

Автор: Колпаков Илья Евгеньевич

**Органическая химия.
Специальный курс для подготовки к ЕГЭ.**

Учебное пособие.

2022

К ЧИТАТЕЛЮ.

В настоящее время любой ученик, желающий получить высшее образование и престижную специальность, сталкивается с основной проблемой – ЕГЭ, поэтому для тех, кто хочет связать своё будущее с химией и получить качественное образование, вырастает проблема сдачи ЕГЭ по химии в конце 11 класса. При этом для успешного поступления в любой вуз нашей страны необходимо сдать ЕГЭ с первого раза и очень успешно, получив высокие баллы, так как на данный момент число желающих поступать в вузы постоянно растёт, а значит, конкурсная основа становится более жёсткой и конкурентной.

Таким образом, чтобы хорошо подготовиться к ЕГЭ, любому ученику зачастую необходима помощь опытного преподавателя, потому что подготовиться самостоятельно к сдаче экзамена может совсем не каждый, для этого необходимо иметь высокие способности к предмету, выдержку и усидчивость, самостоятельность и организованность.

В настоящее время, к сожалению, у многих учеников нет возможности нанять опытного репетитора для подготовки, так как не позволяют финансовые возможности. Преподаватели в школах зачастую не имеют свободного времени для бесплатной помощи ученикам в подготовке к ЕГЭ. Что же остаётся делать, когда есть большое желание заниматься и поступить в вуз, но нет для этого нужных условий?

Автор данного пособия всерьёз обеспокоился данным вопросом, поэтому возникла идея создания уникального пособия по химии, которое будет максимально отвечать требованиям ЕГЭ по химии в плане объема теоретических знаний. Автор данного пособия является опытным репетитором и преподавателем, за время обучения столкнулся со многими проблемами подготовки учеников к экзаменам. Например, в школьных курсах химии многие разделы, имеющие важное значение, изучают очень бегло, в учебниках приводят много лишней информации. При этом нередко учителя проявляют халатность в объяснении материала в силу своей некомпетентности, данные пробелы приходится восполнять самостоятельно или с помощью репетитора.

Данное пособие является решением многих проблем, связанных со сдачей ЕГЭ по химии. Несколько причин, почему стоит выбрать именно это пособие для подготовки к экзамену:

1. Это самый полный теоретический курс из всех, которые вы когда-либо встречали. Поверьте, автор сталкивался со многими пособиями, поэтому все теоретические пробелы в них были учтены и изложены в этой книге.
2. Это самый понятный и доступный курс химии. Многие вещи здесь буквально объясняются «на пальцах». Материал был изложен таким же образом, как он объясняется ученикам на репетиторских занятиях. Не все ученики имеют возможность нанять репетитора, зато благодаря

данному пособию теперь каждый может сесть и самостоятельно разобраться во всех деталях и сложных моментах.

3. В данном пособии содержится только тот материал, который нужен для сдачи ЕГЭ и ничего лишнего в плане применений веществ, историй создания и развития, поэтому ничто не будет отвлекать от важных элементов в процессе подготовки.

4. Ни в каком другом пособии вы не встретите такое большое количество нужных химических реакций, при этом практически в каждой из них расставлены степени окисления всех элементов, в органической химии представлены названия практически всех веществ. Это связано с тем, что в химии всё-таки главный упор необходимо делать на химические свойства. Всё базируется на химических свойствах, которые основаны на химических реакциях, поэтому знание реакций даёт знание химических свойств веществ.

Если Вы выбрали данное пособие для подготовки к ЕГЭ по химии, то Вы, определённо, сделали правильный выбор. Единственный минус данного пособия – это то, что в нём не представлены практические задания, поэтому для подготовки необходимо его совмещать с практикумами.

Автор искренне желает Вам разобраться в предмете химии, тщательно подготовиться и успешно сдать ЕГЭ и другие экзамены для того, чтобы в дальнейшем покорять новые вершины и расти на профессиональном поприще. Удачи Вам и помните, что только Вы сами решаете свою судьбу, никто другой не сделает за Вас то, что должны сделать сами!

Автор.

ПРЕДИСЛОВИЕ.

Данное пособие содержит раздел органической химии, в котором представлены все основные классы органических соединений, их подробное описание по следующей логической цепочке: гомологический ряд, номенклатура, изомерия, особенности строения, физические свойства, химические свойства, получение. Такая последовательность, по мнению автора, является наиболее приемлемой для усвоения материала и более ясного и объемного представления о классах веществ. Все классы органических соединений составляют 3 крупных раздела: углеводороды, кислородосодержащие и азотосодержащие органические соединения. Каждый класс органических соединений имеет свое определение, формулу гомологического ряда, важнейшие представители. Важной особенностью является то, что при рассмотрении каждого класса органических веществ приводится максимально полный и необходимый набор химических реакций, многие из которых представлены схематично для понимания сущности их протекания. Практически в каждой теме представлены сложные окислительно-восстановительные реакции, записанные в полном объеме со

всеми веществами, также способы их уравнивание методом электронного баланса, что необходимо для выполнения на экзамене.

Данный раздел поможет вам получить всю необходимую информацию о каждом классе органических веществ. Удачи на экзамене!

ГЛАВА 1. ВВЕДЕНИЕ В ОРГАНИЧЕСКУЮ ХИМИЮ. ТЕОРИЯ СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ А. М. БУТЛЕРОВА.

Органическая химия – это наука, изучающая строение, получение, химические и физические свойства, также применение органических веществ.

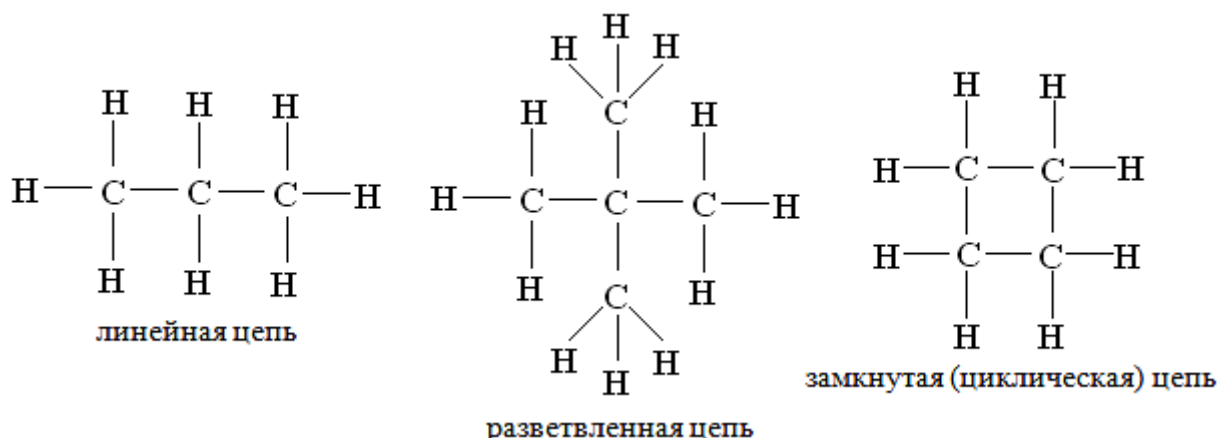
Что же такое органические вещества и чем они отличаются от неорганических веществ? Неорганические вещества образуют элементы всей периодической системы, а органические вещества образуют, преимущественно, элементы углерод С и водород Н, хотя иногда водород могут заменять другие элементы. В состав органических веществ также могут входить любые элементы периодической системы, но обязательно должен присутствовать элемент углерод. Если сравнить многообразие неорганических и органических веществ, то органических веществ в природе гораздо больше, чем неорганических. Это можно объяснить очень интересной и важной особенностью атомов углерода соединяться в цепочки различной формы и длины, вариантов которых огромное множество.

Огромный вклад в развитие органической химии внёс русский ученый Александр Михайлович Бутлеров, который сформулировал основные положения и принципы строения и существования органических соединений. В 1861 году А. М. Бутлеров представил работу, которая так и получила название «Теория строения органических веществ».

§ 1.1. ТЕОРИЯ СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ А. М. БУТЛЕРОВА.

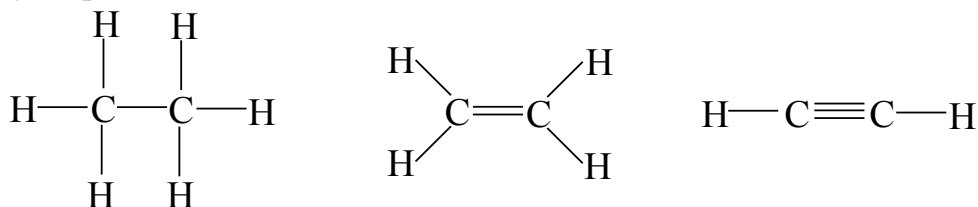
1. В органических веществах атомы углерода С соединяются друг с другом и другими элементами согласно их валентности, образуя цепочки.

В зависимости от того, каким образом соединяются атомы углерода, существуют линейные, разветвленные и замкнутые (циклические) цепи:



Обратите внимание, что все атомы углерода имеют по 4 химических связи (связи обозначаются чёрточками). Таким образом, **в органической химии все атомы углерода всегда имеют валентность IV.**

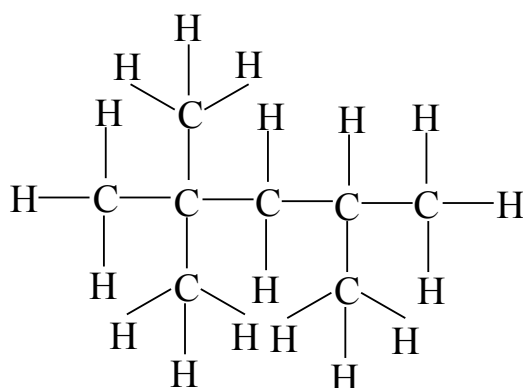
В зависимости от особенностей электронно-орбитального взаимодействия бывают одинарные, двойные и тройные связи между атомами углерода:



Обратите внимание, что независимо от того, какие связи (одинарные, двойные или тройные) имеет любой из атомов углерода, каждый из них имеет только 4 химических связи. Если атом углерода имеет одинарную связь с другим атомом углерода, то он, соответственно, образует 3 связи с атомами водорода. Если атом углерода имеет двойную связь, то он образует 2 связи с атомами водорода, а если атом углерода имеет тройную связь, то он образует только одну связь с атомом водорода. Таким образом, каждый атом углерода образует столько связей, чтобы его валентность всегда была равна IV. Атом углерода не может образовывать двойные и тройные связи с атомами водорода, так как водород H имеет только валентность I, поэтому и образует только одну одинарную связь.

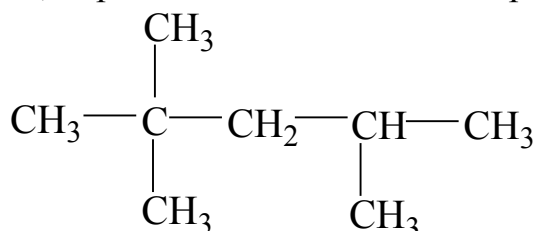
Любое органическое соединение имеет несколько видов формул, впрочем, как и неорганическое.

Полная структурная формула отображает абсолютно все связи между атомами:



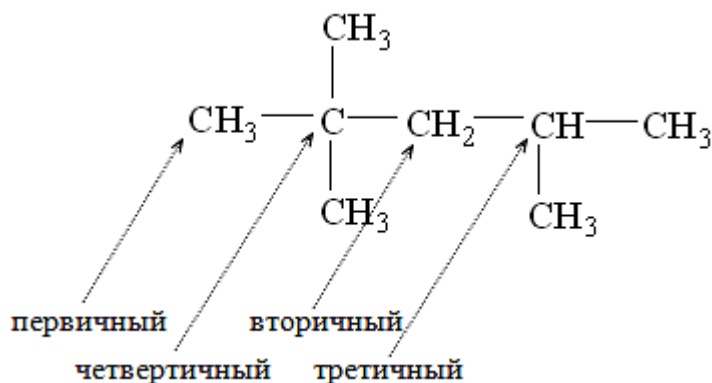
В данной структурной формуле отображены все химические связи.

Более удобной и приемлемой является *краткая структурная формула*. В отличие от полной она показывает связи между атомами углерода и других элементов (связи углерод – углерод или связи C – C), не показывает только связи, образованные атомами водорода:



Молекулярная формула (брутто-формула), в отличие от двух предыдущих, не отображает строение молекулы, она показывает только состав вещества. Молекулярная формула данного вещества C_8H_{18} . Данная формула показывает, что вещество состоит из 8 атомов углерода и 18 атомов водорода, но не показывает, каким образом они соединяются между собой.

В зависимости от того, сколько связей образует один атом углерода с другими атомами углерода, различают первичный, вторичный, третичный и четвертичный атом углерода:



Первичный атом углерода – образует одну связь с атомом углерода;

Вторичный – образует 2 связи с атомом углерода;

Третичный – образует 3 связи с атомом углерода;

Четвертичный – образует 4 связи с атомом углерода;

2. Свойства органических соединений зависят как от состава, так и от структуры.

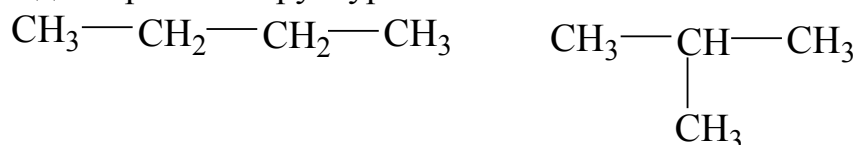
Под составом понимается качественный и количественный состав. Качественный состав показывает, сколько видов элементов содержится в данном веществе. Количественный показывает, сколько атомов каждого вида элемента находится в веществе. Под структурой понимается порядок соединения атомов в молекуле.

Если два вещества имеют одинаковый состав, но разную структуру, их определенно нельзя отнести к одному веществу, так как они имеют разное строение, а значит, и разные химические свойства. В природе имеется множество примеров веществ, имеющих одинаковый состав, но разное строение. Такие вещества называют изомерами.

Изомеры – это вещества, имеющие одинаковый состав, но разное строение.

Изомерия – это явление существования веществ с одинаковым составом, но разным строением.

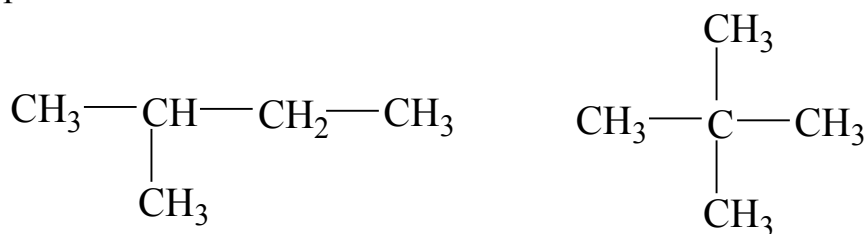
Например, два вещества имеют одинаковую молекулярную формулу C_4H_{10} , но обладают разной структурой:



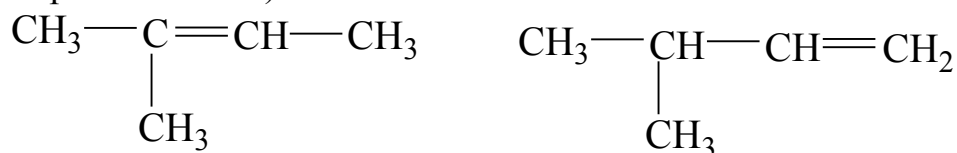
Существует несколько видов изомерии: *структурная, межклассовая, пространственная (геометрическая), оптическая.*

Структурная изомерия бывает 2-х типов: изомерия углеродного скелета и положения кратной связи (или функциональной группы).

Изомерия углеродного скелета заключается в различии порядка соединения атомов углерода в молекуле. Под углеродным скелетом понимается совокупность атомов углерода в молекуле. Примером изомерии углеродного скелета служат вещества с линейной и разветвленной цепью, или вещества с разветвленной цепью, но с различным порядком соединения атомов углерода:

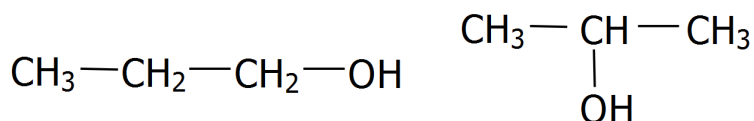


Изомерия положения кратной связи заключается в различном положении двойной или тройной связи (кратными связями обычно называют двойные и тройные связи):



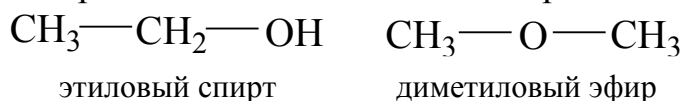
В одном веществе двойная связь при втором атоме углерода (находится в центре), в другом веществе – при первом атоме углерода (находится в начале).

Изомерия положения функциональной группы также базируется на том, что функциональная группа может соединяться с разными атомами углерода С:

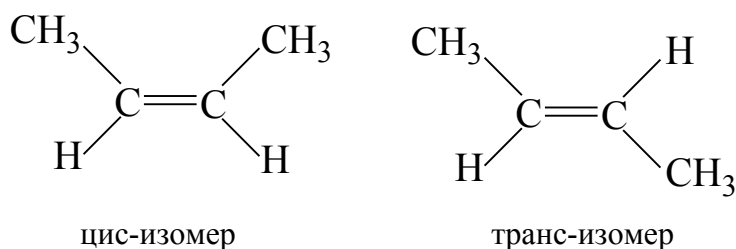


В одном случае группа ОН находится при первом атоме С в начале, а в другом случае – при втором атоме С в середине.

Межклассовая изомерия присутствует в том случае, когда вещества относятся к разным классам органических веществ. Например, межклассовыми изомерами являются этиловый спирт и диметиловый эфир:



Пространственная (геометрическая) изомерия характерна для веществ, имеющих различное расположение атомов в пространстве. Например, существуют цис- и транс-изомеры – вещества, имеющие плоскостную структуру. Они отличаются тем, что в цис-изомерах 2 одинаковых фрагмента находятся по одну сторону плоскости, а в транс-изомерах два одинаковых фрагмента располагаются по разные стороны плоскости:



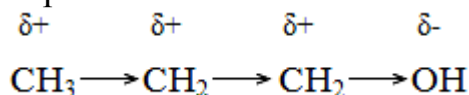
3. Атомы в молекулах оказывают взаимное влияние друг на друга.

Данное явление оказывает существенное влияние на свойства веществ. Например, рассмотрим молекулу вещества следующего строения:



В данном веществе присутствуют ковалентные полярные связи С–Н и ковалентные неполярные связи С–С. Углерод и водород являются слабоэлектроотрицательными элементами, поэтому разница в электроотрицательности между ними очень мала, исходя из этого связь С–Н является слабополярной, близкой к неполярной. Таким образом, молекула является практически неполярной, электроны от атомов водорода слегка

смещены к атомам углерода, так как углерод является более электроотрицательным элементом, чем водород (электроны смещаются от менее к более электроотрицательному элементу). Ковалентные полярные и слабополярные связи обычно обладают высокой устойчивостью и прочностью, поэтому данная молекула устойчива и вступает в химические реакции с низкой активностью. Если же в данную молекулу поместить атом кислорода, общая картина резко меняется:



Электроны от атомов углерода и водорода начинают смещаться к атому кислорода, так как элемент кислород является сильноэлектроотрицательным элементом. В результате смещения электронов к атому кислорода на атомах углерода возникает нехватка электронов (электронный дефицит), в результате чего атомы углерода приобретают частичный положительный заряд, который на письме обозначается $\delta+$. Вспомним, что в каждом атоме есть положительные частицы (протоны) и отрицательные частицы (электроны), поэтому при нехватке электронов в атоме начинают преобладать протоны. При этом атом приобретает положительный заряд.

Совокупность электронов в атоме часто называют электронной плотностью, поэтому при смещении электронов от одного атома к другому часто говорят, что смещается электронная плотность.

Так как электронная плотность от атомов углерода и водорода смещается на атом кислорода, то атом кислорода приобретает частичный отрицательный заряд $-\delta$. В результате возникновения частичных зарядов молекула становится полярной, более реакционно-способной. При этом в молекуле присутствуют ковалентно-полярные связи С–О и О–Н. Наименее прочной из них является связь О–Н, так разница в электроотрицательности выше, чем в связи С–О. Связь О–Н сильнополярная, легче всех разрывается в данной молекуле, поэтому данное вещество активно вступает в химическое взаимодействие с разрывом связи О–Н.

Таким образом, внесение одного атома в молекулу или изменение порядка соединения атомов может кардинально изменить химические и физические свойства.

Химические свойства органических веществ базируются на электронных эффектах, которые подробно будут рассматриваться при изучении каждого класса веществ.

ГЛАВА 2. ГИБРИДИЗАЦИЯ.

§ 2.1. ТИПЫ ГИБРИДИЗАЦИИ.

Строение и химические свойства органических соединений зависят от типа гибридизации атомов углерода в молекуле.

Гибридизация – это выравнивание электронных орбиталей по форме и энергии.

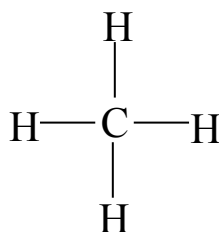
Гибридизация – это условное понятие, его ввели как раз для объяснения строения и химических свойств органических веществ.

Рассмотрим типы гибридизации на примере конкретных веществ:

sp^3 – гибридизация в молекуле метана.

Молекула метана имеет формулу CH_4

Структурная формула:



Электронная формула углерода C: $1s^2 2s^2 2p^2$

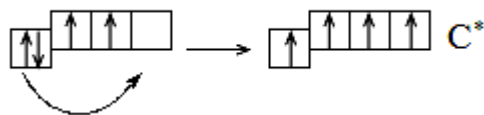
Внешний уровень атома углерода C: $2s^2 2p^2$.

Вспомним, что только внешний уровень является активным и принимает участие в химических реакциях, поэтому изобразим его графически:

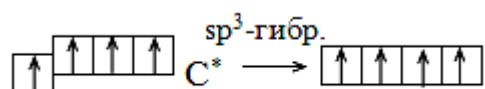


В молекуле метана, как и в других органических веществах, атом углерода имеет 4 связи, в данном случае, все 4 связи образованы с атомами водорода.

Принимать участие в образовании химических связей могут, в основном, только свободные (неспаренные) электроны (за исключением донорно-акцепторных связей), а на внешнем уровне атома углерода только 2 свободных электрона. Для того чтобы образовать 4 химические связи, атом углерода переходит в возбужденное состояние (C^*), при этом распаривается электронная пара на s – подуровне, один электрон переходит на p – подуровень:



Далее происходит sp^3 – гибридизация: все 4 орбитали на внешнем уровне выравниваются по форме и энергии. Напомним, что орбиталь – это атомное пространство, в котором электрон находится большую часть времени (более подробное и точное определение, описание орбиталей находится в разделе «строение атома»). На письме выравнивание энергии происходит в том случае, когда все орбитали находятся на одном уровне (чем выше орбиталь находится по отношению к другой, тем большим запасом энергии она обладает):

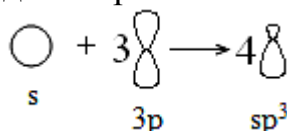


Обратите внимание, что в результате гибридизации все орбитали приобретают некоторое промежуточное значение энергии (энергия выше, чем у s – орбитали, но ниже, чем у p – орбиталей). Это видно по уровню орбиталей.

Мы увидели, как орбитали выравниваются по энергии. Теперь рассмотрим выравнивание орбиталей по форме.

s – орбиталь имеет шаровидную форму, p – орбиталь имеет форму гантели или восьмерки.

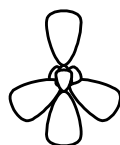
В результате гибридизации из одной s – орбитали и трёх p – орбиталей образуется 4 гибридных орбитали:



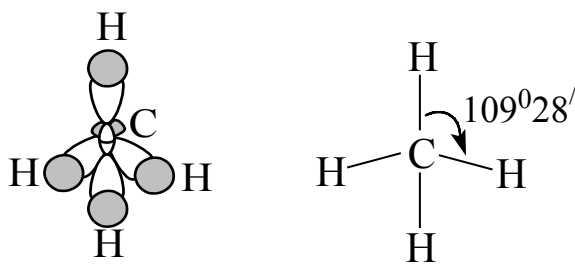
Таким образом, мы увидели, как происходит выравнивание орбиталей по форме и энергии. Данный вид гибридизации получил такое название (sp^3) исходя из того, что в ней участвует одна s – орбиталь и три p – орбитали.

Теперь выясним, как гибридизация влияет на строение молекулы.

В результате sp^3 – гибридизации образуется 4 гибридных орбитали в атоме углерода:



4 гибридные орбитали перекрываются с s – орбиталями атомов водорода, образуя 4 связи:



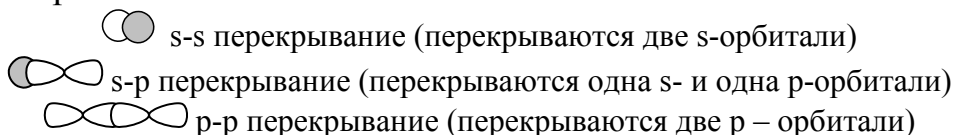
Так как в молекуле метана в результате гибридизации все орбитали на внешнем уровне выравниваются по энергии, то они отталкиваются друг от друга максимально на один и тот же угол, равный $109^{\circ}28'$. При этом молекула приобретает **форму правильного тетраэдра**.

Угол, на который отталкиваются соседние орбитали друг от друга на внешнем уровне, называется **валентным углом**.

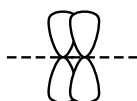
Таким образом, в молекуле метана образуется 4 равноценных ковалентно-полярных связи за счёт перекрывания гибридных орбиталей атома углерода с s – орбиталями атомов водорода.

По типу перекрывания орбиталей все связи делятся на 2 типа:

1) σ – связи, образуются в результате лобового перекрывания различных орбиталей:



2) π – связи, образуются в результате бокового перекрывания p – орбиталей. Боковое перекрывание происходит в 2-х местах (над и под плоскостью):



σ – связи намного прочнее и устойчивее, чем π – связи, несмотря на то, что π – связи образуются за счёт перекрывания орбиталей сразу в 2-х местах. Лобовое перекрывание более глубокое и эффективное, чем боковое, поэтому σ – связи более прочные, а значит, более низкие по энергии. Часто говорят, что σ – связи являются насыщенными связями, так как они образуются в результате **глубокого** перекрывания орбиталей.

Все одинарные связи являются σ – связями, поэтому они являются прочными, насыщенными, предельными.

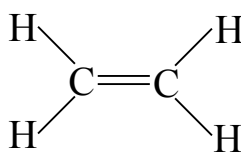
Предельными обычно называют одинарные связи, так как их тяжело разорвать. Непредельными называют двойные и тройные связи, они рвутся намного легче, чем одинарные.

Снова обратимся к молекуле метана. В ней все связи образуются за счёт лобового перекрывания гибридных орбиталей атома углерода с s – орбиталями атомов водорода, поэтому все связи в молекуле метана являются одинарными, прочными, насыщенными, предельными. В результате этого метан имеет низкую реакционную способность. Длина связи в молекуле метана 0,154 нм.

sp^2 – гибридизация в молекуле этена (этилена).

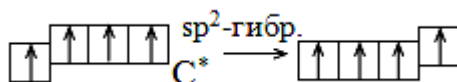
Молекулярная формула этена C_2H_4 .

Полная структурная формула:



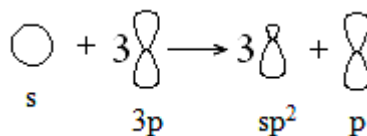
Краткая структурная формула: $CH_2 = CH_2$

В молекуле этена происходит выравнивание только трёх орбиталей в отличие от метана: выравнивается одна s – орбиталь и две p – орбитали, при этом одна p – орбиталь остается неизменной по форме и энергии:

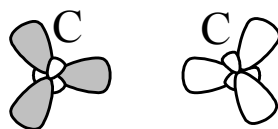


Обратите внимание, что в результате гибридизации выровнялись по энергии только 3 орбитали, одна орбиталь осталась на том же уровне, как и была, она не участвовала в гибридизации.

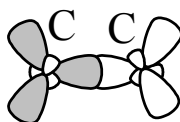
В результате гибридизации s – орбиталь и две p – орбитали приобретают форму гибридных орбиталей. p – орбиталь, которая не участвовала в процессе гибридизации, не изменила форму:



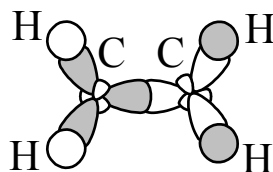
В молекуле этена каждый атом углерода имеет по 3 гибридных орбитали, изобразим их:



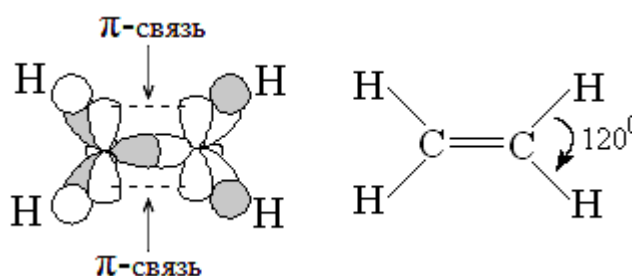
Между атомами углерода образуется одна σ – связь в результате лобового перекрывания 2-х гибридных орбиталей:



Две оставшиеся гибридные орбитали у каждого атома углерода образуют σ – связи с s – орбиталями атомов водорода:



У каждого атома углерода ещё остается по одной p – орбитали, которые не участвовали в гибридизации. Они образуют между собой π – связь:



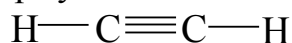
Таким образом, в молекуле этена образуется двойная связь между атомами углерода: σ – связь образуется за счёт лобового перекрывания 2-х гибридных орбиталей, π – связь образуется за счет бокового перекрывания 2-х p – орбиталей, которые не участвовали в процессе гибридизации. Форма молекулы плоскостная. Валентный угол 120° . Длина связи 0,134 нм.

В молекуле этена присутствует двойная связь: одна из них σ – связь, поэтому является прочной, насыщенной, а вот вторая из них является π – связью, которая легко разрывается, очень слабая. За счёт наличия π – связи этен обладает более высокой реакционной способностью в отличие от метана.

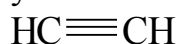
sp – гибридизация в молекуле этина (ацетилен).

Молекулярная формула этина: C_2H_2

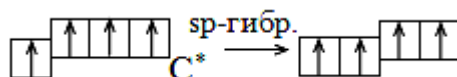
Полная структурная формула:



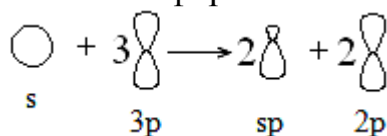
Краткая структурная формула:



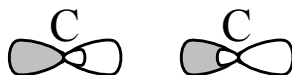
В молекуле этина происходит выравнивание по форме и энергии только 2-х орбиталей атома углерода: одной s – орбитали и одной p – орбитали, другие две p – орбитали не участвуют в гибридизации и остаются неизменными:



В результате гибридизации образуется 2 гибридные орбитали, две p – орбитали остаются неизменными по форме:



Каждый атом углерода в молекуле этина имеет по две гибридные орбитали:



Между атомами углерода образуется одна σ – связь в результате лобового перекрывания 2-х гибридных орбиталей:

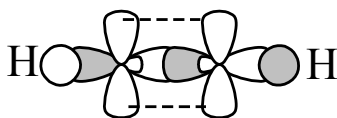


Другие две гибридные орбитали образуют σ – связи с s – орбиталями атомов водорода:

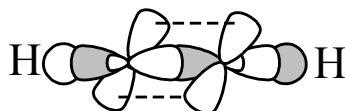


У каждого атома углерода остается по две p – орбитали, которые образуют между собой две π – связи.

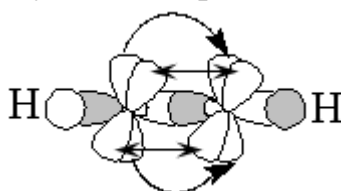
Образование одной π – связи:



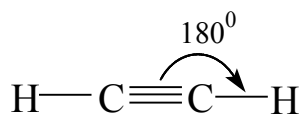
Образование второй π – связи:



Общая картина выглядит следующим образом:



В результате sp – гибридизации в молекуле этина образуется тройная связь: одна σ – связь за счёт перекрывания гибридных орбиталей атома углерода, две π – связи за счёт перекрывания p – орбиталей, не участвующих в гибридизации. Форма молекулы линейная. Валентный угол 180° . Длина связи 0,12 нм.



Молекула этина имеет тройную связь, две из которых в ней являются π – связями, слабыми, ненасыщенными, поэтому могут легко разрываться.

Благодаря этим особенностям этин обладает высокой реакционной способностью.

ГЛАВА 3. УГЛЕВОДОРОДЫ.

Все органические вещества подразделяются на классы, так же как и в неорганической химии. Их можно разделить на 3 большие группы: углеводороды, кислородосодержащие соединения и элементо-органические вещества. Эти группы подразделяются на классы.

Углеводороды – это органические вещества, молекулы которых состоят из атомов углерода и водорода.

Кислородосодержащие органические вещества – это органические вещества, молекулы которых состоят из атомов углерода, водорода и кислорода.

Элементо-органические вещества – это органические вещества, молекулы которых состоят из атомов углерода, водорода и других элементов периодической системы.

По сути, кислородосодержащие вещества можно отнести к элементо-органическим, но в природе очень много кислородосодержащих органических веществ по сравнению с другими элементо-органическими веществами, поэтому их объединили в отдельный раздел.

Углеводороды состоят из следующих классов: алканы, циклоалканы, алкены, алкадиены, алкины, арены.

Все углеводороды можно разделить на 2 большие группы: предельные и непредельные углеводороды. **В молекулах предельных углеводородов содержатся только одинарные связи. В молекулах непредельных углеводородов содержатся также двойные и тройные связи.** К предельным углеводородам относятся алканы и циклоалканы. К непредельным углеводородам относятся алкены, алкадиены, алкины, арены.

§ 3.1. АЛКАНЫ.

Алканы – это предельные углеводороды, общая молекулярная формула которых C_nH_{2n+2}

К алканам относится следующий ряд веществ (гомологический ряд):

Молекулярная формула	Краткая структурная формула	название
CH_4	CH_4	<i>метан</i>
C_2H_6	$\text{CH}_3\text{—CH}_3$	<i>этан</i>
C_3H_8	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_3$	<i>пропан</i>
C_4H_{10}	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$	<i>бутан</i>
C_5H_{12}	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$	<i>пентан</i>
C_6H_{14}	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$	<i>гексан</i>
C_7H_{16}	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$	<i>гептан</i>
C_8H_{18}	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$	<i>октан</i>
C_9H_{20}	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$	<i>нонан</i>
$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$	<i>декан</i>

Табл. 1. Гомологический ряд алканов

Все эти вещества являются гомологами.

Гомологи – это вещества, относящиеся к одному классу, отличающиеся на одну или несколько $\text{—CH}_2\text{—}$ групп.

Все алканы имеют одинаковую формулу $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, которая отвечает их составу:

Если $n = 1$, то согласно данной формуле число атомов углерода равно 1, число атомов водорода равно 4 ($1 \cdot 2 + 2 = 4$). В итоге, получается формула метана CH_4 .

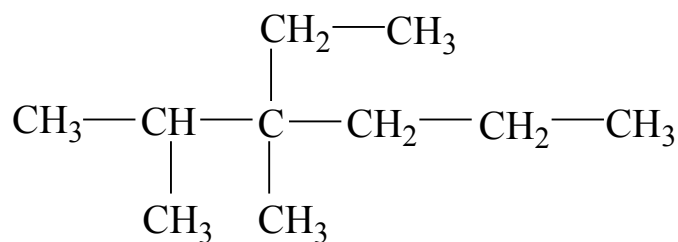
$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ еще называют *формулой гомологического ряда*, так как она справедлива для всего гомологического ряда алканов.

Номенклатура алканов.

Номенклатура – это целая система правил и алгоритмов формирования названий органических соединений.

Существует 3 типа номенклатуры, то есть 3 типа формирования названия органических веществ: *тривиальная, рациональная и систематическая*. Наиболее распространенной и используемой в науке является систематическая номенклатура, которую разработал ИЮПАК (IUPAC) – Международный союз теоретической и прикладной химии. Сначала познакомимся с систематической номенклатурой, так как в школьном курсе химии она наиболее часто используется.

Составим название по систематической номенклатуре для следующего алкана:



Данному веществу нельзя дать название, используя гомологический ряд алканов, приведенный ранее, так как в нём приведены только линейные алканы. Нам же предстоит дать название разветвлённому алкану.

Составим алгоритм, с помощью которого можно определять названия органических веществ, на конкретном примере:

1) Выбор основной цепи

В любом органическом веществе сначала необходимо выделить основную цепь. В линейном алкане все атомы углерода будут входить в основную цепь. В разветвленном алкане основной цепью будет являться **самая длинная** последовательность из атомов углерода. Все остальное будет являться боковыми ответвлениями (радикалами):



Радикалы – это углеводородные фрагменты, входящие в состав органических соединений. Как правило, радикалы отличаются от соответствующих им органических веществ тем, что имеют на один атом водорода меньше:

CH_4 – метан (алкан)

$\text{CH}_3\bullet$ - метил (соответствующий радикал)

Радикал – также частица, имеющая свободный электрон

Радикалы образуются из соответствующих им органических соединений путем отрыва от них атома водорода:



Точка \bullet обозначает свободный электрон. При разрыве связи C–H в веществе происходит разрыв общей электронной пары, поэтому у радикала и

атома водорода образуется по одному свободному электрону. Радикалы стремятся снова соединиться с подобной частицей, чтобы свободный электрон образовал общую электронную пару, при этом возникает новая химическая связь. Радикалы не являются веществами, они относятся к частицам.

В следующей таблице изображены формулы алканов и соответствующих им радикалов, которые наиболее часто присутствуют в органических соединениях:

формула алкана	название	формула радикала	название
CH_4	<i>метан</i>	$\text{CH}_3 \bullet$	<i>метил</i>
C_2H_6	<i>этан</i>	$\text{C}_2\text{H}_5 \bullet$	<i>этил</i>
C_3H_8	<i>пропан</i>	$\text{C}_3\text{H}_7 \bullet$	<i>пропил</i>
C_4H_{10}	<i>бутан</i>	$\text{C}_4\text{H}_9 \bullet$	<i>бутил</i>
C_5H_{12}	<i>пентан</i>	$\text{C}_5\text{H}_{11} \bullet$	<i>пентил</i>

Табл. 2. Наиболее встречаемые радикалы и соответствующие им алканы

Необязательно основная цепь должна иметь линейную форму, главное, чтобы она содержала наибольшее число атомов углерода:

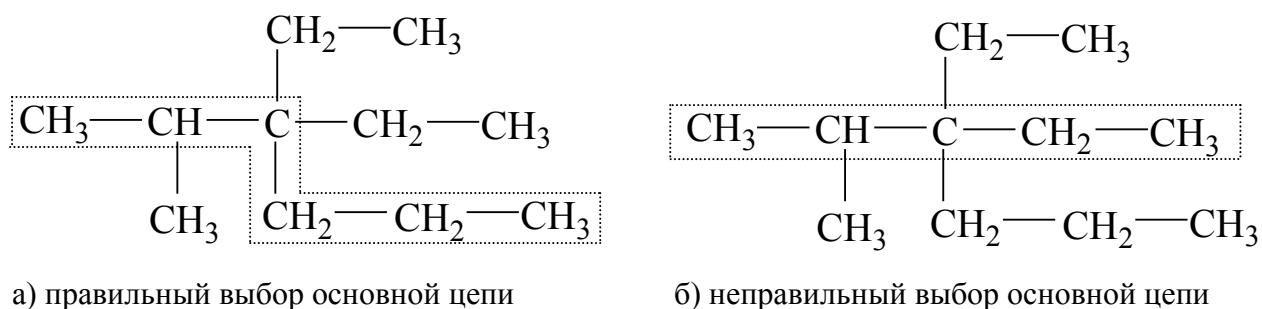


Рис.1. Выбор основной цепи по длине

На рис. 1 слева основная цепь содержит 6 атомов углерода, справа – 5 атомов, поэтому слева основная цепь выбрана правильно.

Если есть несколько вариантов выбора основной цепи с одинаковым числом атомов углерода, то следует выбрать ту цепь, которая будет содержать большее число радикалов (рис. 2).

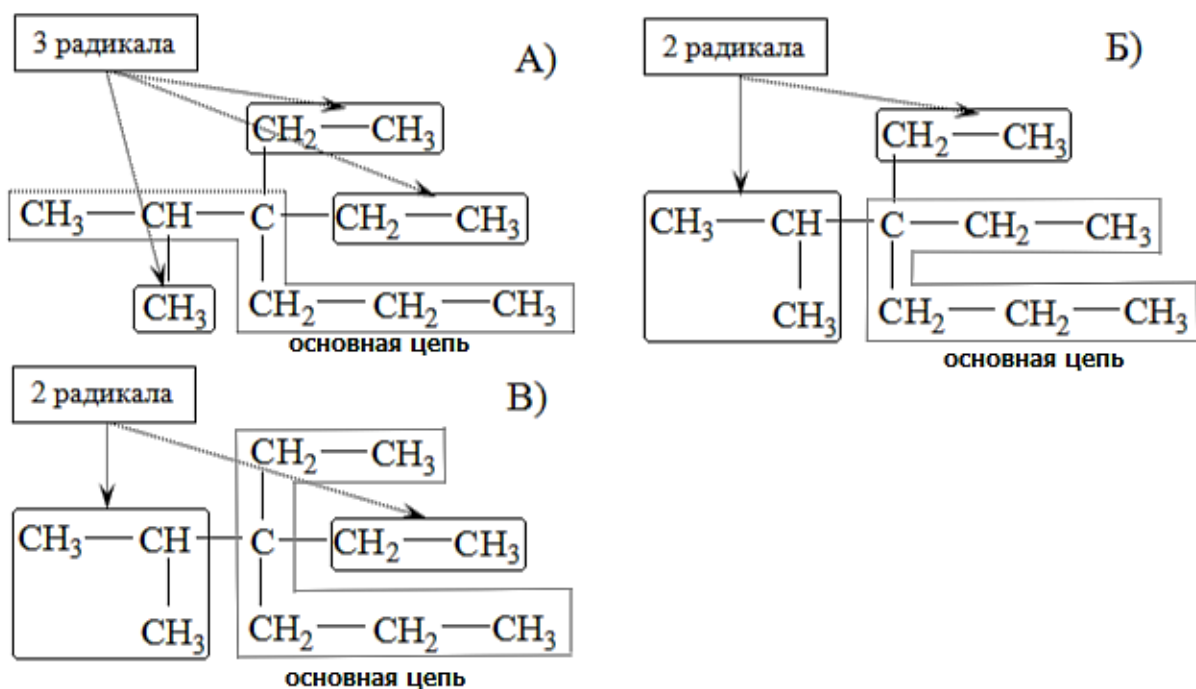


Рис. 2. Выбор основной цепи среди одинаковых по количеству атомов углерода.

На рис. 2 правильно выбрана основная цепь под буквой А), так как в данном случае образуется 3 радикала, что является наибольшим числом среди прочих. В остальных случаях образуется 2 радикала.

2) Нумерация основной цепи

Далее необходимо пронумеровать основную цепь. Нумерация должна начинаться с того конца, где большее скопление радикалов. Если сказать более точно, сумма номеров атомов углерода, при которых стоят радикалы, должна быть наименьшей. Посмотрим, как это правило работает на практике:

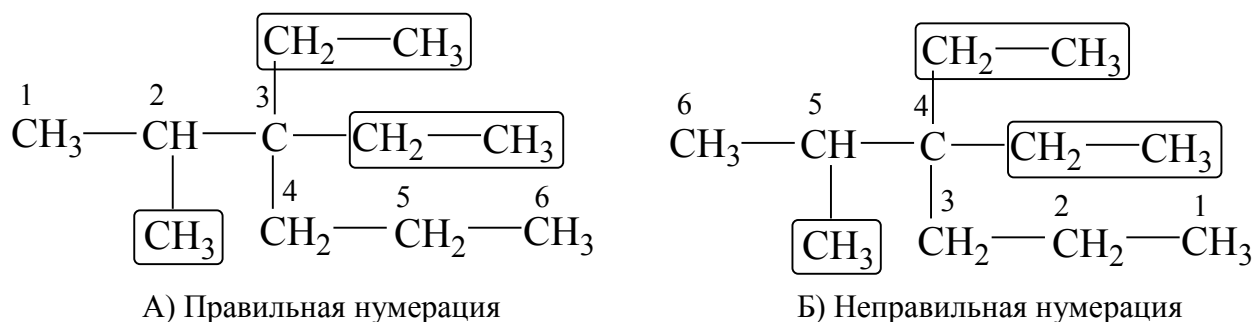
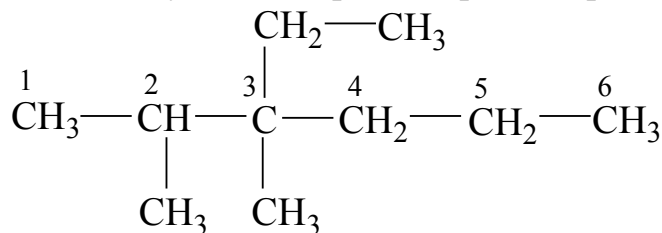


Рис. 3. Нумерация основной цепи

На рис. 3 слева радикал CH₃— находятся при 2-ом атоме углерода, два радикала CH₃—CH₂— находятся при 3-ем атоме углерода. Сумма всех номеров радикалов 2+3+3 = 8. Справа радикал CH₃— находятся при 5-ом атоме углерода, два радикала CH₃—CH₂— находятся при 4-ом атоме углерода.

