	
R-SiH ₃	Алкилсилан	Кремнийорганические соединения
R-SiH ₂ OH	Алкилсиланол	
R-SiCl ₃	Алкилтрихлорсилан	
R-PH ₂	Алкилфосфин	Фосфорорганические соединения
Ar-PCl ₂	Арилдихлорфосфин	

Наиболее распространённые функциональные группы и классы органических соединений

Группа	Название группы (в префиксе)	Название класса	Отдельные представители
-F, -Cl, -Br, -I	Галоген-	Галогенпроизводные	CH ₃ Cl – хлорметан C ₆ H ₅ Br – бромбензол
-OH	Гидрокси-	Спирты	CH ₃ OH – метанол C ₆ H ₅ CH ₂ OH – бензиловый спирт
		Фенолы	C ₆ H ₅ OH – фенол
-SH	Меркапто-	Меркаптаны	C ₂ H ₅ SH – этилмеркаптан, этантиол
-OR	Алкокси-	Простые эфиры	(C ₂ H ₅) ₂ O – диэтиловый эфир
-N=O	Нитрозо-	Нитрозосоединения	C ₆ H ₅ N=O – нитрозобензол
	Нитро-	Нитросоединения	CH ₃ NO ₂ – нитрометан (CH ₃) ₂ CHNO ₂ – 2-нитропропан C ₆ H ₅ NO ₂ – нитробензол
	Амино-	Амины	C ₆ H ₅ NH ₂ – анилин C ₄ H ₉ NH ₂ – бутиламин
	Формил-	Альдегиды	CH ₃ CHO – ацетальдегид CH ₂ =CH-CHO – акролеин C ₆ H ₅ CHO – бензальдегид

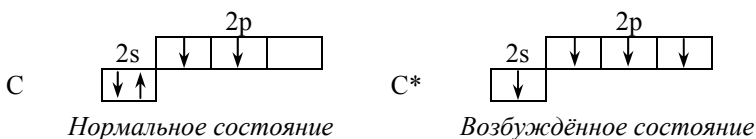
Группа	Название группы (в префиксе)	Название класса	Отдельные представители
>C=O	Оксо- (кето-)	Кетоны	$\text{CH}_3\text{C(O)CH}_3$ – ацетон
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$	Карбокси-	Карбоновые кислоты	HCOOH – муравьиная кислота CH_3COOH – уксусная кислота
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{OR} \end{array}$	Алкокси-	Сложные эфиры	$\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ – метилацетат $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5$ – этилбензоат
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Карбомоил	Амиды	HC(O)NH_2 – формамид $\text{CH}_3\text{C(O)NH}_2$ – ацетамид
$\text{-C}\equiv\text{N}$	Циано-	Нитрилы	$\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{N}$ – ацетонитрил $\text{CH}_2=\text{CH-C}\equiv\text{N}$ – акрилонитрил
-CH=CH_2	Винил-Этенил-	Алкены	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$ – этилен, этен Cl-CH=CH_2 – хлорвинил
$\text{-C}\equiv\text{CH}$	Этинил-	Алкины	$\text{HC}\equiv\text{CH}$ – ацетилен, этин
	Фенил-	Ароматические углеводороды	C_6H_6 – бензол $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ – толуол

1.3. ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Характер связей в органических соединениях. Для молекул органических соединений наиболее характерны ковалентные связи. Как известно, атом углерода имеет четыре валентных электрона. В соответствии с его положением в Периодической системе элементов (период 2, группа IV, порядковый номер 6) углерод прочно удерживает электроны на своем внешнем слое и в то же время не склонен отнимать электроны у других атомов. Поэтому связь атомов углерода с атомами различных элементов и друг с другом осуществляется путем образования обобщенных пар, т.е. при помощи ковалентных связей.

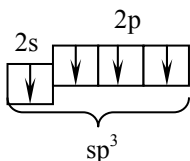
Атом углерода, как правило, образует четыре ковалентные связи, так как только в этом случае у него создается устойчивый восьмизлектронный внешний слой. Этим объясняется то, что валентность углерода равна четырём.

Состояние валентных электронов в атоме углерода. *Образование простых связей.* Из курса неорганической химии известно, что электронная структура невозбуждённого атома углерода может быть выражена формулой $1s^2 2s^2 2p^2$, т.е. во втором (внешнем) электронном слое у него два спаренных (с противоположными спинами) s-электрона и только два неспаренных p-электрона, которые могут участвовать в образовании ковалентных связей. Следовательно, углерод должен был бы проявлять валентность, равную двум, однако в большинстве своих соединений он четырёхвалентен – образует четыре ковалентные связи. Это объясняется тем, что при затрате некоторой энергии происходит «распаривание» 2s-электронов: один из них переводится на свободную орбиту подуровня 2p, и атом переходит в возбуждённое состояние ($2s^2 2p^2 \rightarrow 2s^1 2p^3$), или графически:



Таким образом, у атома углерода, участвующего в образовании четырёх ковалентных связей, во внешнем электронном слое, как было показано ранее, четыре валентных электрона. Состояние их не одинаково.

Один из них (s-электрон), двигаясь вокруг ядра, образует шаровое облако, подобное облаку электрона в атоме водорода (s-состояние электрона). Облака трёх других электронов (p-электроны) имеют форму объёмных восьмёркок (гантелей) с «перетяжкой» в области ядра и ориентированных в трёх взаимно перпендикулярных направлениях (p-состояния электрона). При этом атом углерода способен образовать ковалентные связи с четырьмя другими атомами, например атомами водорода. Но три p-орбитали атома углерода могут перекрываться достаточно хорошо с s-орбиталями трёх атомов водорода. Перекрывание же s-орбитали атома углерода s-орбиталью четвёртого атома водорода не может быть достаточно полным по пространственным условиям. В результате этого должны образоваться три прочные углерод-водородные связи и одна слабая. Согласно квантово-механической теории такая молекула образоваться не может. Все четыре углерод-водородные связи должны быть равноценные. Американский ученый Л. Полинг ввел понятие «**гибридизация электронных облаков**» (выравнивание электронной плотности).



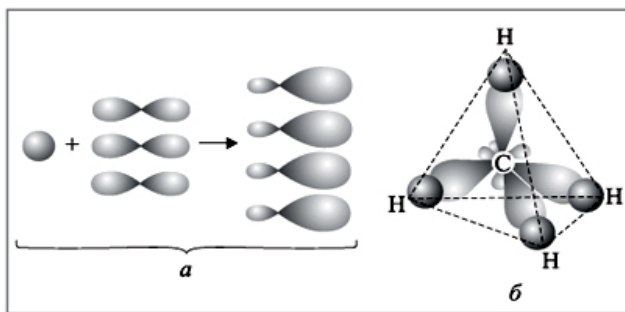
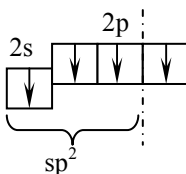


Рис. 1. sp^3 -гибридизация и молекула метана

В молекуле метана происходит гибридизация орбиталей одного s -электрона и трёх p -электронов, в результате чего образуются $4sp^3$ -гибридизованных электронных облака. Занимая эти состояния, валентные электроны образуют гибридные облака, имеющие вид *деформированной восьмёрки* (рис. 1), большая часть которой направлена от ядра по линии связи с другим атомом.

Каждая sp^3 -гибридная орбиталь при перекрывании с s -орбиталью атомов водорода образует с ними четыре, так называемые, σ -связи. σ -связь – это одинарная ковалентная связь, образованная при перекрывании орбиталей по прямой, соединяющей ядра атомов, с максимумом перекрывания на этой прямой. Атом углерода в молекуле метана расположен в центре тетраэдра (первое валентное состояние атома углерода), атомы водорода – в его вершинах, все валентные углы между направлениями связей равны между собой и составляют угол $109^\circ 28'$, что соответствует тетраэдрической направленности связей атома углерода. Каждая ковалентная связь характеризуется определённым расстоянием между ядрами соединённых атомов. Это расстояние называется *межъядерным расстоянием*, или *длиной связи*. Длина простой связи $C-H$ составляет $0,154$ нм.

Образование двойных связей. Двойная связь, например связь $C=C$, образована двумя обобществлёнными электронными парами $C::C$, но состояние каждой из них неодинаково. Например, в молекуле этилена $H_2C=CH_2$ при образовании двойной связи в каждом из атомов углерода образуется лишь три гибридных орбитали – в результате гибридизации s -орбитали и двух p -орбиталей (sp^2 -гибридизация). В этом случае у каждого углеродного атома одно из p -состояний не участвует в гибридизации и остаётся неизменным.



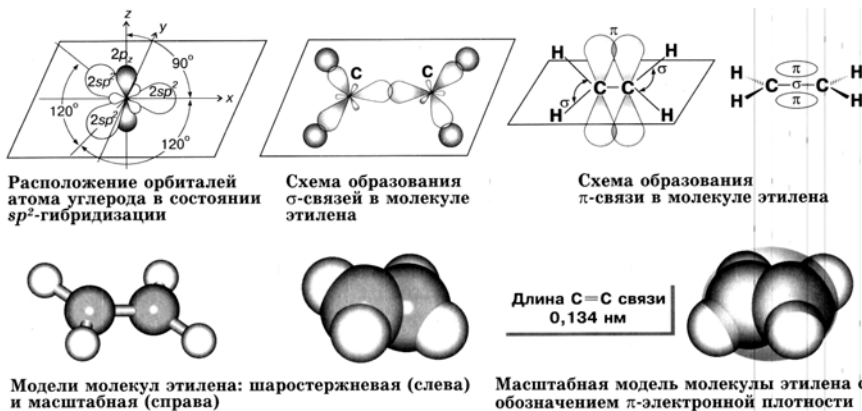


Рис. 2. Строение молекулы этилена

Три гибридных облака каждого из углеродных атомов этилена участвуют в образовании трёх σ -связей (второе валентное состояние углерода). В этилене всего пять σ -связей (четыре C–H и одна C–C). Все они расположены в одной плоскости, каждая под углом 120° к соседней связи (рис. 2).

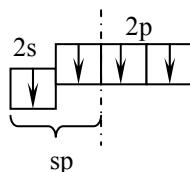
Таким образом, одна из электронных пар двойной связи между атомами углерода осуществляет обычную σ -связь, вторая электронная пара образуется электронами, не участвующими в гибридизации и сохранившими p -состояние. Облака этих электронов, сохранившие форму объёмных восьмёрок, направлены перпендикулярно к плоскости, в которой расположены σ -связи молекулы этилена, и перекрываются над и под этой плоскостью.

Связь, осуществляемую такой парой электронов, называют π -связью, а образующие её электроны – π -электронами. Как показано на рис. 2, π -связь возникает в плоскости, перпендикулярной плоскости расположения σ -связей.

Двойная связь, являющаяся сочетанием σ - и π -связей, по характеру существенно отличается от простой связи. Центры углеродных атомов в этилене находятся на расстоянии $1,34 \text{ \AA}$ ($0,134 \text{ нм}$), т.е. длина двойной связи несколько меньше, чем простой. Угол между атомами составляет 120° – строение плоскостное.

Образование тройных связей. Тройная связь $\text{C}\equiv\text{C}$ образована тремя парами обобществлённых электронов $\text{C}:::\text{C}$. Состояние этих пар неодинаково, так же как в случае двойной связи. Одна из них представляет собой σ -связь, две другие – π -связи. Поясним это на примере ацетилена $\text{HC}\equiv\text{CH}$.

При образовании тройной связи в каждом углеродном атоме гибридизируется одно s - и одно p -состояния электронов (sp -гибридизация).



У каждого углеродного атома образуется два гибридных состояния, а два p -состояния не участвуют в гибридизации и сохраняют свою конфигурацию (рис. 3).

Два гибридных облака каждого атома C в ацетилене участвуют в образовании двух σ -связей (третье валентное состояние углерода). В ацетилене всего три σ -связи (одна $C-C$ и две $C-H$), расположенные на одной прямой. В результате же перекрывания облаков электронов, сохранивших p -состояние, возникают две π -связи, расположенные в двух взаимно перпендикулярных плоскостях (рис. 3).

Тройная связь в ацетилене имеет длину 0,120 нм, т.е. углеродные атомы сближены ещё больше, чем в случае двойной связи. Поскольку угол между двумя sp -гибридными облаками равен 180° , все σ -связи располагаются вдоль одной прямой линии – строение линейное.

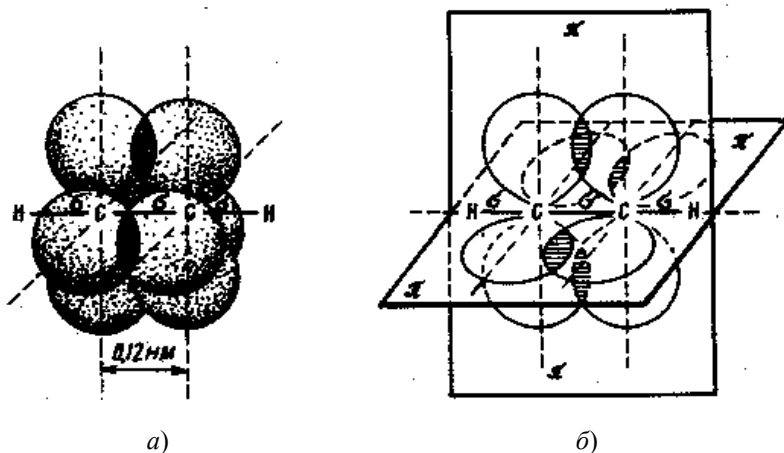


Рис. 3. Перекрывание четырёх негибридизованных $2p$ -орбиталей в молекуле ацетилена:

- a* – объёмное изображение четырёх перекрывающихся $2p$ -орбиталей;
- b* – схематическое изображение этих орбиталей в двух взаимно перпендикулярных плоскостях

1.4. ТИПЫ ИЗОМЕРИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Ещё в 1814 г. французский учёный Гей-Люссак установил, что некоторые вещества при одном и том же качественном и количественном составе обладают различными физическими и химическими свойствами. Например, состав C_2H_6O и, соответственно, молекулярный вес 46,07 имеют два различных изомерных органических вещества: этиловый спирт – жидкость, кипящая при $78,4\text{ }^\circ\text{C}$, смешивающаяся с водой в любых соотношениях, и диметиловый эфир – газ, почти не растворимый в воде и существенно отличающийся от этилового спирта по химическим свойствам.

Это явление, заключающееся в существовании нескольких химических соединений с одинаковым качественным и количественным составом, но отличных по физическим и химическим свойствам, было названо *изомерией*.

Сущность явления изомерии была раскрыта в теории Бутлерова. Было установлено, что изомерия обусловлена различным химическим строением, т.е. различием в порядке соединения атомов в молекулах при одном и том же составе и молекулярном весе веществ.

Существует несколько видов изомерии:

1. Структурная изомерия – явление существования изомеров, отличающихся химическим строением, т.е. порядком соединения атомов в молекуле.

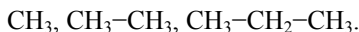
2. Пространственная изомерия – явление существования изомеров, имеющих одинаковое химическое строение, но различную пространственную конфигурацию молекул, т.е. различающихся расположением атомов и атомных групп в пространстве.

Рассмотрим виды изомерии более подробно.

Структурная изомерия различается следующим образом.

1. Изомерия углеродного скелета обусловлена различным порядком связи атомов углерода.

Для каждого из трёх простейших углеводородов (метана, этана и пропана) возможно по одной структурной формуле:

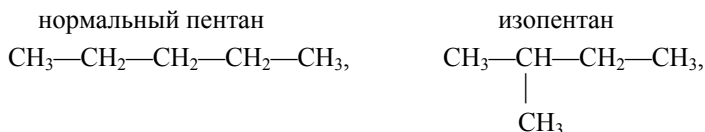


В молекуле бутана четвёртый углеродный атом может быть присоединён либо к одному из двух крайних углеродных атомов, либо к среднему. Цепь из четырёх атомов углерода, как видим, даёт начало двум изомерным молекулам состава C_4H_{10} с различными углеродными скелетами:

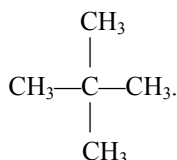


Первый изомер углеводорода бутана C_4H_{10} имеет прямую (нормальную) цепь. Второй изомер – изобутан – разветвлённую цепь атомов углерода.

Для углеводорода пентана C_5H_{12} различия в последовательности связей углеводородных атомов приводят к образованию трёх изомеров:



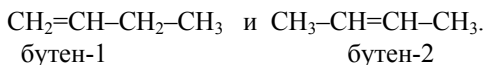
тетраметилметан



С увеличением числа атомов углерода в молекуле резко возрастает число изомеров. Известны все 9 структурных изомерных гептанов C_7H_{16} , предсказанных теорией химического строения.

Для углеводородов $C_{10}H_{22}$ возможны 75 структурных изомеров; для $C_{11}H_{24}$ – 159 изомеров; $C_{12}H_{26}$ – 802 изомера; $C_{14}H_{30}$ – 1858 изомеров; $C_{20}H_{42}$ – 366319 изомеров.

2. Изомерия положения кратных связей – обусловлена различным положением кратной связи при одинаковом углеродном скелете:



3. Изомерия положения функциональных групп – обусловлена различным расположением функциональных групп:

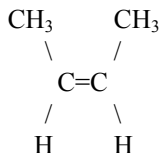


4. Межклассовая изомерия – изомерия веществ, принадлежащих к разным классам органических веществ.

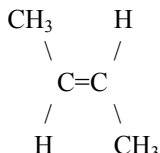
Классы	Алкены	Алкины	Алканолаы	Одноосновные карбоновые кислоты	Альдегиды
	Цикло-алканы	Алкадиены	Простые эфиры	Сложные эфиры	Кетоны
Общая формула	C_nH_{2n}	C_nH_{2n-2}	$C_nH_{2n+2}O$	$C_nH_{2n}O_2$	$C_nH_{2n}O$

Пространственная изомерия возникает в результате различий в пространственной конфигурации молекул, имеющих одинаковое химическое строение.

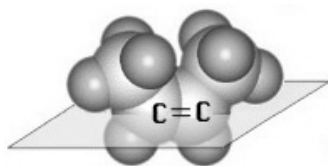
1. Геометрическая, или цис-транс-изомерия возможна для соединений, содержащих двойную связь. Если атомы или группы атомов, связанные с атомами углерода, неодинаковы, то возможно их различное расположение относительно плоскости π -связи. Например:



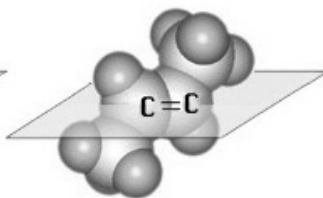
цис-изомер



транс-изомер



цис-изомер



транс-изомер

2. Стереои́зомерия (оптическая изомерия). Оптическими изомерами называются молекулы, зеркальные изображения которых несовместимы друг с другом.

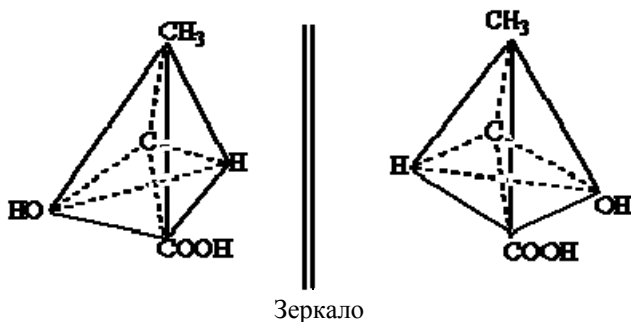
Таким свойством обладают молекулы, имеющие асимметричный атом углерода, связанный с четырьмя различными заместителями.

Органические вещества, содержащие асимметричный углеродный атом, существуют в виде двух изомерных молекул с различным пространственным расположением атомов. Эти стереоизомерные молекулы относятся друг к другу как предмет к зеркальному изображению и называются энантиомерами (асимметричный атом углерода в формулах обозначается звездочкой).

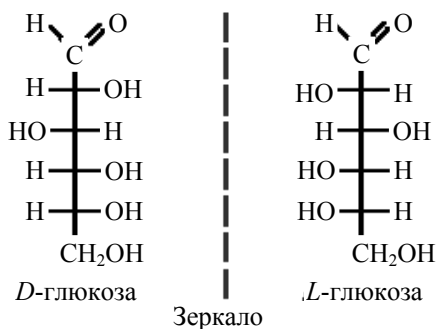


Стереои́зомеры, обладая одинаковыми химическими и физическими свойствами, отличаются между собой оптической активностью, т.е. отношением к поляризованному свету. Каждый из них вращает плоскость поляризованного луча в противоположном направлении, являясь оптическим антиподом. Например:

Молочная кислота



Глюкоза



Число оптических изомеров определяется по формуле 2^n , где n — число асимметричных атомов углерода.

1.5. ВЗАИМНОЕ ВЛИЯНИЕ АТОМОВ

Атом каждого элемента влияет определённым образом на химическое поведение других атомов, составляющих молекулу, и вместе с тем, сам подвергается влиянию всей молекулы в целом. Теория химического строения не только раскрыла единство части и целого в молекуле и в химическом взаимодействии непосредственно связанных друг с другом атомов, но и указала на существование в молекулах химического влияния атомов, непосредственно не связанных друг с другом.

