

Министерство образования Республики Беларусь

**Учреждение образования
«Гомельский государственный технический
университет имени П. О. Сухого»**

Кафедра «Материаловедение в машиностроении»

С. Н. Бобрышева, О. В. Давыдова

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ПОСОБИЕ

**для студентов специальности 1-36 07 02 «Производство
изделий на основе трехмерных технологий»
дневной формы обучения**

Гомель 2021

УДК 54(075.8)
ББК 24я73
Б72

*Рекомендовано научно-методическим советом
механико-технологического факультета ГГТУ им. П. О. Сухого
(протокол № 13 от 05.12.2019 г.)*

Рецензент: зав. каф. «Металлургия и технология обработки материалов»
ГГТУ им. П. О. Сухого канд. техн. наук, доц. *Ю. Л. Бобарикин*

Бобрышева, С. Н.
Б72 Органическая химия : пособие для студентов специальности 1-36 07 02 «Производство изделий на основе трехмерных технологий» днев. формы обучения / С. Н. Бобрышева, О. В. Давыдова. – Гомель : ГГТУ им. П. О. Сухого, 2021. – 126 с. – Систем. требования: PC не ниже Intel Celeron 300 МГц ; 32 Mb RAM ; свободное место на HDD 16 Mb ; Windows 98 и выше ; Adobe Acrobat Reader. – Режим доступа: <https://elib.gstu.by>. – Загл. с титул. экрана.

Изложен материал по классификации органических соединений, их номенклатуре, теории химической связи, физическим и химическим свойствам, получению и применению основных классов органических веществ.

Для студентов специальности 1-36 07 02 «Производство изделий на основе трехмерных технологий» дневной формы обучения.

УДК 54(075.8)
ББК 24я73

© Учреждение образования «Гомельский государственный технический университет имени П. О. Сухого», 2021

ВВЕДЕНИЕ

Органическая химия изучает соединения, основу которых составляют атомы углерода, связанные между собой или многими элементами периодической системы простыми и кратными связями, способные образовывать линейные и разветвленные цепи, циклы, полициклы и др. Многообразие органических соединений (несколько миллионов) во многом обусловлено явлением изомерии.

Органические соединения обладают рядом характерных особенностей, которые отличают их от неорганических соединений, например, почти все органические соединения (за редким исключением) являются горючими веществами. Большинство из них не диссоциирует на ионы. Для большинства органических соединений характерно молекулярное строение.

Органические соединения составляют основу многих отраслей промышленности: пластических масс, синтетического каучука и резины, моторного топлива, смазочных масел, растворителей, лаков и пигментов, красителей, медикаментов, взрывчатых веществ, текстильных, кожевенных и пищевых материалов и т.д.

В курсе лекций представлены основные классы органических веществ, их физико-химические свойства, методы получения, области использования, описаны воздействие на организм человека и окружающую среду.

ТЕМА 1. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТЕОРИИ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ А. М. БУТЛЕРОВА. КЛАССИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. ОБЩИЕ СВОЙСТВА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Основные положения теории химического строения органических соединений А. М. Бутлерова

А. М. Бутлеровым было создано целостное учение о химическом строении органических веществ, зависимости свойств от строения и возможности устанавливать это строение и предсказывать существование новых органических веществ.

Согласно теории химического строения, основные постулаты которой впервые были разработаны А. М. Бутлеровым, можно выделить следующие главные положения:

- каждое вещество имеет только одно определенное химическое строение;
- атомы оказывают взаимное влияние друг на друга в молекуле;
- химическое поведение и реакционная способность молекулы зависят от природы составляющих ее атомов и их взаимного расположения;
- одной и той же брутто-формуле может соответствовать несколько веществ – столько, сколько можно построить молекул из данного количества атомов, учитывая правила валентности (изомерия).

Образуя молекулу, атомы влияют друг на друга. Естественно, наиболее сильно взаимодействуют атомы, образующие между собой химическую связь. Однако и в случае, если атомы не связаны непосредственно между собой, они испытывают взаимное влияние. Оно передается через другие атомы, связанные между собой (поляризация молекулы), или через окружающее пространство (эффект поля).

Взаимное влияние непосредственно связанных между собой атомов зависит, в первую очередь, от их природы и характера связи между ними.

Для органических соединений характерна ковалентная связь, образованная:

- по обменному;
- по донорно-акцепторному типу.
- Ковалентная химическая связь характеризуется:
- длиной;
- полярностью и поляризуемостью;
- направлением связи;
- энергией.

Кроме того, ковалентная связь может быть простой и кратной (двойной или тройной).

Простая ковалентная связь между атомами возникает при переходе двух электронов с атомных орбиталей от каждого атома на общие орбитали – молекулярные. В процессе образования связи две атомные орбитали каждого атома заменяются на две молекулярные орбитали. Одна из новообразованных молекулярных орбиталей – связывающая, а другая – разрыхляющая.

Суммарная энергия связывающей и разрыхляющей орбиталей меньше энергии исходных атомных орбиталей.

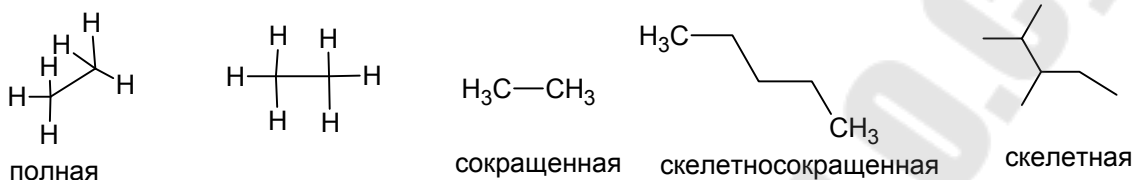
Связывающая орбиталь симметрична относительно линии связи между двумя атомами и называется σ -связью. Разрыхляющая орбиталь (σ^* -орбиталь) образует между ядрами барьерный узел. Она обладает более высокой энергией и не увеличивает, а уменьшает энергию связи между атомами. На эту орбиталь электроны попадают только в результате возбуждения. Простая σ -связь допускает свободное вращение окружающих ее атомных группировок. Благодаря тепловому движению, молекулы органических соединений непрерывно меняют свою форму. Отдельные состояния, через которые проходят эти молекулы в процессе свободного вращения, получили название конформаций.

Сам А. М. Бутлеров основную идею своей теории выразил так: «Химическая натура сложной частицы определяется натурой элементарных составных частей, количеством их и химическим строением».

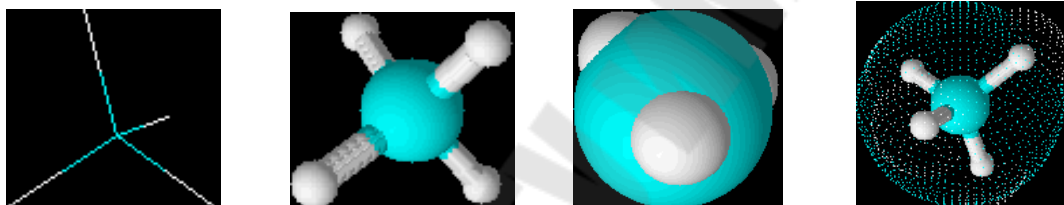
Органические соединения описывают с помощью:

- эмпирических формул, показывающих качественный состав молекулы, например, CH_2O ;
- молекулярных формул, представляющих собой линейную запись символов элементов в определенной последовательности с указанием числа атомов посредством численного индекса справа внизу, например, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ и $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ (им соответствует эмпирическая формула $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$);

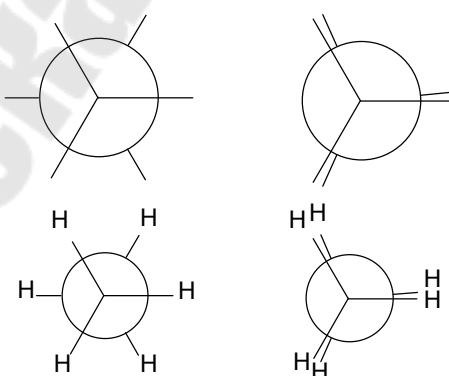
- структурных формул, которые определяют последовательность атомов в молекуле, но не показывают пространственной ориентации молекулы или входящих в нее атомов. Структурные формулы бывают полными, сокращенными и скелетными (в них обозначают все атомы за исключением атомов водорода). Например,



- модельного изображения, показывающего пространственное расположение атомов молекулы, например, метан можно изобразить с помощью следующих моделей:



- проекций Ньюмена, показывающих конформационные изомеры (конформеры), то есть такие молекулы, которые имеют одинаковое строение, но различаются пространственной формой в результате вращения вокруг углеводородных одинарных связей, например:



Заторможенная форма. Заслоненная форма

Гибридизация

Превращение электронных орбиталей атома различных подуровней (и, соответственно, различной формы и энергии) в одинаковые по форме и энергии гибридные орбитали называется гибридизацией.

В изолированном атоме углерода внешняя электронная оболочка имеет строение $2s^2 2p^2$.

s	P		
$\uparrow\downarrow$	$\downarrow\uparrow$		

При получении энергии (переход в возбужденное состояние) строение оболочки принимает вид $2s^1 2p^3$.

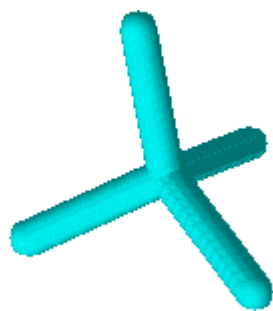
s	P		
\uparrow	\downarrow	\uparrow	\downarrow

Получается четыре неспаренных электрона на каждой орбитали. При этом углерод способен образовать ковалентные связи с 4-мя другими атомами. В результате этого (без учета гибридизации) должны были бы образоваться три прочные углерод-водородные связи и одна слабая. В действительности все четыре связи C—H равноценны.

В соединениях электроны углеродных атомов распределены на так называемых «гибридных орбиталях» (понятие предложено Полингом). Гибридные орбитали имеют более высокую энергию, чем s - и p -орбитали, но они выгоднее геометрически, так как эффективнее перекрываются с орбиталями других атомов и, следовательно, образуют более прочные связи.

У атома углерода в молекуле метана CH_4 четыре чисто атомные орбитали $2s 2p_x 2p_y 2p_z$ заменяются четырьмя гибридными орбиталями (sp^3 -гибридизация) одинакового вида и равной энергии.

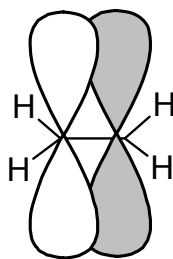
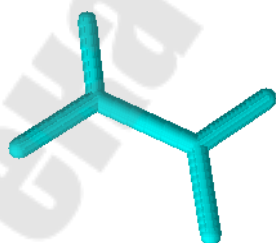
Эти орбитали имеют концентрацию электронного облака вдоль некоторых осей, направленных к вершинам правильного тетраэдра (под углом $109^\circ 28'$), и цилиндрическую симметрию относительно этих осей.



Энергия, равная 401,28 кДж и необходимая для перехода электронов углеродного атома с чисто атомных орбиталей (основного состояния) на гибридные орбитали (возбужденное состояние), с избытком компенсируется энергией образования более прочных связей ($401,28 \times 4 = 1605,12$ кДж).

Двойная связь (π -связь). Помимо тетраэдрической sp^3 -гибридизации, характерной для углерода в насыщенных углеводородах, возможны также гибридные орбитали и других типов. Так, при образовании двойных связей в молекулах ненасыщенных соединений встречается гибридизация одной s - и двух p -атомных орбиталей углерода с образованием трех эквивалентных гибридных орбиталей, называемых sp^2 -орбиталями (плоскостно-тригональные орбитали). Каждая из них имеет цилиндрическую симметрию относительно одной из трех осей, расположенных в плоскости под углом 120° .

Ось четвертой атомной p -орбитали, не затронутой гибридизацией, расположена под прямым углом к плоскости, в которой лежат оси трех sp^2 -гибридных орбиталей.



В молекуле этена два углеродных атома образуют три σ -связи с участием трех тригональных орбиталей. Кроме того, перекрываются p -орбитали обоих атомов углерода (с параллельными осями). Такое взаимодействие между атомами называется π -связью.

Тройная связь. Еще один вид гибридных орбиталей возникает при комбинации одной s -орбитали и одной p -орбитали. Такая гибридизация

называется sp -гибридизацией.



Другие две p-орбитали, не подвергшиеся гибридизации, оказываются расположенными под прямым углом друг к другу.

При возникновении тройной связи между двумя атомами углерода устанавливаются одна σ -связь, образованная sp-гибридной орбиталью, и две π -связей, образованные негибридованными p-электронами.

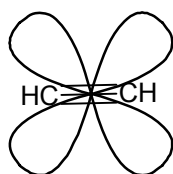


Таблица 1.1 – Свойства связей

Соединение	Формула	Длина связи, нм	Энергия связи, кДж/моль	Вид связи	Гибридизация
Этин	$\text{HC}\equiv\text{CH}$	120	821,4	Тройная	sp
Этен	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	135	606	Двойная	sp^2
Этан	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$	154	349,5	Одинарная	sp^3

Номенклатура органических соединений

В прежние времена в органической химии названия соединениям давали по их природному источнику. Например, название муравьиная кислота происходит от «муравей» – организм, из которого первично получили эту кислоту. Синтез органических соединений не из природных источников привел к возникновению проблемы их наименований.

Одна из систем построения названий была принята в 1892 году в Женеве. Часть основных принципов Женевской номенклатуры используется и ныне, но сегодня правила составления названий органических соединений создаются Международным союзом теоретической и прикладной химии (IUPAC). Эти правила пользуются международным признанием (последняя редакция 1979 г.) и допускают использование некоторых тривиальных названий органических соединений.

Правила номенклатуры IUPAC будут рассмотрены для каждого класса соединений в соответствующих главах.

Классы органических соединений формируют гомологические ряды.

Гомологическим рядом называется бесконечный ряд веществ, отличающихся друг от друга на любое число групп CH_2 – гомологическую разницу.

Гомологи имеют сходное строение, а поэтому и сходные химические свойства, что значительно упрощает изучение органических соединений.

Тривиальная (эмпирическая) номенклатура – это случайные названия органических соединений, обычно указывающие или на их природный источник, или на какое-либо свойство, в первую очередь обратившее на себя внимание исследователей.

Изомерия. Виды изомерии

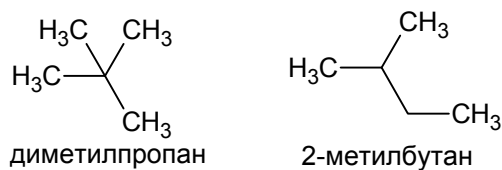
Вещества, тождественные по составу, но отличающиеся по химическому строению, называют изомерами.

Например, могут существовать два вещества с молекулярной формулой $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$:



Они являются структурными изомерами. Других структурных формул из этих 9 атомов без нарушения правил валентности построить нельзя. Ценность структурной теории и заключается, прежде всего, в том, что она позволяет предусмотреть, сколько может существовать органических веществ с данным составом и каково их строение.

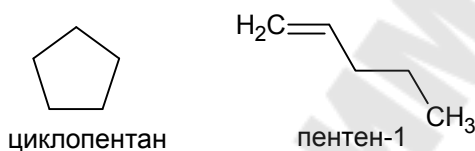
Скелетная изомерия (изомерия цепи) отражает строение углеводородной цепи (скелета):



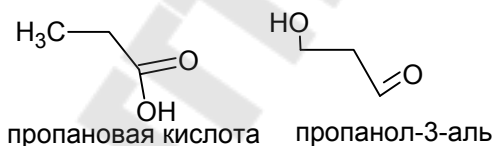
Изомерия положения отражает расположение кратной связи или функциональной группы:



Изомерия цепь–цикл отражает образование изомеров ненасыщенных углеводородов с моноциклическими углеводородами:

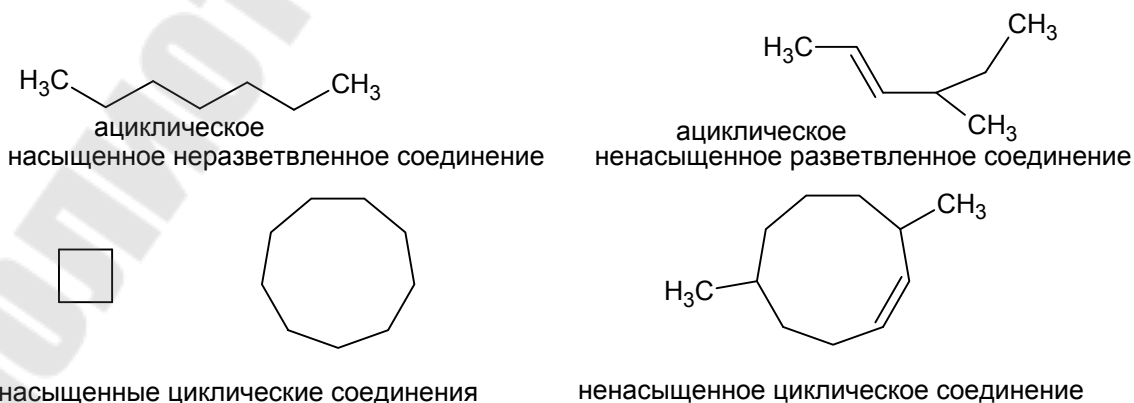


Функциональная изомерия отражает изомеры с различными функциональными группами:



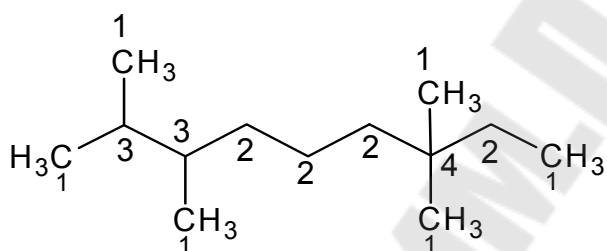
В зависимости от того, как соединены между собой атомы углерода, выделяют:

- соединения с открытой цепью атомов углерода – ациклические соединения;
- соединения с замкнутой в цикл цепью атомов углерода – циклические соединения.



Атом углерода в органических соединениях может соединяться с различным числом других атомов углерода, поэтому различают:

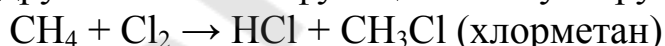
- первичные атомы углерода; C – соединен с одним другим атомом углерода (1);
- вторичные атомы углерода; C – соединен с двумя другими атомами углерода (2);
- третичные атомы углерода; C – соединен с тремя другими атомами углерода (3);
- четвертичные атомы углерода; C – соединен с четырьмя другими атомами углерода (4).



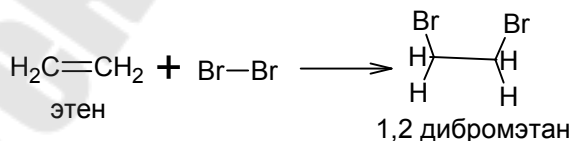
Общие свойства органических соединений

Многообразие органических реакций сводится к пяти типам: замещения; присоединения; отщепления; перегруппировки; окислительно-восстановительным.

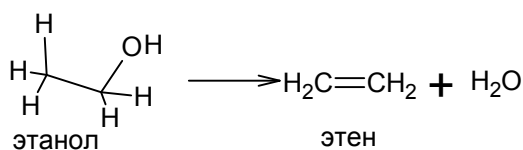
1. В реакциях замещения водород или функциональная группа замещаются на другой атом или функциональную группу:



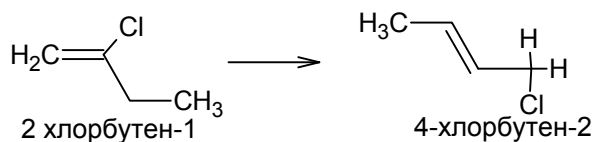
2. Реакции присоединения сопровождаются разрывом кратных связей (две и более молекулы реагируют, образуя одну):



3. Реакции отщепления (элиминирования) приводят к образованию непредельных углеводородов:

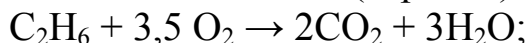


4. Реакции перегруппировки (изомеризации) приводят к образованию изомеров (одна молекула превращается в другую):

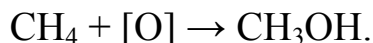


5. Реакции окисления и восстановления протекают с изменением степени окисления углеродного атома:

полное окисление (горение)



частичное окисление



Все эти реакции протекают по двум механизмам — свободно радикальному и ионному, которые различаются способом разрыва связей.

При свободно радикальном механизме под действием излучения или температуры происходит гомологический разрыв связей (чаще малополярных) с образованием частиц, содержащих не спаренные электроны. Эти частицы — свободные радикалы* — чрезвычайно реакционно-способны.

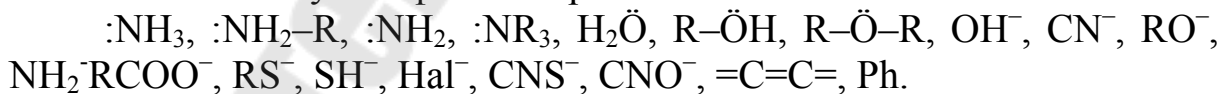


При ионном механизме происходит гетеролитический разрыв связей: связь разрывается так, что электронная пара остается только у одного из атомов, который превращается в отрицательный анион (карбанион $\equiv\text{C}^-$), а ион, не имеющий электронной пары, становится положительно заряженным (карбокатион $\equiv\text{C}^+$).

Атакующий реагент, взаимодействующий с органическим соединением, может быть двух видов: нуклеофильным и электрофильным.

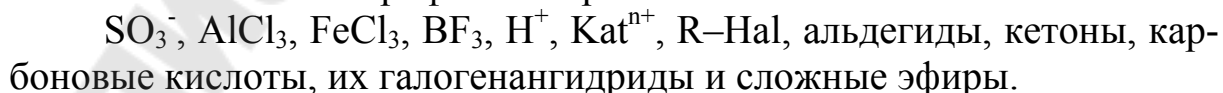
Нуклеофильные реагенты — отрицательно заряженные ионы и вещества с неподеленной электронной парой.

Типичные нуклеофильные реагенты:



Электрофильные реагенты атакуют зону высокой электронной плотности и принимают электронную пару.

Типичные электрофильные реагенты:



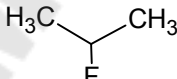
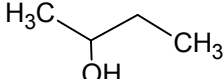
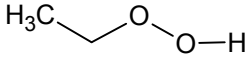
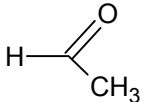
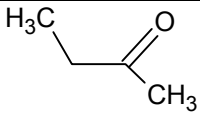
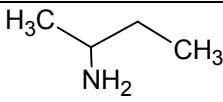
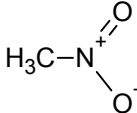
Карбокатионы обладают электрофильными свойствами, карбанионы — нуклеофильными.

Классификация органических соединений

Все органические соединения делятся на классы. Исходным при этом является класс углеводов.

Существует несколько гомологических рядов углеводов (смотри таблицу 2). Остальные классы органических соединений являются производными углеводов. Принадлежность соединений к тому или иному классу соединений определяется наличием в его составе одной или нескольких функциональных групп. В данном учебном пособии будут рассмотрены органические соединения, имеющие следующие функциональные группы (табл. 1.2):

Таблица 1.2 – Функциональные группы и классы соединений

Функциональная группа	Класс соединений	Пример
Галоген (-Cl, -I, -Br, -F)	Галогенпроизводные углеводородов	
Гидроксильная (-OH)	Спирты	
	Фенолы	
Оксигруппа (-O-)	Простые эфиры	
Пероксидная (-O-O-)	Пероксиды	
	Гидропероксиды	
Карбонильная (-CO-)	Альдегиды	
	Кетоны	
Карбоксильная (-COOH)	Кислоты	
Аминогруппа (-NH ₂)	Амины	
Нитро-группа (-NO ₂)	Нитросоединения	

Несколько функциональных групп		
Амино- и карбоксильная группы	α -аминокислоты	
Гидроксильная и карбоксильная группы	Оксикислоты	
Карбонильная и оксигруппа	Сложные эфиры	

Функциональные группы обуславливают характерные химические свойства всех членов этих классов и гомологических рядов.

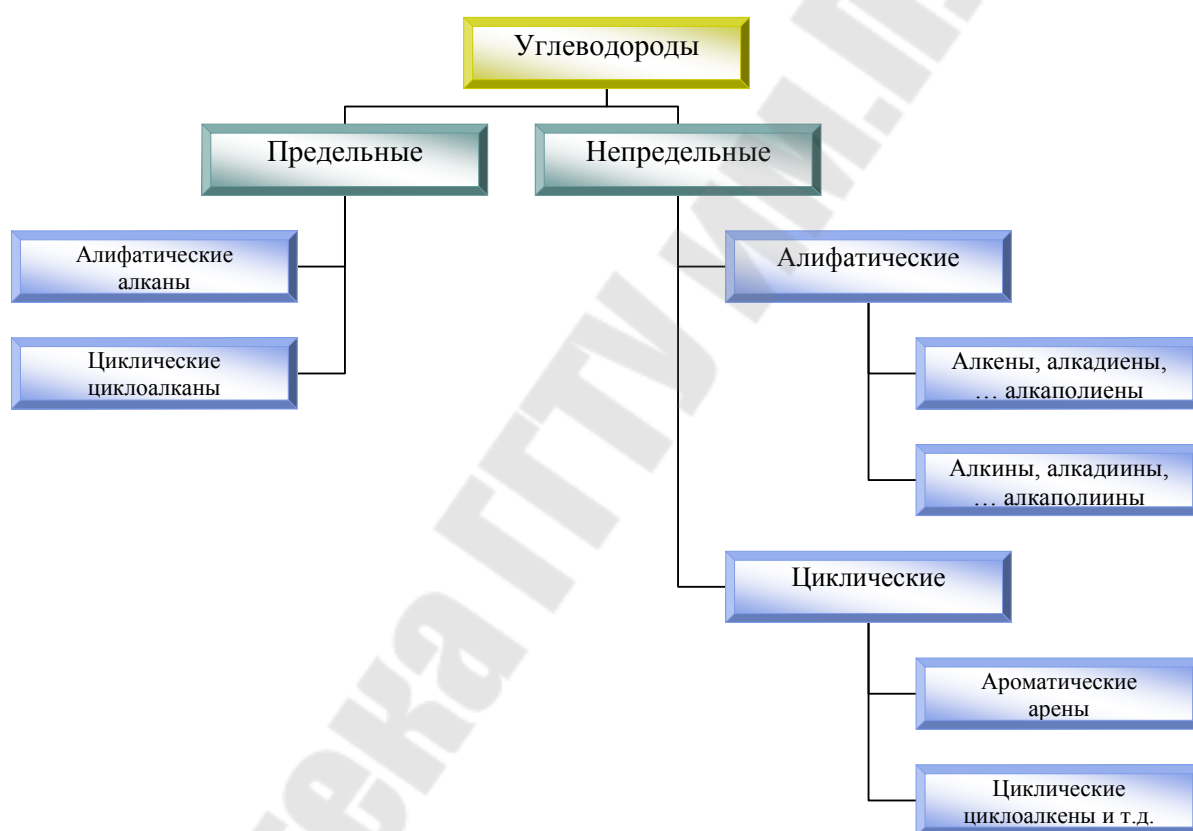
ТЕМА 2. УГЛЕВОДОРОДЫ: ПРЕДЕЛЬНЫЕ, НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ

Углеводороды в элементном составе являются самыми простыми из органических соединений, они состоят только из углерода и водорода, поэтому и называются углеводородами.

Общая формула углеводородов – C_nH_m .

В зависимости от соотношения между углеродом и водородом различают: алканы, алкены, алкины и т. д.

Классификация углеводородов



2.1. Алканы

Алканы – это соединения углерода с водородом, в которых все атомы углерода находятся в sp^3 -гибридизации. Каждый углерод соединен с другими углеродами только посредством одинарной σ -связи.

Алканы называют также парафинами, предельными ациклическими углеводородами, насыщенными углеводородами, жирным рядом, алифатическими углеводородами.

Название «алканы» присвоено классу предельных углеводородов согласно женеvской номенклатуре.

Парафины, в переводе с латинского, означают «имеющие малое сродство». Т.к. высшие углеводороды жирные на ощупь, а многие их производные встречаются в жирах, то данное свойство послужило основанием для Кекуле отнести этот класс веществ к соединениям жирного ряда.

Предельные углеводороды образуют гомологический ряд с общей формулой C_nH_{2n+2} . Первый член этого ряда – метан – CH_4 .

Номенклатура и физические свойства гомологов метана приведены в табл. 2.1.

Таблица 2.1 – Номенклатура и физические свойства гомологов метана

Наименование алкана	Формула	Температура кипения $t, ^\circ C$	Темпер. плавления $t, ^\circ C$	Агрегатное состояние	Радикал	Формула радикала	Количество изомеров
Метан	CH_4	-161,6	-182,5	Газы	Метил	CH_3-	Нет
Этан	C_2H_6	-88,63	- 183,81		Этил	C_2H_5-	Нет
Пропан	C_3H_8	-42,1	-187,7		Пропил	C_3H_7-	Нет
н-Бутан	C_4H_{10}	-0,5	-138,4		Бутил	C_4H_9-	2
н-Пентан	C_5H_{12}	36,1	-129,7	Жидкости	Пентил (амил)	$C_5H_{11}-$	3
н-Гексан	C_6H_{14}	68,7	-95,3		Гексил	$C_6H_{13}-$	5
н-Гептан	C_7H_{16}	98,4	-90,6		Гептил	$C_7H_{15}-$	9
н-Октан	C_8H_{18}	124,7	-56,8		Октил	$C_8H_{17}-$	18
н-Нонан	C_9H_{20}	150,6	-53,7	Твердые тела	Нонил	$C_9H_{19}-$	35
н-Декан	$C_{10}H_{22}$	174	-29,7		Декил (децил)	$C_{10}H_{21}-$	75
Ундекан	$C_{11}H_{24}$	195,8	-25,7		Ундекил	$C_{11}H_{23}-$	
Додекан	$C_{12}H_{26}$	216,3	-9,6		Додекан	$C_{12}H_{25}-$	
н-Пентадекан	$C_{15}H_{32}$	270,5	+10,0		Пентадекил	$C_{15}H_{31}-$	3 347
н-Эйкозан	$C_{20}H_{42}$	205	+36,4	Твердые тела	Эйкозил	$C_{20}H_{41}-$	466 319
Пентакозан	$C_{25}H_{52}$	+270	+59,5		Пентакозил	$C_{25}H_{51}-$	36797588

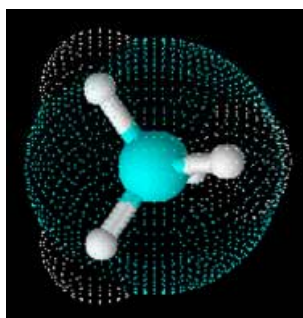
Триакон-тан	$C_{30}H_{62}$				Триакон-тил	$C_{30}H_{61}-$	4 111 846 763
Тетракон-тан	$C_{40}H_{82}$				Тетра-контил	$C_{40}H_{81}-$	62 491 178 805 831
Пентакон-тан	$C_{50}H_{102}$				Пента-контил	$C_{50}H_{101}-$	
Гексакон-тан	$C_{60}H_{122}$				Гексакон-тил	$C_{60}H_{121}-$	
н-Гектан	$C_{100}H_{202}$				Гектил	$C_{100}H_{201}-$	

Исключение: радикал «пентил» имеет тривиальное название – «амил».

Теоретически можно продолжить гомологический ряд до любого самого сложного соединения.

Кроме одновалентных радикалов, у алканов при отделении двух и более атомов водорода можно получить двух, трех и большей валентности радикалы. Например, при действии на молекулу метана искрового электрического разряда при высокой температуре получается двухвалентный радикал метилен $H_2C=$, и трехвалентный радикал – метин $HC\equiv$. Такие радикалы также образуются и существуют при горении углеводородов. Радикалы с одним неспаренным электроном называются свободными. Они существуют доли секунды, например, метильный и этильный радикалы существуют 0,001 с, радикалы более сложного состава существуют дольше.

В гомологическом ряду метана свойства соединений изменяются по определенной закономерности. Температура кипения гомологов с увеличением атомной массы повышается. Однако разница в температурах кипения между соседними членами не остается постоянной, а с повышением молекулярной массы алкана в ряду уменьшается. Объяснить это можно тем, что по мере перехода к высшим гомологам доля каждой группы CH_2 имеет меньшее значение в общей массе молекулы и ее влияние на свойства всей молекулы уменьшаются.



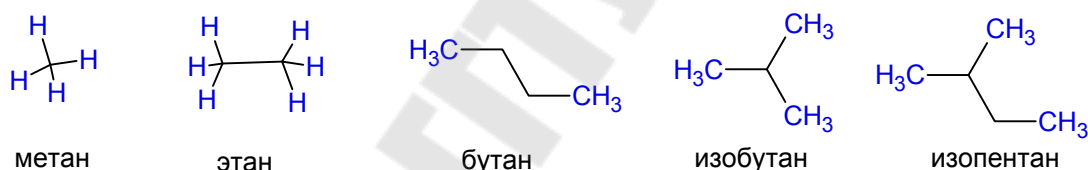
Четыре гибридных электронных облака углерода в алканах направлены в вершины тетраэдра под углом $109^{\circ}28'$. Ковалентные связи, образованные между атомами углерода и водорода, малополярны, $\Delta\chi = 2,55 - 2,2 = 0,35$.

Поэтому алканы, вступая в реакции замещения, образуют радикалы с симметричным (гомолитическим) разрывом связи С—Н.

Изомерия алканов

В гомологическом ряду алканов наблюдается изомерия цепи или структурная изомерия (существует также конформационная изомерия).

У первых трех членов ряда метана структурных изомеров нет. Бутан имеет два изомера: н-бутан и 2-метилпропан или изобутан. Пентан имеет три изомера. У следующих членов гомологического ряда возможное число структурных изомеров (изомеров цепи) быстро увеличивается с ростом количества атомов углерода в молекуле. Не все изомеры, возможность существования которых предсказана теоретически, получены. Однако, при технической и экономической необходимости, они могут быть синтезированы.