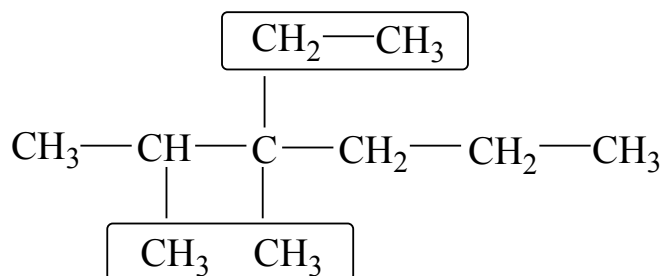
Сумма всех номеров радикалов $5+4+4 = 13$. Слева сумма номеров радикалов меньше, чем справа, поэтому слева нумерация основной цепи является правильной.

Пронумеруем основную цепь в рассмотренном ранее соединении:



3) Определение типов радикалов

Как уже было отмечено, всё, что не входит в основную цепь, является радикалами:



В данном соединении присутствует один радикал $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—}$ «этил» (названия радикалов приведены в табл. 2) и два радикала $\text{CH}_3\text{—}$ «метил».

4) Определение названия основной цепи

В рассматриваемом соединении в основной цепи содержится 6 атомов углерода. По гомологическому ряду (Табл. 1) 6-ти атомам углерода соответствует название «гексан».

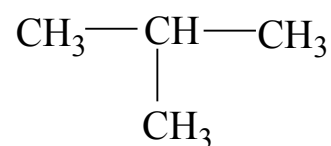
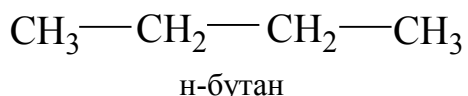
5) Формирования окончательного названия

После того, как мы определили основную цепь и радикалы, назвали их, можно записать окончательное название. Сначала следуют названия радикалов, в самом конце записывается название основной цепи.

Перед названием любого радикала указывается номер атома углерода в основной цепи, при котором находится радикал. Допустим, радикал «этил» $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—}$ находится при 3-ем атоме углерода. В названии записывается «3-этил». В данном соединении присутствует 2 радикала «метил». Когда в веществе находится 2 или более одинаковых радикалов, то их количество обозначается соответствующей приставкой:

количество	2	3	4	5	6	7	8	9	10
приставка	ди-	три-	тетра-	пента-	гекса-	гепта-	окта-	нано-	дека-

Вообще, приставка «изо» означает разветвленность, ее часто применяют не только для радикалов, но и для веществ в целом. Например, разветвленный бутан называют изобутаном, хотя по систематической номенклатуре изобутан является метилпропаном:

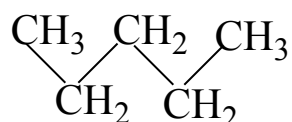


изобутан (метилпропан)

Если алкан имеет линейное строение, то часто для обозначения линейности впереди названия основной цепи пишется буква «н» (н-бутан). В метилпропане можно не указывать номер атома углерода, при котором стоит метил-радикал, так как в данном случае радикал может находиться только при 2-ом атоме углерода. В противном случае, если радикал присоединить к первому или последнему атому углерода, то получится н-бутан.

Строение алканов.

Все алканы, также как и их простейший представитель метан CH_4 , имеют sp^3 – гибридизацию. Форма молекулы тетраэдрическая. Валентный угол $109^{\circ}28'$. Длина связи 0,154 нм. Все связи являются σ – связями, насыщенными, одинарными, предельными, поэтому очень прочными, разорвать их крайне тяжело. Благодаря наличию одинарных связей атомы углерода способны вращаться друг относительно друга, поэтому в пространстве обычно алканы не линейны:



Физические свойства алканов.

Алканы с низким числом углерода в молекуле (от одного до четырёх) являются газами, с более высоким числом – жидкостями, более 14-ти атомов углерода – твёрдые вещества:

CH_4 – C_4H_{10} – газы;

C_5H_{12} – $\text{C}_{13}\text{H}_{28}$ – жидкости;

$\text{C}_{14}\text{H}_{30}$ и далее – твёрдые воскообразные вещества;

С увеличением молекулярной массы агрегатное состояние изменяется от газообразного к твердому, при этом увеличиваются температуры кипения и плавления, к примеру:

Формула	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С
CH ₄	-182	-161
C ₆ H ₁₄	-95	69
C ₁₅ H ₃₂	9,9	271

Табл. 4. Температуры кипения и плавления алканов.

С увеличением молекулярной массы веществ (увеличением числа атомов углерода в них) в одном гомологическом ряду увеличиваются температуры кипения и плавления.

Все алканы не растворимы в воде, так как алканы имеют в составе ковалентные неполярные (С – С) и слабополярные связи (С – Н), поэтому они состоят из неполярных молекул. Вода Н₂О состоит из сильнополярных молекул, так как связи О–Н являются ковалентными сильнополярными связями. Есть негласное правило, что подобное растворяется в подобном, то есть неполярные вещества растворяются в неполярных, полярные – в полярных, поэтому алканы хорошо растворяются в неполярных растворителях – гексане, бензоле, хлороформе и т.д.

Подобное растворяется в подобном: полярные вещества растворяются в полярных, неполярные вещества – в неполярных.

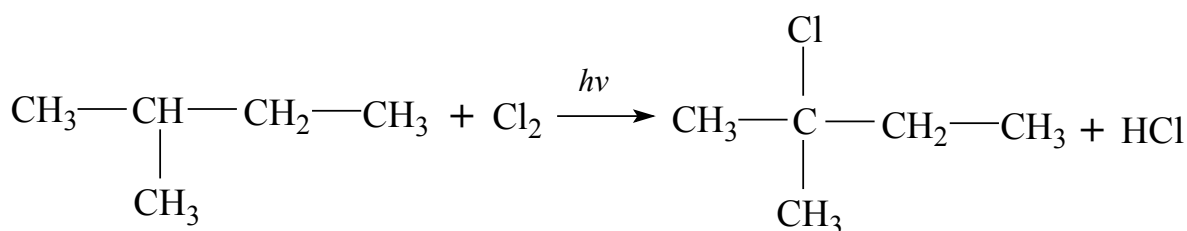
Химические свойства алканов.

Алканы являются химически малоактивными веществами, так как все связи одинарные, прочные, разорвать их тяжело, поэтому при обычных условиях алканы не вступают в химическое взаимодействие. **Основной тип реакций – замещение.** В алканах способны замещаться атомы водорода Н на атомы других элементов или группы атомов.

1. Реакции замещения

1) Галогенирование

Алканы способны на свету вступать в реакцию с хлором (хлорирование):



2-метил-бутан

2-метил-2-хлор, бутан

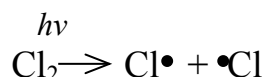
$h\nu$ – условие, означающее, что реакция протекает на свету.

Обратите внимание, что замещение атома водорода на атом хлора протекает на наименее гидрированном атоме углерода, то есть на том, который из всех атомов углерода содержит меньше атомов водорода.

Хлорирование, как и все другие реакции замещения алканов, протекает по радикальному механизму. Это означает, что действующими активными частицами являются радикалы. Как правило, все радикальные реакции протекают в несколько стадий, являются цепными процессами:

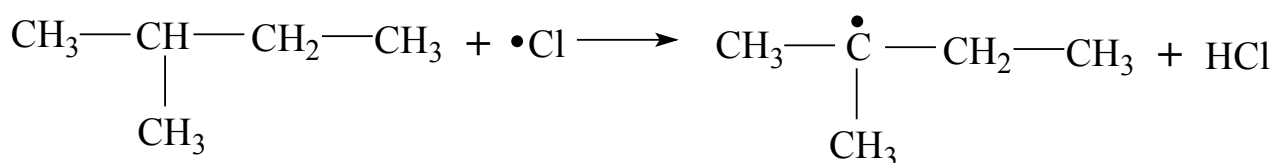
- образование на свету радикалов хлора

На свету протекает разрыв связи Cl–Cl, при этом образуются 2 свободных радикала хлора:



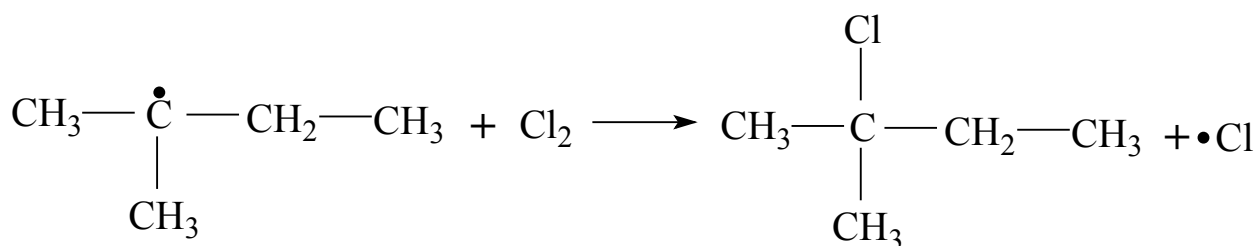
- зарождение цепи

Радикал хлора атакует алкан, отщепляет атом водорода, при этом из алкана образуется новый радикал:



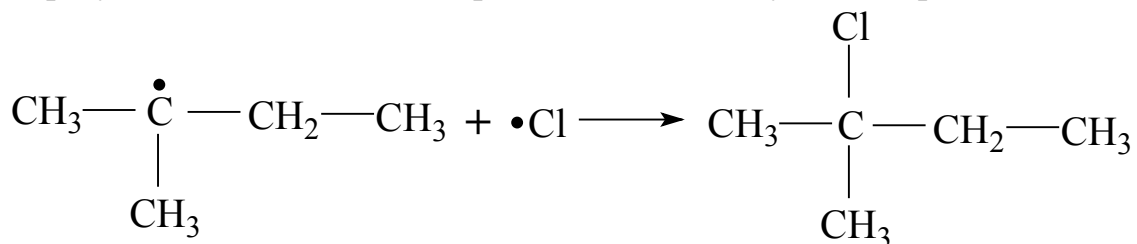
- рост цепи

Данный радикал реагирует с молекулой хлора Cl_2 , в результате чего образуется галогеналкан и радикал хлора, который далее поступает на стадию 2), и процесс становится циклическим – цепным, протекает до тех пор, пока не установится равновесие:

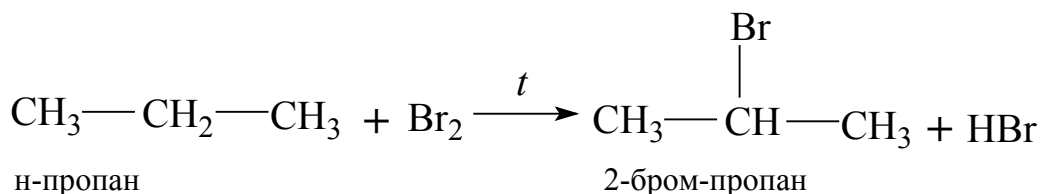


- обрыв цепи

Два радикала соединяются друг с другом, при этом больше не образуется активных частиц-радикалов, поэтому цепь обрывается:



Бромирование протекает точно также как и хлорирование, по аналогичному механизму, правда главным условием протекания реакции является нагревание, а не освещение, как при хлорировании:

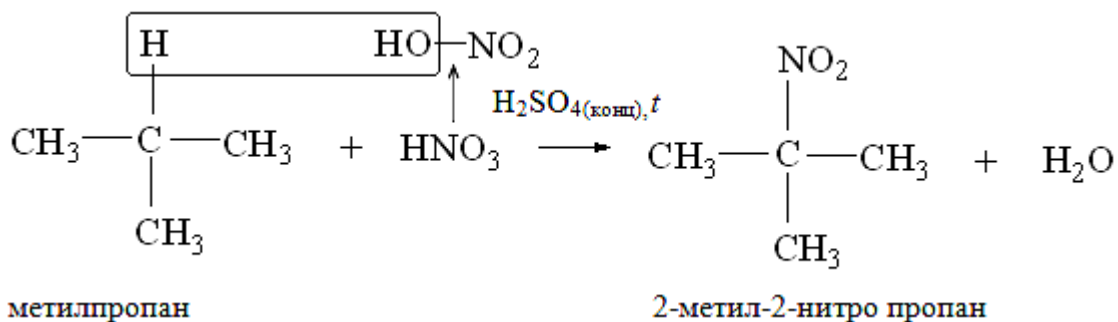


Как и в предыдущем случае, замещается атом водорода при наименее гидрированном атоме углерода.

Любой процесс галогенирования – процесс многостадийный (в этом можно убедиться по вышеописанному механизму хлорирования), при этом может образовываться сразу несколько галогенпроизводных (галогенсодержащих органических веществ), так как атомы галогена в той или иной степени могут замещать любые атомы водорода в веществе (преимущественно, замещаются атомы водорода при наименее гидрированных атомах углерода).

2) Нитрование

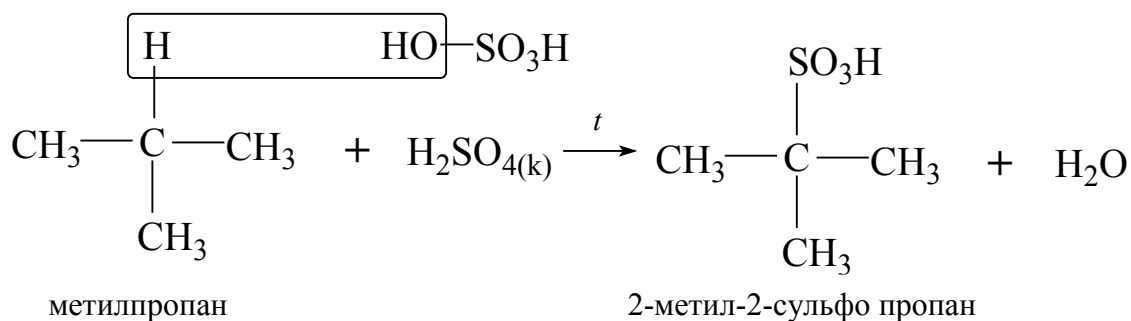
Нитрование – взаимодействие с азотной кислотой (концентрированной или разбавленной) при нагревании выше 150°C в присутствии концентрированной серной кислоты, которая является в данном случае катализатором:



При нитровании происходит образование нитропроизводных, замещение также протекает, преимущественно, на наименее гидрированном атоме углерода. Нитрование осуществляется по радикальному механизму.

3) Сульфирование

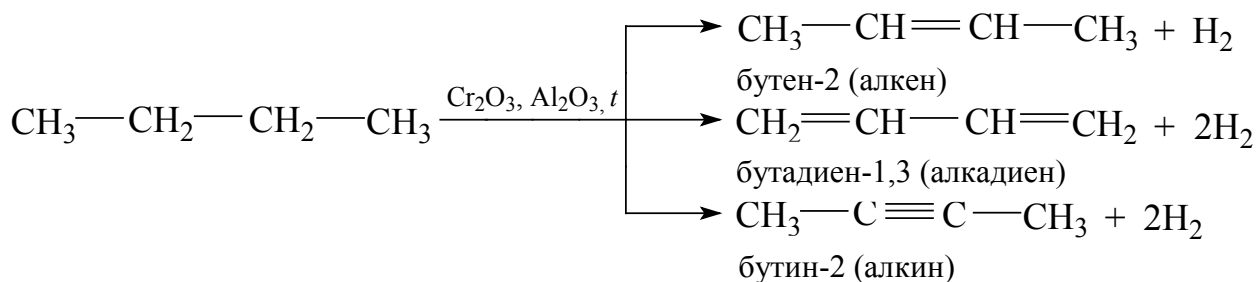
Сульфирование – взаимодействие с концентрированной серной кислотой при нагревании. Концентрированная серная кислота в данном случае является еще и катализатором, при этом образуются сульфоалканы (сульфопроизводные):



2. Реакции разложения

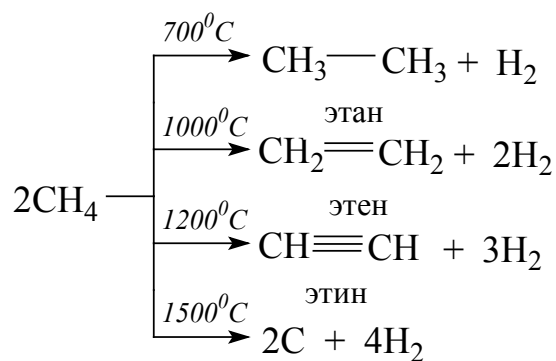
1) Дегидрирование

Дегидрирование – это реакция отщепления одной или нескольких молекул водорода H_2 при нагревании в присутствии катализаторов – оксидов хрома (III) Cr_2O_3 и алюминия Al_2O_3 . При дегидрировании алканов, если отщепляется 1 молекула H_2 – образуется алкен, если 2 молекулы H_2 – образуется алкин или алкадиен:



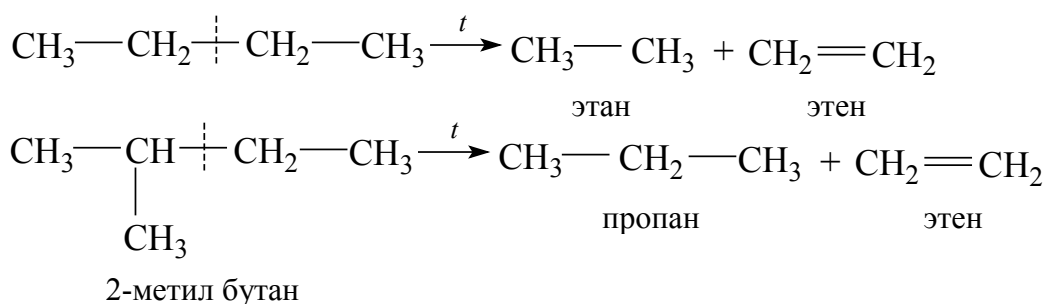
2) Дегидрирование метана

При различных температурах метан разлагается с образованием различных углеводородов, при этом кроме отщепления водорода происходит соединение двух молекул метана друг с другом:



3) Крекинг

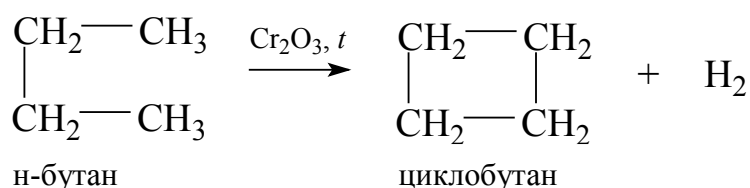
Крекинг – это высокотемпературное разложение алканов на 2 более простые вещества: алкан и алкен:



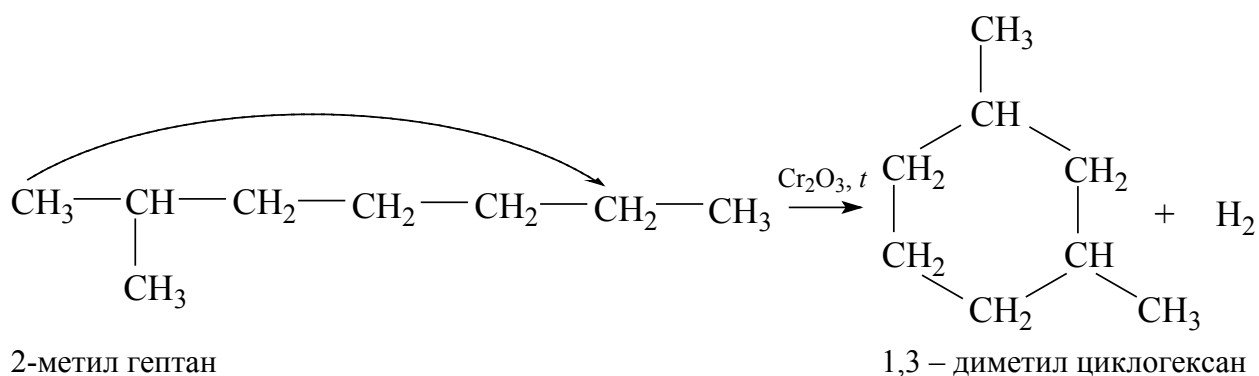
Крекинг используется для вторичной переработки нефти, с помощью него получают более низкомолекулярные алканы.

4) Циклизация и ароматизация

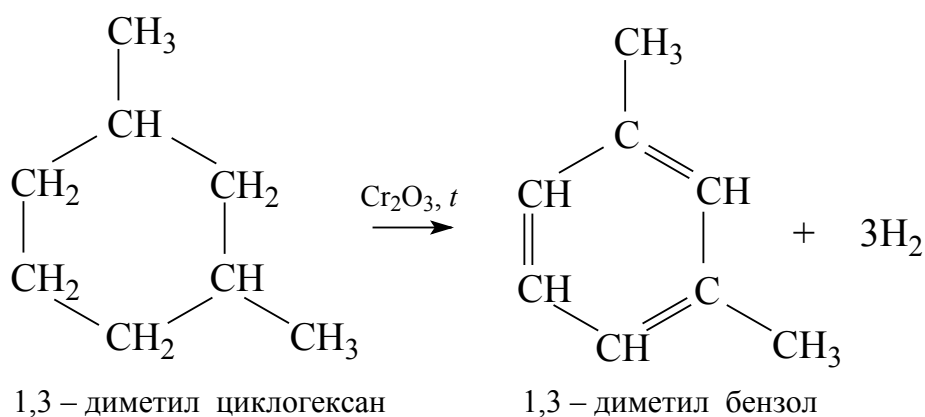
Циклизация – это превращение линейного или разветвленного органического вещества в циклическое при отщеплении молекулы водорода H₂. Другими словами, при циклизации происходит замыкание углеродной цепи:



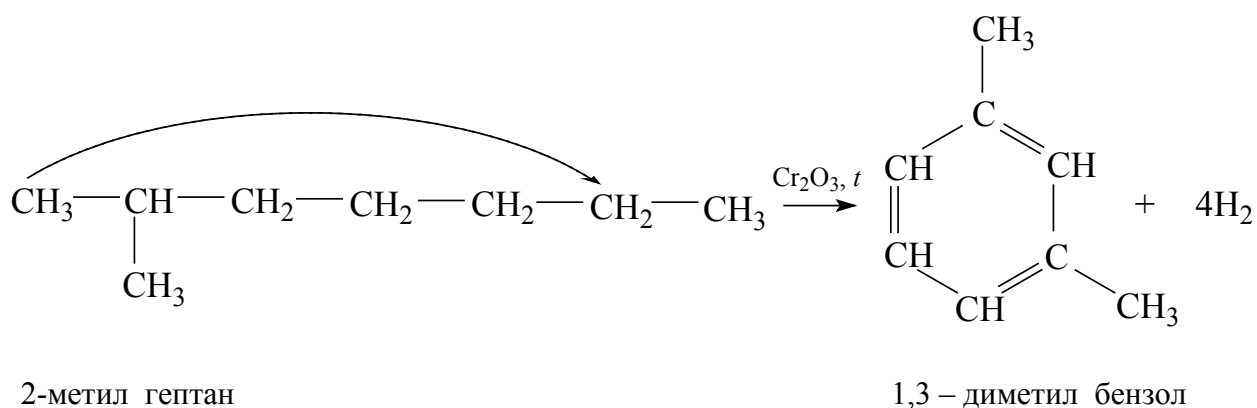
Если алкан содержит более 6 атомов углерода в основной цепи, то в цикл войдет **только 6 атомов углерода**, остальные будут образовывать радикалы:



Для алканов, у которых при циклизации в цикл попадает 6 атомов углерода, возможна последующая ароматизация, при этом образуется 3 двойные связи в цикле с отщеплением 3-х молекул H_2 :



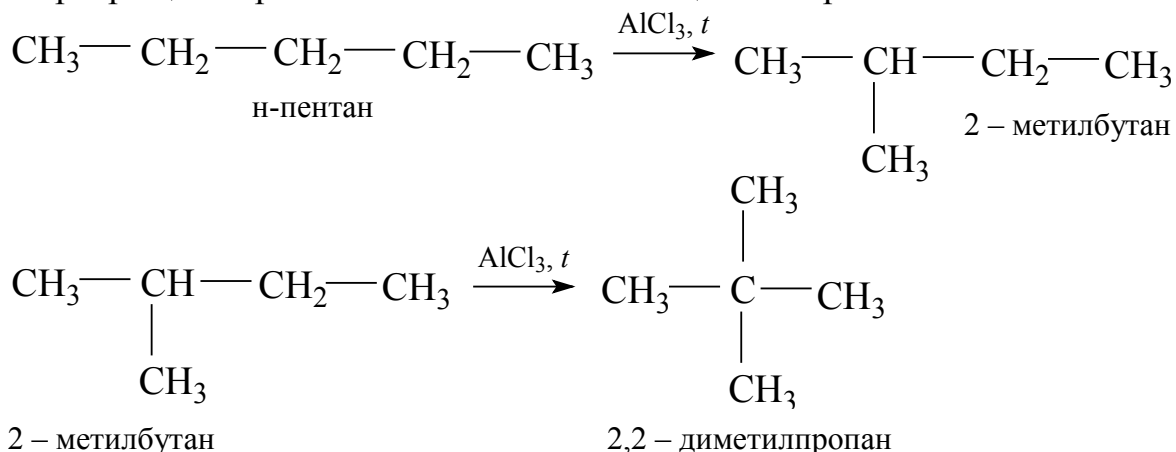
Таким образом, часто циклизацию и ароматизацию объединяют в одну реакцию, называемую **дегидроциклизацией**:



Дегидроциклизация является основой процесса «*риформинга*» – получения более устойчивых углеводородов путем циклизации и последующего дегидрирования. Риформинг используют для получения высококачественного детанационно-устойчивого бензина. Риформинг является вторичным способом переработки нефти.

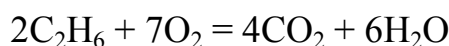
3. Изомеризация

Изомеризация – это превращение линейного алкана в разветвлённый, или превращение разветвлённого алкана в ещё более разветвлённый.



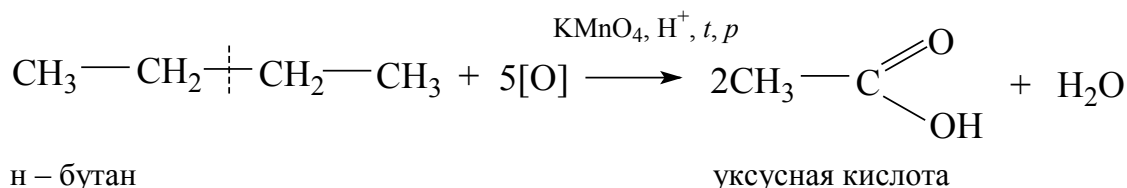
1) Горение

Горение – это взаимодействие органических веществ с кислородом воздуха. Горению подвергаются все органические вещества, при этом обязательно образуются углекислый газ CO_2 и вода H_2O .



2) Жёсткое окисление

Жёсткое окисление – это взаимодействие органических веществ с перманганатом калия KMnO_4 в кислой среде. Для алканов жёсткое окисление осуществляется при высокой температуре и давлении (p), так как при жёстком окислении происходит разрыв связи C—C , а у алканов данные связи очень прочные, и чтобы их разорвать, необходимо создать именно такие условия.

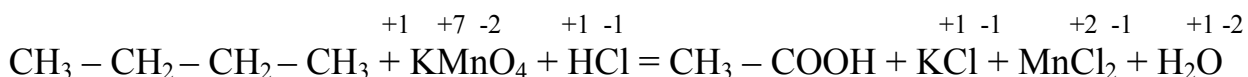


Знак « H^+ » обозначает кислую среду, так как кислоты диссоциируют с образованием ионов водорода H^+ . Кислая среда также обозначается в реакциях формулой кислоты, которая создает данную среду, например, « HCl ».

Реакции окисления часто записываются схематично. При этом реакцию записывают не с KMnO_4 , а с атомарным кислородом $[\text{O}]$, образующимся из окислителя, которым в данной реакции является KMnO_4 .

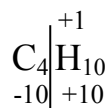
Реакции окисления являются очень сложными реакциями, расставление коэффициентов в них занимает много времени, но всё-таки

попробуем записать реакцию окисления для алканов целиком со всеми веществами и коэффициентами.



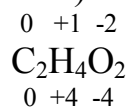
Для того, чтобы записать все образующиеся вещества правильно, необходимо вспомнить из курса неорганической химии, как ведет себя KMnO_4 в кислой среде в окислительно-восстановительных реакциях (ОВР). В кислой среде Mn понижает степень окисления с +7 до +2. Определять коэффициенты в уравнении необходимо методом электронного баланса. Для этого определим элементы, которые в ходе ОВР меняют степени окисления – это Mn , как мы уже выяснили, а также ещё углерод C . Определять степени окисления углерода в органических соединениях можно следующим образом:

– сначала запишем вещество в молекулярной формуле, а дальше используем те же методы, как и для всех остальных веществ:



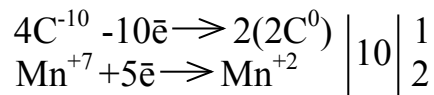
– таким образом, на 4 атома углерода приходится суммарная степень окисления -10. Дело в том, что в органических соединениях все атомы углерода, как правило, имеют разные степени окисления, поэтому для электронного баланса используют суммарную степень окисления.

Точно также определим степень окисления углерода в полученном веществе (уксусной кислоте CH_3COOH):

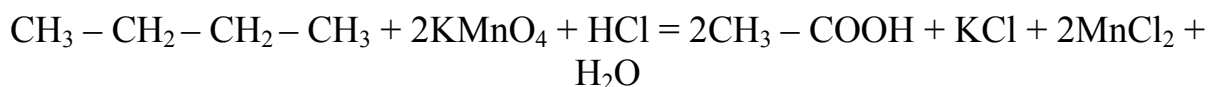


Степень окисления водорода +1, кислорода – практически всегда -2. В итоге получается, что суммарная степень окисления углерода равна 0.

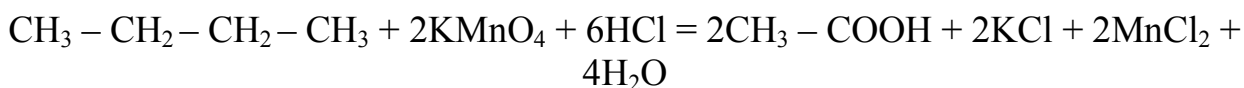
Теперь мы можем составить электронный баланс и определить степени окисления:



Расставим в уравнении основные коэффициенты, полученные по балансу:



Теперь расставим дополнительные коэффициенты, чтобы уравнять все элементы, в итоге получаем конечный вид:



Данная процедура, как уже было отмечено, занимает много времени и усилий, но если задание требует написания полного уравнения реакции окисления, то, скорее всего, трудно будет просто подобрать коэффициенты, поэтому потребуется составить электронный баланс.

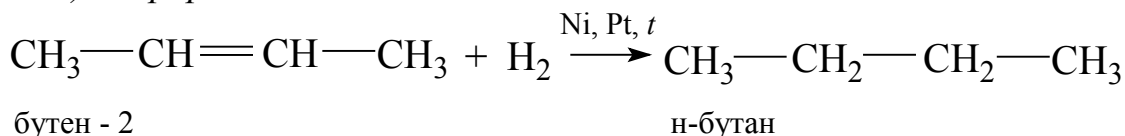
Данная реакция используется в промышленности для получения уксусной кислоты.

Получение алканов.

1. Гидрирование непредельных углеводородов

Гидрирование – это взаимодействие органических веществ с водородом H_2 . При гидрировании непредельных углеводородов (УВ) происходит разрыв двойных и тройных связей до образования одинарных связей. Гидрирование осуществляется при высокой температуре на катализаторах из никеля Ni и платины Pt (также палладий Pd).

1) Гидрирование алкенов



При разрыве двойной связи остается одинарная связь, при этом у каждого атома углерода при двойной связи возникает возможность образовать одну новую связь, так как валентность углерода всегда должна быть в органических соединениях равна IV, поэтому к каждому атому углерода при двойной связи присоединяется по одному атому водорода. Валентность этих атомов углерода, таким образом, снова становится равна IV (Рис. 4):

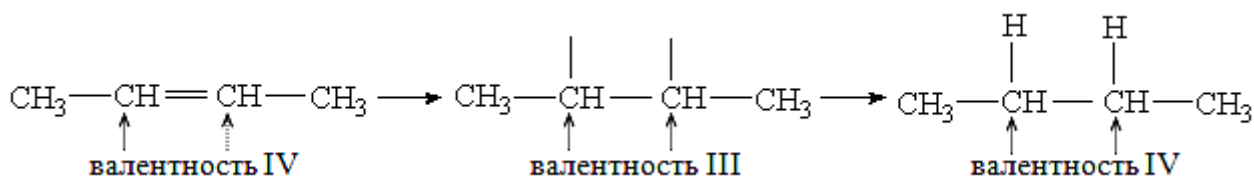
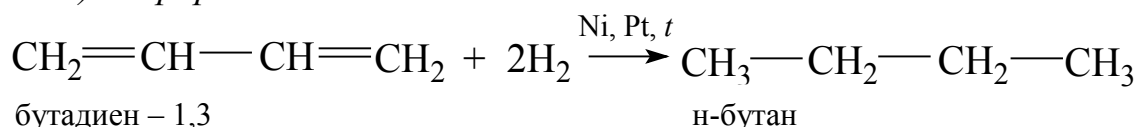


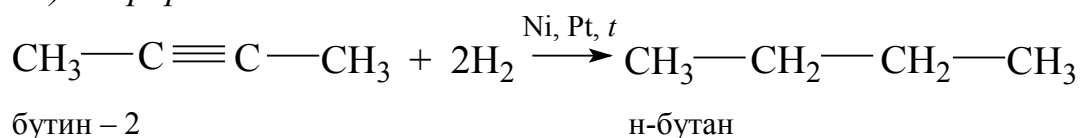
Рис. 4. Разрыв двойной связи и образование новых связей С-Н.

2) Гидрирование алкадиенов



В алкадиенах протекает разрыв 2-х двойных связей, поэтому атомы углерода присоединяют 2 молекулы водорода H_2 .

3) Гидрирование алкинов



При гидрировании алкинов протекает последовательный разрыв тройной связи. Сначала рвется тройная связь до образования двойной, далее двойная рвется до одинарной, при этом каждый атом углерода при тройной связи теряет по 2 связи в результате 2-х последовательных разрывов. В итоге каждый атом углерода при тройной связи присоединяет по 2 атома водорода, и их валентность снова становится равна IV (Рис.5):

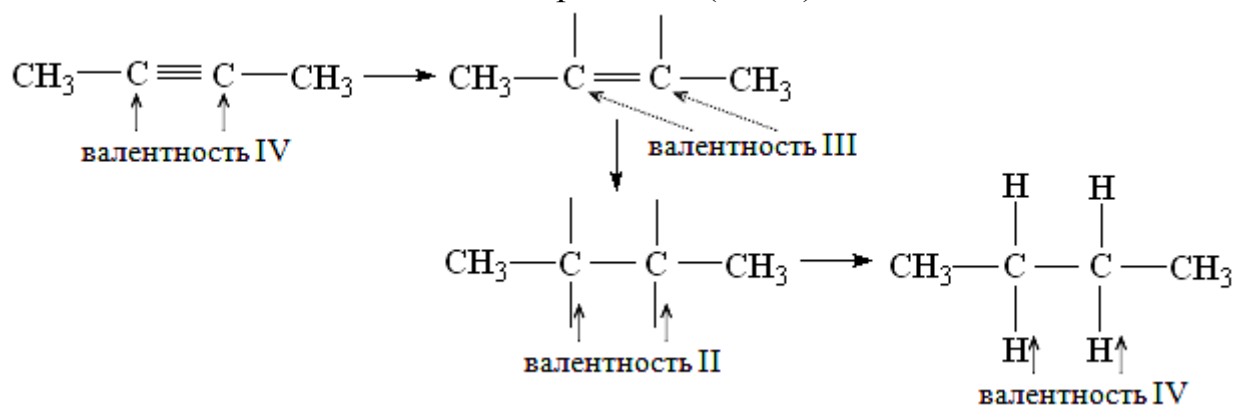
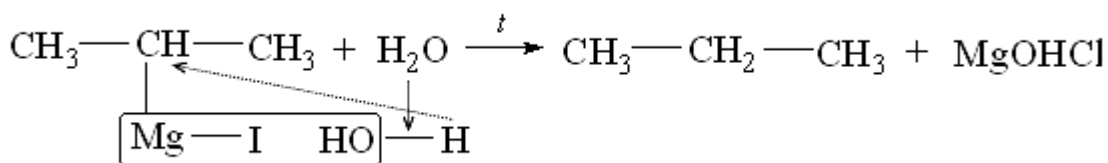
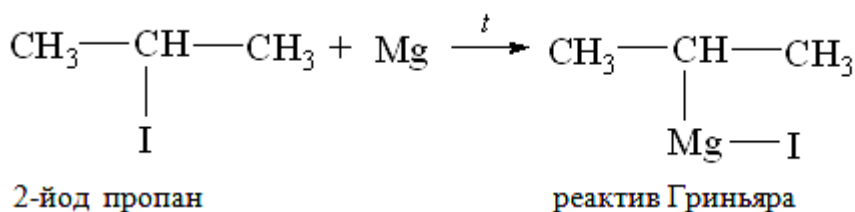


Рис. 5. Разрыв тройной связи и образование новых связей С-Н.

2. Из галогенпроизводных

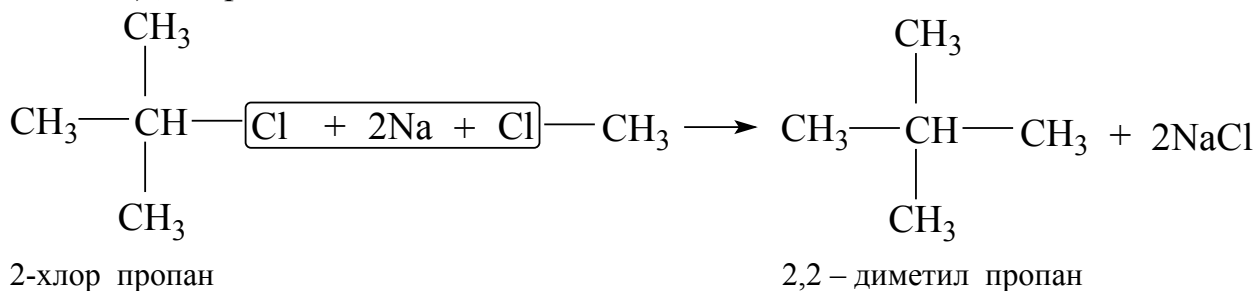
1) Реакция Гриньяра



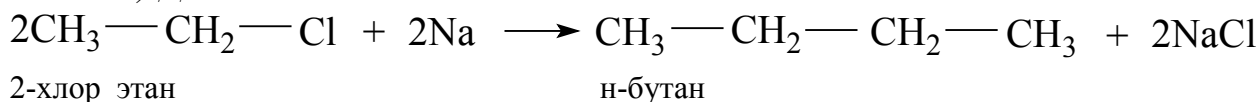
2) Реакция Вюрца

Если на 2 молекулы моногалогеналканов (моно- означает, что в органическом соединении содержится только один атом галогена) подействовать металлическим натрием, то будет образовываться алкан, при этом моногалогеналканы могут быть как разные, так и одинаковые:

а) Для разных моногалогеналканов



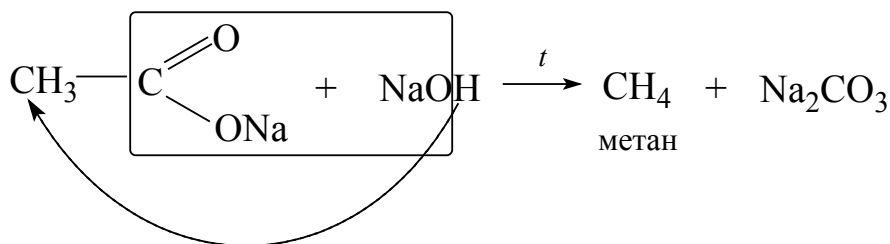
б) Для одинаковых моногалогеналканов



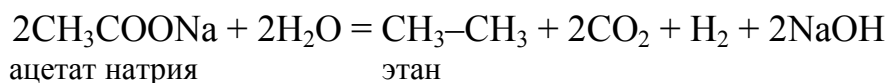
3. Из солей карбоновых кислот

1) Сплавление солей карбоновых кислот со щелочами

Сплавление означает, что реагирующие вещества взаимодействуют друг с другом при нагревании без участия воды, то есть все реагенты находятся в твёрдом состоянии:

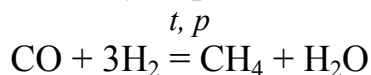


2) Электролиз солей карбоновых кислот



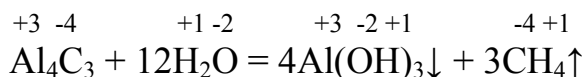
4. Получение метана из синтез-газа

Синтез-газом называют смесь угарного газа CO и водорода H₂. Из синтез-газа получают первичные органические вещества (то есть те, которые в составе имеют только один атом углерода).



5. Гидролиз карбида алюминия (получение метана)

Гидролиз карбида алюминия является лабораторным способом получения метана, так как проходит при обычных условиях без высокой температуры, давления и катализаторов.



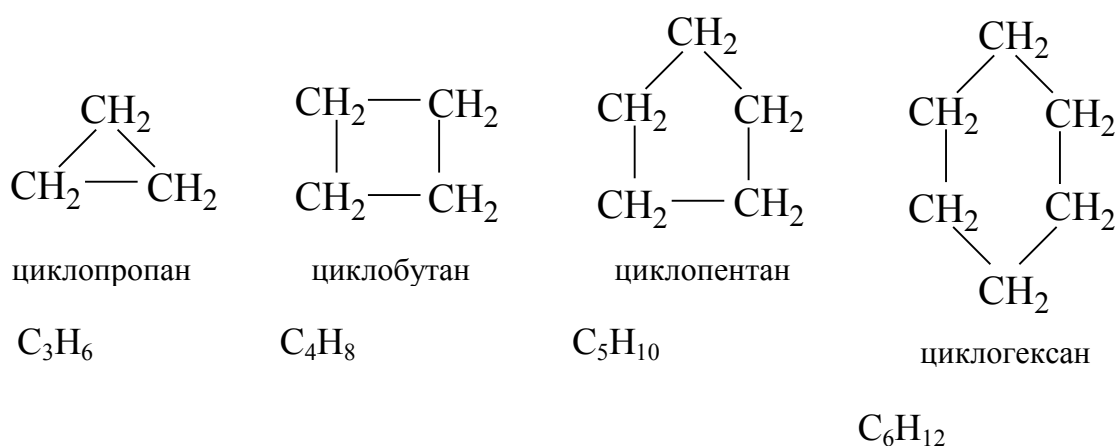
Обратите внимание, что данная реакция не является окислительно-восстановительной, так как степени окисления элементов в ней не изменяются.

§ 3.2. ЦИКЛОАЛКАНЫ.

Циклоалканы – это предельные циклические углеводороды, общая молекулярная формула которых C_nH_{2n}

Циклоалканы часто еще называют циклопарафинами.

Гомологический ряд циклоалканов:



Особенности номенклатуры алканов.

1. Выбор основной цепи

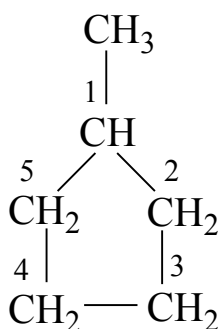
Главной цепью всегда является цикл

2. Название основной цепи

По числу атомов углерода в цикле присваивается название по гомологическому ряду циклоалканов

3. Нумерация основной цепи

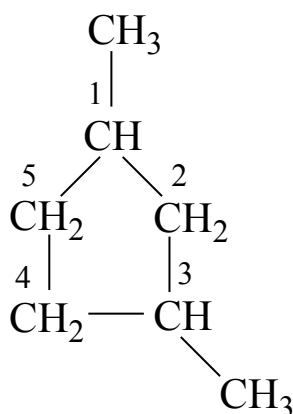
Если в циклоалкане присутствует 1 радикал, то нумерация начинается с того атома углерода в цикле, при котором находится радикал. Номер радикала даже можно не указывать, так как он один в цикле, и, естественно, ему будет присвоен номер 1, так как с него начинается нумерация:



1-метил циклопентан (метилциклопентан)

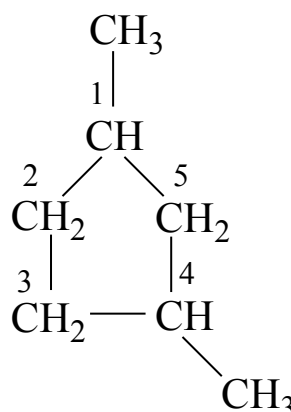
Если в циклоалкане присутствует 2 и более радикалов, то нумерация начинается с того атома углерода, чтобы сумма номеров радикалов была наименьшая:

1,3 – диметил циклопентан



а) правильная нумерация

сумма номеров радикалов $1+3=4$

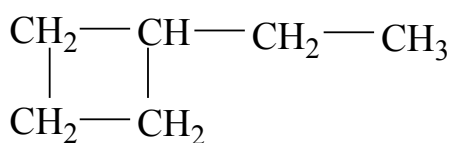


б) неправильная нумерация

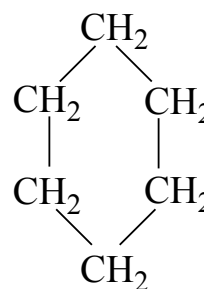
сумма номеров радикалов $1+4=5$

Изомерия циклоалканов.