Поляризация связей. Полярность связи зависит от электроотрицательности (ЭО) элементов, атомы которых участвуют в образовании связи.

Напомним, что электроотрицательность элемента характеризует способность его атома в молекуле притягивать к себе общую электронную пару. В шкале относительных электроотрицательностей элементов Л. Полинга (составленной на основе энергии связей двухатомных молекул) металлы и элементы-органогены располагаются в следующий ряд:

Элемент	K	Na	Li	Mg	H	S	C	I	Br	Cl	N	O	F
χ	0,8	0,9	1,0	1,2	2,1	2,5	2,5	2,5	2,8	3,0	3,0	3,5	4,0

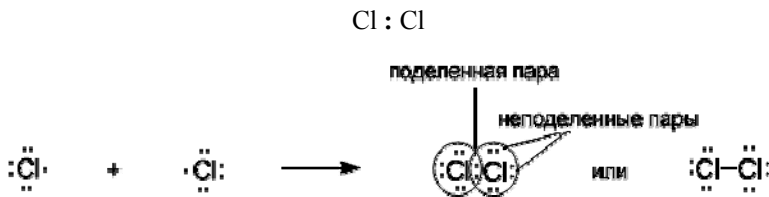
Следует отметить, что электроотрицательность элементов подчиняется периодическому закону: она растёт слева направо в периодах и снизу вверх в главных подгруппах Периодической системы элементов Д. И. Менделеева.

Таким образом, если ковалентная связь образуется между атомами с одинаковой электроотрицательностью, то общая электронная пара находится на одинаковом расстоянии от ядер обоих атомов, т.е. обобщённая электронная пара в равной степени принадлежит им обоим.

Иначе обстоит дело, если ковалентной связью соединены атомы различных элементов, обладающие различной электроотрицательностью. В этом случае обобщённая электронная пара оказывается в той или иной мере смещённой (оттянутой) в сторону более ЭО-атома. В результате у этого атома возникает некоторый (избыточный или частичный) отрицательный заряд, а у атома, от которого электронная пара оттянута, – равный по величине положительный заряд. Связь между такими атомами является *полярной связью*.

Так, например, в молекуле хлора Cl_2 обобщённая электронная пара в одинаковой мере принадлежит обоим атомам (схема I).

Схема I:



В молекуле же органического вещества – хлористого метила CH_3Cl пара электронов, осуществляющая связь между хлором и углеродом, смещена в сторону несколько более электроотрицательного хлора (и условно может быть изображена δ^+ и δ^-).

Схема II:

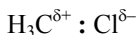
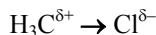


Схема III:



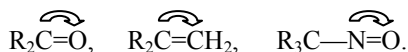
У хлора возникает некоторый отрицательный заряд, у углерода – положительный, ковалентная связь между этими атомами в хлористом метиле поляризована. Как показано в схеме II, частичные заряды атомов, соединённых поляризованной связью, принято обозначать греческой буквой δ (дельта) со знаком плюс и знаком минус соответственно. Смещение

электронной пары в поляризованной простой ковалентной связи обычно обозначают стрелкой на середине чёрточки, выражающей эту связь, как представлено в схеме III.

Чем более поляризована связь, т.е. чем больше осуществляющая её пара смещена к одному из атомов, тем больше эта связь по своему характеру приближается к ионной связи и тем выше реакционная способность соединённых такой связью атомов.

Степень поляризации связи между двумя атомами, а следовательно, и её прочность, зависит от влияния других соединённых с ними атомов или атомных групп. В частности, связь C—C между двумя формально одинаковыми углеродными атомами может быть поляризованной, если каждый из них в свою очередь соединён с различными атомами или группами. Особенно склонны к поляризации двойные и тройные связи.

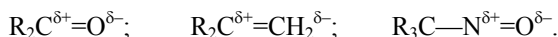
В молекулах с двойными связями p-электроны, образующие π-связь, смещены в направлении более электроотрицательного атома:



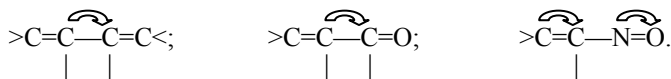
Изогнутая стрелка указывает направление смещения π-связей.

Взаимодействие электронов π-связей с электронами остальных участков ненасыщенной молекулы вызывает её электрическую асимметрию.

В молекулах соединений с кратными связями π-связи значительно легче поляризуются, чем σ-связи. В результате поляризации атомы, связанные двойной связью, приобретают частичные (неполные) электрические заряды:



Молекулы, содержащие две или несколько чередующихся двойных связей, разделённых σ-связью, называются *сопряжёнными системами*:



В сопряжённых системах электроны π-связей находятся в поле всех углеродных ядер и поэтому изменение распределения электронов в одной части молекулы вызывает перегруппировки электронов во всех других её частях, как в едином целом. Такой тип взаимодействия атомов называют сопряжением связей.

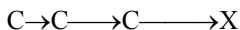
Органические молекулы с достаточно хорошо развитой системой сопряжённых связей проявляют полупроводниковые свойства.

Индуктивный эффект. Развивающаяся на основе современной квантовой механики электронная теория позволила глубже подойти к закономерностям взаимного влияния атомов в молекулах. Рассматривая проявления взаимного влияния атомов как результат различных типов

смещения электронов межатомных связей, можно объяснить направление многих реакций и превращений молекул.

Взаимное влияние атомов обуславливает полярность и поляризуемость связей в органических молекулах. Электрическая асимметрия ковалентной связи в органических молекулах, построенных из атомов с различной ЭО, изменяет состояние связей и заряды всех атомов молекулы.

Если в органической молекуле атом водорода заменить на атом, обладающий более высоким сродством к электрону, то этот атом не только оттягивает пару общих электронов непосредственно связанных углеродных атомов, но и вызывает смещение электронных пар у более удалённых атомов:



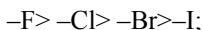
Этот тип взаимного влияния атомов называется *индуктивным эффектом I*. *I* – это смещение электронной плотности химической связи по σ -связям.

Индуктивный эффект атомов и атомных групп может быть отрицательным $-I$ и положительным $+I$. Эталонем сравнения является водород, индуктивный эффект которого принят за нуль.

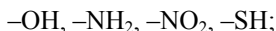
Индуктивный эффект заместителя является отрицательным $-I$, если заместитель уменьшает электронную плотность на данном атоме углерода, индуцируя на нём частичный положительный заряд $\delta+$, сам при этом приобретает частичный отрицательный заряд $\delta-$.

Отрицательный индуктивный эффект $-I$ проявляют заместители – *электроноакцепторы*, обладающие большим сродством к электрону, чем водород:

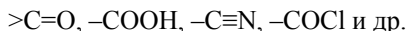
а) галогены



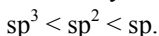
б) кислород-, азот-, сера- содержащие группы



в) группы с $\delta+$ на ключевом атоме



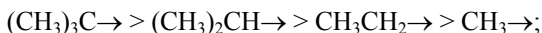
В случае сложных заместителей отрицательный индуктивный эффект определяется природой атомов, составляющих заместитель. Кроме этого, индуктивный эффект зависит от характера гибридизации атомов. Так, электроотрицательность атомов углерода зависит от гибридизации электронных орбиталей и изменяется в следующем направлении:



Индуктивный эффект заместителя является положительным $+I$, если заместитель увеличивает электронную плотность на данном атоме углерода, индуцируя на нём частичный отрицательный заряд $\delta-$, сам при этом приобретая заряд $\delta+$.

Положительный индуктивный эффект $+I$ проявляют заместители с меньшим электронным средством – *электронодоноры*:

а) алкильные группы:



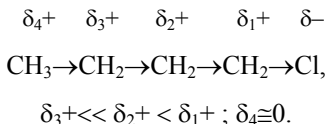
б) отрицательно заряженные атомы или группы: O^- , COO^- и др.

в) металлы: $-\text{Mg}^-$, $-\text{Li}$ и др.

Пример 1



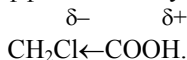
Из-за слабой поляризуемости σ -связей I -эффект быстро затухает с удалением от заместителя и через 3–4 связи становится практически равным 0.



Таким образом, при индуктивном эффекте взаимное влияние атомов передается вдоль углеродной цепи с силой, затухающей по мере удаления от атома, притягивающего или отталкивающего электроны.

Пример 2

Сопоставление констант диссоциации органических кислот позволяет раскрыть индуктивное влияние заместителей на силу кислот. Так, в хлоруксусной кислоте атом хлора и карбоксильная группа имеют отрицательный индукционный ($-I$)-эффект и потому оттягивают к себе электроны.



Влияние атома хлора через углеродную цепь на карбоксильную группу усиливает протонирование атома водорода этой группы и тем самым увеличивает диссоциацию кислоты. Если константа диссоциации уксусной кислоты $K = 1,82 \cdot 10^{-5}$, то у хлоруксусной кислоты она в 85 раз больше ($K = 155 \cdot 10^{-5}$). Дальнейшее замещение атомов водорода в углеводородном радикале уксусной кислоты атомами хлора с ($-I$)-эффектом вызывает резкое повышение кислотных свойств.

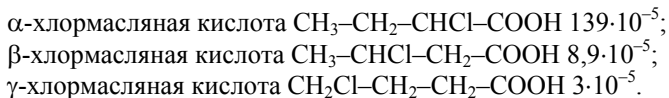
Для уксусной кислоты CH_3-COOH $K = 1,82 \cdot 10^{-5}$.

Для монохлоруксусной кислоты $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{COOH}$ $K = 1,4 \cdot 10^{-2}$.

Для дихлоруксусной кислоты $\text{CHCl}_2-\text{COOH}$ $K = 3,32 \cdot 10^{-2}$.

Для трихлоруксусной кислоты CCl_3-COOH $K = 4,2 \cdot 10^{-2}$.

Если заместители, обладающие ($-I$)-эффектом, отделены от карбоксильной группы увеличивающимся числом метиленовых групп, которые являются плохими проводниками электронных влияний, то диссоциация кислот должна уменьшаться. Константы диссоциации α -, β - и γ -хлормасляных кислот показывают постепенное затухание индукционного эффекта по цепи атомов:



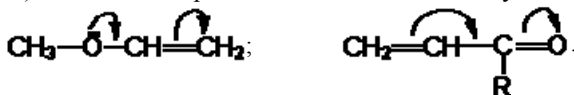
Величина ($-I$)-эффекта возрастает с увеличением номера группы Периодической системы и уменьшается для элементов одной и той же группы с повышением порядкового номера элемента. При этом атомы, обладающие кратными связями, сильнее притягивают электроны, чем соответствующие атомы с ординарными связями.

Величина ($+I$)-эффекта возрастает с повышением порядкового номера элемента.

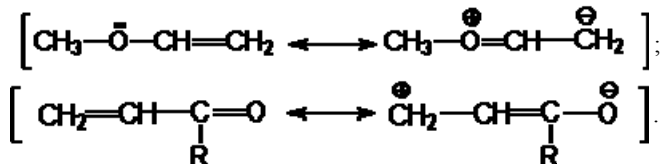
Поляризуемость связей зависит от энергетического состояния электронов и тем больше, чем больше главное квантовое число (n) элементов, участвующих в образовании связи. Подвижность электронов одного и того же квантового уровня определяется орбитальным квантовым числом (ℓ).

Мезомерный эффект (эффект сопряжения). Эффект сопряжения проявляется в тех случаях, когда заместитель имеет π -связи, заполненные, вакантные или полувакантные p -орбитали и находится при атоме углерода в состоянии sp^2 - или sp -гибридизации.

При таком сочетании структуры заместителя и остальной части молекулы происходит перекрывание p - или π -орбиталей заместителя с π -орбиталями кратных связей остальной части молекулы. В результате заместитель оказывается связанным с остатком молекулы кроме обычной σ -связи дополнительно посредством небольшого π -электронного облака. Такой эффект называется **мезомерным эффектом (эффектом сопряжения) «M»**. Смещение электронной плотности по цепи делокализованных (сопряжённых) π -связей изображается с помощью изогнутых стрелок:

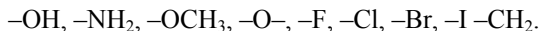


или с помощью резонансных структур:



M -эффект передаётся по цепи сопряжения без затухания.

Положительным мезомерным эффектом $+M$ обладают заместители, подающие электронную плотность в сопряжённую систему (электронодоноры). К ним относятся группы, которые, как правило, связаны с сопряжённой системой через атом, обладающий орбиталью с неподелённой парой электронов:



Отрицательным мезомерным эффектом $-M$ обладают заместители, которые понижают электронную плотность в сопряжённой системе (электроноакцепторы). Как правило, у таких групп на атоме, связанном с сопряжённой системой, нет ни неподелённых электронных пар, ни свободных электронов:



Эффект сопряжения является важным фактором протекания химических реакций.

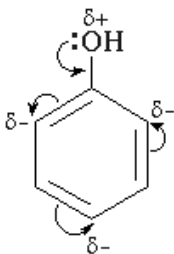
Особую роль электронные эффекты играют в реакциях ароматических углеводородов.

В молекулах гомологов бензола имеет место взаимное влияние радикала, находящегося в боковой цепи, и бензольного ядра.

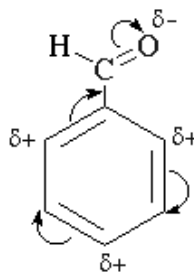
Заместители первого рода, проявляющие $(+M)$ -эффект, повышают электронную плотность в сопряжённой системе. Присутствие этих заместителей в бензольном кольце облегчает замещение атомов водорода в орто- и паразположениях (т.е. в положениях 2, 4, 6).

Заместители второго рода, проявляющие $(-M)$ -эффект, снижают электронную плотность в сопряжённой системе, что в целом понижает реакционную способность бензольного ядра в реакциях замещения. Однако в наименьшей степени реакционная способность понижается в метаположении (т.е. в положениях 3, 5):

$(+M)$ -эффект
группы $-\text{OH}$

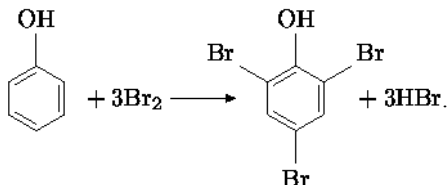


$(-M)$ -эффект
группы $-\text{C}=\text{O}$

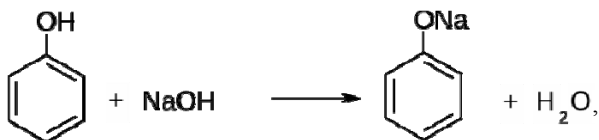


В качестве примера рассмотрим взаимное влияние атомов в молекуле фенола.

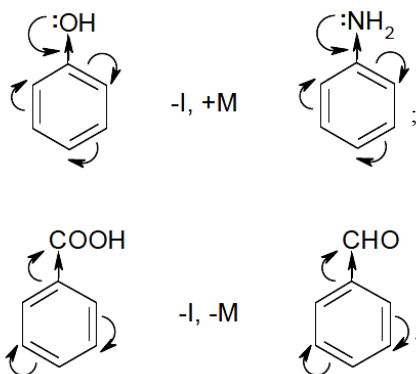
ОН⁻-группа, являющаяся заместителем первого рода, смещает электронную плотность на ароматическое ядро, увеличивая её в орто- и пара-положениях, вследствие чего увеличивается подвижность водорода в этих положениях, и реакции электрофильного замещения у фенола идут легче, чем у бензола.



В свою очередь, бензольное ядро, смещая электронную плотность от гидроксила, увеличивает подвижность атомов водорода в ОН-группе, поэтому фенол обладает слабовыраженной кислотностью и реагирует со щелочами, в то время как одноатомные спирты с щелочами не реагируют.



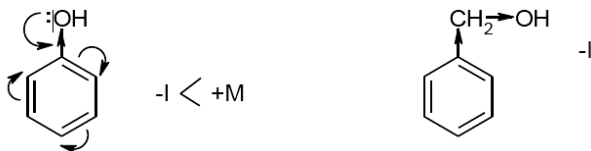
Итак, напомним, как показывается перераспределение электронной плотности в случае *I*- и *M*-эффектов: *I* – прямая стрелка; *M* – изогнутая стрелка:



Стрелка означает смещение электронной пары. Поэтому начало стрелки должно быть либо на неподелённой паре электронов, либо на двойной связи, конец стрелки можно направить либо на атом, либо на связь.

Один и тот же заместитель может проявлять разные электронные эффекты в зависимости от того, с каким радикалом он связан.

Рассмотрим фенол и бензиловый спирт:



Группа OH^- в феноле проявляет оба эффекта, причём $+M$ больше чем $-I$. Следовательно, группа OH в феноле является электронодонором.

Группа OH^- в бензиловом спирте проявляет только ($-I$)-эффект, ($+M$)-эффекта нет, так как нет сопряжения с кольцом. Следовательно, в данном случае группа OH^- является электроноакцептором.

Таким образом, в сопряжённых молекулах мезомерный эффект проявляется одновременно с индуктивным и может либо совпадать с ним по знаку, либо иметь противоположный знак. При несовпадении знаков индуктивного и мезомерного эффектов заместителей учитывают их суммарное действие.

Заместитель	Электронный эффект		Суммарное влияние заместителя
	Индуктивный (I)	Мезомерный (M)	
$-\text{CH}_3$; $-\text{C}_2\text{H}_5$; $-\text{C}_3\text{H}_7$ и др.	$-I$	$+M$	Электронодонорный
$-\text{NH}_2$; $-\text{NHR}$; $-\text{NR}_2$; $-\text{OH}$; $-\text{OR}$	$-I$	$+M$	$ +M \gg -I $ — электронодонорный
$-\ddot{\text{C}}\text{I}$; $-\ddot{\text{Br}}$; $-\ddot{\text{I}}$	$-I$	$+M$	$ -I \gg +M $ — электроноакцепторный
$-\text{C}(\text{O})\text{NO}_2$; $-\text{C}(\text{O})\text{R}$; $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$ и др.	$-I$	$-M$	Электроноакцепторный
O^- ; C^- ; S^- ; COO^-	$+I$	$+M$	Электронодонорный

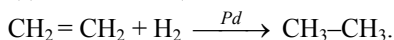
1.6. ТИПЫ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Все химические реакции сопровождаются разрывом одних химических связей и возникновением других. Органические реакции подчиняются тем же законам, что и реакции неорганических веществ, но имеют специфические особенности. Так, в отличие от последних, в которых обычно участвуют ионы, в органических реакциях чаще всего принимают участие молекулы. Такие реакции протекают гораздо медленнее, и для их успешного завершения часто используют катализаторы или соответствующие

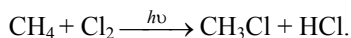
условия (повышают температуру или давление). Выход ожидаемого продукта при этом обычно невысок (50...80 %), но и это удовлетворяет химиков-органиков, так как в процессе его получения идёт не одна реакция, а несколько, которые называют побочными. Поэтому часто органическую реакцию записывают не в виде химического уравнения (с приведением стехиометрических соотношений реагирующих веществ), а её схему, которая показывает исходные вещества и главный продукт реакции, а также условия проведения реакции. Для этого вместо знака равенства используют стрелку, указывающую порядок превращения веществ.

В органической химии наиболее часто встречаются следующие типы химических реакций:

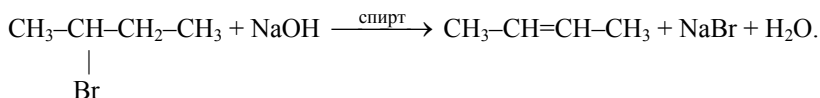
1. Реакции присоединения. В этом случае из двух (или нескольких) молекул образуется одно новое вещество:



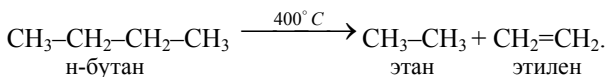
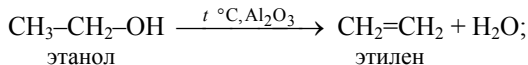
2. Реакции замещения. В молекуле один атом (или группа атомов) замещается другим атомом (или группой атомов), в результате чего образуются новые соединения:



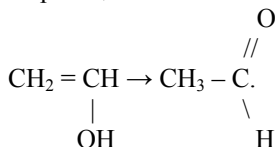
3. Реакции отщепления (элиминирования). В результате такой реакции образуется новое вещество, содержащее кратную связь:



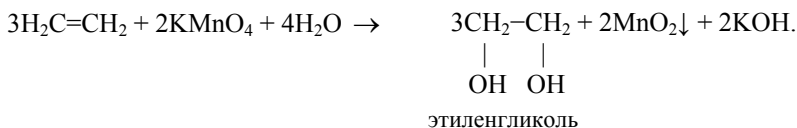
4. Реакции разложения. Эти реакции приводят к образованию новых веществ более простого строения в результате разложения исходного соединения на два или более:



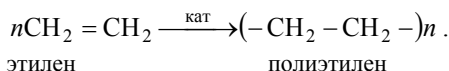
5. Перегруппировки. При этом происходят внутримолекулярные перемещения атомов или групп атомов без изменения молекулярной формулы соединений, участвующих в реакции:



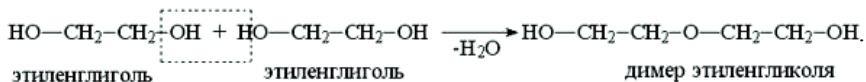
6. Реакции окисления. При окислении исходного соединения кислородом воздуха в присутствии катализаторов или окислителями (действие окисляющего реагента обозначается в схеме реакции символом [O]) образуется новое вещество:



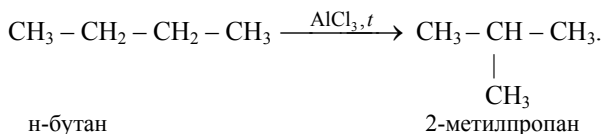
7. Реакции полимеризации. В результате присоединения друг к другу большого числа простых веществ (мономеров) образуется вещество сложного строения с большой молекулярной массой (полимер) без выделения низкомолекулярных веществ:



8. Реакции конденсации и поликонденсации. Образуется сложное вещество в результате соединения нескольких молекул (иногда – большого числа), протекающего с отщеплением более простых веществ (воды, аммиака и т.п.):

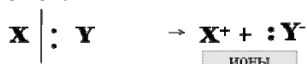


9. Реакции изомеризации. Образуется новое вещество в результате перегруппировки элементарных звеньев:



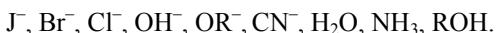
Классификация химических реакций по типу разрыва химических связей. При протекании органических реакций в молекулах реагентов происходит разрыв химических связей. В зависимости от характера этого разрыва различают реакции с гетеролитическим и гомолитическим расщеплением.