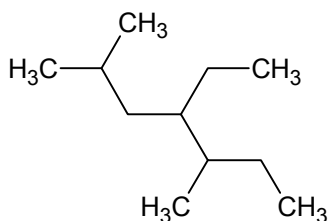
Номенклатура алканов

Для наименования алкана, имеющего разветвленное строение, необходимо:

- выбрать наиболее длинную цепь и назвать ее в соответствии с количеством атомов углерода в ней;
- пронумеровать выбранную цепь так, чтобы заместители имели наименьший номер;

- перечислить заместители в порядке алфавита с указанием атома углерода, с которым связан заместитель;
- при наличии одинаковых заместителей использовать кратные приставки «ди», «три», «тетра», «пента» и т.д.

Например:



2,5-диметил-4-этилпентан

Химические свойства алканов

Алканы в обычных условиях устойчивы к воздействию кислот, щелочей, окислителей. Наиболее характерной реакцией для алканов являются реакции замещения. Реакции замещения идут в жестких условиях (высокая температура, давление, освещение, высокая концентрация реагента).

Энергия связи С—Н не является постоянной величиной и может меняться в зависимости от влияния присутствующих в молекуле алкана радикалов. Поэтому место замещения атома водорода в молекуле алкана определяется прочностью связей между атомами углерода и водорода. Влияние соседних радикалов приводит к тому, что прочность связи у вторичного углерода с водородом меньше, чем у первичного, а у третичного – еще меньше. Поэтому замещение водорода у третичного атома углерода происходит легче всего, а у первичного атома водорода – труднее всего.

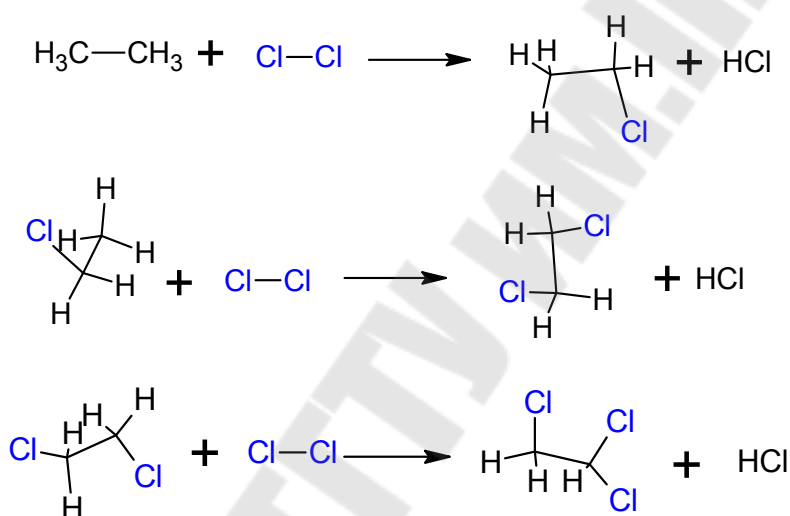
Таблица 2.2 – Химические свойства алканов

Вид реакции	Общее уравнение	Пример
Реакции замещения	$C_nH_{2n+2} + XY \rightarrow C_nH_{2n+1}X + HY$	$CH_4 + HCl \rightarrow CH_3Cl + HCl$ $CH_4 + HNO_3 \rightarrow CH_3NO_2 + H_2O$ $CH_4 + H_2SO_4 \rightarrow CH_3HSO_3 + H_2O$
Окисление (горение)	$C_nH_{2n+2} + (3n + 1)/2O_2 \rightarrow nCO_2 + (n+1)H_2O + Q$	$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$
Алкилирование	$C_nH_{2n+2} + C_kH_{2k} \rightarrow C_mH_{2m+2}$	$(CH_3)_3CH + C_5H_{10} \rightarrow C_9H_{20}$

Пиролиз (крекинг)	$C_nH_{2n+2} \rightarrow C_mH_{2m+2} + H_2 + C_kH_{2k}$	$C_7H_{16} \rightarrow C_2H_6 + C_5H_{10} + H_2$
Изомеризация	$C_nH_{2n+2} \rightarrow C_nH_{2n+2}$	$C_4H_{10} \rightarrow (CH_3)_3CH$
Риформинг	$C_nH_{2n+2} \rightarrow C_6H_5 - R + kH_2$	$C_6H_{14} \rightarrow C_6H_6 + 4H_2$

Галогенирование алканов

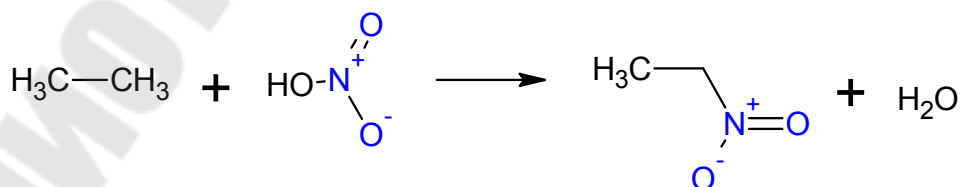
Алканы реагируют с галогенами только при определенных условиях. Алканы хлорируются и бродируются только на свету. Такие реакции называются фотохимическими. При этом образуется смесь галогеноводородов с различным содержанием галогенов в молекуле исходного алкана. Реакция метана с хлором протекает со взрывом.



Хлоралканы применяются как растворители, причем часто используют смесь продуктов хлорирования без ее разделения на индивидуальные вещества.

Фторирование алканов протекает так энергично, что может закончиться взрывом.

Нитрование алканов

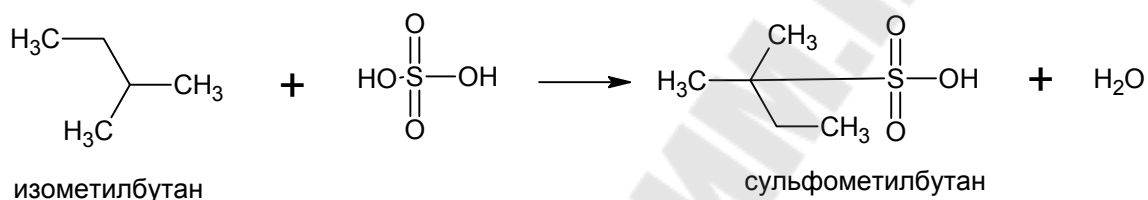


Нитрование алканов протекает в достаточно жестких условиях: при нагревании до 190 °С и повышенном давлении нитрующей смесью, состоящей из азотной и серной кислот.

Благодаря реакциям хлорирования и нитрования, алканы могут быть вовлечены в ряд других химических реакций. М. И. Коновалов говорил, что реакцией нитрования «были оживлены химические мертвецы». Полученные по реакции нитрования вещества используются в различных органических производствах, в том числе и для получения взрывчатых веществ.

Сульфирование алканов

На холоде даже дымящая серная кислота на низшие алканы не действует. При повышенной температуре серная кислота окисляет алканы. Умеренное нагревание углеводородов с разветвленной цепью с H_2SO_4 приводит к их сульфированию с образованием сульфо кислот.



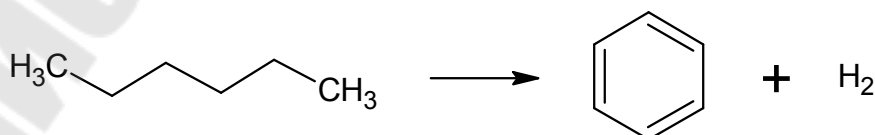
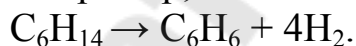
Практическое значение приобрели сульфо кислоты, полученные при действии серной кислоты на алканы от C_8H_{18} до $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$. Они применяются в качестве синтетических моющих средств (детергентов), пенообразователей.

Риформинг

В процессе риформинга неразветвленные алканы превращаются в ароматические углеводороды. Процесс риформинга проводят при температуре $500\text{ }^\circ\text{C}$, давлении в несколько десятков атмосфер (40 атм.) и в присутствии катализатора (оксид алюминия).

Замена катализатора на платиновый приводит к снижению давления до 10 атм, и тогда такой риформинг называется платформингом.

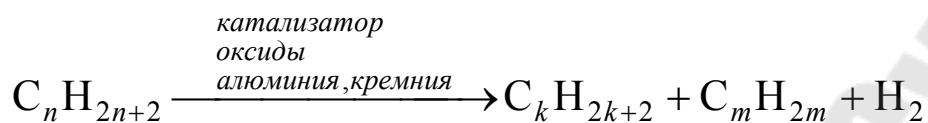
Например, из гексана получают бензол и водород:



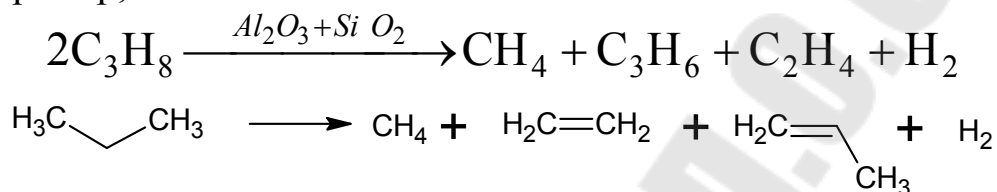
Пиролиз алканов

Углеводороды, содержащие от 1 до 12 углеродов в своем составе, требуются промышленности в большом количестве. Поэтому для

получения низкокипящих углеводородов из высококипящих в промышленности используется такой процесс, как крекинг или пиролиз – процесс расщепления углеводородов при высокой температуре.



Например,

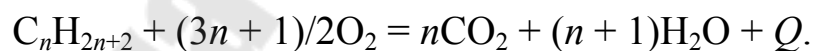


Окисление алканов

Наиболее важной реакцией алканов является горение. При полном окислении алканов получают достаточно экологически безопасные продукты: вода и диоксид углерода. При этом происходит выделение большого количества энергии.

Сведения о горючих газах (алканах) встречаются уже в памятниках древности. Древнегреческий историк Геродот писал о «вечных огнях» на горе Химера (Малая Азия). Наличие горящих природных факелов в Азербайджане, Ираке, Индии, Иране привело к возникновению в этих странах огнепоклонников.

Реакция горения алканов в общем виде:



Пример, горение газообразного алкана – метана:



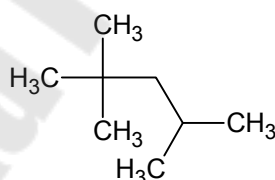
Жидкие алканы (начиная с пентана), например, гексан, горят только в парообразном состоянии (табл. 2.3)

Таблица 2.3 – Количество тепла, выделяемого при сгорании 1 моля и 1 кг алкана

Углеводороды	Теплота сгорания $Q_{н}$, кДж/кг	Теплота сгорания $Q_{н}$, кДж/моль
Метан	$50,7 \cdot 10^3$	802
Этан	$48,2 \cdot 10^3$	1576
Пропан	$47,0 \cdot 10^3$	2044
Бутан	$46,4 \cdot 10^3$	2657
Пентан	$46,01 \cdot 10^3$	3272
Гексан	$45,19 \cdot 10^3$	3887

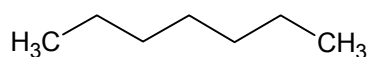
Организованное горение алканов происходит в двигателях внутреннего сгорания, в газовых печах котельных, в конфорках на кухнях и т. д. Неорганизованное горение алканов является опасным явлением, которое может привести к ЧС – пожару. При недостатке кислорода (неполное горение) алканы сгорают с образованием монооксида углерода и других продуктов неполного окисления. При сжатии воздушно-алкановых смесей может произойти их самопроизвольное воспламенение, что используется в дизельных двигателях.

Лучшими топливами с хорошими антидетонационными свойствами являются разветвленные углеводороды, такие как 2,2,4-триметилпентан:



Это соединение имеет наименование изооктан. Ему приписано октановое число, равное 100.

Гептану C_7H_{16} приписано октановое число 0.



Октановое число бензина определяют сравнением его свойств со свойствами стандартных смесей изооктана и гептана. Если характеристики бензина такие же, как смесь 95 % изооктана и 5 % гептана, то говорят, что октановое число бензина равно 95.

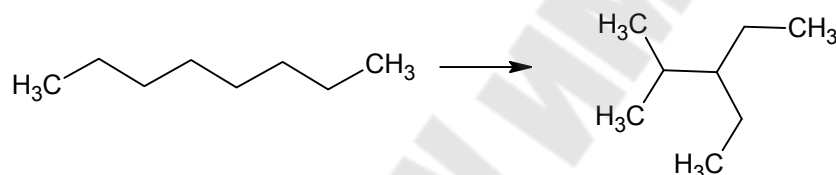
Октановые числа некоторых углеводородов даны в табл. 2.4.

Таблица 2.4 – Октановые числа некоторых углеводородов

Наименование углеводорода	Октановое число
Н-гексан	40
Циклогексан	80
Бензол	100
Пиробензол	84–91
Бензин	От 66 и выше
Керосин тракторный	40–45

Изомеризация алканов

Изомеризация – процесс, при котором происходит обогащение топлива разветвленными углеводородами. Процесс протекает в присутствии катализатора, например, оксида алюминия.



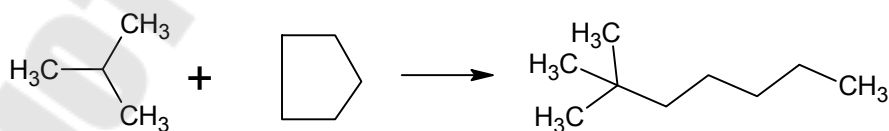
Алкилирование алканов

Алкилирование – один из основных методов получения разветвленных алканов (имеющих высокое октановое число).

При этом процессе происходит взаимодействие алканов, имеющих третичный углерод, с алкенами, в результате чего получается разветвленный углеводород.

Алканы с третичным атомом + алкен → разветвленный алкан.

Пример:



Применение алканов

Алканы широко представлены в быту и промышленности. Парафиновые свечи, вазелин, полиэтиленовые и полипропиленовые изделия относятся к алканам. Бензины, керосин, дизельное топливо,

смазочные масла, горючие газы являются смесями, также состоящими из алканов.

Алканы получают фракционной перегонкой сырой нефти, поэтому лабораторные методы их получения немногочисленны и мало применяются.

Предельные углеводороды находят широкое применение в качестве сырья для промышленного органического синтеза. Они также встречаются в воздухе производственных помещений при синтезе жирных кислот, спиртов, при получении каталитических бензинов и этилена пиролизом этана и т. д. Накопление алканов в воздухе рабочей зоны до значений, соответствующих концентрационным пределам возгорания, может явиться причиной пожара или взрыва, так как они образуют с воздухом взрывчатые смеси.

Жидкие углеводороды используются так же, как растворители для многих веществ.

Алканы не взаимодействуют с металлами и поэтому используются для их защиты от коррозии в виде различных смазочных масел. Например, под слоем керосина (бензина) хранят щелочные металлы.

13 октября 2007 года в Днепропетровске произошел взрыв бытового газа в десятиэтажном квартирном доме. Полностью был разрушен один подъезд, остальные повреждены. Ударная волна нанесла урон еще семи одноэтажным и двум многоэтажным зданиям. К разбору завалов привлекались 300 человек и 40 единиц спецтехники.

Действие алканов на человека

Хотя алканы относятся к наиболее инертным органическим соединениям, в то же время они являются сильнейшими наркотиками. С увеличением числа атомов углерода в алкане сила наркотического действия нарастает. Начиная же с декана, идет уменьшение наркотического действия из-за снижения летучести высших гомологов.

Высшие алканы вредны больше действием на кожу, чем при вдыхании паров.

Отдельные представители алканов

Метан – (CH_4) (рудничный, нефтяной, болотный газ) – содержится в природных и попутных газах, где его количество может достигать 98 %, встречается и при добыче каменной соли. Эти газы являются главными промышленными источниками получения метана. Большое количество метана образуется при анаэробном (без доступа

воздуха) брожении, гниении растительных и животных остатков. Такие анаэробные процессы происходят на дне озер и в болотах. Поэтому из илов водоемов постоянно происходит выделение метана (болотный газ). Болотный газ (метан) может накопиться в болоте в таких количествах, что его выход сопровождается мощным извержением грязи и высокой загазованностью воздушной среды. Метан широко используется в качестве промышленного и бытового газообразного топлива. Кроме того, из него синтезируют ацетилен, газовую сажу, фтор- и хлор-производные метана, метиловый спирт, муравьиный альдегид, получают водород и другие важные продукты. В выхлопных газах автомобилей может содержаться от 0,1 до 0,95 % метана. При разработке новых стандартов, таких, как ЕВРО-5, содержание углеводородов в выхлопных газах автотранспорта (в том числе и метана) должно полностью отсутствовать. Метан горит бесцветным пламенем. При разложении в электрической дуге реагирует с азотом с образованием цианистой кислоты. В смеси с воздухом взрывается, что является частой причиной катастроф в шахтах.

Первый завод по получению горючих газов из каменного угля в России был построен в Санкт-Петербурге в 1835 году. В начале XX века горючие природные газы стали применять для отопления и приготовления пищи.

Первый магистральный газопровод в России «Саратов–Москва» был пущен в 1946 году. Первый магистральный газопровод в Беларуси «Дружба» был проложен в конце 60-х годов.

Этан – (C_2H_6) – в небольшом количестве содержится в нефти и выделяется при ее добыче, входит в состав природных газов, образуется при крекинге нефти. Используется во многих процессах органического синтеза.

Пропан и бутан – (C_3H_8 и C_4H_{10}) – получают в значительных количествах при переработке нефти. Смесь этих двух гомологов используется для заполнения баллонов бытового газа. Они применяются также и при органическом синтезе. Пропан-бутановая смесь с кислородом используется для резки металлов.

Изомеры пентана – (C_5H_{12}), гексана – (C_6H_{14}), гептана – (C_7H_{16}) и октана – (C_8H_{18}) – являются главной составной частью бензинов.

В высококипящих фракциях нефти (лигроине, керосине) содержатся алканы с более длинной углеродной цепью. Смеси паров всех углеводородов с воздухом очень легко воспламеняются, представляют опасность и являются причиной многочисленных ЧС.

Вазелиновое масло – смесь предельных углеводородов (до 15 атомов углерода) – прозрачная жидкость без запаха и вкуса.

Гексадекан (цетан) – ($C_{16}H_{34}$) – применяется в качестве эталона для оценки качества дизельного топлива – «цетановое число».

Высшие гомологи – от нонадекана ($C_{19}H_{40}$) до гексатриаконтана ($C_{36}H_{74}$) – содержатся в твердых углеводородах, например, парафине, который является сложной смесью этих углеводородов. Парафины различных марок применяются в бумажной, текстильной, полиграфической, кожевенной и лакокрасочной промышленности, используются также для медицинских целей.

Вазелин – смесь жидких и твердых предельных углеводородов с числом атомов углерода до 25.

Парафин – смесь твердых углеводородов $C_{17}-C_{40}$, белая твердая масса без запаха и вкуса. Иногда парафин получают вымораживанием непосредственно из нефти.

Нефть – природная сложная смесь алканов, алкенов, циклоалканов, аренов с примесью кислород-, серо- и азотсодержащих органических соединений. Нефть, полученная из различных месторождений, может сильно отличаться по составу углеводородов тех или других классов. Различают нефти парафиновые, нафтеновые и ароматические. Нефть представляет собой бурую, темно-коричневую или зеленоватую, вязкую маслянистую жидкость с характерным запахом. Плотность нефти колеблется от 0,73 до 1,04 кг/дм³.

Температура кипения фракций нефти различна (табл. 2.5).

Таблица 2.5 – Фракции, получаемые при перегонке сырой нефти

Фракции нефти	Температура кипения t , °C
Газолин или петролейный (нефтяной) эфир	40–70
Бензин	70–120
Лигроин	120–140
Уайт-спирит	150–210
Керосин	180–300
Газойль	270–300
Соляровое масло	> 300
Смазочные масла	> 300

Остаток после отгонки из мазута различных фракций называют гудроном или нефтяным пеком, который находит применение в дорожном строительстве – нефтяной асфальт.

Фракции нефти подвергают очистке от сернистых и химически нестойких соединений с помощью серной кислоты, растворов щелочи, гипохлоритов. Выделение индивидуальных углеводородов возможно из низших фракций нефти. Высшие фракции имеют слишком сложный состав при незначительном различии в физических и химических свойствах отдельных компонентов.

Озокерит – горный воск – твердая природная смесь углеводородов, используется в медицине, является источником получения предельных углеводородов.

2.2. Алкены, алкины, диеновые углеводороды

Алкены

Алкены – это соединения углерода с водородом, в которых есть атомы углерода, находящиеся в sp^2 -гибридизации. То есть имеются атомы углерода, соединенные с другими углеродами посредством двойной π -связи.

Алкены относятся к углеводородам, таким, которые содержат меньшее число атомов водорода, чем предельные с тем же числом атомов углерода (наличие двойной связи), и резко отличаются от предельных углеводородов своей способностью легко вступать в различные реакции присоединения.

Общая формула алкенов – C_nH_{2n} (совпадает с общей формулой циклоалканов).

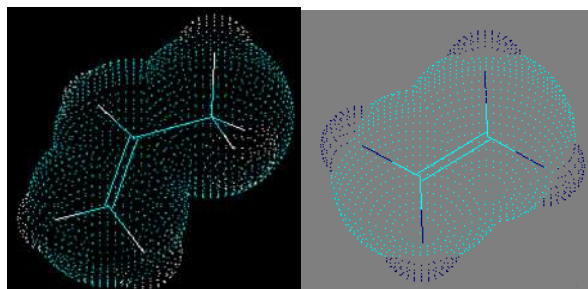
Номенклатура алкенов

Алкены (название по Женевской номенклатуре) называют также этиленовыми углеводородами (углеводородами ряда этилена), ненасыщенными или непредельными ациклическими углеводородами с одной двойной связью и олефинами (название сохранилось с 18 века от голландских химиков).

Название олефины возникло исторически, так как одним из первых полученных соединений этена с хлором (1,2-дихлорэтан) было жидкое маслянистое вещество, что и послужило поводом назвать этен – gaz olefiant, что переводится как «маслородный газ».

Наименование алкенов получается путем замены окончания «ан» у соответствующих по строению углеродной цепи молекул ал-

кана на окончание «ен» (иногда еще применяют наименования, используя окончание «илен» (табл. 2.6).



Две связи, соединяющие атомы углерода, не равнозначны: одна из них σ -, другая π . Энергия σ -связи равна 81 ккал/моль, π -связи – 65,5 ккал/моль, поэтому π -связь менее прочная, разрывается и в месте ее местонахождения происходит присоединение различных молекул.

Непредельные углеводородные радикалы называют путем добавления окончания «ил». Пример, $\text{CH}_2=\text{CH}$ -этилен, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$ -пропенил.

Таблица 2.6 – Первые члены гомологического ряда алкенов

Алкен	Молекулярная формула	Структурная формула	Тривиальные наименования	Концентрационные пределы воспламенения, % об.	
				НКПВ	ВКПВ
Этен	C_2H_4	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	Этилен	2,8	34
Пропен	C_3H_6	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$	Пропилен	2	11
Бутен-1	C_4H_8	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	Бутилен	1,7	9
Пентен-1	C_5H_{10}	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	Амилен	1,42	8,7
Гексен-1	C_6H_{12}	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$		1,2	7,4
Гептен-1	C_7H_{14}	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$		1,0	6,8
Октен-1	C_8H_{16}	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$		0,91	-
Нонен-1	C_9H_{18}	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$		0,8	-
Децен-1	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}$	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}_2$	Децен	0,73	-

Из представленных таблиц 2.1 и 2.6 видно: по температурам кипения алкены практически не отличаются от алканов. Первые три члена ряда – бесцветные газы, начиная с пентена (C₅H₁₀) – жидкости, а с нонена (C₉H₁₈) – твердые тела.

Таблица 2.7 – Свойства углеводородов ряда этена

Алкен	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	Теплота сгорания $Q_{\text{п}},$ кДж/моль	$t_{\text{самооз}},$ $^\circ\text{C}$	Энергия за- жигания, мДж	Температура вспышки $t, ^\circ\text{C}$
Этен		1318	435	0,12	
Пропен	-103,9	1919	455	0,24	
Бутен-1	-47	2542,6	384	0,27	
Пентен-1	-6,3	3154	270		
Гексен-1	+31	3767,7	264		-37
Гептен-1	+63,5		260		-4
Октен-1	94	4998	245		21
Нонен-1	121,28		239		26
Децен-1	132-143		235		48

Изомерия алкенов

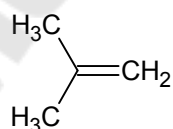
У алкенов возможны следующие виды изомерии:

- изомерия цепи;
- изомерия положения двойной связи;
- пространственная изомерия – цис-, транс-изомерия.

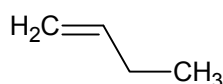
Изомерия цепи

Как и у предельных углеводородов, у алкенов возможно существование изомеров с разветвленной и неразветвленной цепью углеродных атомов.

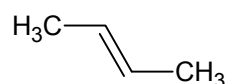
Пример:



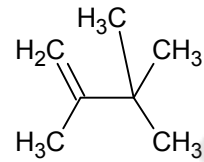
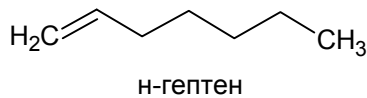
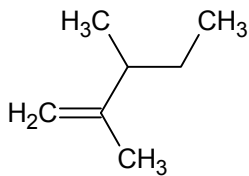
метилпентен



бутен-1

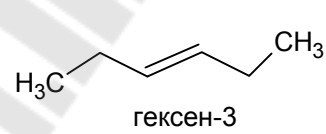
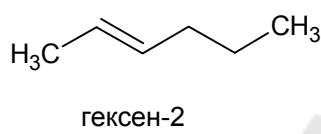
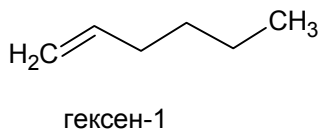
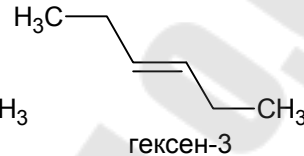
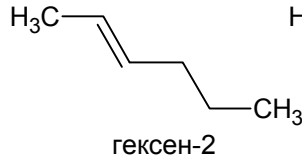
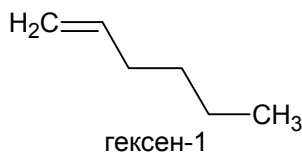


бутен-2



Изомерия положения двойной связи

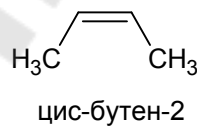
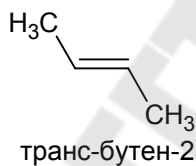
Пример:



Пространственная изомерия

Цис-, транс-изомерия

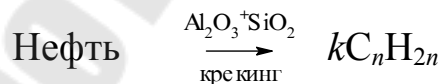
Пример:



К возникновению цис-транс-изомерии приводит невозможность вращения углеродов вокруг двойной связи.

Получение и применение алкенов

В промышленности алкены получают крекингом нефтяных фракций с использованием катализатора (оксидов кремния и оксидов алюминия).



Алкены как сопутствующие вещества встречаются в газах крекинга нефти, при синтезе жирных кислот, в различных горючих газах, при ароматизации нефти (в ее легких фракциях), входят в состав сланцевых бензинов и бензинов крекинга.

Применяются как исходное сырье во многих органических синтезах.

Алкены обесцвечивают бромную воду, что используется как качественная реакция для определения алкенов.

Химические свойства алкенов

Химические свойства алкенов обусловлены, в основном, наличием реакционно-способной двойной связи (табл. 2.8).

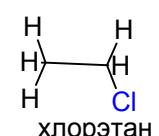
Таблица 2.8 – Химические свойства алкенов

Углеводород - C_nH_{2n}	Процесс	Реактив (вещество)	Продукт	
	Реакции присоединения		H_2O	Спирт
			H_2 (на никелевом катализаторе)	Алканы
			Алканы при кислотном катализе	Разветвленные алканы
			F_2, Cl_2, Br_2, I_2	Дигалогеналканы (галогенпроизводные предельных углеводородов)
			Галогеноводороды	Галогеналканы
			$KMnO_4, OH^-$	Алкандиолы (гликоли)
			H_2O и Br_2	Галогеноспирты
			$H_2SO_{4\text{конц}}$ и H_2O	Спирты
Полимеризации		nC_nH_{2n}	Полимеры	
Замещения (нехарактерная реакция)		На свету Cl_2	Хлоралкен	

Примеры реакций химические свойств алкенов приведены в табл. 2.9.

Таблица 2.9 – Примеры реакций химических свойств алкенов

Название реакции	Примеры реакций
Гидрирование	$C_nH_{2n} + H_2 \rightarrow C_nH_{2n+2}$ $H_2C=CH_2 + H_2 \longrightarrow H_3C-CH_3$ этан
Гидратация (по правилу В. В. Марковникова)	$C_nH_{2n} + H_2O \rightarrow C_nH_{2n+1}OH$ $C_2H_4 + H_2O \rightarrow C_2H_5OH$

Гидрогалогенирование (по правилу В. В. Марковникова)	$C_nH_{2n} + HCl \rightarrow C_nH_{2n+1}Cl$ $H_2C=CH_2 + HCl \longrightarrow$ <div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;"> <div style="text-align: center; margin-right: 10px;">этен</div> <div style="text-align: center;">  <p>хлорэтан</p> </div> </div>
Галогенирование	$C_nH_{2n} + Cl_2 \rightarrow C_nH_{2n}Cl_2$ $C_2H_4 + Cl_2 \rightarrow C_2H_4Cl_2$
Сульфирование	$C_nH_{2n} + H_2SO_4 \rightarrow C_nH_{2n+1}HSO_4$ <p>(образующееся соединение нестойкое и разлагается при присоединении воды с образованием спирта)</p> $C_2H_4 + H_2SO_4 \rightarrow C_2H_5-HSO_4$ $C_2H_5-HSO_4 + H_2O \rightarrow C_2H_5OH + H_2SO_4$
Окисление мягкое (разбавленный раствор перманганата калия)	$2C_nH_{2n} + 2KMnO_4 + 2H_2O \rightarrow$ $2C_nH_{2n}(OH)_2 + MnO_2 + K_2MnO_4$ $2C_2H_4 + 2KMnO_4 + 2H_2O \rightarrow$ $2C_2H_4(OH)_2 + MnO_2 + K_2MnO_4$
Окисление энергичное (хромовая кислота)	$C_nH_{2n} + H_2CrO_4 \rightarrow \text{органические кислоты, кетоны и др.}$ $2C_3H_6 + H_2CrO_4 \rightarrow CH_3COOH + HCOOH + CH_3COCH_3$
Горение	$C_nH_{2n} + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$ $C_2H_4 + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O$

Присоединение несимметричных реагентов, содержащих водород, к непредельным соединениям происходит по правилу В. В. Марковникова.

Правило В. В. Марковникова. Водород присоединяется к наиболее гидрированному углеродному атому двойной связи (связанному с наибольшим количеством атомов водорода).

Горение алкенов

Алкены также как и алканы горят с образованием диоксида углерода и воды. Однако при горении алкенов происходит образование большего количества продуктов неполного окисления с образованием монооксида углерода и даже углерода в виде сажи. Но это не единственная причина, почему алкены не используются в качестве топлива. Двойная связь алкенов делает их очень реакционноспособными веществами, что дает возможность использовать их в органическом синтезе для получения различных ценных соединений.

Действие алкенов на организм человека и окружающую среду

Алкены действуют как сильные наркотики, хотя несколько слабее, чем алканы. Растворимость в воде алкенов несколько выше, чем растворимость алканов, поэтому и наркотическое действие низших алкенов при вдыхании сильнее, чем алкенов с тем же числом атомов углерода.

Высшие члены ряда (гексен, гептен) обладают наряду с наркотическим, также и судорожным действием, и слабо раздражают дыхательные пути. Соединения с разветвленной цепью действуют слабее нормальных изомеров, наркотическое действие снижается с удлинением углеродной цепи.

Отдельные представители алкенов

Этилен – газ, с очень слабым, немного сладковатым запахом, растворимость в воде составляет $0,256 \text{ см}^3/\text{см}^3$, растворяется в спирте, эфире. Применяется как сырье в производстве полиэтилена, оксида этилена, этилового спирта, этаноламинов, для ускорения созревания (0,1 % в воздухе) фруктов, овощей, в хирургии для наркоза. Смешиваясь с воздухом, образует взрывчатые смеси.

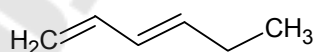
Запах этилена ощущается при концентрации 0,02–0,026 мг/дм³. Этилен обладает свойством ускорять созревание плодов в его атмосфере.

Пропилен – горючий газ, с неприятным запахом, растворимость в воде $0,446 \text{ см}^3/\text{см}^3$. Применяется как сырье для производства пластмасс, каучуков, моющих средств, высокооктановых компонентов моторных топлив, растворителей. При концентрации 35–40 % происходит потеря сознания через 20 секунд.

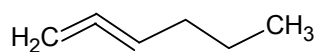
Алкадиены

Алкадиены или диеновые углеводороды (диолефины) – это такие углеводороды, которые имеют в молекуле две двойные связи. Общая формула таких соединений C_nH_{2n-2} .

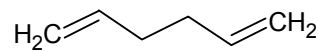
Различают алкадиены имеющие сопряженные (двойные и одинарные связи чередуются), кумулированные (двойные связи находятся у одного атома углерода) и изолированные двойные связи (разделенные двумя и более одинарными связями).