1. Изомерия углеродного скелета



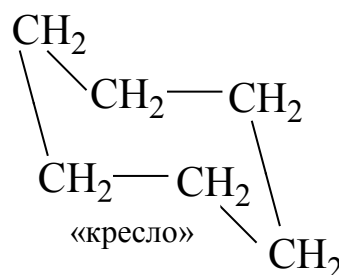
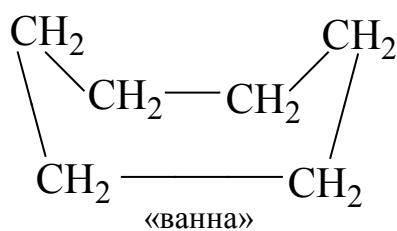
1-этил циклобутан



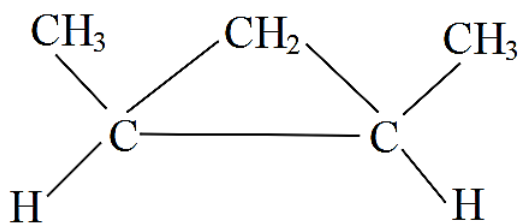
циклогексан

2. Пространственная изомерия

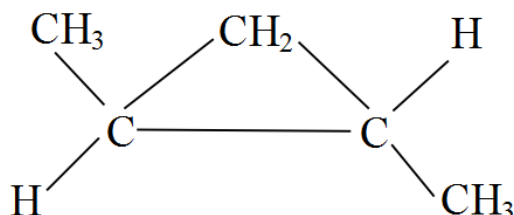
Характерна только для циклогексана, который в пространстве может образовывать 2 конформации: «ванна» и «кресло». «Ванна» является наиболее устойчивой конформацией:



Для циклоалканов также возможно существование цис- транс- изомерии, когда два одинаковых радикала находятся по одну сторону плоскости (цис-изомер), либо по разные стороны плоскости (транс-изомер).



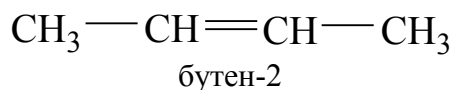
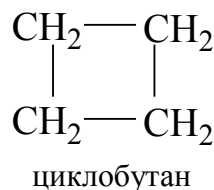
цис-1,2-диметил-циклопропан



транс-1,2-диметил-циклопропан

3. Межклассовая изомерия

Циклоалканы изомерны алкенам с таким же числом атомов углерода



Строение циклоалканов.

Все атомы углерода в циклоалканах, также как и в алканах, находятся в sp^3 – гибридизации, поэтому все связи являются σ – связями, прочными, насыщенными, предельными. Форма молекул должна быть тетраэдрической с валентным углом $109^{\circ} 28'$, как и в алканах, но все циклоалканы являются циклическими, поэтому форма тетраэдра сильно искажается, и возникает отклонение от валентного угла в алканах. При этом, чем меньше атомов углерода в цикле, тем выше отклонение. Чем выше отклонение от валентного угла алканов, тем выше напряжение в связях С–С, и они легче рвутся. Таким образом, циклоалканы с низким числом атомов углерода наименее устойчивы, чем с высоким. Наиболее устойчивыми являются циклопентан и циклогексан, наименее устойчивыми – циклопропан и циклобутан.

Физические свойства циклоалканов.

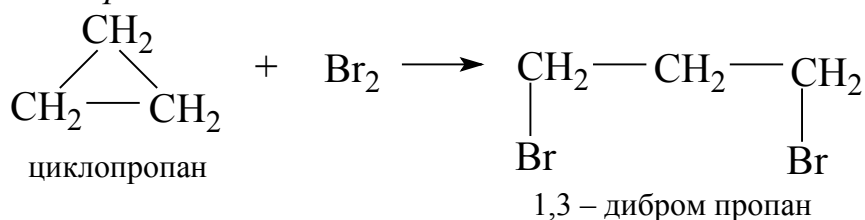
Циклопропан и циклобутан являются газами, циклопентан и более высшие (до 17 атомов углерода) являются жидкостями, циклоалканы с числом углерода выше 17 являются твёрдыми веществами. Температуры кипения и плавления у циклоалканов выше, чем у соответствующих алканов. Циклоалканы плохо растворимы в воде, их молекулы являются неполярными, хорошо растворяются в бензоле, сероуглероде, хлороформе.

Химические свойства циклоалканов.

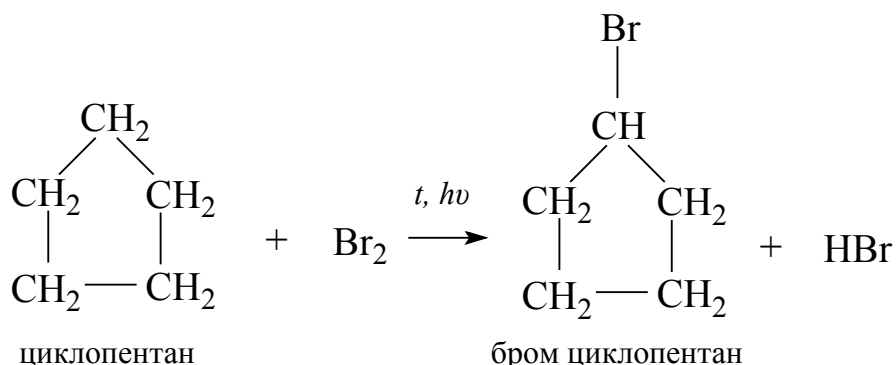
Как было отмечено ранее, циклопропан и циклобутан в результате сильного отклонения валентного угла от тетраэдрического и высокого напряжения в связях С–С, являются наименее устойчивыми, поэтому связи С–С рвутся легче, чем в более высших. Вследствие этого циклопропан и циклобутан могут вступать в реакции присоединения с разрывом связей С–С и раскрытием цикла. Более высшие циклоалканы (циклопентан и циклогексан) не имеют таких же особенностей, поэтому они более склонны вступать в реакции замещения, как и алканы, без разрыва связей С–С.

Циклопропан и циклобутан вступают в реакции присоединения. Циклопентан и циклогексан вступают в реакции замещения

1) Галогенирование



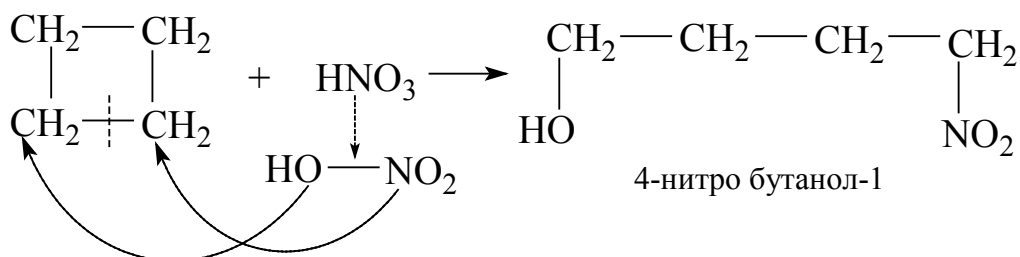
Циклопропан взаимодействует с галогенами при обычных условиях, например, с бромной водой (взаимодействие с бромом Br₂, растворенным в воде).



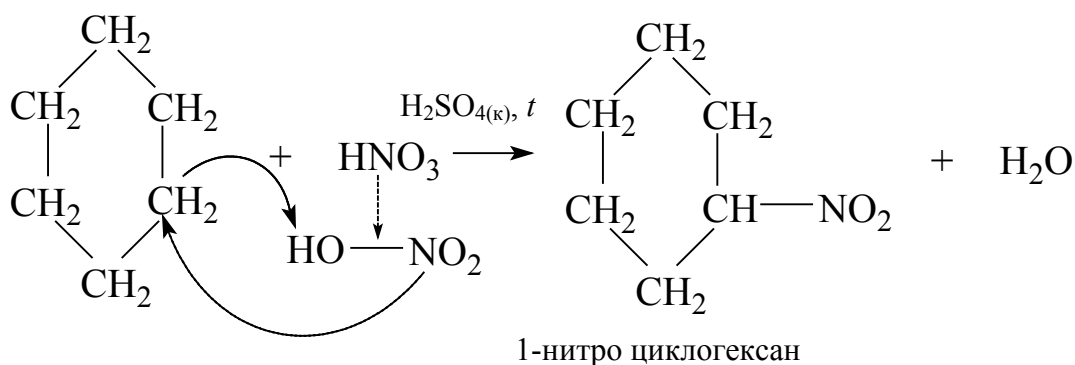
Циклопентан взаимодействует с галогенами при нагревании и на свету, в частности, с бромом. Циклопентан не может реагировать с бромной водой, потому что реакция с бромной водой – это взаимодействие с бромом при обычных условиях.

Взаимодействие с бромной водой – это взаимодействие с бромом при обычных условиях.

2) Нитрование

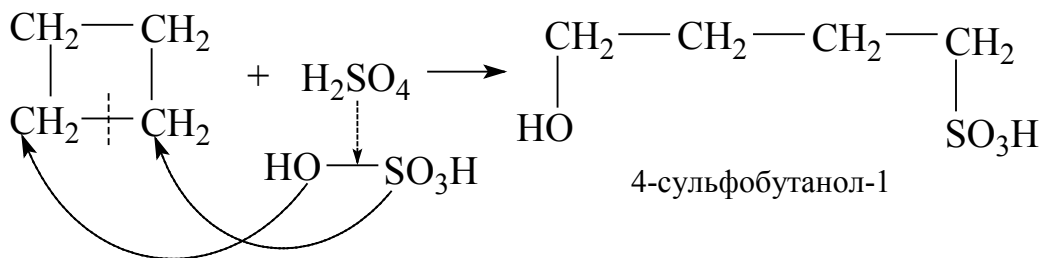


Циклобутан вступает в реакцию присоединения с азотной кислотой при обычных условиях.

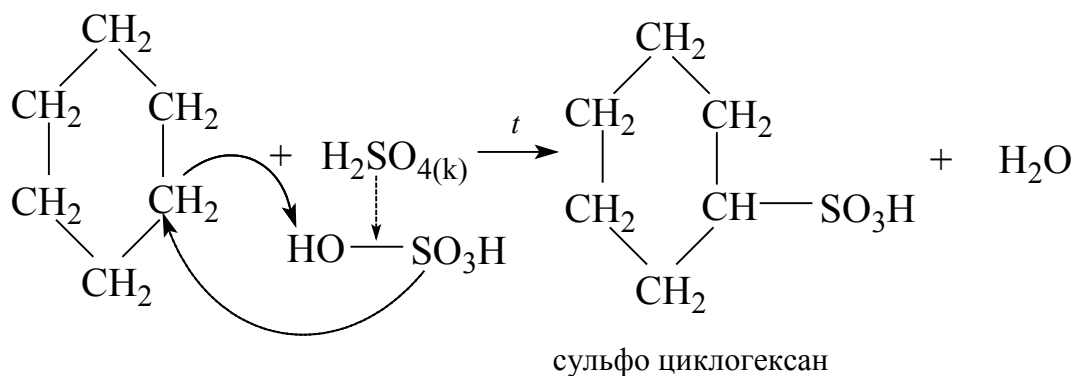


Циклогексан вступает в реакцию замещения с азотной кислотой при нагревании в присутствии концентрированной серной кислоты $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{к})}$.

3) Сульфирование



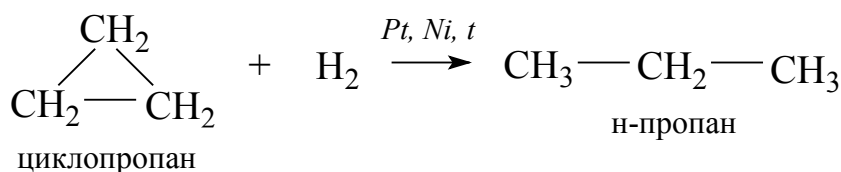
Циклобутан вступает в реакцию присоединения с серной кислотой при обычных условиях.



Циклогексан вступает в реакцию замещения с концентрированной серной кислотой при нагревании.

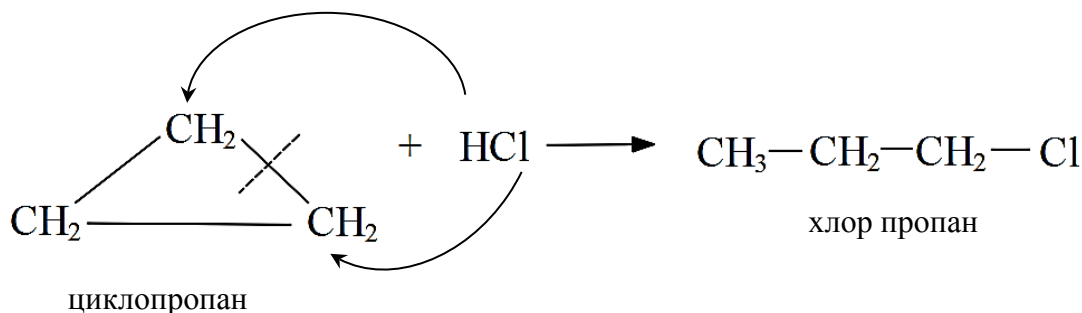
4) Гидрирование (только для циклобутана и циклопропана)

С водородом H_2 могут реагировать только циклопропан и циклобутан, так как для углеводородов гидрирование – это процесс присоединения.

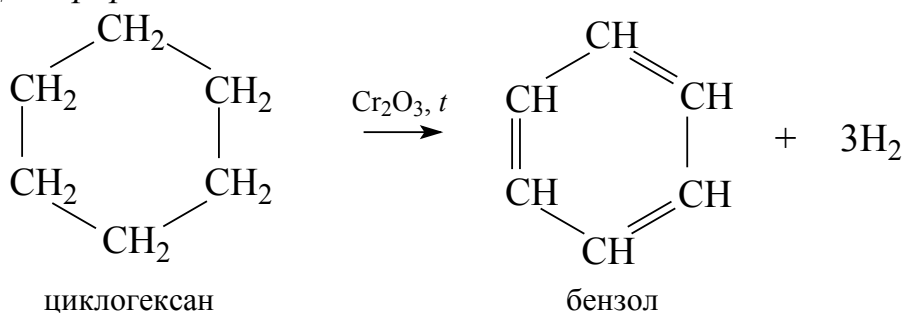


5) Гидрогалогенирование

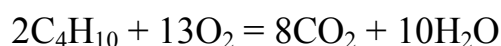
Гидрогалогенирование – присоединение галогенводорода (HCl , HBr , HI). В данную реакцию могут вступать только циклопропан и циклобутан. Цикл разрывается, и по месту разрыва к одному атому углерода C присоединяется атом водорода H , а к другому атому C присоединяется атом хлора Cl . Реакция протекает при обычных условиях.



6) Дегидрирование

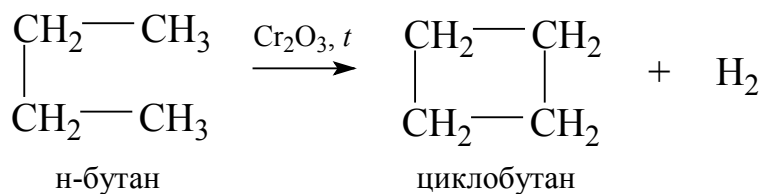


7) Горение

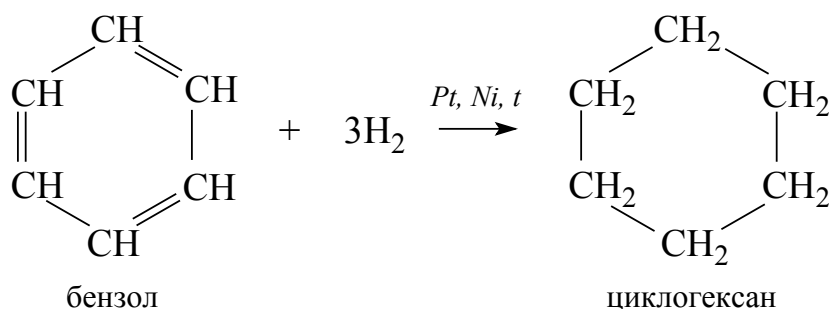


Получение циклоалканов.

1) Циклизация алканов

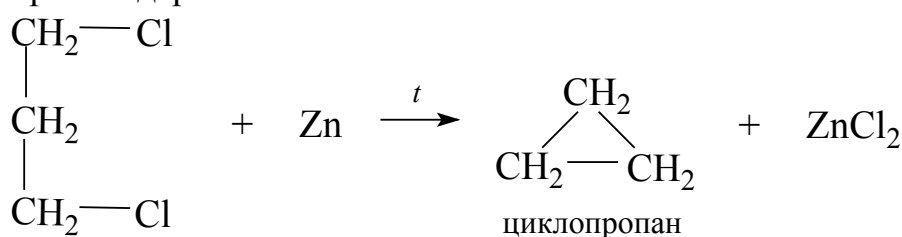


2) Гидрирование бензола (получение циклогексана)



3) Дегалогенирование дигалогеналканов

Дегалогенирование – это реакция отщепления галогенов от органических веществ. Дигалогеналканы – это производные алканов, в составе которых содержится по 2 атома галогенов.



В данной реакции отщепление 2-х атомов хлора Cl происходит за счёт действия металлического цинка Zn при нагревании.

§ 3.3. АЛКЕНЫ.

Алкены – это непредельные углеводороды, имеющие в составе одну двойную связь, общая молекулярная формула которых C_nH_{2n}

Гомологический ряд алкенов:

Молекулярная формула	Краткая структурная формула	название
C_2H_4	$CH_2=CH_2$	<i>этен (этилен)</i>
C_3H_6	$CH_3-CH=CH_2$	<i>пропен (пропилен)</i>
C_4H_8	$CH_3-CH_2-CH=CH_2$	<i>бутен-1</i>
C_5H_{10}	$CH_3-CH_2-CH_2-CH=CH_2$	<i>пентен-1</i>
C_6H_{12}	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH=CH_2$	<i>гексен-1</i>
C_7H_{14}	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH=CH_2$	<i>гептен-1</i>
C_8H_{16}	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH=CH_2$	<i>октен-1</i>
C_9H_{18}	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH=CH_2$	<i>нонен-1</i>
$C_{10}H_{20}$	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH=CH_2$	<i>декен-1</i>

Табл. 5. Гомологический ряд алкенов

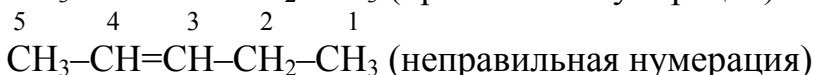
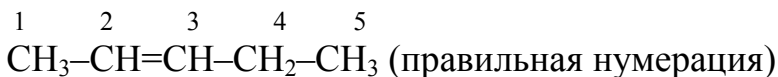
Особенности номенклатуры алкенов.

1. Выбор основной цепи

В основную цепь обязательно должна входить двойная связь.

2. Нумерация основной цепи

Нумерация производится с того конца, к которому ближе двойная связь:



3. Название основной цепи

Название основной цепи присваивается по числу атомов углерода в ней (название берётся из гомологического ряда). У алкенов окончание основной цепи «ен». К примеру, если основная цепь содержит 5 атомов углерода, то ей присваивается название «пентен».

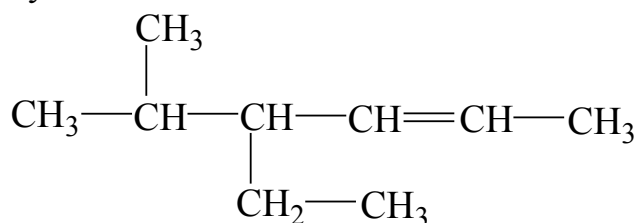
Если в основной цепи содержится 4 и более атомов углерода, то необходимо указать положение двойной связи – номер атома углерода, при котором стоит двойная связь. Двойная связь находится всегда при 2-х атомах углерода, указать необходимо только наименьший номер:

$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH=CH}_2$ – пентен-1 (верное название)

$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH=CH}_2$ – ~~пентен-2~~ (неверное название)

$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH=CH}_2$ – ~~пентен-1,2~~ (неверное название)

Назовём следующее вещество:

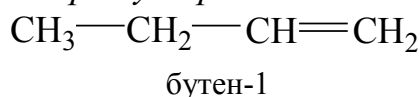


5-метил-4-этил гексен-2

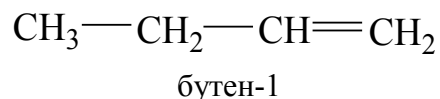
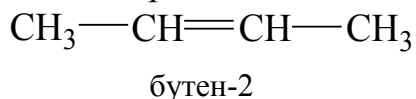
Изомерия алкенов.

I. Структурная изомерия

1. Изомерия углеродного скелета

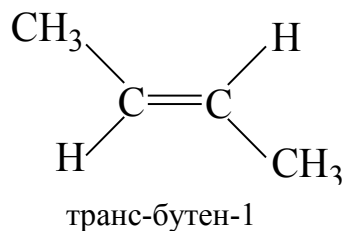
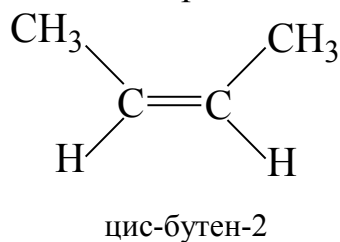


2. Изомерия положения кратной связи



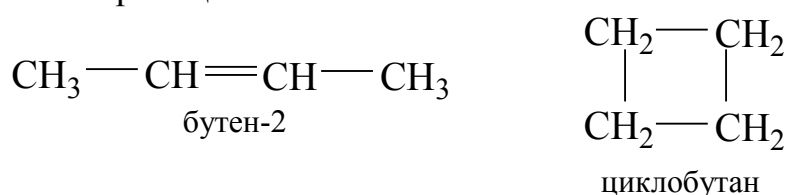
II. Геометрическая (пространственная) изомерия

Геометрическая изомерия характерна для алкенов, имеющих 2 одинаковых радикала, допустим, $\text{CH}_3\text{—}$. Алкены имеют плоскостное строение, при этом если 2 одинаковых радикала находятся по одну сторону плоскости, то к названию добавляется приставка *цис-*, если по разные стороны плоскости – добавляется приставка *транс-*.



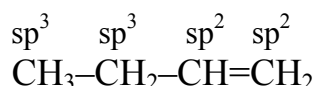
III. Межклассовая изомерия

Алкены изомерны циклоалканам с таким же числом атомов углерода:



Строение алкенов.

Атомы углерода при двойной связи находятся в sp^2 – гибридизации. Остальные атомы углерода находятся в sp^3 – гибридизации:



Молекулы алкенов имеют плоскостное строение, валентный угол при двойной связи 120° . Длина двойной связи 0,146 нм. Двойная связь состоит из одной σ - и одной π -связи. π -связь является полярной, легко рвётся. За счёт наличия π -связи молекулы алкенов являются слабополярными.

Физические свойства алкенов.

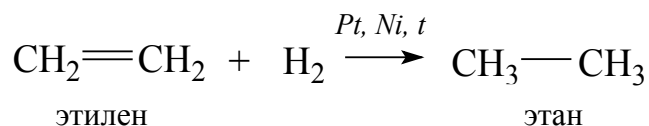
Алкены с числом атомов углерода от 2 до 4 – газы, от 5 до 17 – жидкости, от 18 атомов углерода – твёрдые тела. Алкены плохо растворимы в воде, но хорошо растворяются в органических растворителях: бензоле, хлороформе, ацетоне, циклогексане, сероуглероде.

Химические свойства алкенов.

π -связь в алкенах, как уже отмечалось, является слабой и легко разрывается, при этом по месту разрыва связи происходит присоединение, поэтому *основной тип реакций для алкенов – присоединение*.

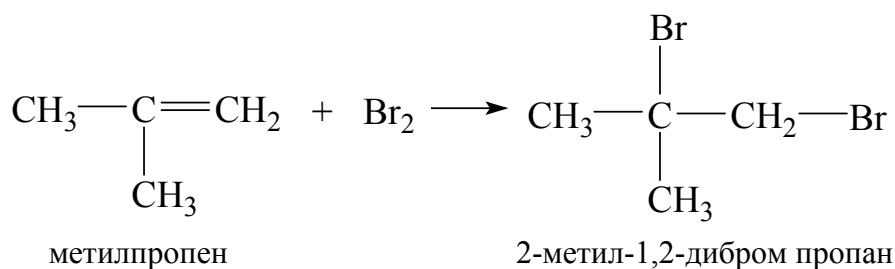
1. Присоединение

1) Гидрирование



2) Галогенирование

Галогенирование у алкенов протекает при обычных условиях, поэтому алкены могут реагировать с бромной водой:

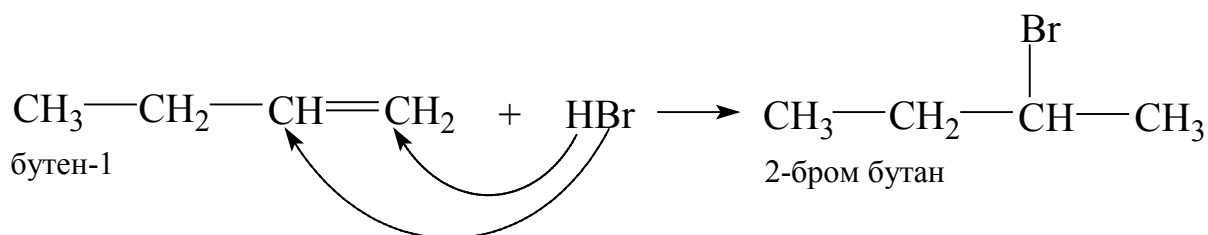


3) Гидрогалогенирование

Гидрогалогенирование – это взаимодействие с галогенводородами (HF, HCl, HBr, HI)

Присоединение галогенводородов у алкенов осуществляется согласно правилу Марковникова.

Правило Марковникова: в реакциях гидрогалогенирования и гидратации водород присоединяется всегда к более гидрированному атому углерода при двойной связи (к атому углерода с большим числом атомов водорода).



В данной реакции водород в молекуле HBr присоединяется к более гидрированному атому углерода при двойной связи, то есть к атому углерода, содержащему 2 атома водорода, а бром присоединяется к атому углерода, соединенным с 1 атомом водорода.

Все реакции присоединения у алкенов протекают **по ионному механизму** (кроме реакции гидрирования, которая всегда протекает по радикальному механизму). Для алкенов ионный механизм представлен реакциями **электрофильного присоединения**.

Электрофильные реакции протекают с участием положительно-заряженных частиц (положительных ионов).

Разберем механизм электрофильного присоединения для вышерассмотренной реакции гидрогалогенирования:

Механизм электрофильного присоединения для алкенов.

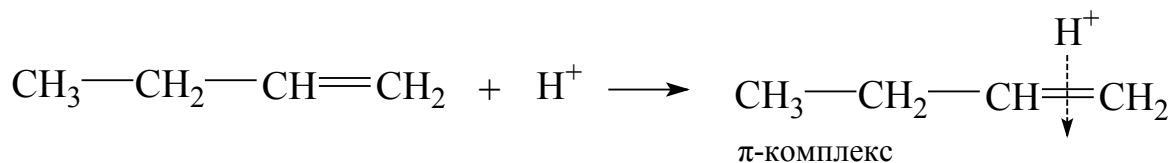
- образование электрофильной частицы



В данном случае электрофильной частицей является ион водорода H^+ .

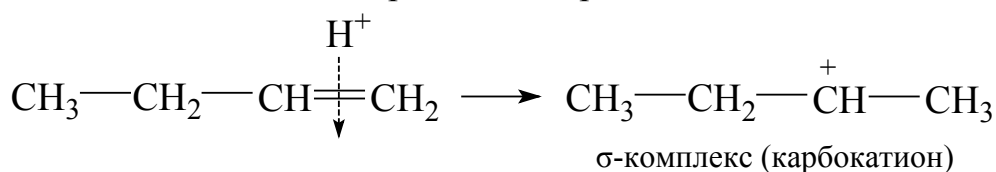
- образование π -комплекса

На данной стадии ион H^+ атакует алкен, при этом сначала происходит сопряжение электрофильной частицы с электронами двойной связи алкена.

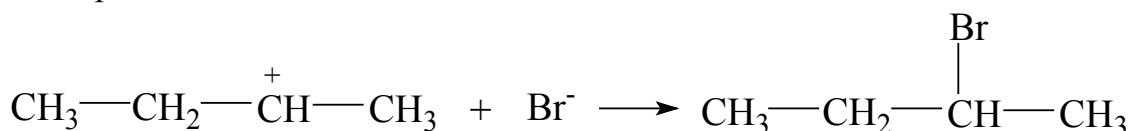


- образование σ -комплекса (карбокатиона)

Далее происходит атака двойной связи электрофильной частицей, при этом двойная связь разрывается, атом водорода присоединяется к более гидрированному атому углерода, положительный заряд от атома водорода передается на менее гидрированный атом углерода. Так образуется карбокатион – положительно-заряженный органический ион:

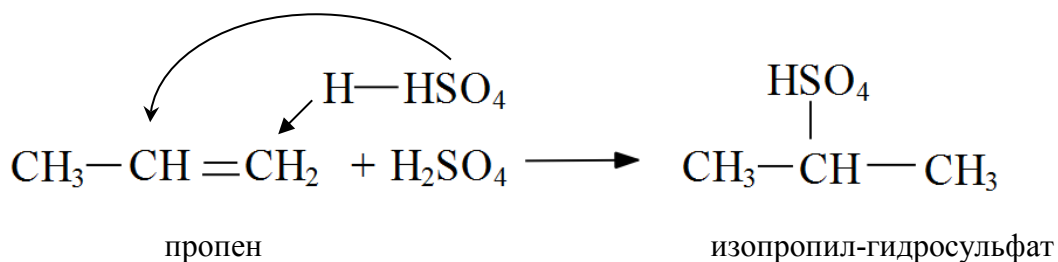


- присоединение Br^-



Реакции гидрогалогенирования у алкенов протекают при обычных условиях.

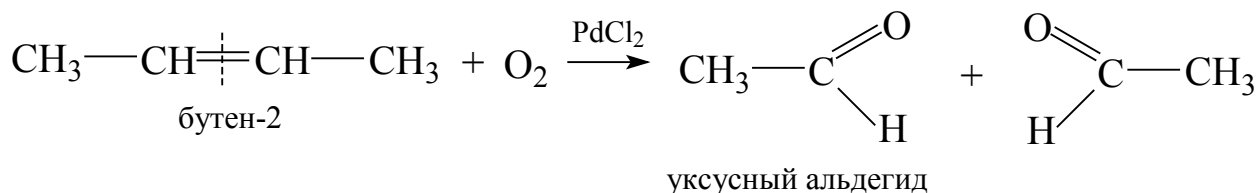
Алкены также могут вступать в реакции присоединения не только с галогенводородными, но и другими кислотами, например, серной кислотой H_2SO_4 , азотной кислотой HNO_3 .



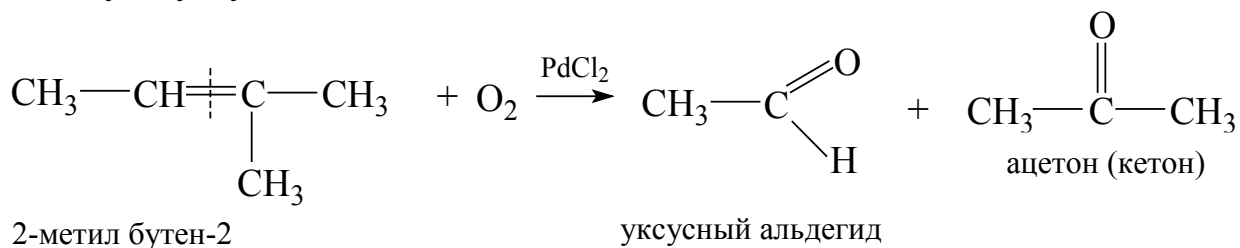
Реакция протекает по правилу Марковникова, водород присоединяется к более гидрированному атому С, а гидросульфат-ион – к менее гидрированному.

4) Гидрогалогенирование против правила Марковникова.

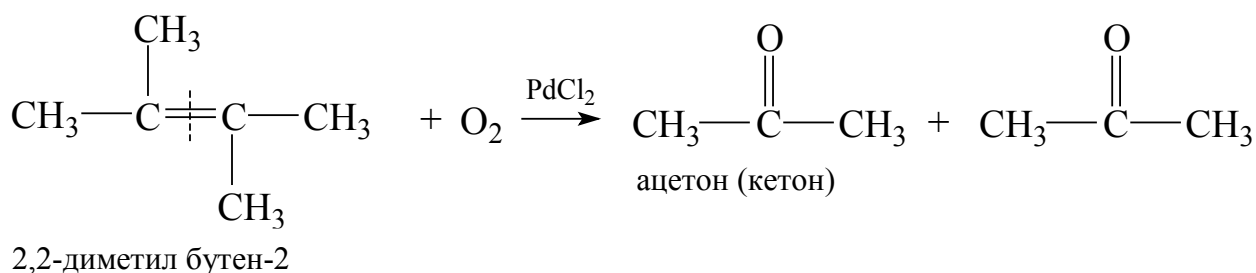
Реакция гидрогалогенирования в присутствии пероксида водорода H_2O_2 будет протекать против правила Марковникова, то есть водород будет присоединяться не к более, а к менее гидрированному атому углерода:



В данной реакции после разрыва двойной связи образовалось 2 молекулы уксусного альдегида.



Если при двойной связи находится радикал, то образуется альдегид и кетон.

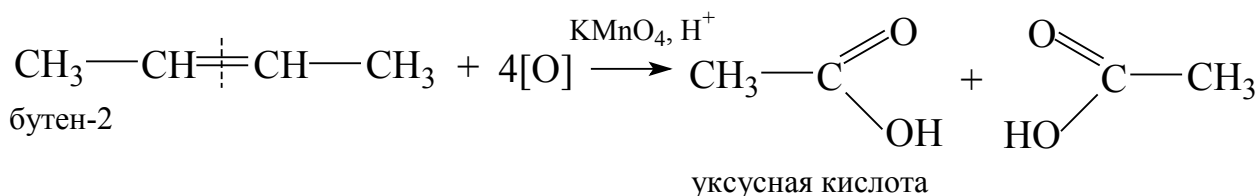


Если при двойной связи находится 2 радикала, то образуется 2 кетона.

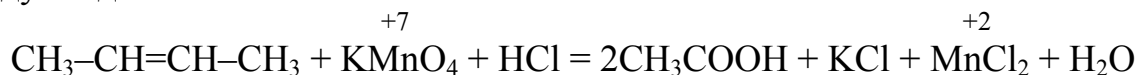
3) Жёсткое окисление

Жёсткое окисление протекает при действии на алкены сильными окислителями, такими как бихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ или перманганат калия KMnO_4 в кислой среде. При этом происходит полный разрыв двойной связи с образованием карбоновых кислот, хотя при окислении этилена не происходит полного разрыва двойной связи.

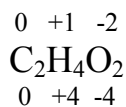
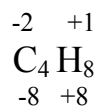
Как отмечалось ранее, реакции окисления часто записывают схематично:



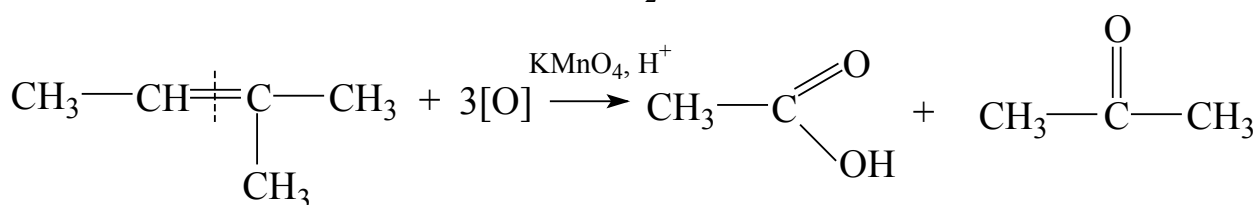
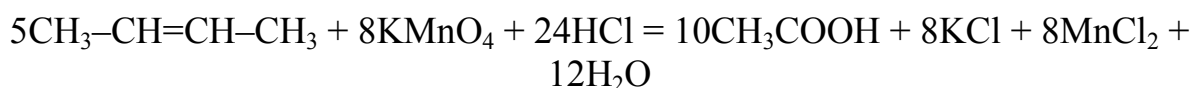
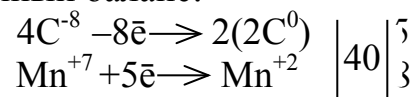
Запишем данную реакцию полностью со всеми веществами и попробуем уравнять методом электронного баланса. Допустим, что кислую среду создает соляная кислота HCl :



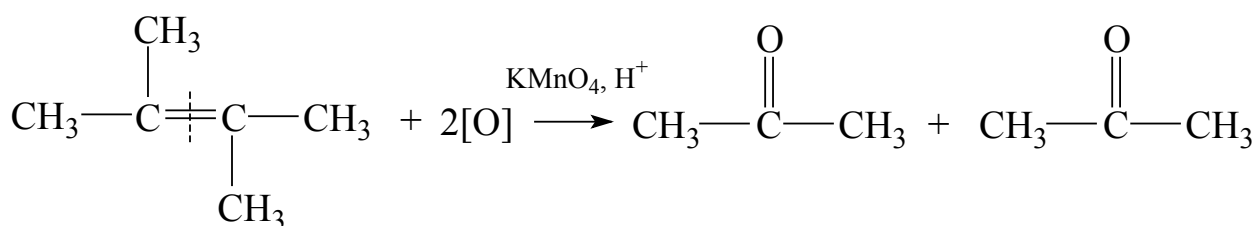
Определим степени окисления атомов углерода в органических веществах:



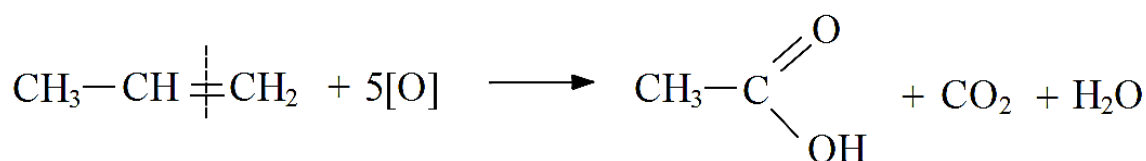
Составим электронный баланс:



Если при двойной связи находится радикал, то образуется карбоновая кислота и кетон.



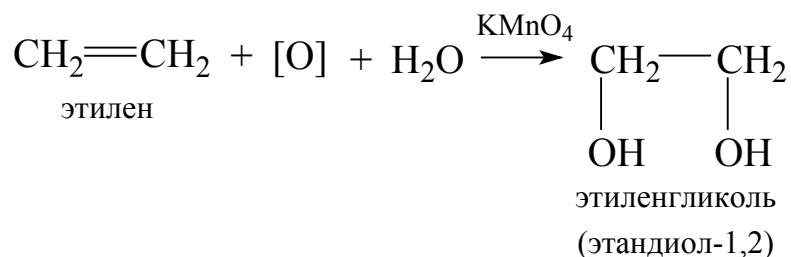
Если при двойной связи находится 2 радикала, то образуется 2 кетона.



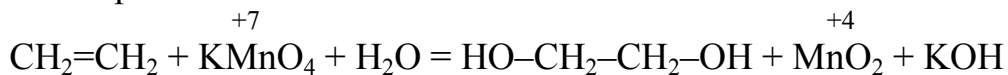
Если при двойной связи находится только один атом углерода C, то он окисляется до CO₂.

4) Окисление водным раствором перманганата калия KMnO₄

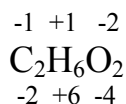
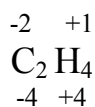
При окислении алкенов водным раствором KMnO₄ образуются двухатомные спирты. Сначала запишем реакцию схематично:



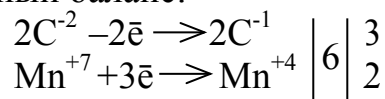
Теперь запишем полную реакцию и расставим коэффициенты в ней методом электронного баланса:



Определим степени окисления атомов углерода в органических веществах:

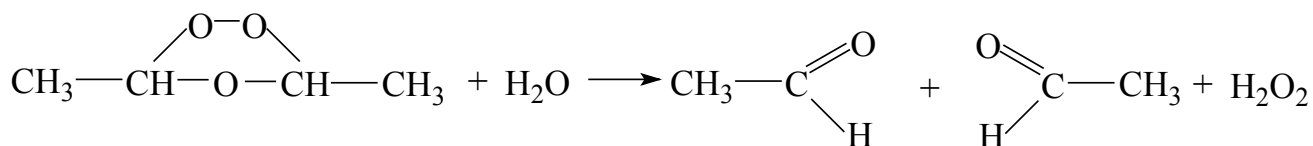
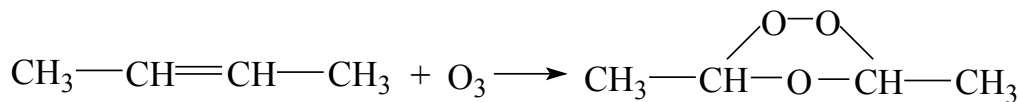


Составим электронный баланс:



5) Озонирование (озонолиз)

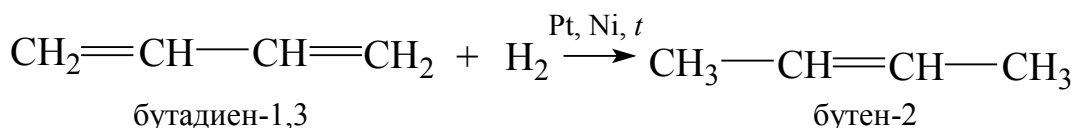
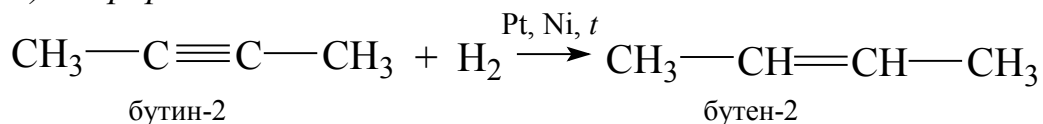
Озонирование (озонолиз) – это взаимодействие с озоном O_3 . При действии озона на алкен сначала образуется органическое пероксосоединение, которое при дальнейшей обработке водой распадается до альдегидов или кетонов:



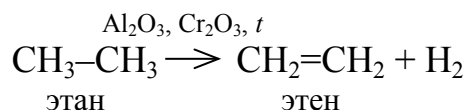
Качественными реакциями на алкены являются обесцвечивание бромной воды и обесцвечивание водного раствора $KMnO_4$

Получение алкенов.

1) Гидрирование алкинов и диенов

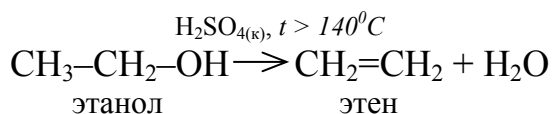


2) Дегидрирование алканов



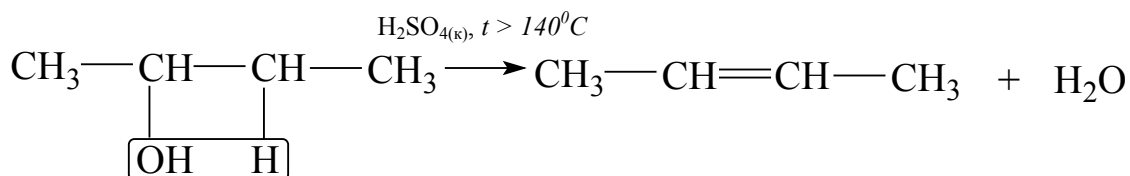
3) Дегидратация одноатомных спиртов

Дегидратация – это процесс отщепления воды.



В более сложных спиртах дегидратация протекает по правилу Зайцева.

Правило Зайцева: в реакциях дегидратации и дегидрогалогенирования водород отщепляется от наименее гидрированного атома углерода по соседству с функциональной группой ($-\text{OH}$ или $-\text{Cl}$, к примеру)

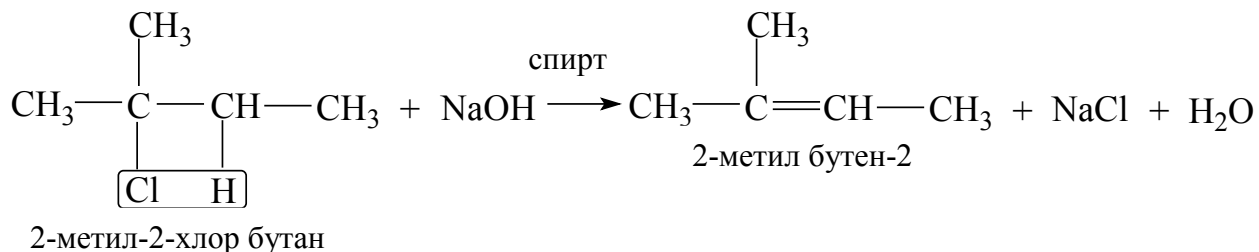


В данном случае по соседству с атомом углерода, соединенным с гидроксигруппой ($-\text{OH}$), находятся CH_3- и CH_2- фрагменты. Из них двоих наименее гидрированным является атом углерода в CH_2- фрагменте. Соответственно, атом водорода отщепляется от CH_2- фрагмента.

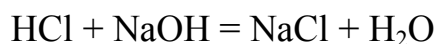
4) Дегидрогалогенирование моногалогеналканов

Дегидрогалогенирование – это реакция отщепления галогенводородов.