Гетеролитическое расщепление – разрыв ковалентной связи между атомами осуществляется так, что электронная пара остаётся у одного из двух ранее связанных атомов:



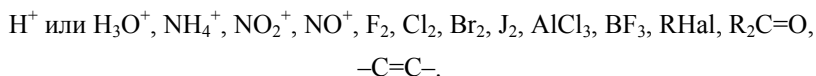
В результате такого разрыва связи получают заряженные частицы (ионы): нуклеофильные (Y^-) и электрофильные (X^+).

Нуклеофильные, или электронодонорные, частицы отдают свои электроны углеродному атому в органической молекуле, образуя с ним химическую связь. Нуклеофильными реагентами являются отрицательно заряженные ионы, молекулы с неподелёнными парами электронов, молекулы с сильно поляризованными или легко поляризуемыми связями:



Нуклеофильные реагенты отдают электроны, и потому их можно рассматривать как восстановители.

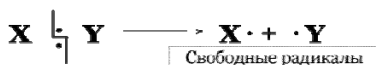
Электрофильные, или электроноакцепторные, частицы приобретают электроны от углерода органической молекулы, образуя с ним химическую связь. К электрофильным реагентам относятся положительно заряженные ионы, молекулы с незаполненными электронными оболочками, молекулы галогенов, карбонильные соединения, ацетиленовые углеводороды и др.:



Электрофильные реагенты оттягивают электроны и тем самым проявляют окислительные свойства.

Подобно процессам окисления и восстановления нуклеофильные и электрофильные реакции взаимно связаны.

Гомолитическое расщепление ковалентной связи происходит вследствие симметричного разрыва электронной пары:



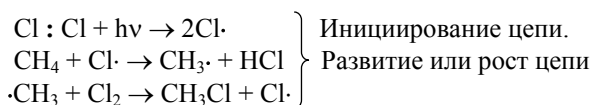
При таком разрыве общая электронная пара, образующая связь, делится так, что каждая из образующихся частиц захватывает по одному электрону. При этом образуются две незаряженные частицы, имеющие неспаренные электроны – *радикалы*.

Гомолитическая диссоциация молекул обычно вызывается термическим и фотохимическим разложением органических веществ. Фотоны с достаточной энергией превращают молекулы в свободные радикалы. Поэтому действие света, равно как и облучение УФ-лучами, инициирует процесс гомолитической диссоциации молекул.

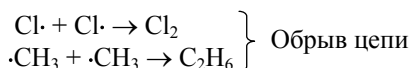
Свободные радикалы подобно свободным одновалентным атомам, обладая большой энергией, являются малоустойчивыми и крайне реакционноспособными частицами. Они не могут существовать длительное время и легко взаимодействуют не только друг с другом (рекомбинация свободных радикалов), но и с недиссоциированными молекулами с образованием устойчивых соединений. Однако существуют и долгоживущие свободные радикалы с сопряжённой системой связей.

В настоящее время установлено, что многие органические реакции (окисления, галогенирования, нитрования и другие) протекают с образованием свободных радикалов.

Радикальные реакции обычно являются цепными реакциями, так как взаимодействие свободного радикала с молекулой приводит к образованию нового свободного радикала или атома с развитием цепи химических превращений. Примером цепных радикальных реакций является реакция взаимодействия галогенов с углеводородами при освещении:



Обрыв цепи происходит вследствие исчезновения из газовой фазы свободных радикалов в результате их рекомбинации:



Причиной обрыва цепи являются также столкновения радикалов со стенками сосуда и с молекулами примесей.

Радикальные реакции – преимущественно реакции автокаталитические. Они играют первостепенную роль в процессах полимеризации, ведущих к получению ценнейших полимерных материалов.

2. СВОЙСТВА ОСНОВНЫХ КЛАССОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

2.1. УГЛЕВОДОРОДЫ

Углеводороды – самые простые органические соединения, состоящие из углерода и водорода. В зависимости от характера углеродных связей и соотношения между количеством атомов углерода и водорода они делятся на *предельные (насыщенные)* и *непредельные (ненасыщенные)* с одной или несколькими кратными связями. В зависимости от строения углеродной цепи углеводороды относятся к соединениям с открытой (незамкнутой) углеродной цепью и с замкнутой, т.е. к циклическим соединениям.

2.1.1. Алканы (парафины)

К предельным углеводородам – алканам (парафинам) относятся соединения с открытой цепью, в которых атомы углерода соединены друг с другом простыми (одинарными) связями, а остальные свободные их валентности насыщены атомами водорода. В обычных условиях алканы мало реакционноспособны, откуда возникло их название «парафины» – от лат. *paraffin affinis* – малоактивный. Члены гомологического ряда предельных углеводородов отвечают общей формуле C_nH_{2n+2} . Простейшим представителем насыщенных углеводородов является метан CH_4 .

Номенклатура. Тривиальные названия первых четырех углеводородов: метан, этан, пропан и бутан. Для них характерно общее родовой суффикс – **ан**. Оно сохраняется и в названиях высших предельных углеводородов. Поэтому углеводородам ряда метана есть еще общее наименование – алканы. Начиная с C_5H_{12} , названия углеводородов уже являются систематическими – их образуют из греческого числительного, которым обозначают число углеродных атомов в данной молекуле, и из родового окончания – **ан**. Так, углеводород состава C_5H_{12} называют пентаном, состава C_6H_{14} – гексаном и т.д. Чтобы подчеркнуть, что углеводород имеет нормальную, неразветвленную цепь углеродных атомов, к названию иногда добавляют слово «нормальный» или букву «н»; например, нормальный пентан или *n*-пентан. Углеводороды изостроения обозначают теми же названиями, что и нормальные углеводороды, добавляя приставку «изо-». Например: изопентан, изогексан и т.д. Название радикалов образуется путём замены в названии соответствующего углеводорода окончания – **ан** на окончание – **ил**.

Все радикалы предельных углеводородов объединяют общим названием алкилы и обозначают буквой R. Если требуется, в названии радикала указывают характер углеродного атома (первичный, вторичный, третичный), за счёт которого при отнятии водорода образовался радикал. Названия углеводородов и их радикалов представлены ниже в таблице.

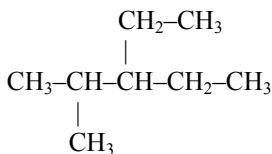
Наименование углеводородов нормального строения не вызывает затруднений. Более сложен вопрос о номенклатуре углеводородов изостроения. Наиболее удобна и распространена международная номенклатура ИЮПАК. По этой номенклатуре название изомеров с разветвленной цепью строятся следующим образом. За основу принимается название углеводорода, которому отвечает в рассматриваемом соединении самая длинная цепь атомов углерода. Далее вся цепь нумеруется, начиная с того конца, к которому ближе радикал – заместитель. В названии соединения цифрами указывают номера углеродных атомов, при которых находятся боковые радикалы, затем (через дефис) названия этих радикалов и, наконец, название нормального углеводорода, имеющего столько углеродных атомов, сколько их содержится в самой длинной цепи, т.е. в основе

Названия алканов и их радикалов

Углеводороды (алканы)		Радикалы (алкилы)	
Формула	Название	Формула	Название
CH_4	Метан	$-\text{CH}_3$	Метил
C_2H_6	Этан	$-\text{C}_2\text{H}_5$	Этил
C_3H_8	Пропан	$-\text{C}_3\text{H}_7$	Пропил
C_4H_{10}	Бутан	$-\text{C}_4\text{H}_9$	Бутил
C_5H_{12}	Пентан	$-\text{C}_5\text{H}_{11}$	Амил
C_6H_{14}	Гексан	$-\text{C}_6\text{H}_{13}$	Гексил
C_7H_{16}	Гептан	$-\text{C}_7\text{H}_{15}$	Гептил
C_8H_{18}	Октан	$-\text{C}_8\text{H}_{17}$	Октил
C_9H_{20}	Нонан	$-\text{C}_9\text{H}_{19}$	Нонил
$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	Декан	$-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$	Децил

данного углеводорода. Направление нумерации выбирается таким образом, чтобы сумма номеров боковых заместителей оказалась наименьшей. Если на равных расстояниях от концов цепи имеется с одной стороны один, а с другой два таких же боковых радикала, нумерацию начинают со стороны двух радикалов (со стороны наибольшего разветвления цепи). Если в равных положениях от концов цепи находятся различные по сложности боковые радикалы, начало нумерации ведут со стороны простейшего.

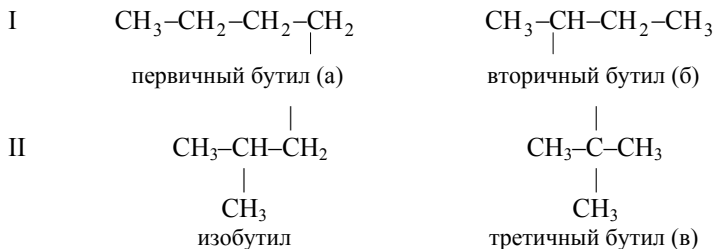
В общем названии углеводорода вначале указывают положение, число и наименование простейших радикалов, потом следующих по сложности, т.е. сначала метильных, затем этильных, пропильных, бутильных и т.д. Например:



2-метил-3-этилпентан

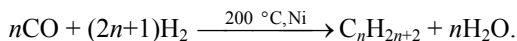
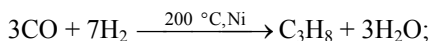
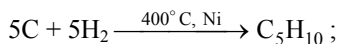
Изомерия. Для алканов, начиная с бутана, характерно явление изомерии. Изомерные предельные углеводороды различаются лишь строением своих углеродных цепей. Поэтому изомерию предельных углеводородов обычно называют *изомерией углеродного скелета*, или *изомерией цепи*. Количество изомеров растёт с увеличением длины углеводорода.

родного радикала. Так, у бутана их два, у октана – 18. В молекуле (I) атомы углерода: а – первичные; б – вторичные; в молекуле (II) атомы углерода: в – третичные и, соответственно, название радикалов:

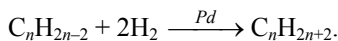
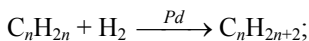
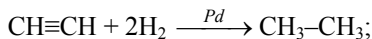
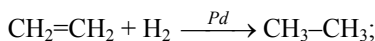


Получение.

1. Предельные углеводороды от C_1 до C_{11} выделяют фракционной перегонкой нефти, природного газа или смесей углеводородов, получаемых гидрированием угля. Реакции гидрирования угля под давлением, гидрирования оксида или диоксида углерода в присутствии катализаторов (железо, кобальт, никель) при повышенной температуре имеют важное самостоятельное значение для получения предельных углеводородов:



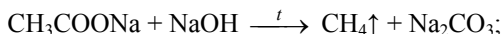
2. Гидрирование непредельных углеводородов в присутствии катализаторов (платины, палладия, никеля):

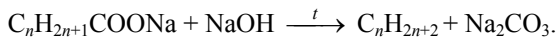


3. Реакция Шарля Вюрца (по имени французского химика, открывшего эту реакцию в 1855 г.). Действие металлического натрия на моногалогенпроизводные углеводородов:

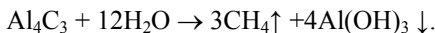


4. Декарбосилирование солей карбоновых кислот при сплавлении их со щелочами:

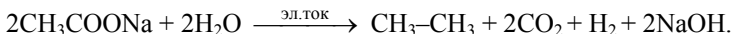




5. Метан получают гидролизом карбида алюминия:



6. Электролиз водных растворов Na- или K-солей карбоновых кислот (анодный синтез Кольбе):

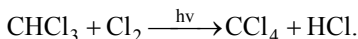
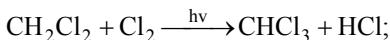
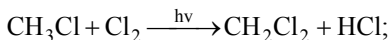
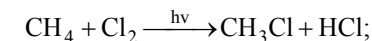


Физические свойства. В обычных условиях первые четыре алкана – газы, следующие алканы C_5 – C_{17} – жидкости, а алканы, содержащие 18 и более атомов углерода, – твёрдые вещества. Все алканы в воде не растворимы, однако растворимы в неполярных растворителях (например, в бензоле) и сами являются хорошими растворителями. Температуры плавления и кипения увеличиваются с молекулярной массой и длиной главной углеродной цепи и уменьшаются от менее разветвлённых к более разветвлённым.

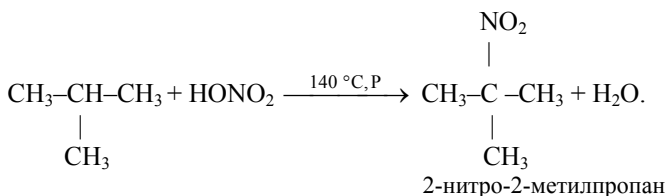
Химические свойства. Предельные углеводороды в обычных условиях не взаимодействуют с концентрированными кислотами, щелочами, даже с таким активным реагентом, как перманганат калия. Для них свойственны *реакции замещения* водородных атомов и *расщепления*. Эти реакции вследствие прочности связей C–C и C–H протекают при нагревании или на свету, или с применением катализаторов.

Реакции замещения

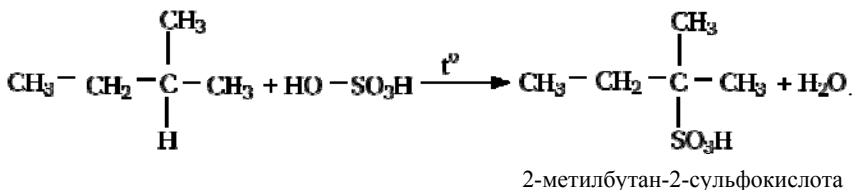
1. Галогенирование. Наибольшее практическое значение имеют реакции бромирования и хлорирования алканов, идущие по радикальному механизму:



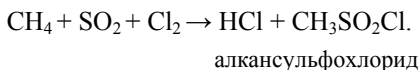
2. Нитрование. Несмотря на то, что в обычных условиях алканы не взаимодействуют с концентрированной азотной кислотой, при нагревании их до $140\text{ }^\circ\text{C}$ с разбавленной ($\omega = 10\%$) азотной кислотой под давлением осуществляется реакция нитрования – замещение атома водорода нитрогруппой (реакция Михаила Ивановича Коновалова). В подобную реакцию жидкофазного нитрования вступают все алканы, однако скорость реакции и выходы нитросоединений низкие. Наилучшие результаты наблюдаются с алканами, содержащими третичные углеродные атомы:



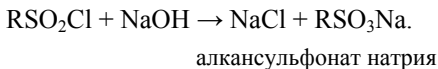
3. Сульфирование. Реакция сульфирования идёт при нагревании, поскольку на холоду даже концентрированная серная кислота не действует на алканы. При слабом нагревании дымящая серная кислота образует алкансульфоокислоты, а при высокой температуре окисляет алканы до углекислого газа и воды:



4. Сульфохлорирование – под действием смеси оксида серы (IV) и хлора при УФ-облучении из алканов образуются алкансульфохлориды:



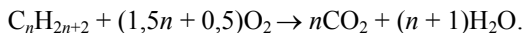
При обработке алкансульфохлоридов щелочами образуются алкансульфонаты, которые используются как поверхностно-активные вещества (ПАВ):



Реакции окисления

При обычных условиях парафины не окисляются ни кислородом, ни сильными окислителями (KMnO_4 , HNO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и др.).

1. Горение (быстрое окисление). При внесении открытого пламени в смесь углеводорода с воздухом происходит полное окисление (сгорание) углеводорода до CO_2 и H_2O :



2. Мягкое или неполное окисление. Частичное окисление алканов при относительно невысокой температуре и с применением катализаторов сопровождается разрывом только части связей C–C и C–H и используется для получения ценных продуктов: карбоновых кислот, кетонов, альдегидов, спиртов.

Например, при неполном окислении бутана (разрыв связи C₂-C₃) получают уксусную кислоту:

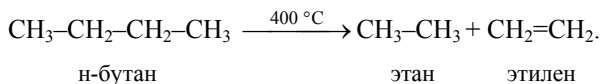


При мягком окислении CH₄ в присутствии катализатора кислородом при 200 °С могут образоваться:

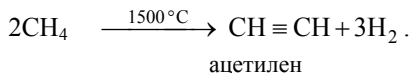
- метанол: $2CH_4 + O_2 \rightarrow 2CH_3OH$;
- формальдегид: $CH_4 + O_2 \rightarrow CH_2O + H_2O$;
- муравьиная кислота: $2CH_4 + 3O_2 \rightarrow 2HCOOH + 2H_2O$.

Реакции термического расщепления предельных углеводородов

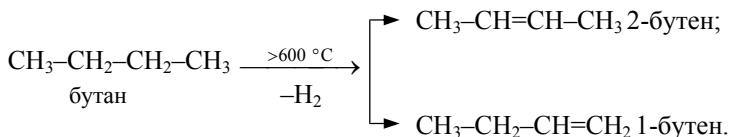
1. Крекинг – расщепление предельных углеводородов на более низкомолекулярные предельные и непредельные углеводороды. Протекает при нагревании до 450...550 °С без доступа воздуха. При крекинге происходит гомолитический разрыв углерод-углеродных связей. Механизм термического крекинга – свободно-радикальный:



Повышение температуры процесса ведёт к более глубокому распаду углеводородов и, в частности, к дегидрированию. Из метана при 1500 °С получают ацетилен:



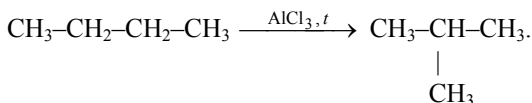
2. Дегидрирование (дегидрогенизация) – отщепление водорода происходит под действием более высокой температуры, чем крекинг:



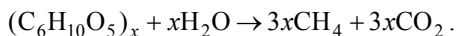
В присутствии катализаторов, например Cr₂O₃, температура реакции может быть снижена до 300 °С.

Изомеризация

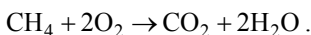
Под влиянием катализаторов при нагревании углеводороды нормального строения подвергаются изомеризации – перестройке углеродного скелета с образованием алканов разветвлённого строения:



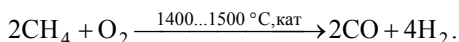
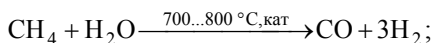
Применение. Метан – бесцветный газ, не имеющий запаха. В природе образуется в результате различных процессов брожения. Так, он получается при гниении клетчатки растений под влиянием особых микроорганизмов:



Метан является главной составной частью выделяющегося со дна болот болотного газа. Газ, образующийся в каменноугольных пластах, также содержит до 90% метана; этот газ в больших количествах накапливается в некоторых угольных рудниках. Поэтому метан еще называют рудничным газом. На воздухе метан горит бесцветным пламенем. Смесь одного объёма метана с двумя объёмами кислорода сгорает с сильным взрывом (гремучая смесь):



Образование такого рода смеси является причиной взрывов рудничного газа, крайне опасного при разработке углей. Огромные количества метана подвергают конверсии (превращению) в так называемый синтез-газ (смесь CO и H₂). Для этого метан с парами воды пропускают над никелевым катализатором при 700...800 °C (конверсия водяным паром) или же подвергают неполному окислению кислородом в печах при 1400...1500 °C (кислородная конверсия):



Синтез-газ используется для получения углеводородов, метилового спирта, формальдегида, ацетилен, хлороформа, синильной кислоты, сажи, сероуглерода и т.д. Метан трудно сжижается при очень низких температурах, поэтому в быту в качестве топлива применяют пропан-бутановую смесь, которая наиболее удобна для сжижения, так как при комнатной температуре и незначительном давлении (3 – 5 атмосфер) она превращается в жидкость, а при нормальном атмосферном давлении – в газ. Поэтому эту смесь хранят и перевозят в стальных баллонах. Благодаря применению пропан-бутанового состава в народном хозяйстве снижается себестоимость бензина, керосина и других углеводородов, получаемых совместно при переработке нефти.