сопряженные связи

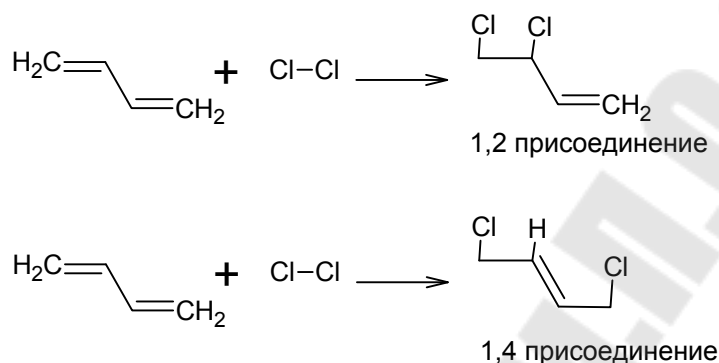


кумулятивные связи



изолированные связи

Для алкадиенов характерны реакции присоединения по двойной связи. Диеновые углеводороды с сопряженными двойными связями обладают высокой реакционной способностью. Причем присоединение реагентов может проходить как по одной или двум отдельным двойным связям (1,2-присоединение), так и к двум противоположным концам молекулы (1,4-присоединение).



Реакции полимеризации алкадиенов используются в производстве каучуков.

Некоторые важные природные продукты представляют собой углеводороды с несколькими двойными связями. Красный цвет помидорам придает вещество – ликопином. Ликопином ненасыщенный углеводород $\text{C}_{40}\text{H}_{56}$, содержит тринадцать двойных связей.

Алкины

Алкинами называются алифатические углеводороды, в которых содержится углерод в sp -гибридизации.

То есть алкины содержат одну тройную связь $-\text{C}\equiv\text{C}-$.

Общая формула алкинов $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ совпадает с общей формулой диеновых углеводородов. Названия алкинов получаются от соответствующих названий алканов путем замены окончания «ан» на окончание «ин».

Гомологический ряд алкинов (табл. 2.10) начинается с этина C_2H_2 (ацетилен).

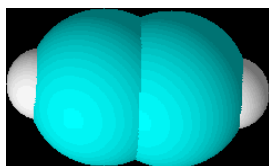
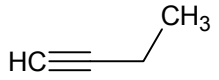
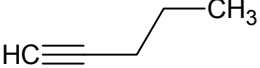


Таблица 2.10 – Гомологический ряд алкинов

Алкин	Формула	Температура кипения t , °С	Теплота сгорания, кДж/моль	Агрегатное состояние	Тривиальные названия
Этин	$\text{HC}\equiv\text{CH}$	-83,6	1301	Бесцветный газ	Ацетилен
Пропин	$\text{HC}\equiv\text{—CH}_3$	-23,2	1939	Газ	Пропилен, аллилен, метилацетилен
Бутин-1		8	2599	Газ	
Пентин-1		40		Жидкость	Пропилацетилен

Пожароопасные свойства алкинов представлены в табл. 2.11.

Таблица 2.11 – Пожароопасные свойства алкинов

Наименование алкина	Энергия зажигания, мДж	Температура самовоспламенения t , °С	Температура вспышки, t , °С	Концентрационные пределы	
				НКПВ	ВКПВ
Этин		335		2,5	81
Пропин	0,11			2,7	18
н-бутин	0,11		-20		—
н-пентин	0,13		-44	1,6	10,3

Температура горения ацетилена в кислороде составляет – 2322 °С. Из представленной табл. 2.10 видно, что по физическим свойствам алкины напоминают алканы и алкены.

Химические свойства алкинов

Для алкинов характерны реакции присоединения.

Атомы углерода, находящиеся в sp -гибридизации, соединены одной σ -связью и двумя π -связями. Две π -связи расположены во взаимно перпендикулярных плоскостях. Такое их расположение делает алкины легко подверженными атаке электрофильными агентами. Поэтому алкины – высоко реакционноспособные вещества (таб. 2.12).

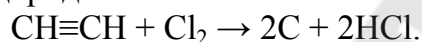
Алкины реагируют с такими реагентами, как водород, галогены, галогеноводороды, с образованием продуктов присоединения. Реакции присоединения протекают аналогично реакциям алкенов, но в две ступени (сначала образуются производные алкенов, затем алканов).

Таблица 2.12 – Химические свойства алкинов

Реагент	Уравнение реакции	Продукты	Условия протекания
Водород	$\text{HC}\equiv\text{CCH}_3 + \text{H}_2 \longrightarrow \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	Алканы	Кат. – платина, палладий, никель
Хлор ¹	$\text{HC}\equiv\text{CH} + \text{Cl}-\text{Cl} \longrightarrow \text{H}_2\text{C}=\text{CHCl}_2$ $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCl}_2 + \text{Cl}-\text{Cl} \longrightarrow \text{H}_2\text{C}(\text{Cl})-\text{CH}_2(\text{Cl})$	Дигалогеналкены или тетрагалогеналканы	В растворе в присутствии галогенидов металлов
Бром	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH} + \text{Br}-\text{Br} \longrightarrow \text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{Br})=\text{CHBr} + \text{Br}-\text{Br} \longrightarrow \text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{Br})_2-\text{CH}_2(\text{Br})_2$		
Галогеноводороды ²	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH} + \text{Br}-\text{H} \longrightarrow \text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{Br})=\text{CH}_2$ $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{Br})=\text{CH}_2 + \text{Br}-\text{H} \longrightarrow \text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{Br})_2-\text{CH}_2(\text{Br})$	Галогеналкены или дигалогеналканы	На свету или в присутствии галогенидов металлов
Циановодород	$\text{HC}\equiv\text{CH} + \text{HC}\equiv\text{N} \xrightarrow{\text{CuCl} + \text{HCl}} \text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$	Акрилонитрил ³	Кат. – хлорид меди (I)
Вода ⁴	$\text{HC}\equiv\text{CH} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{HgSO}_4} \text{H}_3\text{C}-\text{CHO}$ этаналь $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{HgSO}_4} \text{H}_3\text{C}-\text{CO}-\text{CH}_3$ пропанон	Альдегиды или кетоны	Кат. – сульфат ртути
Этановая кислота	$\text{HC}\equiv\text{CH} + \text{H}_3\text{C}-\text{COOH} \xrightarrow{200^\circ\text{C}} \text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_3$	Винилацетат	Только с этином
Димеризация ⁵	$2 \text{HC}\equiv\text{CH} \xrightarrow{\text{CuCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}} \text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$	Винилацетилен	“_”

Тримеризация ⁶	$3 \text{HC}\equiv\text{CH} \xrightarrow{70^\circ\text{C} + \text{P}} \text{C}_6\text{H}_6$	Бензол	Ni – катализатор
Замещения ⁷	$2\text{HC}\equiv\text{CH} + \text{Ag}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{HC}\equiv\text{Ag} + \text{H}_2\text{O}$	Ацетиленид серебра	Аммиачный раствор
Окисления	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3 + 6\text{KMnO}_4 + 9\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow 10\text{CH}_3\text{COOH} + 6\text{MnSO}_4 + 3\text{K}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$	Этановая кислота	

¹Реакция ацетилена с хлором без растворителя протекает со взрывом, при этом образуются углерод и водород.



²Присоединение по правилу Марковникова.

³Мономер для получения полиакрилонитрила.

⁴Реакция взаимодействия воды с этином носит название – реакция Кучерова.

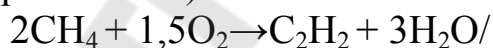
⁵Одна из стадий синтеза синтетического каучука.

⁶Гомологи ацетилена дают соответственно гомологи бензола.

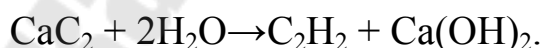
⁷Ацетилен, легко реагируя с солями серебра, меди и ртути, образует нестойкие взрывчатые ацетилениды металлов.

Получение алкинов

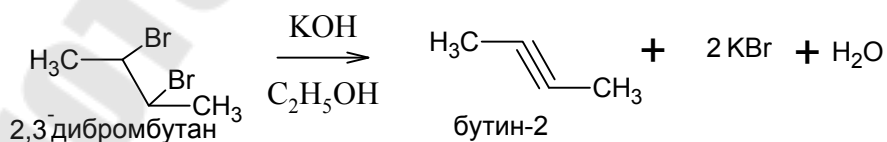
Этин (ацетилен) в промышленности получают из природного газа (пиролиз метана при 1500 °С).



В небольших количествах, также в промышленности, его получают из ацетиленида кальция (карбида кальция) при взаимодействии с водой:



В лаборатории его получают из дигалогеналканов взаимодействием со щелочами в спиртовом растворе.



Применение алкинов

Техническое значение ацетилена очень велико. В больших количествах он применяется для резки и сварки металлов.

Ацетилен применяется для синтеза ароматических углеводородов, для получения винилацетилена и далее хлоропрена и синтетиче-

ского каучука, для получения уксусного альдегида, затем уксусной кислоты и этилового спирта, ацетилен служит для синтеза трихлорэтилена.

Химически чистый ацетилен в смеси с этином применялся в качестве наркоза при хирургических операциях под названием нарцилена.

Работа с этином сложна, так как он имеет тенденцию к взрывному разложению с образованием углерода и водорода. Хранят этин под давлением, используя ацетон как растворитель.

Токсическое действие алкинов

Алкины – слабые наркотики. Удушье наступает вследствие уменьшения содержания кислорода во вдыхаемом воздухе. Наркотическое действие усиливается с увеличением числа атомов углерода. У средних членов гомологического ряда проявляется также заметное судорожное действие.

Отдельные представители

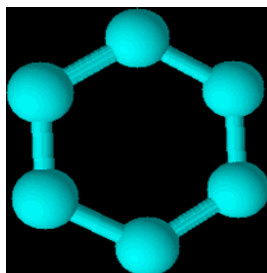
Этин – C_2H_2 (ацетилен) – газ, слабо растворим в воде, хорошо растворяется в ацетоне – 24 объема в 1 объеме ацетона при атмосферном давлении, а при давлении 1,2 МПа – 300 объемов. Чистый ацетилен почти не пахнет, технический ацетилен, получаемый обычно из карбида, имеет сильный неприятный запах. Взрывоопасен в смеси с воздухом и при ударе под давлением. Применяется для автогенной сварки, для осветительных целей, как исходный продукт для получения синтетического каучука, уксусного альдегида, виниловых эфиров, тетрахлорэтана, нитрила акриловой кислоты и многого другого. Токсическое действие слабо. Отравление происходит, в основном, за счет содержащихся в техническом ацетилене примесей соединений фосфора – фосфина (PH_3) и арсина (AsH_3).

Ацетилен горит ярким, сильно коптящим пламенем. Повышение содержания углерода в молекуле углеводорода влияет на характер пламени. Наиболее бедный углеродом метан горит почти бесцветным несветящимся пламенем, более богатый углеродом этилен горит слабо коптящим пламенем, ацетилен, наиболее богатый углеродом, горит ярко светящимся и сильно коптящим пламенем.

2.3. Ароматические и циклические углеводороды

Ароматическими углеводородами называются соединения, содержащие одно или несколько бензольных колец.

Бензольное кольцо состоит из шести атомов углерода, связанных между собой, и имеет структуру сопряженных связей, при которой между отдельными атомами углерода устанавливается полутрехатомная связь одинаковой длины, равной $l = 0,139$ нм. Это значение является средним между длинами простой (одинарной $l = 0,154$ нм) и двойной ($l = 0,133$ нм) связью.

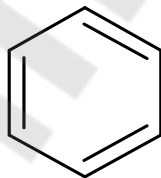


Арены, содержащие одно бензольное кольцо, отвечают общей формуле $C_{n+6}H_{2n+6}$, где $n \geq 0$.

Углероды бензольного кольца лежат в одной плоскости, угол связи 120° .

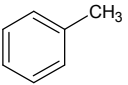
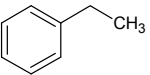
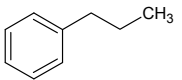
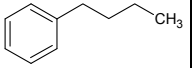
Первым представителем ароматического ряда углеводородов является бензол C_6H_6 .

Формула Кекуле



Структурная формула бензола впервые была предложена Кекуле в 1865 г. Но она не смогла объяснить химическую инертность этого соединения, поэтому не была сразу принята всеми химиками. Много позже рентгенографические исследования показали, что все связи в бензольном кольце имеют одинаковую длину и формула Кекуле была вытеснена формулой с делокализованными связями, однако на момент ее создания это было революционное решение, уведшее от линейной структуры с ненасыщенными связями. Радикал бензола C_6H_5 называется «фенил» (характерное окончание радикалов – «ил»).

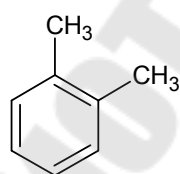
Таблица 2.13 – Гомологический ряд бензола

Наименование гомолога	Формула	Молекулярная масса, г/моль	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}/$ $T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{самовосплам}}, ^\circ\text{C}$	Изомеры (ароматические)
Метилбензол (толуол)		92	+111/-95		нет
Этилбензол		106,16	136,2/	430	Ксилолы параксилол метаксилол ортоксилол
Пропилбензол		120,2	159,0/	450	Вторпропилбензол (кумол) Метилэтилбензолы (3 изомера) Триметилбензолы (5 изомеров)
Бутилбензол		134,2	183,1/ -81,2	400	Метилпропилбензолы Диметилэтилбензолы Диэтилбензолы

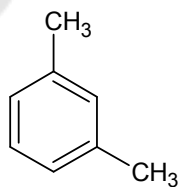
Изомерия ароматических углеводородов

Изомерия определяется числом, величиной и расположением радикалов в бензольном кольце. Если имеются два радикала, то они могут занимать в бензольном кольце три различных положения:

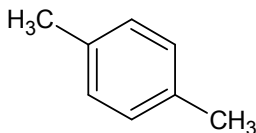
орто- (1,2),
мета- (1,3),
пара- (1,4).



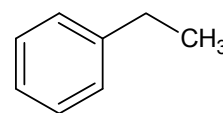
орто-ксилол



мета-ксилол



пара-ксилол



этилбензол

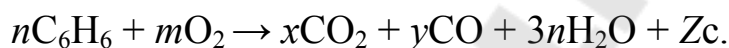
Таблица 2.14 – Химические свойства бензола и его гомологов

Тип реакции	Название реакции	Реагент	Уравнение реакции	Условия протекания
Замещение	Галогенирование	Галогены (хлор, бром)		Катализатор – хлорид алюминия или катализатор Фриделя-Крафтса
	Сульфирование	Серная кислота концентрированная		или олеум, $+t = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$
	Нитрование	Нитрующая смесь		$t = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{HNO}_{3\text{конц}} + \text{H}_2\text{SO}_{4\text{конц}}$
	Алкилирование	Алкены	 	Хлорид водорода или фосфорная кислота
	Алкилирование (реакция Фриделя – Крафтса)	Галогеналканы	 	Катализатор – хлорид алюминия или бромид железа (III)
	Ацилирование	Хлорангидриды органических кислот		Катализатор – хлорид алюминия
Присоединение	Озонирование	Озон		Комнатная температура
	Гидрирование	Водород		Катализатор – никель Ренея, $150\text{ }^{\circ}\text{C}$
	Галогенирование	Хлор (галогены)		Свет или высокая температура

Нитрование гомологов бензола (ароматических соединений) широко применяется при синтезе взрывчатых веществ.

Отдельные представители ароматических соединений

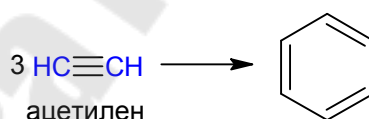
Бензол C_6H_6 – бесцветная жидкость с характерным запахом. Хотя бензол относится к ненасыщенным соединениям, он гораздо менее реакционноспособен, чем алкены и алкины. $T_{кип} = 80\text{ }^\circ C$, $T_{пл} = 5,5\text{ }^\circ C$. С водой не смешивается, хорошо растворим во многих органических соединениях, и сам является хорошим растворителем многих органических соединений. При горении бензол выделяет много копоти, так как наряду с диоксидом углерода и водой образуется много неокисленных частиц углерода – сажи. Пламя – коптящее, яркое.



Бензол очень ядовит. Регулярное его вдыхание приводит к таким заболеваниям, как анемия и лейкемия. Токсичность гомологов бензола с увеличением молекулярной массы падает.

В промышленности бензол получают из нефти, каменноугольной смолы, ацетилен. Из каменноугольной смолы его получают фракционной перегонкой. Ацетилен тримеризуется в бензол при температуре $70\text{ }^\circ C$, под давлением на никельорганическом катализаторе.

Реакция тримеризации:



Метилбензол (толуол) ($C_6H_5-CH_3$) во многом напоминает бензол. Тoluол получают из нефти и каменноугольной смолы. Он используется как растворитель и как исходное вещество при синтезе взрывчатого вещества 2,4,6-тринитротолуола, как добавка к бензину для повышения его антидетонационных свойств. Для толуола характерны как реакции с участием ароматического кольца, так и реакции боковой цепи – метильной группы. Реакционная способность толуола в реакциях замещения выше, чем у бензола: сказывается влияние метильной группы.

Нитробензол – бледно-желтая жидкость, является исходным веществом для последующих синтезов и получения разнообразных

продуктов. Из нитробензола получают анилин – основа многих синтезов, в том числе красителей.

При нитровании метилбензола (толуола) получается тринитротолуол (тротил, тол) – широко применяемое сильное взрывчатое вещество, являющееся эталоном сравнения с другими взрывчатыми веществами (тротилловый эквивалент).

Сульфокислоты аренов используются при синтезе моющих средств и пенообразователей. Именно благодаря наличию групп ($-\text{SO}_3\text{H}$), моющие средства образуют пену в жесткой воде, т.к. кальциевые и магниевые соли сульфокислот растворимы в воде.

Бензолсульфокислота является исходным веществом при синтезе фенола.

ТЕМА 3. ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ. КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ. ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ. АМИНО- И НИТРОПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

3.1. Кислородсодержащие углеводороды

Классификация кислородсодержащих органических соединений представлена на рис. 3.1.

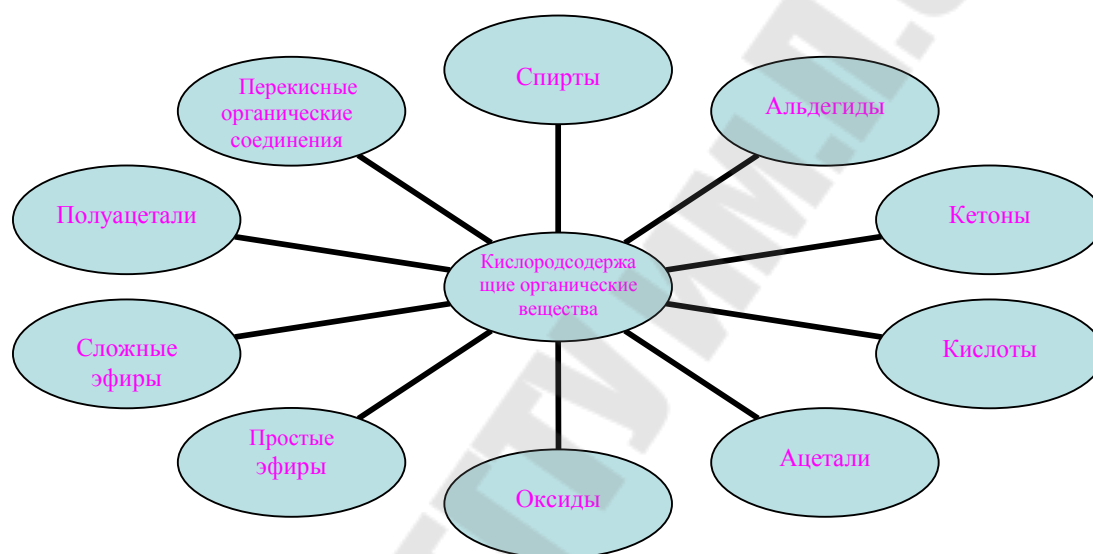


Рис. 3.1

Спирты (гидроксилсодержащие органические соединения)

Спиртами называют алифатические органические соединения, содержащие в молекуле одну или несколько гидроксильных групп (ОН).

Названия спиртов образуются путем прибавления окончания «**ОЛ**» к соответствующему углеводороду. Например, CH_3OH – метанол, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ – этанол, $\text{C}_3\text{H}_5\text{OH}$ – пропенол.



Спирты классифицируются:

А) по виду радикала R на предельные, непредельные и ароматические; ненасыщенные спирты с гидроксильной группой при углероде с двойной связью в свободном состоянии не существуют. Они в момент образования очень быстро изомеризуются в альдегиды и кетоны;

Б) по количеству гидроксильных групп на одноатомные, двухатомные и многоатомные;

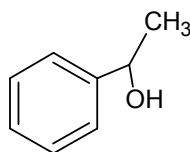
В) по углероду, к которому присоединена гидроксильная группа, на первичные, вторичные и третичные.

Общая формула одноатомных спиртов – R–OH.

Общая формула одноатомных предельных спиртов $C_nH_{2n+1}OH$.

Гомологический ряд предельных одноатомных спиртов начинается с метанола. Двухатомные спирты называют диолами или гликолями, трехатомные – триолами и т. д. Общая формула предельных гликолей $C_nH_{2n}(OH)_2$. Два гидроксильных радикала у одного атома углерода обычно не удерживаются, т. е. гликоли содержат гидроксильные группы у различных атомов углерода.

Ароматические спирты имеют бензольное кольцо, к которому присоединен алифатический радикал, содержащий гидроксильную группу.



Физические свойства спиртов

В гомологическом ряду спиртов нет газов, это объясняется наличием водородных связей, устанавливающихся между отдельными молекулами спиртов. Поэтому все спирты имеют высокие температуры кипения и плавления, по сравнению с углеводородами, содержащими такое же количество атомов углерода.

В гомологическом ряду метанола низшие спирты – жидкости (до C_{11}), затем идут твердые вещества. Низшие спирты хорошо растворимы в воде, а метанол, этанол и пропанола смешиваются с водой в любых соотношениях. Это объясняется образованием водородных связей между молекулами спирта и водой. Отдельные молекулы спиртов также соединяются между собой с помощью водородных связей, возникающих между водородными и кислородными атомами гидроксильных групп различных молекул спирта (с участием неподеленных электронных пар кислорода). Ассоциация оказывает существенное влияние на физические свойства спиртов, в жидкости присутствуют димерные, тримерные и полимерные молекулы.

По мере увеличения молекулярной массы спиртов их растворимость в воде падает, а запах становится неприятным. Твердые спирты лишены запаха и почти не растворимы в воде.

Физические и пожароопасные свойства гомологов метанола даны в табл.ице 3.1

Таблица 3.1 – Физические и пожароопасные свойства гомологов метанола

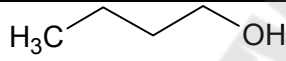
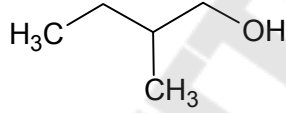
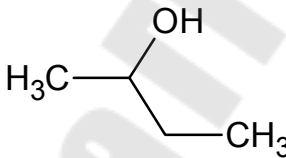
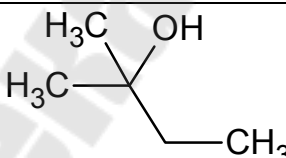
Наименование спирта	Формула	$t_{\text{кип.}}$, °C	$t_{\text{пл.}}$, °C	$t_{\text{самовос.}}$, °C	$t_{\text{возгор.}}$, °C	$t_{\text{всп.}}$, °C	Теплота сгорания, Q, кДж/моль
Метанол	CH_3OH	64,7		440	13	6	763,8
Этанол	C_2H_5OH	78,3		400	18	13	1408
Пропанол-1	C_3H_7OH	97,8	-127	370	30	23	2067,4
н-бутанол-1	C_4H_9OH	117,7	-89,5	340	43	35	2728
н-пентанол	$C_5H_{11}OH$	119		330	45	36	3368,5

Из таблицы 3.1 видно, что физические и пожароопасные свойства в гомологическом ряду предельных одноатомных спиртов законо-

мерно изменяются: температура кипения повышается, температура самовоспламенения понижается, температура вспышки растет и т. д. Разветвленные спирты кипят при более низкой температуре, чем неразветвленные. При одинаковом числе углеродных атомов первичные спирты кипят при более высокой температуре, чем вторичные, а вторичные – при более высокой температуре, чем третичные. Например, в таблице 3.2 приведены температуры кипения бутиловых спиртов C_4H_9OH .

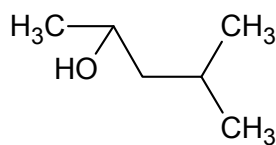
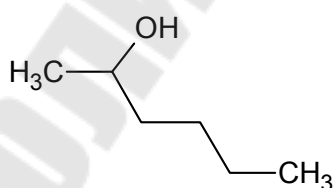
Температура плавления, наоборот, выше всего у третичных спиртов. Алифатические спирты легче воды (плотность меньше 1 г/см^3), а ароматические несколько тяжелее. Вязкость спиртов зависит от количества гидроксильных групп, с их увеличением вязкость растет, например, глицерин (трехатомный спирт) – высоковязкая жидкость.

Таблица 3.2 – Бутиловые спирты

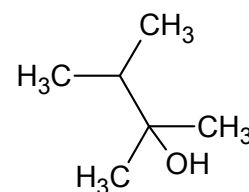
Наименование спирта	Структурная формула	Вид спирта	Температура кипения $t_{\text{кип}}$, °C
Бутанол-1		Первичный	117,7
2-метилбутанол-1		Первичный	107,7
Бутанол-2		Вторичный	99,5
2-метилбутанол-2		Третичный	82,8

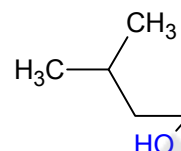
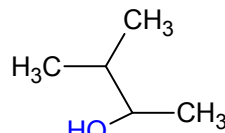
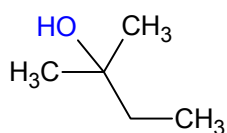
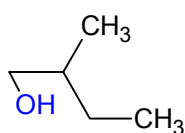
Изомерия спиртов

В гомологических рядах спиртов существуют изомерия цепи и изомерия положения гидроксильных групп.



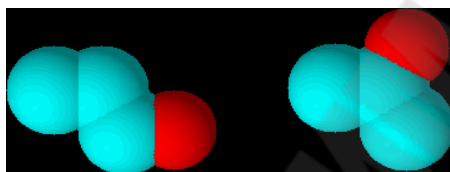
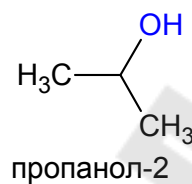
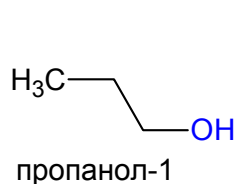
изомерия цепи





изомерия положения гидроксильной группы

Изомеры отсутствуют только у первых членов. Например, в гомологическом ряду метанола нет изомеров у метанола и этанола. Третий член ряда имеет два изомера: пропанол-1 и пропанол-2.

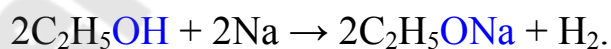


Химические свойства спиртов

Химические свойства спиртов обусловлены присутствием гидроксильной группы $-\text{OH}$. Гидроксильная группа достаточно реакционноспособна. Реакции с участием этой группы проходят с разрывом или связи $\text{O}-\text{H}$, или связи $\text{C}-\text{O}$.

Спирты – вещества нейтральные, но в некоторой степени они проявляют амфотерные свойства.

При взаимодействии спиртов со щелочными металлами имеет место замещение водорода гидроксила металлом с образованием алкоголята спирта:



$\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ – этилат натрия (алкоголят натрия).

В этой реакции проявляются кислотные свойства спиртов. Кислотные свойства спиртов убывают в следующем порядке:

первичные > вторичные > третичные.

Алкоголяты спиртов легко разлагаются водой, так как спирты – более слабые кислоты, чем вода.

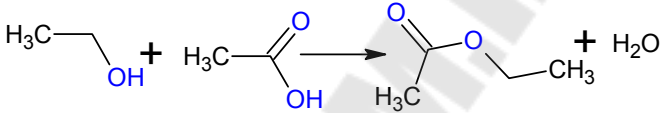
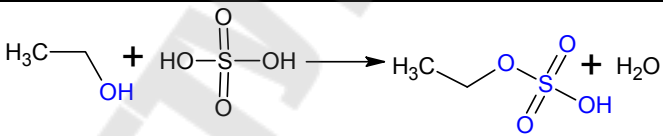
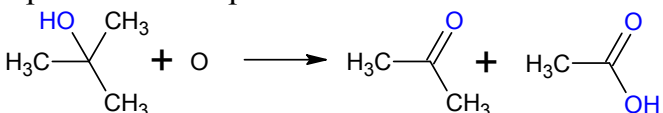


Как и вода, спирты проявляют и основные свойства: они реагируют с сильными кислотами, образуя соли алкилоксония. Основные

свойства спиртов убывают в противоположном порядке по сравнению с кислотными (табл. 3.3).

Спирты хорошо горят, низшие спирты дают почти бесцветное пламя.

Таблица 3.3 – Химические свойства спиртов

Вид реакции	Реагент	Схема реакции	Продукты
Замещение	Щелочные и щелочноземельные металлы	$2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} + 2\text{Na} \square 2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{ONa} + \text{H}_2$ $2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{Ca} \square (\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{Ca} + \text{H}_2$	Алколяты металла
Этерификация ¹	Органическая кислота		Сложный эфир
Обмена ²	Галогеноводороды	$\text{R-OH} + \text{HBr} \square \text{R-Br} + \text{H}_2\text{O}$	Галогенуглеводород
Этерификация	Концентрированная H_2SO_4		Соли алкилсульфония
Горения	O_2	$2\text{C}_3\text{H}_7\text{OH} + 9\text{O}_2 \square 6\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$	Диоксид углерода и вода
Дегидрирование (окисление)	Кислород воздуха в присутствии катализаторов (например, медных) и неорганических окислителей (хромовая смесь, перманганат калия и др.).	Первичные спирты $3\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 4\text{H}_2\text{SO}_4 \square 3\text{CH}_3\text{-CHO} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 7\text{H}_2\text{O}$	Альдегиды, (при дальнейшем окислении кислоты)
		Вторичные спирты $3\text{CH}_3\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-CH}_3 + 2\text{KMnO}_4 \square 3\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-CH}_3 + 2\text{MnO}_2 + 2\text{KOH} + 2\text{H}_2\text{O}$	Кетоны
		Третичные спирты 	Кислоты и кетоны

Дегидратация ³	Водоотнимающие вещества	Внутримолекулярная $\text{H}_3\text{C}-\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \longrightarrow \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	Алкены
		Межмолекулярная $\text{H}_3\text{C}-\text{OH} + \text{HO}-\text{CH}_3 \longrightarrow \text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	Простые эфиры

¹ Реакции образования сложных эфиров минеральных и органических кислот обратимы: на определенной стадии наступает равновесие.

² Водоотнимающими веществами являются кислоты (концентрированная H_2SO_4 , H_3PO_4 , щавелевая, бензолсульфо-кислота и др.), окиси (окиси алюминия, тория и др.), некоторые соли (дисульфат калия, сульфат меди, хлорид цинка и др.).

² Реакция спиртов с галогеноводородами обратима.

³ Реакции дегидратации конкурируют между собой. Увеличение температуры и разбавление инертным растворителем благоприятствуют внутримолекулярному процессу.

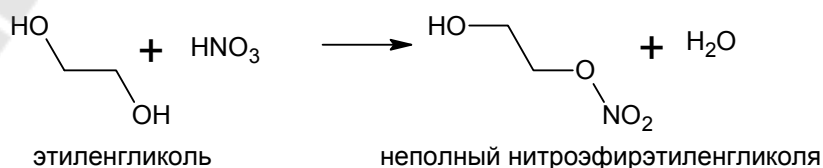
³ Дегидратация протекает по правилу Зайцева.

Правило Зайцева

При отщеплении воды от молекул вторичных и третичных спиртов атом водорода отрывается от соседнего, наименее гидрогенизированного атома углерода; образующийся алкен содержит наибольшее число заместителей при двойной связи.

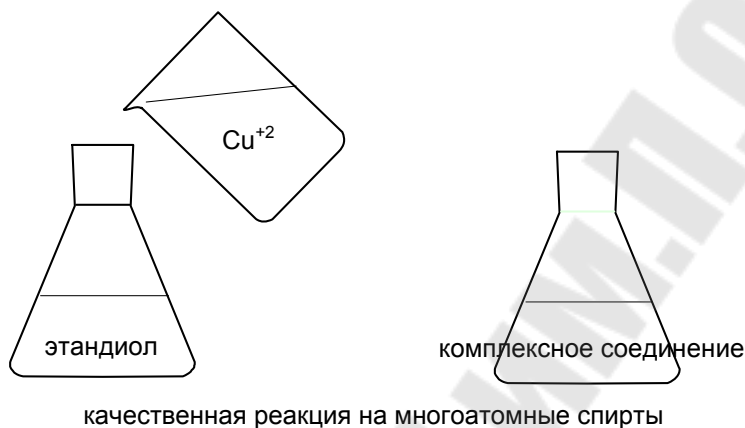
Двухатомные спирты - гликоли – хорошо растворимы в воде (лучше, чем одноатомные спирты), имеют сладкий вкус. Плотность простейших гликолей больше единицы. Химические свойства гликолей аналогичны свойствам одноатомных спиртов. Но они могут вступать в реакции как с участием одной, так и обеих гидроксильных групп.

Вообще для многоатомных спиртов характерны все основные реакции одноатомных спиртов. Но, в отличие от них, они могут образовывать производные по одной или по нескольким гидроксильным группам, в зависимости от условий проведения реакций. Например,



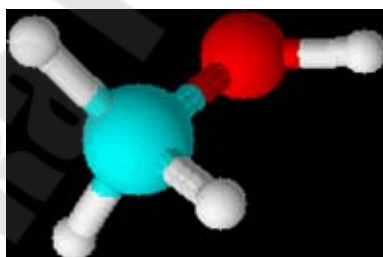


Многоатомные спирты дают качественную реакцию со свежеосажденным гидроксидом меди (II). При этом наблюдается возникновение ярко-синего комплексного алкоголята меди (раствор спирта окрашивается в ярко-синий цвет).



Отдельные представители

Метанол (CH₃OH) (метиловый спирт, древесный спирт) представляет собой прозрачную жидкость со слабым спиртовым запахом. $t_{\text{кип}} = 64,7 \text{ }^\circ\text{C}$.