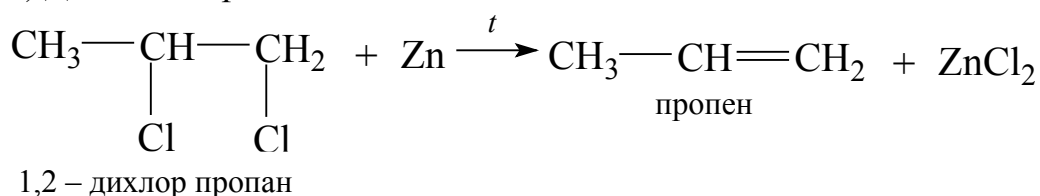
Дегидрогалогенирование протекает под действием спиртового раствора щёлочи (NaOH) по правилу Зайцева:



В результате реакции происходит отщепление молекулы хлороводорода HCl под действием спиртового раствора щёлочи, при этом HCl вступает в реакцию с NaOH:



5) Дегалогенирование дигалогеналканов



Для получения алкенов атомы хлора обязательно должны находиться при соседних атомах углерода, в противном случае двойная связь не образуется.

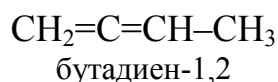
§ 3.4. АЛКАДИЕНЫ.

Алкадиены – это непредельные углеводороды, имеющие в составе две двойные связи, общая молекулярная формула которых C_nH_{2n-2}

Классификация диенов:

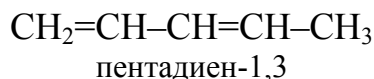
1) Кумулированные

Две двойные связи находятся при одном атоме углерода.



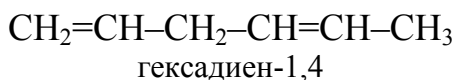
2) Сопряженные

Две двойные связи находятся по соседству (при соседних атомах углерода)

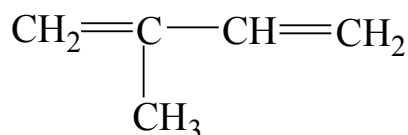


3) Изолированные

Две двойные связи находятся через один или более атомов углерода



Важным представителем диенов является изопрен (2-метил бутадиен-1,3). Он используется в промышленности для получения синтетических каучуков:



Особенности номенклатуры диенов.

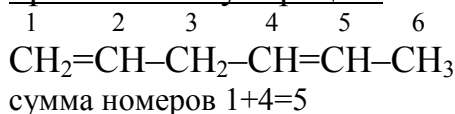
1. Выбор основной цепи

Основная цепь должна содержать обе двойные связи.

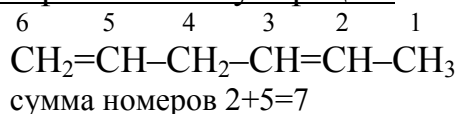
2. Нумерация основной цепи

Нумерация производится с того конца, чтобы сумма номеров атомов углерода, при которых находятся двойные связи, была наименьшей:

правильная нумерация:



неправильная нумерация:

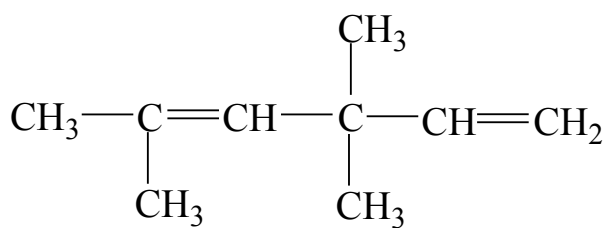


3. Название основной цепи

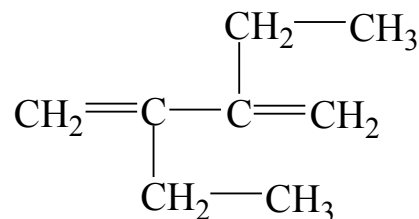
Название основной цепи выбирается из гомологического ряда алкана по количеству атомов углерода, при этом из названия алкана убирается последняя буква «н», и добавляется окончание «диен». К примеру, если основная цепь содержит 5 атомов углерода, то за основу берётся алкан «пентан», на конце убирается буква «н» (получается «пента»), добавляется окончание «диен». В итоге, название основной цепи получается «пентадиен».

После названия основной цепи необходимо также указать номера, при которых находятся 2 двойные связи (к примеру, пентадиен-1,3).

Составим названия для следующих диенов:



3,3,5-триметил гексадиен-1,4

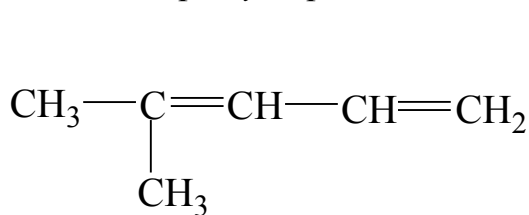


2,3-диэтилбутадиен-1,3

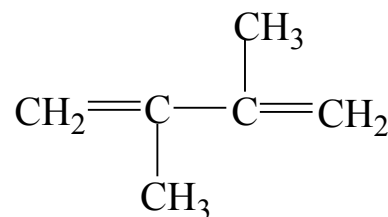
Изомерия диенов.

I. Структурная изомерия

1. Изомерия углеродного скелета

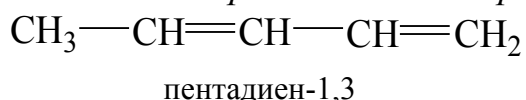


4-метил пентадиен-1,3



2,3-диметил бутадиен-1,3

2. Изомерия положения кратной связи

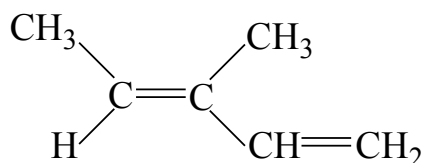


пентадиен-1,3

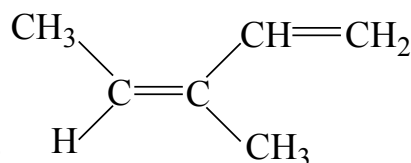


пентадиен-1,2

II. Геометрическая (пространственная) изомерия



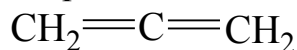
цис-3-метил пентадиен-1,3



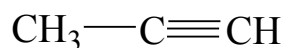
транс-3-метил пентадиен-1,3

III. Межклассовая изомерия

Диены изомерны алкинам с таким же числом атомов углерода:



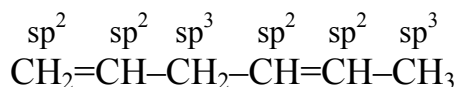
пропадиен-1,2



пропин

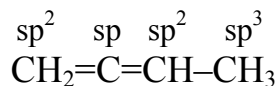
Строение диенов.

В сопряженных и изолированных диенах атомы углерода при двойной связи находятся в sp^2 – гибридизации. Остальные атомы углерода находятся в sp^3 – гибридизации:



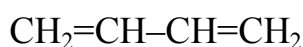
В кумулированных диенах атом углерода, при котором находятся 2 двойные связи, находится в sp – гибридизации, так как он образует две π -

связи, в то время как атомы углерода с одной двойной связью образуют одну π -связь.

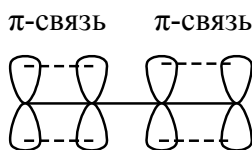


Молекулы сопряженных и изолированных диенов имеют плоскостное строение, валентный угол при двойной связи 120° . Длина двойной связи 0,134 нм. Кумулированные диены имеют линейное строение, валентный угол 180° . Во многом сопряженные и изолированные диены повторяют строение алкенов, а кумулированные диены по строению больше похожи на алкины, так как имеют sp – гибридизацию.

В строении молекул сопряженных диенов есть одна важная особенность. Рассмотрим молекулу бутадиена-1,3:

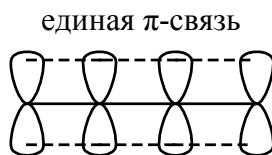


Каждый атом углерода при двойной связи находится в sp^2 – гибридизации, поэтому имеет одну p – орбиталь. Каждая p – орбиталь участвует в образовании π -связи, поэтому 4 p – орбитали образуют 2 π -связи следующим образом:

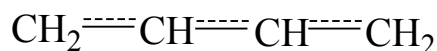


За счёт образования 2-х π -связей образуется 2 двойные связи.

Так как в сопряжённых диенах все p – орбитали находятся по соседству друг с другом, то они вступают во взаимодействие и образуют единую π -связь:



В результате сопряжённые диены не имеют 2 двойные связи, они имеют одну единую связь, на письме её изображают в виде полуторной:



Образование единой π -связи происходит в результате *эффекта сопряжения* (делокализации), поэтому данный вид диенов и назвали сопряжёнными. В результате сопряжения уменьшается общая энергия молекулы, при этом она становится более устойчивой.

Физические свойства диенов.

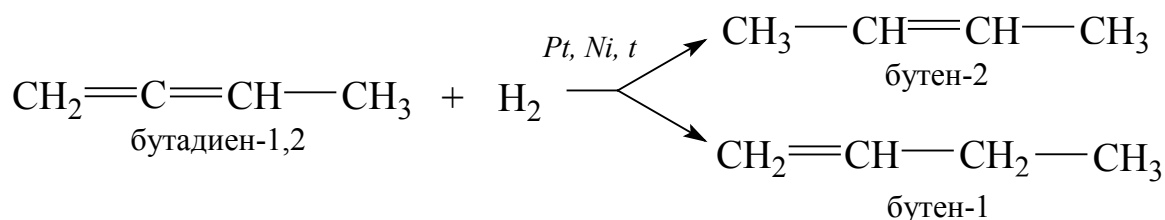
Диены с числом атомов углерода от 3 до 4 – газы, от 5 до 17 – жидкости, от 18 атомов углерода – твёрдые тела. Алкадиены плохо растворимы в воде, но хорошо растворяются в органических растворителях: бензоле, хлороформе, ацетоне, циклогексане, сероуглероде.

Химические свойства диенов.

Диены, также как и алкены, имеют двойные связи, поэтому **основной тип реакций диенов – присоединение**. Присоединение может протекать как по одной любой двойной связи, так и по обеим сразу.

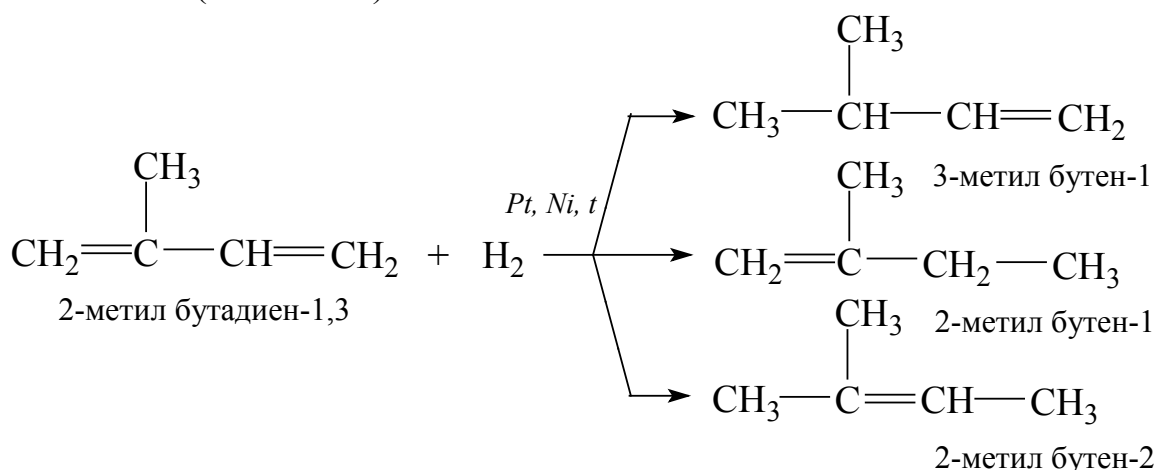
1. Присоединение

1) Гидрирование



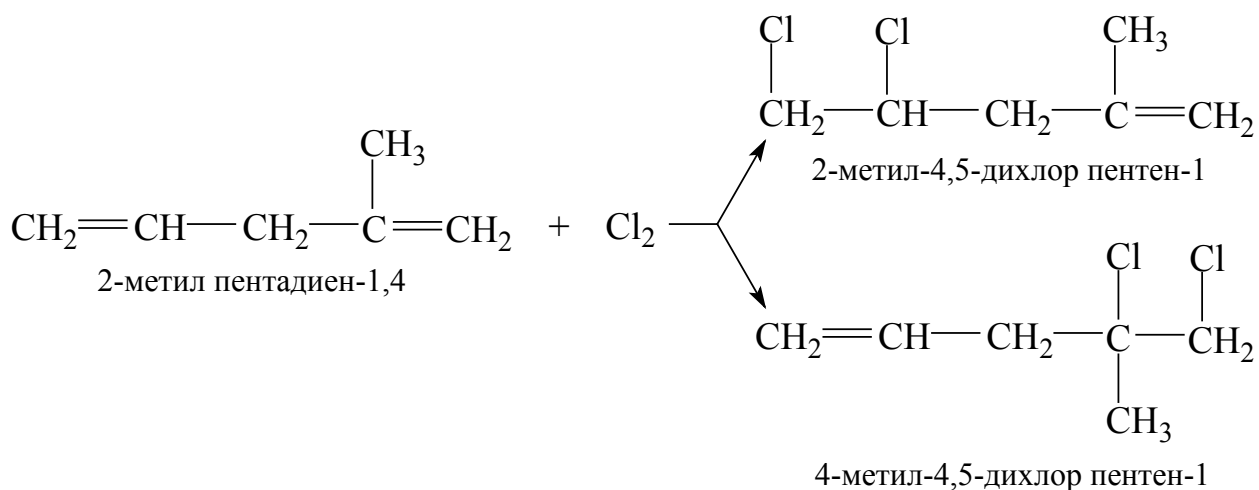
Кумулированные и изолированные диены в реакциях присоединения могут образовывать по 2 вещества (при разрыве каждой двойной связи в отдельности).

Сопряженные диены вступают в реакции присоединения с образованием 3-х продуктов: 2 продукта образуется при разрыве каждой двойной связи в отдельности, и еще один образуется при разрыве обеих двойных связей одновременно с образованием новой двойной связи. Такое отличие от кумулированных и изолированных диенов объясняется наличием единой π -связи (π -системы).

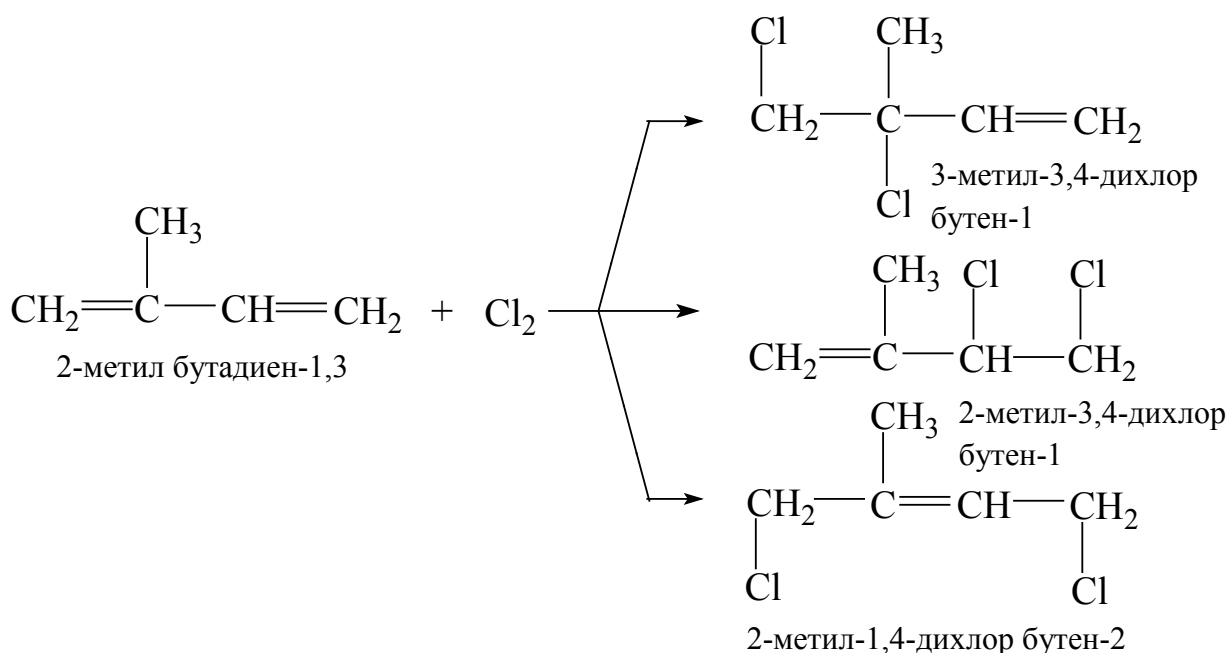


2) Галогенирование

Алкадиены реагируют с галогенами при обычных условиях: с хлором, бромом (бромной водой) и т.д.

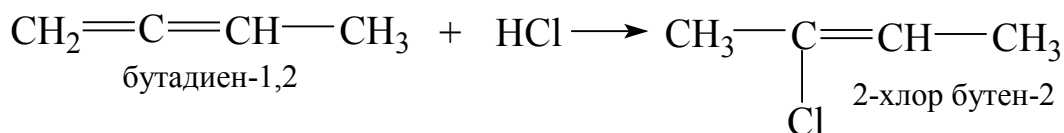


В случае сопряжённых диенов образуется 3 возможных продукта:



3) Гидрогалогенирование

Диены взаимодействуют с галогенводородами при обычных условиях, при этом реакция протекает в соответствии с правилом Марковникова:

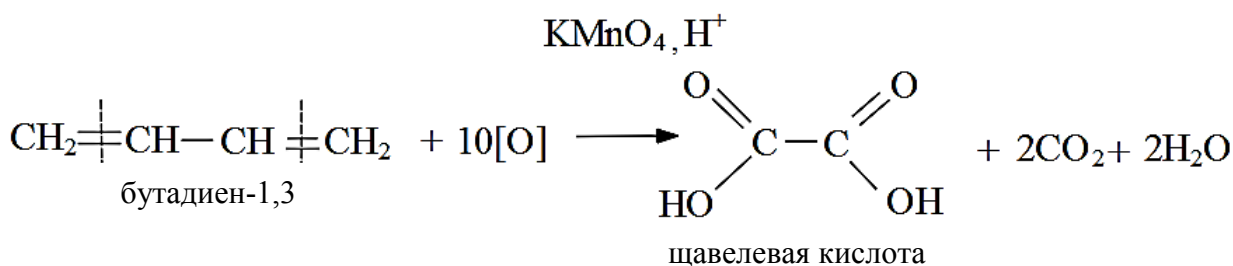


Реакция гидрогалогенирования протекает по ионному механизму *электрофильного присоединения*.

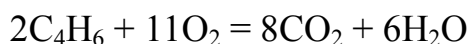
2. Окисление

Диены, как и алкены, способны подвергаться мягкому, жёсткому окислению, озонированию, горению.

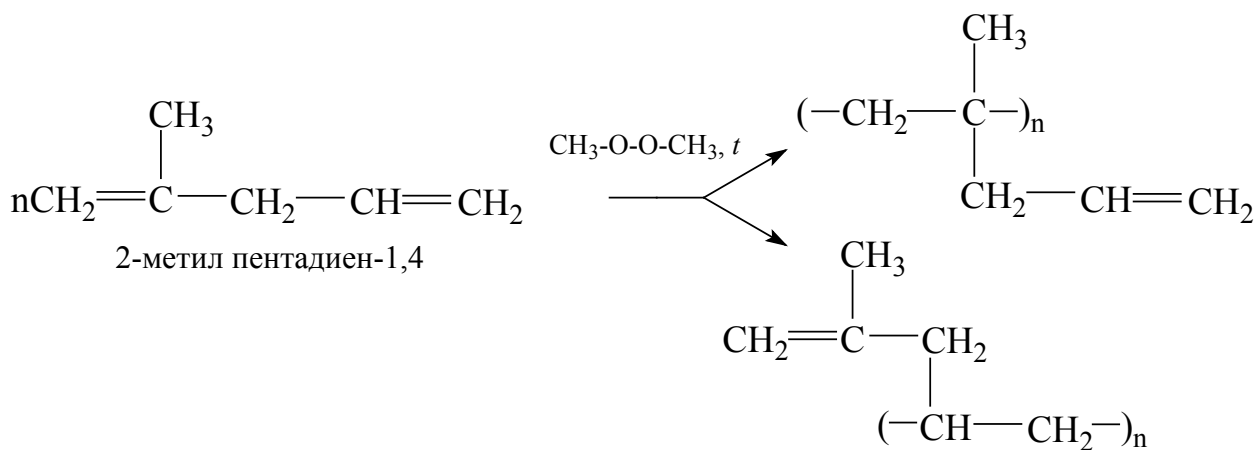
1) Жёсткое окисление



2) Горение

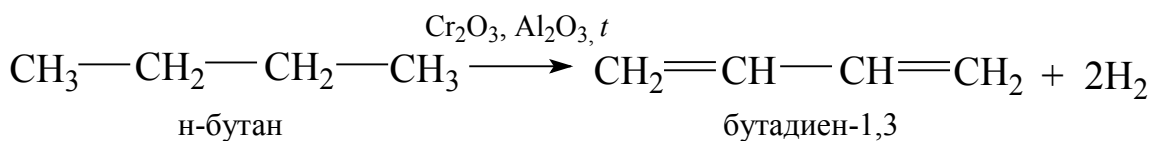


3. Полимеризация

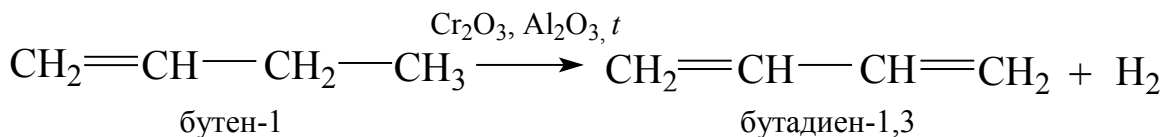


Получение диенов.

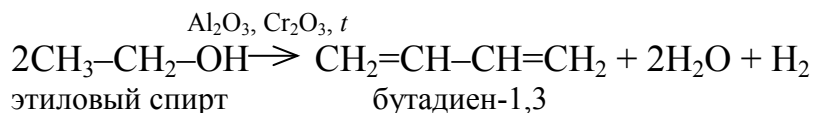
1) Дегидрирование алканов



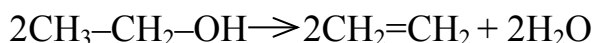
2) Дегидрирование алкенов



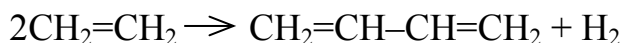
3) Реакция Лебедева (реакция получения бутадиена)



Реакция Лебедева совмещает реакции дегидрирования и дегидратации. На первом этапе происходит дегидратация этилового спирта:



Далее происходит соединение двух молекул этена, сопровождающееся отщеплением молекулы H_2 :



§ 3.5. АЛКИНЫ.

Алкины – это непредельные углеводороды, имеющие в составе одну тройную связь, общая молекулярная формула которых $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$

Гомологический ряд алкинов:

Молекулярная формула	Краткая структурная формула	название
C_2H_2	$\text{CH}\equiv\text{CH}$	этин (ацетилен)
C_3H_4	$\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{CH}$	пропин
C_4H_6	$\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-CH}_3$	бутин-2
C_5H_8	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}\equiv\text{CH}$	пентин-1
C_6H_{10}	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}\equiv\text{CH}$	гексин-1
C_7H_{12}	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}\equiv\text{CH}$	гептин-1
C_8H_{14}	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}\equiv\text{CH}$	октин-1
C_9H_{16}	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}\equiv\text{CH}$	нонин-1
$\text{C}_{10}\text{H}_{18}$	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}\equiv\text{CH}$	декин-1

Табл. 6. Гомологический ряд алкинов

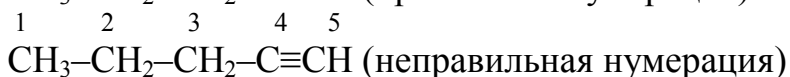
Особенности номенклатуры алкинов.

1. Выбор основной цепи

В основную цепь обязательно должна входить тройная связь.

2. Нумерация основной цепи

Нумерация производится с того конца, к которому ближе тройная СВЯЗЬ:

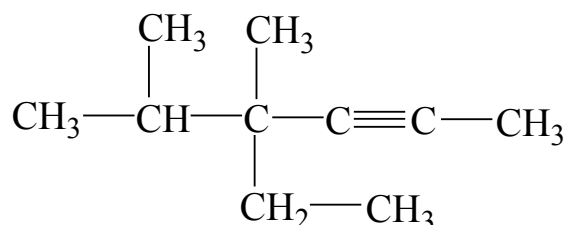


3. Название основной цепи

У алкинов окончание основной цепи «ин». К примеру, если основная цепь содержит 5 атомов углерода, то ей присваивается название «пентин».

Если в основной цепи содержится 4 и более атомов углерода, то необходимо указать положение тройной связи – номер атома углерода, при котором стоит тройная связь.

Назовём следующее вещество:

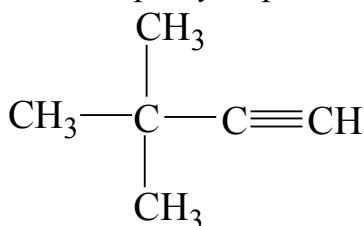


4,5-диметил-4-этил гексин-2

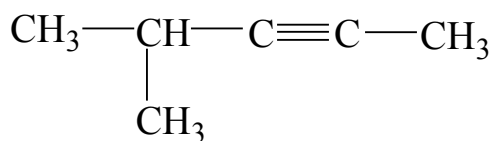
Изомерия алкинов.

I. Структурная изомерия

1. Изомерия углеродного скелета

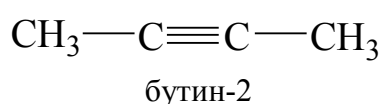
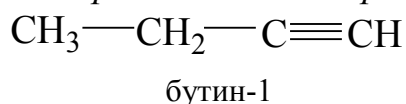


3,3-диметил бутин-1



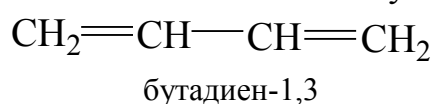
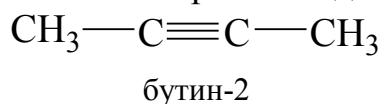
4-метил пентин-2

2. Изомерия положения кратной связи



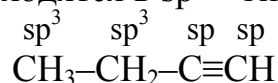
II. Межклассовая изомерия

Алкины изомерны алкадиенам с таким же числом атомов углерода:



Строение алкинов.

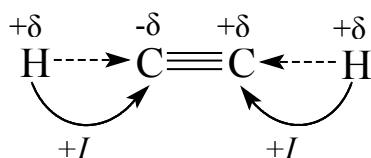
Атомы углерода при тройной связи находятся в sp – гибридизации. Остальные атомы углерода находятся в sp^3 – гибридизации:



Молекулы алкинов имеют линейное строение, валентный угол при тройной связи 180° . Длина тройной связи 0,121 нм. Тройная связь состоит из одной σ - и двух π -связей. За счёт наличия двух π -связей алкины являются более полярными, чем алкены.

Тройная связь в молекулах алкинов более полярна, чем двойная в алкенах, поэтому электронная плотность от атомов водорода при тройной связи сильнее смещается к атомам углерода.

Смещение электронной плотности от атомов элементов к атомам углерода называется **положительным индуктивным эффектом (+I)**.



Частичный положительный (+ δ) и отрицательный (- δ) заряды на атомах углерода обозначают полярность тройной связи. Пунктирные стрелки обозначают смещение электронной плотности от атомов водорода к атомам углерода в силу того, что углерод С является более электроотрицательным элементом, чем водород Н. Стрелки снизу обозначают смещение электронной плотности от атомов водорода по причине высокой полярности тройной связи. В результате сильного смещения электронной плотности от атомов водорода к атомам углерода связи С–Н (при тройной связи) становятся более полярными и менее прочными, чем в алкенах и диенах. По этой причине *алкины способны вступить в реакции замещения с щелочными металлами в отличие от алкенов и алкадиенов, в этом случае замещаются атомы водорода Н при тройной связи на атомы металлов*. Взаимодействие с металлами говорит о том, что *алкины обладают слабыми кислотными свойствами*.

Физические свойства алкинов.

Алкины с числом атомов углерода от 2 до 4 – газы, от 5 до 17 – жидкости, от 18 атомов углерода – твердые тела. Алкины плохо растворимы в воде, но хорошо растворяются в органических растворителях.

Химические свойства алкинов.

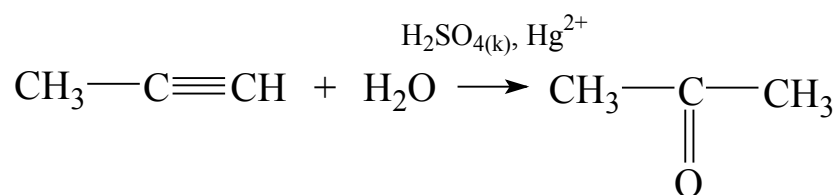
Тройная связь является более прочной, чем двойная, но также способна разрываться за счёт наличия в ней 2-х двух π -связей, поэтому *основной тип реакций для алкинов – присоединение*.

1. Присоединение

1) Гидрирование

В отличие от алкенов, алкины способны присоединять 2 молекулы водорода H_2 . При присоединении 1-ой молекулы H_2 разрывается одна π -связь, при этом тройная связь переходит в двойную, алкин переходит в алкен:

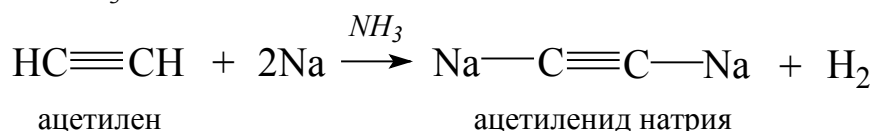
Конечное уравнение гидратации пропина:



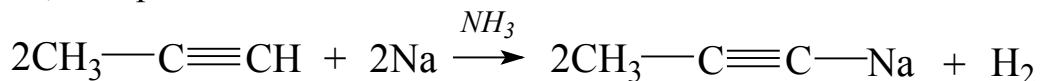
2. Замещение

1) Взаимодействие со щелочными металлами

Алкины способны вступать в реакции замещения со щелочными металлами в отличие от алкенов и алкадиенов, в этом случае **замещаются атомы водорода Н при тройной связи на атомы металлов**. Это отличие обусловлено высокой полярностью тройной связи, связи С–Н становятся более полярными, легче рвутся, чем в алкенах и диенах. При разрыве связей С–Н атомы водорода замещаются на атомы металлов. Реакцию проводят в среде аммиака NH_3 :



В молекуле пропина при тройной связи находится только один атом водорода, который замещается на атом металла:

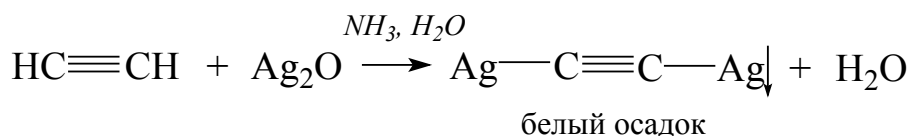


Алкины могут реагировать только с очень активными металлами (щелочными металлами), так как обладают слабыми кислотными свойствами (являются очень слабыми кислотами).

2) Взаимодействие с аммиачным раствором оксида серебра

Взаимодействие с аммиачным раствором оксида серебра протекает аналогично реакциям со щелочными металлами, только в данном случае атомы водорода Н при тройной связи замещаются на атомы серебра Ag.

Схематично реакцию записывают, используя формулу оксида серебра Ag_2O :



Полную реакцию записывают, используя не просто оксид серебра, а его аммиачный раствор $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$:



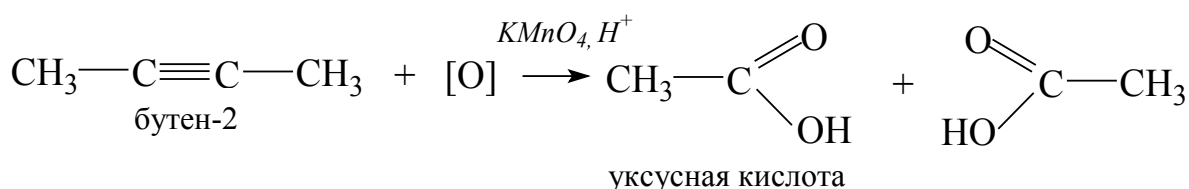
В данной реакции образуется металлоорганическое вещество, выпадает в растворе в виде белого осадка, поэтому данную реакцию можно использовать как качественную для отличия от других углеводородов.

Качественными реакциями на алкины являются обесцвечивание бромной воды и выпадение белого осадка с аммиачным раствором оксида серебра.

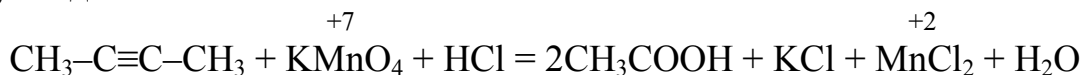
3. Окисление

1) Жёсткое окисление

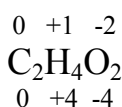
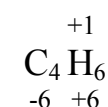
Жёсткое окисление всегда протекает с образованием карбоновых кислот. Запишем реакцию схематично:



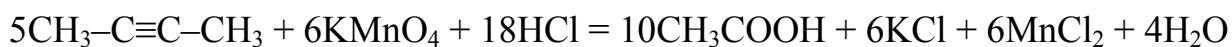
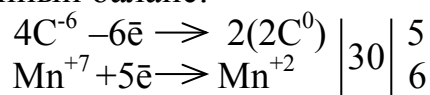
Запишем данную реакцию полностью со всеми веществами и попробуем уравнивать методом электронного баланса. Допустим, что кислую среду создает соляная кислота HCl:



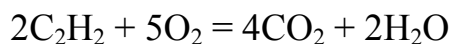
Определим степени окисления атомов углерода в органических веществах:



Составим электронный баланс:



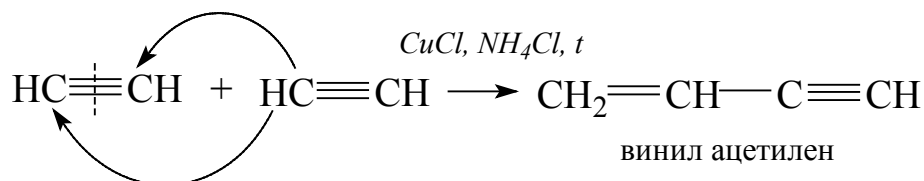
2) Горение



4. Полимеризация

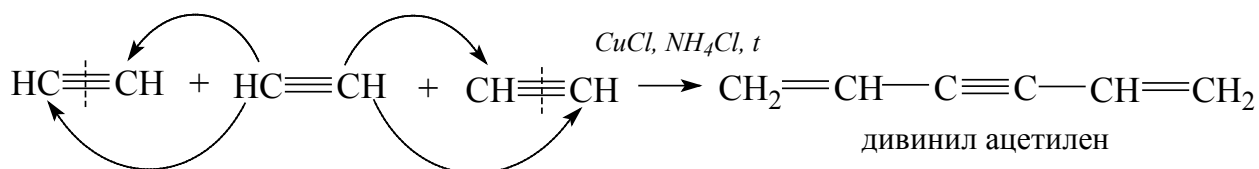
1) Димеризация ацетилена

При димеризации одна молекула ацетилена присоединяется к другой молекуле, при этом в одной молекуле происходит разрыв тройной связи. Димеризация протекает в присутствии хлорида меди (I) CuCl и хлорида аммония NH_4Cl .



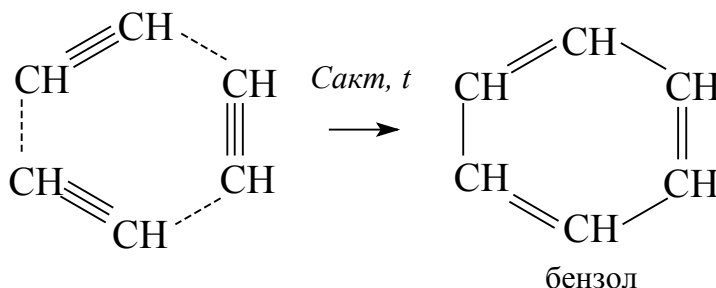
2) Линейная тримеризация ацетилена

При линейной тримеризации к одной молекуле ацетилена присоединяются две молекулы, при этом происходит разрыв тройной связи в 2-х молекулах ацетилена:

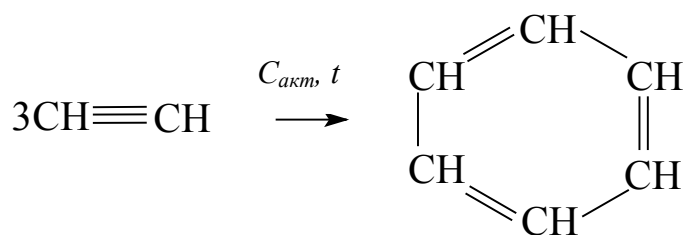


3) Циклотримеризация ацетилена

При температуре 450°C в присутствии активированного угля 3 молекулы ацетилена способны соединяться в цикл с разрывом тройных связей и образования двойных. При этом образуется бензол. Циклотримеризации могут подвергаться низшие алкины (пропин, бутин), так как с увеличением углеродной цепи циклизация будет всё больше затрудняться из-за пространственных помех.

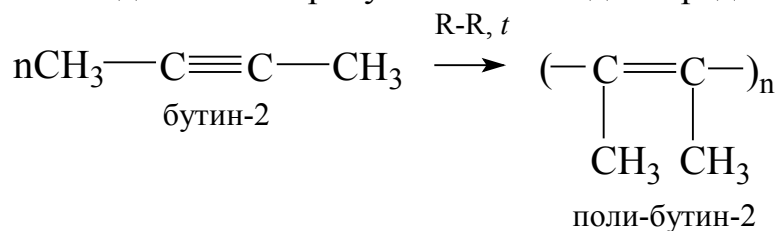


В упрощенном виде реакция выглядит следующим образом:



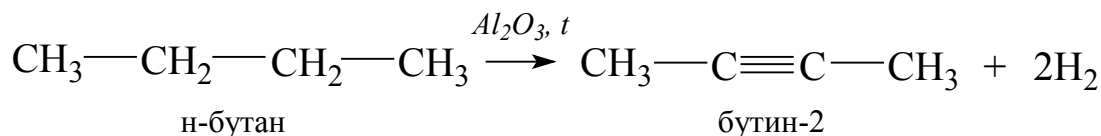
4) Линейная полимеризация алкинов

Линейная полимеризация алкинов протекает с разрывом тройной связи до образования двойной в присутствии свободных радикалов.

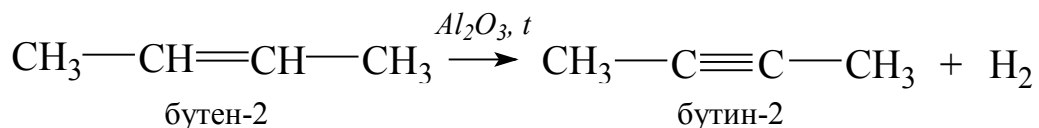


Получение алкинов.

1) Дегидрирование алканов

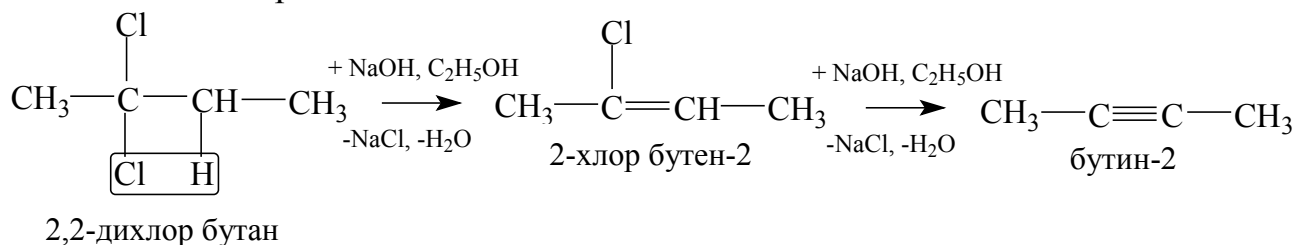


2) Дегидрирование алкенов

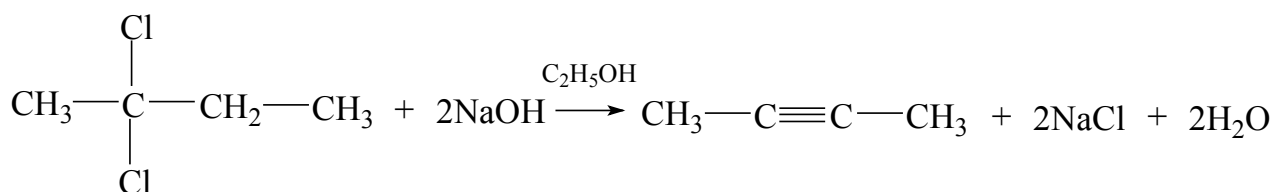


3) Дегидрогалогенирование дигалогеналканов

Дигалогеналканы – это производные алканов, содержащие 2 атома галогена. При действии на дигалогеналканы спиртовым раствором щёлочи происходит последовательное отщепление 2-х молекул галогенводородов в соответствии с правилом Зайцева.

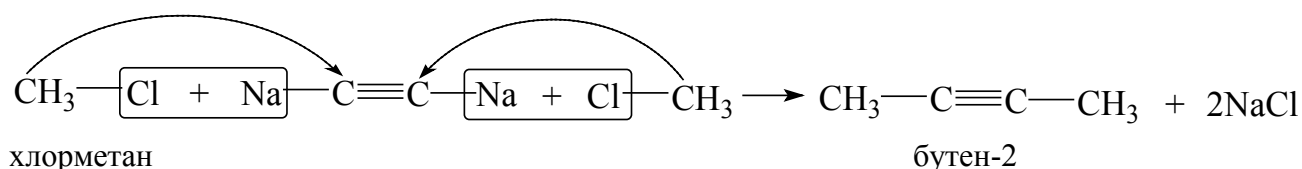


Конечное уравнение реакции дегидрогалогенирования:



4) Из металлоорганических производных алкинов

Металлоорганические вещества способны реагировать с галогеналканами с образованием алкинов:

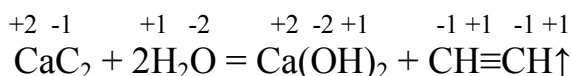


Вместо галогеналканов можно использовать сильные кислоты:



5) Гидролиз карбида кальция (получение ацетилена)

Гидролиз карбида кальция является лабораторным способом получения ацетилена:



Обратите внимание, что данная реакция не является окислительно-восстановительной. Степень окисления углерода С в карбиде кальция CaC_2 равна -1 .

§ 3.6. АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (АРЕНЫ).

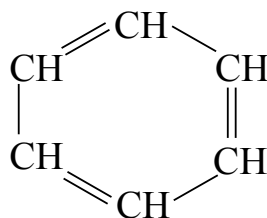
Арены – это непредельные углеводороды, имеющие в составе бензольное кольцо. Общая формула гомологического ряда $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$

Особенности строения бензола.

Главным представителем аренов является бензол.

Молекулярная формула C_6H_6

Структурная формула:



Все атомы углерода в молекуле бензола находятся в sp^2 – гибридизации. Благодаря тому, что двойные связи находятся по соседству друг с другом, происходит взаимодействие всех p – орбиталей и образование единой π – связи, точно также, как в сопряженных диенах (Рис. 6):

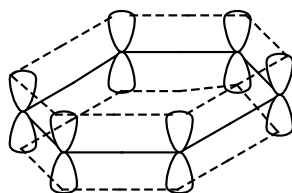
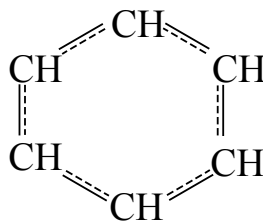


Рис. 6. Образование единой π – связи в молекуле бензола

Таким образом, в молекуле бензола наблюдается сопряжение и образование единой π – связи, которую на письме часто обозначают в виде полуторной:



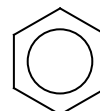
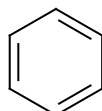
Единая π – связь является замкнутой, которая получила название **ароматической связи**.

Ароматическая связь – это единая π – связь, образованная при взаимодействии 6-ти p – орбиталей в молекуле бензола.

Ароматическую связь называют **бензольным кольцом**.

Бензольное кольцо – это устойчивое взаимодействие 6-ти p –орбиталей в молекуле бензола, приводящее к образованию единой ароматической связи.

На письме упрощенно молекулу бензола изображают следующим образом:



а) Молекула бензола с двойными связями б) Молекула бензола с ароматическим кольцом

Бензольное кольцо (или ароматическая связь) является очень устойчивым образованием, поэтому двойные связи в молекуле бензола рвутся крайне тяжело, благодаря чему **бензол и другие арены практически не вступают в реакции присоединения** в отличие от других непредельных углеводородов (алкенов, диенов, алкинов).

1. Гомологи бензола

Бензол и его гомологи имеют формулу гомологического ряда C_nH_{2n-6} .