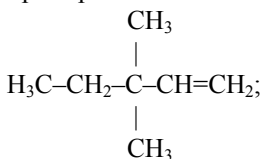
2.1.2. Алкены

Алкены – это алифатические непредельные углеводороды, в молекулах которых два атома углерода находятся в состоянии sp²-гибридизации и связаны между собой двойной связью. Общая формула C_nH_{2n}.

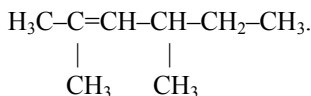
Номенклатура. Алкены простого строения часто называют, заменяя суффикс -ан в алканах на *-илен*: этан – этилен, пропан – пропилен и т.д.

По систематической номенклатуре названия этиленовых углеводородов производят заменой суффикса -ан в соответствующих алканах на суффикс -ен (алкан – алкен, этан – этен, пропан – пропен и т.д.). Выбор главной цепи и порядок названия тот же, что и для алканов. Однако в состав главной цепи должна обязательно входить двойная связь. Нумерацию цепи начинают с того конца, к которому ближе расположена эта связь.

Например:



3,3-диметилпентен-1



2,4-диметилгексен-2

Непредельные (алкеновые) радикалы называют тривиальными названиями или по систематической номенклатуре:

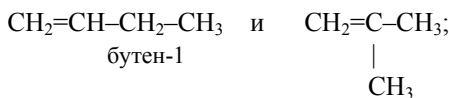
($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-$) *винил*, или *этенил*;

($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-$) *аллил*.

Изомерия. Для алкенов характерно несколько видов изомерии.

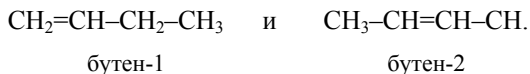
1. Структурная изомерия:

1) изомерия углеродного скелета

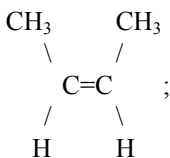


2-метилпропен

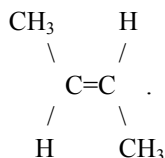
2) изомерия положения двойной связи:



2. Пространственная, или *цис-транс-изомерия*. Например:



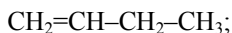
цис-изомер



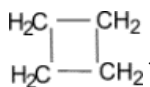
транс-изомер

3. Межклассовая изомерия.

Алкены изомерны циклоалканам:



бутен-1



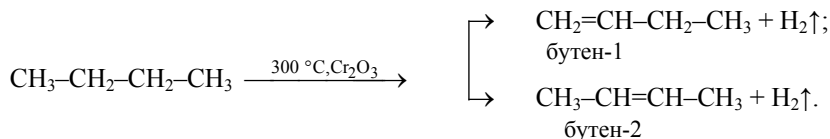
циклобутан

Физические свойства. По физическим свойствам этиленовые углеводороды близки к алканам. При нормальных условиях углеводороды C_2 – C_4 – газы, C_5 – C_{17} – жидкости, высшие представители – твёрдые вещества. Температура их плавления и кипения, а также плотность увеличиваются с ростом молекулярной массы. Все олефины легче воды, плохо растворимы в ней, но растворимы в органических растворителях.

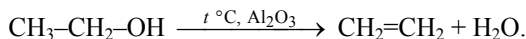
Получение.

1. Основным промышленным источником получения первых четырёх членов ряда алкенов являются газы крекинга и пиролиза нефтепродуктов, которые содержат от 15 до 30% олефинов. Так, крекинг бутана при 600°C приводит к смеси водорода, метана, этана и олефинов – этилена, пропилена, псевдобутилена (бутена-2) с соотношением олефинов $\approx 3,5 : 5 : 1,5$ соответственно.

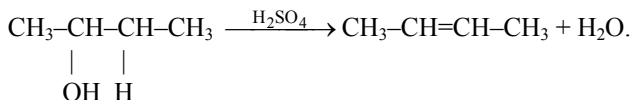
2. Значительные количества алкенов получают каталитической *дегидрогенизацией* алканов при повышенной температуре:



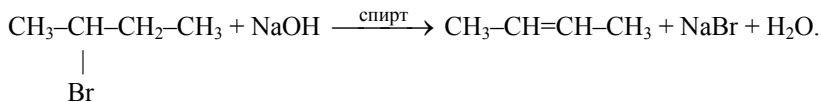
3. В лабораторной практике наиболее распространённым способом получения алкенов является *дегидратация* (отщепление воды) спиртов при нагревании с водоотнимающими средствами (концентрированная серная кислота или пентаоксид фосфора) или при пропускании паров спирта над катализатором (оксид алюминия):



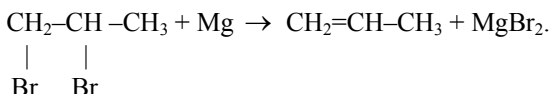
Порядок дегидратации вторичных и третичных спиртов определяется правилом Зайцева: *при образовании воды атом водорода отщепляется от наименее гидрогенизированного соседнего атома углерода, т.е. от атома углерода с наименьшим количеством водородных атомов.*



4. Реакция *дегидрогалогенирования* (отщепление галогенводорода) галогенпроизводных при действии спиртового раствора щёлочи (идёт по правилу А. М. Зайцева):

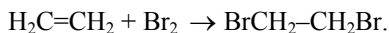


5. Реакция *дегалогенирования* (отщепление двух атомов галогена от соседних атомов углерода) при нагревании дигалогенидов с активными металлами:



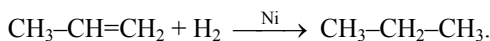
Химические свойства. Химические свойства алкенов определяются наличием в их молекулах двойной связи. Входящая в её состав π -связь легко разрушается, и по месту разрыва могут присоединяться различные реагенты. Таким образом, для алкенов наиболее характерны реакции присоединения.

1. Галогенирование протекает при обычных условиях:

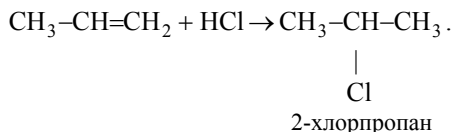


Эта реакция – *обесцвечивание бромной воды* – является качественной реакцией на кратную связь.

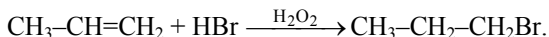
2. Гидрирование. Алкены легко присоединяют водород в присутствии катализаторов (Pt, Pd, Ni), образуя предельные углеводороды:



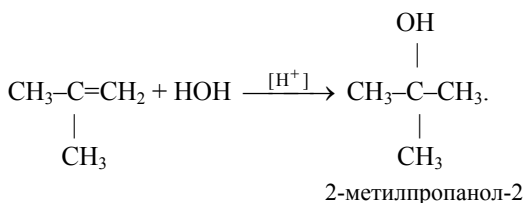
3. Присоединение галогенводородов. Реакция идёт по правилу В. В. Марковникова: *водород присоединяется по двойной связи к наиболее гидрированному атому углерода*:



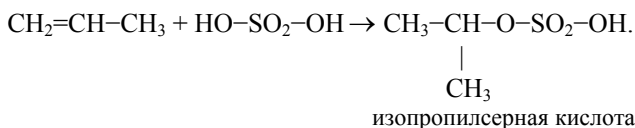
В присутствии пероксида водорода и других пероксидных соединений механизм реакции меняется на радикальный и реакция гидробромирования идёт против правила Марковникова (эффект Хараши):



4. Гидратация. В присутствии минеральных кислот олефины присоединяют воду, образуя спирты:

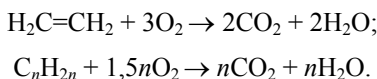


5. Взаимодействие алкенов с серной кислотой приводит к кислотным эфирам серной кислоты:

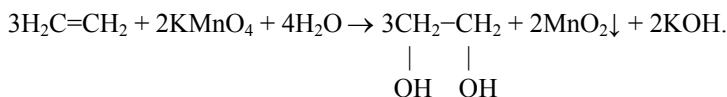


Реакции окисления. Алкены легко окисляются. В зависимости от условий проведения реакции образуются различные продукты.

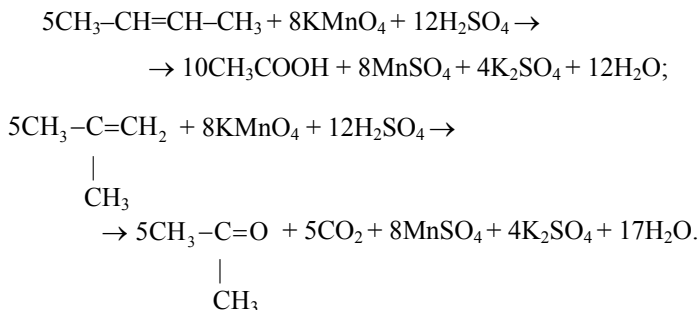
1. При сжигании на воздухе образуется углекислый газ и вода:



2. При окислении алкенов разбавленным водным раствором перманганата калия образуются двухатомные спирты – гликоли (*реакция Вагнера*). Реакция протекает на холоде:



3. При жёстком окислении алкенов кипящим раствором перманганата калия в кислой среде происходит полный разрыв двойной связи и образование кислот или кетонов:



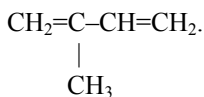
2.1.3. Диеновые углеводороды (алкадиены)

Алкадиены – это непредельные углеводороды, содержащие две двойные углерод – углеродные связи. Общая формула алкадиенов C_nH_{2n-2} . В зависимости от взаимного расположения двойных связей диены подразделяются на три типа:

1) углеводороды с *кумулярованными* двойными связями, т.е. примыкающими к одному атому углерода. Например, пропадиен, или аллен $CH_2=C=CH_2$;

2) углеводороды с *изолированными* двойными связями, т.е. разделёнными двумя и более простыми связями. Например, пентадиен-1,4 $CH_2=CH-CH_2-CH=CH_2$;

3) углеводороды с *сопряжёнными* двойными связями, т.е. разделёнными одной простой связью. Например, бутadiен-1,3, или дивинил $CH_2=CH-CH=CH_2$, 2-метилбутадиен-1,3, или изопрен

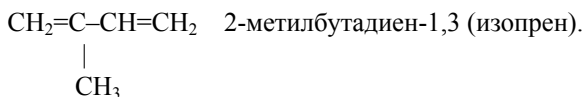
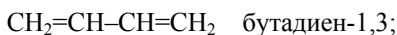


Наибольший интерес представляют углеводороды с сопряжёнными двойными связями.

Номенклатура. По правилам ИЮПАК главная цепь молекулы алкадиена должна включать обе двойные связи. Нумерация атомов углерода в цепи проводится так, чтобы двойные связи получили наименьшие номера. Названия алкадиенов производят от названий соответствующих алканов (с тем же числом атомов углерода), в которых последняя буква заменяется окончанием – диен.

Местоположение двойных связей указывается в конце названия, а заместителей – в начале названия.

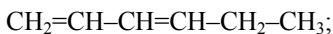
Например:



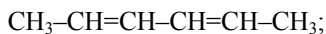
Изомерия.

1. Структурная изомерия:

а) изомерия положения сопряжённых двойных связей:



гексадиен-1,3

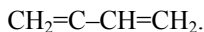


гексадиен-2,4

б) изомерия углеродного скелета:



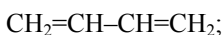
пентадиен-1,3



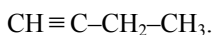
2-метилбутадиен-1,3 (изопрен)

2. Межклассовая изомерия с алкинами.

Например, формуле C_4H_6 соответствуют следующие соединения:



бутадиен-1,3

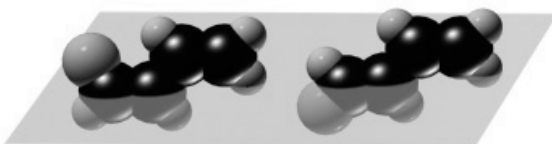
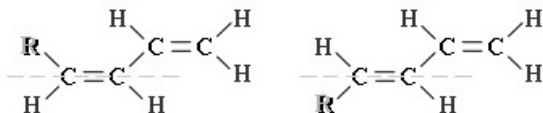


бутин-1

3. Пространственная изомерия.

Диены, имеющие различные заместители при углеродных атомах у двойных связей, подобно алкенам, проявляют *цис-транс*-изомерию.

Пространственные изомеры диенов



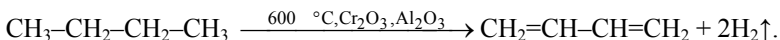
цис-изомер

транс-изомер

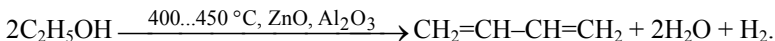
Физические свойства. Бутадиен-1,3 – легко сжижающийся газ с неприятным запахом, $t_{\text{пл.}} = -108,9\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип.}} = -4,5\text{ }^\circ\text{C}$; растворяется в эфире, бензоле, не растворяется в воде. 2-Метилбутадиен –1,3 – летучая жидкость, $t_{\text{пл.}} = -146\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип.}} = 34,1\text{ }^\circ\text{C}$; растворяется в большинстве углеводородных растворителей, эфире, спирте, не растворяется в воде.

Получение.

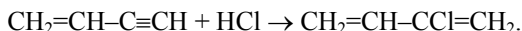
1. Дегидрирование алканов, содержащихся в природном газе и газах нефтепереработки, при пропускании их над нагретым катализатором:



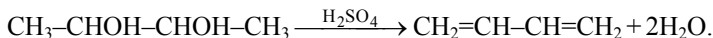
2. Дегидрирование и дегидратация этилового спирта при пропускании паров спирта над нагретыми катализаторами (*реакция Лебедева*):



3. Получение хлоропрена из ацетилена:



4. Дегидратация гликолей:

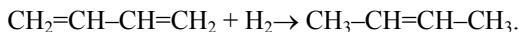


Химические свойства. Атомы углерода в молекуле бутадиена-1,3 находятся в sp^2 -гибридном состоянии, молекула бутадиена-1,3 характеризуется системой сопряжённых двойных связей.

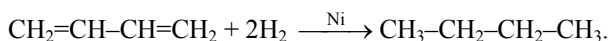
Такая особенность в строении диеновых углеводородов делает их способными присоединять различные реагенты не только к соседним углеродным атомам (1,2-присоединение), но и к двум концам сопряжённой системы (1,4-присоединение) с образованием двойной связи между вторым и третьим углеродными атомами. Отметим, что очень часто продукт 1,4-присоединения является основным.

1. Гидрирование.

При гидрировании бутадиена-1,3 получается бутен-2, т.е. происходит 1,4-присоединение. При этом двойные связи разрываются, к крайним атомам углерода C_1 и C_4 присоединяются атомы водорода, а свободные валентности образуют двойную связь между атомами C_2 и C_3 :

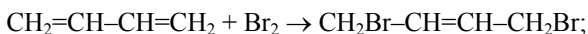


В присутствии катализатора Ni получается продукт полного гидрирования:

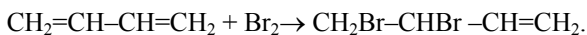


2. Галогенирование.

1,4-присоединение:

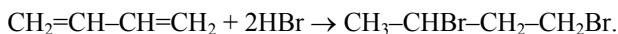
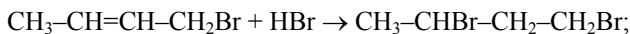
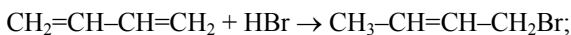


1,2-присоединение:

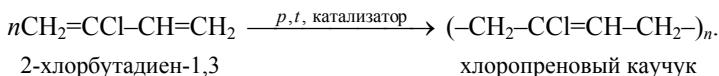
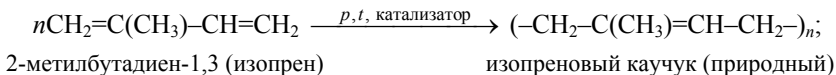
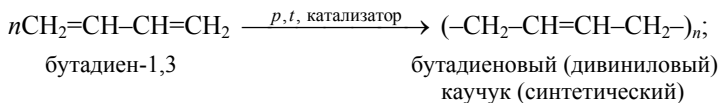


При избытке брома присоединяется ещё одна его молекула по месту оставшейся двойной связи с образованием 1,2,3,4-тетрабромбутана: $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CHBr}-\text{CHBr}-\text{CH}_2\text{Br}$.

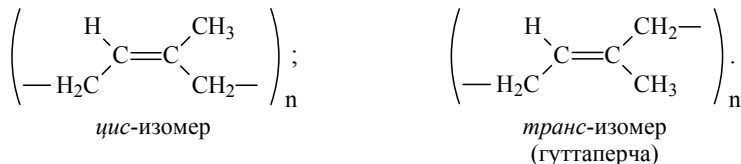
3. Гидрогалогенирование:



4. Гидратация не характерна для сопряжённых алкадиенов, так как при нагревании в присутствии кислот (условие гидратации алкенов) происходит их полимеризация, которая приводит к образованию каучуков:



В полимерных молекулах каучуков сохраняются двойные связи, атомы углерода при которых имеют разные заместители, поэтому для них характерна геометрическая изомерия:



Синтетический каучук содержит как *цис*-, так и *транс*-изомеры (стереонерегулярен).

Для уменьшения пластичности, повышения прочности, износоустойчивости и стойкости к агрессивным средам каучук подвергают *вулканизации* (нагревают с серой без доступа воздуха). Сера в парах существует в виде двухатомных молекул. Двойные связи каучука при нагревании частично разрушаются, и отдельные полимерные молекулы «сшиваются» дисульфидными мостиками, образуя пространственный полимер – *резину*. Чем больше двойных связей взаимодействует с серой, тем меньше эластичность и больше прочность резины.

Применение. Основная область применения алкадиенов – синтез каучуков.

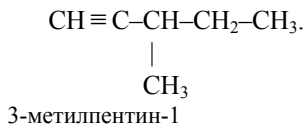
2.1.4. Ацетиленовые углеводороды (алкины)

Ацетиленовыми углеводородами (алкинами) называются непредельные (ненасыщенные) углеводороды, содержащие в молекуле одну тройную связь и имеющие общую формулу $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$. Родоначальником гомологического ряда этих углеводородов является ацетилен $\text{HC}\equiv\text{CH}$ (этин).

Номенклатура. По систематической номенклатуре названия ацетиленовых углеводородов производят от названий соответствующих алканов (с тем же числом атомов углерода) путём замены суффикса *-ан* на *-ин*.

Главная цепь выбирается таким образом, чтобы она обязательно включала в себя тройную связь.

Нумерацию углеродных атомов начинают с ближнего к тройной связи конца цепи. Цифра, обозначающая положение тройной связи, ставится обычно после суффикса *-ин*. Например:



Для простейших алкинов применяются также исторически сложившиеся названия: *ацетилен* (этин), *аллилен* (пропин), *кротонилен* (бутин-1), *валерилен* (пентин-1).

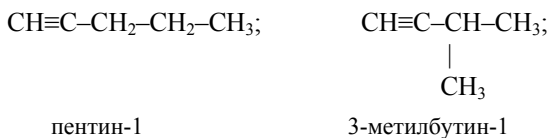
В номенклатуре различных классов органических соединений наиболее часто используются следующие одновалентные радикалы алкинов:



Изомерия. Для алкинов характерно несколько видов изомерии.

1. Структурная изомерия:

а) изомерия углеродного скелета (начиная с C_5H_8):



б) изомерия положения кратной связи (начиная с C_4H_6):



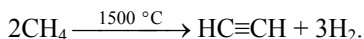
2. Межклассовая изомерия с алкадиенами (начиная с C_4H_6):



3. Пространственная изомерия для алкинов нехарактерна.

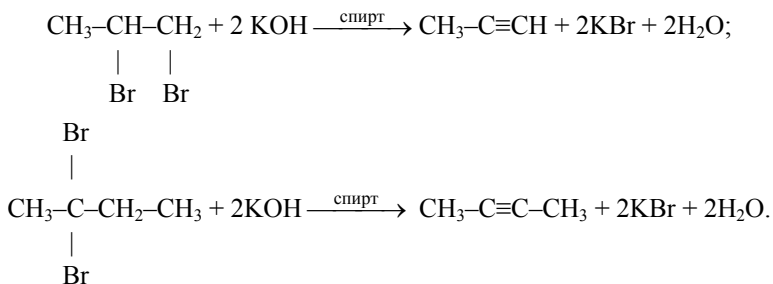
Получение.

1. В промышленности ацетилен получают высокотемпературным пиролизом метана:



2. Алкины можно получить из дигалогенпроизводных парафинов отщеплением галогеноводорода при действии спиртового раствора щёлочей.