Метанол имеет широкое и разностороннее применение. Значительные количества его потребляются для производства формальдегида, он служит полупродуктом для производства метилацетата, метил- и диметиланилина, метиламинов и многих красителей, фармацевтических препаратов, душистых и других веществ. Метанол – хороший растворитель, им широко пользуются в лакокрасочной промышленности. В нефтеперерабатывающей промышленности его применяют в качестве растворителя щелочи при очистке бензинов от меркаптанов, а также при выделении толуола путем азеотропной ректификации. В настоящее время основным способом получения метанола является

синтез из окиси углерода и водорода в присутствии, например, цинк-хромового катализатора (примерно 90 % окиси цинка и около 10 % окиси хрома) при 20–30 МПа и 400 °С:



Раньше метиловый спирт получали из подсмольной воды, образующейся при сухой перегонке древесины (100 весовых частей древесины дают около одной весовой части метилового спирта).

Метиловый спирт является сильным ядом!!!

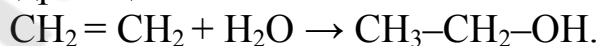
В пищеварительном тракте он образует формальдегид и муравьиную кислоту.

Этанол $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ – (винный спирт, этиловый спирт). Смешивается с водой в любых соотношениях. Образует с водой азеотропную смесь, содержащую 95,6 % спирта, смесь кипит при $t = 78,1$ °С.

Этанол по объему производства занимает первое место среди других органических продуктов.

Необходимая для получения этанола брожением глюкоза содержится в продуктах, например, в соке винограда, при брожении которого получается виноградное вино с содержанием от 8 до 16 % спирта. Второй источник глюкозы – полисахариды: крахмал или целлюлоза (клетчатка). При их гидролизе образуется глюкоза. В качестве крахмалсодержащих веществ используются пищевые продукты, такие, как хлебные злаки (пшеница, рожь, ячмень), рис, кукуруза и особенно картофель. Крахмал можно заменить целлюлозой (клетчаткой), в том числе используя и отходы лесной, целлюлозной и деревообрабатывающей промышленности (сучья, ветки, опилки, стружки, сульфитные щелоки и др.).

В промышленности получают этиловый спирт из этилена. Этилен подвергают гидратации:



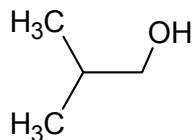
Этиловый спирт в больших количествах используется при производстве дивинила (сырье для синтетических каучуков), этилового эфира, хлороформа, хлораля CCl_3CHO (использовался для получения инсектицида ДДТ), этилена высокой чистоты, этилацетата $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ и других сложных эфиров, употребляемых в качестве растворителей лаков и душистых веществ (фруктовые эссенции). В качестве растворителя широко применяется и сам этиловый спирт –

при производстве фармацевтических, душистых, красящих и других веществ. Этиловый спирт – хорошее антисептическое средство.

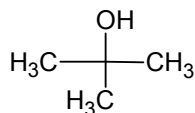
Пропиловый спирт $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{OH}$ получают: из сивушного масла (образуется в качестве побочного продукта при получении этилового спирта из картофеля и злаков); оксосинтезом из этилена; окислением пропана; а изопропиловый $\text{CH}_3\text{—CH(OH)—CH}_3$ – гидратацией пропилена. Пропиловые спирты, а также их сложные эфиры применяются как растворители. В ряде случаев они заменяют этиловый спирт.

Окисляя изопропиловый спирт над серебряным катализатором при температуре 450–500 °С или дегидрированием получают ацетон.

Бутанол-1 $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ (нормальный бутиловый спирт) в промышленности в больших количествах получают брожением глюкозы под влиянием особых бактерий (*Bacterium acetobutylicum*). При этом одновременно образуется ацетон. Бутиловый спирт и его сложные эфиры применяют в больших количествах в качестве растворителя лаков и смол.



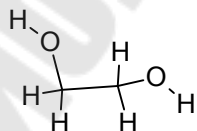
2-метилпропанол-1 (изобутиловый спирт) – маслянистая жидкость, не смешивающаяся с водой, с запахом сивушного масла. Входит в состав сивушного масла, откуда его и выделяют фракционированной перегонкой. Его применяют для получения изобутилена и в качестве растворителя.



2-метилпропанол-2 (третичный бутиловый спирт) – легкоплавкое твердое вещество ($t_{\text{пл.}} = 25,5$ °С) с запахом плесени. Впервые был синтезирован А. М. Бутлеровым. В промышленности его получают гидратацией изобутилена и применяют для введения в органические соединения трет-бутильной группы.

Амиловые спирты – $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$. Известно восемь изомерных амиловых спиртов. Первичные изоамиловые спирты составляют главную часть сивушного масла, откуда их получают перегонкой. Амиловые спирты и их эфиры – растворители. Изоамилацетат (грушевая эссенция) применяется при изготовлении прохладительных напитков и кондитерских изделий.

Высшие спирты приобрели большое практическое значение для производства моющих средств – алкилсульфатов, искусственного воска и других продуктов.



Этандиол (этиленгликоль) – вязкая бесцветная жидкость, сладкая на вкус, $t_{\text{кип.}} = 198$ °С. Сильно пони-

жает температуру замерзания воды. Так, например, 60%-ный водный раствор гликоля замерзает при $-49\text{ }^{\circ}\text{C}$. Его применяют для приготовления антифриза. Этиленгликоль гигроскопичен, поэтому его применяют при изготовлении печатных красок (текстильных, типографских и штемпельных) и т. д. Азотнокислый эфир этиленгликоля – динитроэтиленгликоль – сильное взрывчатое вещество, заменяющее в известной мере нитроглицерин.

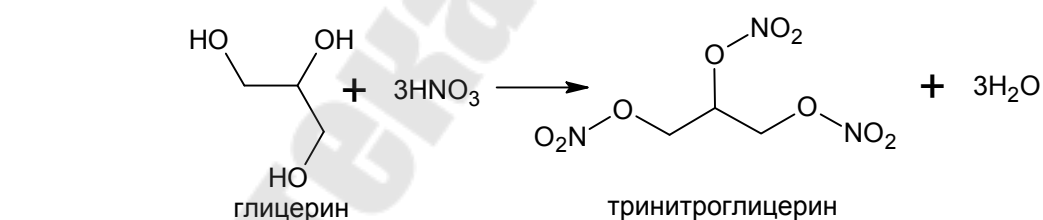
В промышленности этиленгликоль получают из этилена.

С двухосновными кислотами этиленгликоль вступает в реакцию поликонденсации, образуя высокомолекулярные полиэферы.

Полиэферы этиленгликоля нашли широкое применение в различных отраслях промышленности: как пленкообразующие вещества для лаков и красок, как смолы для пластмасс и особенно как материал для синтетических волокон (например, лавсан, терилен). Этиленгликоль служит также для получения полиуретановых смол, применяемых для изготовления клеев, лаков, синтетического волокна, синтетического каучука и т. д.

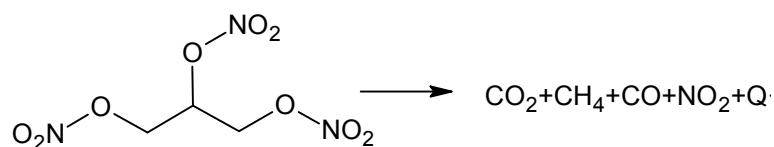
Пропантриол–1,2,3 (глицерин). Глицерин – нейтральная, вязкая бесцветная жидкость, сладкая на вкус. Трудно кристаллизуется. Очень гигроскопичен. Смешивается с водой во всех соотношениях. Получают его гидролизом жиров, из пропилена или ацетилена. При щелочном гидролизе глицерина получают натриевые соли высших жирных кислот – мыла.

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



Глицерин в больших количествах употребляется в химической, пищевой (изготовление ликеров), текстильной и полиграфической промышленности. Его применяют в производстве пластических масс и лаков, взрывчатых веществ и порохов, косметических и лекарственных препаратов, а также в качестве антифриза.

При его взрыве выделяется большое количество газов и тепла:



Область применения спиртов

Спирты являются хорошими растворителями как полярных, так и неполярных веществ. Полярные вещества при растворении образуют связи с полярной гидроксильной группой, а неполярные растворяются за счет взаимодействия с углеводородным радикалом. Этиленгликоль применяют как антифриз и для синтеза высокомолекулярных соединений. Глицерин применяют: в парфюмерии и в медицине (для изготовления мазей, смягчающих кожу); в кожевенном производстве и в текстильной промышленности; для производства нитроглицерина.

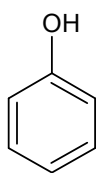
В промышленности спирты получают как гидратацией алкенов, так и путем ферментативного брожения углеводов. Ферменты, это живые одноклеточные организмы, содержащие фермент зимазу, которая катализирует процессы сбраживания.



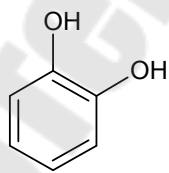
Исключение составляет метанол, который в промышленных масштабах получают из синтез-газа.

Фенолы

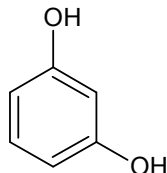
Фенолы - органические соединения, содержащие гидроксильные группы, непосредственно связанные с бензольным кольцом.



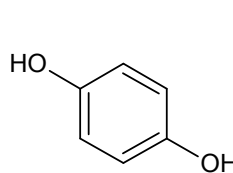
фенол
одноатомный



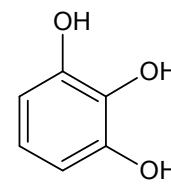
пирокатехин



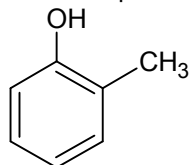
резорцин
двухатомные фенолы



гидрохинон



пирогаллол
трехатомный фенол



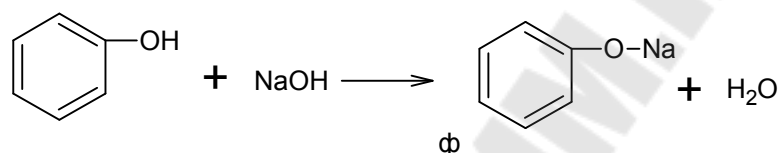
крезол

Одноатомные фенолы – это твердые кристаллические вещества, очень плохо растворимые в воде. Имеют сильный характерный запах.

Несмотря на сходство функциональной группы, фенолы резко отличаются от спиртов, и в первую очередь кислотными свойствами.

Все фенолы обладают слабокислыми свойствами. Это объясняется тем, что неподеленная пара электронов кислорода втягивается в электронное облако бензольного кольца. Вследствие этого электронная плотность на атоме кислорода уменьшается, и атом водорода, становясь более подвижным, способен к диссоциации.

Обладая слабокислыми свойствами, фенолы реагируют со щелочами. Это свойство фенолов можно использовать при проведении нейтрализации фенолов.



Но кислотные свойства настолько слабы (слабее, чем у угольной кислоты), что фенолы не окрашивают лакмусовой бумаги, однако все фенолы дают с хлорным железом характерное фиолетовое или синее окрашивание, что используется как качественная реакция на фенолы.



Фенолы реагируют с галогеналканами с образованием простых эфиров, с галогенангидридами кислот, давая сложные эфиры, вступают в реакцию замещения с галогенами.

Получают фенолы из каменноугольного дегтя, из солей диазотия, из сульфокислот.

Фенолы убивают многие микроорганизмы, чем пользуются в медицине, применяя фенолы и их производные в качестве дезинфицирующего и антисептического средства. Антисептические свойства фенолов основаны на их способности свертывать белки. Фенол и его гомологи легко всасываются даже через неповрежденную кожу, обладают большой ядовитостью, могут вызвать общее отравление.

Фенол применяется для синтеза салициловой кислоты, лекарственных и красящих веществ, для производства искусственных смол, бакелитов и карболитов, которые являются хорошими изоляторами, нашли свое применение в радиотехнике.

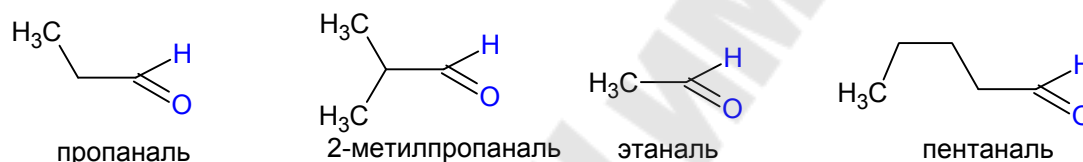
Альдегиды

Альдегиды органические соединения, содержащие функциональную группу $R-CH=O$.

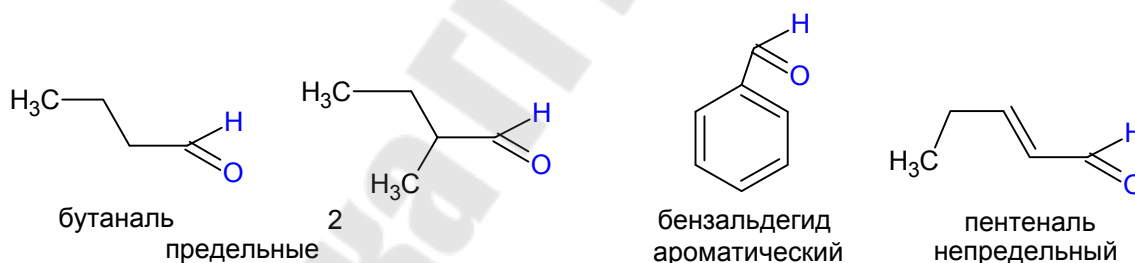
Альдегиды могут также называться алканами (алифатические соединения) и аренами (ароматические соединения).

Номенклатура альдегидов

Название происходит прибавлением суффикса **-аль** к корню соответствующего углеводорода. Например,



Альдегиды подразделяются в зависимости от углеводородного радикала на: предельные, непредельные, ароматические.



В тех случаях, когда альдегидная группа непосредственно связана с углеродными атомами циклической структуры, к названию прибавляется окончание карбальдегид. Исключением из правил является бензальдегид (тривиальное название, допустимое правилами IUPAC).

Изомерия предельных альдегидов обусловлена только изомерией цепи, у непредельных также изомерией кратных связей.

Общая формула альдегидов $R-CHO$, а предельных альдегидов $C_nH_{2n+1}-CHO$.

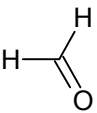
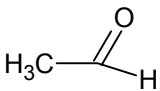
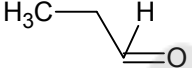
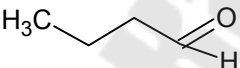
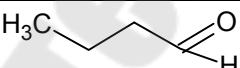
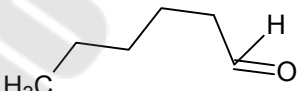
Физические свойства альдегидов

Низшие члены гомологического ряда предельных альдегидов - хорошо растворимы в воде, имеют интенсивный запах, бесцветны.

Метаналь – газ, начиная с этанала (легколетучее и низкокипящее вещество) - жидкости. Плотность алифатических альдегидов – меньше плотности воды, ароматические ($R = C_6H_5 -$) имеют более высокую плотность.

Низшие альдегиды образуются как продукты неполного сгорания углеводородного жидкого топлива.

Таблица 3.4– Гомологический ряд предельный альдегидов

Альдегид	Формула	Тривиальные и иные названия	$t_{пл},$ °C	$t_{кип},$ °C	Концентрационные пределы воспламенения, % об.
Метаналь		муравьиный альдегид формальдегид (допускается ИУРАК)	-92	-19	
Этаналь		Ацетальдегид (допускается ИУРАК), уксусный альдегид	-123,5	20,8	$T_{сам.} = -35$ °C; НКПВ =4,1 ВКПВ – 57,0
Пропаналь		Пропионовый альдегид	-81	48,8	НКПВ =2,5 ВКПВ =21,0
Бутаналь		Бутальдегид, масляный альдегид, бутиральдегид	-97,1	74,8	НКПВ =1,8 ВКПВ =12,6
Пентаналь		Валерианой альдегид	-91,5	102,5	НКПВ = 1,57 ВКПВ = 8,76
Гексаналь		Капроновый альдегид, гексиловый альдегид, капроальдегид	-	128,6	НКПВ = 1,27 ВКПВ = 7,64

Альдегиды применяются в производстве пластмасс, в резиновой, анилинокрасочной, лесохимической и парфюмерной промышленности, в органическом синтезе.

Воздействие альдегидов на человека и окружающую среду

Альдегиды – наркотики. Воздействуют раздражающе на слизистые оболочки глаз и дыхательных путей. С увеличением числа углеродных атомов наркотическое действие паров усиливается, а раздражающее уменьшается. Ненасыщенные альдегиды значительно токсичнее насыщенных. Альдегиды медленно выводятся из организма.

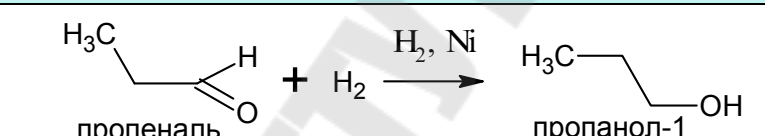
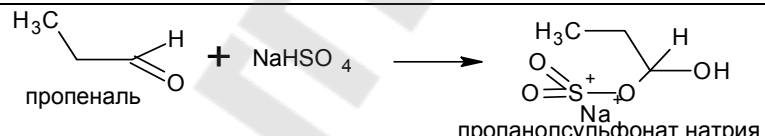
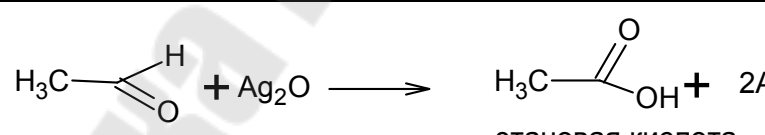
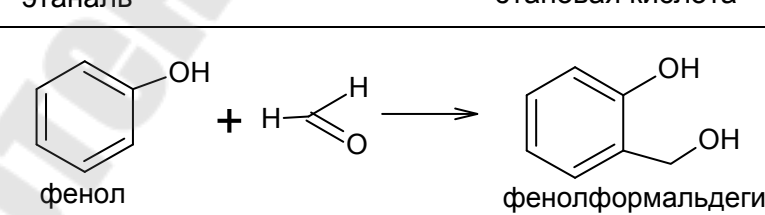
Химические свойства альдегидов

Химические свойства альдегидов и кетонов обусловлены наличием в молекуле карбонильной группы:



Альдегиды легко вступают в реакции присоединения, окисления, конденсации (табл. 3.5).

Таблица 3.5 – Химические свойства альдегидов

Реагент	Схема реакции	Продукты
Водород (реакция восстановления)		Первичные спирты
Гидросульфид натрия		
Оксид серебра ¹ (реакция окисления)		Кислоты
Фенол (реакция полимеризации ²)		Фенолформальдегидные смолы

¹Реакция носит название реакции «серебряного зеркала» и используется как качественная реакция на альдегиды.

²Окисление альдегидов проходит легко под действием и других окислителей: оксида меди (II), кислорода воздуха и др.

Получают альдегиды чаще окислением соответствующих спиртов, хотя используют и другие методы. Метаналь в промышленности получают по реакции Кучерова.

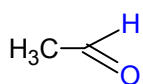
Отдельные представители альдегидов

Метаналь (НСНО) – газ с резким запахом, 35–40%-ный водный раствор называется формалином, и широко используется в медицине как антисептик (способен свертывать белки).



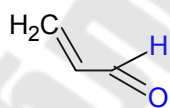
Применяется при производстве искусственных полимеров (мочевиноформальдегидных, меламиноформальдегидных, фенолформальдегидных и др. смол), в синтезе уротропина, лекарственных веществ и красителей, как антисептик и дезодорирующее средство.

Горючее вещество. С воздухом и кислородом образует взрывоопасные смеси. Сильный восстановитель. Сильно воздействует на центральную нервную систему, особенно на зрительные нервы (это может объясняться наличием в техническом метанале большого количества примесей метанола). Антидот – нашатырный спирт, ацетат аммония.



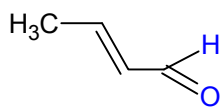
Этаналь – горючая бесцветная жидкость с резким запахом. Смесь этанала с воздухом, содержащая 3,97–57 % этанала, взрывается при 380–400 °С, а в смеси с кислородом при 140–143 °С. С водой и этиловым спиртом смешивается во всех соотношениях. Вдыхание паров этанала вызывает учащенное сердцебиение и раздражение слизистой оболочки глаз, носа и дыхательных путей. Острое отравление этаналем может привести к воспалению легких и плевры.

Используется в производстве зеркал, в парфюмерной промышленности. Имеет большое значение при получении этановой (уксусной) кислоты, этилового спирта, эфира и т. д.

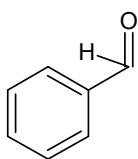


Пропеналь (акролеин) – бесцветная, легковоспламеняющаяся слезоточивая жидкость с резким запахом. $T_{пл} = -87,7 \text{ } ^\circ\text{C}$, $T_{кип} = +52,5 \text{ } ^\circ\text{C}$. Растворяется в воде с образованием 40%-ного раствора.

Применяется в органическом синтезе и при получении полимеров. Сильно раздражает слизистые оболочки, обладает общетоксическим действием. Образуется при неполном окислении жидких углеводородов, содержится в выхлопных газах автомобилей.



Бутеналь-2 (кротоновый альдегид) — прозрачная жидкость с резким запахом. Взрывоопасен ($\varphi_{\text{H}} = 2,95 \%$, $\varphi_{\text{B}} = 15,5 \%$). Добавляют для одорации к топливному газу. Чрезвычайно сильно раздражает конъюнктиву глаз и слизистых дыхательных путей. Чтобы разбудить спящего, достаточно концентрации $0,011\text{--}0,19 \text{ мг/дм}^3$.

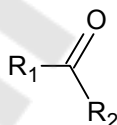


Бензальдегид (бензойный альдегид, фенилаль) — ароматический альдегид, бесцветная прозрачная жидкость с запахом горького миндаля. В воде практически нерастворим.

Применяется в пищевой промышленности и парфюмерии для синтеза красителей, искусственных смол, дубителей. ПДК = 5 мг/м^3 .

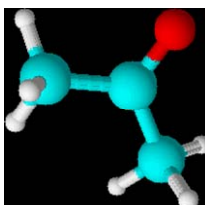
Кетоны

Кетоны – органические вещества, содержащие карбонильную группу $\text{C}=\text{O}$.

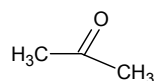


Кетоны имеют гомологический ряд, который начинается с пропанона (табл. 3.6).

Название кетона образуется перечислением углеводородных радикалов в алфавитном порядке и добавлением слова кетон или к наименованию углеводорода добавляется суффикса ОН с указанием места локализации карбонильной группы.



Пример, пропанон-2, (ацетон).

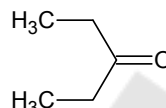


Изомерия кетонов зависит от положения карбонильной группы в цепи и от изомерии углеродной цепи.

Кетоны бывают симметричными ($R_1 = R_2$) и несимметричными ($R_1 \neq R_2$).

Пример симметричных кетонов

$R_1 = R_2 = C_2H_5$ – диэтилкетон.



Несимметричный кетон

$R_1 = CH_3$, $R_2 = C_2H_5$ – метилэтилкетон.

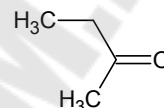


Таблица 3.6 – Первые члены гомологического ряда предельных кетонов

Наименование	Формула	Тривиальные и иные наименования	$t_{пл}, ^\circ C/$	$t_{кип}, ^\circ C$	Концентрационные пределы, % об.
Пропанон		Диметилкетон, ацетон, диметилальдегид	-95,4	56,2	НКПВ = 2,7 ВКПВ = 13,0
Бутанон-2		Метилэтилкетон	-85,9	79,57	НКПВ = 1,9 ВКПВ = 9,9
Пентанон-3		Диэтилкетон	–	101,7	НКПВ = 1,55 ВКПВ = 8,1
Гексанон-3		Этилпропилкетон	–	124,0	НКПВ = 1,27 ВКПВ = 7,64

Химические свойства кетонов

Наличие карбонильной группы в альдегидах и кетонах делает во многом сходными их химические свойства, однако многие реакции протекающие с альдегидной группой с кетогруппой не идут. Кетоны могут восстанавливаться и окисляться, но в отличие от альдегидов условия протекания реакций более жесткие и получаются иные продукты реакций.

Таблица 3.7 – Химические свойства кетонов

Процесс, реагент	Уравнение химической реакции	Продукты
Восстановление, водород	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O}) \\ \\ \text{CH}_3 \\ \text{пропанон-2} \end{array} + \text{H}_2 \longrightarrow \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{OH})-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \\ \text{пропанол-2} \end{array}$	Вторичные спирты
Окисление ¹ , сильные окислители (KMnO ₄ и др.)	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O}) \\ \\ \text{CH}_3 \\ \text{пропанон} \end{array} + [\text{O}] \longrightarrow \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O}) \\ \\ \text{OH} \\ \text{этановая кислота} \end{array} + \begin{array}{c} \text{H}-\text{C}(=\text{O}) \\ \\ \text{OH} \\ \text{метановая кислота} \end{array}$	Кислоты ²
Замещение, галогены	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O}) \\ \\ \text{CH}_3 \\ \text{пропанон} \end{array} + \text{Br}_2 \longrightarrow \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O}) \\ \\ \text{CH}_2-\text{Br} \\ \text{бромпропанон-2} \end{array} + \text{HBr}$	Галогенпроизводные кетонов

¹Кетоны не окисляются теми слабыми окислителями, которыми легко окисляются альдегиды.

²Происходит расщепление углеродной цепи с образованием суммы кислот.

Кетоны применяются в качестве растворителей и полупродуктов в органическом синтезе.

Токсическое действие

Летучие наркотики, оказывающие также стимулирующие действие на дыхательный центр.

Отдельные представители кетонов

Пропанон-2 (ацетон) – бесцветная легко воспламеняющаяся жидкость с характерным запахом. Хорошо растворяется в воде, спир-

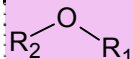
тах. Ацетон является хорошим растворителем смол, жиров, ацетилцеллюлозы.

Пары ацетона ядовиты, образуют с воздухом взрывоопасные смеси. Пожарную опасность представляют собой и водные растворы ацетона. 10%-ный раствор в воде является легковоспламеняющейся жидкостью.

Ацетон широко применяется в производстве красок, бездымного пороха, хлороформа, органического стекла, и др. В качестве растворителя при хранении ацетилен. Применялся как добавка к моторному топливу для повышения октанового числа.

Простые эфиры

Простыми эфирами называются вещества, образованные путем замещения водорода в молекуле воды на углеводородные радикалы



Можно представить эфиры как углеводородные радикалы, соединенные между собой кислородом.

Получаются простые эфиры отщеплением воды от двух молекул спирта:



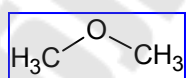
При $\text{R}_2 = \text{R}_1$ эфир называется симметричным, если радикалы разные – несимметричным. Название образуется перечислением радикалов в алфавитном порядке с добавлением слова «эфир»:

$\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ – диэтиловый эфир, $\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{CH}_3$ – метилэтиловый эфир.

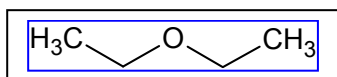
Простые эфиры нереакционноспособные вещества. Не реагируют при нагревании с водой, щелочами, разбавленными кислотами.

Простые эфиры чаще используются как растворители.

Отдельные представители простых эфиров



Диметиловый эфир – бесцветный газ, довольно инертный, применяется в химической промышленности для метилирования, а также как растворитель в процессах экстракции.

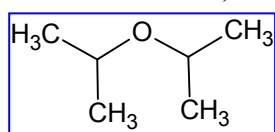


Диэтиловый эфир $C_2H_5-O-C_2H_5$ (этиловый эфир, серный эфир, просто эфир) – бесцветная, легкоподвижная летучая, низко кипящая жидкость ($t_{кип} = 34,5 \text{ }^\circ\text{C}$) со своеобразным запахом.

Очень склонен к электризации. Разряды статического электричества могут возникнуть при переливе эфира и послужить причиной его воспламенения. Пары с воздухом образуют взрывоопасные смеси. Пары могут распространяться на значительную территорию и быть способными к горению. Эфир самовозгорается при контакте с сильными окислителями: хлором, озоном, пероксидом калия, концентрированной серной кислотой.

При продолжительном хранении эфир постепенно окисляется кислородом воздуха, образуя перекисные соединения, которые служат причиной сильных взрывов при неправильном обращении с эфиром. Хранить его необходимо только в бочках и бутылках темного цвета.

Применяют его как экстрагент для извлечения масел из семян, для чистки тканей, как растворитель нитроцеллюлозы, при приготовлении порохов, при анестезии (при вдыхании паров происходит полная анестезия).



Диизопропиловый эфир – жидкость, используется как высокооктановое горючее, и в химической промышленности.

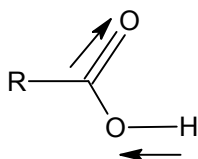
Карбоновые кислоты

Карбоновые кислоты являются одним из классов органических кислот. Поскольку многие из карбоновых кислот алифатического ряда были открыты при гидролизе жиров, их часто называют жирными кислотами.

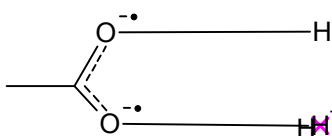
Карбоновыми кислотами называются производные углеводов, в молекуле которых содержится одна или несколько карбоксильных групп $-COOH$.

В карбоксильной группе (карбоксил) наблюдается взаимное влияние атомов. Электронная плотность в ней смещена в сторону наиболее электроотрицательного атома – кислорода. Это вызывает

ослабление связи между кислородом и водородом. Это ослабление приводит к большей подвижности атома водорода, следствием чего является диссоциация кислоты.



В карбоксилатном ионе оба кислорода равноценны:



Общая формула одноосновных карбоновых кислот: $R-COOH$, где R – любой углеводород (C_xH_y).

В зависимости от природы радикала, связанного с карбоксильной группой, кислоты подразделяются на:

- предельные ($C_nH_{2n+1}COOH$);
- непредельные ($C_nH_{2n-1}COOH$);
- ароматические (C_6H_5-COOH).

По числу карбоксильных групп (основность кислот) различают одноосновные, двухосновные, трехосновные и вообще, многоосновные кислоты (рис. 3.2).

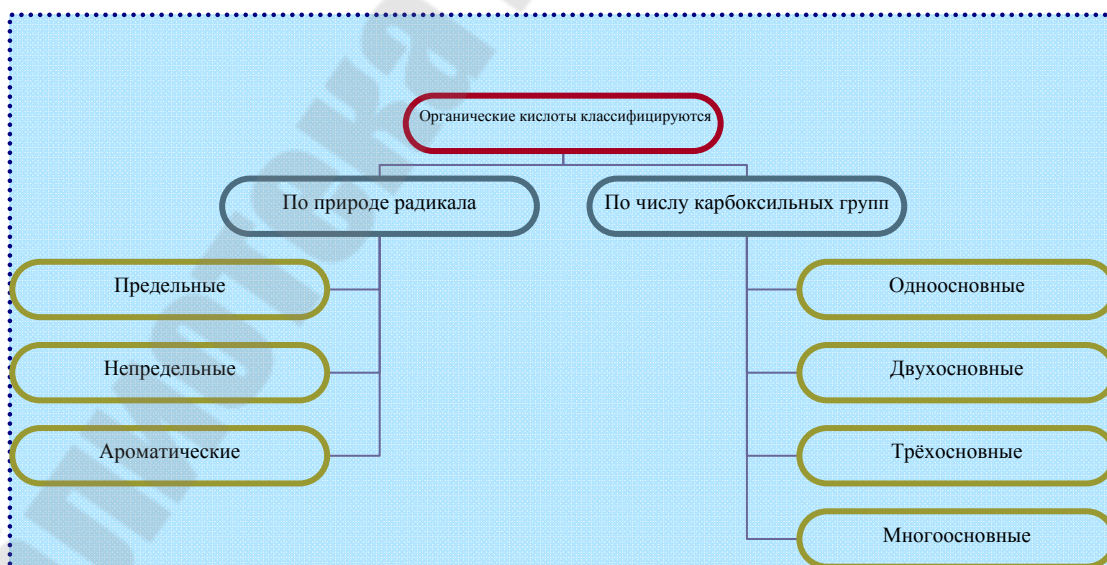


Рис. 3.2

Общую формулу предельных одноосновных кислот изображают не только как $C_nH_{2n+1}COOH$, но и $C_nH_{2n}O_2$ или $R-CO_2H$.

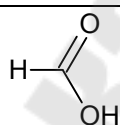
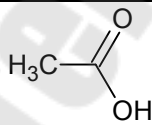
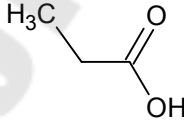
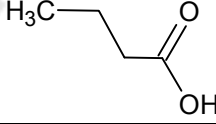

Номенклатура и физические свойства карбоновых кислот

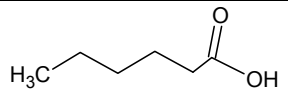
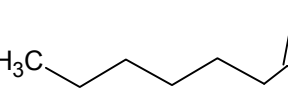
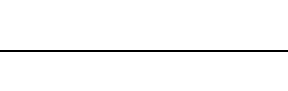
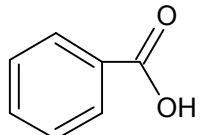
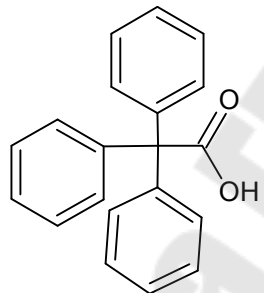
По правилам IUPAC к названию углеводорода (считают все атомы углерода) добавляют окончание «овая» и слово «кислота». До сих пор часто используются тривиальные названия кислот.

Низшие кислоты с числом атомов углерода до трех – легкокипящие бесцветные жидкости с характерным острым запахом, смешивающиеся с водой во всех отношениях.