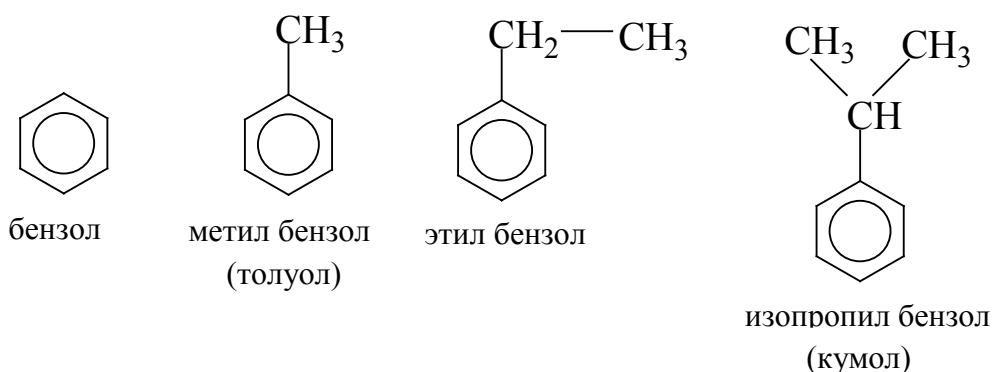
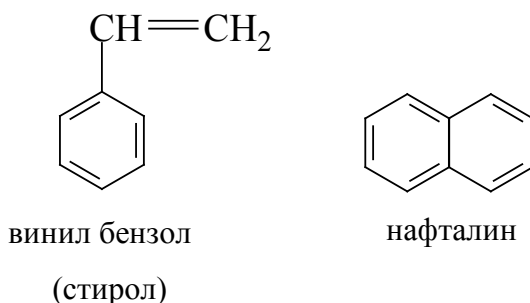


Рис. 7. Бензол и его гомологи

2. Другие представители аренов



Особенности номенклатуры аренов.

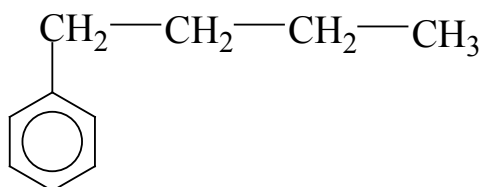
1. Выбор основной цепи

За основную цепь чаще всего берётся бензольное кольцо, но можно взять и линейную углеводородную цепь, тогда бензольное кольцо становится радикалом. Бензольное кольцо образует радикал *фенил-*:



Молекулярная формула фенил-радикала C_6H_5- .

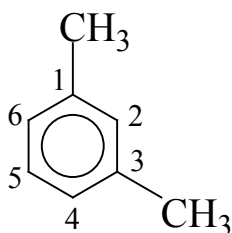
Например, назовем следующее вещество по 2-м видам номенклатуры:



Если основной цепью является бензол, то название данного вещества «бутил бензол». Если основной цепью является линейный фрагмент, то название данного вещества «фенил бутан».

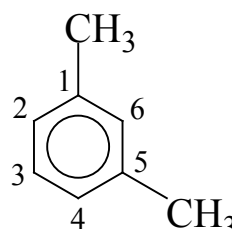
2. Нумерация основной цепи

Нумерация в цикле начинается с того атома углерода, чтобы сумма номеров атомов углеродов, при которых находятся радикалы, была минимальной:



а) Правильная нумерация

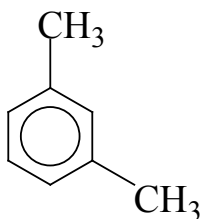
Сумма номеров радикалов $1+3=4$



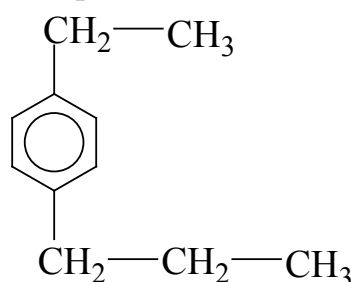
б) Неправильная нумерация

Сумма номеров радикалов $1+5=6$

Составим названия для следующих аренов:

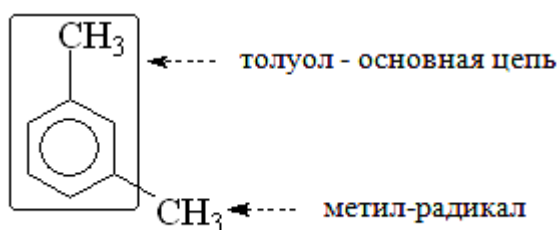


1,3-диметил бензол



1-этил-4-пропил бензол

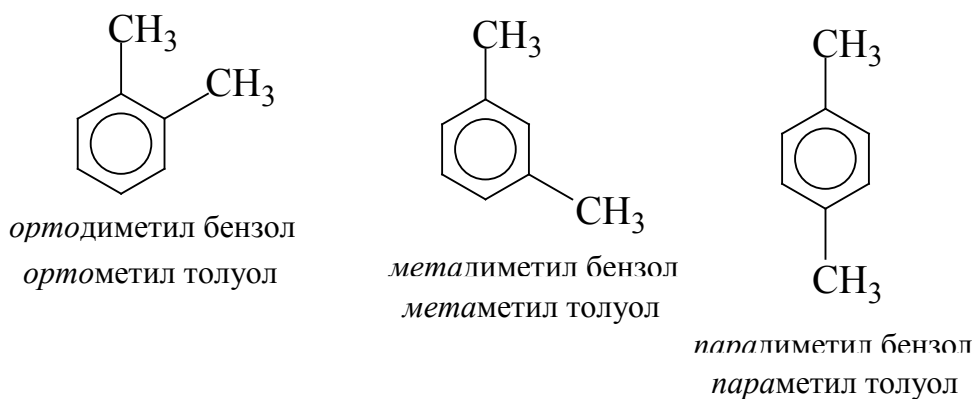
За основную цепь можно брать также гомологи бензола, если они присутствуют в веществе:



3-метил толуол

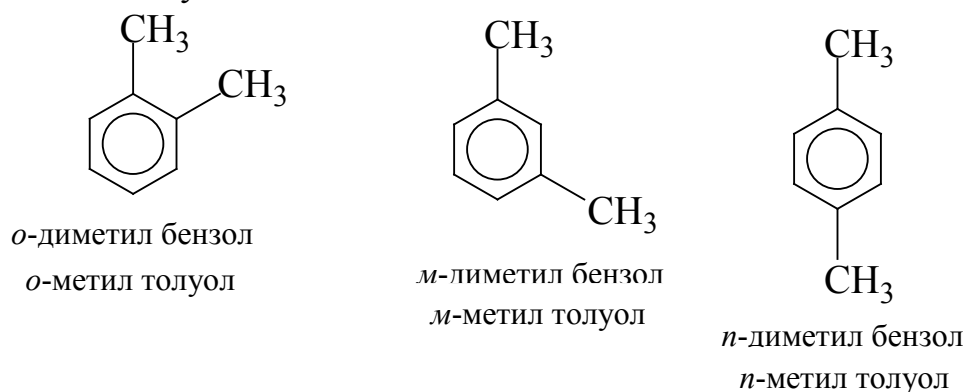
3. Номенклатура для 2-х заместителей

Для двух заместителей в бензольном кольце существует своя отдельная номенклатура с приставками *орто*-, *мета*-, *пара*-:



Если за основную цепь брать не бензол, а толуол, то один метил-радикал включается в состав основной цепи (толуол отличается от бензола наличием метил-радикала), поэтому в названии указывается только один метил-радикал, к примеру, *орто*-метил толуол.

Часто на письме приставки *орто*-, *мета*-, *пара*- сокращают, оставляя только начальные буквы *о*-, *м*-, *п*-:



Физические свойства аренов.

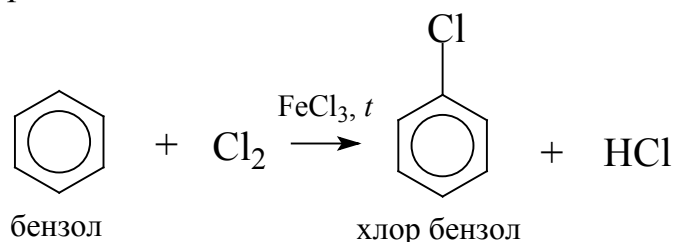
Бензол – это бесцветная нелетучая жидкость с низкой температурой кипения и плавления, является очень токсичной. Как правило, арены с одним бензольным кольцом являются жидкостями. Нафталин, к примеру, является твердым веществом белого цвета с характерным запахом. Все арены являются неполярными соединениями, поэтому плохо растворимы в воде, но хорошо растворяются в неполярных растворителях: хлороформе, ацетоне, циклогексане, сероуглероде.

Химические свойства аренов.

Бензол имеет единую сопряженную π -связь, образованную шестью p -орбиталями. Единая π -связь образует ароматическое кольцо, которое является очень прочным, поэтому двойные связи в молекуле бензола рвутся очень тяжело. В связи с этим бензол с трудом вступает в реакции присоединения. **Основной тип реакций – замещение** атомов водорода H.

1. Замещение

1) Галогенирование



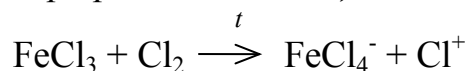
В данной реакции атом водорода Н в молекуле бензола замещается на атом хлора Cl. Далее атом водорода Н соединяется со вторым атомом хлора Cl и образует молекулу хлороводорода HCl.

Арены реагируют с галогенами при нагревании в присутствии галогенидов железа или алюминия, при этом какой галоген вступает в реакцию, такой галогенид и используется в качестве катализатора. Например, при взаимодействии с бромом Br₂ используется катализатор FeBr₃ или AlBr₃.

Все реакции замещения аренов протекают по ионному механизму электрофильного замещения.

Рассмотрим данный механизм на примере хлорирования бензола:

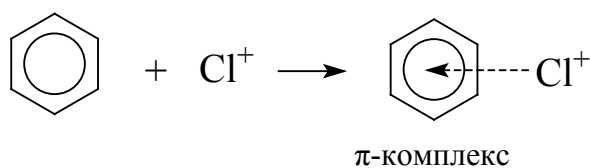
- образования электрофильной частицы



Электрофильной частицей является Cl⁺.

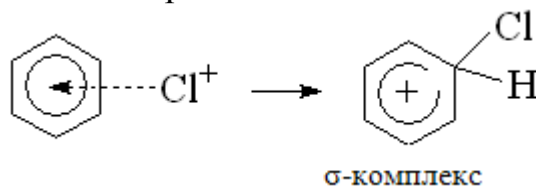
- образование π – комплекса

Электрофильная частица атакует бензольное кольцо, сопрягаясь с p – электронами ароматической связи:

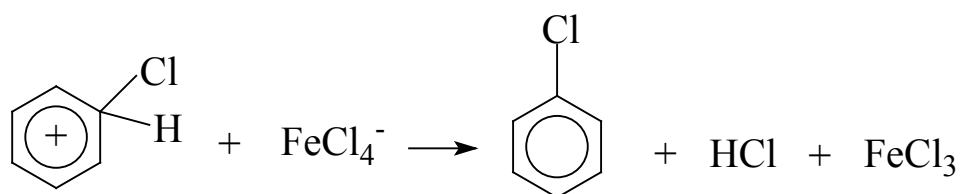


- образование σ – комплекса (карбокатиона)

Электрофильная частица разрушает бензольное кольцо, при этом образуется связь C–Cl, положительный заряд электрофильной частицы равномерно распределяется по ароматической системе.

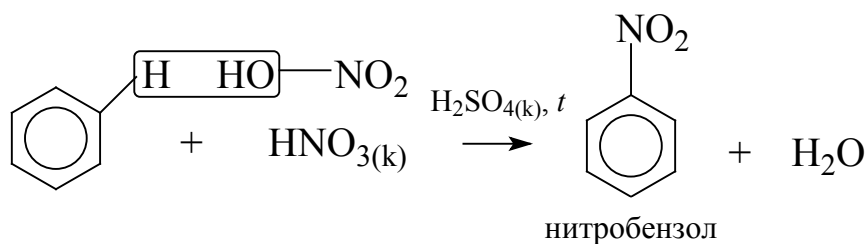


- разрушение σ – комплекса



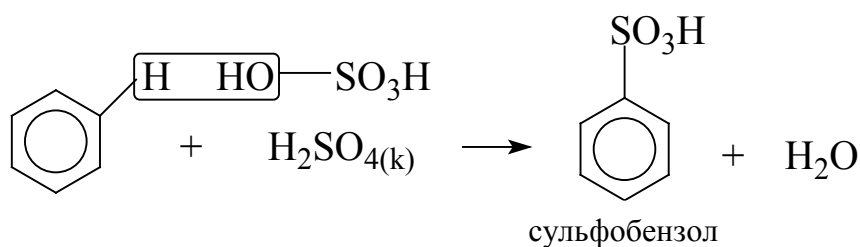
2) Нитрование

Арены реагируют с концентрированной азотной кислотой $\text{HNO}_{3(\text{k})}$ при нагревании в присутствии концентрированной серной кислоты $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{k})}$.



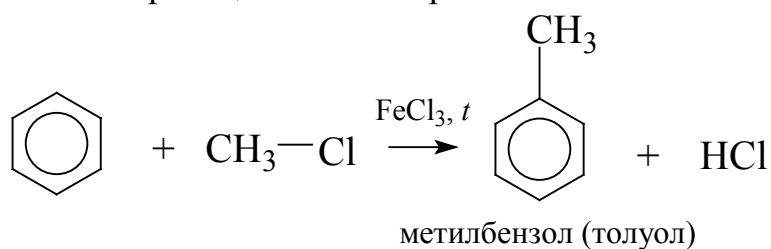
3) Сульфирование

Арены реагируют с концентрированной серной кислотой $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{k})}$ при нагревании.



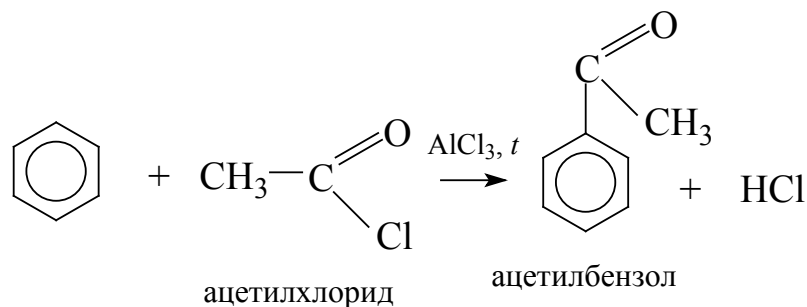
4) Алкилирование (взаимодействие с галогенпроизводными)

Алкилирование – это взаимодействие арена с образованием его гомолога. Например, бензол реагирует с хлорметаном с образованием его гомолога толуола. Условия реакций алкилирования с галогенпроизводными совпадают с условиями реакций галогенирования.



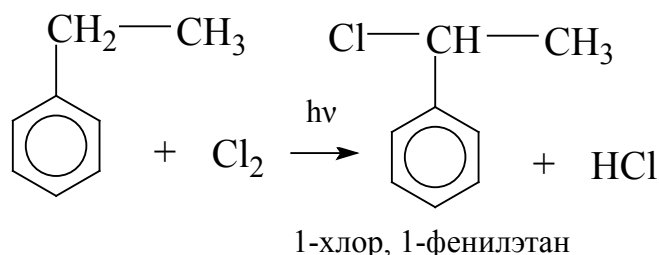
5) Ацилирование

Ацилирование – это взаимодействие аренов с хлористым ацетилом CH_3COCl .



б) Взаимодействие гомологов бензола с хлором на свету

Гомологи бензола, в отличие от самого бензола, содержат предельные радикалы, по которым могут протекать реакции замещения с хлором на свету, подобно алканам.

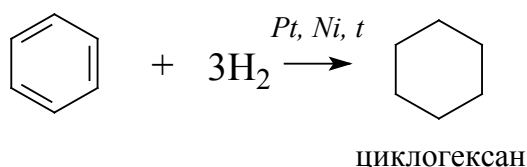


Обратите внимание, что замещение всегда происходит на том атоме углерода, который соединен с бензольным кольцом, если, конечно, он содержит атомы водорода.

2. Присоединение

При высокой температуре арены способны вступать в реакции присоединения с разрывом бензольного кольца. При этом, как правило, разрываются все 3 двойные связи.

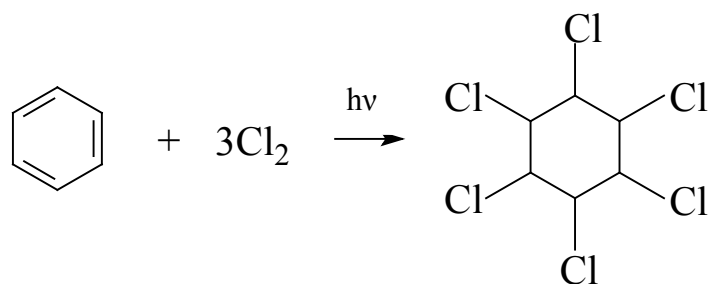
1) Гидрирование



При гидрировании бензола происходит разрыв двойных связей, при этом остаются одинарные связи. Каждый атом углерода в бензольном кольце присоединяет по одному атому водорода. Образуется циклогексан.

2) Хлорирование на свету

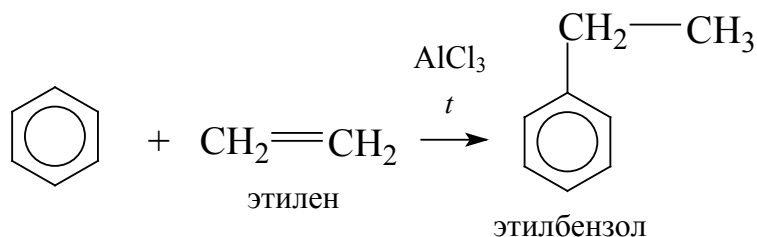
Обратите внимание, что с хлором на свету бензол вступает в реакцию присоединения.



1,2,3,4,5,6 – гексахлор циклогексан

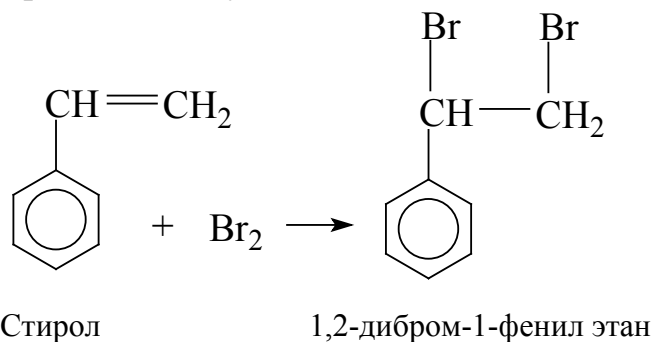
3) Алкилирование непредельными углеводородами

При высокой температуре бензол реагирует с непредельными углеводородами, например, с этиленом. В этом случае происходит разрыв кратной связи в молекуле этилена, за счёт чего молекула бензола присоединяется к этилену. В реакциях такого типа не происходит разрыв бензольного кольца. Присоединение протекает за счёт разрыва кратных связей в непредельных углеводородах, вступающих в реакцию с аренами.



4) Реакции присоединения стирола

Стирол имеет в составе, кроме бензольного кольца, винил-радикал ($\text{CH}_2=\text{CH}-$), образованный от алкена этилена, поэтому стирол способен проявлять наряду с химическими свойствами аренов также свойства алкенов. В связи с этим стирол способен реагировать с галогенами (бромной водой), галогенводородами при обычных условиях.



Стирол

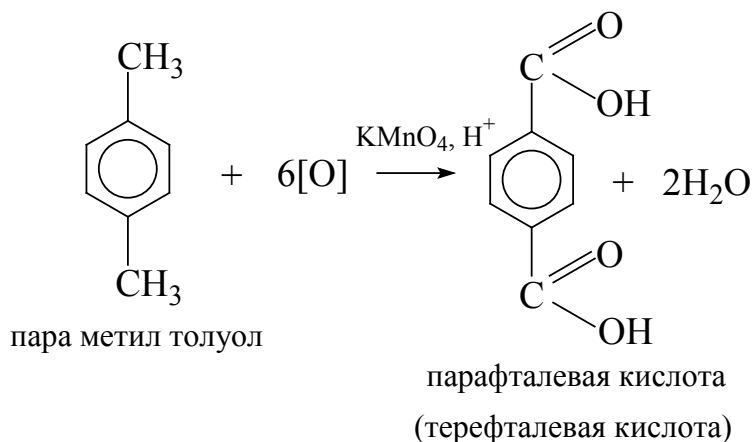
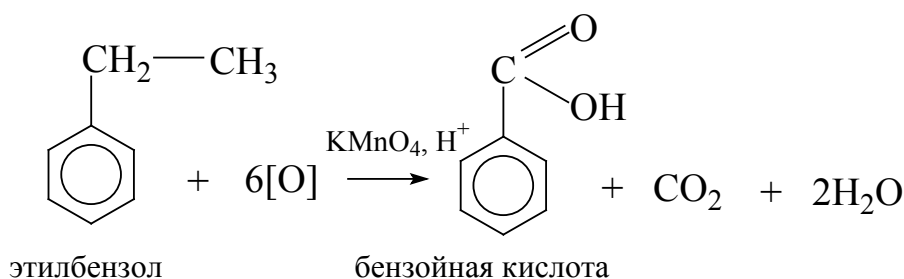
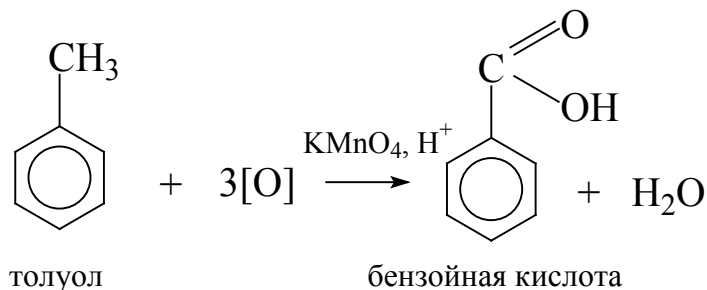
1,2-дибром-1-фенил этан

3. Окисление

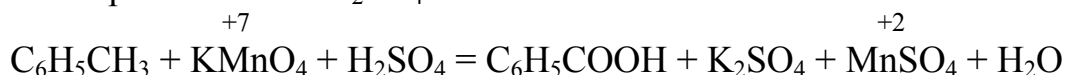
1) Жёсткое окисление

Бензол не подвергается жёсткому окислению, так как бензольное кольцо очень прочное и устойчивое. Жёсткому окислению могут

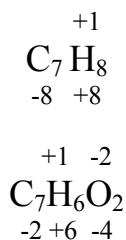
подвергаться только гомологи бензола, так как окисление протекает по углеводородному радикалу, при этом не важно, сколько атомов углерода в боковой цепи. В результате окисления от каждой боковой цепи остается только один атом углерода, остальные атомы углерода в цепи, если они есть, образуют углекислый газ CO_2 . Наглядно это выглядит следующим образом:



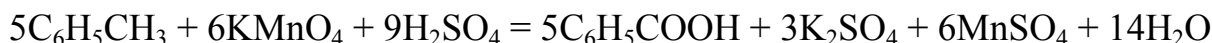
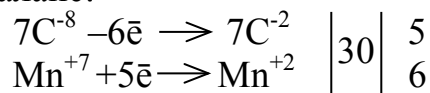
Составим полное уравнение жёсткого окисления толуола и уравнием его с помощью электронного баланса. Допустим, кислую среду будет создавать серная кислота H_2SO_4 :



Определим степени окисления атомов углерода в органических веществах:

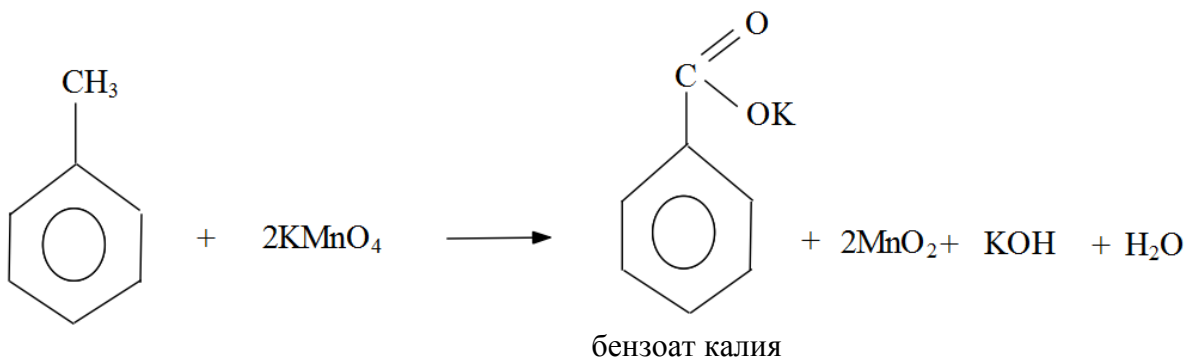


Составим электронный баланс:



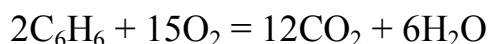
2) Окисление водным раствором KMnO_4

Окисление водным раствором KMnO_4 протекает точно так же, как и подкисленным, только вместо карбоновых кислот образуются их соли:



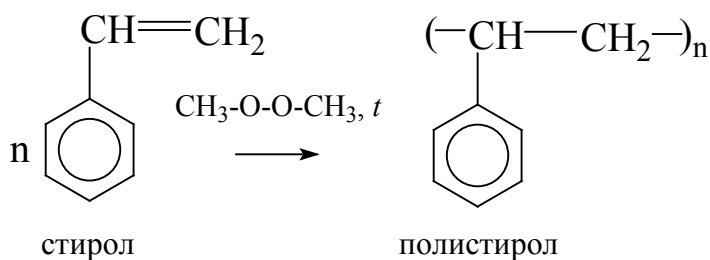
3) Горение

Как и все углеводороды, арены способны реагировать с кислородом воздуха с образованием углекислого газа и воды.

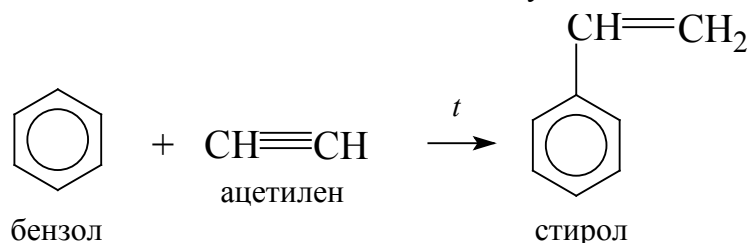
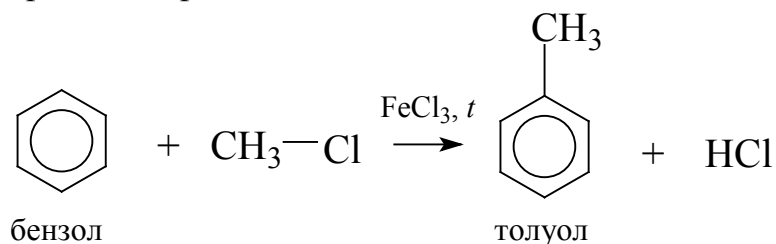


4. Полимеризация

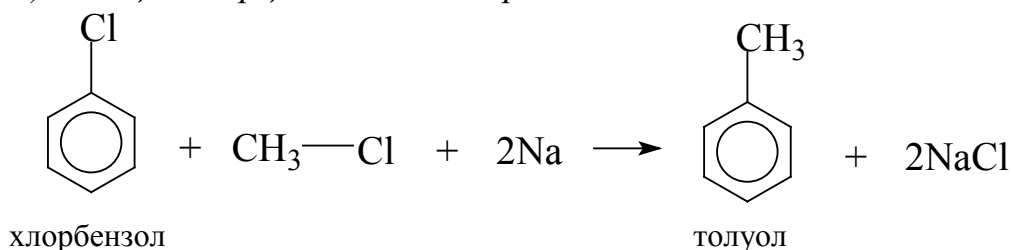
Бензол не подвергается полимеризации, так как бензольное кольцо является очень прочным и устойчивым. Полимеризации могут подвергаться только гомологи бензола, имеющие в боковых цепях кратные связи, например, стирол.



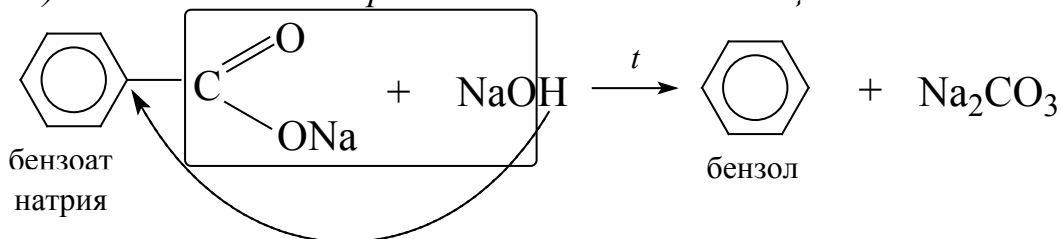
4) Алкилирование аренов



5) Реакция Вюрца для галогенаренов



б) Сплавление солей ароматических кислот со щелочами



Влияние заместителей на реакции замещения в ароматических соединениях.

1. Заместители I-го рода

Заместители I-го рода являются электронодонорами, они поставляют собственные электроны на π -электронное облако (бензольное кольцо), поэтому электронная плотность смещается от заместителей на бензольное кольцо, при этом в положениях 2,4,6 на атомах углерода возникает частичный отрицательный заряд $-\delta$ (Рис. 8). Благодаря этому в данных положениях связи С-Н становятся более полярными и легче разрываются под действием заряженных частиц. В итоге, заместители I-го рода направляют реакции замещения в положения 2,4,6.

Заместители I-го рода в ароматических соединениях направляют реакции замещения в положения 2,4,6.

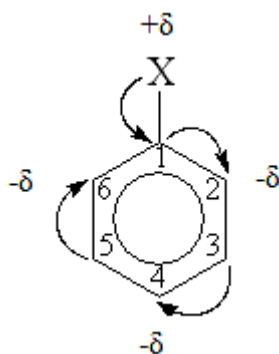
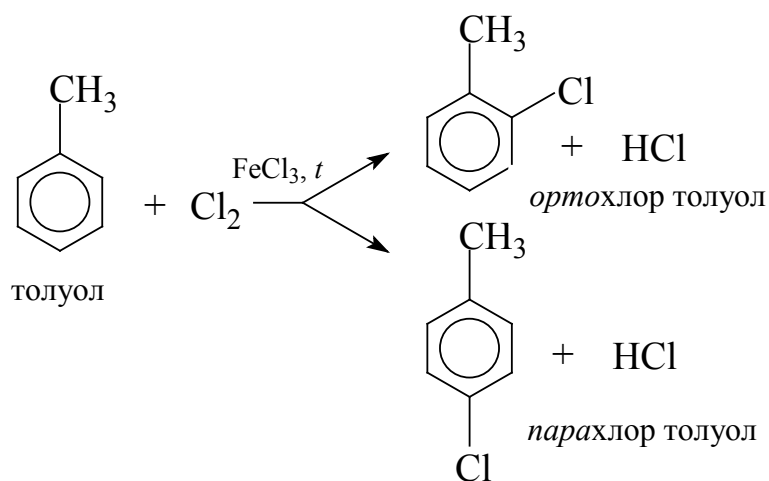


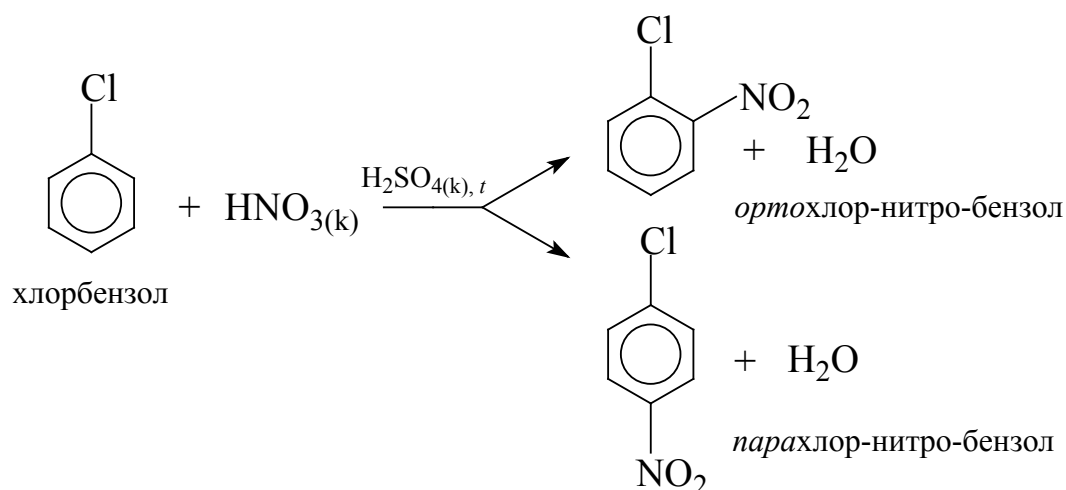
Рис. 8. Влияние заместителей I-го рода на реакционную способность.

К заместителям I-го рода относятся следующие группы: все углеводородные радикалы ($-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{CH}=\text{CH}_2$ и т.д.), $-\text{OH}$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{NH}_2$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$.

Реакции для заместителей I-го рода:



При хлорировании толуола может образоваться 2 вещества: 2-хлор толуол (*орто*хлор толуол) и 4-хлор толуол (*пара*хлор толуол), 6-хлор толуол не образуется, так как он аналогичен 2-хлор толуолу (это одно и то же вещество *орто*хлор толуол, если сделать зеркальное отражение).



2. Заместители II-го рода

Заместители II-го рода являются электроноакцепторами, они оттягивают на себя электронную плотность с π -электронного облака бензольного кольца, при этом в положениях 2,4,6 на атомах углерода возникает частичный положительный заряд $+\delta$ в результате электронного дефицита (Рис. 9). Благодаря этому в данных положениях связи С–Н становятся менее полярными, чем в положениях 3,5. Поэтому в положениях 3,5 связи С–Н рвутся легче под действием заряженных частиц, чем в положениях 2,4,6.

К заместителям II-го рода относятся следующие группы:

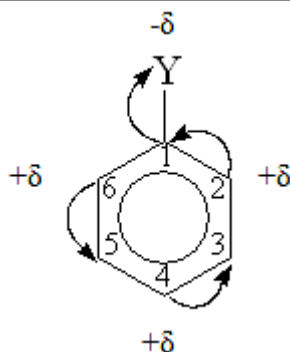
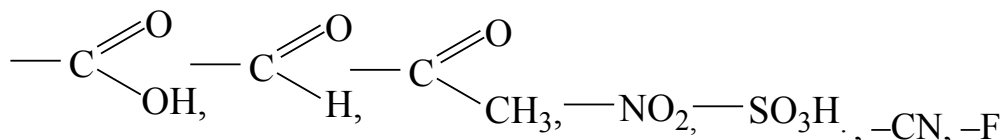
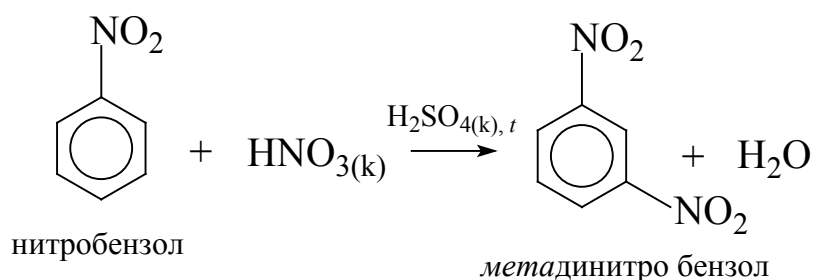
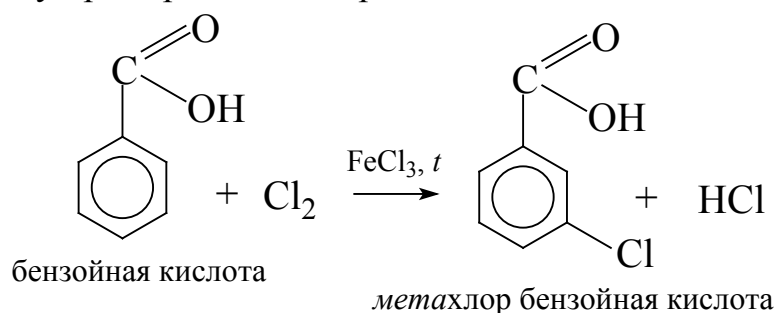


Рис. 9. Влияние заместителей II-го рода на реакционную способность.

Реакции для заместителей II-го рода:



При нитровании нитробензола образуется только 1 вещество: 1,3-динитробензол. 1,5-динитробензол не образуется, так как он аналогичен 1,3-динитробензолу при зеркальном отражении.



ГЛАВА 4. КИСЛОРОДОСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ.

Кислородосодержащие органические вещества – органические вещества, имеющие в составе, кроме водорода и углерода, элемент кислород.

К кислородосодержащим органическим веществам относятся следующие классы веществ: спирты, альдегиды, карбоновые кислоты, эфиры, углеводы.

§ 4.1. СПИРТЫ.

Спирты – это органические вещества, имеющие в составе одну или несколько гидроксогрупп –OH.

Классификация спиртов.

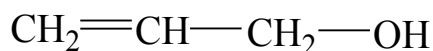
1. По радикалу:

1) *Предельные* – имеют в составе предельный радикал:



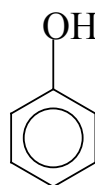
этиловый спирт

2) *Непредельные* – имеют в составе непредельный радикал, то есть кратные связи:



аллиловый спирт

3) *Ароматические* – имеют в составе ароматический радикал (бензольное кольцо):



фенол

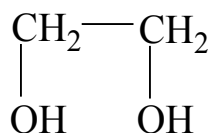
2. По количеству гидроксогрупп -ОН:

1. *Одноатомные* – имеют в составе 1 гидроксогруппу –ОН:



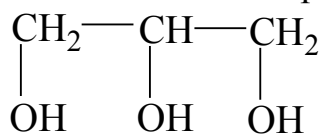
этиловый спирт

2. *Двухатомные* – имеют в составе 2 гидроксогруппы –ОН:



этиленгликоль

3. *Трёхатомные* – имеют в составе 3 гидроксогруппы –ОН:



глицерин

Существуют спирты, которые содержат более 3-х гидроксогрупп –ОН. Все они относятся к многоатомным спиртам.

Предельные одноатомные спирты.

Предельные одноатомные спирты еще называют *алифатическими спиртами*.

Предельные одноатомные спирты – это органические вещества, производные алканов, имеющие в составе одну гидроксигруппу –ОН.

Формула гомологического ряда предельных одноатомных спиртов: $C_nH_{2n+2}O$, или $C_nH_{2n+1}OH$.

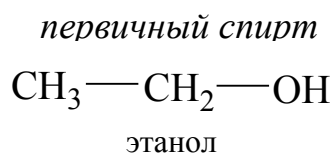
Гомологический ряд предельных одноатомных спиртов:

Молекулярная формула	Краткая структурная формула	название
CH_3OH	CH_3-OH	<i>метанол, метиловый спирт</i>
C_2H_5OH	CH_3-CH_2-OH	<i>этанол, этиловый спирт</i>
C_3H_7OH	$CH_3-CH_2-CH_2-OH$	<i>пропанол-1, пропиловый спирт</i>
C_4H_9OH	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH$	<i>бутанол-1, бутиловый спирт</i>

Табл. 7. Гомологический ряд предельных одноатомных спиртов.

Классификация предельных одноатомных спиртов.

По строению углеродного скелета предельные одноатомные спирты делятся на первичные, вторичные и третичные:



третичный спирт



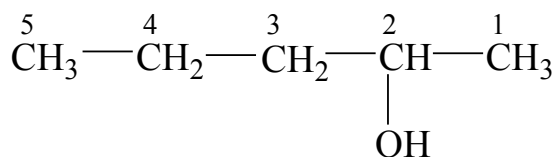
Особенности номенклатуры предельных одноатомных спиртов.

1) *Выбор основной цепи*

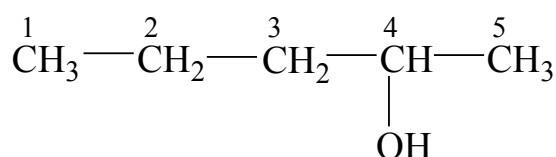
Основная цепь должна включать в себя гидроксигруппу ОН.

2) *Нумерация основной цепи*

Нумерация производится с того конца, к которому ближе гидроксигруппа ОН.



а) правильная нумерация

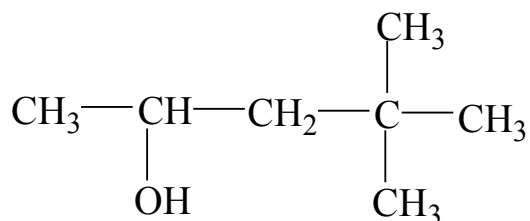


б) неправильная нумерация

3) Название основной цепи

Название основной цепи берётся в соответствии с числом атомов углерода по гомологическому ряду алканов, при этом добавляется окончание «ол». Например, если основная цепь содержит 6 атомов углерода, то берется название «гексанол».

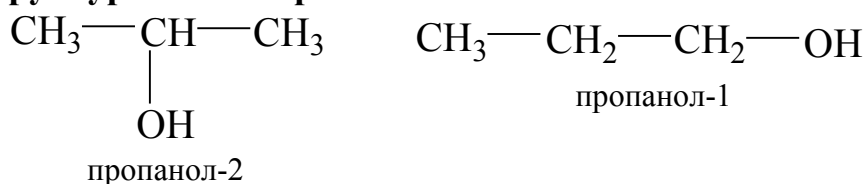
Составим название для следующего спирта:



4,4-диметил пентанол-2

Изомерия предельных одноатомных спиртов.

I. Структурная изомерия



II. Межклассовая изомерия

Предельные одноатомные спирты изомерны простым эфирам.



Особенности строения предельных одноатомных спиртов.

В предельных одноатомных спиртах вся электронная плотность с атомов углерода смещается на атом кислорода, так как он является сильноэлектроотрицательным элементом (отрицательный индуктивный эффект $-I$). В связи с этим атомы углерода приобретают частичный положительный заряд $+\delta$, а атом кислорода – частичный отрицательный заряд $-\delta$ (Рис. 10). Благодаря этому связь С–О является полярной и способна разрываться под действием заряженных частиц. Атом водорода также имеет частичный положительный заряд $+\delta$, так как его электронная плотность смещается на атом кислорода, в результате связь О–Н является сильнополярной и также способна разрываться под действием заряженных частиц. В итоге, *в молекулах спиртов способна замещаться как ОН–группа при разрыве связи С–О, так и атом водорода Н при разрыве связи О–Н.*

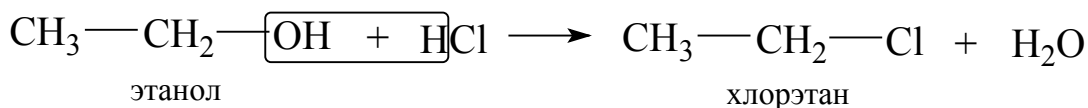
Химические свойства предельных одноатомных спиртов.

Предельные одноатомные спирты имеют 2 полярные связи: С–О и О–Н. Благодаря этому спирты способны вступать в реакции замещения гидроксигруппы ОН, а также в реакции замещения атома водорода Н в гидроксигруппе ОН. **Основной тип реакций предельных одноатомных спиртов – замещение.** Реакции замещения в спиртах протекают по ионному механизму. Например, реакции замещения гидроксигруппы ОН протекают по **механизму нуклеофильного замещения.**

1. Замещение гидроксильной группы (ОН)

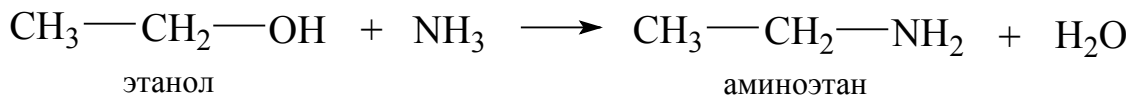
1) Гидрогалогенирование

Предельные одноатомные спирты способны реагировать с сильными минеральными кислотами, например, с галогенводородами.



В данной реакции гидроксильная группа –ОН замещается на атом хлора.

2) Взаимодействие с аммиаком NH₃

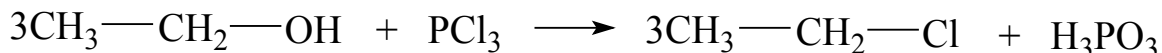


В данной реакции гидроксильная группа –ОН замещается на аминогруппу –NH₂.

3) Взаимодействие с PCl₅



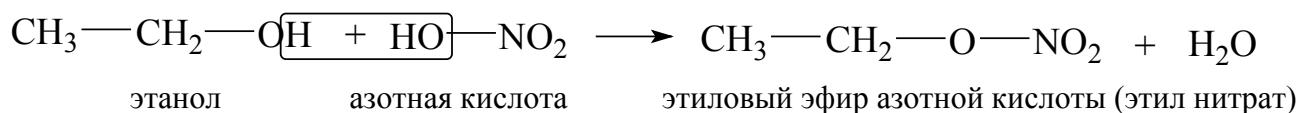
4) Взаимодействие с PCl₃



2. Замещение атома водорода Н в гидроксильной группе (ОН)

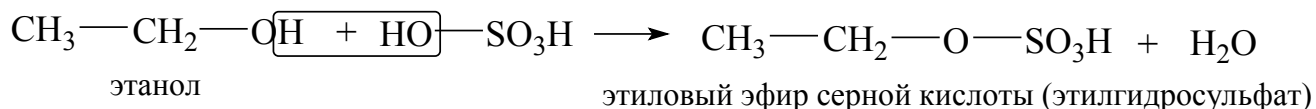
1) Нитрование

При взаимодействии спиртов с кислородосодержащими сильными кислотами происходит замещение атома водорода Н в гидроксильной группе (ОН). При этом образуются сложные эфиры.