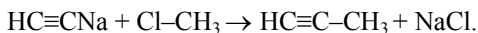
чи. Атомы галогена при этом могут быть расположены как у соседних атомов углерода, так и у одного углеродного атома:



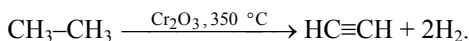
3. Ацетилен получают также из ацетиленида (карбида) кальция при разложении его водой:



4. Ацетиленовые углеводороды получают через ацетилениды:



5. Дегидрированием алканов:



Физические свойства. По физическим свойствам алкины напоминают алкены и алканы. Температуры их плавления и кипения увеличиваются с ростом молекулярной массы. В обычных условиях алкины $\text{C}_2\text{-C}_3$ – газы, $\text{C}_4\text{-C}_{16}$ – жидкости, высшие алкины – твёрдые вещества.

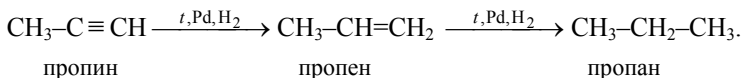
Химические свойства. Углеродные атомы в молекуле ацетилена находятся в состоянии sp-гибридизации. Схематическое изображение молекулы ацетилена дано на рис. 3.

Наличие двух π -связей у алкинов характеризует их повышенную химическую активность.

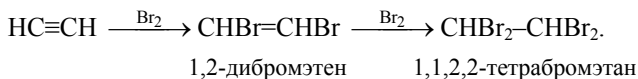
Основными типами химических реакций алкинов являются реакции электрофильного присоединения, окисления и полимеризации.

Реакции присоединения.

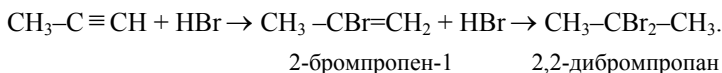
1. Гидрирование алкинов осуществляется при нагревании с теми же металлическими катализаторами (Ni, Pd или Pt), что и в случае алкенов, но с меньшей скоростью:



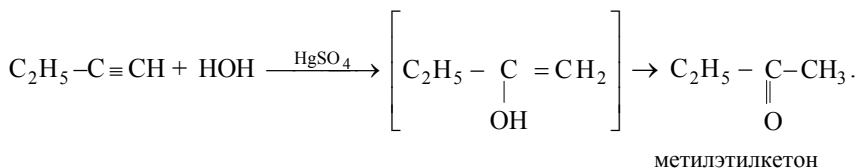
2. Галогенирование. Алкины обесцвечивают бромную воду (качественная реакция на кратную связь). Реакция галогенирования алкинов протекает медленнее, чем алкенов:



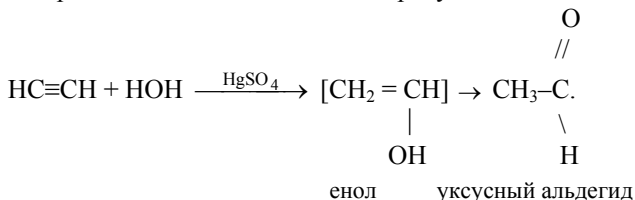
3. Гидрогалогенирование. Реакция протекает в соответствии с правилом В. В. Марковникова:



4. Гидратация (реакция М. Г. Кучерова). Присоединение воды к алкинам осуществляется в присутствии сульфата ртути. Эту реакцию открыл и исследовал в 1881 г. М. Г. Кучеров. Присоединение воды идёт по правилу Марковникова, образующийся при этом неустойчивый спирт с гидроксильной группой при двойной связи (так называемый енол) изомеризуется в более стабильное карбонильное соединение – кетон:



В случае гидратации ацетилена конечным продуктом является альдегид:

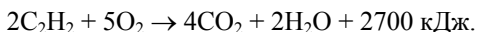


Реакции окисления.

1. Горение ацетилена:



(в недостатке кислорода ацетилен горит коптящим пламенем);



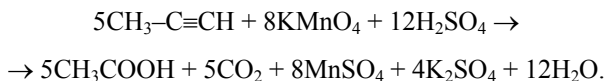
(при горении ацетилена в токе кислорода развивается температура до 3000 °С, что используется при ацетиленовой сварке)

2. Окисление алкинов перманганатом калия (алкины окисляются перманганатом калия труднее, чем алкены):

а) окисление ацетилена в нейтральной среде

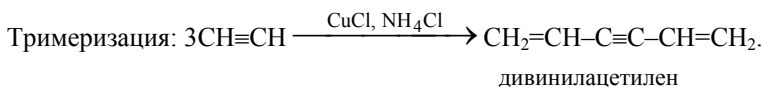
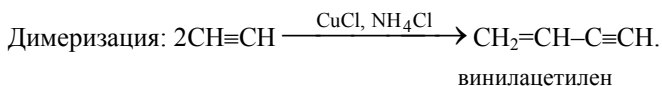


б) окисление алкинов в кислой среде

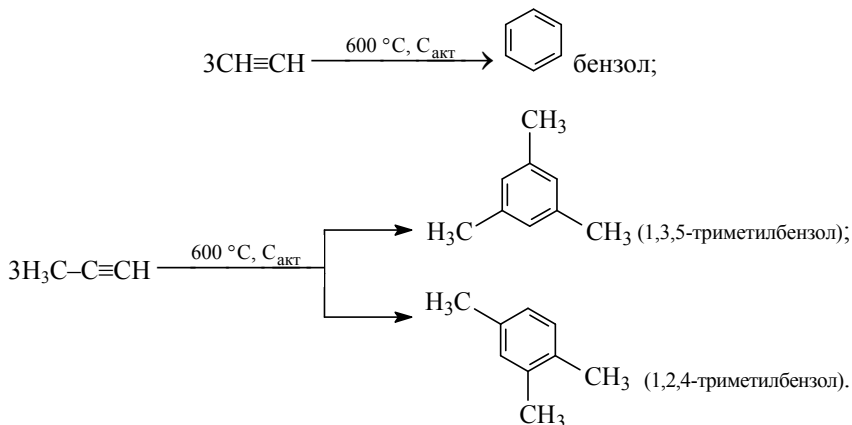


Реакции полимеризации. Ацетиленовые углеводороды ввиду наличия тройной связи склонны к реакциям полимеризации, которые могут протекать в нескольких направлениях:

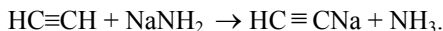
Под воздействием комплексных солей меди происходит димеризация и линейная тримеризация ацетилена:



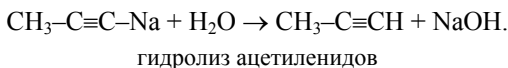
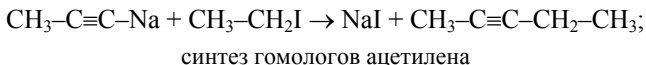
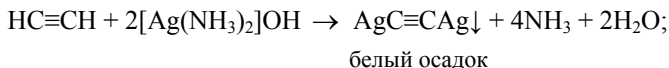
Наибольший интерес представляет тримеризация алкинов с образованием ароматических углеводородов. При нагревании ацетилена в присутствии активированного угля (*реакция Н. Д. Зелинского*) осуществляется циклическая тримеризация с образованием бензола:



Реакции замещения. Водородные атомы ацетилена способны замещаться металлами с образованием ацетилидов. Так, при действии на ацетилен металлического натрия или амида натрия образуется ацетилид натрия:



При взаимодействии ацетилена с аммиачным раствором оксида серебра образуются ацетилениды серебра, обладающие исключительной взрывчатостью:

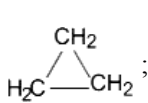


Применение. Ацетилен применяется в качестве исходного сырья для многих промышленных химических синтезов. Из него получают уксусную кислоту, синтетический каучук, поливинилхлоридные смолы. Тетрахлорэтан $\text{CHCl}_2\text{-CHCl}_2$ – продукт присоединения хлора к ацетилену – служит хорошим растворителем жиров и многих органических веществ и, что очень важно, безопасен в пожарном отношении. Ацетилен используют для автогенной сварки металлов.

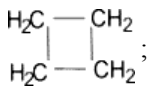
2.1.5. Циклоалканы (циклопарафины)

Общая формула гомологического ряда циклоалканов C_nH_{2n} , т.е. циклоалканы изомерны этиленовым углеводородам.

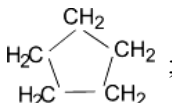
Номенклатура. Названия циклоалканов образуют добавлением префикса цикло- к названию соответствующего неразветвлённого предельного углеводорода с тем же числом углеродных атомов. Заместители нумеруют в соответствии с их положением в цикле таким образом, чтобы сумма чисел в названии вещества была минимальной.



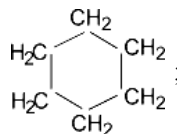
циклопропан



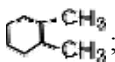
циклобутан



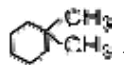
циклопентан



циклогексан

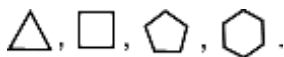


1,2-диметилциклогексан



1,1-диметилциклогексан

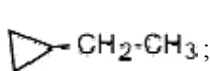
Очень часто в органической химии структурные формулы перечисленных циклоалканов изображают без символов С и Н простыми геометрическими фигурами



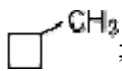
Изомерия:

1. Для циклопарафинов, начиная с C_4H_8 , характерны некоторые виды *структурной изомерии*, связанные:

1) с числом углеродных атомов в кольце – например,

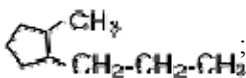


этилциклопропан

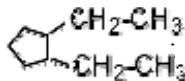


метилциклобутан

2) с числом углеродных атомов в заместителях

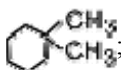


1-метил-2-пропилциклопентан

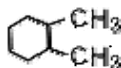


1,2-диэтилциклопентан

3) с положением заместителя в кольце



1,1-диметилциклогексан



1,2-диметилциклогексан

2. Для циклоалканов характерна *межклассовая* изомерия.

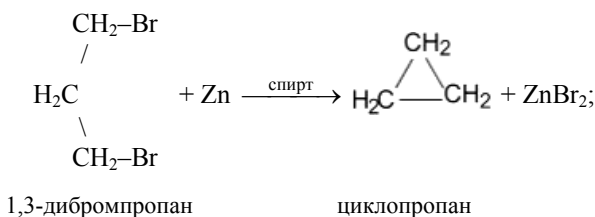
Циклоалканы изомерны алкенам.

3. При наличии двух заместителей в кольце у разных углеродных атомов возможна *геометрическая*, *цис-транс-изомерия*, начиная с C_5H_{10} , и *оптическая изомерия*. Оптическая изомерия проявляется в том случае, если молекула не имеет плоскости симметрии.

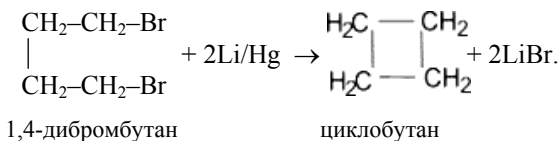
Получение. Наиболее часто применяющиеся способы получения циклоалканов следующие.

1. Циклизация дигалогенпроизводных углеводородов:

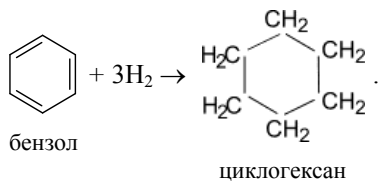
а) при действии цинка в среде этанола на соответствующие дигалогенпроизводные цепь углеродных атомов замыкается с образованием циклоалкана (реакция Густавсона):



б) при действии амальгамы лития на 1,4-дибромбутан:



2. Гидрогенизация ароматических соединений:



Физические свойства. Циклоалканы имеют более высокие температуры плавления, кипения и большую плотность, чем соответствующие алканы. При одинаковом составе температура кипения циклопарафина тем выше, чем больше размер цикла. Циклоалканы в воде практически не растворимы, однако растворимы в органических растворителях.

Химические свойства. Прочность (напряжённость) циклов зависит от числа атомов, участвующих в кольце, и эта закономерность объяснена теорией напряжения Адольфа Байера (1835 – 1917).

Прочность цикла определяется его степенью напряжённости, обусловленной изменением валентных углов образующих его атомов и отклонением связей этих атомов от нормального направления.

В кольце циклопропана все образующие его атомы лежат в одной плоскости и углы между направлениями валентных связей равны 60° (как в правильном треугольнике). В циклобутане эти углы равны 90° (как в правильном четырёхугольнике), а в циклопентане 108° (как в правильном пятиугольнике). Так как нормальный валентный угол атома углерода равен $109^\circ 28'$, можно вычислить величину уменьшения валентных углов атомов углерода, образующих названные циклы. Эта величина составляет:

у циклопропана $109^{\circ} 28' - 60^{\circ} = 49^{\circ} 28'$;

у циклобутана $109^{\circ} 28' - 90^{\circ} = 19^{\circ} 28'$;

у циклопентана $109^{\circ} 28' - 108^{\circ} = 1^{\circ} 28'$.

Так как при уменьшении валентного угла от нормального направления отклоняются обе образующие его валентности, можно, разделив на 2 полученные выше разности, рассчитать величину угла отклонения каждой валентной связи. Она составляет:

у циклопропана $49^{\circ} 28' : 2 = 24^{\circ} 44'$;

у циклобутана $19^{\circ} 28' : 2 = 9^{\circ} 44'$;

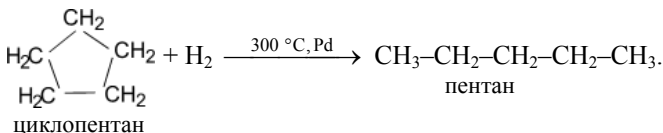
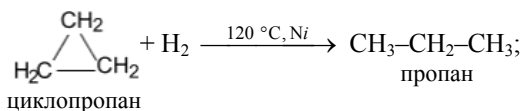
у циклопентана $1^{\circ} 28' : 2 = 0^{\circ} 44'$.

Наибольшее отклонение валентных связей претерпевают атомы углерода в трёхчленном кольце циклопропана; меньшее, но все же значительное – в четырёхчленном кольце циклобутана. В пятичленном кольце циклопентана отклонение каждой валентной связи очень невелико. Поэтому кольца циклопропана и циклобутана сильно напряжены и непрочны. В реакции они сравнительно легко разрываются, образуя соединения с открытой цепью. Кольцо циклопентана напряжено незначительно и поэтому прочно.

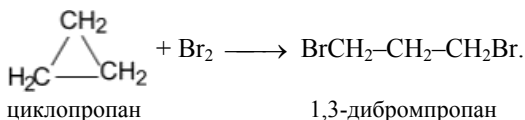
Низшие циклоалканы (циклопропан и циклобутан) ведут себя как ненасыщенные углеводороды, они способны вступать в реакции *присоединения*. Циклоалканы с большим количеством углеродных атомов в цикле ведут себя как алканы, для них характерны реакции *замещения*.

Реакции присоединения и замещения

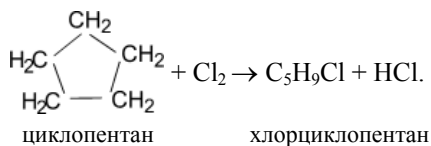
1. Гидрирование. При каталитическом гидрировании трёх-, четырёх- и пятичленные циклы разрываются с образованием алканов:



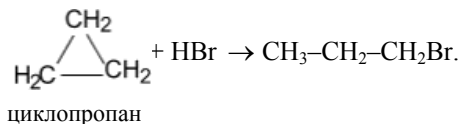
2. Галогенирование. Трёхчленный цикл при галогенировании разрывается, присоединяя атомы галогена:



Циклопарафины с пяти- и шестичленными циклами вступают при галогенировании в обычные для парафинов реакции замещения:

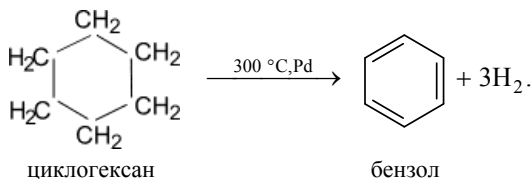


3. Гидрогалогенирование. Циклопропан и его гомологи взаимодействуют с галогенводородами с разрывом цикла:



Реакция осуществляется в соответствии с правилом В. В. Марковникова: водород присоединяется к наиболее гидрогенизированному атому углерода. Другие циклопарафины с галогенводородами не реагируют.

4. Дегидрирование. Соединения с шестичленными циклами при нагревании с катализаторами дегидрируются с образованием ароматических углеводородов:



Применение. Циклопарафины широко распространены в природе: входят в состав нефти, эфирных масел и др. Они находят применение в разных областях народного хозяйства. Так, циклопентан используется в разных синтезах как добавка к моторному топливу для повышения его качества. Циклогексан используется для синтеза полупродуктов при производстве синтетических волокон нейлона и капрона.

2.1.6. Ароматические углеводороды (арены)

Представители ароматических углеводородов – бензол C_6H_6 и его гомологи – имеют циклическое строение. Они могут иметь насыщенные или ненасыщенные боковые цепи. Некоторые из производных бензола обладают приятным запахом. Поэтому сохранилось их прежнее историческое название – ароматические углеводороды. В настоящее время известны многие вещества, которые по строению и химическим свойствам следуют отнести к ароматическим углеводородам. Бензол является самым типичным представителем ароматических углеводородов, в молекуле которого шесть атомов углерода.

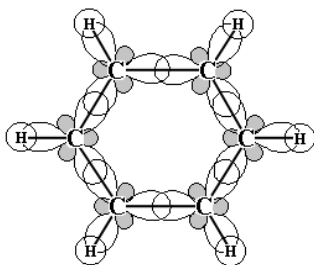
Строение молекулы бензола. Экспериментальные данные показывают, что в молекуле бензола 92,3% углерода, как и в молекуле ацетилена. Следовательно, простейшая формула бензола должна быть такая же, как у ацетилена, – CH . Но плотность паров бензола по водороду равна 39, а масса его моля – 78 г ($2D_{\text{H}} = 2 \cdot 39$). Если формула бензола действительно была бы CH , то масса его моля должна быть 13 г, а не 78 г. Следовательно, молекула бензола состоит из шести атомов углерода и шести атомов водорода ($78 : 13 = 6$), а его молекулярная формула C_6H_6 .

Эксперименты показали, что при повышенной температуре и в присутствии катализаторов к каждой молекуле бензола присоединяются три молекулы водорода и образуется циклогексан. Это доказывает циклическое строение бензола.

Согласно современным представлениям, в молекуле бензола у каждого атома углерода одно s - и два p -электронных облака гибридизованы (sp^2 -гибридизация), а одно p -электронное облако негибридизованное. Все три гибридизованных электронных облака, перекрываясь с гибридизованными облаками соседних атомов углерода и s -облаками атомов водорода, образуют три σ -связи, которые находятся в одной плоскости. Негибридизованные p -электронные облака атомов углерода расположены перпендикулярно плоскости направления σ -связей. Эти облака тоже перекрываются друг с другом (рис. 4).

В цикле молекулы бензола нет трёх отдельных двойных связей: негибридизованное p -электронное облако первого атома углерода перекрывается с негибридизованными p -электронными облаками второго и шестого атомов углерода, а p -электронное облако второго атома углерода перекрывается с негибридизованными p -электронными облаками первого и третьего атомов углерода.

Все связи $\text{C}-\text{C}$ в бензоле равноценны, их длина равна 0,140 нм, что соответствует промежуточному значению между длиной простой связи (0,154 нм) и двойной (0,134 нм). Это



означает, что в молекуле бензола между углеродными атомами нет чисто простых и двойных связей (как в формуле, предложенной в 1865 г. немецким химиком Ф. Кекуле), а все они выровнены (делокализованы). Чтобы показать равноценность связей в молекуле бензола, структурную формулу изображают при помощи одной из схем (рис. 5).

Рис. 4. Строение молекулы бензола

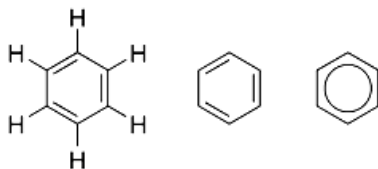
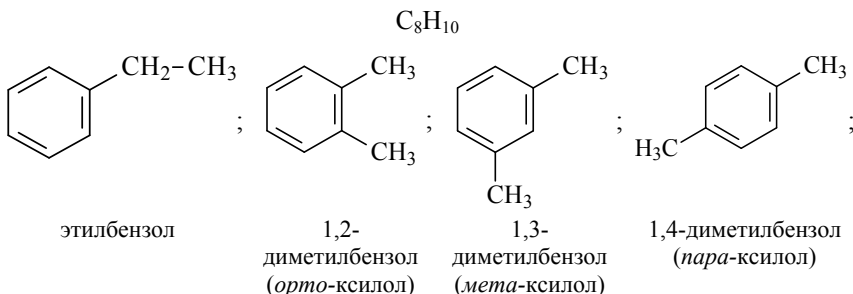
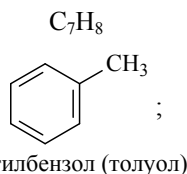
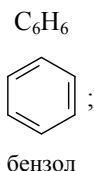


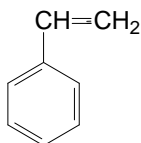
Рис. 5. Бензол

Так как электронная плотность в молекуле бензола распределена равномерно, то правильнее структурную формулу бензола изображать в виде шестиугольника с окружностью внутри. Известно много сходных с бензолом ароматических углеводородов – гомологов бензола. Соединения углерода и водорода, в молекулах которых имеется бензольное кольцо, или ядро, относятся к *ароматическим углеводородам*.