Кислоты с числом атомов углерода от 4 до 9 маслянистые жидкости с неприятным запахом. Растворимость их сильно уменьшается по мере роста молекулярной массы. Кислоты с числом углеродных атомов более 10 – твердые вещества, не растворимые в воде. Температура кипения кислот по мере роста молекулярной массы возрастает. При одинаковом числе атомов углерода кислоты нормального строения кипят при более высокой температуре, чем с разветвленным углеродным скелетом.

Таблица 3.8 – Номенклатура и физические свойства одноосновных карбоновых кислот

Наименование кислоты	Формула	Иные наименования	Температура, t , °C		ПДК, мг/м ³
			кипения	плавления	
Метановая		Муравьиная	8,4	100,8	1
Этановая		Уксусная	16,7	118,1	5
Пропановая		Пропионовая	-22	141,4	20
Бутановая		Масляная	-7,9	165,5	1
Пентановая		Валериановая	-35	186,4	5

Гексановая		Капроновая	-1,5	205,3	5
Гептановая		Энантовая		221,5	
Октановая		Каприловая	+16,5	237,5	
Нонановая	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$	Пеларгоно- вая	+12,5	252–254	
Декановая	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-\text{COOH}$	Каприновая	+31,5	268,4	
Гексадека- новая	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COOH}$	Пальмитино- вая	+64	271,5	
Октадека- новая	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COOH}$	Стеариновая	71,5–72,0	376,1	
Бензойная		Фенилкарбо- новая кисло- та			
		трифенилук- сусная ки- слота			

Если сопоставить температуры кипения алканов, спиртов и кислот аналогичного строения, то происходит возрастание этих температур в ряду:

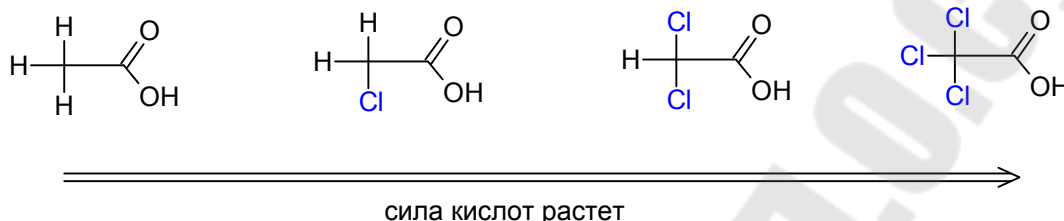
алканы < спирты < кислоты.

Это, как и сравнительно небольшая летучесть кислот, объясняется еще большей, чем у спиртов, склонностью к ассоциации, образованием водородных связей между молекулами. Поэтому карбоновые кислоты в свободном состоянии и в растворах или димеризованы или образуют ассоциации за счет образования водородных связей.

Степень диссоциации и сила кислот зависит от величины и характера радикала, связанного с карбоксильной группой: константа диссоциации уменьшается с увеличением радикала. Органические ки-

слоты относятся к слабым кислотам. Самой сильной карбоновой кислотой является метановая кислота.

Сила органических кислот увеличивается, если водородные атомы радикала, особенно у соседнего с карбоксильной группой углерода, замещаются электрофильными* атомами или группами. Например, введение галогена сильно повышает силу кислот.



Карбоновые кислоты горючие вещества.

Таблица 3.9 – Пожароопасные свойства карбоновых кислот

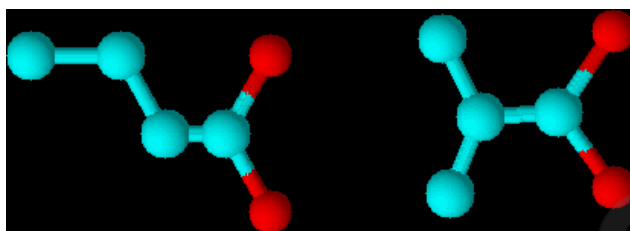
Кислота	Теплота сгорания, Q_n , кДж/моль	Температура			% об.		Темперные пределы воспламенения, °С.	
		Вспышки $t_{вс}$, °С (ЗТ/ОТ)*	самовоспламенения $t_{сам}$, °С	воспламенения $t_{восп}$, °С	НКПВ	ВКПВ	НТПВ	ВТПВ
Метановая	210,6	60/-	600		18	58	50	-
Этановая	786,5	+38/54	+459 (465)	61	3,30	22,0	35	76
Пропановая	1395	52/-	440	61	3,10	12,9	45	83
Бутановая	2007,4	72/79	440	83	2,00	10,3	62	96
Пentanовая	2617	87/96	400	98	1,64	9,4		
Гексановая		+102	+340	108	1,33	9,33	99	127
Гептановая	3837,5	116/122	275	126	1,15	7,2		
Октановая		128	128	2286	-	-	116	150
Декановая		149	153	278	-	-	140	178

*ЗТ/ОТ – в закрытом тигле/ в открытом тигле

Из представленной таблицы видно, что пожароопасные свойства в гомологическом ряду одноосновных карбоновых кислот планомерно изменяются: с увеличением молекулярной массы кислоты теплота сгорания повышается, температура вспышки растет, нижний и верхний концентрационные пределы снижаются.

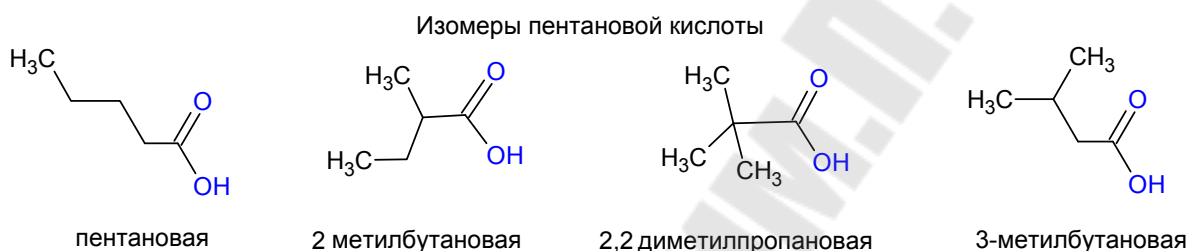
Изомерия карбоновых кислот

Такие кислоты как метановая, этановая и пропановая изомеров не имеют. Бутановая имеет два изомера. Пентановая – четыре.



Бутановая кислота

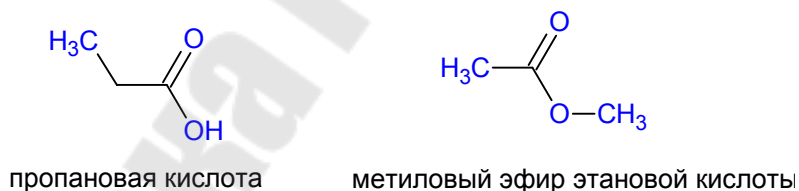
2-метилпропановая



С повышением количества атомов углерода количество изомеров растет, что характерно для любого гомологического ряда.

Из приведенного примера видно, что для алифатических кислот характерна изомеризация углеводородного радикала.

Существует также межклассовая изомерия со сложными эфирами, пример – $C_3H_6O_2$



Способы получения карбоновых кислот приведены в табл. 3.10.

Таблица 3.10 – Получение карбоновых кислот

Способ получения	Схема реакции (уравнение)	Условия проведения реакции
Общие методы получения кислот		
Окисление первичных спиртов	$R-CH_2-OH + [O] \rightarrow R-COOH + H_2O$	Катализатор $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$

Окисление альдегидов (кетонів)	$R-CHO + [O] \rightarrow R-COOH$	
Синтез через металлоорганические соединения	$R-CH_2Li + CO_2 + H^+ \rightarrow R-CH_2-COOH + Li^+$	
Гидролиз нитрилов	$R-C\equiv N + 2H_2O \rightarrow R-COOH + NH_3$	При нагревании с водными растворами минеральных кислот или щелочей
Оксосинтез (взаимодействие алкенов с монооксидом углерода и водой)	$CH_3-CH=CH_2 + CO + H_2O \rightarrow C_3H_7-COOH$	Катализатор – тетракарбонил никеля, $t = 300-400\text{ }^\circ\text{C}$, $p = 20-50\text{ Мпа}$
Вытеснение минеральными кислотами из солей карбоновых кислот	$CH_3COONa + H_2SO_{4(\text{конц.})} \rightarrow CH_3COOH + NaHSO_4$	
Омыление сложных эфиров	$RCOOR_1 + H_2O + OH^- \rightarrow RCOOH + R_1-OH$	Проводят чаще всего со щелочами
Получение метановой кислоты		
Окисление метана	$2CH_4 + 3O_2 \rightarrow 2HCOOH + 2H_2O$	Катализатор
Взаимодействие монооксида углерода с гидроксидом натрия	$CO + NaOH + H^+ \rightarrow HCOOH + Na^+$	Реакция протекает в кислой среде
Получение этановой кислоты		
Каталитическое окисление бутана	$2CH_3-(CH_2)_2-COOH + 5O_2 \rightarrow 4CH_3COOH + 2H_2O$	Промышленный метод
Монооксид углерода с метанолом	$CO + CH_3OH \rightarrow CH_3-COOH$	Катализатор, давление

Источниками карбоновых кислот могут служить и другие их производные (галогенангидриды, ангидриды, перекиси и многое другое).

Химические свойства карбоновых кислот

Химические свойства органических кислот определяются как свойствами карбоксильной (кислотной) группы, так и свойствами углеводородного радикала. В результате превращения карбоксильной (кислотной) группы можно получить ангидриды, галогенангидриды, амиды, соли и другие соединения органических кислот. За счет углеводородного радикала органические кислоты могут вступать в реакции замещения (галогенирования, нитрования, сульфирования), а непредельные кислоты вступают и в реакцию присоединения.

Из-за смещения электронной плотности от гидроксильной группы $O-H$ к сильно поляризованной карбонильной группе $C=O$ молекулы карбоновых кислот способны к электролитической диссоциации. За исключением метановой кислоты это слабые кислоты ($pH = 4-5$), причем сила кислоты определяется природой радикала. Алкильный радикал оказывает влияние на распределение электронной плотности в карбоксиле. Сопряжение с алкильным радикалом ослабляет влияние карбонильной связи на гидроксильную, и упрочняет связь между водородом и кислородом. Это сказывается на величинах констант диссоциации кислот. Ароматические кислоты сильнее жирных кислот (табл. 3.11).

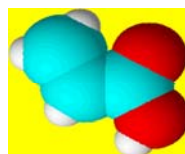
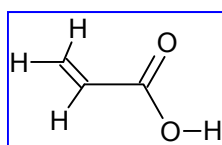
Таблица 3.11– Химические свойства карбоновых кислот

	Свойство	Примеры реакции	Продукты (условия протекания)
Свойства, характерные и для минеральных кислот	Диссоциация	$C_2H_5-COOH \rightarrow C_2H_5-COO^- + H^+$	Ионы гидроксония и кислотных остатков
	Взаимодействие с металлами	$2CH_3COOH + Mg \rightarrow (CH_3COO)_2Mg + H_2$	Соли карбоновых кислот и водород
	Взаимодействие с оксидами металлов	$2CH_3COOH + CaO \rightarrow (CH_3COO)_2Ca + H_2O$	Соли карбоновых кислот и вода

	Взаимодействие с гидроксидами металлов	$\text{H-COOH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{H-COONa} + \text{H}_2\text{O}$	Соли карбоновых кислот и вода
	Взаимодействие с солями более слабых кислот	$2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow 2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COONa} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} + \text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COONa} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	Соли карбоновых кислот, диоксид углерода и вода
	Дегидратация	$\text{CH}_3\text{-CO-OH} + \text{H-O-CO-CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{-CO-O-CO-CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	Ангидриды кислот (уксусный или фосфорный ангидриды)
Свойства, характерные только для органических кислот	Взаимодействие со спиртами (этерификация)	$\text{CH}_3\text{-CO-OH} + \text{HO-CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{-CO-OCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	Сложные эфиры (конц. H_2SO_4)
	Взаимодействие с хлоридами фосфора (PCl_3 или PCl_5)	$\text{CH}_3\text{-CO-OH} + \text{PCl}_5 \rightarrow \text{CH}_3\text{-CO-Cl} + \text{POCl}_3 + \text{HCl}$	Хлорангидриды карбоновых кислот
	Галогенирование	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CHBrCOOH} + \text{HBr}$	α -галогенкарбоновая кислота ($t = 65\text{--}70\text{ }^\circ\text{C}$, кат. – $\text{P}_{\text{красный}}$)
	Декарбоксилирование	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{CO}_2$	Алканы (высокие температуры)

Декарбоксилирование кислот может проходить и при температурах наблюдаемых в условиях пожара. Гидролиз всех функциональных производных карбоновых кислот (ангидридов, хлорангидридов, сложных эфиров и др.) приводит в кислой среде к исходным карбоновым кислотам, а в щелочной среде – к их солям.

Существует гомологический ряд непредельных кислот, соответствующий ряду алкенов – $\text{-H}_{2n-1}\text{COOH}$. Возможны кислоты и с большей непредельностью. Простейшей непредельной кислотой является пропеновая кислота (акриловая).



Непредельные кислоты называют аналогично предельным на основе названий соответствующих алкенов или алкинов, также добавляя окончание «овая» и слово «кислота» (табл. 3.12).

Таблица 3.12 – Наименования непредельных кислот

Непредельная кислота	Формула кислоты	Тривиальное наименование кислоты
Пропеновая		Акриловая
Бутен-2-овая		Кроновая
2-метилпропеновая		Метакриловая

Получить непредельные кислоты можно окислением непредельных спиртов, альдегидов.

Применение органических кислот

Карбоновые кислоты и их производные играют очень важную роль в природе и технике, принимают непосредственное участие в процессах жизнедеятельности. Сложные эфиры – важные составные части растительных и животных организмов, которыми являются жиры, масла, воска, многие смолы и другие жироподобные вещества, а также многие физиологически важные вещества, также являются производными карбоновых кислот. Белки состоят их остатков аминокислот, т.е. относятся к производным карбоновых кислот. При разложении древесины, разгонке хвойной живицы, а также многих других способах переработки растительных веществ выделяются различные карбоновые кислоты.

Отдельные представители карбоновых кислот

Метановая кислота (муравьиная) (НСООН) – была открыта в XVII веке в организме красных муравьев. Она довольно широко распространена в природе, содержится в крапиве, в еловой хвое, во многих фруктах, а также в мышцах и крови животных, в организме гусениц и т.д. Это жидкость с резким запахом, при попадании на кожу

вызывает ожоги. Вдыхание ее паров вызывает сильное раздражение дыхательных путей. Отсутствие алкильного радикала отличает ее от всех других карбоновых кислот. Сильный восстановитель. Она способна при нагревании восстанавливать соли и окиси металлов с выделением свободных металлов (ртуть, серебро и др.). Применяется в кожевенном производстве, в консервном, спиртовом и пивоваренном производствах (для дезинфекции бродильных чанов), в медицине, в пчеловодстве, в органическом синтезе (для приготовления катализаторов), при получении растворителей и консервантов, при крашении тканей.

Укус муравья сопровождается попаданием муравьиной кислоты в кожу. Если смазать нашатырным спиртом место укуса, происходит нейтрализация кислоты и укус перестает беспокоить.

Этановая кислота (уксусная) (CH_3COOH) – в безводном состоянии при температуре $+16,6\text{ }^\circ\text{C}$ застывает в кристаллическую массу, напоминающую кристаллы льда. Поэтому называется ледяной уксусной кислотой. Имеет характерный уксусный запах. Образуется при «скисании» виноградного вина, пива, фруктовых соков и т.д. Ледяная уксусная кислота прекрасный растворитель для многих органических веществ.

Водный 3–5%-ный раствор уксусной кислоты в продаже называется «уксус», 70–80%-ный раствор называется «уксусная эссенция». Широко применяется в пищевой и химической промышленности при получении ацетилцеллюлозы (основа ацетатного волокна, органического стекла, киноплёнки), для синтеза красителей, медикаментов и сложных эфиров (в том числе и для парфюмерной промышленности). Широко используются и соли уксусной кислоты. Ацетат меди нашел применение как инсектицид для борьбы с вредителями растений.

Содержится в выделениях человека и животных (в поте, моче).

Бутановая кислота (масляная) – бесцветная жидкость с резким неприятным запахом. Получается в результате разложения особыми бактериями крахмала, глицерина и других соединений. Применяется для получения ароматизирующих добавок (фруктовых эссенций), ацетобутиратов целлюлозы (пластмасса), пластификаторов и флото-реагентов.

Стеариновая $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ – в качестве поверхностно-активных веществ, смазочных материалов в металлообработке.

Олеиновая кислота $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$ – флотореагент и собиратель при обогащении руд цветных металлов.

Пальмитиновая кислота $C_{15}H_{31}COOH$ в виде эфиров составляет главную часть спермацета и пчелиного воска.

Стеарин – смесь твердых жирных кислот, получаемая при омылении жиров. Из стеарина с небольшой добавкой парафина изготавливают стеариновые свечи.

Этандиовая кислота (щавелевая) $HCOO-COOH$ – используется в металлургической промышленности (удаление окалины).

Хлоруксусная кислота $CH_2Cl-COOH$ – большие количества ее используются в производстве гербицидов (2,4-ДУ), карбоксилметилцеллюлозы, индиго и многих других красителей.

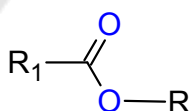
Пропеновая кислота (акриловая) $CH_2=CH-COOH$ – жидкость с острым, кислым, раздражающим запахом, кипящая при $140\text{ }^\circ\text{C}$, смешивается с водой во всех отношениях. Акриловая кислота и ее эфиры нашли широкое применение в производстве пластмасс. Ее полимеры – полиакрилаты, твердые стеклоподобные материалы – органическое стекло.

Метилпропеновая кислота (метакриловая) $CH_2=C(CH_3)-COOH$ и ее эфиры также превосходно полимеризуются и образуют еще лучшие сорта органических стекол, чем акриловая.

В биохимии большое значение имеют дикарбоновые кислоты: как алифатические насыщенные и ненасыщенные так и ароматические.

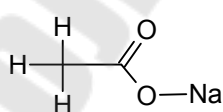
Сложные эфиры

Сложные эфиры представляют собой ангидриды спиртов и кислот, они содержат группу $[-CO-O-]$.

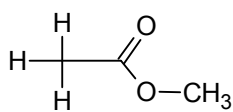


где R и R' – углеводородные радикалы (в сложных эфирах метановой кислоты $R_1 = H$), причем R – алкильная группа спирта, а R_1 – алкильная группа кислоты.

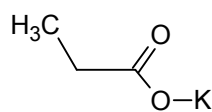
Названия сложных эфиров образуются путем названия спиртового радикала в качестве приставки и названия кислоты, в которой окончание «овая» заменяется на окончание «ат», как и у солей.



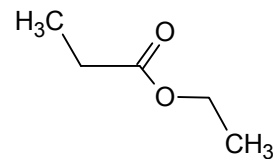
натрий ацетат



метилацетат



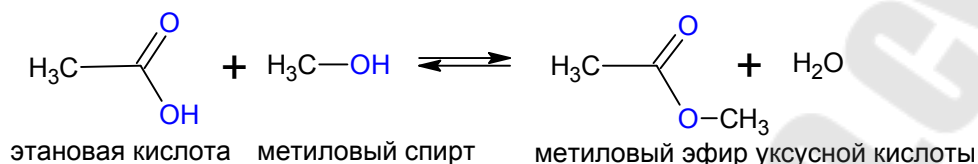
калий пропионат



этилпропионат

Этот метод наименования основан на давнем подходе к этерификации как к подобию нейтрализации.

Образование сложных эфиров при взаимодействии кислоты и спирта в присутствии минеральных кислот называется реакцией этерификации (ester с латинского «эфир»).



Процесс этерификации обратимый процесс, поэтому при наступлении химического равновесия в реакционной смеси находятся как исходные, так и конечные вещества. Катализатор (ионы водорода) – одинаково ускоряет как прямую, так и обратную реакции. Чтобы сдвинуть равновесие в сторону образования эфира, должен быть избыток исходных кислоты или спирта, или необходимо удалять один из продуктов реакции, например, отгонять эфир или связывать воду водоотнимающими средствами.

Методом «меченых атомов» с помощью тяжелого изотопа кислорода показано, что вода при этерификации образуется за счет атома водорода спирта и гидроксила кислоты.

Таблица 3.13 – Наименования сложных эфиров

Систематическое наименование	Иные наименования	
Метилпропаноат	Метилацетат	
Фенилметаноат	Фенилформиат	
Пропилэтаноеат	Пропилацетат	
Этилбутаноат	Этилбутират, масляно-этиловый эфир	
Этилэтаноеат	Уксусноэтиловый эфир	
3-метилбутилэтаноеат	Изоамилацетат	Запах груши
Бензилпропаноат	Бензилпропионат	Запах жасмина
Этилбутаноат	Этилбутират	Ананаса
Дибутил-о-бензол-дикарбоноеат	Дибутилфталат	Репелент (для отпугивания комаров и мошкары)

Под действием кислот, а особенно оснований, идет обратная реакция гидролиза (омыление) сложных эфиров.

Сложные эфиры используются как ароматизаторы и растворители. Взаимодействие дикарбоновой кислоты с диолами (двухатомными спиртами) приводит к образованию полимеров – полиэфиров.

Отдельные представители сложных эфиров

Этилэтаноат (этилацетат) – имеет характерный запах, применяется как растворитель, главным образом для нитроцеллюлозных лаков, пластмасс и других веществ. Входит в состав эссенций: яблочной, грушевой, земляничной, малиновой, смородиновой, персиковой.

Дибутилфталат сложный эфир образованный о-бензолдикарбоновой кислотой (фталевой) и бутанолом-1. Применяется как пластификатор для полимеров.

Оксикислоты характеризуются наличием в молекуле кроме карбоксильной еще гидроксильной группы О–Н (их может быть несколько), общая формула $R(OH)_n(COOH)_m$.

Первым представителем органических оксикислот является оксиэтановая кислота (оксиуксусная, оксиметанкарбоновая, гликолевая кислота).

Жиры

Жиры являются производными соединениями карбоновых кислот.

Жирами и маслами называются сложные эфиры глицерина и высших одноосновных карбоновых кислот.

Высшие жирных кислот могут быть как предельные: $C_{15}H_{31}COOH$ – пальмитиновая, $C_{17}H_{35}COOH$ – стеариновая, так и непредельные $C_{17}H_{33}COOH$ – олеиновая; $C_{17}H_{31}COOH$ – линолевая; $C_{17}H_{29}COOH$ – линоленовая. Наиболее часто встречаются кислоты с четным числом атомов углерода (обычно не более 24 атомов).

Классификация жиров представлена на схеме (рис. 3.3).

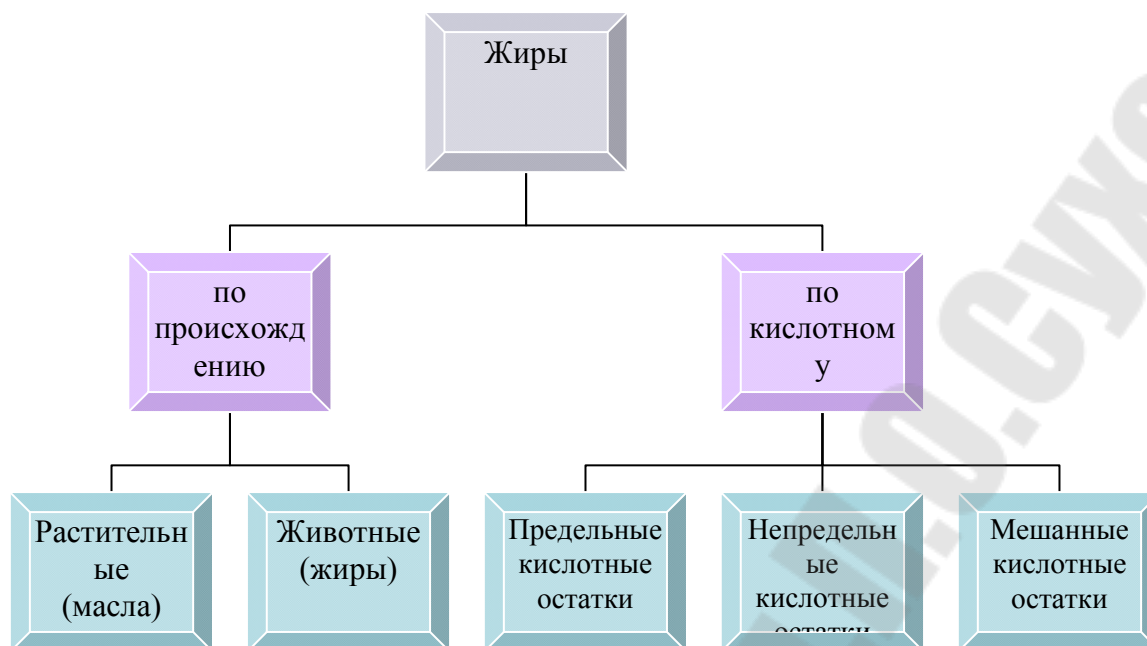


Рис. 3.3

Физические свойства

Физико-химические свойства жиров зависят от относительного содержания предельных и непредельных остатков кислот. От этого же зависит и способность масел высыхать на воздухе, а также самовозгораться. Жиры, образованные предельными кислотами являются твердыми веществами (говяжий, бараний), а непредельными – жидкими.

Жиры, содержащие ненасыщенные связи, при определенных условиях способны самовозгораться. Чем больше в масле или жире глицеридов непредельных кислот, тем выше их склонность к самовозгоранию при прочих равных условиях. Склонность растительных масел или жиров к самовозгоранию ориентировочно оценивается по такому показателю как – йодное число. Йодное число показывает количество йода, которое может присоединиться к единице массы масла (табл. 3.14). Чем выше йодное число, тем выше его способность к самовозгоранию. Если йодное число меньше 50, то такое масло не способно к самозгоранию.

Таблица 3.14 – Йодные числа жиров и масел

Масла	Йодное число	Жиры	Йодное число
Льняное	175–192	Говяжий	32–47
Соевое	114–139	Бараний	31–46
Ореховое	131–143	Свиной	46–66

Маковое	131–143	Тресковый	160–180
Конопляное	145–167	Тюлений	122–162
Тунговое	154–176	Дельфиний	99–127
Подсолнечное	127–136	Моржовый	168
Хлопковое	100–120	Саломас технический	70–80
Горчичное	96–107	Олеиновая кислота техническая	80–115

Из таблицы видно, что из распространенных масел наибольшим йодным числом обладает льняное. Волокнистые материалы, промышленные льняным маслом, при прочих равных условиях самовозгораются быстрее, чем промасленные другими маслами. Добавление сиккативов* в масла снижает их йодное число, но способность к самовозгоранию от этого не уменьшается. Рыбьи жиры и жиры морских животных хотя и имеют высокое йодное число, но обладают незначительной способностью к самовозгоранию из-за наличия в них ингибиторов окисления.

Масла, жиры или олифы, находящиеся в закрытой таре самовозгораться не могут, так как поверхность их соприкосновения с воздухом очень мала. Если смочить маслом волокнистые (вата, обтирочные концы, тряпки) или мелкоизмельченные материалы (стружка, опилки), то большая поверхность соприкосновения с воздухом (большая поверхность окисления) может привести к самовозгоранию.

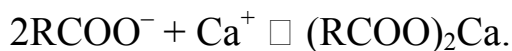
Все жиры очень плохо растворимы в воде. Первый синтез жира осуществил Бертелло (1854 г.) при нагревании глицерина и стеариновой кислоты

Химические свойства

1. Гидролиз (омыление) в кислой или в щелочной среде, или под действием ферментов:

В щелочной среде образуются мыла – соли высших жирных кислот (натриевые – твердые, калиевые – жидкие). Все загрязнения гидрофобны, вода их плохо смачивает, поэтому стирать в чистой воде малоэффективно. Молекула кислотного остатка состоит из двух частей: радикала R , который выталкивается водой, и группы $-COO^-$, которая полярна, гидрофильна и легко прилипает к частицам загрязнения. В мыльном растворе вода, выталкивая из своей среды углеводородные радикалы удаляет вместе с ними и группу $-COO^-$, которая адсорбирована на поверхности загрязняющей частицы, и тем самым загрязнение удаляется вместе с кислотным остатком. Обычное

мыло плохо стирает в жесткой воде и совсем не стирает в морской воде, так как содержащиеся в ней ионы кальция и магния дают с высшими кислотами нерастворимые в воде соли:



В современных моющих средствах часто используют натриевые соли высших алкилсульфо кислот, которые не связываются ионами Ca в нерастворимые соли.

2. Гидрирование (гидрогенизация) – процесс присоединения водорода к остаткам непредельных кислот, входящих в состав жира. При этом остатки непредельных кислот переходят в остатки предельных, и жидкие растительные жиры превращаются в твердые (маргарин).

3. Количественной характеристикой степени ненасыщенности жиров служит йодное число, показывающее сколько г йода может присоединиться по двойным связям к 100 г жира. При контакте с воздухом происходит прогоркание жиров, в основе которого лежит окисление по двойным связям (образуются альдегиды и кислоты с короткой цепью) и гидролиз под действием микроорганизмов.

Состав природного жира очень разнообразен. Например, если провести гидролиз жиров, содержащихся в коровьем молоке, то получим следующие кислоты (табл. 3.15).

Таблица 3.15 – Жирные кислоты коровьего молока

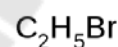
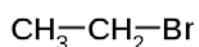
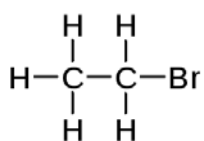
Систематическое название кислоты	Тривиальное название кислоты	Содержание, % масс.
Бутановая	Масляная	3–4
Гексановая	Капроновая	1–2
Октановая	Каприловая	1
Декановая	Каприновая	2–3
Додекановая	Лауриновая	2–3
Тетрадекановая	Миристиновая	7–9
Гексадекановая	Пальмитиновая	23–26
Октадекановая	Стеариновая	10–13
Гексадецен-9-овая	Пальмитолеиновая	5
Октадецен-9-овая	Олеиновая	30–40
Октадекадиен-9,12-овая	Линолевая	4–5

3.2. Галогенопроизводные углеводородов

Галогенопроизводные углеводородов являются продуктами замещения атомов водорода в углеводородах на атомы галогенов: фтора, хлора, брома или йода.

Строение и классификация галогенопроизводных

Атомы галогенов связаны с атомом углерода одинарной связью. Как и другие органические соединения, строение галогенопроизводных может быть выражено несколькими структурными формулами, например:



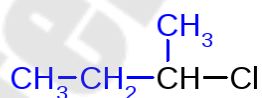
бромэтан (этилбромид)

Классифицировать галогенопроизводные можно несколькими способами:

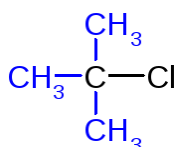
- в соответствии с общей классификацией углеводородов (т.е. алифатические, алициклические, ароматические, предельные или непредельные галогенопроизводные)
- по количеству и качеству атомов галогенов
- по типу атома углерода, к которому присоединен атом галогена: первичные, вторичные, третичные галогенопроизводные.



первичный бутилхлорид

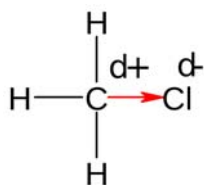


вторичный бутилхлорид

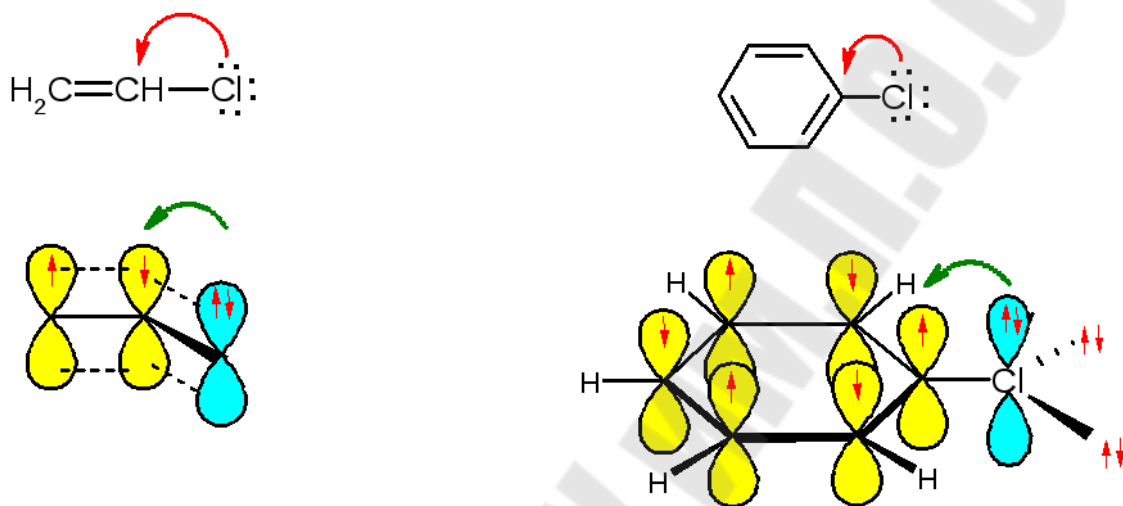


третичный бутилхлорид

Атомы галогенов являются более электроотрицательными, чем углерод, поэтому они являются электроноакцепторными заместителями, проявляя отрицательный индуктивный эффект (-I):



-сопряжения π При наличии p , атомы галогена проявляют также и мезомерный эффект:



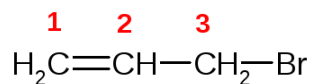
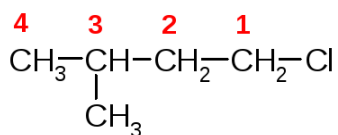
хлорэтен (винилхлорид) хлорбензол

Рис. 3.4

Как видно из рис. 3.4, атом галогена подает электроны по системе сопряжения, проявляя положительный мезомерный эффект (+M). Таким образом, атомы галогенов проявляют и $-I$ -эффект, и $+M$ -эффект, причем индуктивный эффект в данном случае более выражен, чем мезомерный ($-I > +M$), поэтому атомы галогена всегда являются электроноакцепторными заместителями.