При взаимодействии с азотной кислотой HNO_3 происходит замещение атома водорода Н в спирте на нитро-группу —NO_2 .

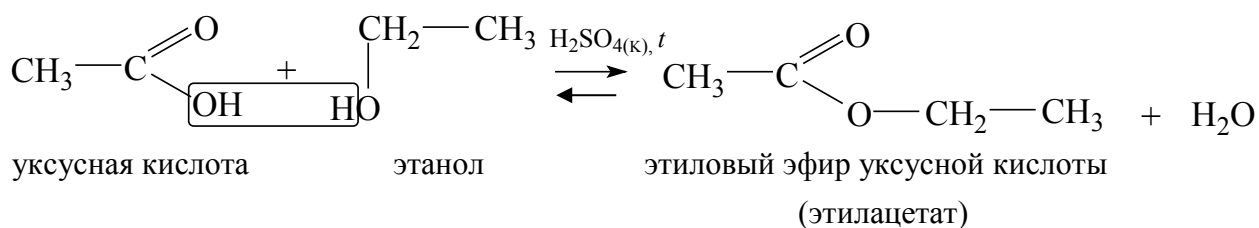
2) Сульфирование



При взаимодействии с серной кислотой H_2SO_4 происходит замещение атома водорода Н в спирте на сульфо-группу $\text{—SO}_3\text{H}$.

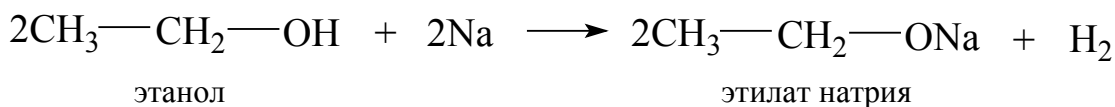
3) Реакция этерификации

Реакция этерификации – это взаимодействие спирта с карбоновой кислотой с образованием сложных эфиров.



4) Взаимодействие со щелочными металлами

Спирты способны, подобно кислотам, реагировать с очень активными металлами (щелочными металлами), при этом атом водорода в гидроксильной группе (ОН) замещается на атом металла. В итоге образуются металлоорганические вещества, называемые алкоголятами.



С точки зрения кислотно-основных свойств, предельные одноатомные спирты являются амфотерными соединениями:

- как слабые основания спирты реагируют с сильными кислотами

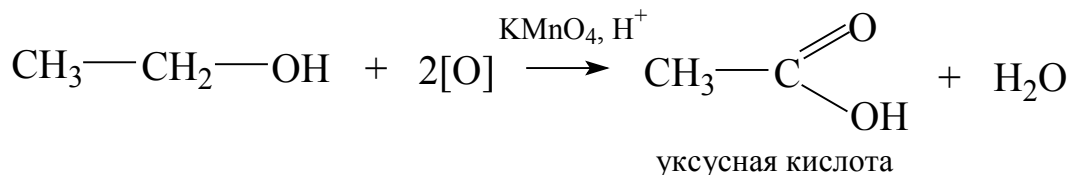
- как слабые кислоты спирты реагируют со щелочными металлами

Третичные спирты не подвергаются окислению.

2) Жёсткое окисление

При жёстком окислении первичных спиртов образуются карбоновые кислоты. При жёстком окислении вторичных спиртов образуются кетоны.

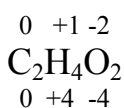
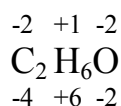
Схематично реакцию жёсткого окисления этанола можно записать следующим образом:



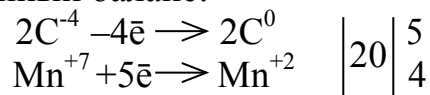
Запишем реакцию жёсткого окисления этанола в полном виде и уравняем методом электронного баланса. Допустим, кислую среду будет создавать серная кислота H_2SO_4 :



Определим степени окисления атомов углерода в органических веществах:



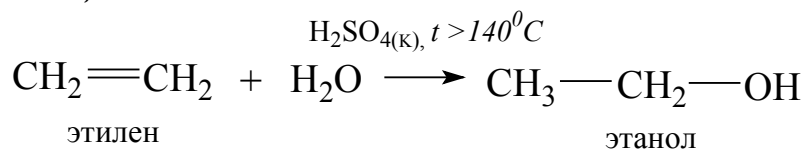
Составим электронный баланс:



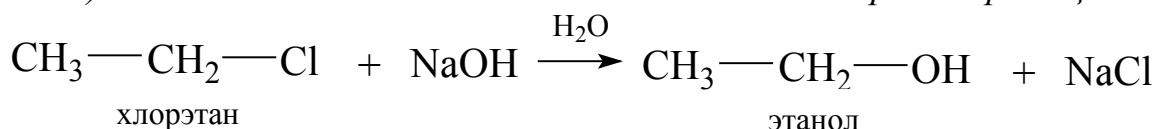
Качественными реакциями на предельные одноатомные спирты являются реакции со щелочными металлами (выделение газа H_2), окисление оксидом меди (выпадение красного осадка Cu), реакция этерификации (запах фруктов и цветов вследствие образования эфиров), также спирты имеют характерный алкогольный запах.

Получение предельных одноатомных спиртов.

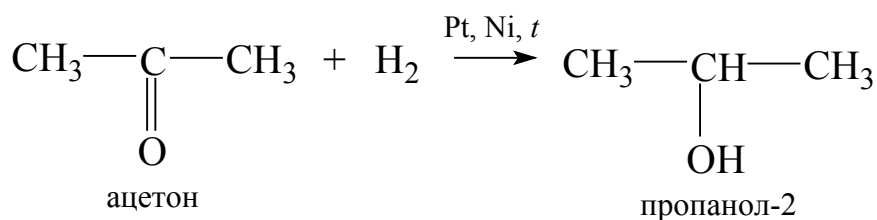
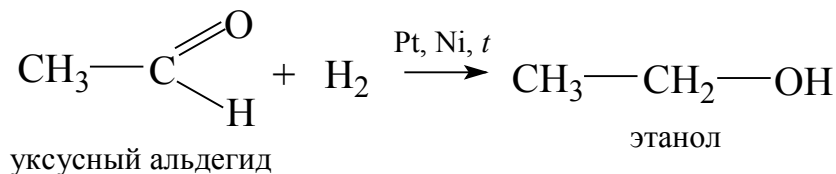
1) Гидратация алкенов



2) *Взаимодействие моногалогеналканов с водным раствором щелочи*

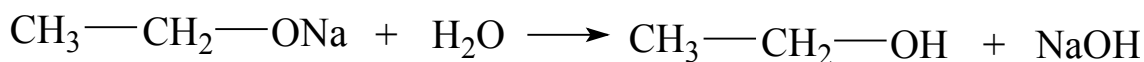
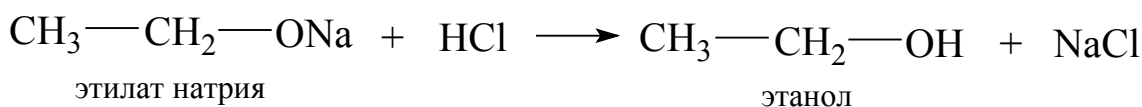


3) *Гидрирование альдегидов и кетонов*

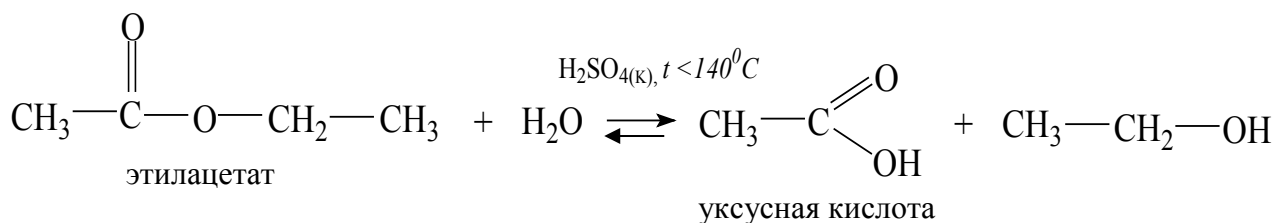
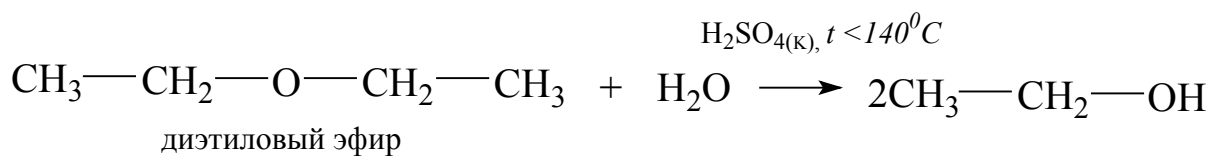


При гидрировании альдегидов и кетонов происходит разрыв двойной связи и присоединение атомов водорода Н к атому углерода С и атому кислорода О при двойной связи.

4) *Взаимодействие алкоколятов с кислотами и водой*



5) *Гидролиз простых и сложных эфиров*

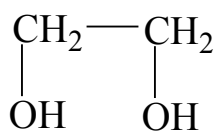


Многоатомные спирты.

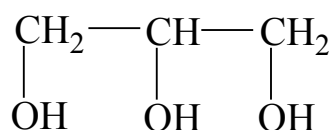
Многоатомными спиртами считаются спирты, содержащие 2 и более гидроксильные группы (ОН). В них входят двух- и трёхатомные спирты.

Многоатомные спирты – спирты, имеющие в составе 2 и более гидроксильные группы –ОН.

Главными представителями многоатомных спиртов являются глицерин и этиленгликоль:



(этандиол-1,2)
этиленгликоль



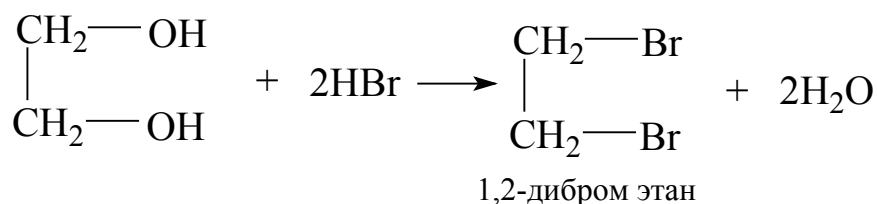
(пропантриол – 1,2,3)
глицерин

Глицерин и этиленгликоль при обычных условиях являются бесцветными тяжелыми маслянистыми жидкостями, нелетучими, сладкими на вкус, обладают низкими температурами плавления, но высокими температурами кипения. Это объясняется наличием водородных связей между молекулами многоатомных спиртов. Этиленгликоль является очень токсичным и ядовитым веществом, используется в промышленности для производства охлаждающих жидкостей (тосолов и антифризов). Глицерин, напротив, используется в пищевой промышленности, также в косметической. Глицерин входит в состав всех жиров.

Химические свойства многоатомных спиртов.

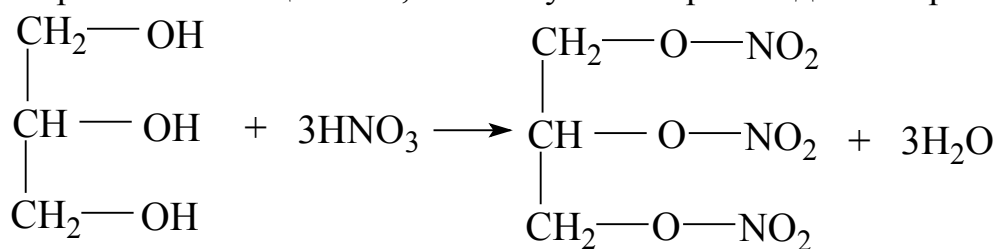
По строению многоатомные спирты аналогичны предельным одноатомным спиртам, они различаются только количеством гидроксильных групп. В связи с этим многоатомные спирты также могут реагировать с неорганическими (минеральными) и органическими (карбоновыми) кислотами, со щелочными металлами, вступать в реакции дегидратации.

1) Гидрогалогенирование



2) Нитрование

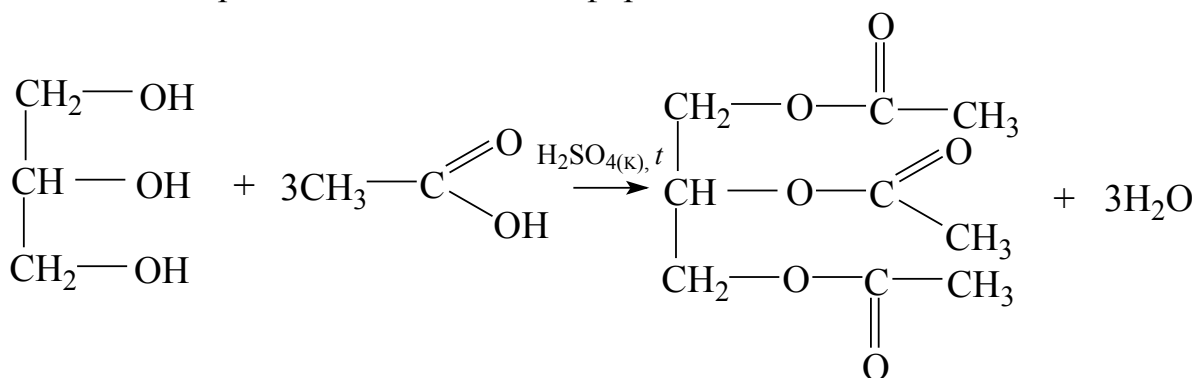
При взаимодействии глицерина с азотной кислотой образуется сложный эфир, получивший название «нитроглицерин». Нитроглицерин является взрывчатым веществом, используется в производстве пороха.



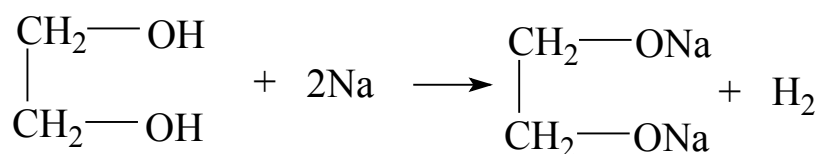
тринитрат глицерина (нитроглицерин)

3) Реакция этерификации

Многоатомные спирты способны реагировать с карбоновыми кислотами с образованием сложных эфиров.

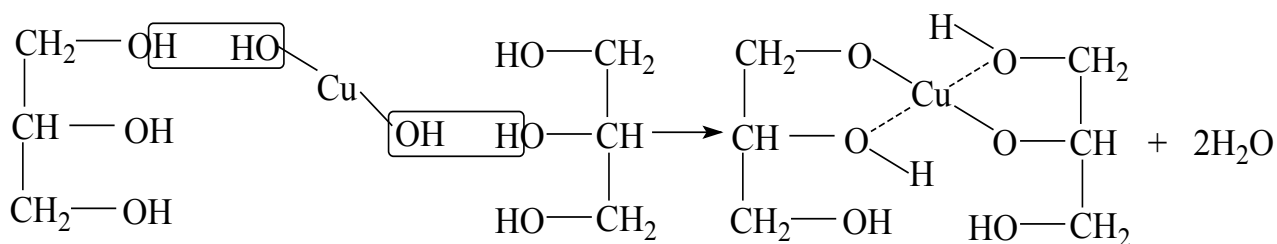


4) Взаимодействие со щелочными металлами



5) Взаимодействие с гидроксидом меди (II)

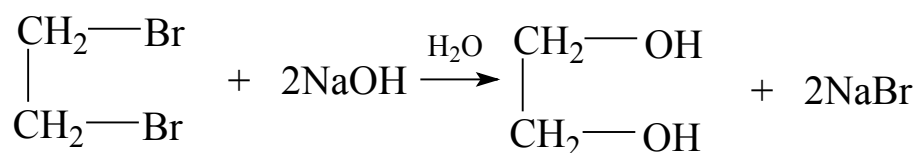
Качественной реакцией на многоатомные спирты является взаимодействие со свежеприготовленным гидроксидом меди (II) $\text{Cu}(\text{OH})_2$. При этом образуется комплексное соединение тёмно-синего цвета.



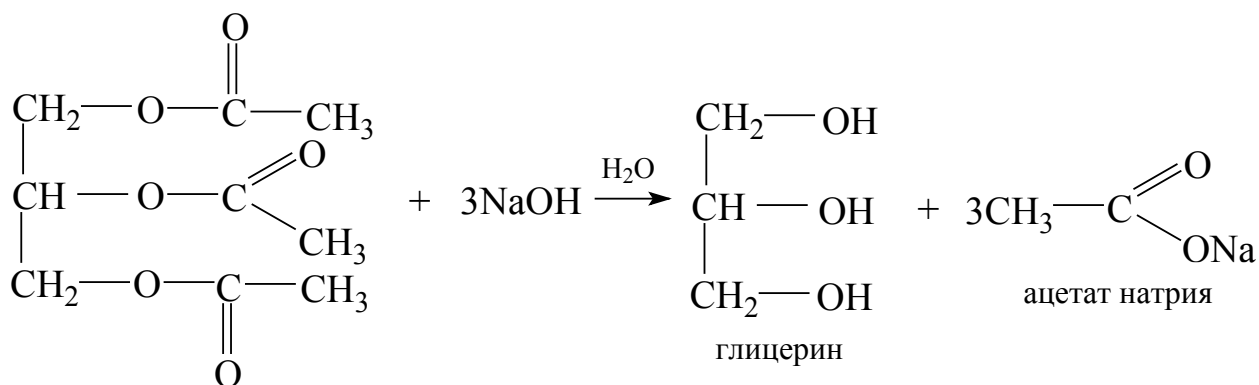
Комплексное соединение образуется с участием 2-х молекул многоатомного спирта, при этом 2 связи Cu–O являются ионными, образуются при отщеплении 2-х молекул воды H₂O, а 2 другие связи Cu–O являются донорно-акцепторными, образуются за счёт того, что атом меди Cu имеет свободные *d*-орбитали, а атомы кислорода O имеют неподелённые электронные пары. Благодаря этому данное комплексное соединение является довольно устойчивым.

Получение многоатомных спиртов.

1) *Взаимодействие галогенпроизводных с водным раствором щелочи*

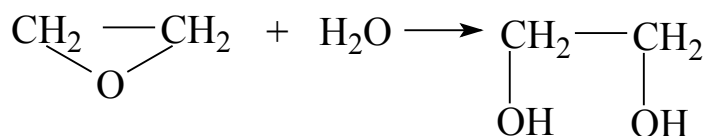


2) *Щелочной гидролиз сложных эфиров*



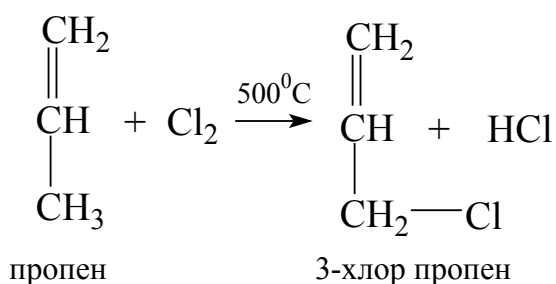
Щелочной гидролиз – это взаимодействие с водным раствором щёлочи. При щелочном гидролизе сложных эфиров образуется спирт и соли карбоновых кислот.

3) *Гидролиз оксида этилена (промышленное получение этиленгликоля)*

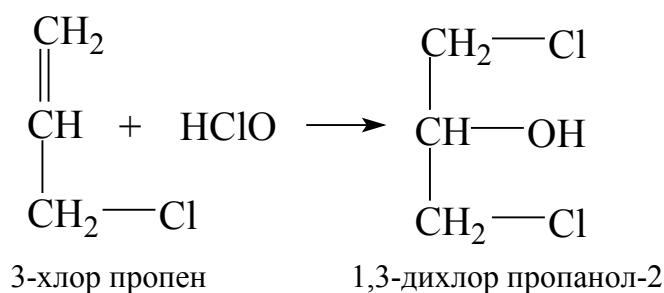


4) Промышленное получение глицерина из пропилена

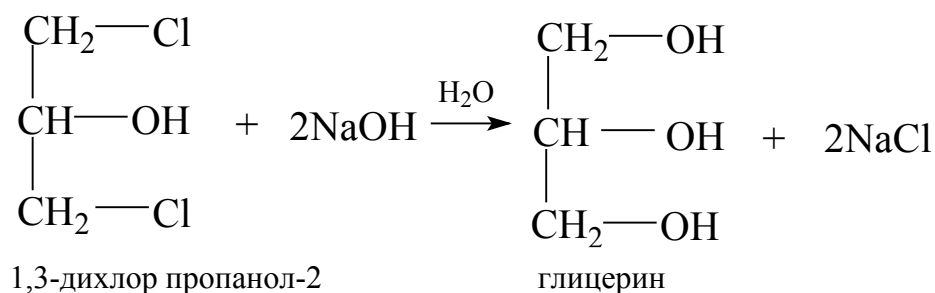
На первом этапе из пропилена (пропена) получают 3-хлор пропен хлорированием при 500°C :



На следующем этапе на 3-хлор пропен действуют хлорноватистой кислотой HClO , при этом образуется 1,3-дихлор пропанол-2:

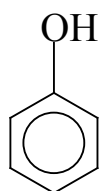


На последнем этапе на 1,3-дихлор пропанол-2 действуют водным раствором щёлочи и получают глицерин:

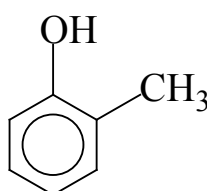


Ароматические спирты.

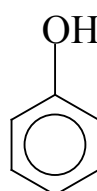
Представители:



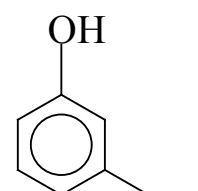
фенол



ортокрезол



гидрохинон



резорцин

Главным представителем является **фенол (гидроксибензол)**.

Фенол при обычных условиях представляет собой бесцветные кристаллы, неустойчивые на воздухе из-за окисления. Фенол способен растворяться как в полярных растворителях (воде, растворах щелочей), так и в неполярных (бензоле, ацетоне).

Фенол по свойствам несколько отличается от предельных одноатомных и многоатомных спиртов. Эти отличия связаны с особенностями строения. В феноле точно так же, как и в других спиртах, электронная плотность должна смещаться от атомов углерода (и от атома водорода в гидроксогруппе $-OH$) к атому кислорода вследствие отрицательного индуктивного эффекта ($-I$). Наибольшее влияние в молекуле фенола оказывает положительный мезомерный эффект ($+M$), связанный с тем, что p -электроны атома кислорода сопрягаются с π -электронным облаком бензольного кольца, то есть p -электроны атома кислорода как бы «достраивают» π -систему бензольного кольца. При этом электронная плотность с атома кислорода смещается на бензольное кольцо. Бензольное кольцо приобретает отрицательный заряд, атом кислорода испытывает электронный дефицит, на нём возникает частичный положительный заряд $+ \delta$ (Рис. 12).

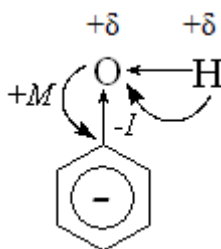


Рис. 12. Особенности строения и влияние атомов в феноле.

Таким образом, мезомерный эффект в молекуле бензола преобладает над индуктивным. В результате сопряжения электронов атома кислорода с бензольным кольцом связь $C-O$ становится более прочной, чем в одноатомных и многоатомных спиртах, а связь $O-H$ менее прочной из-за сильного смещения электронной плотности на атом кислорода и далее на бензольное кольцо. В связи с этими особенностями, **фенол практически не вступает в реакции замещения $-OH$, так как связь $C-O$ очень прочная, зато фенол активно вступает в реакции замещения атома водорода H с разрывом связи $O-H$.**

Фенол обладает более выраженными кислотными свойствами, чем предельные одноатомные и многоатомные спирты, поэтому он способен более активно вступать в реакции замещения атома водорода H в гидроксильной группе $-OH$, и практически не способен вступать в реакции замещения гидроксильной группы $-OH$.

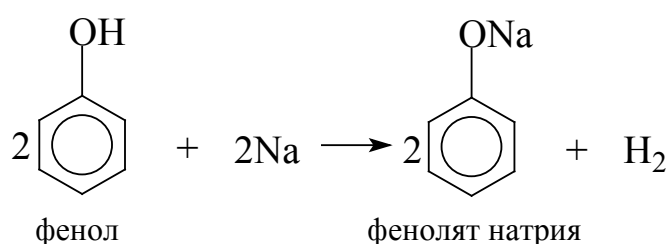
Фенол не является амфотерным соединением, как предельные одноатомные и многоатомные спирты, он проявляет только кислотные свойства. Благодаря этому:

- фенол не способен реагировать с галогенводородами;
- фенол не вступает в реакцию этерификации с карбоновыми кислотами;
- фенол не вступает в реакции дегидратации;

Химические свойства фенола.

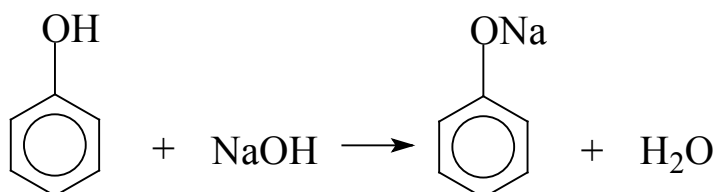
1. Реакции по гидроксильной группе (ОН)

1) Взаимодействие со щелочными металлами



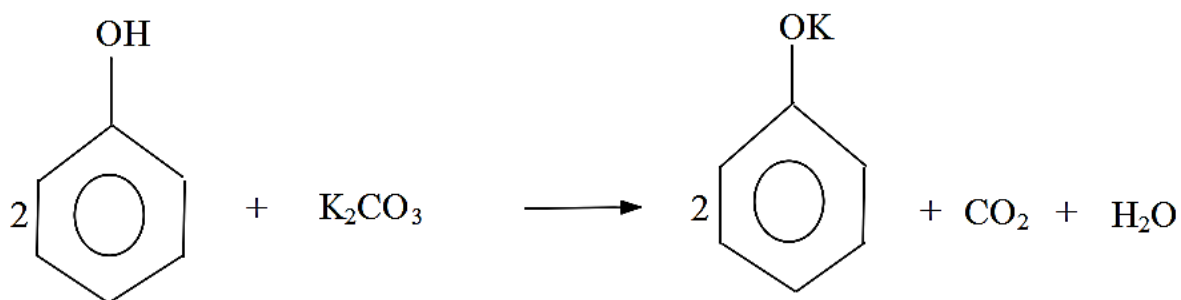
2) Взаимодействие со щелочами

Фенол обладает более сильными кислотными свойствами, чем предельные одноатомные и многоатомные спирты, поэтому способен реагировать не только со щелочными металлами, но и с растворами щелочей.



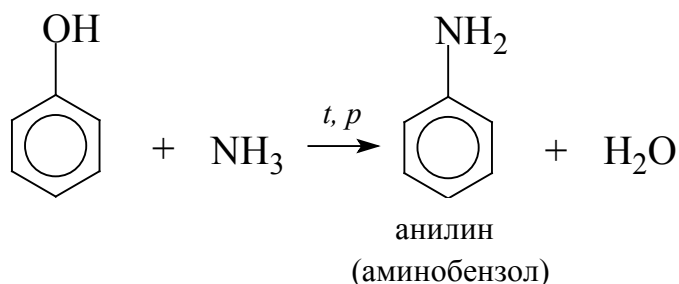
3) Взаимодействие с солями слабых кислот.

Фенол как кислота способен вытеснять из солей более слабые кислоты



4) Взаимодействие с аммиаком NH_3

При высокой температуре и давлении фенол всё таки способен вступать в реакцию замещения гидроксильной группы $-OH$, при этом она замещается на аминогруппу $-NH_2$. Образуется ароматический амин анилин.

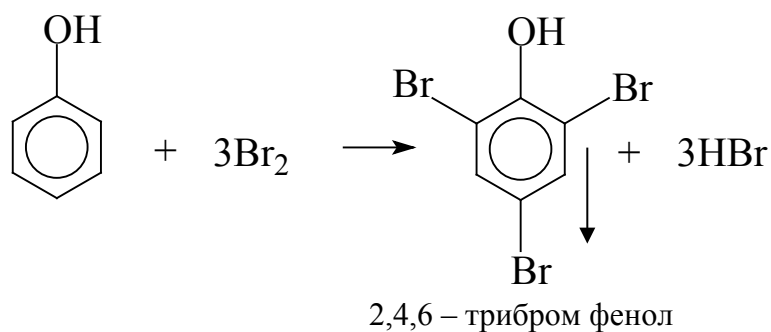


2. Реакции по бензольному кольцу

Фенол, также как и арены, способен вступать в реакции замещения с галогенами, концентрированной азотной, серной кислотами, вступать в реакции алкилирования. Гидроксильная группа (OH) в феноле является заместителем I – ого рода, поэтому направляет замещения в положения 2,4,6. Гидроксильная группа $-OH$ облегчает реакции замещения в бензольном кольце по сравнению с бензолом и его гомологами (толуолом, кумолом), поэтому **реакции замещения в феноле протекают сразу по всем 3-м положениям 2,4,6.**

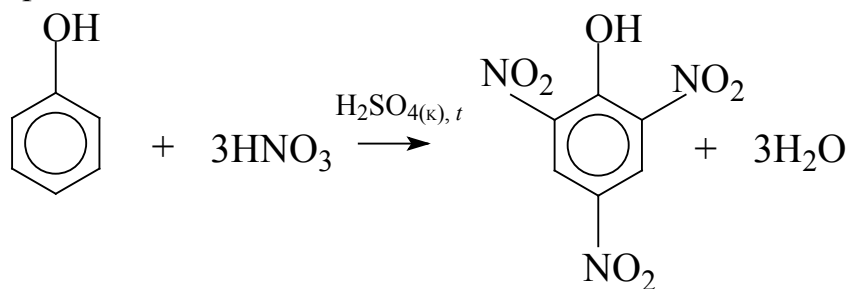
1) Галогенирование

Благодаря тому, что гидроксильная группа $-OH$ сильно облегчает реакции замещения, фенол реагирует с галогенами при обычных условиях (с хлором, бромной водой), в то время как бензол и его гомологи реагируют с галогенами при нагревании в присутствии катализаторов.



В данной реакции выпадает белый осадок 2,4,6 – трибром фенол

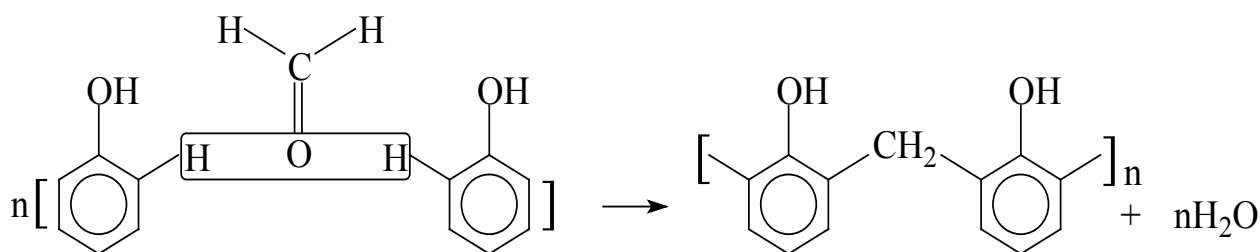
2) Нитрование



2,4,6 – тринитро фенол
(пикриновая кислота)

3) Реакция поликонденсации

Реакция поликонденсации – это образование полимера с выделением побочного продукта. При полимеризации побочный продукт не выделяется. Фенол способен вступать в реакцию поликонденсации с формальдегидом (метаналем) с образованием фенолформальдегидных смол.

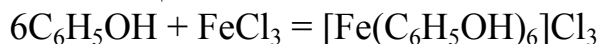


фенолформальдегидная смола

В результате реакции поликонденсации происходит образование длинной полимерной цепи с отщеплением молекул воды.

3. Реакция с хлоридом железа (III)

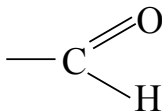
Взаимодействие с хлоридом железа (III) является качественной реакцией на фенол. При этом образуется комплексное соединение, раствор окрашивается в фиолетовый цвет.



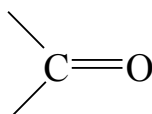
Качественными реакциями на фенол являются растворение в щелочах, обесцвечивание бромной воды с выпадением осадка, образование фиолетового раствора с FeCl_3 , выделение газа при взаимодействии с K_2CO_3

§ 4.2. АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ.

Альдегиды – это кислородосодержащие органические вещества, имеющие в составе одну или несколько альдегидных групп:

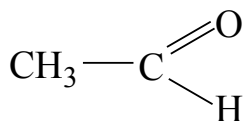


Кетоны – это кислородосодержащие органические вещества, имеющие в составе одну или несколько карбонильных групп:



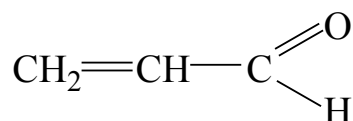
Классификация альдегидов:

1) **Предельные (насыщенные)** – альдегидная группа соединена с предельным радикалом:



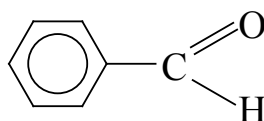
этаналь (уксусный альдегид)

2) **Непредельные (ненасыщенные)** – альдегидная группа соединена с радикалом, имеющим в составе кратные связи:



пропеналь (акролеин)

3) **Ароматические** – альдегидная группа соединена с бензольным кольцом:

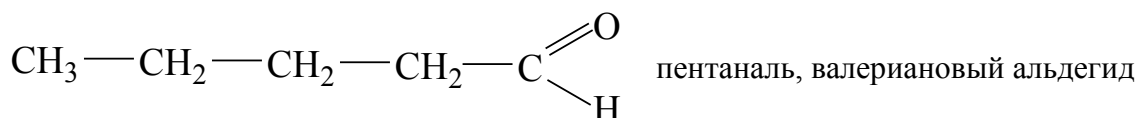
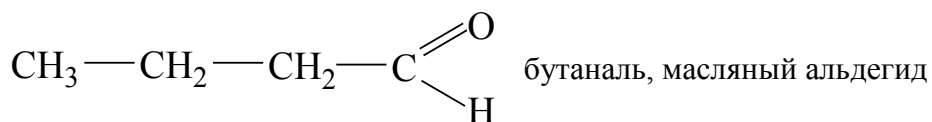
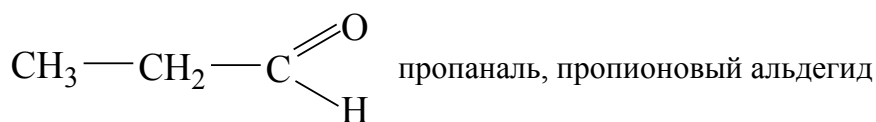
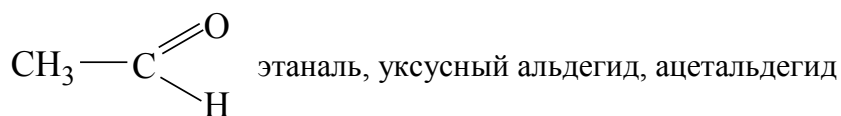
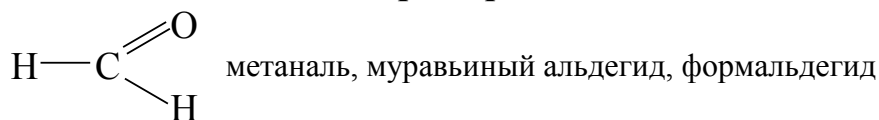


бензойный альдегид
(бензальдегид)

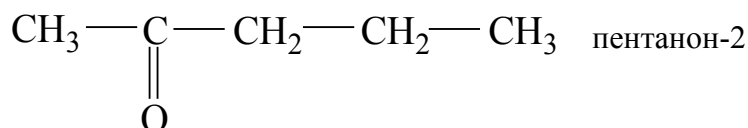
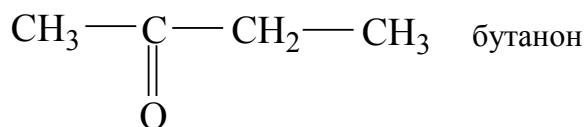
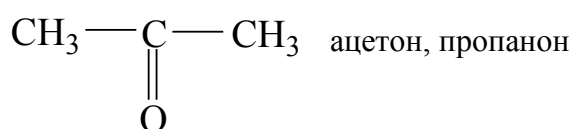
Предельные альдегиды и кетоны.

Предельные альдегиды и кетоны имеют в составе предельный радикал. Формула гомологического ряда предельных альдегидов и кетонов: $C_nH_{2n}O$.

Гомологический ряд предельных альдегидов:



Гомологический ряд предельных кетонов:



Особенности номенклатуры предельных альдегидов и кетонов.

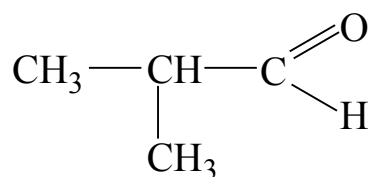
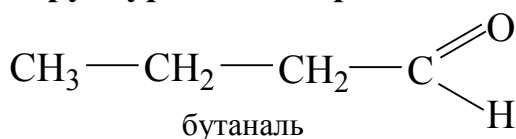
1. Выбор основной цепи

В альдегидах основная цепь должна содержать альдегидную группу. В кетонах основная цепь должна содержать карбонильную группу.

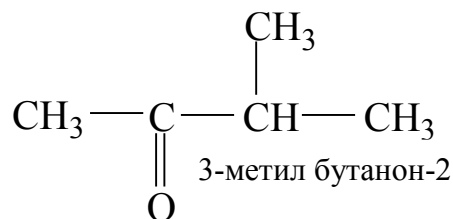
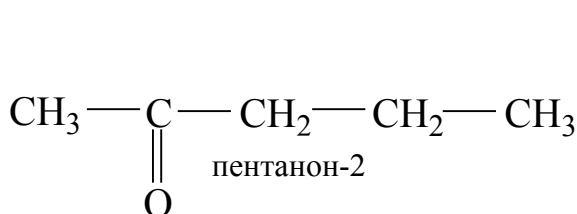
2. Нумерация основной цепи

Изомерия предельных альдегидов и кетонов.

I. Структурная изомерия

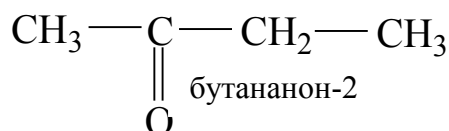
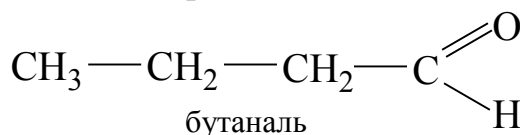


2-метил пропаналь



II. Межклассовая изомерия

Альдегиды изомерны кетонам с аналогичным числом атомов углерода.



Особенности строения предельных альдегидов и кетонов.

В альдегидах и кетонах электронная плотность смещается от атомов углерода и водорода к атому кислорода (отрицательный индуктивный эффект $-I$). При этом p -электроны двойной связи сопрягаются с p -электронами атома кислорода O (отрицательный мезомерный эффект $-M$). Таким образом, оба электронных эффекта действуют в направлении смещения электронной плотности от атомов углерода C к атому кислорода O, при этом атом углерода при двойной связи приобретает частичный положительный заряд $+\delta$, а атом кислорода – частичный отрицательный заряд $-\delta$ (Рис. 13).

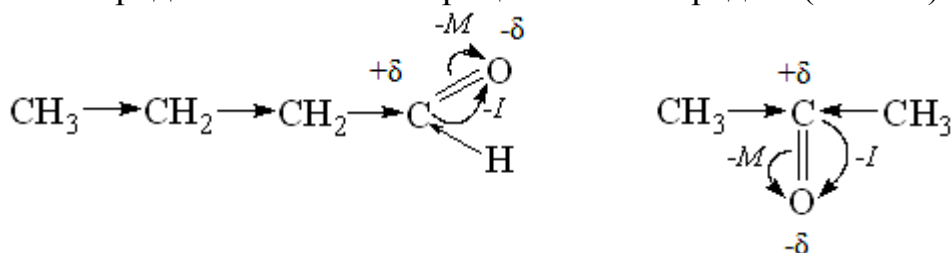


Рис. 13. Электронные эффекты в молекулах предельных альдегидов и кетонов.

В результате мощного действия 2-х электронных эффектов связь C=O является сильнополярной и более полярной, чем двойная связь C=C в алкенах или диенах. Благодаря высокой полярности двойная связь C=O способна легко разрываться под действием заряженных частиц, поэтому альдегиды активно вступают в реакции присоединения с разрывом двойной связи в карбонильной группе C=O.

Атом углерода С в карбонильной группе С=О находится в sp^2 – гибридизации. Форма молекулы альдегидов и кетонов плоскостная, валентный угол при карбонильной группе 120° .

Физические свойства предельных альдегидов и кетонов.

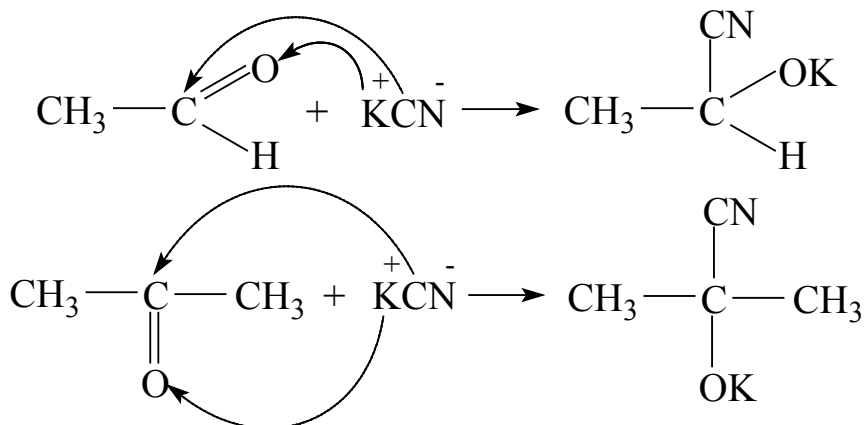
Формальдегид (альдегид с 1 атомом углерода) является газом. Остальные кетоны и альдегиды с числом атомов углерода до 12 являются жидкостями, с числом атомов углерода более 12 – твёрдыми веществами. Все альдегиды и кетоны обладают резким запахом, токсичны. Низшие альдегиды и кетоны очень летучи, так как имеют очень низкие температуры кипения, хорошо растворимы в воде из-за полярности молекул. Раствор формальдегида в воде называется *формалином*. Высшие альдегиды и кетоны (с большим числом атомов углерода) в воде не растворимы, их молекулы неполярные. Альдегиды и кетоны являются хорошими растворителями, растворяют большинство органических соединений с высоким и низким числом атомов углерода. Например, ацетон (пропанон) используется в быту и промышленности как растворитель красок, эмалей, лаков и так далее. Температуры кипения и плавления у альдегидов и кетонов ниже, чем у соответствующих спиртов, так как между молекулами альдегидов и кетонов не образуются водородные связи.

Химические свойства предельных альдегидов и кетонов.

Альдегиды и кетоны имеют в составе сильнополярную двойную связь С=О, поэтому способны вступать в реакции присоединения с разрывом двойной связи. **Основной тип реакций альдегидов и кетонов – присоединение.** Присоединение с участием альдегидов и кетонов протекает по ионному механизму нуклеофильного присоединения.

1. Присоединение

1) Взаимодействие с KCN



Обратите внимание, что при разрыве двойной связи отрицательная частица (CN^-) присоединяется к атому углерода С, а положительная частица (K^+) присоединяется к атому кислорода О.

Рассмотрим механизм нуклеофильного присоединения на примере взаимодействия этанала с цианидом калия KCN.

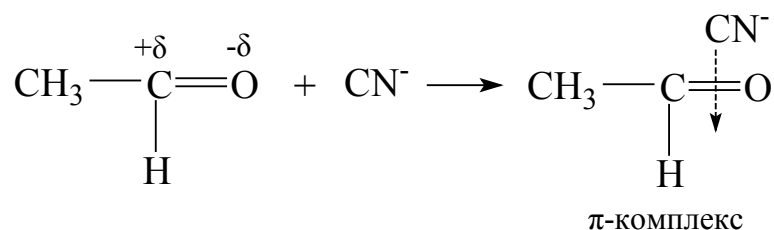
- образование нуклеофильной частицы



В данном случае нуклеофильной частицей является отрицательно-заряженный цианид-ион CN^- .

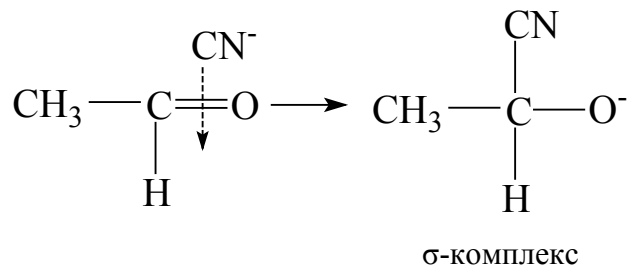
- образование π -комплекса

На следующем этапе нуклеофильная частица атакует молекулу этанала, при этом электроны нуклеофильной частицы сопрягаются с электронами π -связи $\text{C}=\text{O}$. Образуется π -комплекс.