Изомерия и номенклатура. При замещении водородных атомов в молекуле бензола различными радикалами образуются гомологи бензола: метилбензол (толуол), этилбензол, пропиленбензол и т.д. Если в молекуле бензола атомы водорода замещены двумя радикалами, то образуются *орто*-, *мета*- и *пара*-производные бензола. Другой способ наименования таких веществ состоит в том, что атомы углерода в формулах нумеруют. Известны ароматические соединения, в боковых цепях которых имеются радикалы непредельных углеводородов. Простейшим представителем таких углеводородов является винилбензол, или стирол ($C_6H_5-CH=CH_2$).

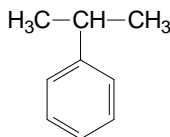
Общая формула ароматических соединений – гомологов бензола – C_nH_{2n-6} :





винилбензол
(стирол)

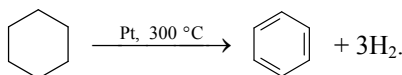
;



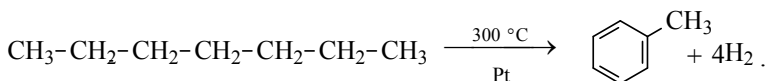
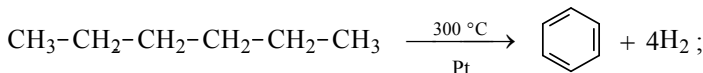
изопропилбензол
(кумол)

Получение. Важнейшими источниками ароматических углеводородов являются каменноугольная смола, газы, образующиеся при коксовании (пиролизе) углей, продукты переработки нефти.

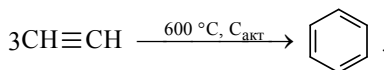
1. Бензол образуется из циклогексана, выделяемого из некоторых сортов нефти:



2. В присутствии оксидных катализаторов н-гексан тоже превращается в бензол, н-гептан – в толуол:



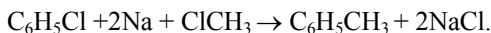
3. Если пропустить ацетилен при 600°C над активированным углем, то он превращается в бензол (реакция Зелинского):



4. Перегонка солей бензойной кислоты с щелочами:



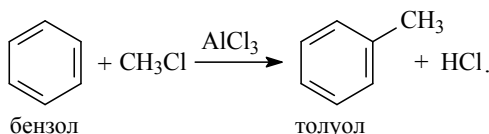
5. Гомологи бензола получают по реакции Вюрца – Фиттига:



хлорбензол

толуол

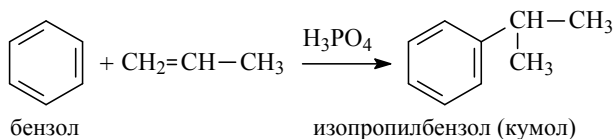
6. Реакция Фриделя–Крафтса–Густавсона (реакции алкилирования бензола) протекает по схеме:



бензол

толуол

7. Алкилирование бензола непредельными соединениями:

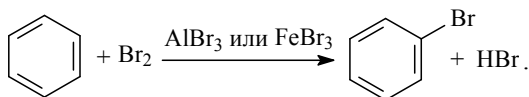


Химические свойства. По химическим свойствам арены отличаются от предельных и непредельных углеводородов. Это объясняется особенностями строения бензольного кольца. Делокализация шести π -электронов в циклической системе понижает энергию молекулы, что обуславливает повышенную устойчивость (ароматичность) бензола и его гомологов.

Поэтому арены не склонны вступать в реакции присоединения или окисления, которые ведут к нарушению ароматичности. Для них наиболее характерны реакции, идущие с сохранением ароматической системы, а именно, реакции замещения атомов водорода, связанных с циклом. Наличие областей повышенной π -электронной плотности с двух сторон плоского ароматического цикла ведёт к тому, что бензольное кольцо является нуклеофилом и в связи с этим склонно подвергаться атаке электрофильным реагентом. Таким образом, для ароматических соединений наиболее типичны реакции электрофильного замещения. Другие реакции (присоединение, окисление) идут с трудом.

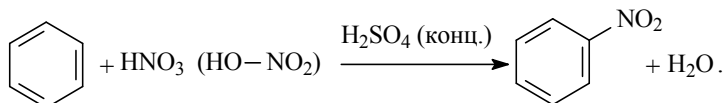
Реакции замещения

1. Галогенирование:

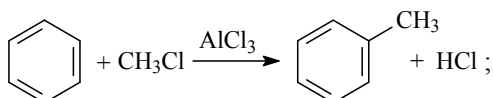


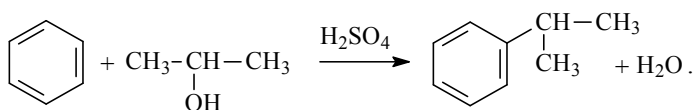
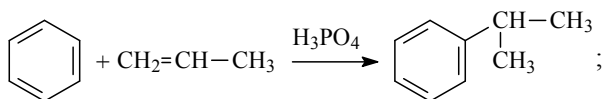
Бензол не обесцвечивает бромную воду!

2. Нитрование:



3. Алкилирование:

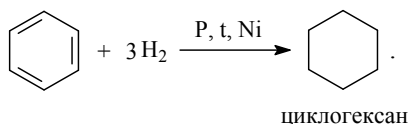




Реакции присоединения

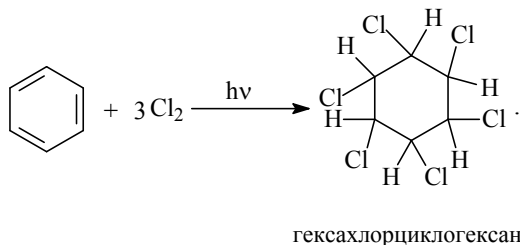
1. Гидрирование.

Присоединение водорода к бензолу и его гомологам происходит при повышенной температуре и давлении в присутствии металлических катализаторов:

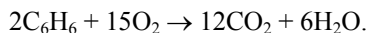


2. Радикальное хлорирование аренов.

В условиях радикальных реакций (ультрафиолетовое облучение, повышенная температура) возможно присоединение галогенов к ароматическим соединениям. При радикальном хлорировании бензола получен гексахлоран (средство борьбы с вредными насекомыми):

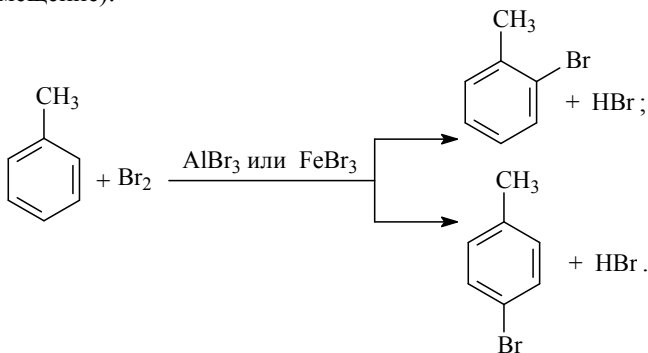


Реакции окисления. Бензол не окисляется даже под действием сильных окислителей (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и т.п.), поэтому он часто используется как инертный растворитель при проведении реакций окисления других органических соединений. Бензол горит на воздухе:

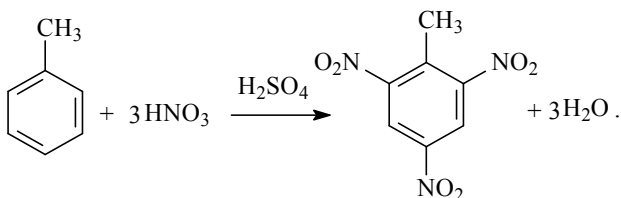


Химические свойства гомологов бензола. Заместители в бензольном кольце оказывают ориентирующее действие на процесс вхождения второго заместителя: направляют его в строго определённое положение.

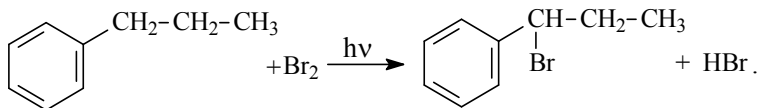
Алкильные заместители в бензольном кольце незначительно увеличивают активность гомологов бензола и перераспределяют π -электронную плотность таким образом, что предпочтительным становится замещение в положения 2, 4 и 6 относительно алкильного заместителя (*орто*- и *пара*-замещение):



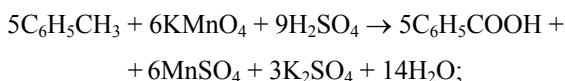
Нитрование толуола приводит к образованию тринитропроизводного:

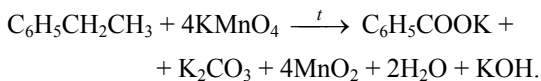
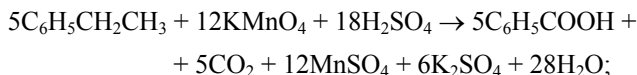


При облучении ультрафиолетовым светом гомологи бензола вступают в реакцию замещения по боковой цепи, причём наибольшую активность имеют атомы углерода, непосредственно соединённые с бензольным кольцом:



Гомологи бензола горят с образованием углекислого газа и воды, а также окисляются растворами перманганата калия по боковой цепи с образованием бензойной кислоты или её солей:





2.2. КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

2.2.1. Спирты

Спиртами называются соединения, содержащие одну или несколько гидроксильных групп (–ОН), связанных с углеводородным радикалом.

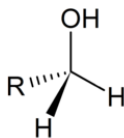
В зависимости от числа гидроксильных групп спирты делят на одно-, двух- и трёхатомные.

По типу атома углерода, с которым связана гидроксильная группа, спирты классифицируют как:

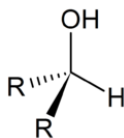
первичные $\text{R}-\text{CH}_2-\text{OH}$,

вторичные $\text{R}_2\text{CH}-\text{OH}$,

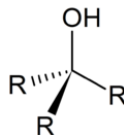
третичные $\text{R}_3\text{C}-\text{OH}$.



первичный спирт



вторичный спирт



третичный спирт

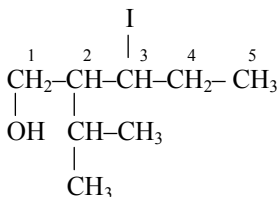
По строению углеводородной цепи различают насыщенные, ненасыщенные и ароматические спирты. Вещества, у которых –ОН-группа находится непосредственно у бензольного кольца, называются фенолами.

Общая формула гомологического ряда предельных одноатомных спиртов – $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$.

Гомологический ряд, номенклатура

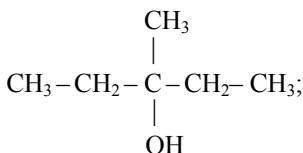
Формула	Систематическое название	Традиционное название
CH_3OH	Метанол	Метиловый спирт
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Этанол	Этиловый спирт
$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	Пропанол	Пропиловый спирт
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	Бутанол	Бутиловый спирт
$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$	Пентанол	Амиловый спирт
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2\text{OH}$	Фенилкарбинол	Бензиловый спирт
$\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{OH}$	Этандиол-1,2	Этиленгликоль
$\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$	Пропантриол-1,2,3	Глицерин

Название спиртов по номенклатуре ИЮПАК включает в себя наименование соответствующего углеводорода с добавлением суффикса -ол (положение гидроксильной группы указывают цифрой). При нумерации атомов главной цепи гидроксигруппа имеет преимущество перед алкильными группами, атомами галогенов и кратной связью.

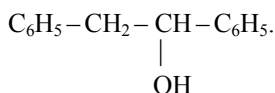


2-изопропил-3-иод-1-пентанол

Вторичные и третичные спирты сложного строения называют по рациональной номенклатуре.



метилдиэтилкарбинол



бензилфенилкарбинол

Изомерия.

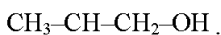
Для спиртов характерны:

1. Структурная изомерия:

а) изомерия углеродного скелета (начиная с $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$)



бутанол-1

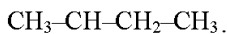


2-метилпропанол-1

б) изомерия положения гидроксильной группы (начиная с $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$).



бутанол-1



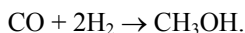
бутанол-2

2. Межклассовая изомерия с простыми эфирами ($\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$ и $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3$).

Физические свойства. Низшие спирты (до C_{12}) являются жидкостями с характерным запахом и вкусом. Температуры кипения спиртов значительно выше, чем температуры кипения эфиров или углеводородов, имеющих ту же молекулярную массу. Причиной этого являются межмолекулярные водородные связи, характерные для спиртов. Хотя их энергии и не так велики (21 кДж/моль), водородные связи обуславливают значительную ассоциацию молекул спиртов, что и ведёт к росту теплоты испарения, а следовательно, и температуры кипения. Метанол и этанол смешиваются с водой в любых соотношениях; с увеличением молекулярной массы растворимость спиртов в воде уменьшается.

Получение. В промышленности:

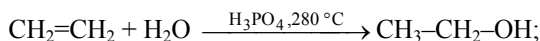
1. Метанол получают *из синтез-газа с использованием катализатора* (ZnO, Cu) при $250\text{ }^\circ\text{C}$ и давлении $5\text{...}10$ МПа.



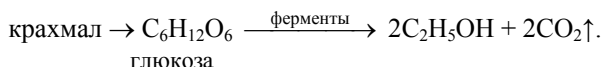
Ранее метанол получали сухой перегонкой древесины без доступа воздуха.

2. Этанол получают:

а) гидратацией этилена

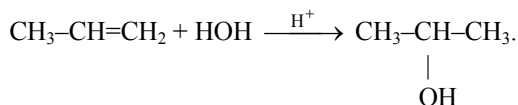


б) брожением крахмала (или целлюлозы)

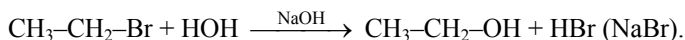


В лаборатории:

1. Кислотный гидролиз

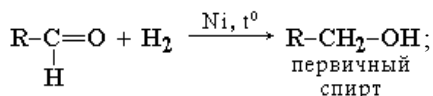


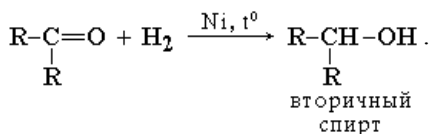
2. Щелочной гидролиз



Чтобы сдвинуть равновесие вправо, добавляют щёлочь, которая нейтрализует образующуюся кислоту.

3. Восстановление альдегидов и кетонов. Альдегиды образуют первичные спирты, а кетоны – вторичные.

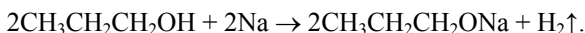




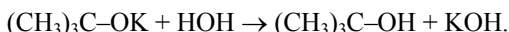
Химические свойства.

Реакции с разрывом связи RO–H

1. Спирты реагируют с щелочными и щёлочноземельными металлами, образуя солеобразные соединения – алкоголяты. Со щелочами спирты не взаимодействуют.

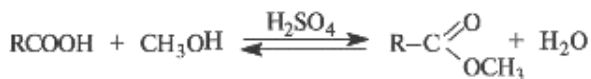


В присутствии воды алкоголяты гидролизуются:



Это означает, что спирты более слабые кислоты, чем вода.

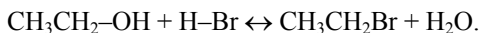
2. Взаимодействие с органическими кислотами (реакция этерификации) приводит к образованию сложных эфиров:



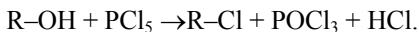
Реакции с разрывом связи R–OH

1. Замещение гидроксильной группы –OH атомами галогена.

Такое замещение происходит при взаимодействии спиртов с галогенводородами в кислой среде с образованием галогеналканов:

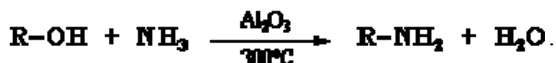


Спирты можно превратить в галогеналканы также действием галогенидов фосфора:



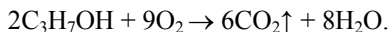
2. Замещение гидроксильной группы –OH на аминогруппу.

При взаимодействии спиртов с аммиаком в присутствии оксида алюминия в качестве катализатора образуются амины:



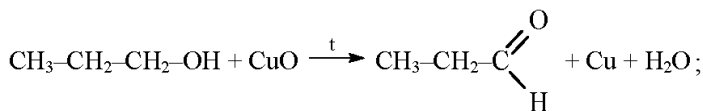
Реакции окисления

1. Горение (полное окисление)

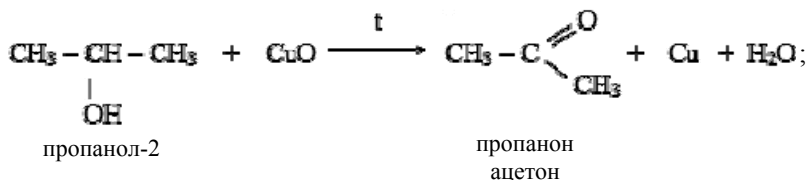


2. Неполное окисление под действием различных окислителей:

а) первичные спирты превращаются в альдегиды (или в карбоновые кислоты):



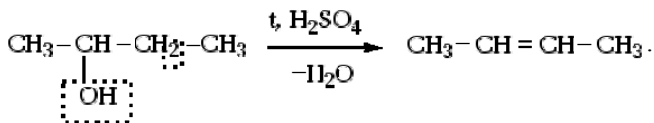
б) вторичные спирты окисляются до кетонов:



в) третичные спирты устойчивы к действию окислителей.

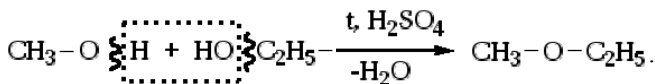
Дегидратация. Дегидратация протекает при нагревании с водоотнимающими реагентами.

1. Внутримолекулярная дегидратация приводит к образованию алкенов ($t > 180^\circ\text{C}$):



Отщепление воды происходит согласно правилу А. М. Зайцева.

2. При межмолекулярной дегидратации образуются простые эфиры ($t < 180^\circ\text{C}$):



Обе реакции конкурируют между собой. Увеличение температуры и разбавление инертным растворителем благоприятствуют внутримолекулярному процессу.

Применение. Метанол (CH_3OH) применяют для производства формальдегида, уксусной кислоты, а также в качестве алкилирующего агента, растворителя в производстве лаков и красок. Сильный яд. ПДК 5 мг/м^3 .

Этанол ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) применяют в производстве ацетальдегида, хлороформа, диэтилового эфира, этилацетата, уксусной кислоты.

n-Пропанол ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) применяют в производстве пестицидов и лекарств, а также в качестве растворителя для восков, природных и синтетических смол.

Изопропиловый спирт ($(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$) применяют в производстве ацетона, H_2O_2 , изопропилацетата, изопропиламина, косметических и лекарственных средств, а также в качестве растворителя ацетатов целлюлозы, этилцеллюлозы, эфирных масел.

n-Бутиловый спирт ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) применяют в производстве бутилацетата, 2-этилгексанола, гербицидов.

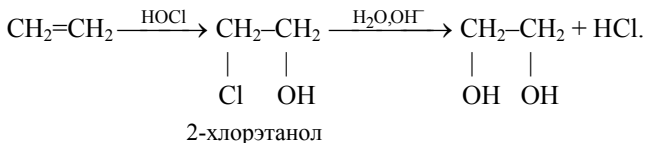
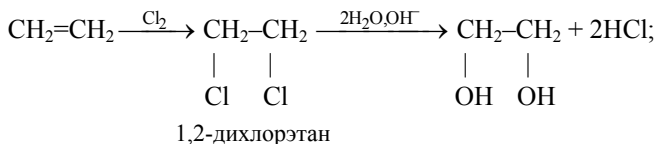
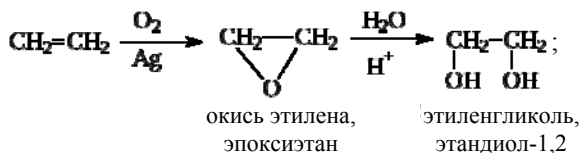
Изобутиловый спирт ($(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$) применяют в синтезе пластификаторов, гербицидов, в качестве растворителя при производстве лаков и красок.

2.2.2. Многоатомные спирты

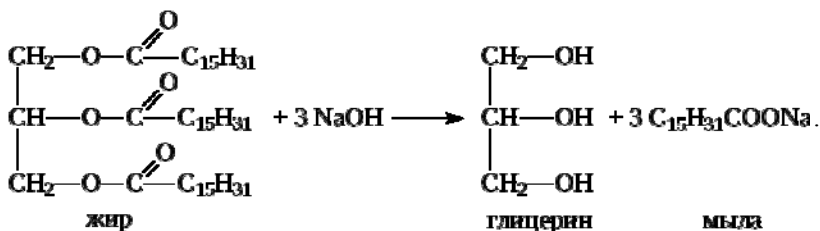
Физические свойства. Этиленгликоль и глицерин – бесцветные, вязкие жидкости, хорошо растворимые в воде, имеют высокие температуры кипения.