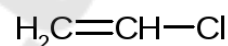
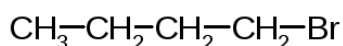
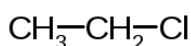
Номенклатура

По номенклатуре ИЮПАК положение и название галогена указывается в приставке. Нумерация начинается с того конца молекулы, к которому ближе расположен атом галогена. Если присутствует двойная или тройная связь, то именно она определяет начало нумерации, а не атом галогена:



3-метил-1-хлорбутан 3-бромпропен

До сих пор широко используется т.н. «рациональная номенклатура» для составления названий галогенопроизводных. В этом случае название строится следующим образом: углеводородный радикал + галогенид.



этилхлорид бутилбромид винилхлорид
(ИЮПАК: хлорэтан 1-бромбутан хлорэтен)

Некоторые галогенопроизводные имеют тривиальные названия, например ингаляционный анестетик 1,1,1-трифтор-2-бром-2-хлорэтан ($\text{CF}_3\text{—CBrClH}$) имеет тривиальное название фторотан.

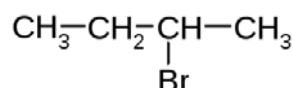
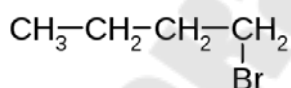
Тригалогенметаны обычно называются галоформами:



хлороформ бромформ йодоформ

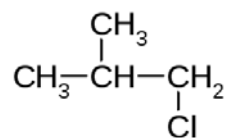
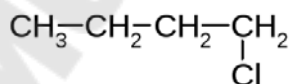
Изомерия

Структурная изомерия. Изомерия положения заместителей



1-бромбутан 2-бромбутан

Изомерия углеродного скелета



1-хлорбутан 2-метил-1-хлорпропан

Пространственная изомерия. Стереои́зомерия может проявляться при наличии четырех разных заместителей у одного атома углерода (энантиомерия) или при наличии разных заместителей при двойной связи, например:



транс-1,2-дихлорэтен цис-1,2-дихлорэтен

Физические свойства

Температуры плавления и кипения повышаются в ряду: R-Cl, R-Br, R-I, а также при увеличении количества атомов углерода в радикале (рис. 3.5):

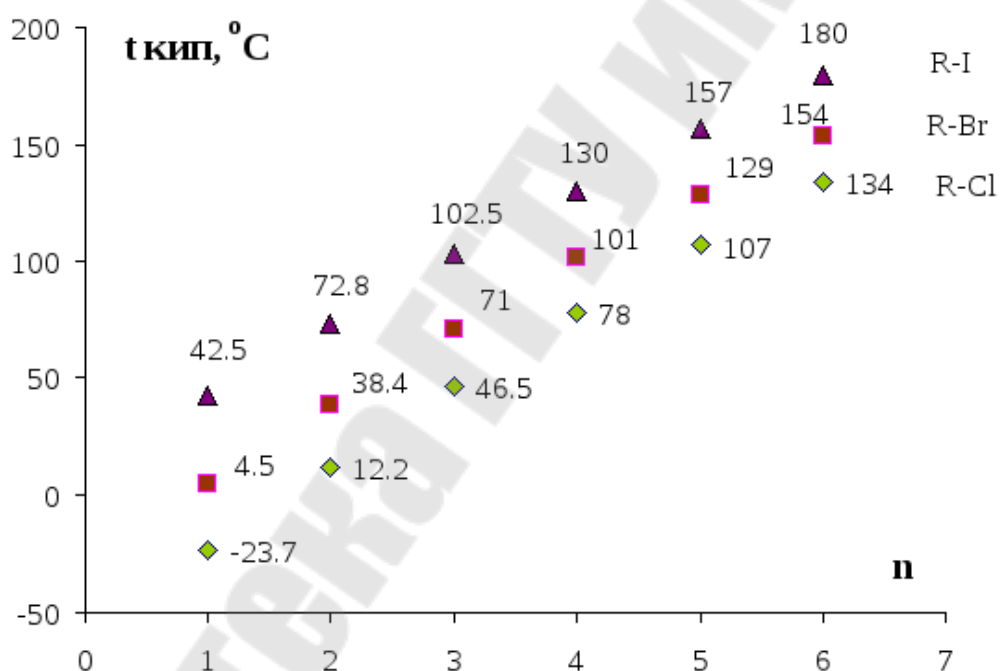
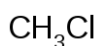


Рис. 3.5

Газами при обычных условиях должны быть метилхлорид, этилхлорид и метилбромид. Последующие члены гомологических рядов являются жидкостями, высшие алкилгалогениды (начиная с C₁₇) являются твердыми телами. Температуры плавления и кипения также закономерно растут при увеличении количества атомов галогена в галогенопроизводном (за исключением фторпроизводных), например:



*t*кип. °С -23,7 40 61,2 76,8

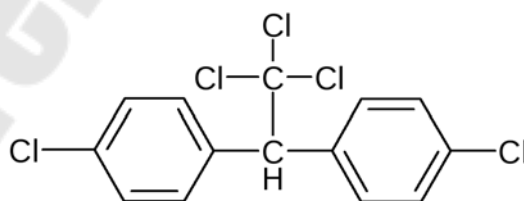
Галогенопроизводные являются гидрофобными веществами: они плохо растворяются в воде и хорошо растворяются в неполярных гидрофобных растворителях. Многие галогенопроизводные используются как хорошие растворители. Например, хлористый метилен (CH_2Cl_2), хлороформ (CHCl_3), четыреххлористый углерод (CCl_4) используются для растворения масел, жиров, эфирных масел.

Перфторалканы (полностью фторированные алканы, «пер» означает полностью) обладают аномально высокой способностью растворять газы, например кислород, поэтому на основе перфторуглеводородов был разработан препарат перфторан (флуозол), применяющийся в качестве заменителя крови.

Галогенопроизводные алканов, как правило, обладают характерным сладковатым запахом и выраженным наркотическим эффектом, поэтому, например, хлороформ раньше очень широко использовался для ингаляционного наркоза. В настоящее время очень широко используется для этой цели фторотан – 1,1,1-трифтор-2-бром-2-хлорэтан.

Многие галогенопроизводные очень ядовиты; так, очень токсичен четыреххлористый углерод CCl_4 .

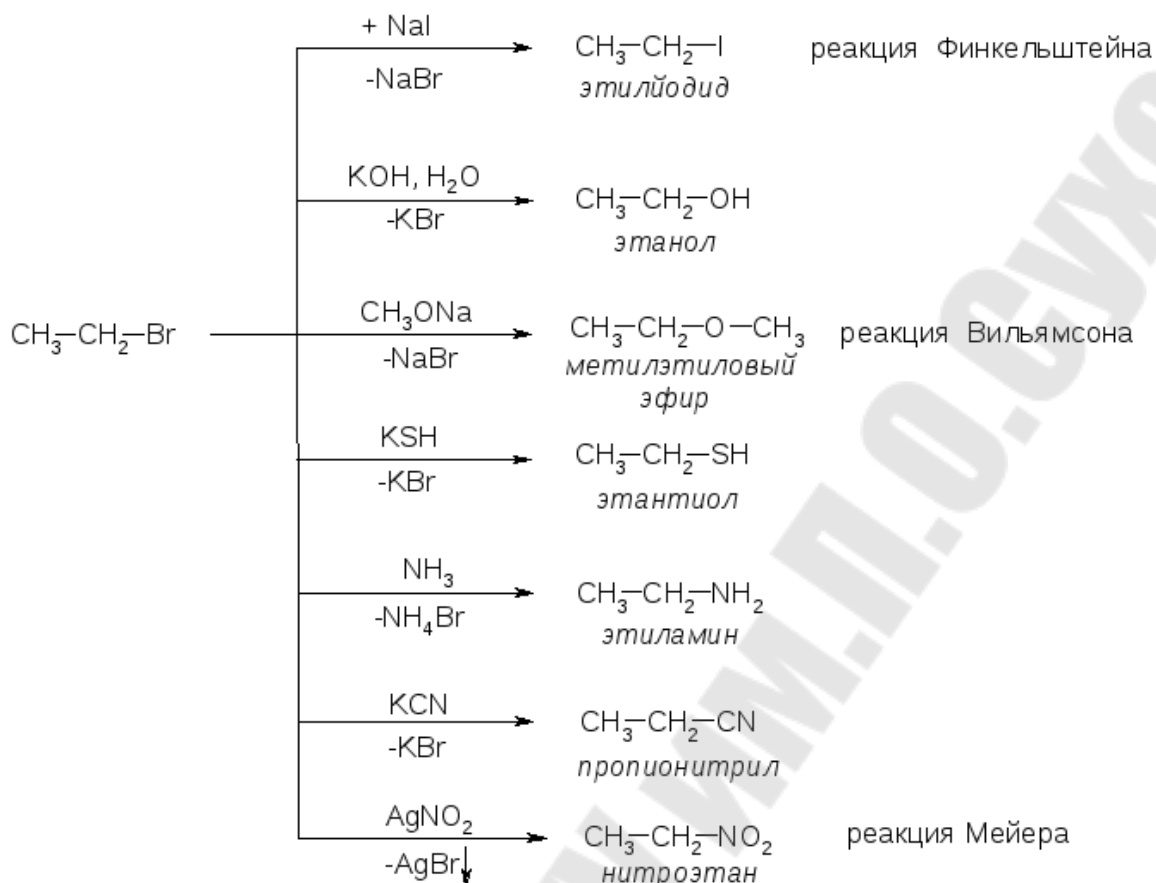
ДДТ (дихлордифенилтрихлорэтан) используется как мощный инсектицид. В природе ДДТ очень стабилен и поэтому накапливается в окружающей среде, жировых тканях животных и молоке. Применение его в сельском хозяйстве во многих странах давно прекращено (в СССР с 1970 года). Тем не менее, в свое время ДДТ сыграл очень важную роль в борьбе с малярией.



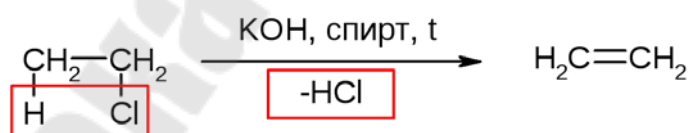
ДДТ

Химические свойства

Реакции замещения. Атомы галогенов довольно подвижны и могут замещаться под действием разнообразных нуклеофилов, что используется для синтеза разнообразных производных:



Реакции элиминирования (отщепления) – дегидрогалогенирования. В результате реакций элиминирования в случае алкилгалогенидов образуются алкены и галогеноводороды. Например, при нагревании этилхлорида с щелочью в спирте происходит элиминирование HCl и идет образование этилена:

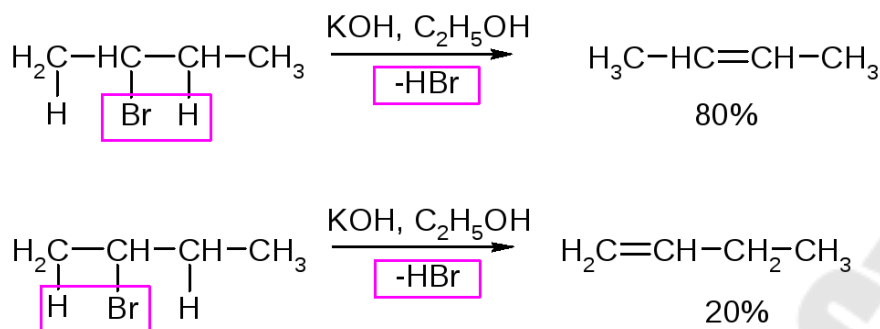


Следует обратить внимание на то, что если проводить эту реакцию в воде, а не в спирте, то основным продуктом будет спирт, а не алкен.

В случае несимметричных алкилгалогенидов реакции дегидрогалогенирования идут в соответствии с правилом Зайцева:

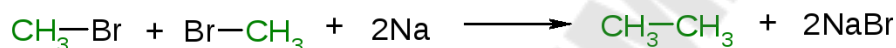
Отщепление атома водорода в реакциях отщепления HX происходит от наименее гидрогенизированного атома углерода.

Например, отщепление бромоводорода от 2-бромбутана может происходить двумя путями:



Действительно, реализуются оба пути, но преимущественно образуется бутен-2 (80 %), в то время как бутен-1 образуется в малом количестве (20 %).

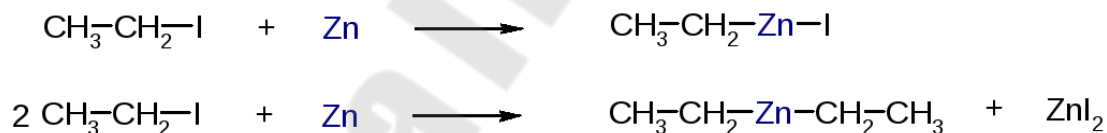
Взаимодействие с металлами. При взаимодействии алкилгалогенидов с щелочными металлами происходит реакция Вюрца с образованием алканов:



бромметан этан

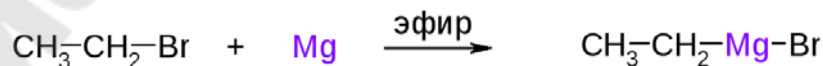
Реакция протекает через образование натрийорганических соединений и не идет с третичными алкилгалогенидами.

При взаимодействии с активными двухвалентными металлами образуются очень полезные в синтетическом плане металлоорганические соединения:



Zn-органические соединения используются или образуются в реакциях Бутлерова, Зайцева, Вагнера и Реформатского.

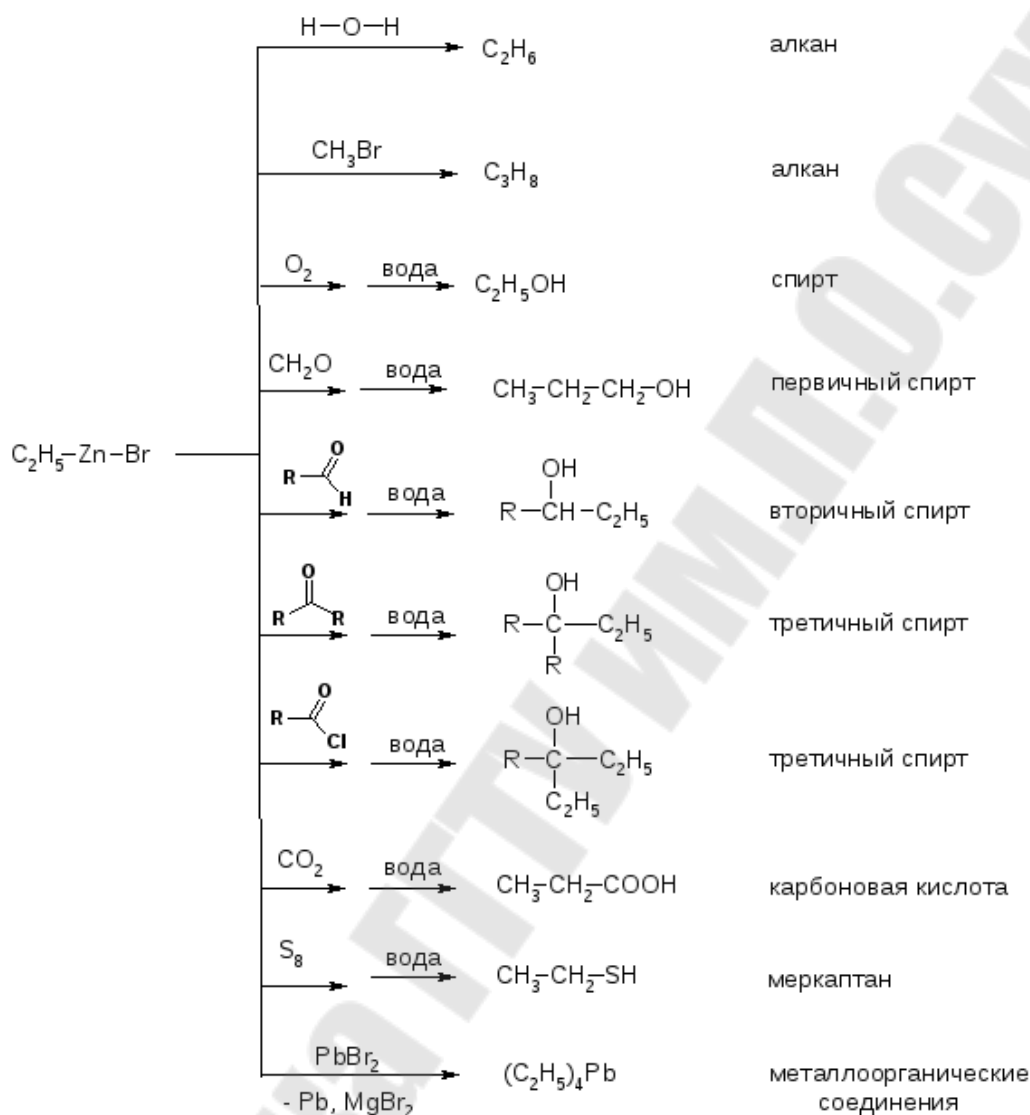
Большее значение имеют Mg-органические соединения – реактивы Гриньяра (В. Гриньяр – лауреат Нобелевской премии 1912 г.). Они образуются при выдерживании металлического магния в эфирном растворе, содержащем алкилгалогенид:



этилбромид этилмагнийбромид

Реактивы Гриньяра в отличие от цинкорганических соединений не воспламеняются на воздухе и являются очень удобными для органического синтеза. Используя реактивы Гриньяра, можно получить

самые разнообразные производные: алканы, спирты, карбоновые кислоты, меркаптаны, металлоорганические соединения:



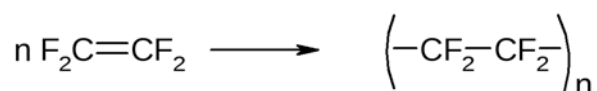
Реакции окисления. Галогенопроизводные горят, образуя углекислый газ, воду и галогеноводороды, например:



При нагревании галогенопроизводного с медью, атомы галогена отщепляются с образованием летучих хлоридов меди, окрашивающих пламя в красивый зеленый или сине-зеленый цвет, – эта качественная реакция на галогенопроизводные называется пробой Бейльштейна.

Галогенопроизводные, содержащие большое количество атомов галогена, практически не горят. Например, фторопласт (тефлон) является материалом чрезвычайно устойчивым к действию кислот, щелочей, окислителей и воздуха, поэтому он применяется в производстве изделий

электротехнической, радиотехнической и химической промышленности. Фторопласт получают полимеризацией перфторэтилена:



В холодильных установках для отнятия теплоты от охлаждаемого объекта используются особые вещества – хладагенты. В основном для этой цели используются аммиак, элегаз (SF_6), некоторые углеводороды (изобутан) и фреоны – фторсодержащие галогенопроизводные метана и этана. Известно около 40 различных фреонов. Примерами фреонов являются: фреон-11 CCl_3F , фреон-12 CCl_2F_2 , фреон-13 CClF_3 .

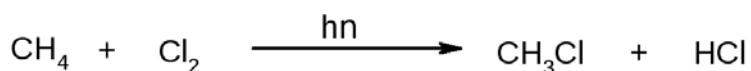
В отличие от аммиака, фреоны очень инертны в химическом отношении и не ядовиты, а в отличие от изобутана – пожаро- и взрывобезопасны. Кроме того, они устойчивы к действию кислот и щелочей. Поэтому благодаря такой инертности и безопасности фреоны и используются не только как хладагенты в холодильниках, но и как выталкивающая основа в баллончиках и для тушения пожаров.

Однако, у фреонов есть один крупный недостаток: так как они очень инертны, они плохо разрушаются. В верхних слоях атмосферы, поглощая УФ-свет, они гомолитически диссоциируют, образуя атомы хлора (или брома), которые катализируют разрушение озона, защищающего Землю от действия жесткого УФ-излучения Солнца, губительного для живых организмов и вызывающего мутации и рак кожи.

В 1987 году был разработан так называемый Монреальский протокол – международный договор, предусматривающий для каждой группы фреонов определенный срок, в течение которого их производство должно быть остановлено. К декабрю 2009 года Монреальский протокол был подписан 196 странами. Бывший генеральный секретарь ООН Кофи Аннан однажды заявил, что «возможно, единственным очень успешным международным соглашением можно считать Монреальский протокол».

Получение галогенопроизводных

Галогенирование углеводородов. Реакция алканов с хлором и бромом происходит на свету или при нагревании. Реакция с йодом практически не идет, а фтор реагирует слишком активно, поэтому для фторирования алканов используется не сам фтор, а фторид кобальта (III).

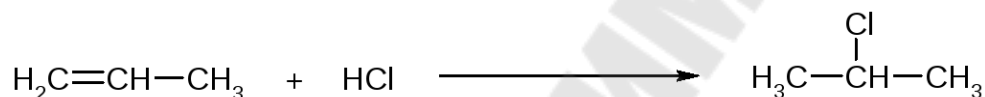


метан хлор хлорметан хлороводород

Галогенирование ароматических углеводородов проводят галогенами в присутствии катализаторов – кислот Льюиса, например галогенидов алюминия или железа (см. Лекцию 7). Образующийся при хлорировании бензола хлорбензол используется для производства фенола (см. Лекцию 10), который является очень важным промышленным продуктом – из него получают фенолформальдегидную смолу, многие красители и лекарственные препараты.

Гидрогалогенирование – присоединение галогеноводородов к ненасыщенным углеводородам.

Реакция, как правило, идет по механизму электрофильного присоединения (A_E).



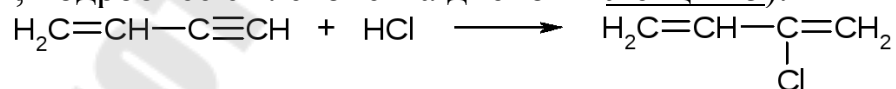
пропен 2-хлорпропан

Присоединение HCl к ацетилену используется в промышленности для получения винилхлорида (хлорэтилена):



Винилхлорид является исходным веществом в производстве ПВХ – поливинилхлорида, который используется для получения пластмасс, пластизолей и поливинилхлоридного волокна.

Винилацетилен (бутенин) присоединяет HCl , образуя при этом хлоропрен, из которого далее получают хлоропреновый каучук (неопрен, подробнее см. свойства диенов в Лекции 5):



Хлоропрен

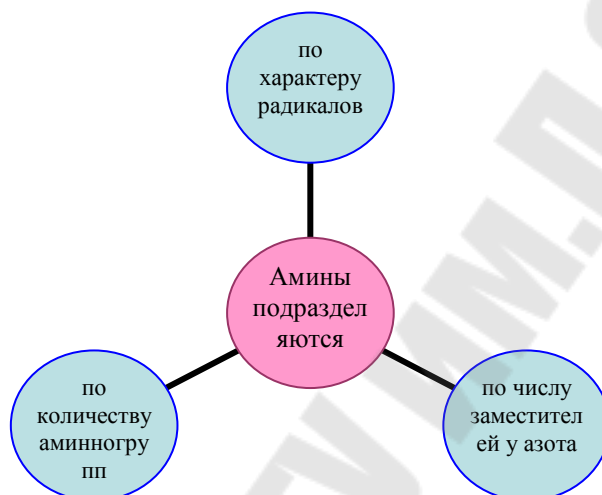
3.3. Азотсодержащие органические соединения

К органическим соединениям, содержащим азот относятся: амины, диамины, азиды, нитрилы, нитросоединения, гетероциклические соединения, содержащие азот.

Амины

Амины можно рассматривать и как такие производные аммиака, в которых атомы водорода (один или несколько) замещены на органические (алкильные группы, углеводородные радикалы) радикалы, и как органические вещества, содержащие аминогруппы ($-\text{NH}_2$).

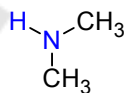
Классификация аминов



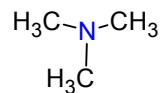
В зависимости от того, сколько заместителей у атома азота, различают амины первичные, вторичные и третичные.



метиламин - первичный амин

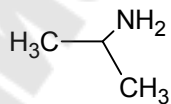


диметиламин - вторичный амин

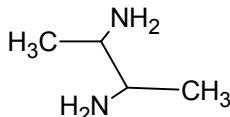


триметиламин - третичный амин

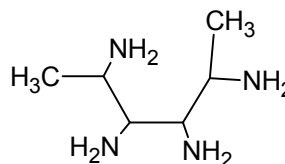
По числу аминогрупп амины подразделяются на моноамины, диамины, триамины, полиамины.



моноамин



диамин



полиамин

Названия аминов (ИУПАК) образуются перечислением органических радикалов (окончание «ил»), связанных с азотом, с добавлением

слова **амин** (суффикс). (Допустимо по СА названия аминов образовывать добавлением суффикса **«амин»** к названию соответствующего углеводорода). Если есть необходимость в нумерации атомов углерода, то ее начинают с атома ближайшего к NH₂-группе, при отсутствии более главных групп (Приложение 1).

Добавлением приставки **«амино»** (префикс), с указанием места локализации аминогруппы, используют в том случае, если имеются более старшие группы в органическом соединении. Пример:



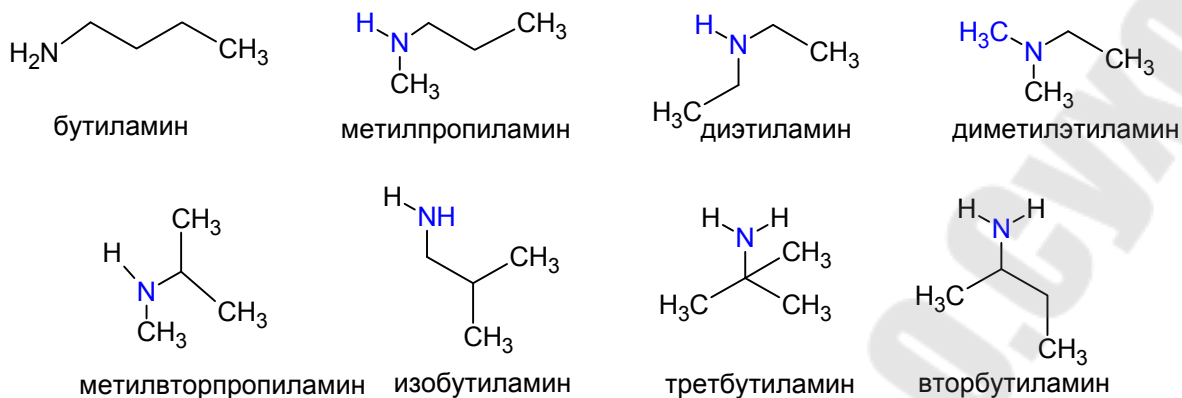
Гомологический ряд первичных предельных аминов дан в табл. 3.16.

Таблица 3.16 – Гомологический ряд первичных предельных аминов

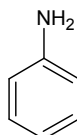
Наименование (ИУПАК / СА)	Формула	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	$t_{кип}, ^\circ\text{C}$ (пожароопасные свойства)
Метиламин / метанамин	$\text{CH}_3\text{-NH}_2$	-93,5	-6,5
Этиламин /этанамин	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-NH}_2$	-80,6	16,6 ($t_{свп} = -39 ^\circ\text{C}$, $t_{самов} = 555 ^\circ\text{C}$)
1-пропиламин /пропанамин	$\text{C}_3\text{H}_7\text{-NH}_2$	-83	48,7
1-бутиламин /бутанамин	$\text{C}_4\text{H}_9\text{-NH}_2$	-	76
1-пентиламин /пентанамин	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{-NH}_2$	-	

Изомерия аминов обусловлена нахождением аминогруппы в углеродной цепи (первичные амины) и от строения органических радикалов. Органические радикалы могут быть как алифатическими, так и ароматическими.

Формуле $C_4H_{11}N$ соответствуют следующие амины



Пример ароматического амина – бензиламин (аминобензол или анилин - тривиальное название).



Простейшие амины при комнатной температуре (метиламин, диметиламин, триметиламин) газы, хорошо растворимые в воде. Имеют специфический «аммиачный» запах. Остальные низшие амины жидкости с запахом аммиака, а более сложные имеют неприятный запах рыбы. Высшие амины, твердые, со своеобразным запахом или без запаха, нерастворимые в воде вещества.

Химические свойства аминов

По химическим свойствам амины сходны с аммиаком (табл. 3.17). Амины это органические основания. Основные свойства аминов обусловлены способностью свободной неподеленной пары электронов атома азота присоединять протон (образование донорно-акцепторной связи).

Таблица 3.17 – Химические свойства аминов

Реагент	Реакция	Продукты
Вода	$CH_3-NH_2 + H_2O \leftrightarrow CH_3-NH_3^+ + OH^-$	Гидроксид анион и катион метиламмония
Кислоты	$CH_3-NH_2 + HCl \rightarrow CH_3-NH_3Cl$	Хлорид метиламмония (соль)

Галогенуглеводороды	$\text{CH}_3\text{-NH}_2 + \text{ClCH}_3 \rightarrow [\text{CH}_3\text{-NH}_2\text{-CH}_3]^+\text{Cl}^-$	Хлорид диметиламмония (соль)
Хлорангидрид этановой кислоты	$\text{CH}_3\text{-NH}_2 + \text{ClCO-CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{-NHCOCH}_3 + \text{HCl}$	N-метиламид этановой кислоты, хлорид водорода
Азотистая кислота	$\text{CH}_3\text{-NH}_2 + \text{HO-NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	Метанол (спирт), азот и вода

Основность аминов выше, чем у аммиака, причем основность повышается от первичных аминов к третичным.

Амины горят на воздухе. Причем, минимальная энергия зажигания у них много меньше чем у аммиака.

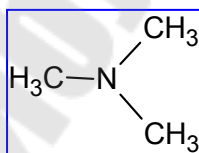
Применение аминов

Амины применяются в качестве органических оснований и для реакций аминирования. Некоторые амины применяются как селективные растворители для извлечения урана из сернокислых растворов. Амины, обладающие запахом рыбы, служат приманкой в борьбе с полевыми грызунами.

Токсическое действие аминов возрастает с увеличением числа атомов углерода в радикале. При этом возможность ингаляционного отравления уменьшается из-за снижения летучести. Первичные амины токсичнее вторичных и третичных. Амины даже в малых концентрациях и дозах поражают центральную нервную систему, вызывают нарушение функции печени и развитие дистрофии. Индивидуальная защита обеспечивается использованием фильтрующего противогаза, защитой кожи.

Отдельные представители аминов

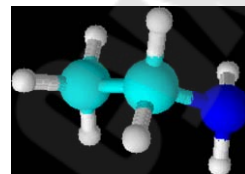
$\text{H}_3\text{C-NH}_2$ Метиламин (метанамин) – газ с резким аммиачным запахом, горюч. Содержится в некоторых растениях и в сельдяном рассоле. Взрывоопасные концентрации в смеси с воздухом составляют 4,95–20,75 %. Хранится и перевозится в баллонах и цистернах под давлением, а также в виде 25%-ного водного раствора. Применяется для приготовления фармацевтических препаратов, красителей, ПАВ и др. ПДК = 1 мг/м³.



Триметиламин – газ, при низкой концентрации имеет селедочный запах. Применяется в органическом синтезе, при производстве инсектицидов, содержится в

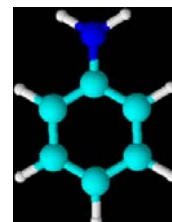
воздухе при перегонке барды свекловичной патоки. При попадании концентрированных растворов триметиламина на кожу вызывает сильное жжение и мелкие кровоизлияния. Пораженные места следует промывать большим количеством воды.

Этиламин – $(C_2H_5NH_2)$ – жидкость с резким аммиачным запахом, смешивается с водой, спиртом. Горюч. Применяется для получения гербицида, как ингибитор кислотной коррозии металлов, в производстве эмульгаторов, косметических и моющих средств. При длительном воздействии приводит к заболеваниям глаз, функциональным сдвигам со стороны центральной нервной системы.

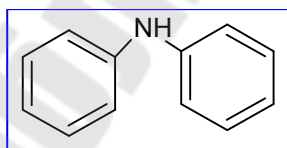


Диэтиламин – $(C_2H_5)_2NH$ – бесцветная жидкость с аммиачным запахом, применяется как ускоритель в синтезе каучуков, как ингибитор коррозии металлов. При попадании на кожу обильное промывание водой или 2%-ным раствором уксусной, лимонной или борной кислотой.

Анилин – $C_6H_5NH_2$ – маслянистая жидкость, бесцветная, но быстро темнеет на свету, с характерным запахом. Слабо растворяется в воде (3,4 % при 20 °C), легко растворяется в спирте, жирах, имеет слабо основной характер. Один из важнейших промежуточных продуктов анилинокрасочной промышленности. Легко всасывается через кожу, вызывая отравления. Пары анилина ядовиты. Описаны случаи отравления новорожденных свободным анилином, содержащимся в небольшом количестве в штемпельной краске для белья. Известен также случай отравления ребенка в помещении, где сушилась около огня свежеекрашенная вещь. ПДК 0,1 мг/м³. При попадании на кожу рекомендуется смывать слабым раствором уксусной кислоты. При отравлении анилином алкоголь строго противопоказан.



Диамины – соединения, содержащие две аминогруппы, называются диаминами. Они используются в производстве гексаметилендиамина, который, в свою очередь, является сырьем для получения, методом поликонденсации, синтетических волокон, например, нейлон.

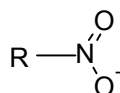


Дифениламин – кристаллическое вещество, применяется в производстве красителей и в качестве стабилизатора для пороха.

Нитросоединения

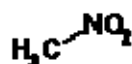
К нитросоединениям относятся такие органические вещества, которые содержат одну или несколько нитрогрупп (-NO₂).

Нитросоединения сильно полярны, имеют большой дипольный момент.

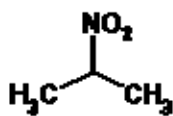


Причем один из атомов кислорода образует с азотом двойную, а другой – донорно-акцепторную (семиполярную) связь.