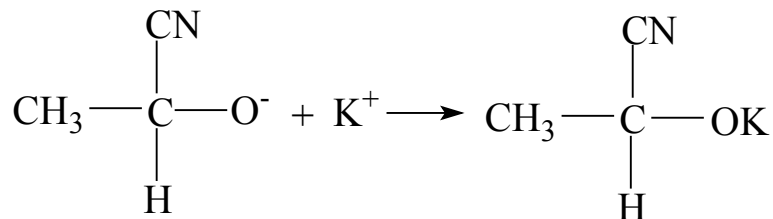


- образование σ -комплекса (карбокатиона)

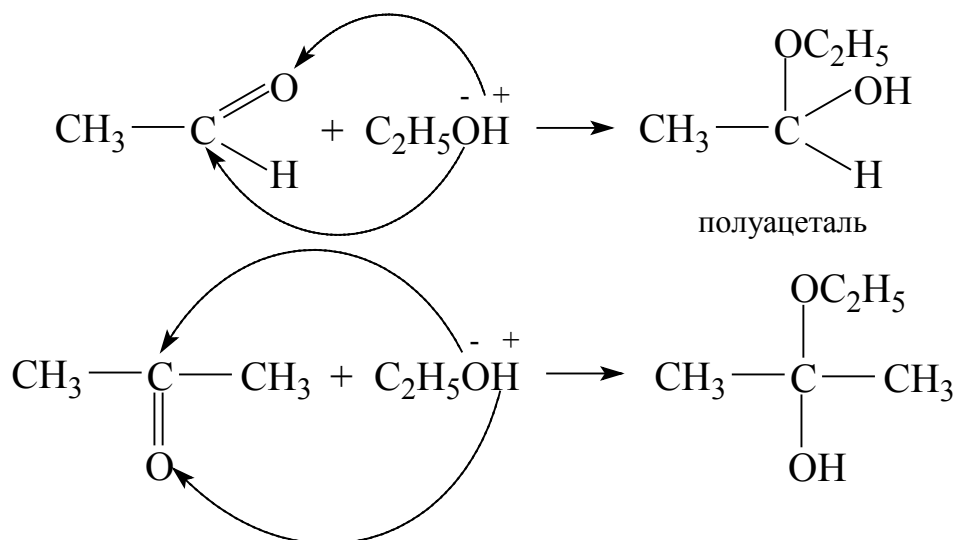
Так как нуклеофильная частица обладает отрицательным зарядом, то она присоединяется к атому углерода, который имеет частичный положительный заряд $+\delta$. При этом разрывается двойная связь, образуется новая связь $\text{C}-\text{CN}$, а отрицательный заряд локализуется на атоме кислорода O. Образуется σ -комплекс (отрицательно-заряженный карбокатион):



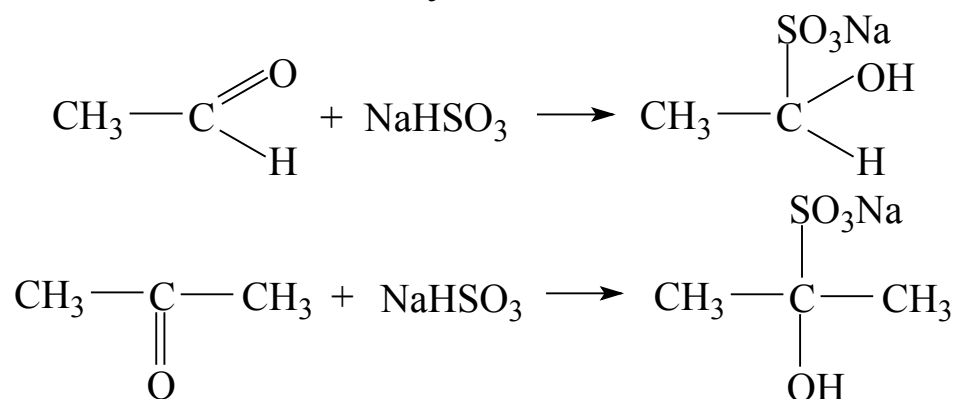
- разрушение σ -комплекса



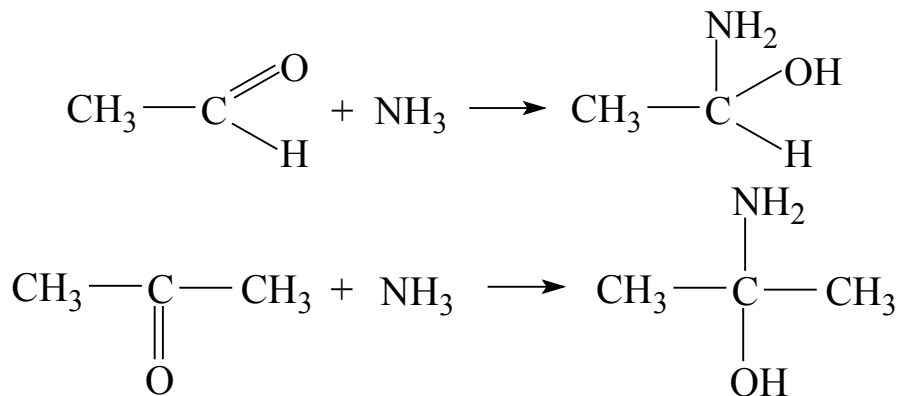
2) Взаимодействие с этиловым спиртом C_2H_5OH (образование полуацеталей)



3) Взаимодействие с NaHSO_3

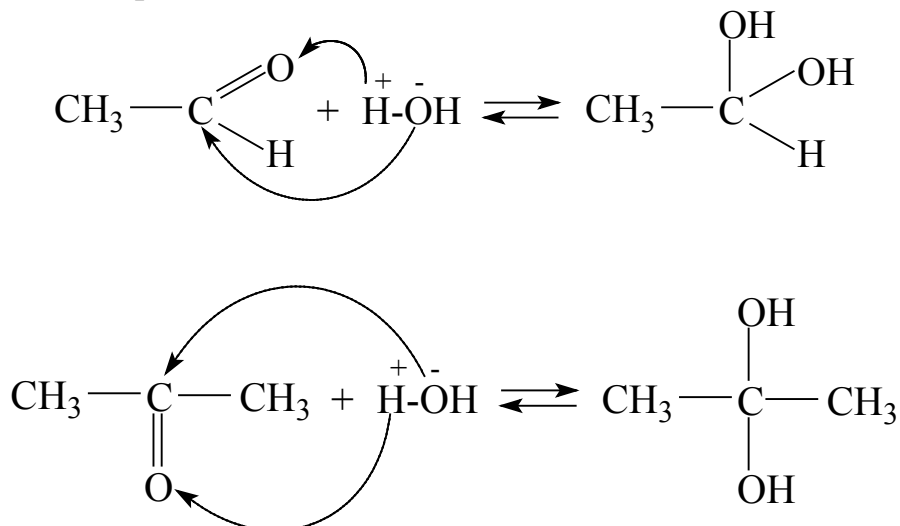


4) Взаимодействие с аммиаком NH_3



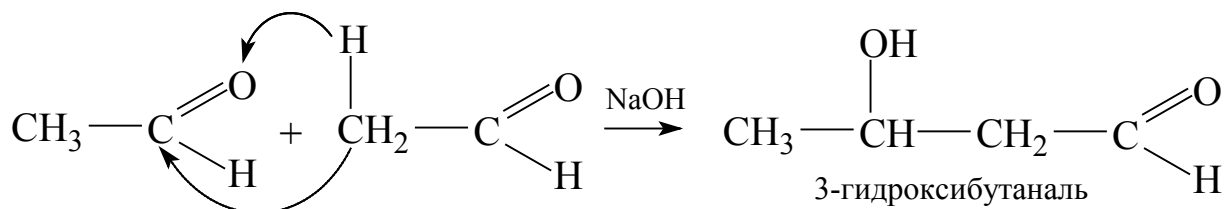
5) Взаимодействие с H₂O

Взаимодействие альдегидов и кетонов с водой является обратимым процессом. В результате присоединения молекулы воды альдегиды и кетоны превращаются в двухатомные спирты, которые являются неустойчивыми, так как две гидроксильные группы (ОН) находятся при 1-ом атоме углерода, поэтому способны разлагаться снова до исходных веществ.



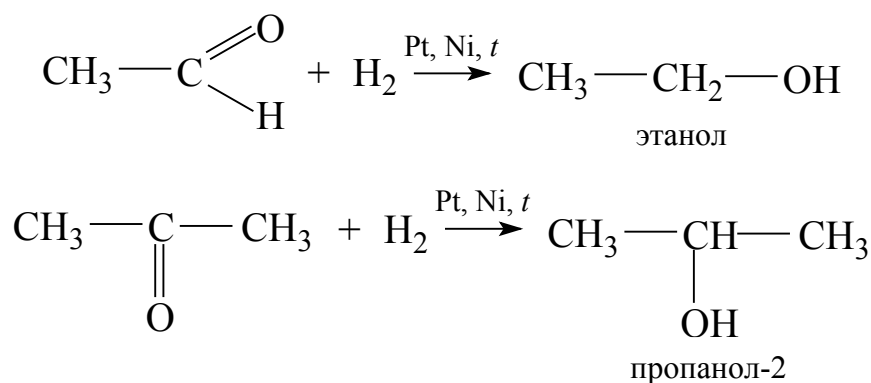
6) Альдольная конденсация

Альдольная конденсация – это соединение 2-х молекул альдегида, протекает в щелочной среде.



7) Гидрирование

При гидрировании предельных альдегидов и кетонов образуются предельные одноатомные спирты.

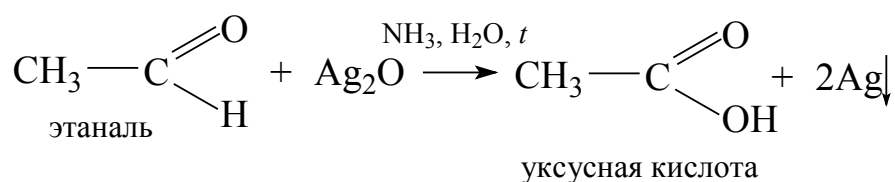


2. Окисление

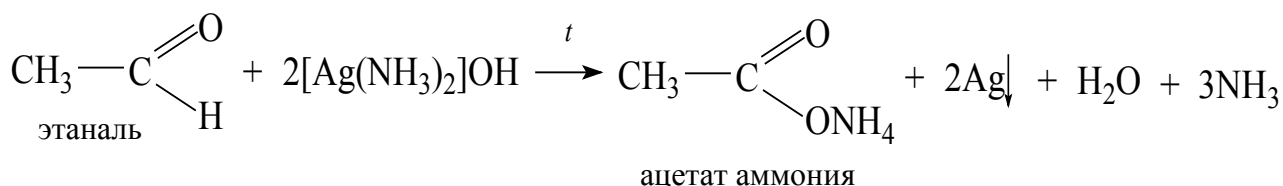
1) Реакция «серебряного зеркала»

Реакция «серебряного зеркала» – взаимодействие альдегидов с аммиачным раствором оксида серебра $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ при слабом нагревании. Реакция получила такое название из-за образующего серебристого налёта на стенках реакционной посуды. В данной реакции альдегиды окисляются до карбоновых кислот (солей карбоновых кислот). Кетоны не способны окисляться до карбоновых кислот, реакции «серебряного зеркала» не подвергаются.

Упрощенно реакцию можно записать, используя оксид серебра Ag_2O , указав в условиях среду раствора аммиака ($\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$):

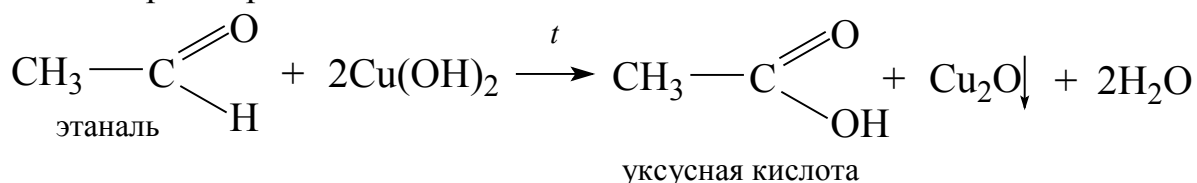


Запишем реакцию «серебряного зеркала», используя аммиачный раствор оксида серебра $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$:



2) Взаимодействие с $\text{Cu}(\text{OH})_2$

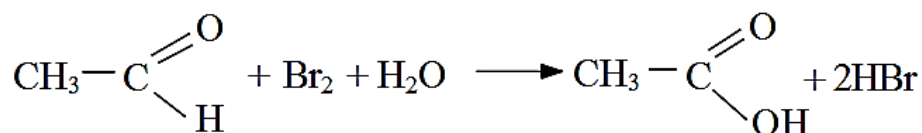
Альдегиды окисляются гидроксидом меди (II) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ до карбоновых кислот при нагревании.



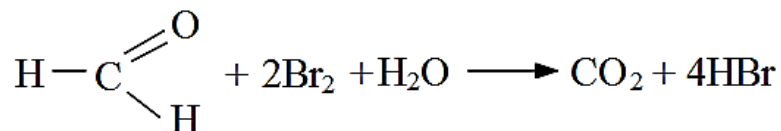
В данной реакции синий осадок $\text{Cu}(\text{OH})_2$ превращается в красный осадок Cu_2O .

3) Окисление галогенами (бромной водой)

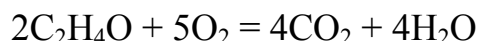
Альдегиды являются сильными восстановителями, и способны окисляться разными окислителями, в том числе, и галогенами, могут обесцвечивать бромную воду.



При действии сильных окислителей (галогены, KMnO_4) на формальдегид, идет образование не карбоновой кислоты, а углекислого газа CO_2 , так как один атом углерода максимально окисляется при действии сильных окислителей и переходит в максимальную степень окисления +4



4) Горение

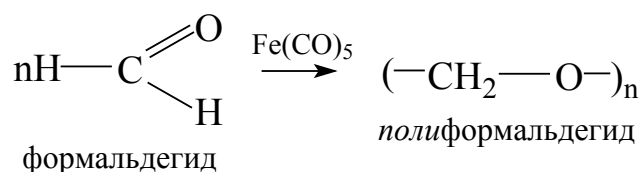


3. Полимеризация

Альдегиды и кетоны, подобно непредельным углеводородам, способны полимеризоваться с разрывом кратной связи $\text{C}=\text{O}$.

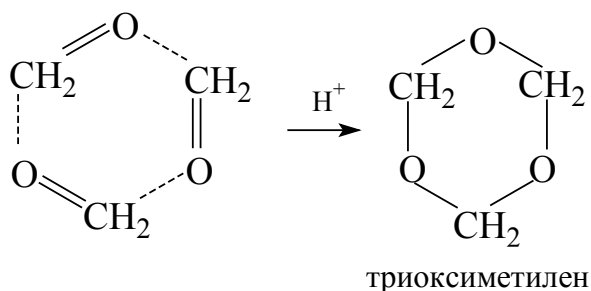
1) *Линейная полимеризация формальдегида*

Линейная полимеризация формальдегида протекает в присутствии пентакарбонила железа $\text{Fe}(\text{CO})_5$:

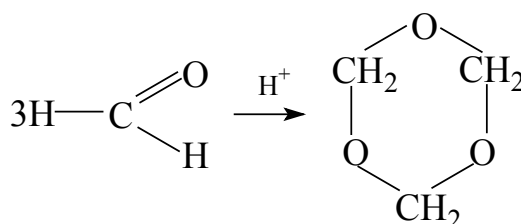


2) *Циклотримеризация формальдегида*

Формальдегид, подобно ацетилену, в кислой среде способен образовывать циклический тример.

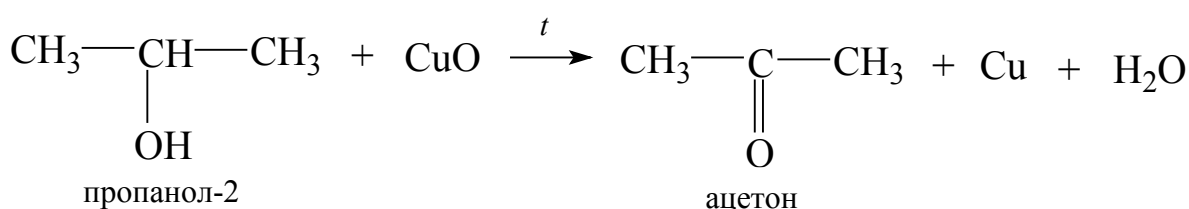
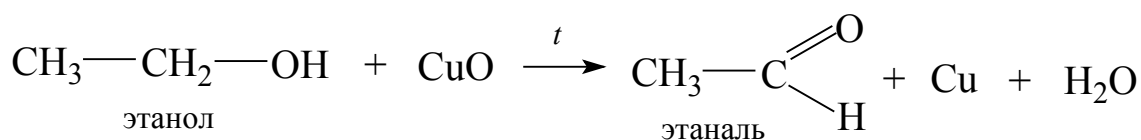


В упрощенном виде данную реакцию можно записать следующим образом:

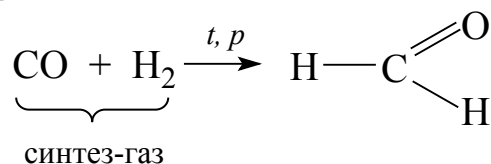


При взаимодействии дигалогеналканов с водным раствором щелочи образуются неустойчивые двухатомные спирты (две гидроксильные группы -ОН находятся при одном атоме углерода), которые разлагаются до альдегида с отщеплением молекулы воды H₂O.

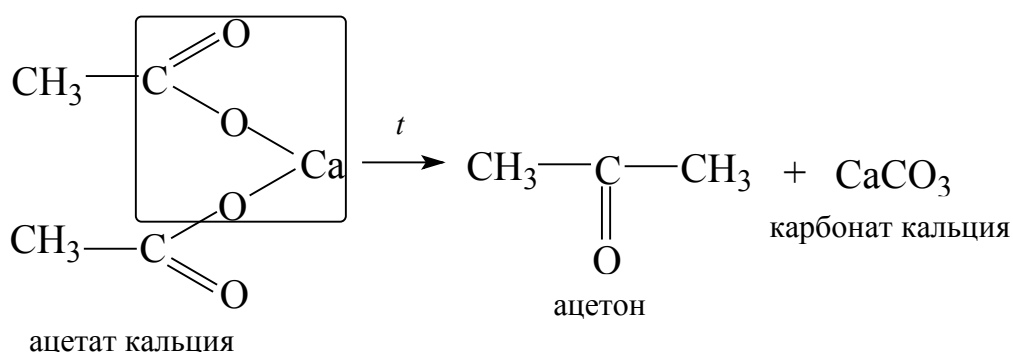
4) Окисление предельных одноатомных спиртов оксидом меди (II)
CuO



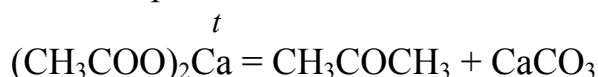
5) Получение формальдегида из синтез-газа



6) Получение ацетона при разложении ацетата кальция

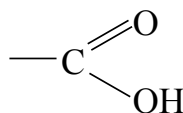


В молекулярном виде реакцию можно записать следующим образом:



§ 4.3. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ.

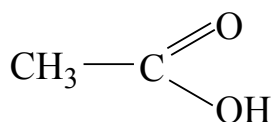
Карбоновые кислоты – это кислородосодержащие органические вещества, имеющие в составе одну или несколько карбоксильных групп:



Классификация карбоновых кислот.

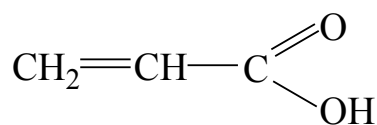
По характеру радикала карбоновые кислоты делятся на:

– *предельные*:



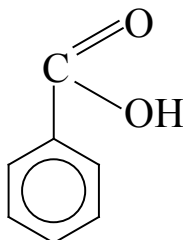
уксусная кислота

– *непредельные*:



акриловая кислота

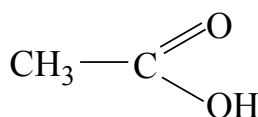
– *ароматические*:



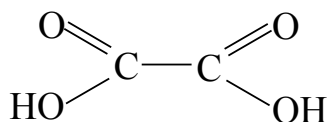
бензойная кислота

В зависимости от числа карбоксильных групп в молекуле карбоновые кислоты делятся на:

– *одноосновные*:



– *двухосновные*:



щавелевая кислота

Получение и свойства будут рассмотрены на примере *предельных одноосновных карбоновых кислот*, которые имеют формулу гомологического ряда $C_nH_{2n+1}COOH$ или $C_nH_{2n}O_2$

Гомологический ряд предельных одноатомных карбоновых кислот:

Молекулярная формула	Краткая структурная формула	Название	Название солей данной кислоты
HCOOH	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$	<i>метановая, муравьиная кислота</i>	<i>формиаты (метанаты)</i>
CH ₃ COOH	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$	<i>этановая, уксусная кислота</i>	<i>ацетаты (этанаты)</i>
C ₂ H ₅ COOH	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$	<i>пропановая, пропионовая кислота</i>	<i>пропионаты (пропанаты)</i>
C ₃ H ₇ COOH	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$	<i>бутановая, масляная кислота</i>	<i>бутираты (бутанаты)</i>
C ₄ H ₉ COOH	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$	<i>пентановая, валериановая кислота</i>	<i>валераты (пентанаты)</i>
C ₅ H ₁₁ COOH	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$	<i>гексановая, капроновая кислота</i>	<i>капронаты (гексанаты)</i>

Табл. 8. Гомологический ряд предельных одноосновных карбоновых кислот.

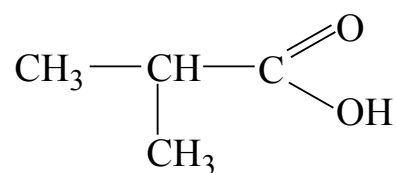
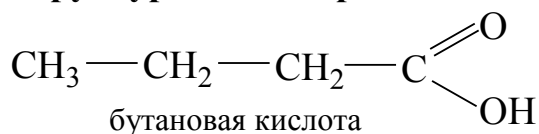
Карбоновые кислоты с большим числом атомов углерода называют *жирными* по тому признаку, что их остатки входят в состав жиров. Существуют предельные и непредельные жирные кислоты:

Молекулярная формула	Краткая структурная формула	название	характер радикала
C ₁₇ H ₃₅ COOH	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH	<i>стеариновая кислота</i>	<i>предельная</i>
C ₁₅ H ₃₁ COOH	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH	<i>пальмитиновая кислота</i>	<i>предельная</i>
C ₁₇ H ₃₃ COOH	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	<i>олеиновая кислота</i>	<i>непредельная</i>
C ₁₇ H ₃₁ COOH	CH ₃ (CH ₂) ₃ -(CH ₂ -CH=CH) ₂ -(CH ₂) ₇ -COOH	<i>линолевая кислота</i>	<i>непредельная</i>
C ₁₇ H ₂₉ COOH	CH ₃ -(CH ₂ -CH=CH) ₃ -(CH ₂) ₇ -COOH	<i>линоленовая кислота</i>	<i>непредельная</i>

Табл. 9. Жирные кислоты

Изомерия предельных одноосновных карбоновых кислот.

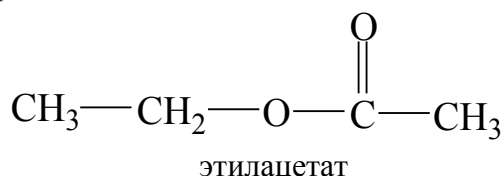
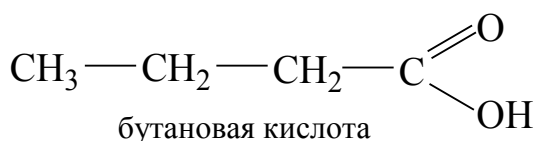
I. Структурная изомерия



2-метил пропановая кислота

II. Межклассовая изомерия

Предельные одноосновные карбоновые кислоты изомерны сложным эфирам с аналогичным числом атомов углерода.



Особенности строения предельных одноосновных карбоновых кислот.

В предельных одноатомных карбоновых кислотах наблюдаются те же эффекты, что в альдегидах и кетонах (Рис. 14). Точно так же электронная плотность смещается от атома углерода к атому кислорода (отрицательный индуктивный эффект $-I$), при этом p -электроны двойной связи сопрягаются с p -электронами атома кислорода O (отрицательный мезомерный эффект $-M$). В отличие от альдегидов и кетонов двойная связь C=O в карбоновых кислотах не обладает высокой полярностью, так как частичный положительный заряд $+\delta$ на атоме углерода при двойной связи сильно гасится за счёт смещения электронной плотности к нему от атома кислорода в OH-группе (положительный мезомерный эффект $+M$), при этом происходит сопряжение электронов атома кислорода в OH-группе с двойной связью. Таким образом, двойная связь C=O в карбоновых кислотах менее полярная, чем в альдегидах и кетонах, следовательно, более прочная, поэтому тяжело рвется. **В следствие более высокой прочности двойной связи C=O в карбоновых кислотах, нежели в альдегидах и кетонах, карбоновые кислоты не вступают в реакции присоединения в отличие от альдегидов и кетонов.**

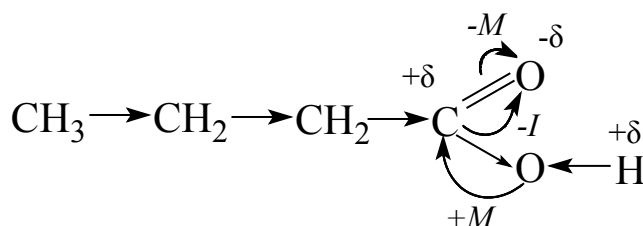


Рис. 14. Электронные эффекты в молекуле предельной одноосновной кислоты.

За счёт сильного смещения электронов кислорода и водорода в ОН-группе в направлении двойной связи вследствие положительного мезомерного эффекта $+M$, связь О–Н становится менее прочной, поэтому разрывается легче, чем двойная связь С=О.

Благодаря этому, карбоновые кислоты более склонны вступить в реакции замещения атома водорода в ОН-группе, нежели в реакции присоединения с разрывом двойной связи.

Физические свойства предельных одноосновных карбоновых кислот.

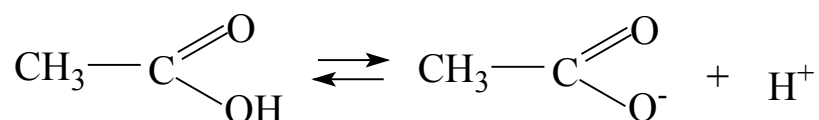
Карбоновые кислоты с числом атомов углерода от 1 до 8 являются жидкостями с характерным запахом, хорошо растворимые в воде, так как их молекулы являются полярными. Карбоновые кислоты с числом атомов углерода более 8 – твёрдые маслообразные вещества, плохо растворимые в воде, но хорошо растворимые в спиртах, бензоле, эфирах, так как с возрастанием числа атомов углерода полярность молекул снижается. Молекулы карбоновых кислот способны к образованию водородных связей, поэтому их температуры кипения и плавления значительно выше, чем у соответствующих алканов.

Химические свойства карбоновых кислот.

Полярность двойной связи С=О в карбоновых кислотах намного ниже, чем в альдегидах и кетонах, поэтому карбоновые кислоты не вступают в реакции присоединения. *Основной тип реакций карбоновых кислот – замещение.*

1. Диссоциация

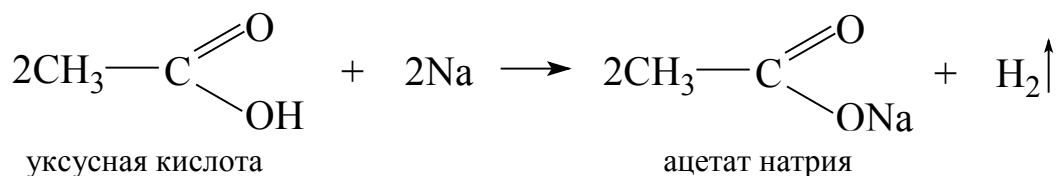
Карбоновые кислоты способны диссоциировать с образованием ионов водорода H^+ и кислотного остатка. Чем больше атомов углерода в карбоновой кислоте, тем хуже растворимость и диссоциация. Муравьиная и уксусная кислоты являются электролитами средней силы, способны диссоциировать на ионы обратимо. Более высшие карбоновые кислоты являются слабыми электролитами, поэтому в растворе плохо диссоциируют с образованием ионов.



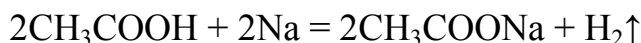
2. Реакции замещения атома водорода в ОН-группе

Карбоновые кислоты, точно также как и неорганические (минеральные) кислоты, способны реагировать с металлами, оксидами и гидроксидами металлов.

1) *Взаимодействие с металлами*

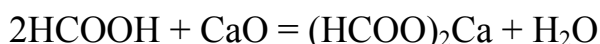
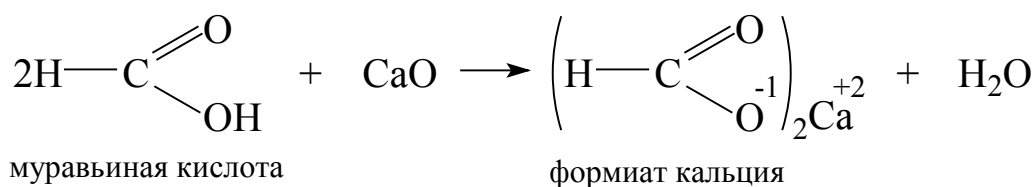


В молекулярном виде данную реакцию можно записать следующим образом:

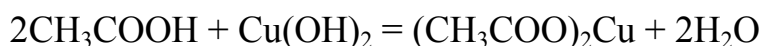
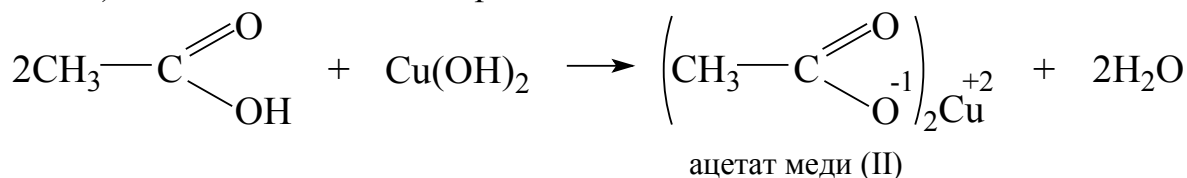


Как и неорганические, карбоновые кислоты способны реагировать только с металлами, стоящими в ряду напряжения до водорода H.

2) *Взаимодействие с оксидами металлов*

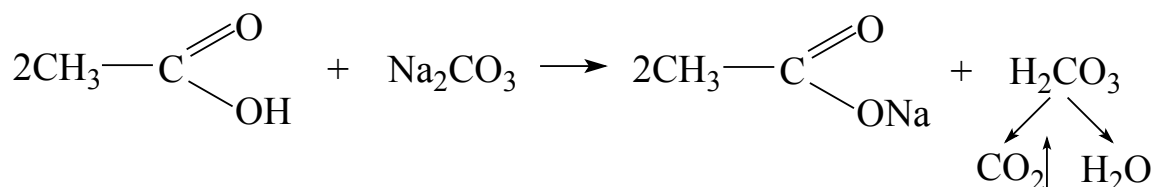


3) *Взаимодействие с гидроксидами металлов*



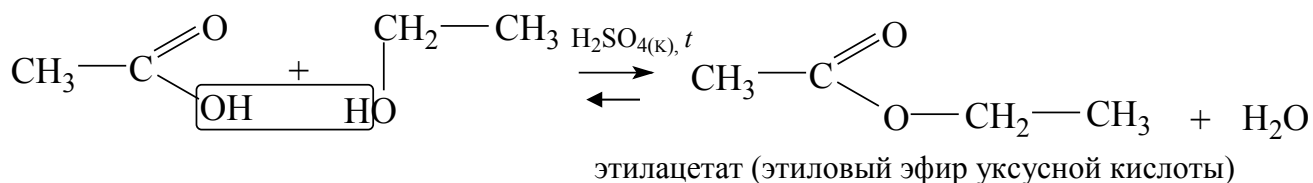
4) *Взаимодействие с солями слабых кислот*

Муравьиная и уксусная кислоты являются кислотами средней силы, поэтому способны вытеснять из солей более слабые кислоты (угольную, кремниевую, сероводородную кислоту и т.д.).



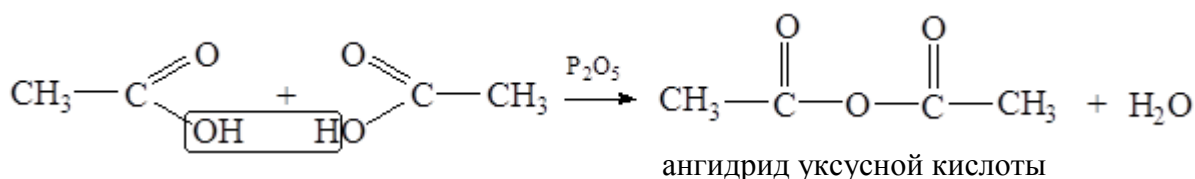
3. Реакции замещения OH-группы

1) Взаимодействие со спиртами (реакция этерификации)

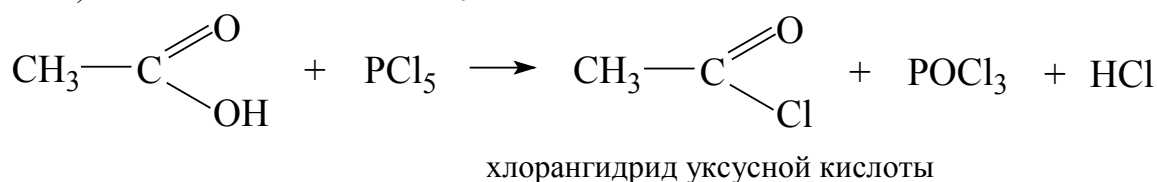


2) Межмолекулярная дегидратация

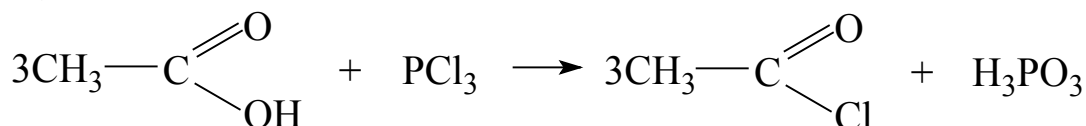
Карбоновые кислоты способны отщеплять молекулу воды с образованием ангидридов в присутствии водоотнимающих средств (P_2O_5).



3) Взаимодействие с PCl_5

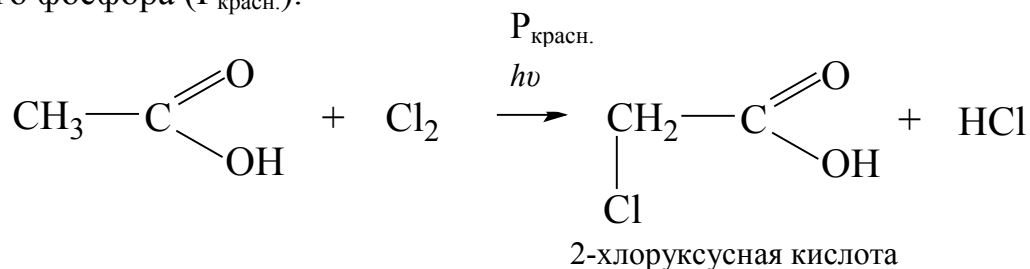


4) Взаимодействие с PCl_3



5) Реакции замещения атомов водорода в предельном радикале

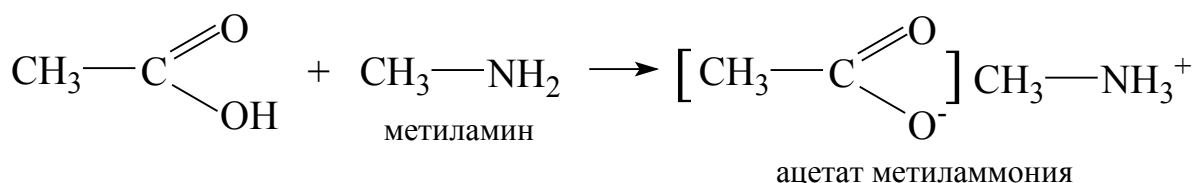
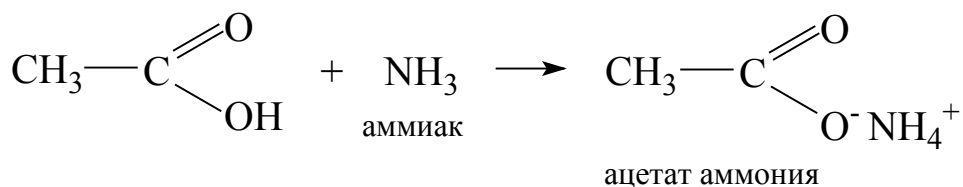
Карбоновые кислоты, имеющие в составе предельный радикал, способны реагировать с галогенами подобно алканам при аналогичных условиях. Часто условиями протекания данной реакции является наличие красного фосфора ($\text{P}_{\text{красн.}}$).



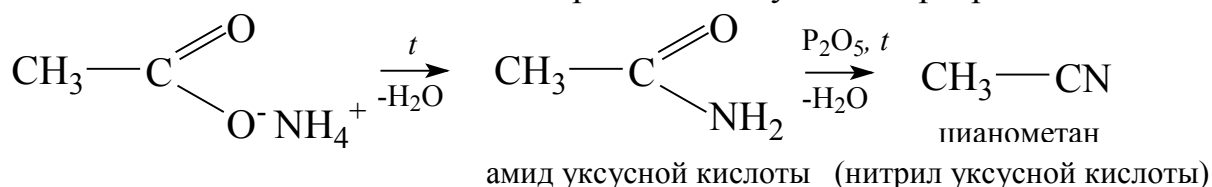
4. Реакции присоединения

1) *Взаимодействие предельных одноатомных карбоновых кислот с аммиаком и аминами*

Взаимодействие карбоновых кислот с аммиаком и аминами формально выглядят как реакции присоединения, но протекают по тому же принципу, как и реакции замещения с оксидами и гидроксидами металлов: протекает кислотно-основная реакция.



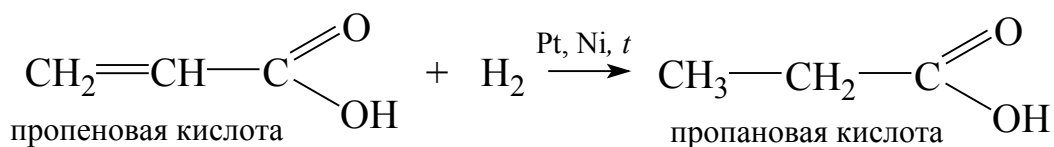
Ацетат аммония способен подвергаться следующим превращениям:



При нагревании от ацетата аммония отщепляется молекула воды до образования амида уксусной кислоты. При дальнейшем нагревании в присутствии водоотнимающих средств (P_2O_5) амид способен отщеплять молекулу воды с образованием нитрила (цианометана).

2) *Взаимодействие непредельных карбоновых кислот с водородом*

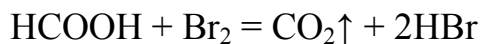
За счёт наличия кратных связей в радикале, непредельные карбоновые кислоты способны вступать в реакции присоединения с водородом, галогенами (бромной водой) и т.д.



При гидрировании непредельные жирные кислоты превращаются в предельные жирные кислоты. Таким образом, происходит переход жидких жирных кислот в твёрдое состояние. Данный процесс называется *гидрогенизацией*.

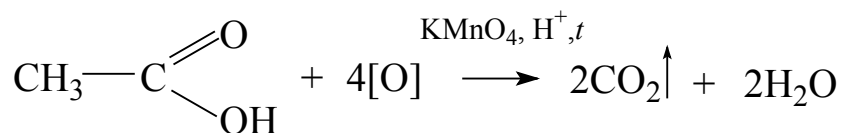
3) Взаимодействие с галогенами (обесцвечивание бромной воды)

При окислении галогенами муравьиная кислота также переходит в CO_2 .

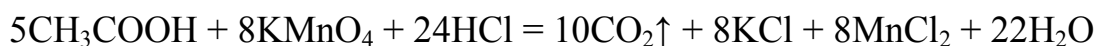


4) Жёсткое окисление

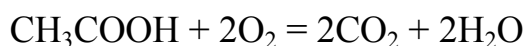
Карбоновые кислоты способны подвергаться жёсткому окислению с образованием углекислого газа и воды:



Запишем реакцию окисления уксусной кислоты полностью:



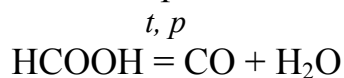
5) Горение



6. Реакции разложения

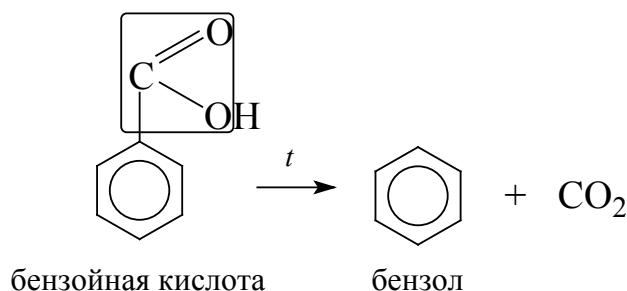
1) Разложение муравьиной кислоты

Муравьиная кислота способна разлагаться при нагревании:



2) Декарбоксилирование бензойной кислоты

Декарбоксилирование – это отщепление молекулы углекислого газа CO_2 при нагревании.

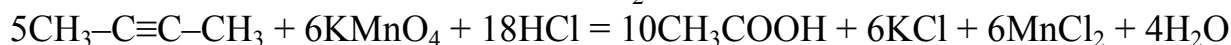
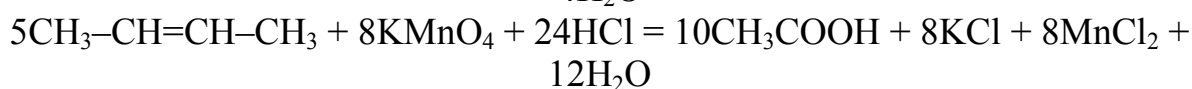
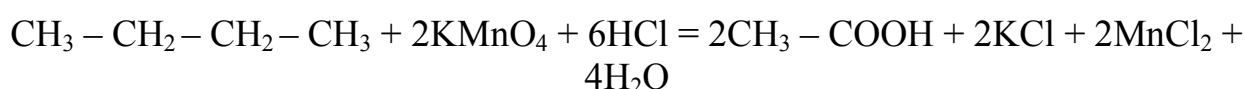


Бензойная кислота имеет в составе бензольное кольцо, поэтому наряду со свойствами предельных одноосновных карбоновых кислот (реакции с металлами, оксидами, гидроксидами металлов, спиртами) она способна проявлять свойства ароматических соединений – это реакции замещения по бензольному кольцу (галогенирование, нитрование, сульфирование, алкилирование и т.д.). Бензойная кислота является очень слабой кислотой, поэтому не способна вытеснять слабые кислоты из их солей.

Качественными реакциями на предельные одноатомные карбоновые кислоты являются реакции с металлами (выделение газа водорода H_2), растворение оксидов и гидроксидов металлов, реакция с солями слабых кислот. Муравьиную кислоту также можно обнаружить реакциями «серебряного зеркала», нагреванием с $Cu(OH)_2$ и обесцвечиванием бромной воды.

Получение предельных одноосновных кислот.

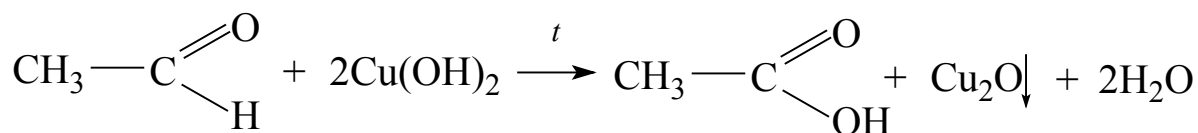
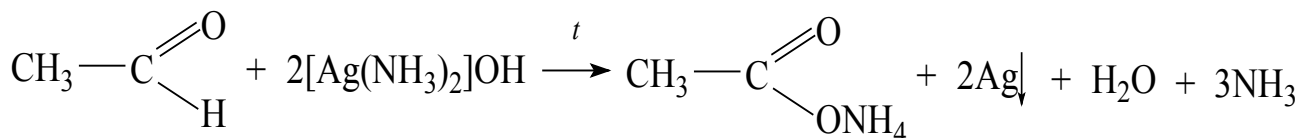
1) Жёсткое окисление предельных и непредельных углеводородов



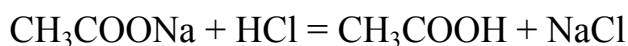
2) Жёсткое окисление спиртов



3) Окисление альдегидов

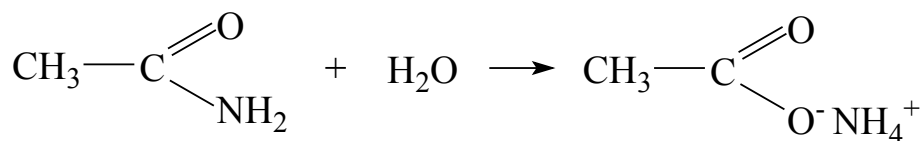
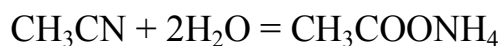


4) Взаимодействие солей карбоновых кислот с сильными кислотами

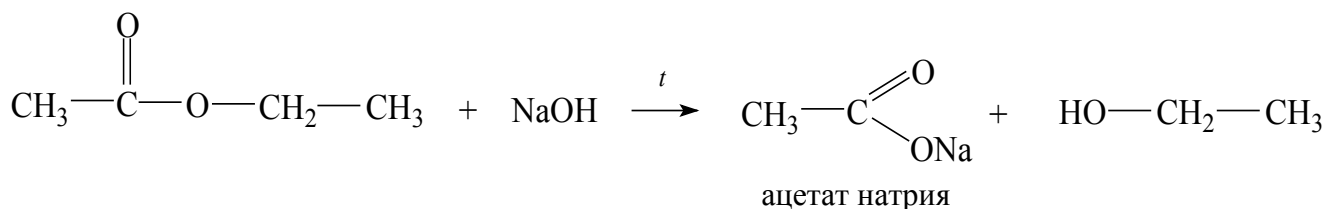
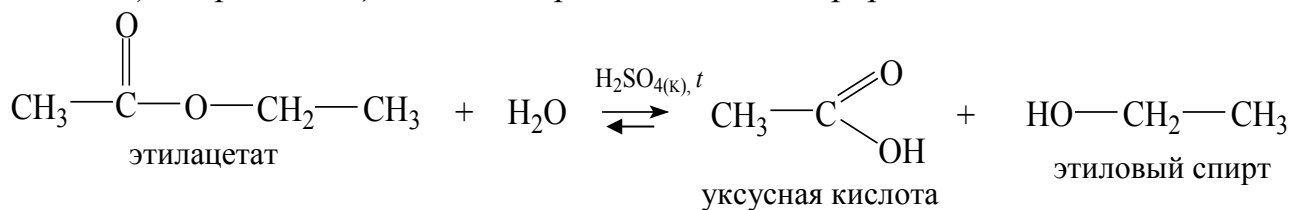


Данная реакция является обменной, протекает за счёт того, что образуется уксусная кислота, которая является слабым электролитом (малодиссоциирующим веществом).