Получение.

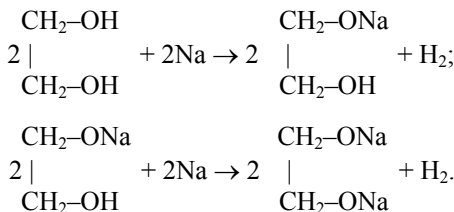
1. Этиленгликоль (этандиол-1,2) синтезируют из этилена различными способами:



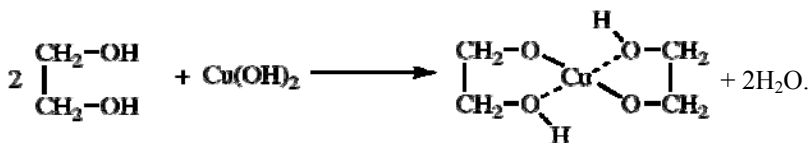
2. Глицерин (пропантриол-1,2,3) получают гидролизом жиров по схеме:



Химические свойства. Для многоатомных спиртов характерны основные реакции одноатомных спиртов. В отличие от них, они могут образовывать производные по одной или по нескольким гидроксильным группам, в зависимости от условий проведения реакций. Многоатомные спирты, как и одноатомные, проявляют свойства кислот при взаимодействии с активными металлами, при этом происходит последовательное замещение атомов водорода в гидроксильных группах:

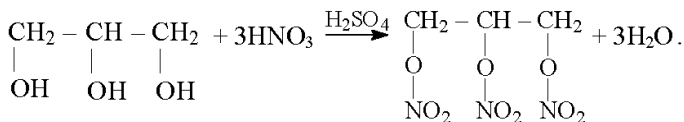


Увеличение числа гидроксильных групп в молекуле приводит к усилению кислотных свойств многоатомных спиртов по сравнению с одноатомными. Так, они способны растворять свежеосаждённый гидроксид меди(II) с образованием внутримолекулярных соединений:



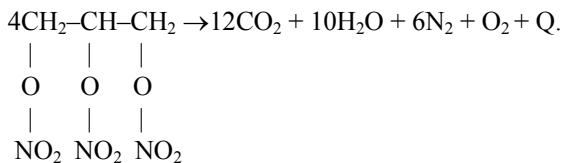
Одноатомные спирты с $\text{Cu}(\text{OH})_2$ не реагируют.

Глицерин легко нитруется, давая *тринитроглицерин* – сильное взрывчатое вещество (основа динамита):



глицеринтринитрат

При его взрыве выделяется большое количество газов и тепла:



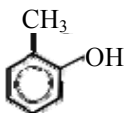
2.2.3. Фенолы

Фенолы – соединения, содержащие гидроксил, который непосредственно связан с атомом углерода ароматического кольца. По числу гидроксильных групп, присоединённых к кольцу, фенолы подразделяются на одно-, двух- и многоатомные. Основные представители:

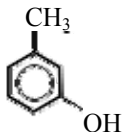
1. Одноатомный фенол, или карболовая кислота ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$);
2. Двухатомные фенолы – это пирокатехин ($\text{o-C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$), резорцин ($\text{m-C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$), гидрохинон ($\text{p-C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$).

Изомерия фенолов обусловлена взаимным положением заместителей в бензольном кольце:

орто-крезол



мета-крезол



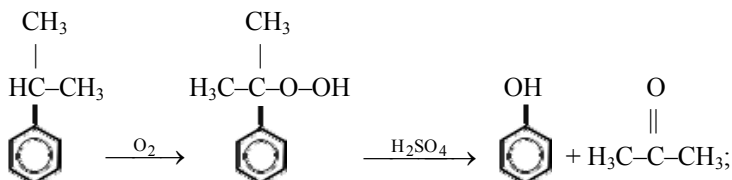
пара-крезол



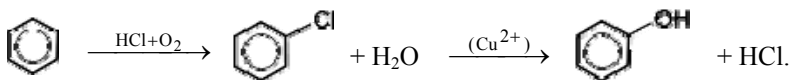
Физические свойства. Фенолы являются бесцветными кристаллическими веществами с очень своеобразным, сильным и устойчивым запахом, в воде растворимы мало. При хранении на воздухе постепенно темнеют (окисляются).

Получение. Фенол в промышленности получают:

1. Окислением изопропилбензола (кумола) в гидропероксид с последующим разложением его серной кислотой:



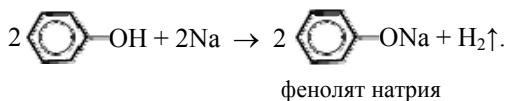
2. Из бензола по способу Рашига (1863 – 1928):



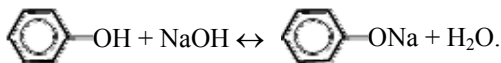
Химические свойства.

Реакции функциональной группы (–OH)

1. Фенолы, в отличие от спиртов, образуют феноляты не только при взаимодействии с активными металлами, но и с водными растворами щелочей:



2. Реакции с основаниями:



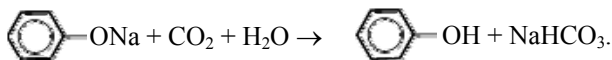
Из этого следует, что в фенолах, благодаря влиянию ароматического ядра, водород гидроксила подвижнее, чем в спиртах, и они обладают большими, чем спирты, кислотными свойствами (поэтому простейший фенол и был назван карболовой кислотой). Константа диссоциации фенола $K_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}} = 1,7 \cdot 10^{-10}$, т.е. больше, чем константа диссоциации воды ($K_{\text{H}_2\text{O}} = 1,8 \cdot 10^{-16}$). Спирты же менее диссоциированы, чем вода.

Увеличение подвижности водорода в фенольном гидроксиде – результат взаимодействия (сопряжения) электронной пары атома кислорода с ароматической шестеркой π -электронов ядра бензола.

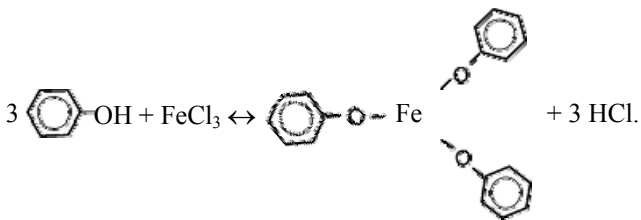
Электронные смещения вызывают увеличение сдвига пары электронов связи O–H в сторону кислорода, т.е. увеличивают поляризацию этой связи. Таким образом, возрастает частичный положительный заряд атома водорода, и он легче отрывается в виде H^+ .

3. Взаимодействие с кислотами.

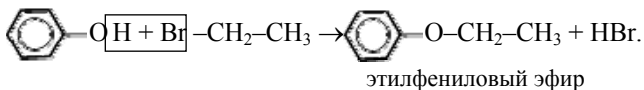
Фенолы – очень слабые кислоты, поэтому феноляты легко гидролизуются и разрушаются не только сильными, но и очень слабыми кислотами:



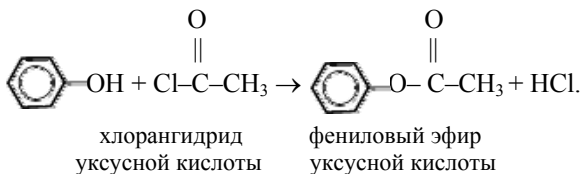
4. Качественная реакция на фенолы (образование фиолетового окрашивания при взаимодействии с FeCl_3):



5. Образование простых эфиров:

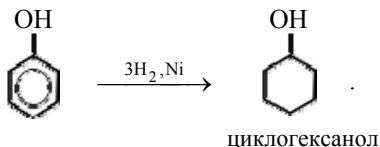


6. Образование сложных эфиров:

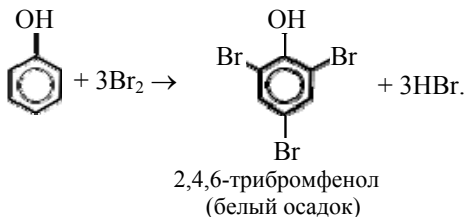


Реакции ароматического кольца

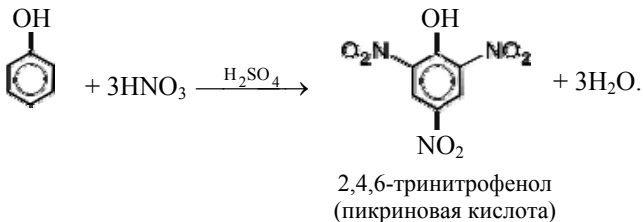
1. Гидрирование:



2. Реакция галогенирования (бромирования) – качественная реакция на фенол:



3. Реакция нитрования:



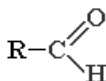
Применение многоатомных спиртов и фенолов. *Этиленгликоль* применяют в качестве антифриза (вещества, добавляемые к воде для предупреждения её замерзания, их применяют в зимнее время для охлаждения автомобильных моторов, стволов пулеметов и др.); для синтеза высокомолекулярных соединений (например, лавсана). Применяют в производстве целлофана, полиуретанов; входит в состав тормозных и закалочных жидкостей.

Глицерин применяют в пищевой промышленности, парфюмерии и в медицине (для изготовления мазей, смягчающих кожу); в кожевенном производстве и в текстильной промышленности; для производства нитроглицерина.

Фенол применяется при производстве фенолформальдегидных смол, синтетических волокон и красителей, в фармацевтической промышленности и как антисептик (карболовая кислота).

2.2.4. Альдегиды и кетоны

Альдегиды. *Альдегидами* называются органические соединения, содержащие карбонильную группу, в которой атом углерода связан с радикалом и одним атомом водорода:



Общая формула $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$.

Углеводородные радикалы могут быть алифатическими, алициклическими (насыщенными или ненасыщенными) или ароматическими.

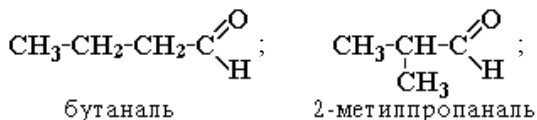
Номенклатура. По правилам номенклатуры ИЮПАК при составлении названия альдегида за основу выбирают наиболее длинную углеродную цепь, которая включает карбонильную группу. Эта группа получает наименьший номер. К названию углеводорода, соответствующего главной цепи, прибавляют суффикс -аль.

Формула	Название	
	систематическое	тривиальное
$\text{H}_2\text{C}=\text{O}$	Метаналь	Муравьиный альдегид (формальдегид)
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{O}$	Этаналь	Уксусный альдегид (ацетальдегид)
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{O}$	Бутаналь	Масляный альдегид
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}=\text{O}$	2-метил-пропаналь	Изомасляный альдегид
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}=\text{O}$	Бутен-2-аль	Кротоновый альдегид

Изомерия. Для альдегидов характерны:

1. Структурная изомерия:

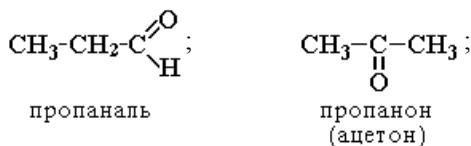
а) изомерия углеродного скелета, начиная с C₄:



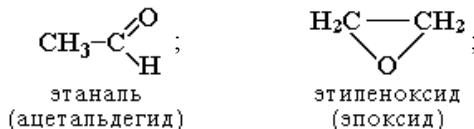
б) изомерия положения карбонильной группы

2. Межклассовая изомерия:

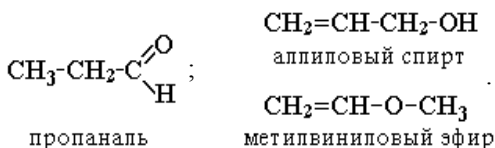
б) межклассовая изомерия с кетонами, начиная с C₃:



в) межклассовая изомерия с циклическими оксидами (с C₂):



г) межклассовая изомерия с непредельными спиртами и простыми эфирами (с C₃):

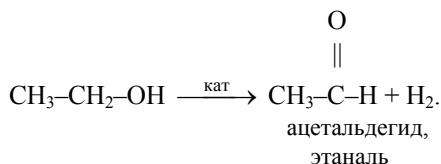


Физические свойства. Простейший альдегид – муравьиный – газ с весьма резким запахом. Другие низшие альдегиды – жидкости, хорошо растворимые в воде. Альдегиды обладают удушливым запахом, который при многократном разведении становится приятным, напоминая запах плодов. Более высокомолекулярные (C₁₀ и выше) альдегиды в разбавленном состоянии имеют цветочные запахи; многие из них встречаются в натуральных эфирных маслах цветов. Характерным свойством альдегидов является их способность давать красное или фиолетовое окрашивание с фуксинсернистой кислотой в кислой среде. Альдегиды кипят при более низкой температуре, чем спирты с тем же числом углеродных атомов. Это связано с отсутствием в альдегидах водородных связей.

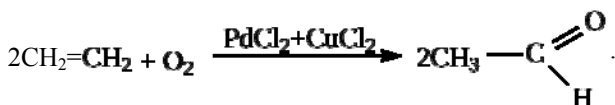
Получение. 1. Наиболее часто применяющимися способами получения альдегидов являются окисление и каталитическое дегидрирование первичных спиртов:

а) окисление первичных спиртов. Эти реакции приводились уже при рассмотрении химических свойств спиртов;

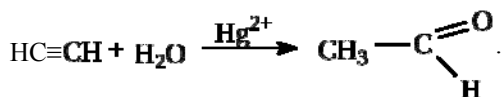
б) дегидрирование первичных спиртов. Реакцию проводят, пропуская пары спирта над нагретым до 200...300 °С катализатором, в качестве которого используется медь, никель, кобальт и др.:



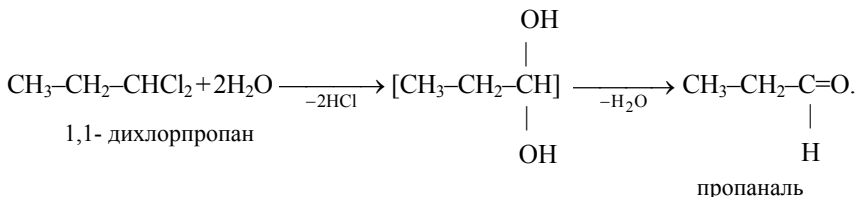
2. Разработан метод получения уксусного альдегида окислением этилена кислородом воздуха в присутствии солей меди и палладия:



3. Уксусный альдегид получают гидратацией ацетилена по реакции М. Г. Кучерова:



4. Альдегиды получают гидролизом дигалогенпроизводных углеводов, однако только тех, у которых оба атома галогена расположены у одного из концевых атомов углерода:

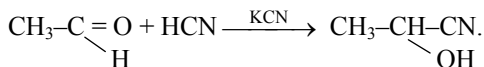


Химические свойства. Химические свойства определяются особенностями строения карбонильной группы >C=O, обладающей полярностью – электронная плотность между атомами С и О распределена неравномерно, смвинута к более электроотрицательному атому О. В результате карбонильная группа приобретает повышенную реакционную способ-

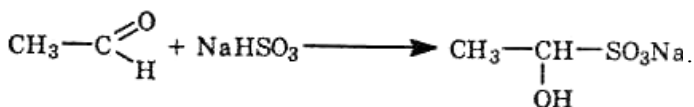
ность, что проявляется в разнообразных реакциях присоединения по двойной связи.

Присоединение по двойной связи C=O

1. Альдегиды реагируют с синильной кислотой HCN, образуя гидросинитрилы – соединения, содержащие у одного атома углерода OH- и CN-группу:

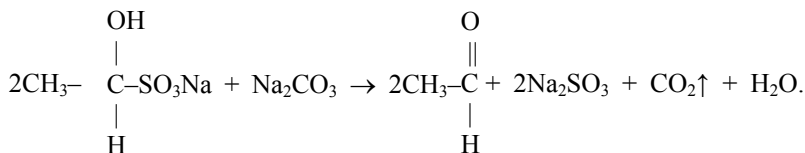


2. Присоединение гидросульфита натрия (NaHSO₃) приводит к образованию гидросульфитных производных альдегидов, которые легко разлагаются водой. Эта реакция является качественной.



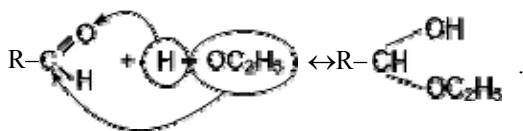
гидросульфитное производное уксусного альдегида

При нагревании с раствором соды гидросульфитного производного уксусного альдегида образуется альдегид:



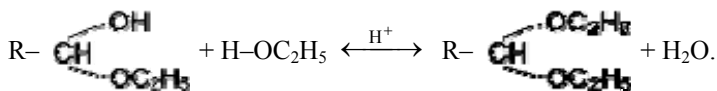
Данное свойство используется для очистки альдегидов и выделения их из смесей.

3. Взаимодействие со спиртами приводит к образованию полуацеталей:



полуацеталь

При обработке полуацеталей избытком спирта в кислой среде образуются ацетали:

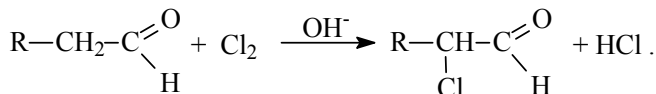


полуацеталь

ацеталь

Реакции с участием атомов водорода, расположенных при α -углеродном атоме

1. Подвижность протонов, расположенных в α -положении относительно карбонильной группы, даёт возможность реагировать с галогенами (Cl_2 , Br_2 , I_2). Реакции ускоряются в присутствии и кислот, и оснований:

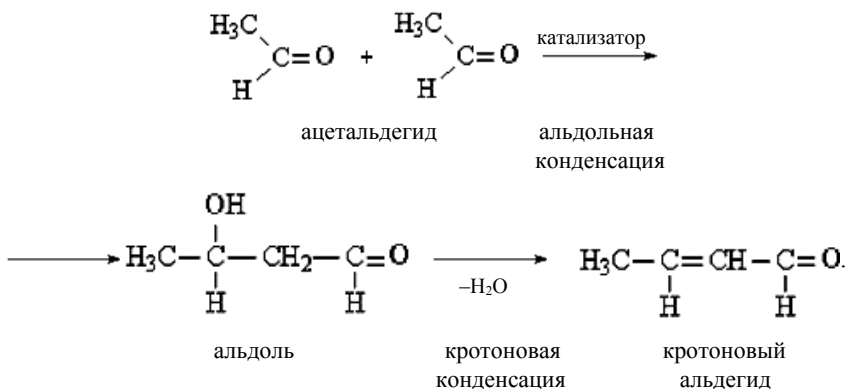


Роль катализатора заключается в ускорении процесса енолизации.

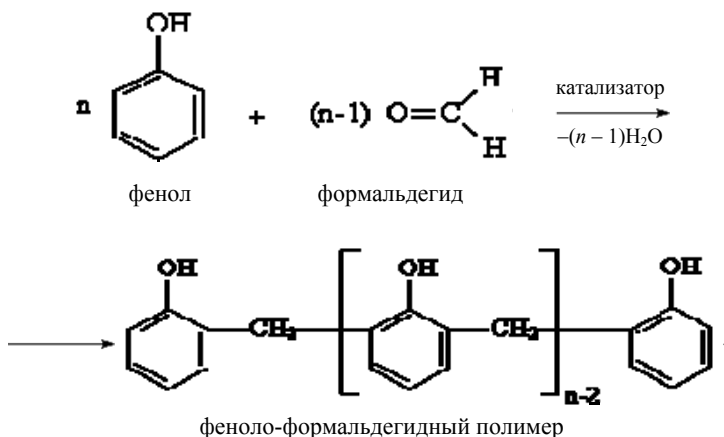
2. Реакции конденсации:

а) для альдегидов возможна конденсация, проходящая между двумя молекулами одного и того же соединения. При такой конденсации альдегидов двойная связь одной из молекул раскрывается, образуется соединение, содержащее одновременно альдегидную и OH -группу, называемое альдолом (альдегидоспирт).

Протекающую конденсацию называют, соответственно, *альдольной*, эту реакцию катализируют основания. Полученный альдоль может далее конденсироваться с образованием двойной связи $\text{C}=\text{C}$ и выделением конденсационной воды. В итоге получается ненасыщенный альдегид (кетоновый альдегид). Такую конденсацию называют *кетоновой* по названию первого соединения в ряду ненасыщенных альдегидов:

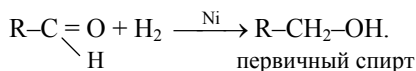


б) конденсация альдегидов и кетонов с фенолами идёт с удалением карбонильного атома O (в виде воды), а метиленовая группа CH_2 встраивается между двумя молекулами фенола. Наиболее широко эту реакцию применяют для получения фенолоформальдегидных смол:



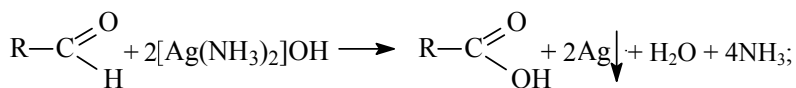
Реакции восстановления.