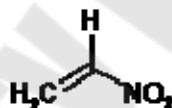
Нитрогруппа может быть соединена с органическими радикалами различного строения, т.е. нитросоединения различаются на алифатические, непредельные, ароматические:



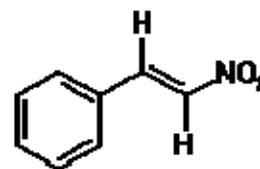
нитрометан



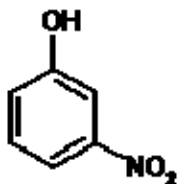
2-нитропропан



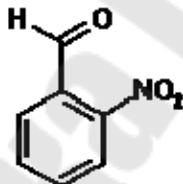
нитроэтилен



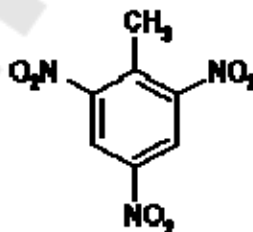
β-нитrostирол



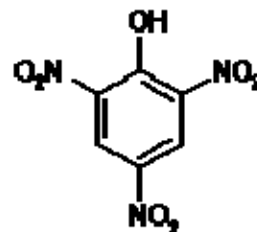
мета-
нитрофенол



орто-
нитробензальдегид



2,4,6-
тринитролуол
(ТНТ)

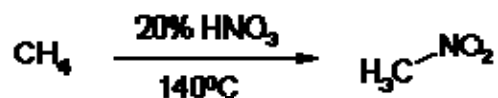


2,4,6-
тринитрофенол
(пикриновая
кислота)

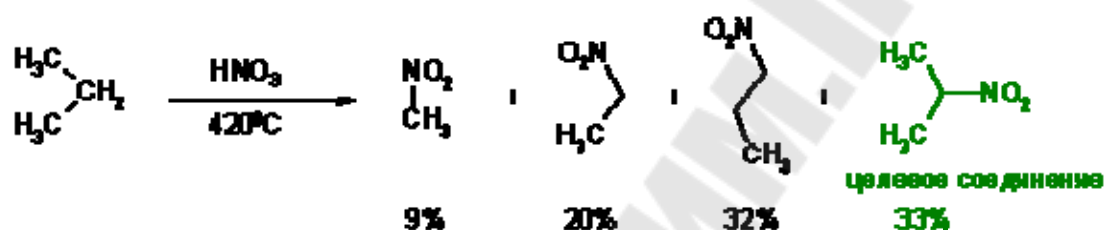
Получение нитросоединений

Нитроалканы могут быть получены как нитрованием алканов (свободнорадикальное замещение водорода), так и нуклеофильным замещением галогена или другой уходящей группы. В реакции нитрования во всех случаях кроме метана образуется смесь изомеров (см. Алканы). Эта реакция была открыта Михаилом Коноваловым и

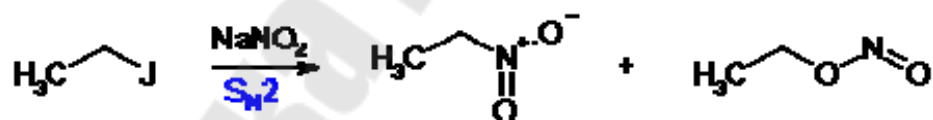
имеет огромное историческое значение, т.к. способствовала интенсивному развитию химически мало активных парафинов.



Реакции имеют свободнорадикальный характер и зачастую сопровождаются разрывом углерод-углеродной цепи. Нитрование по Гессу, заключающееся в действии на алканы концентрированной азотной кислотой при высокой температуре, приводит к образованию целого спектра продуктов, значительная часть которых образуется в результате нитрования фрагментов молекулы исходного алкана:

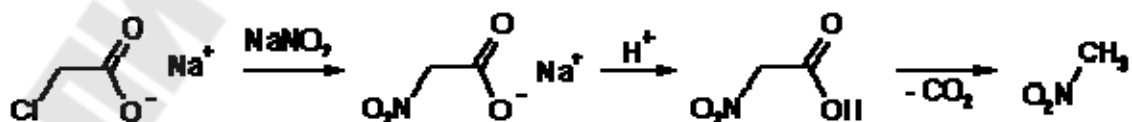


В лабораторной практике чаще всего используются реакции замещения галогена в галгеналканах действием солей азотистой кислоты. Анион $\text{O}=\text{N}-\text{O}^-$ относится к амбидентным реагентам, поэтому в зависимости от условий реакций и структуры субстрата, в синтезе наряду с нитроалканами образуются алкилнитриты – алкиловые эфиры азотистой кислоты.

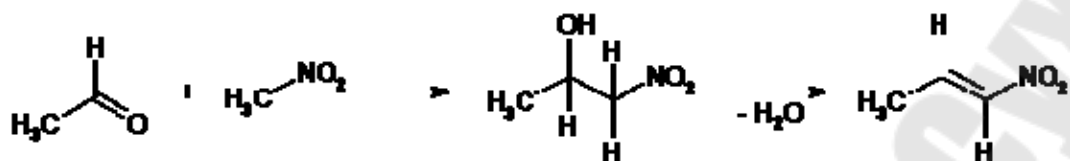


Алкилнитриты проявляют меньшую устойчивость, чем нитроалканы, они способны претерпевать перегруппировку в нитроалканы и гидролизаться с образованием спирта и азотистой кислоты.

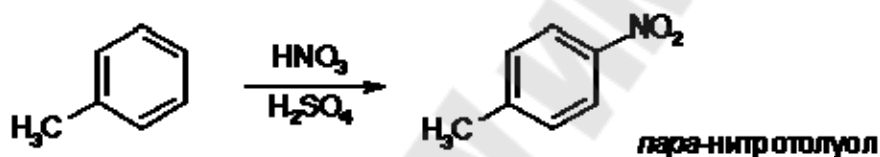
Собственно нитрометан на практике синтезируют из монохлоруксусной кислоты по схеме:



Нитроалкены чаще всего образуются при самопроизвольной дегидратации β -нитроспиртов, которые могут быть получены конденсацией нитроалканов с альдегидами.

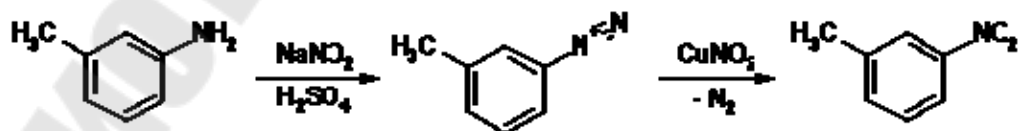


Нитроарены могут быть получены либо электрофильным замещением водорода, либо посредством нуклеофильного замещения функциональных групп (галогены, диазогруппа) в ароматическом кольце. Следует отметить, что реакция нитрования ароматических соединений находит большее применение в практике, чем свободнорадикальное нитрование алканов, т.к. зачастую протекает избирательно и с хорошим выходом.



В зависимости от количества и концентрации используемой HNO_3 и условий реакции (температура, катализатор) в ароматическое ядро можно ввести разное количество нитрогрупп. Электрофильное нитрование неприменимо лишь в случае сильно активированных субстратов, которые легко окисляются азотной кислотой (например, ариламинов) (см. главу Амины).

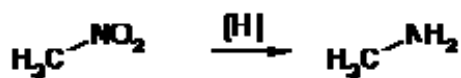
В реакцию нуклеофильного замещения нитрогруппой легче всего вовлекается диазониевая группа, а соли диазония могут быть получены практически из любых ароматических аминов. Катализатором превращения служат ионы одновалентной меди (реакция Т. Зандмейера).



Свойства нитросоединений

Восстановление. Для нитросоединений, независимо от строения углеродного скелета молекулы, характерны реакции восстановления. В алифатическом ряду эта реакция практически всегда приводит к

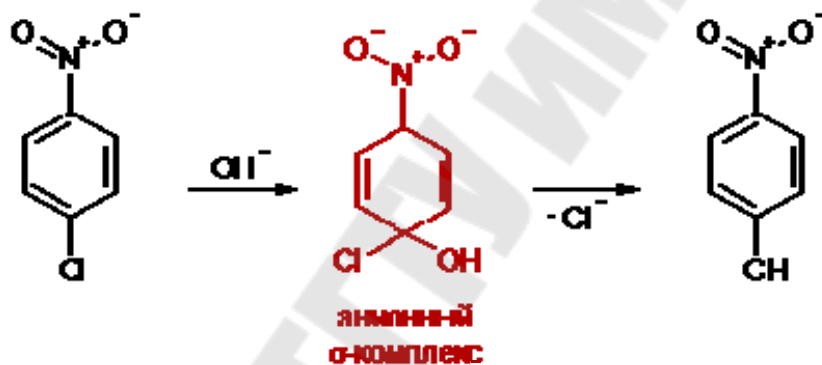
аминам, хотя в специальных условиях могут быть получены также промежуточные продукты – нитрозоалканы и алкилгидроксиламины.



Восстановление нитроалканов обычно протекает весьма легко: можно применять довольно мягкие реагенты, например, металлы в кислой среде, соли олова (II), $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ и т.д.

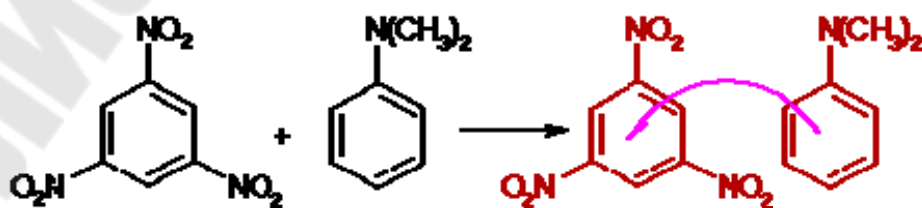
Свойства нитроаренов

Для нитроаренов более характерны реакции нуклеофильного замещения. В этих реакциях наиболее активными являются *орто*- и *пара*-положения. Так, легкость гидролиза галогенбензолов возрастает при введении нитрогрупп в *орто*- и *пара*-положения.



Орто- и *пара*-нитрофенолы обладают более высокой кислотностью, чем сам фенол, а 2,4,6-тринитрофенол, называемый пикриновой кислотой относится к сильным кислотам.

Отличительной особенностью полинитроаренов является склонность к образованию комплексов. Это относится к тринитробензолу, пикриновой кислоте и т.д., которые легко образуют с аминами, фенолами и другими *p*-избыточными соединениями глубоко окрашенные комплексные соединения. Эта реакция используется для идентификации ароматических соединений.



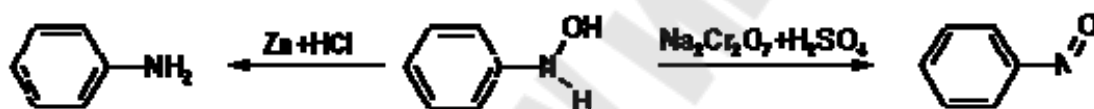
Восстановление нитроаренов

Как и нитроалканы, нитроарены способны к восстановлению. Однако в ароматическом ряду реакция, в зависимости от условий ее проведения, позволяет получить целый ряд разнообразных продуктов.

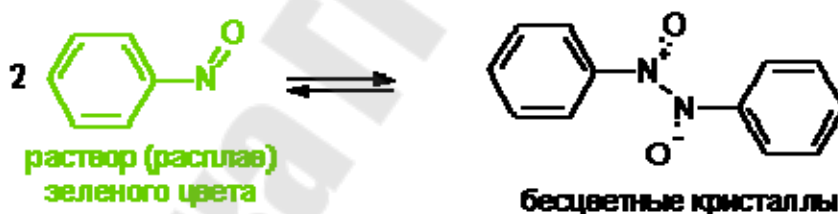
Восстановление нитробензолов в кислой среде ведут металлами (Zn, Fe) хлоридом олова (II) и т.д. При действии цинковой пыли в водном растворе хлорида аммония образуется легко восстанавливаемый нитрозобензол, который далее переходит в N-фенилгидроксиламин.



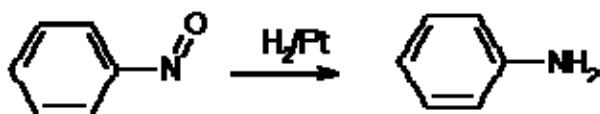
Это соединение можно как восстановить до анилина, так и окислить до нитрозобензола.



Нитрозобензол существует в растворе и расплаве в виде отдельных молекул, в твердой же фазе он обратимо димеризуется.

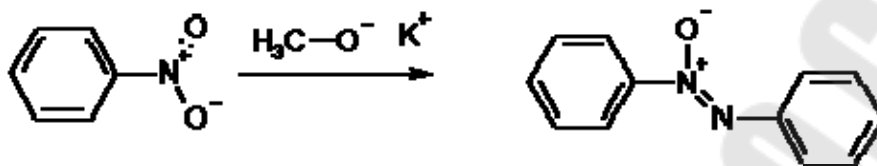


Каталитическое гидрирование нитрозобензола, равно как и нитробензола, также завершается образованием анилина. Для восстановления многих замещенных нитробензолов в анилины часто используют гидразин на скелетном никелевом катализаторе (никель Ренея), применяется также гидрирование водородом на платиновых и палладиевых катализаторах.



Таким образом, использование более сильного восстановителя или его большего количества приводит к полному восстановлению нитробензола до анилина.

Восстановление нитробензола алкоголями щелочных металлов дает азоксибензол.

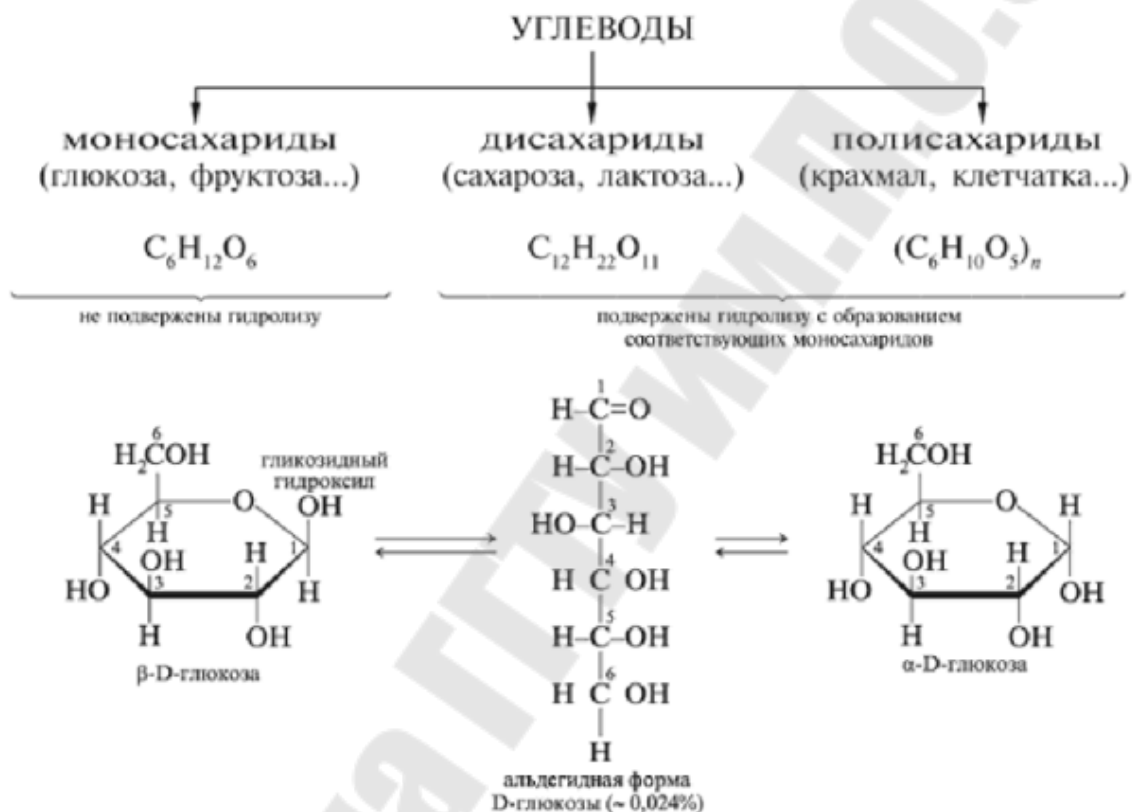


Нужно отметить, что направление восстановления нитроаренов в тех или иных условиях сильно зависит от заместителей в ядре.

ТЕМА 4. УГЛЕВОДЫ

Классификация углеводов

Углеводы – органические вещества, молекулы которых состоят из атомов углерода, водорода и кислорода, причем водород и кислород находятся в них, как правило, в таком же соотношении, как и в молекуле воды (2 : 1).



Общая формула углеводов – $C_n(H_2O)_m$, т. е. они как бы состоят из углерода и воды, отсюда и название класса, которое имеет исторические корни. Оно появилось на основе анализа первых известных углеводов. В дальнейшем было установлено, что имеются углеводы, в молекулах которых не соблюдается указанное соотношение (2 : 1), например дезоксирибоза – $C_5H_{10}O_4$. Известны также органические соединения, состав которых соответствует приведенной общей формуле, но которые не принадлежат к классу углеводов. К ним относятся, например, формальдегид CH_2O и уксусная кислота CH_3COOH .

Однако название «углеводы» укоренилось и в настоящее время является общепризнанным для этих веществ.

Углеводы по их способности гидролизоваться можно разделить на три основные группы: моно-, ди- и полисахариды.

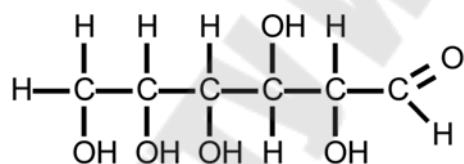
Моносахариды – углеводы, которые не гидролизуются (не разлагаются водой). В свою очередь, в зависимости от числа атомов углерода, моносахариды подразделяются на триозы (молекулы которых содержат три углеродных атома), тетразы (четыре углеродных атома), пентозы (пять), гексозы (шесть) и т. д.

В природе моносахариды представлены преимущественно пентозами и гексозами.

К пентозам относятся, например, рибоза – $C_5H_{10}O_5$ и дезоксирибоза (рибоза, у которой «отняли» атом кислорода) – $C_5H_{10}O_4$. Они входят в состав РНК и ДНК и определяют первую часть названий нуклеиновых кислот.

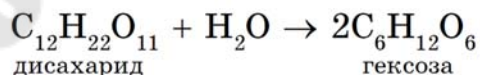
К гексозам, имеющих общую молекулярную формулу $C_6H_{12}O_6$, относятся, например, глюкоза, фруктоза, галактоза.

Формула глюкозы:



Дисахариды – углеводы, которые гидролизуются с образованием двух молекул моносахаридов, например гексоз. Общую формулу подавляющего большинства дисахаридов вывести несложно: нужно «сложить» две формулы гексоз и «вычесть» из получившейся формулы молекулу воды – $C_{12}H_{22}O_{11}$. Соответственно можно записать и общее уравнение гидролиза:

К дисахаридам относятся:



Сахароза (обычный пищевой сахар), которая при гидролизе образует одну молекулу глюкозы и молекулу фруктозы. Она содержится в большом количестве в сахарной свекле, сахарном тростнике (отсюда и названия – свекловичный или тростниковый сахар), клене (канадские первопроходцы добывали кленовый сахар), сахарной пальме, кукурузе и т. д.

Мальтоза (солодовый сахар), которая гидролизуеться с образованием двух молекул глюкозы. Мальтозу можно получить при гидроли-

зе крахмала под действием ферментов, содержащихся в солоде, – пророщенных, высушенных и размолотых зернах ячменя.

Лактоза (молочный сахар), которая гидролизуется с образованием молекул глюкозы и галактозы. Она содержится в молоке млекопитающих (до 4–6 %), обладает невысокой сладостью и используется как наполнитель в драже и аптечных таблетках.

Сладкий вкус разных моно- и дисахаридов различен. Так, самый сладкий моносахарид – фруктоза – в 1,5 раза слаще глюкозы, которую принимают за эталон. Сахароза (дисахарид), в свою очередь, в 2 раза слаще глюкозы и в 4-5 раз — лактозы, которая почти безвкусна.

Полисахариды – крахмал, гликоген, декстрины, целлюлоза и т. д. – углеводы, которые гидролизуются с образованием множества молекул моносахаридов, чаще всего глюкозы.

Чтобы вывести формулу полисахаридов, нужно от молекулы глюкозы «отнять» молекулу воды и записать выражение с индексом n : $(C_6H_{10}O_5)_n$, ведь именно за счет отщепления молекул воды в природе образуются ди- и полисахариды.

Роль углеводов в природе и их значение для жизни человека чрезвычайно велики. Образуясь в клетках растений в результате фотосинтеза, они выступают источником энергии для клеток животных. В первую очередь это относится к глюкозе.

Многие углеводы (крахмал, гликоген, сахароза) выполняют запасающую функцию, роль резерва питательных веществ.

Кислоты РНК и ДНК, в состав которых входят некоторые углеводы (пентозы-рибозы и дезоксирибоза), выполняют функции передачи наследственной информации.

Целлюлоза – строительный материал растительных клеток – играет роль каркаса для оболочек этих клеток. Другой полисахарид – хитин – выполняет аналогичную роль в клетках некоторых животных: образует наружный скелет членистоногих (ракообразных), насекомых, паукообразных.

Углеводы служат в конечном итоге источником нашего питания: мы потребляем зерно, содержащее крахмал, или скармливаем его животным, в организме которых крахмал превращается в белки и жиры. Самая гигиеничная одежда изготовлена из целлюлозы или продуктов на ее основе: хлопка и льна, вискозного волокна, ацетатного шелка. Деревянные дома и мебель построены из той же целлюлозы, образующей древесину.

В основе производства фото- и киноплёнки – все та же целлюлоза. Книги, газеты, письма, денежные банкноты – все это продукция целлюлозно-бумажной промышленности. Значит, углеводы обеспечивают нас всем необходимым для жизни: пищей, одеждой, кровом.

Кроме того, углеводы участвуют в построении сложных белков, ферментов, гормонов. Углеводами являются и такие жизненно необходимые вещества, как гепарин (он играет важнейшую роль – предотвращает свертывание крови), агар-агар (его получают из морских водорослей и применяют в микробиологической и кондитерской промышленности – вспомните знаменитый торт «Птичье молоко»).

Необходимо подчеркнуть, что единственным видом энергии на Земле (помимо ядерной, разумеется) является энергия Солнца, а единственным способом ее аккумуляции для обеспечения жизнедеятельности всех живых организмов является процесс фотосинтеза, протекающий в клетках живых растений и приводящий к синтезу углеводов из воды и углекислого газа. Именно при этом превращении образуется кислород, без которого жизнь на нашей планете была бы невозможна:



Моносахариды. Глюкоза

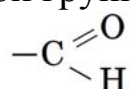
Глюкоза и фруктоза – твердые бесцветные кристаллические вещества. Глюкоза содержится в соке винограда (отсюда название «виноградный сахар») вместе с фруктозой, которая содержится в некоторых фруктах и плодах (отсюда название «фруктовый сахар»), составляет значительную часть меда. В крови человека и животных постоянно содержится около 0,1 % глюкозы (80–120 мг в 100 мл крови). Большая ее часть (около 70 %) подвергается в тканях медленному окислению с выделением энергии и образованием конечных продуктов – углекислого газа и воды (процесс гликолиза).

Энергия, выделяемая при гликолизе, в значительной степени обеспечивает энергетические потребности живых организмов.

Превышение содержания глюкозы в крови уровня 180 мг в 100 мл крови свидетельствует о нарушении углеводного обмена и развитии опасного заболевания – сахарного диабета.

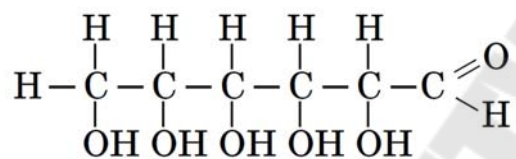
Строение молекулы глюкозы. О строении молекулы глюкозы можно судить на основании опытных данных. Она реагирует с карбоновыми кислотами, образуя сложные эфиры, содержащие от 1 до 5 остатков кислоты. Если раствор глюкозы прилить к свежеполученно-

му гидроксиду меди (II), то осадок растворяется и образуется ярко-синий раствор соединения меди, т. е. происходит качественная реакция на многоатомные спирты. Следовательно, глюкоза является многоатомным спиртом. Если же подогреть полученный раствор, то вновь выпадет осадок, но уже красноватого цвета, т. е. произойдет качественная реакция на альдегиды. Аналогично, если раствор глюкозы нагреть с аммиачным раствором оксида серебра, то произойдет реакция «серебряного зеркала». Следовательно, глюкоза является одновременно многоатомным спиртом и альдегидом – альдегидоспиртом. Попробуем вывести структурную формулу глюкозы. Всего атомов углерода в молекуле $C_6H_{12}O_6$ шесть. Один атом входит в состав альдегидной группы:



Остальные пять атомов связываются с пятью гидроксигруппами.

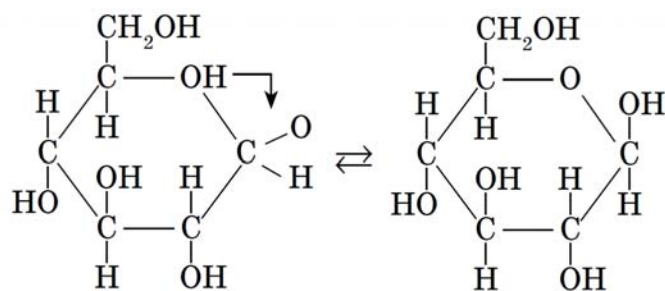
И наконец, атомы водорода в молекуле распределим с учетом того, что углерод четырехвалентен:



или



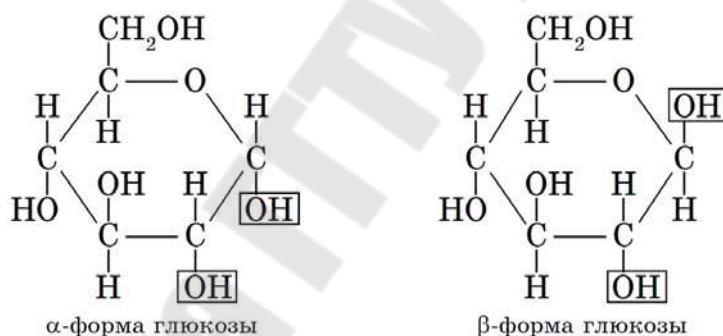
Однако установлено, что в растворе глюкозы помимо линейных (альдегидных) молекул существуют молекулы циклического строения, из которых состоит кристаллическая глюкоза. Превращение молекул линейной формы в циклическую можно объяснить, если вспомнить, что атомы углерода могут свободно вращаться вокруг σ -связей, расположенных под углом $109^\circ 28'$. При этом альдегидная группа (1-й атом углерода) может приблизиться к гидроксильной группе пятого атома углерода. В первой под влиянием гидроксигруппы разрывается π -связь: к атому кислорода присоединяется атом водорода, и «потерявший» этот атом кислорода гидроксигруппы замыкает цикл:



В результате такой перегруппировки атомов образуется циклическая молекула. Циклическая формула показывает не только порядок связи атомов, но и их пространственное расположение. В результате взаимодействия первого и пятого атомов углерода появляется новая гидроксигруппа у первого атома, которая может занять в пространстве два положения: над и под плоскостью цикла, а потому возможны две циклические формы глюкозы:

а) α -форма глюкозы – гидроксильные группы при первом и втором атомах углерода расположены по одну сторону кольца молекулы;

б) β -форма глюкозы – гидроксильные группы находятся по разные стороны кольца молекулы:



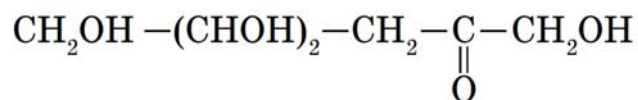
В водном растворе глюкозы в динамическом равновесии находятся три ее изомерные формы – циклическая α -форма, линейная (альдегидная) форма и циклическая β -форма.

В установившемся динамическом равновесии преобладает β -форма (около 63 %), так как она энергетически предпочтительнее – у нее ОН-группы у первого и второго углеродных атомов по разные стороны цикла. У α -формы (около 37 %) ОН-группы у тех же углеродных атомов расположены по одну сторону плоскости, поэтому она энергетически менее устойчива, чем β -форма. Доля же линейной формы в равновесии очень мала (всего около 0,0026 %).

Динамическое равновесие можно сместить. Например, при действии на глюкозу аммиачного раствора оксида серебра количество ее линейной (альдегидной) формы, которой в растворе очень мало, по-

полняется все время за счет циклических форм, и глюкоза полностью подвергается окислению до глюконовой кислоты.

Изомером альдегидспирта глюкозы является кетонспирт – фруктоза:



Химические свойства

Химические свойства глюкозы, как и любого другого органического вещества, определяются ее строением. Глюкоза обладает двойственной функцией, являясь и альдегидом, и многоатомным спиртом, поэтому для нее характерны свойства и многоатомных спиртов, и альдегидов.

Реакции глюкозы как многоатомного спирта.

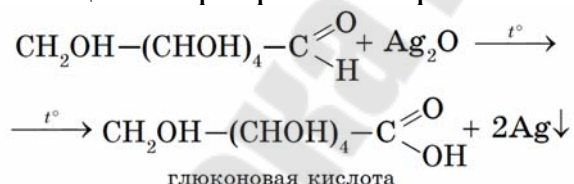
Глюкоза дает качественную реакцию многоатомных спиртов (вспомните глицерин) со свежеполученным гидроксидом меди (II), образуя ярко-синий раствор соединения меди (II).

Глюкоза, подобно спиртам, может образовывать сложные эфиры.

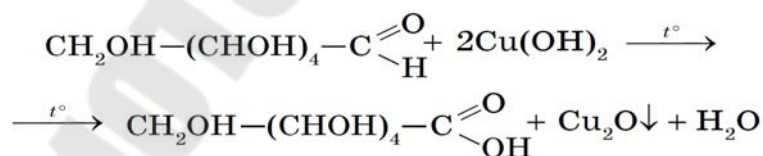
Реакции глюкозы как альдегида

Окисление альдегидной группы. Глюкоза как альдегид способна окисляться в соответствующую (глюконовую) кислоту и давать качественные реакции альдегидов.

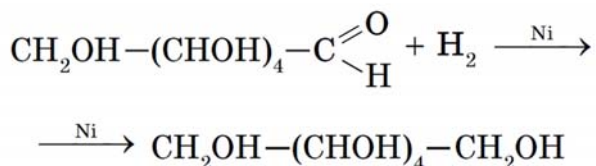
Реакция «серебряного зеркала»:



Реакция со свежеполученным $\text{Cu}(\text{OH})_2$ при нагревании:



Восстановление альдегидной группы. Глюкоза может восстанавливаться в соответствующий спирт (сорбит):



Реакции брожения

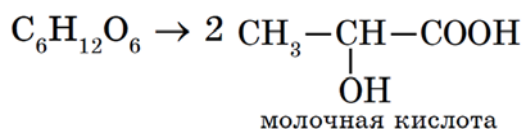
Эти реакции протекают под действием особых биологических катализаторов белковой природы — ферментов.

Спиртовое брожение:



издавна применяемое человеком для получения этилового спирта и алкогольных напитков.

Молочнокислое брожение:



которое составляет основу жизнедеятельности молочнокислых бактерий и происходит при скисании молока, квашении капусты и огурцов, силосовании зеленых кормов.

Крахмал и целлюлоза. Крахмал — белый аморфный порошок, не растворяется в холодной воде. В горячей воде он разбухает и образует коллоидный раствор — крахмальный клейстер.

Крахмал содержится в цитоплазме растительных клеток в виде зерен запасного питательного вещества. В картофельных клубнях содержится около 20 % крахмала, в пшеничных и кукурузных зернах — около 70 %, а в рисовых — почти 80 %.

Целлюлоза (от лат. Cellula — клетка), выделенная из природных материалов (например, вата или фильтровальная бумага), представляет собой твердое волокнистое вещество, нерастворимое в воде.

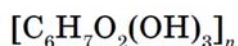
Оба полисахарида имеют растительное происхождение, однако играют в клетке растений разную роль: целлюлоза — строительную, конструкционную функцию, а крахмал — запасную. Поэтому целлюлоза является обязательным элементом клеточной оболочки растений. Волокна хлопка содержат до 95 % целлюлозы, волокна льна и конопли — до 80 %, а в древесине ее содержится около 50 %.

Организм человека не приспособлен к перевариванию целлюлозы, так как не имеет ферментов, необходимых для разрыва связей между остатками β-глюкозы в макромолекуле целлюлозы.

Лишь у термитов и жвачных животных (например, коров) в пищеварительной системе живут микроорганизмы, вырабатывающие необходимые для этого ферменты.

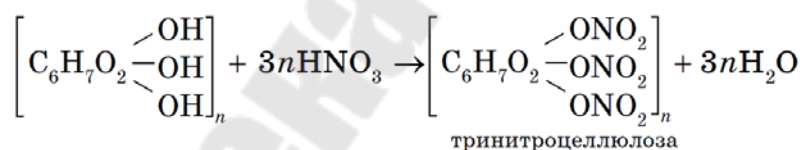
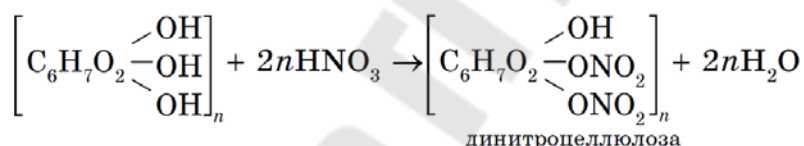
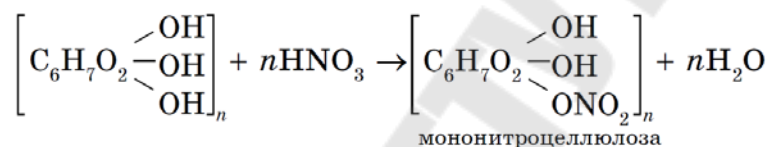
Образование сложных эфиров. Крахмал может образовывать эфиры за счет гидроксигрупп, однако эти эфиры не нашли практического применения.

Каждое звено целлюлозы содержит три свободных спиртовых гидроксигруппы. Поэтому общую формулу целлюлозы можно записать таким образом:



За счет этих спиртовых гидроксигрупп целлюлоза и может образовывать сложные эфиры, которые широко применяются.