1. Присоединение водорода к альдегидам осуществляется в присутствии катализаторов (Ni, Co, Pd и др.) и приводит к образованию первичных спиртов:

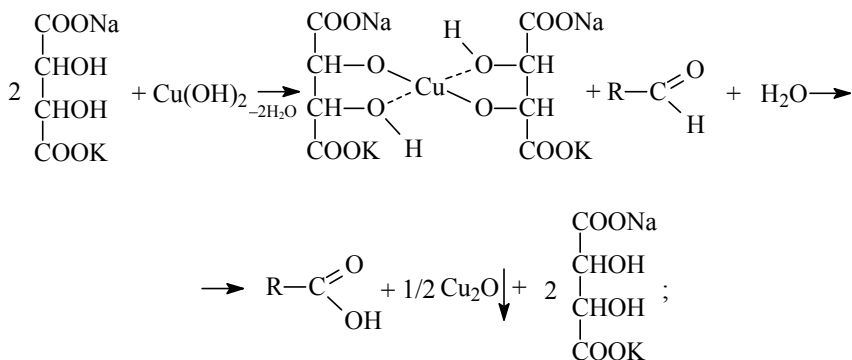


Реакции окисления. Альдегиды легко окисляются, образуя соответствующие карбоновые кислоты:

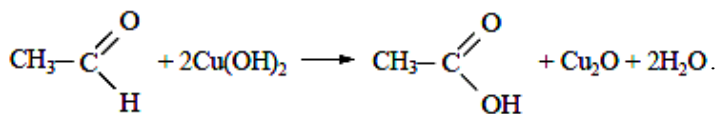
а) аммиачный раствор оксида серебра $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ при нагревании с альдегидами окисляет альдегид до кислоты (в виде её аммониевой соли) с образованием свободного металлического серебра. Восстановленное серебро покрывает тонким слоем стенки химического сосуда, в котором осуществляется реакция, и получается серебряное зеркало. Эта реакция, получившая поэтому название «серебряного зеркала», служит качественной реакцией на альдегиды:



б) альдегиды окисляются фелинговой жидкостью. Реактив Фелинга – это водно-щелочной раствор, образованный из $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и калиево-натриевой соли винной кислоты (сегнетовой соли). При сливании растворов образуется комплексное соединение (типа гликолята меди). Далее альдегид восстанавливает двухвалентную медь до одновалентной. Кетоны в такие реакции не вступают.



в) взаимодействие с гидроксидом меди(II):



Применение. *Муравьиный альдегид (формальдегид)* используется для получения карбамидных смол при взаимодействии с мочевиной, на основе которых производятся пластмассы, необходимые для нужд электротехники. 40%-ный раствор формальдегида (формалин) используется в кожевенной промышленности для дубления кож, для дезинфекции зерно- и овощехранилищ, теплиц, парников, для протравливания семян перед посевом, для хранения анатомических препаратов, а также в производстве некоторых лекарственных препаратов.

Уксусный альдегид (ацетальдегид) является исходным сырьем для получения в промышленном масштабе уксусной кислоты, уксусного ангидрида, этилового спирта, этилацетата и других ценных продуктов, а при конденсации с аминами и фенолами – различных синтетических смол.

Кетоны. *Кетонами* называются соединения, в молекуле которых карбонильная группа связана с двумя углеводородными радикалами.

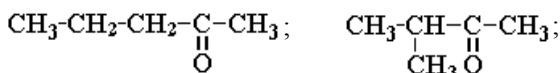
Общая формула кетонов $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$.

Номенклатура. По правилам номенклатуры ИЮПАК при составлении названия кетона за основу выбирают наиболее длинную углеродную цепь, которая включает карбонильную группу. Эта группа получает наименьший номер. К названию углеводорода, соответствующего главной цепи, прибавляют суффикс -он.

Изомерия. Для кетонов характерны:

I. Структурная изомерия:

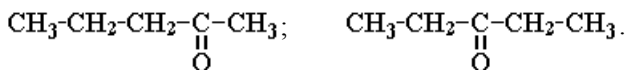
а) изомерия углеродного скелета (с C₅):



пентанон-2

3-метилбутанон-2

б) изомерия положения карбонильной группы (с C₅):



пентанон-2

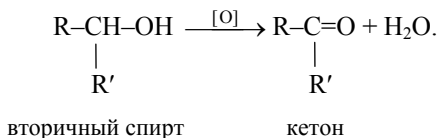
пентанон-3

II. Межклассовая изомерия (аналогично альдегидам).

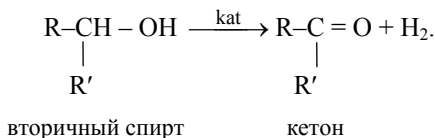
Физические свойства. Низшие кетоны – жидкости, легко растворимые в воде. В основном, кетоны обладают приятным запахом, напоминающим запах цветов. Как и альдегиды, кетоны кипят при более низкой температуре, чем соответствующие спирты, однако выше, чем углеводороды.

Получение. Почти все способы получения, приведённые ранее для альдегидов, применимы и для кетонов.

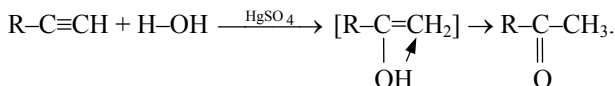
1. Окисление вторичных спиртов:



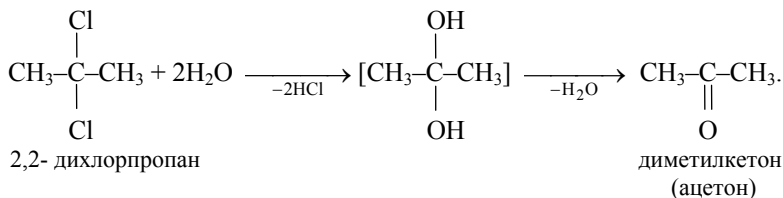
2. Дегидрирование вторичных спиртов:



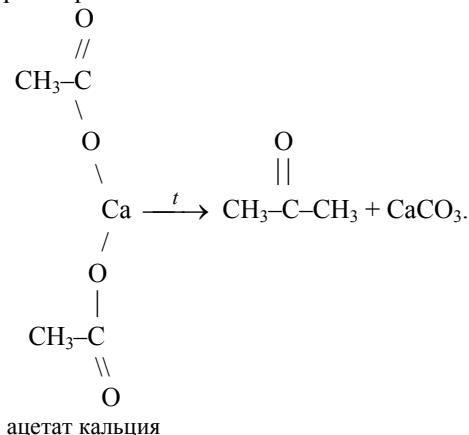
3. Гидратация гомологов ацетилена (реакция Кучерова):



4. Гидролиз дигалогенпроизводных углеводородов, содержащих оба атома галогена у одного из средних углеродных атомов в цепи:

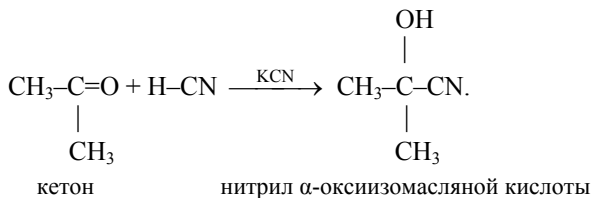


5. Кетоны получают, кроме того, пиролизом кальциевых солей карбоновых кислот при нагревании:

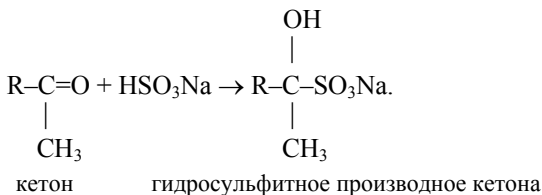


Химические свойства.

1. Присоединение синильной кислоты:

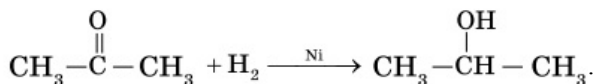


2. Присоединение гидросульфита натрия (только для типа R-CO-CH₃):

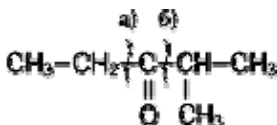


3. По сравнению с альдегидами для кетонов не характерны реакции со спиртами.

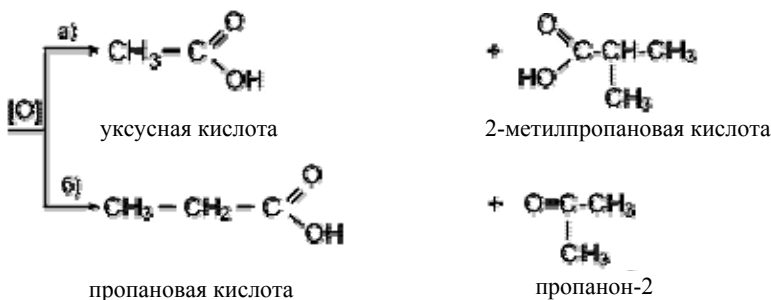
4. Присоединение водорода к кетонам приводит к образованию вторичных спиртов:



5. Окисление кетонов:



2-метилпентанон-3



Применение. *Ацетон* $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$ – широко применяемый экстрагент и растворитель лаков и эмалей.

Ароматический кетон *бензофенон* $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{O}$ с запахом герани используется в парфюмерных композициях и для ароматизации мыла.

2.2.5. Карбоновые кислоты

Карбоновыми кислотами называются производные углеводородов, в молекуле которых содержится одна или несколько карбоксильных групп –COOH.

Общая формула карбоновых кислот: $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$

Отдельные представители карбоновых кислот приведены ниже в таблице.

В зависимости от природы радикала, связанного с карбоксильной группой, кислоты подразделяются на: предельные, непредельные и ароматические. Число карбоксильных групп определяет основность кислот. Общая формула предельных одноосновных кислот: $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$ (или $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$).

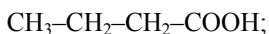
Отдельные представители карбоновых кислот

Название			Формула кислоты
кислоты		её соли (эфиры)	
Муравьиная	Метановая	Формиат	HCOOH
Уксусная	Этановая	Ацетат	CH ₃ COOH
Пропионовая	Пропановая	Пропионат	CH ₃ CH ₂ COOH
Масляная	Бутановая	Бутират	CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH
Валериановая	Пентановая	Валерат	CH ₃ (CH ₂) ₃ COOH
Капроновая	Гексановая	Гексанат	CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH
Акриловая	Пропеновая	Акрилат	CH ₂ =CH-COOH
Олеиновая		Олеат	CH ₃ -(CH ₂) ₇ -CH= =CH-(CH ₂) ₇ COOH
Бензойная	Бензойная	Бензоат	C ₆ H ₅ COOH
Щавелевая	Этандиовая	Оксалат	COOH COOH
Пальмитиновая	Гексадекановая	Пальмитат	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH
Стеариновая	Октадекановая	Стеарат	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH

Изомерия. Для карбоновых кислот характерны:

I. Структурная изомерия:

а) изомерия углеводородного радикала (начиная с C₄):



масляная (бутановая)
кислота

изомасляная (2-метилпропановая)
кислота

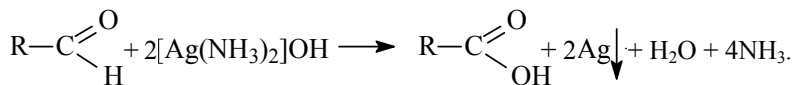
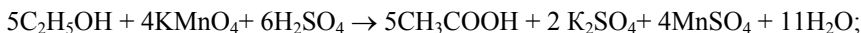
б) изомерия положения функциональной группы.

II. Межклассовая изомерия со сложными эфирами:

CH₃COOH – этановая кислота;

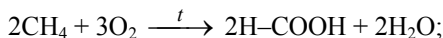
HCOOCH₃ – метиловый эфир муравьиной кислоты.

Получение. 1. Окисление первичных спиртов и альдегидов (в присутствии катализатора):



2. Промышленный синтез муравьиной кислоты:

а) каталитическое окисление метана:

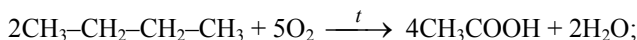


б) взаимодействие оксида углерода(II) с гидроксидом натрия:

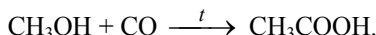


3. Промышленный синтез уксусной кислоты:

а) каталитическое окисление бутана:



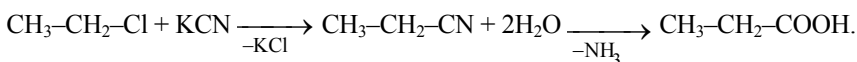
б) нагревание смеси оксида углерода(II) и метанола в присутствии катализатора под давлением:



4. Нитрильный синтез. При действии солей синильной (циановодородной) кислоты на галогенпроизводные углеводородов образуются нитрилы кислот:



Нитрилы в присутствии минеральных кислот и щелочей гидролизуются водой; при этом образуется кислота и выделяется аммиак. При нитрильном синтезе получают кислоты, содержащие на один углеродный атом больше, чем исходные галогенпроизводные, т.е. достигается наращивание углеродной цепи. Так, например, из хлористого этила может быть получена пропионовая кислота:



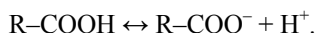
хлористый этил

нитрил пропионовой
кислоты

пропионовая кислота

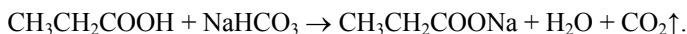
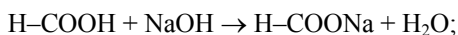
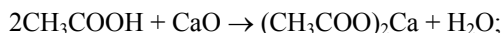
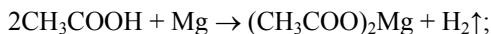
Физические свойства. Первые четыре представителя ряда кислот – жидкости, смешиваются с водой во всех соотношениях, имеют острый запах. Кислоты, в молекуле которых содержится от пяти до девяти атомов углерода (а также изомаляновая кислота), маслянисты; растворимость их в воде невелика, обладают неприятным запахом. Высшие кислоты – твёрдые вещества, практически не растворимы в воде, запаха не имеют, при перегонке под обыкновенным давлением разлагаются.

Химические свойства. 1. Из-за смещения электронной плотности от гидроксильной группы О–Н к сильно поляризованной карбонильной группе >C=O молекулы карбоновых кислот способны к электролитической диссоциации:

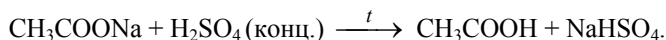


Способность карбоновых кислот к диссоциации зависит и от влияния связанного с карбоксилем углеводородного радикала. Самой сильной одноосновной кислотой является муравьиная $K_d = 1,8 \cdot 10^{-4}$, в которой карбоксильная группировка не связана с радикалом. Другие кислоты значительно слабее муравьиной кислоты. Это объясняется электронодонорными свойствами алкильных радикалов; они вызывают смещение электронов связи R–C, а это в свою очередь уменьшает его влияние на гидроксильную группу. Введение в радикал кислоты атомов галогенов увеличивает их кислотные свойства (для монохлоруксусной кислоты $K_d = 1,4 \cdot 10^{-2}$; дихлоруксусной $3,32 \cdot 10^{-2}$ и трихлоруксусной $4,2 \cdot 10^{-2}$).

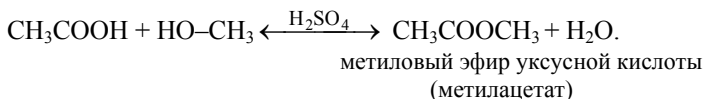
2. Карбоновые кислоты обладают свойствами, характерными для минеральных кислот. Они реагируют с активными металлами, основными оксидами, основаниями, солями слабых кислот:



Карбоновые кислоты слабее многих сильных минеральных кислот (HCl, H₂SO₄ и т.д.) и поэтому вытесняются ими из солей:



3. Реакция этерификации:



4. Взаимодействие с аммиаком при нагревании.

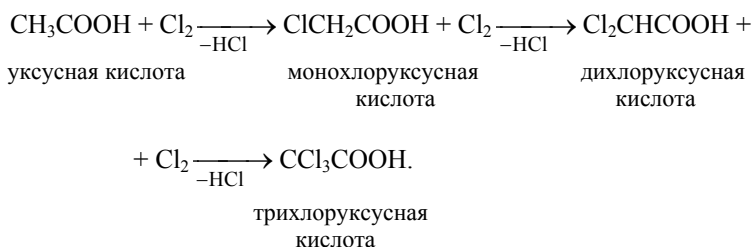
В результате образуются амиды кислот – продукты замещения OH-группы на аминогруппу – NH₂:



5. Образование галогенангидридов кислот, т.е. продуктов замещения OH-групп атомом галогена (хлорирующие агенты PCl₃, PCl₅, SOCl₂):

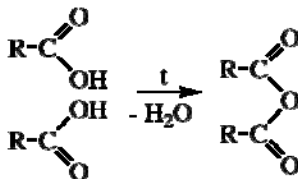


6. Галогенирование. При действии галогенов (в присутствии красного фосфора) образуются α-галогензамещённые кислоты:



7. Образование ангидридов кислот.

Ангидриды кислот образуются в результате межмолекулярной дегидратации кислот при их нагревании в присутствии оксида фосфора(V) в качестве водоотнимающего средства:



Применение. *Муравьиная кислота* используется для получения лекарственных средств, пестицидов, растворителей; для дезинфекции ёмкостей в пищевой промышленности; применяют в качестве протравы при крашении, отделке текстиля, бумаги, обработке кожи, а также в консервировании фруктовых соков, зелёных кормов. Обладает бактерицидным действием.

Уксусная кислота используется для пищевых целей; применяют в производстве солей и эфиров (ацетатов), лекарственных средств (аспирин, фенацетин), инсектицидов, красителей и растворителей.

Щавелевая кислота растворима в воде, этаноле, диэтиловом эфире. Применяют как восстановитель для аналитических целей и как средство для удаления ржавчины.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Возможности органической химии в настоящее время практически не ограничены как в области синтеза сложнейших природных структур, так и в области расчёта и моделирования свойств органических молекул и макромолекул. Реализация этих возможностей требует, однако, безусловного владения основами органической химии.

В настоящем учебном пособии мы рассмотрели лишь некоторые теоретические вопросы органической химии, строение, физические и химические свойства, способы получения углеводов и кислородсодержащих соединений.

Учебное пособие будет полезным для закрепления и расширения знаний бакалавров всех форм обучения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Березин, Б. Д.** Курс современной органической химии : учебное пособие для вузов / Б. Д. Березин, Д. Б. Березин. – Москва : Высш. шк., 2001.
2. **Нейланд, О. Я.** Органическая химия : учебник для вузов / О. Я. Нейланд. – Москва : Высш. шк., 1999.
3. **Шабаров, Ю. С.** Органическая химия : учебник для вузов. В 2 кн. / Ю. С. Шабаров. – 2-е изд. – Москва : Химия, 1996.
4. **Реутов, О. И.** Органическая химия. В 2 т. / О. И. Реутов, А. Л. Курц, К. П. Бутин. – Москва : Изд-во МГУ, 1999.
5. **Петров, А. А.** Органическая химия / А. А. Петров, Х. В. Бальян, А. Т. Трощенко. – Москва, 2002.
6. **Травень, В. Ф.** Органическая химия / В. Ф. Травень. – Москва : Академкнига, 2006.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ	4
1.1. Теория химического строения органических соединений	4
1.2. Основные классы органических соединений	5
1.3. Электронное строение органических соединений	10
1.4. Типы изомерии органических соединений	15
1.5. Взаимное влияние атомов	18
1.6. Типы химических реакций	26
2. СВОЙСТВА ОСНОВНЫХ КЛАССОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	30
2.1. Углеводороды	30
2.1.1. Алканы (парафины)	31
2.1.2. Алкены	37
2.1.3. Диеновые углеводороды (алкадиены)	43
2.1.4. Ацетиленовые углеводороды (алкины)	46
2.1.5. Циклоалканы (циклопарафины)	51
2.1.6. Ароматические углеводороды (арены)	55
2.2. Кислородсодержащие органические соединения	62
2.2.1. Спирты	62
2.2.2. Многоатомные спирты	67
2.2.3. Фенолы	69
2.2.4. Альдегиды и кетоны	72
2.2.5. Карбоновые кислоты	81
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	86
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	86

Учебное издание

ОБРАЗЦОВА Елена Юрьевна,
АНКУДИМОВА Ирина Александровна,
БЫКОВА Наталья Николаевна,
ГЛАДЫШЕВА Ирина Владимировна

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В 2 частях

Часть 1

Учебное пособие

Редактор Т. М. Глинкина

Инженер по компьютерному макетированию И. В. Евсеева

Подписано в печать 20.08.2014.

Формат 60 × 84 / 16. 5,11 усл. печ. л.

Тираж 150 экз. Заказ № 354

ISBN 978-5-8265-1290-6



Издательско-полиграфический центр
ФГБОУ ВПО «ГГТУ»

392000, г. Тамбов, ул. Советская, д. 106, к. 14

Тел. 8(4752) 63-81-08

E-mail: izdatelstvo@admin.tstu.ru