При обработке целлюлозы смесью азотной и серной кислот получают в зависимости от условий моно-, ди- и тринитроцеллюлозу:



Применение углеводов

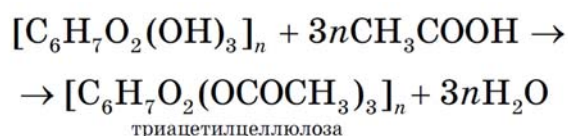
Смесь моно- и динитроцеллюлозы называют коллоксилином. Раствор коллоксилина в смеси спирта и диэтилового эфира – коллодий – применяют в медицине для заклеивания небольших ран и для приклеивания повязок к коже.

При высыхании раствора коллоксилина и камфары в спирте получается целлулоид – одна из пластмасс, которая впервые стала широко использоваться в повседневной жизни человека (из нее делают фото- и киноплёнку, а также различные предметы широкого потребления). Растворы коллоксилина в органических растворителях приме-

няются в качестве нитролаков. А при добавлении к ним красителей получаются прочные и эстетичные нитрокраски, широко используемые в быту и технике.

Как и другие органические вещества, содержащиеся в составе молекул нитрогруппы, все виды нитроцеллюлозы огнеопасны. Особенно опасна в этом отношении тринитроцеллюлоза – сильнейшее взрывчатое вещество. Под названием «пироксилин» она широко применяется для производства оружейных снарядов и проведения взрывных работ, а также для получения бездымного пороха.

С уксусной кислотой (в промышленности для этих целей используют более мощное этерифицирующее вещество – уксусный ангидрид) получают аналогичные (ди- и три-) сложные эфиры целлюлозы и уксусной кислоты, которые называются ацетилцеллюлозой:



Ацетилцеллюлозу используют для получения лаков и красок, она служит также сырьем для изготовления искусственного шелка. Для этого ее растворяют в ацетоне, а затем этот раствор продавливают через тонкие отверстия фильер (металлических колпачков с многочисленными отверстиями). Вытекающие струйки раствора обдувают теплым воздухом. При этом ацетон быстро испаряется, а высыхающая ацетилцеллюлоза образует тонкие блестящие нити, которые идут на изготовление пряжи.

Крахмал, в отличие от целлюлозы, дает синее окрашивание при взаимодействии с йодом. Эта реакция является качественной на крахмал или йод в зависимости от того, наличие какого вещества требуется доказать.

ТЕМА 5. ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

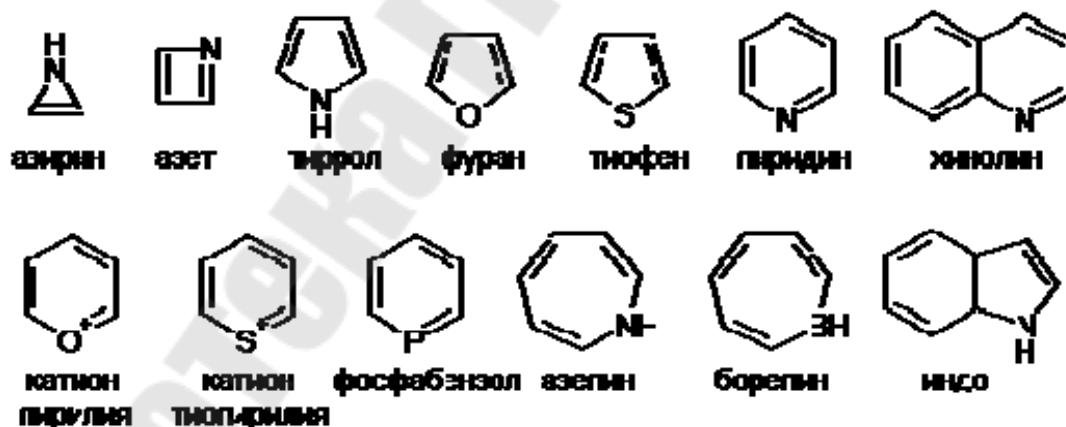
К классу гетероциклов относят производные органических соединений, имеющих циклический скелет, в составе которого присутствуют атомы других элементов – так называемые гетероатомы.

Несмотря на то, что современная химия позволяет ввести в состав молекулярного цикла атом практически любого элемента периодической системы, наиболее распространены гетероциклы, содержащие в качестве гетероатомов элементы-неметаллы II и III периодов, в первую очередь, важнейшие элементы-органогены, такие как азот, кислород, сера, фосфор.

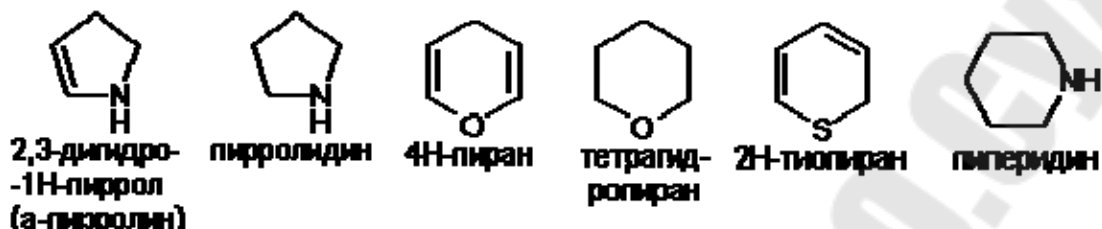
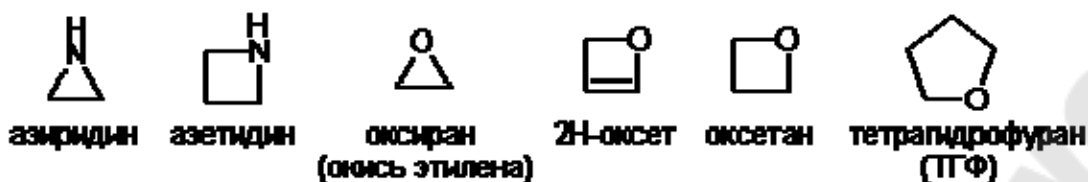
Гетероциклические соединения, как и карбоциклические, могут быть насыщенными и ненасыщенными. Насыщенные гетероциклы по химическим свойствам почти не отличаются от аналогичных соединений с открытой цепью.

Классификация и номенклатура

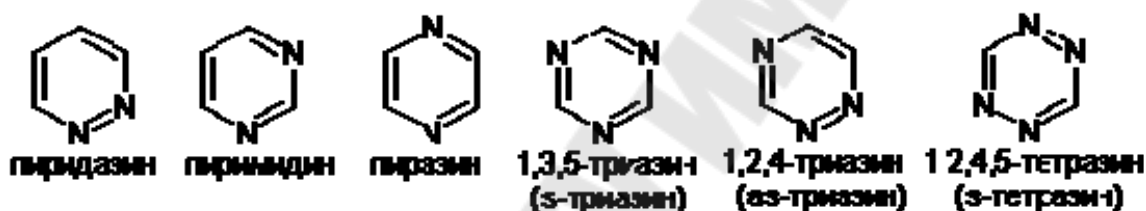
Гетероциклические соединения классифицируют по размеру кольца, по типу гетероатомов и их количеству. Наиболее распространенные ненасыщенные гетероциклы имеют тривиальные названия, которые используются в качестве основы для названия их производных и конденсированных гетеросистем.



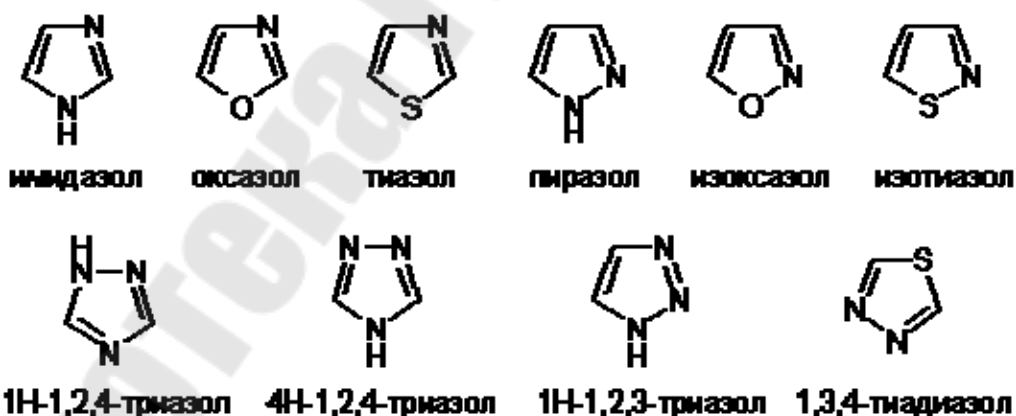
Многие полностью или частично гидрированные гетероциклы тоже имеют свои тривиальные названия, например:



Ароматические шестичленные гетероциклы, содержащие хотя бы один атом азота, объединяют под общим названием «азины»; в соответствии с количеством гетероатомов различают моно-, ди-, триазины и т. д.



Пятичленные азотистые гетероциклы с более чем одним гетероатомом называют азолами. К ним относятся соединения следующих типов:



Нумерация атомов в ядре гетероциклов проводится от гетероатома так, чтобы сумма номеров гетероатомов была наименьшей. В тех случаях, когда есть варианты, наименьший номер должен быть присвоен наиболее старшему гетероатому.

Правила старшинства самых распространенных гетероатомов:

1. Азот > Кислород > Сера.

2. Гетероатом «пиррольного» типа старше атома того же элемента «пиридинового» типа.

Типы гетероатомов

Тип любого гетероатома, находящегося в sp^2 -гибридном состоянии можно определить, основываясь на распределении его связывающих электронов на внешних орбиталях.

В том случае, когда sp^2 -гибридный атом образует максимально возможное количество σ -связей, в связывании задействованы все имеющиеся гибридные орбитали. При этом неподеленные пары электронов остаются на негибридных p -орбиталях, что позволяет им взаимодействовать с p -орбиталями соседних атомов и участвовать в сопряжении при наличии кратных связей. Такие гетероатомы называются пиррольными по той причине, что их свойства наиболее ярко выражены именно в молекулах пиррола, фурана и их производных (строение пиррола).

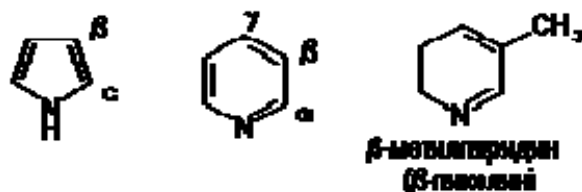


Напротив, если гетероатом, находящийся в sp^2 -гибридном состоянии, соединен с соседними атомами не только σ -, но и π -связью, его относят к «пиридиновому» типу. Неподеленная пара электронов такого атома, которым может быть азот, кислород, сера либо фосфор, располагается не на p -, а на гибридной sp^2 -орбитале, геометрия которой делает сопряжение невозможным. Важнейшим представителем гетероциклов такого класса является собственно пиридин (см. строение пиридина).



На практике, параллельно с «Женевской», широко применяется также более старая номенклатура гетероциклов. Атомы ядра обозначают буквами греческого алфавита, начиная от соседнего с гетероатомом. Такой способ нумерации чаще всего используется для гетероциклов с одним гетероатомом и одним заместителем, например,

положения 3 и 5 в молекуле пиридина удобно называть β -положениями



Гетероциклическая молекула может состоять из двух и более колец, карбоциклических и гетероциклических. Для правильного названия полиядерных гетероциклов используются следующие правила:

1. За основу названия принимают название старшего гетероцикла, название младшего прибавляют как приставку с окончанием буквой «о».

2. Правила старшинства:

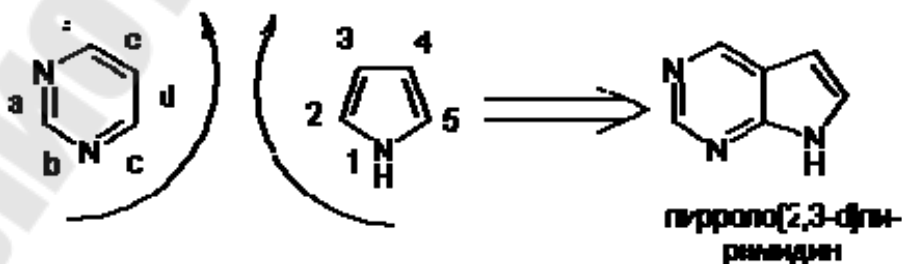
а) любой гетероцикл старше бензола;
 б) чем больше гетероатомов, тем гетероцикл старше
 в) при одинаковом количестве гетероатомов старшим является гетероцикл большего размера;

г) если гетероатомы одинаковые, то цикл тем старше, чем ближе они находятся (например, пиридазин старше пиримидина);

д) при одинаковом количестве гетероатомов старшинство определяется старшинством гетероатомов.

3. а) Положение общей связи, по которой конденсированы кольца, указывается в квадратных скобках после названия младшего и перед названием старшего из циклов. При этом связь старшего цикла обозначают буквой латинского алфавита, связь младшего – номерами атомов (с разделением запятой), соответствующим нумерации для изолированных ядер;

б) Последовательность номеров выбирают таким образом, чтобы направление отсчета атомов и связей в обоих ядрах совпадало:



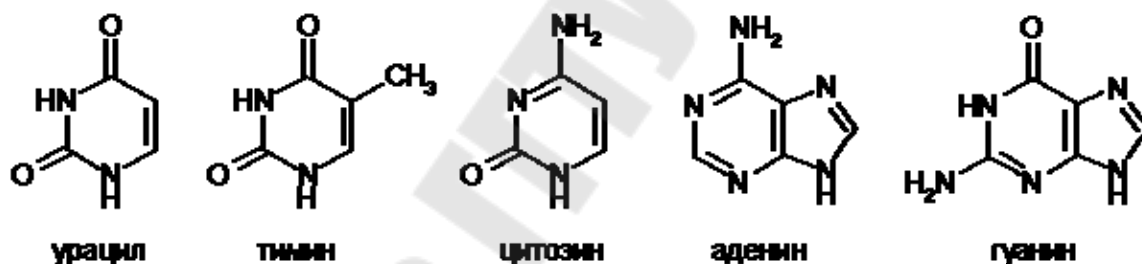
4. Нумерация атомов аннелированного гетероцикла производится так, чтобы сумма номеров гетероатомов была наименьшей, причем

при наличии вариантов наименьшие номера должны принадлежать более старшим гетероатомам.

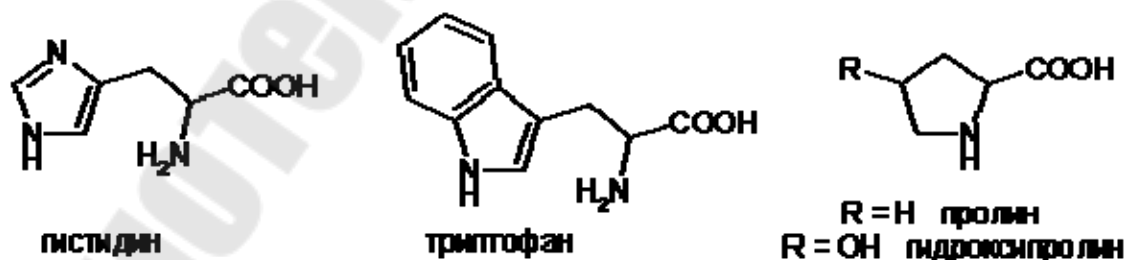
Значение гетероциклических соединений

Причина не прекращающегося, и, более того, постоянно возрастающего интереса ученых к гетероциклическим соединениям кроется, в первую очередь, в их разносторонней биологической активности. Оценить значимость гетероциклов в современной биохимии и фармакологии можно хотя бы из того, что около 50 % публикаций в научных журналах, посвященных этим областям знания, так или иначе с ними связаны.

Ароматические азотсодержащие гетероциклы широко распространены в природе; некоторые из них являются основой важнейших молекул, необходимых для существования живых организмов. Так, производные гетероциклической системы пиримидина (урацил, тимин, цитозин) и имидазопиримидина, сокращенно называемого пурином (аденин, цитозин), входят в состав ДНК – генетического аппарата всех живых существ.



Гетероциклические фрагменты входят в состав многих α -аминокислот – «кирпичей» макромолекул белка, например:

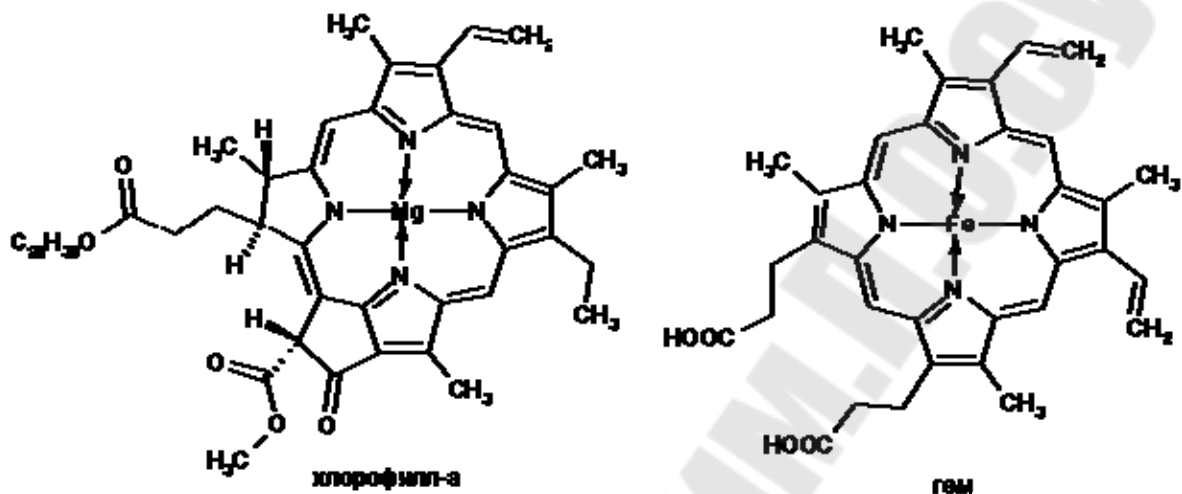


Необходимые для существования животных и растений соединения – гемоглобин и хлорофилл – тоже относятся к классу гетероциклов.

Производное гетероциклической системы порфирина (гем) является важнейшей частью биомолекулы гемоглобина, ответственной

за перенос кислорода в организме как гомиотермных, так и пойкилотермных животных. Родственный ему гетероцикл хлорин представляет собой основу хлорофилла.

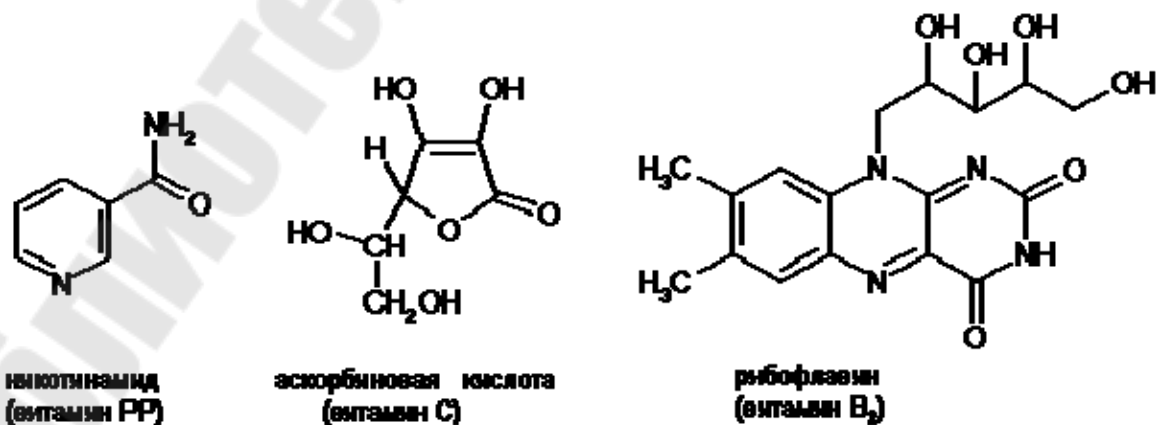
Хлорин и порфирин различаются тем, что первый имеет одну гидрированную связь в пиррольном ядре.



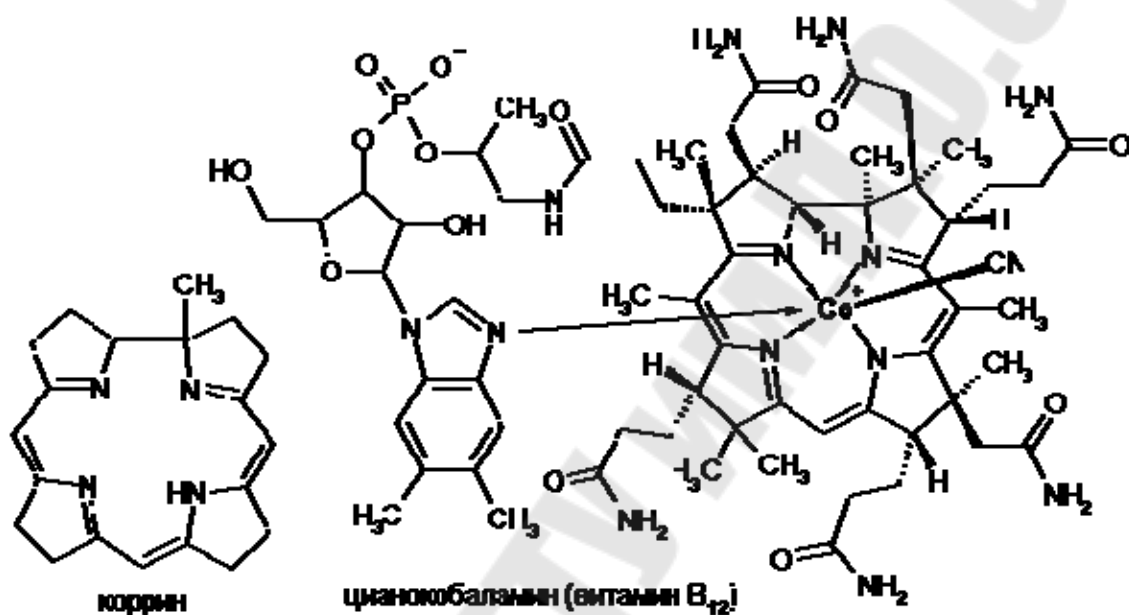
Способность хлорофилла и гемоглобина выступать в качестве «переносчиков газа» основана на возможности расширения координационного числа и изменении степени окисления атома металла в обеих молекулах. В обоих случаях полиядерная сопряженная гетероциклическая система является своего рода амортизатором, стабилизирующим положительный заряд на атоме металла.

Структурное родство систем гема и хлорофилла (даже заместители похожи) наводит на мысль об их общем эволюционном происхождении.

Самые разнообразные системы гетероциклического ряда являются основой молекул витаминов.

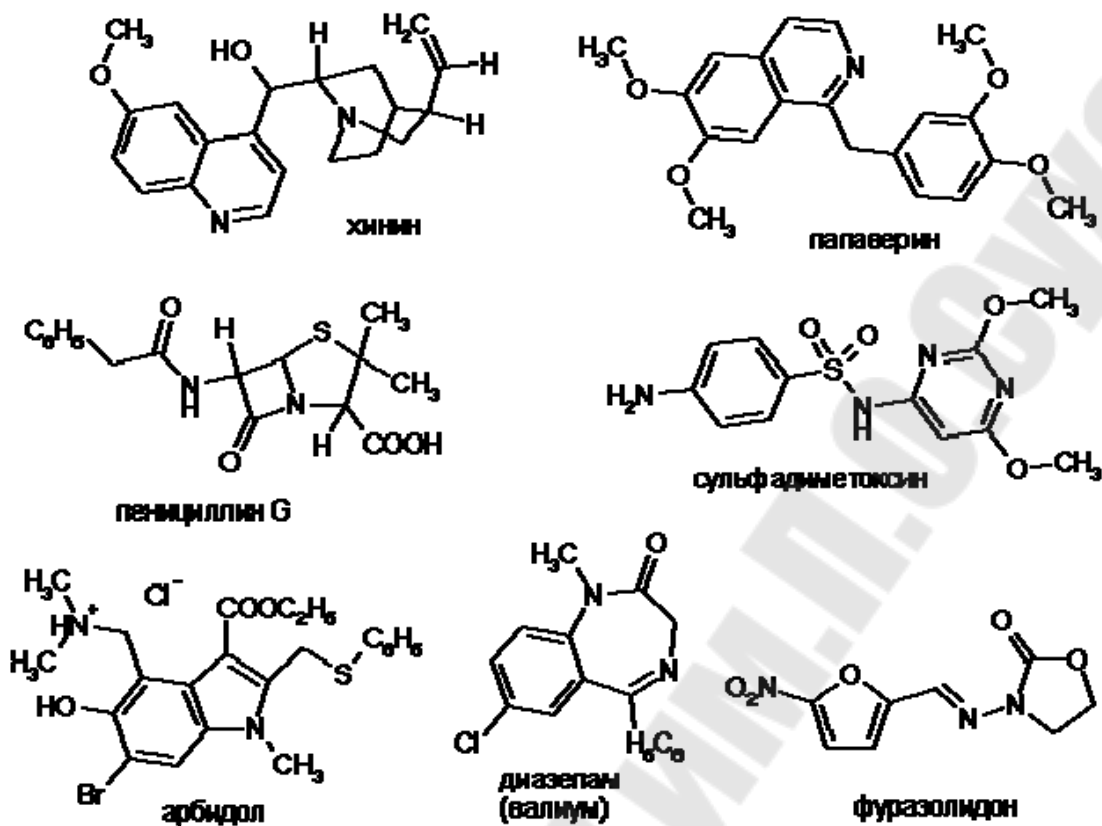


Другим примером биологически важного гетероциклического соединения является молекула витамина В₁₂ (цианокобаламина), представляющая собой производное гетеросистемы коррина. Как в случае гема и хлорофилла, катион Co^{2+} удерживается в хелатной лигандной системе, образованной ядром коррина, однако в данном случае в качестве дополнительных лигандов выступают цианид-анион и связанный белковой цепью бензимидазол.

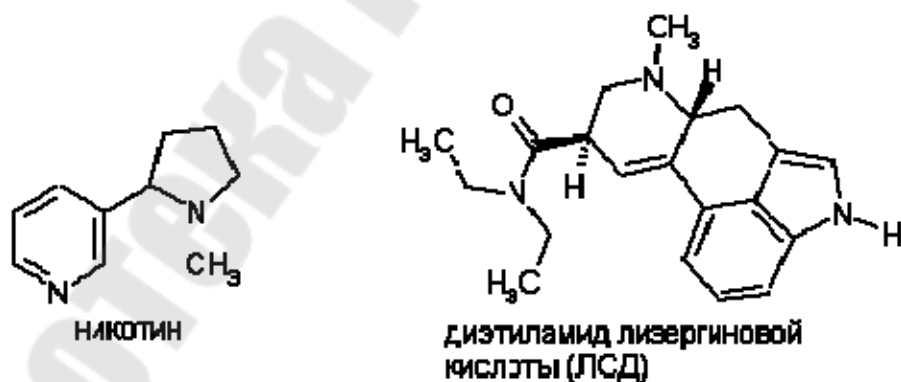


Большое число производных гетероциклов применяется в качестве лекарственных средств. К ним относятся, например, разнообразные антибиотики, в том числе ряда пенициллина, многие сульфаниламиды, анальгетики, транквилизаторы, противовирусные препараты и т. д.

Необходимо, разумеется, отметить простейшие производные 5-нитрофурфуrolа, которые в течение более чем ста лет широко применяются как антисептические средства.

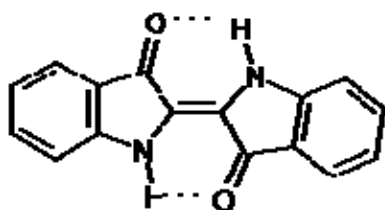


Многие гетероциклические соединения являются сильными ядами, например, никотин и ЛСД. В небольшом количестве (активная доза от 50 мкг) ЛСД проявляет свойства галлюциногенного препарата, однако превышение допустимой дозы вызывает необратимые изменения в мозге и, соответственно, летальный исход.

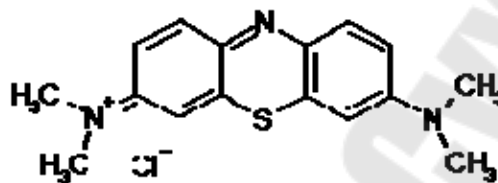


Известно огромное количество природных окрашенных гетероциклических соединений, которые обуславливают окраску цветов, плодов, насекомых и т.д. На основе гетероциклов синтезировано большое количество важных в промышленном отношении красителей. К синтетическим относятся синий индиго (применяется, в частности, для окраски джинсовой ткани) и метиленовый синий (водорас-

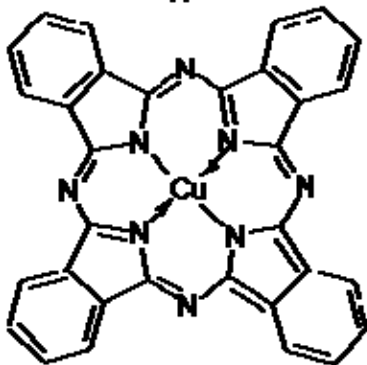
творимый краситель, антисептик), красный тиюиндиго, комплексные нерастворимые фиолетовые пигменты – фталоцианины.



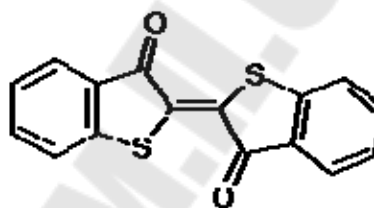
индиго



метиленовый синий

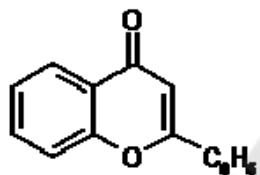


фталоцианин меди

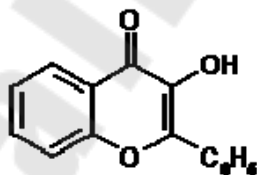


тиоиндиго

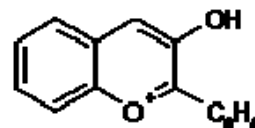
В растительном мире весьма распространены красители на основе производных бензопирана: флавоны, флавонолы и антоцианидины. Окраска этих соединений варьируется в широком интервале – от бледно-желтой до темно-фиолетовой.



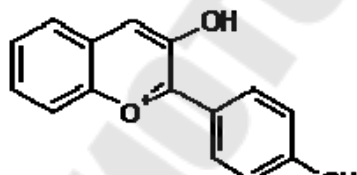
флавоны
(бледно-желтый)



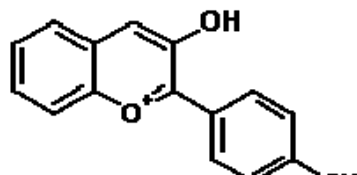
флавонолы
(ярко-желтый)



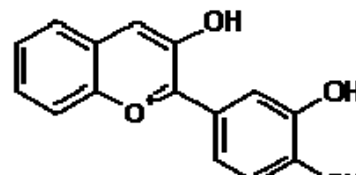
антоцианидин
(красный)



пеларгонидин
(красно-фиолетовый)



цианидин
(фиолетовый)



дельфинидин
(темно-синий)

Флавоны и флавонолы придают различные оттенки кремовой и желтой окраски цветам, плодовым деревьям, клевера; солевые формы антоцианидина обуславливают окраску ярких цветов (розы, лилии) и плодов (вишня, яблоки, клубника).

Литература

1. Горовых, О. Г. Органическая химия : учеб. пособие / О. Г. Горовых, С. Н. Бобрышева, Л. О. Кашлач. – Минск : ИВЦ Минфина, 2010. – 190 с.
2. Потапов, В. М. Органическая химия / В. М. Потапов, С. Н. Татаринчик. – М. : Химия, 1989. – 445 с.
3. Петров, А. А. Органическая химия / А. А. Петров, Х. В. Бальян, А. Т. Трощенко ; под ред. М. Д. Стадничука. – 5-е изд. – СПб. : Иван Федоров, 2002. – 624 с.
4. Травень, В. Ф. Органическая химия : учеб. для вузов : в 2 т. / В. Ф. Травень. – М. : Академкнига, 2005. – Т. 1: Органическая химия. – 728 с.
5. Травень В. Ф. Органическая химия : учеб. для вузов: в 2 т. / В. Ф. Травень. – М. : Академкнига, 2006. – Т. 2: Органическая химия. – 582 с.
6. Алексеев, А. Д. Органическая химия : пособие по выполнению лаборатор. работ / А.Д. Алексеев, И. П. Антоневиц, С. Г. Михаленок. – Минск : БГТУ, 2010. – 100 с.

Содержание

Введение.....	3
Тема 1. Основные положения теории химического строения органических соединений а. м. бутлерова. классификация органических соединений. общие свойства органических соединений.....	4
Тема 2. Углеводороды: предельные, непредельные.....	16
2.1. Алканы.....	16
2.2. Алкены, алкины, диеновые углеводороды.....	29
2.3. Ароматические и циклические углеводороды.....	40
Тема 3. Функциональные производные углеводородов. Кислородсодержащие углеводороды. Галогенпроизводные углеводородов. Амино- и нитропроизводные углеводородов.....	46
3.1. Кислородсодержащие углеводороды.....	46
3.2. Галогенопроизводные углеводородов.....	84
3.3. Азотсодержащие органические соединения.....	93
Тема 4. Углеводы.....	105
Тема 5. Гетероциклические соединения.....	116
Литература.....	105

**Бобрышева Светлана Николаевна
Давыдова Ольга Владиславовна**

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Пособие

**для студентов специальности 1-36 07 02 «Производство
изделий на основе трехмерных технологий»
дневной формы обучения**

Подписано к размещению в электронную библиотеку
ГГТУ им. П. О. Сухого в качестве электронного
учебно-методического документа 16.03.21.

Рег. № 5Е.
<http://www.gstu.by>