5) Гидролиз нитрилов и амидов

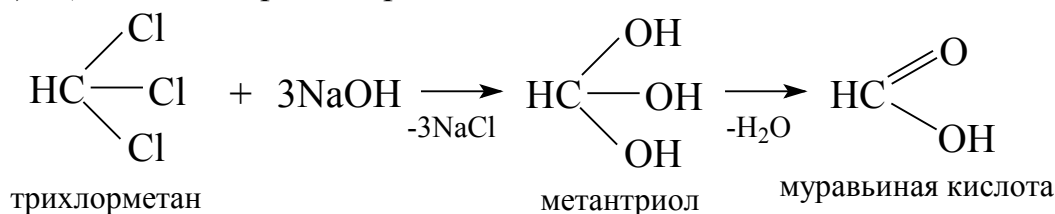


6) Гидролиз и щелочной гидролиз сложных эфиров



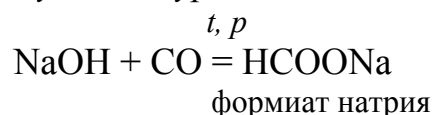
При гидролизе сложных эфиров образуется карбоновая кислота и спирт, а при щелочном гидролизе образуется соль карбоновой кислоты и спирт.

7) Щелочной гидролиз тригалогеналканов

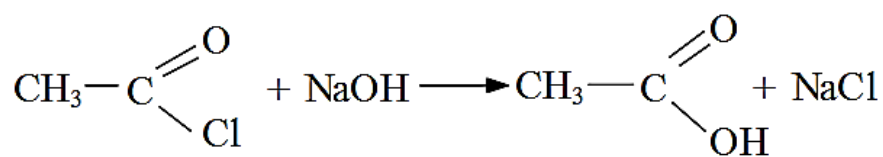


При щелочном гидролизе трихлорметана образуется трёхатомный спирт метантриол, который является неустойчивым, так как три OH-группы находятся при одном атоме углерода, поэтому разлагается с отщеплением молекулы воды с образованием муравьиной кислоты.

8) Промышленное получение муравьиной кислоты



9) Из галоген ангидридов



§ 4.4. ПРОСТЫЕ И СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ. ЖИРЫ.

Эфиры – это кислородосодержащие органические соединения, имеющие в составе эфирные группы -O-.

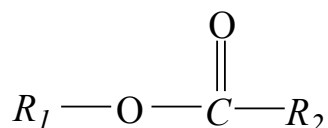
Эфиры делятся на *простые и сложные*. Простые эфиры имеют вид R_1-O-R_2 , где R_1 и R_2 – углеводородные радикалы, например:



Для простых эфиров, имеющих в составе одну эфирную группу $-O-$ и предельные радикалы, формула гомологического ряда $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$. Простые эфиры изомерны спиртам.

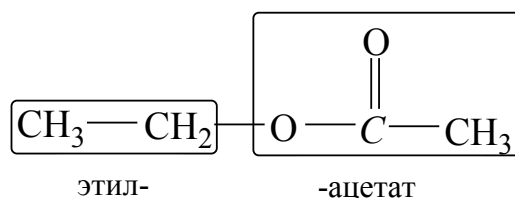
Название простых эфиров формируется по названию радикалов, которые образуют эфир. Простые эфиры образуются из 2-х молекул спирта в результате дегидратации.

Сложные эфиры имеют вид:



где R_1 и R_2 – углеводородные радикалы.

Сложные эфиры образуются при взаимодействии молекулы спирта и молекулы карбоновой кислоты, поэтому в состав сложного эфира входит радикал от спирта и кислотный остаток от карбоновой кислоты. Например:



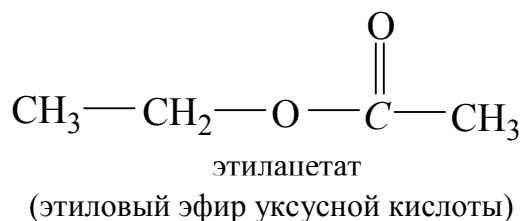
Данный сложный эфир состоит из этил-радикала, и кислотного остатка уксусной кислоты (ацетат-ион). Из этого следует, что данный сложный эфир образован этиловым спиртом (этанолом) и уксусной кислотой.

Сложные эфиры имеют формулу гомологического ряда $C_nH_{2n}O_2$. Сложные эфиры изомерны карбоновым кислотам.

Название сложных эфиров формируется по 2-м принципам:

- 1) По радикалу от спирта и кислотного остатка кислоты (этилацетат)
- 2) По названию спирта и кислоты, из которых был получен эфир (этиловый эфир уксусной кислоты).

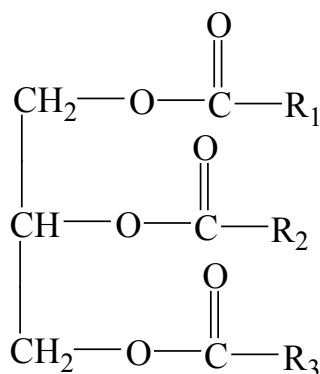
Таким образом, сложный эфир имеет 2 названия:



Жиры также являются сложными эфирами, образованными трёхатомным спиртом глицерином и жирными кислотами.

***Жиры** – это сложные эфиры, образованные глицерином и жирными кислотами.*

Схематически формулу жиров можно изобразить следующим образом:



Где R_1, R_2, R_3 – это углеводородные радикалы, входящие в состав жирных кислот. Как правило, они содержат более 15 атомов углерода.

Физические свойства эфиров.

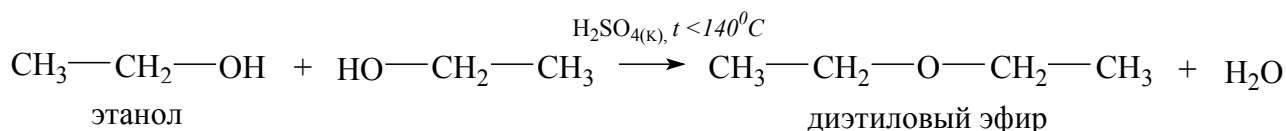
Простые и сложные эфиры (с числом атомов углерода менее 10) при обычных условиях являются легколетучими жидкостями с достаточно низкими температурами кипения и плавления. Между молекулами эфиров водородные связи не образуются. Простые эфиры имеют характерный запах, сложные эфиры обладают запахами фруктов и ягод, поэтому используются в парфюмерии в качестве отдушек. Эфиры используют в качестве органических растворителей, так как их молекулы являются слабополярными. Вследствие этого эфиры плохо растворяются в воде.

Жиры являются твёрдыми, если образованы только предельными жирными кислотами. Жидкие жиры образованы непредельными жирными кислотами. Все жиры плохо растворимы в воде, хорошо растворяются в ацетоне, бензоле, бензине и т.д.

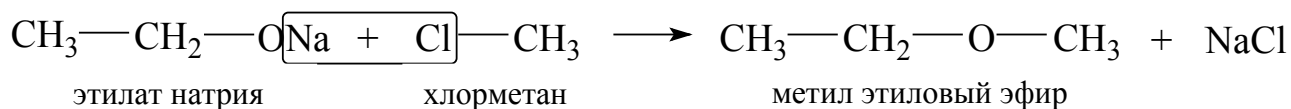
Получение простых и сложных эфиров.

1. Получение простых эфиров

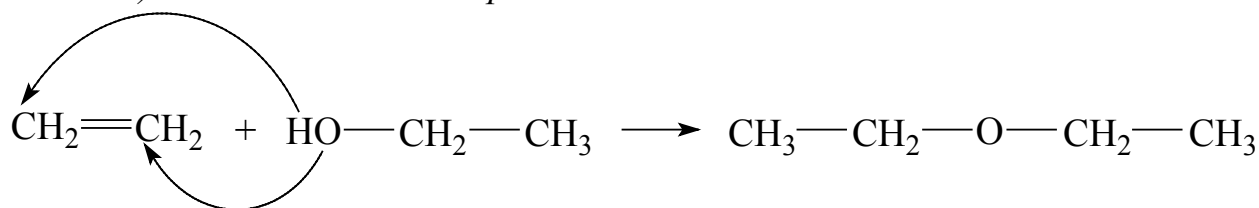
1) Внутримолекулярная дегидратация спиртов



2) Взаимодействие алкоголятов и галогеналканов

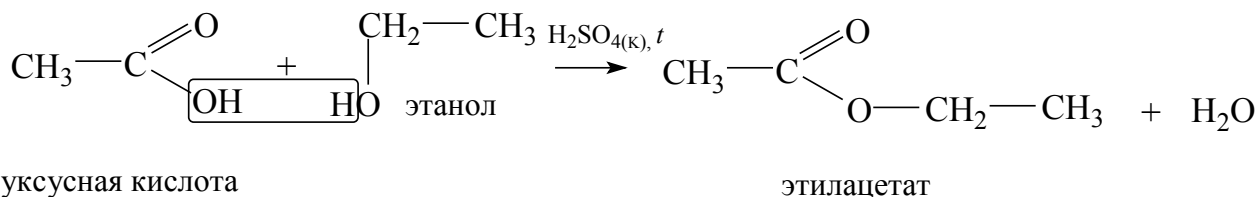


3) Взаимодействие спиртов с алкенами

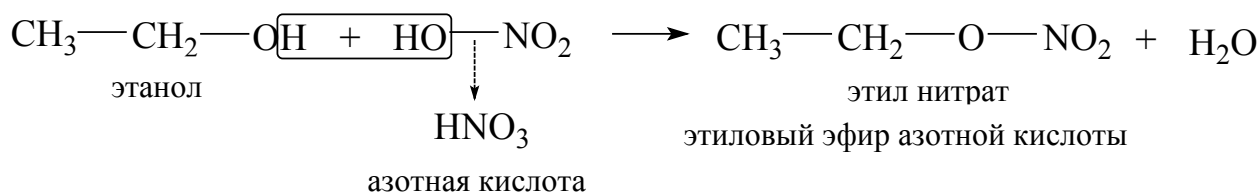


2. Получение сложных эфиров (жиров)

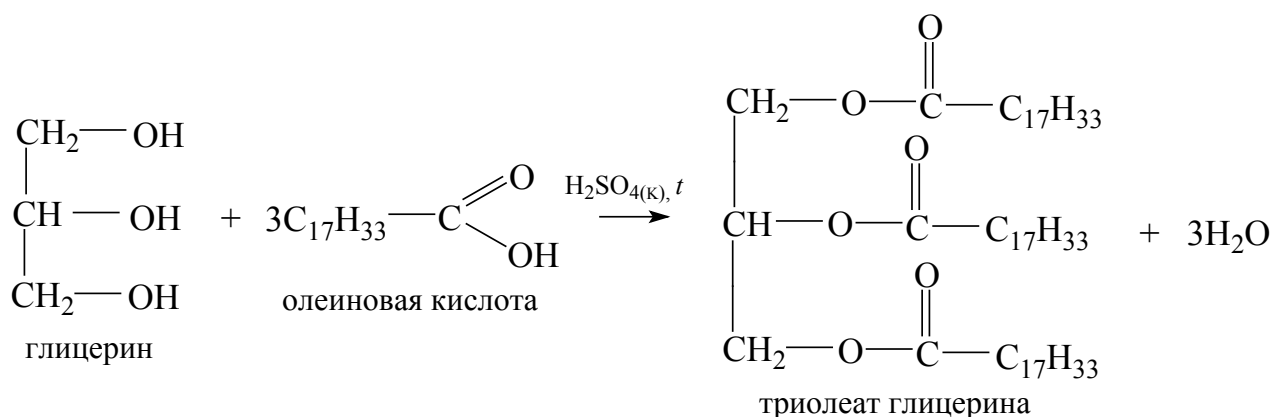
1) Реакция этерификации



Сложные эфиры образуются из спиртов не только при взаимодействии с органическими (карбоновыми) кислотами, но и при взаимодействии с неорганическими (минеральными) кислородосодержащими кислотами (азотная, серная кислоты и т.д.):

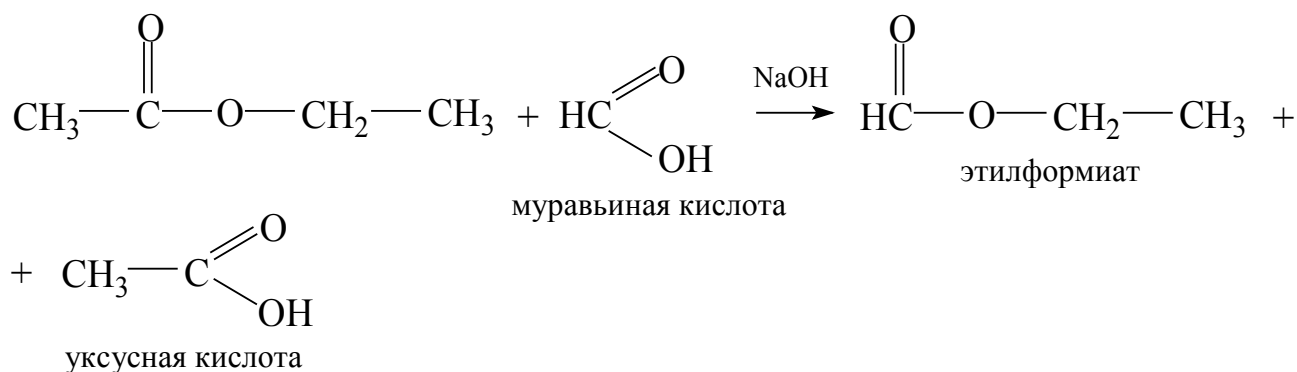
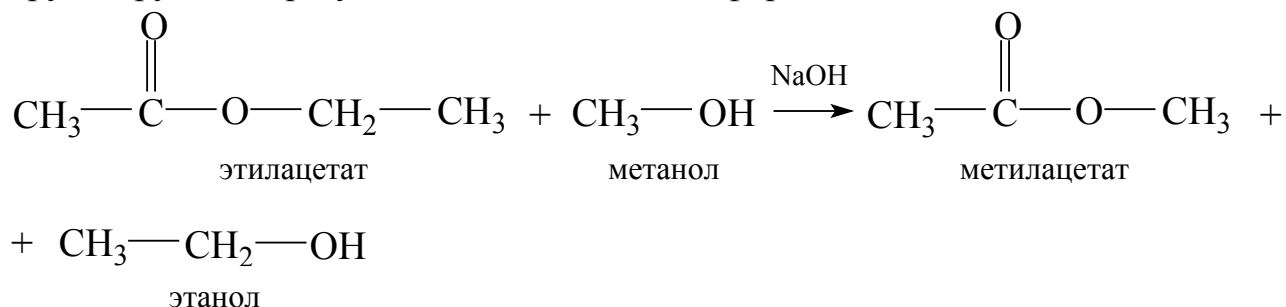


Жиры образуются при взаимодействии глицерина с жирными кислотами.

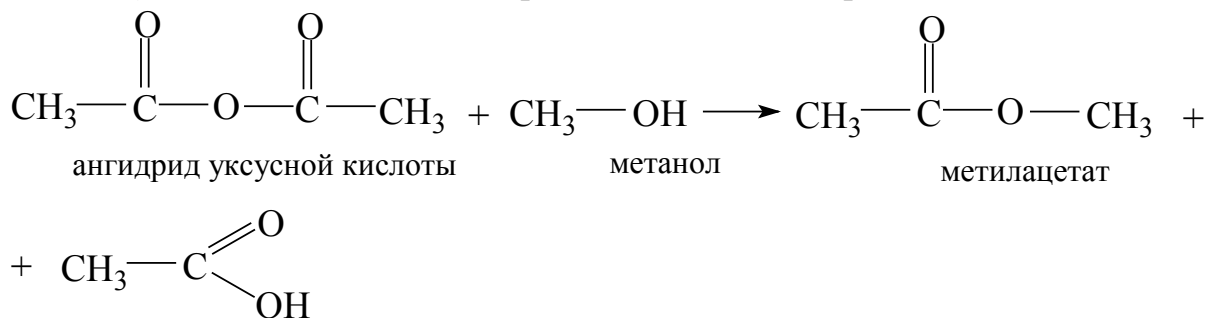


2) Реакция переэтерификации

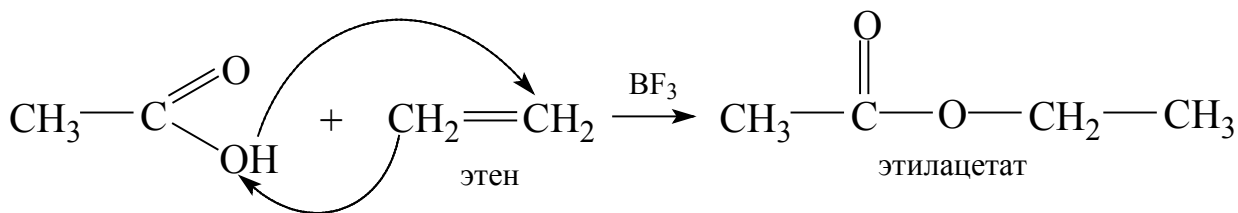
Реакция переэтерификации – это получение одного сложного эфира из другого сложного эфира. При этом сложный эфир может реагировать как с кислотой, так и со спиртом, также два сложных эфира могут реагировать друг с другом, образуя два новых сложных эфира:



3) Взаимодействие ангидридов кислот со спиртами



4) Взаимодействие карбоновых кислот с алкенами

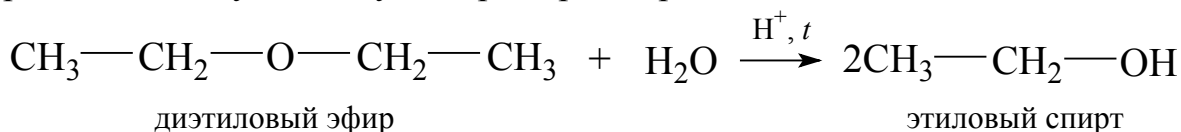


Химические свойства простых и сложных эфиров.

1. Химические свойства простых эфиров

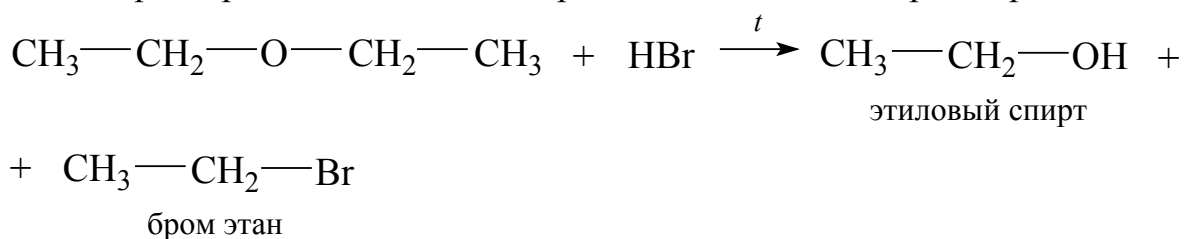
1) Гидролиз

В присутствии кислот простые эфиры способны разлагаться водой с образованием двух молекул спирта при нагревании.



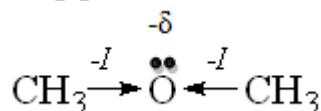
2) Взаимодействие с кислотами

Простые эфиры обладают слабыми основными свойствами, поэтому способны реагировать с галогенводородными кислотами при нагревании.



3) Взаимодействие с кислотами Льюиса (образование комплексных соединений)

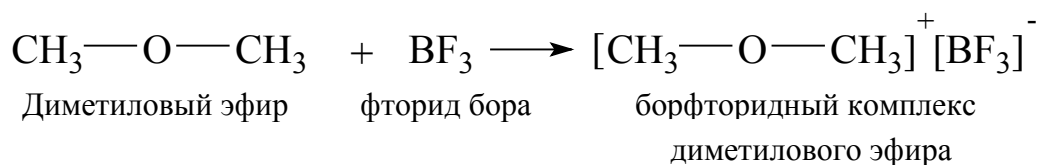
Атом кислорода в простых эфирах имеет неподелённые электронные пары, а также высокий частичный отрицательный заряд вследствие того, что электронная плотность с радикалов смещается на атом кислорода (отрицательный индуктивный эффект $-I$):



Благодаря этому простые эфиры способны вступать в донорно-акцепторное взаимодействие и образовывать комплексные соединения с веществами, имеющими свободные электронные орбитали на внешнем уровне. Такие вещества называют *кислотами Льюиса* (BF_3 , AlBr_3 , SbCl_5 , SbF_5 , SnCl_4 , ZnCl_2). Соответственно, простые эфиры являются *основаниями Льюиса* – веществами, имеющими неподелённые электронные пары.

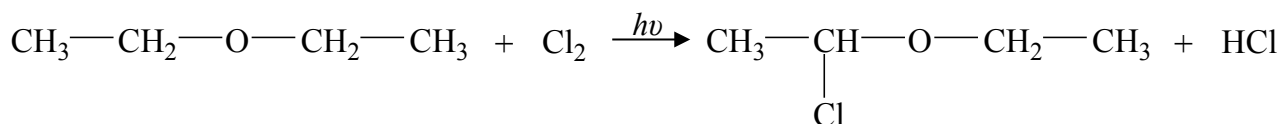
Кислоты Льюиса – это вещества или частицы, способные присоединять электроны за счёт наличия свободных орбиталей на внешнем уровне (BF_3 , $AlBr_3$, $SbCl_5$, SbF_5 , $SnCl_4$, $ZnCl_2$)

Основания Льюиса – это вещества или частицы, способные отдавать электроны за счёт наличия неподеленных электронных пар (простые эфиры, амины, аммиак, многоатомные спирты и т.д.)

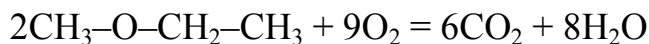


4) Галогенирование (замещение по предельному радикалу)

Простые эфиры, имеющие в составе предельные радикалы, способны вступать в реакции замещения подобно алканам, например, реагировать с хлором на свету.

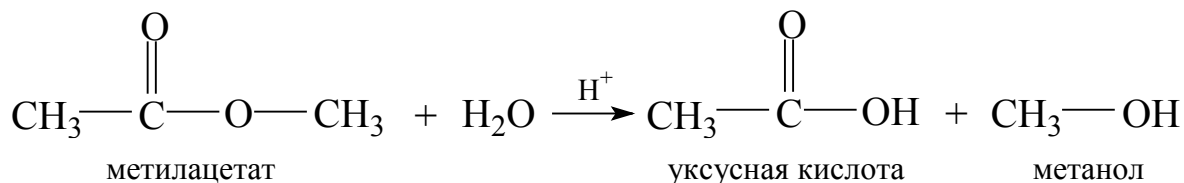


5) Горение

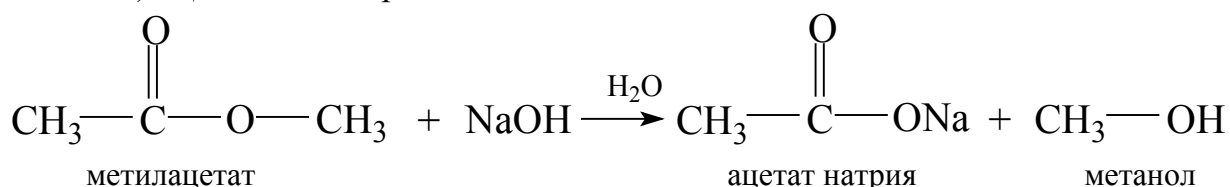


2. Химические свойства сложных эфиров

1) Гидролиз в кислой среде

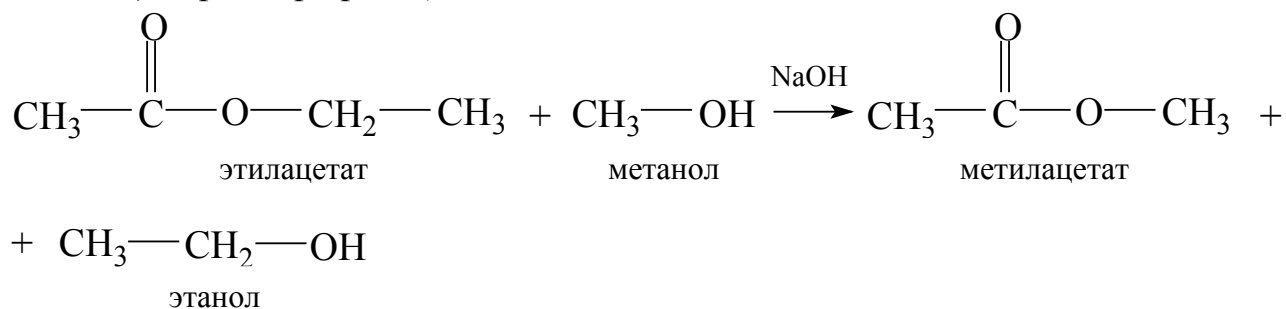


2) Щелочной гидролиз



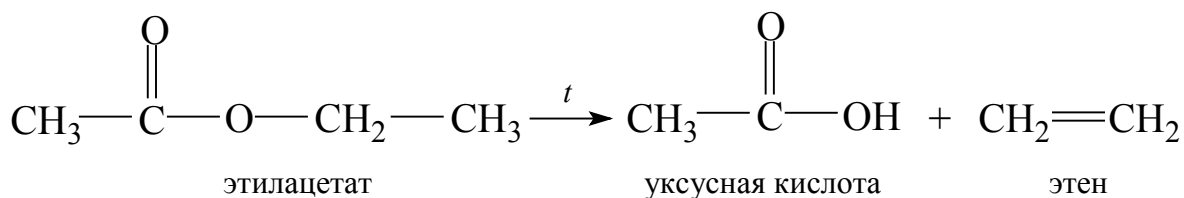
Щелочной гидролиз жиров называют *реакцией омыления*, так как при этом образуются соли жирных кислот, являющиеся основными компонентами мыла. Калиевые соли жирных кислот являются жидкими мылами, натриевые соли жирных кислот образуют твёрдые мыла.

3) Переэтерификация



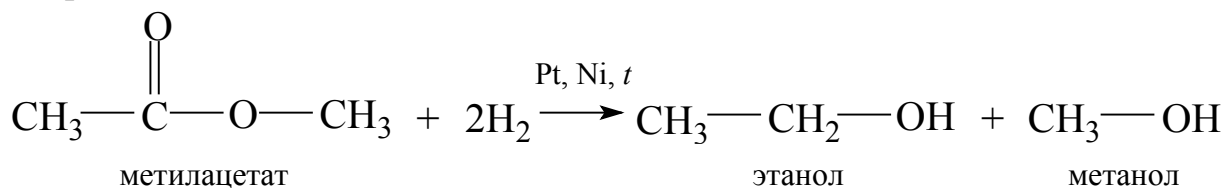
4) Разложение при нагревании

При температуре выше 300°C сложные эфиры разлагаются с образованием карбоновой кислоты и алкена.



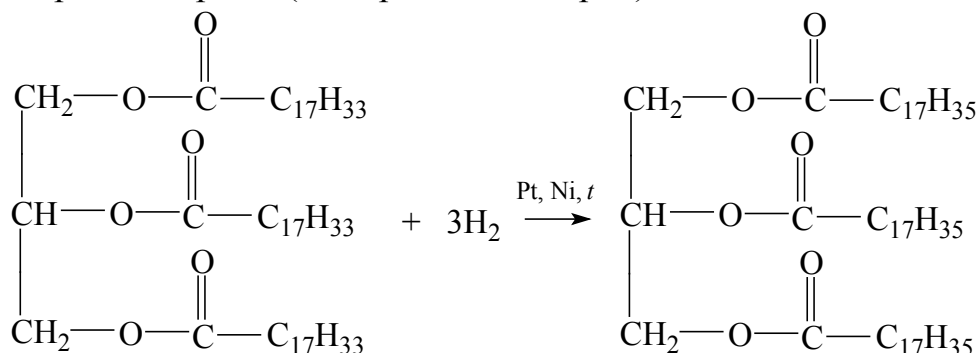
5) Гидрирование

В результате гидрирования сложного эфира образуется 2 молекулы спиртов.



6) Гидрогенизация жиров

Гидрированию подвергаются только жиры, имеющие в составе остатки непредельных жирных кислот (жидкие жиры). В процессе гидрогенизации остатки непредельных жирных кислот присоединяют атомы водорода, при этом происходит разрыв двойных связей и образование жиров с остатками предельных жирных кислот в составе (твёрдые жиры). Таким образом, в результате гидрогенизации происходит превращение жидких жиров в твердые (затвердевание жиров).



§ 4.5. УГЛЕВОДЫ.

Углеводы – это кислородосодержащие органические соединения, общая формула которых $C_n(H_2O)_m$

Иначе углеводы еще называют *сахарами*.

Классификация углеводов.

Все углеводы делятся на *простые и сложные сахара*.

Простые сахара также называют *моносахаридами*. Как правило, моносахариды содержат 4, 5, 6 атомов углерода. Моносахариды, состоящие из 5 атомов углерода, называют *пентозами*. Моносахариды, состоящие из 6 атомов углерода, называют *гексозами*.

Наиболее распространенными моносахаридами являются глюкоза, фруктоза, рибоза, галактоза, дезоксирибоза. Как правило, большинство моносахаридов имеют линейную и циклическую форму (рис. 15, 16).

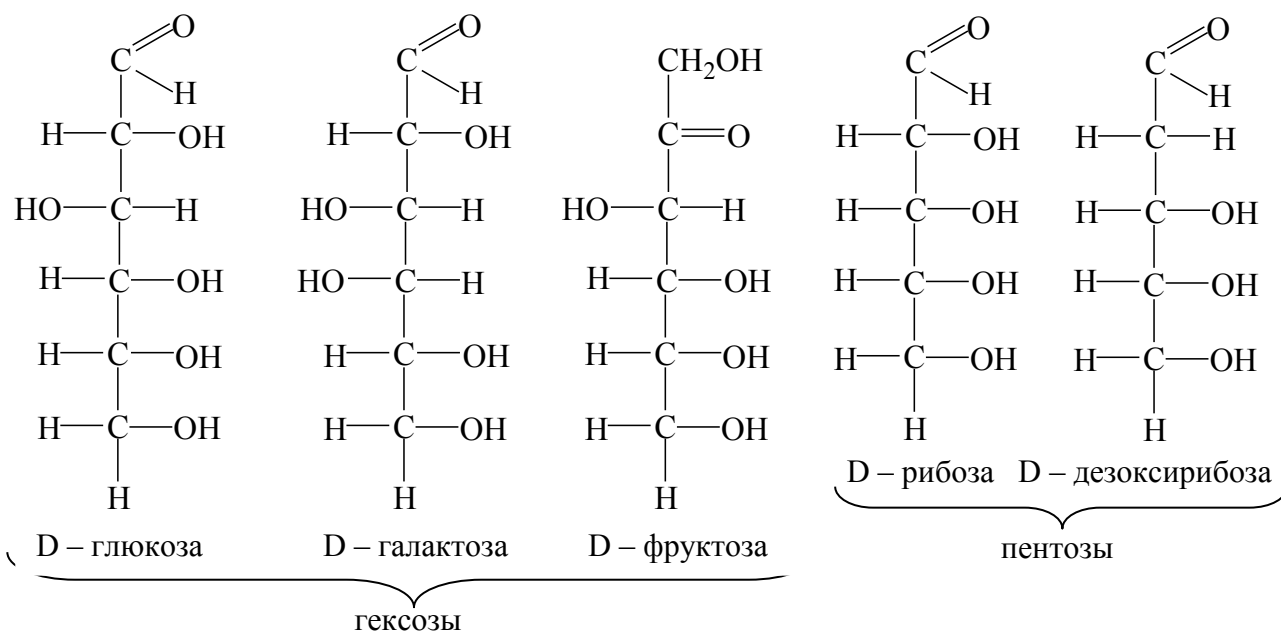


Рис. 15. Линейные формулы моносахаридов (простых сахаров)

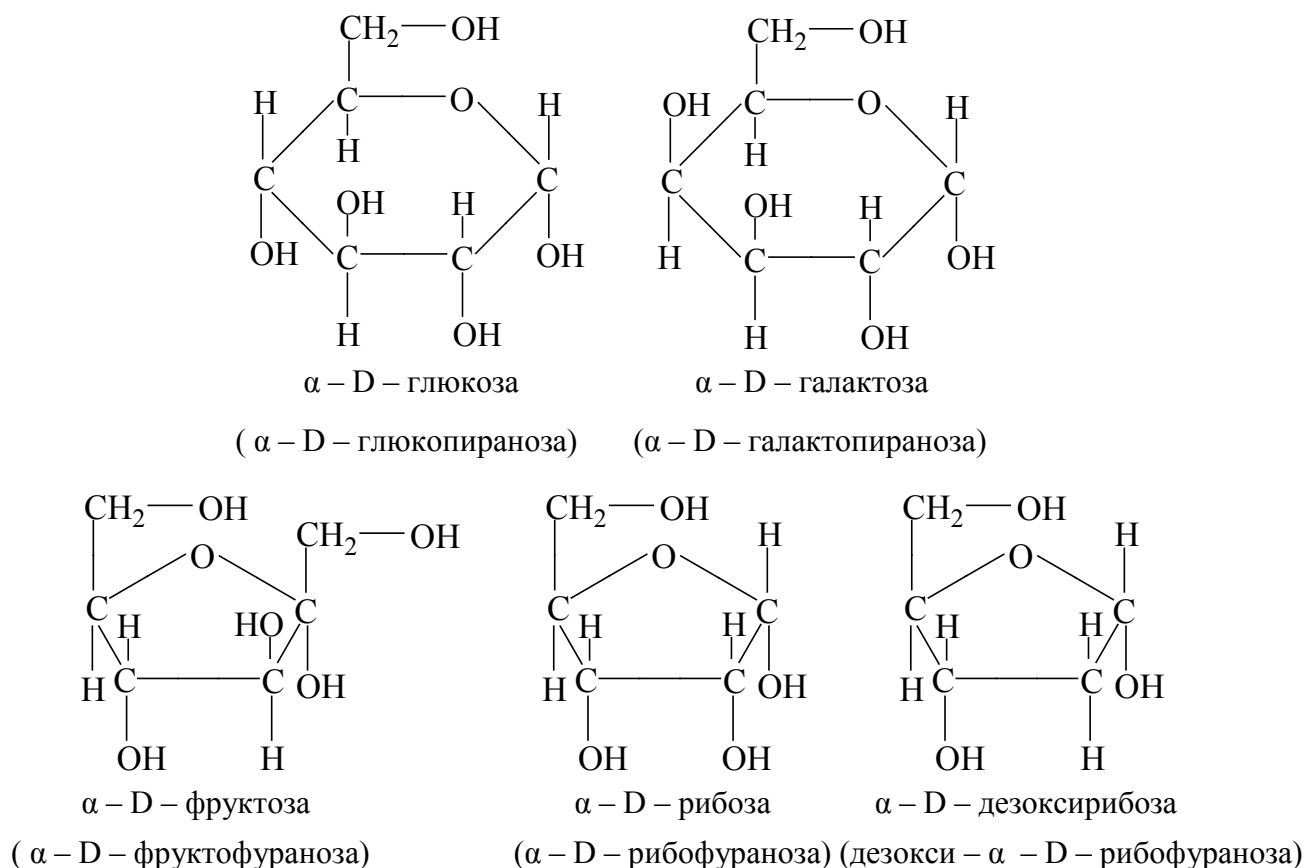


Рис. 16. Циклические формулы моносахаридов (простых сахаров)

Циклические формы моносахаридов подразделяют на 2 типа: *фуранозы* и *пиранозы*. Фуранозы имеют структуру, сходную с фураном (гетероциклом), и содержат в цикле 4 атома углерода, в то время как пиранозы имеют структуру, сходную с пираном (гетероциклом), и содержат в цикле 5 атомов углерода.

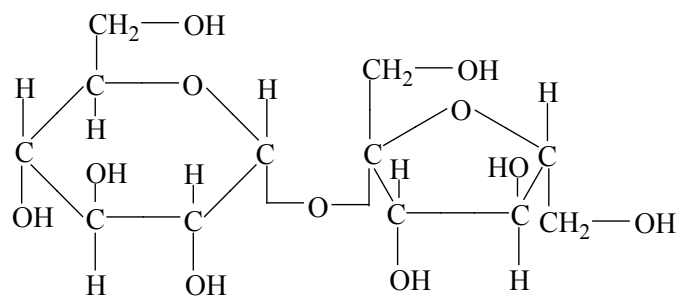
Моносахариды, которые содержат одновременно гидроксильные группы –ОН и альдегидную группу –СОН, называют *альдегидспиртами*, к ним относятся глюкоза, галактоза, рибоза, дезоксирибоза. Моносахариды, которые содержат одновременно гидроксильные группы –ОН и карбонильную группу –С=О, называют *кетоспиртами*, к ним относится фруктоза.

Сложные сахара, или сложные углеводы, бывают 3-х типов:

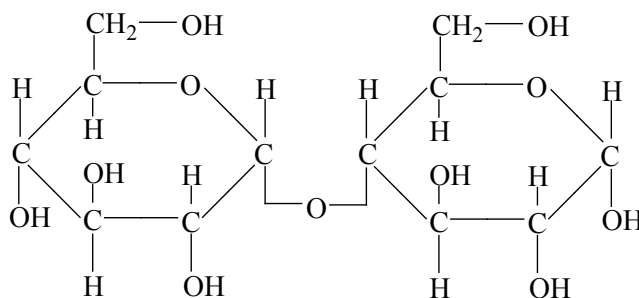
- 1) *Дисахариды* (состоят из 2-х остатков моносахаридов)
- 2) *Олигосахариды* (состоят из нескольких остатков моносахаридов)
- 3) *Полисахариды* (состоят из большого числа остатков моносахаридов)

Дисахариды имеют только циклическую форму. Наиболее распространёнными из них являются сахароза, мальтоза, целлобиоза, лактоза (Рис. 17).

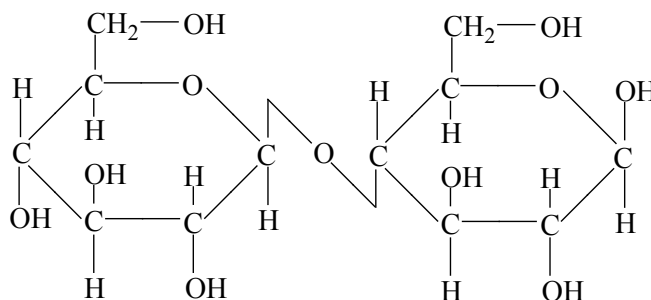
Сахароза образована из остатков α – глюкозы и β – фруктозы. Мальтоза образована из 2-х остатков α – глюкозы. Целлобиоза образована из 2-х остатков β – глюкозы. Лактоза образована β – галактозой и β – глюкозой.



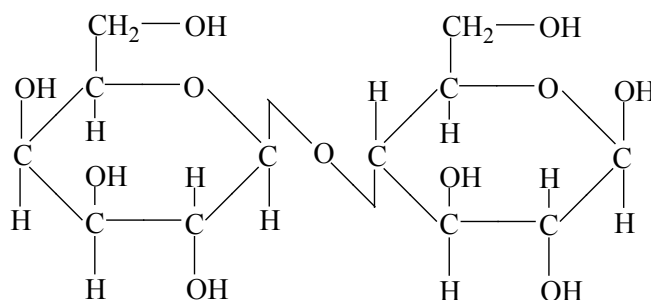
сахароза



мальтоза



целлобиоза



лактоза

Рис. 17. Дисахариды

Полисахариды состоят из большого числа остатков моносахаридов. Наиболее яркие представители – крахмал и целлюлоза. Крахмал образуется из остатков α – глюкозы, целлюлоза образуется из остатков β – глюкозы.

Изомерия углеводов.

I. Таутомерия

Таутомерия – это вид изомерии, основанный на взаимном превращении одной структуры вещества в другую.

В твёрдом состоянии моносахариды находятся в циклической форме, но если их подвергнуть растворению в воде, то циклическая форма начинает переходить в линейную (развёрнутую). Данный процесс является обратимым, поэтому в растворе устанавливается равновесие между линейной и циклической формой.

Линейные формулы моносахаридов называют *формулами Фишера*, циклические формулы – *формулами Хеуорса*.

При переходе из линейной формы в циклическую происходит образование связи между атомом углерода в альдегидной или карбонильной группе и атомом кислорода гидроксигруппы –ОН, при этом происходит разрыв двойной связи С=О, и атом водорода гидроксигруппы –ОН переходит на атом кислорода группы С=О (Рис. 18).

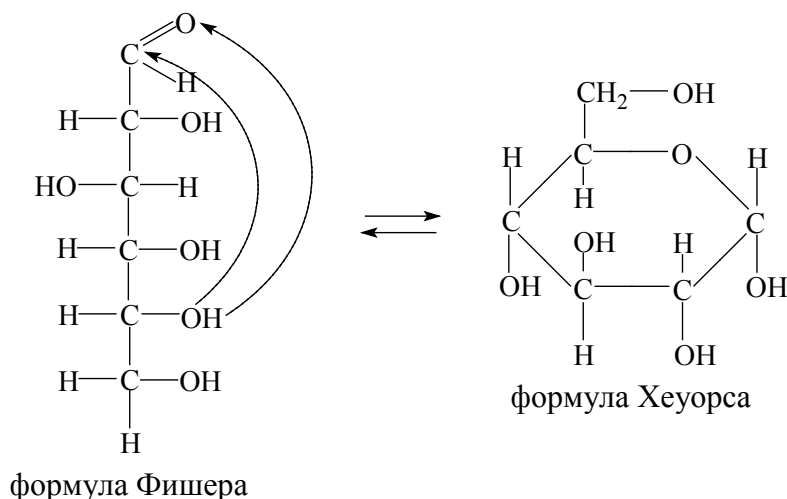


Рис. 18а. Таутомерия D-глюкозы

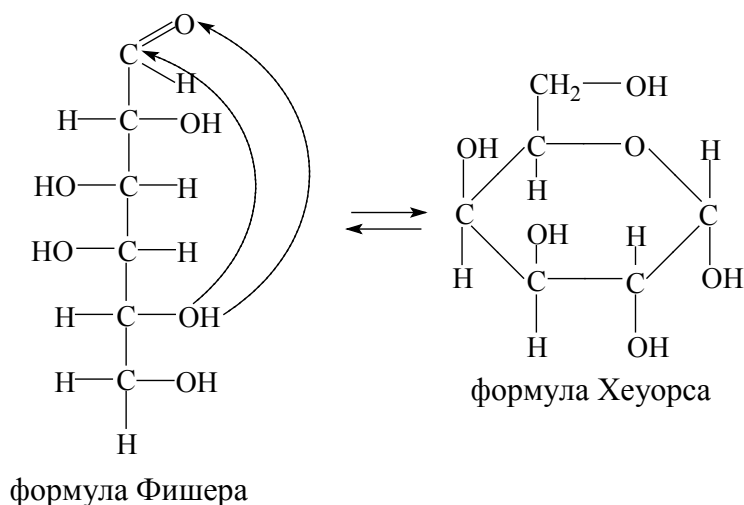


Рис. 18б. Таутомерия D-галактозы

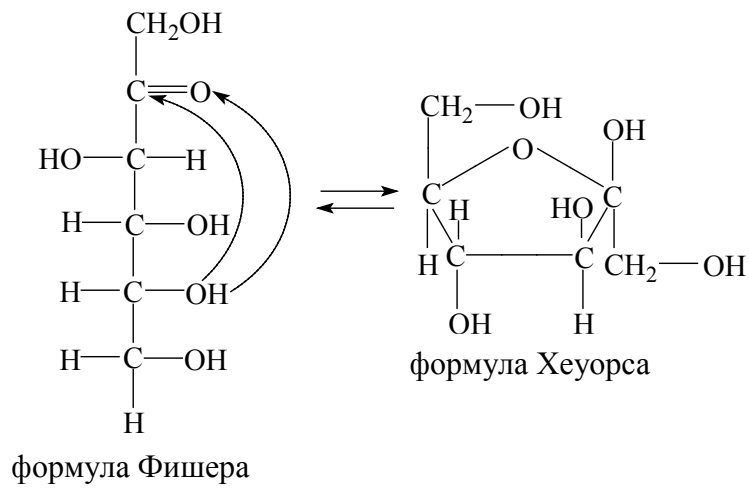


Рис. 18в. Таутомерия D-фруктозы

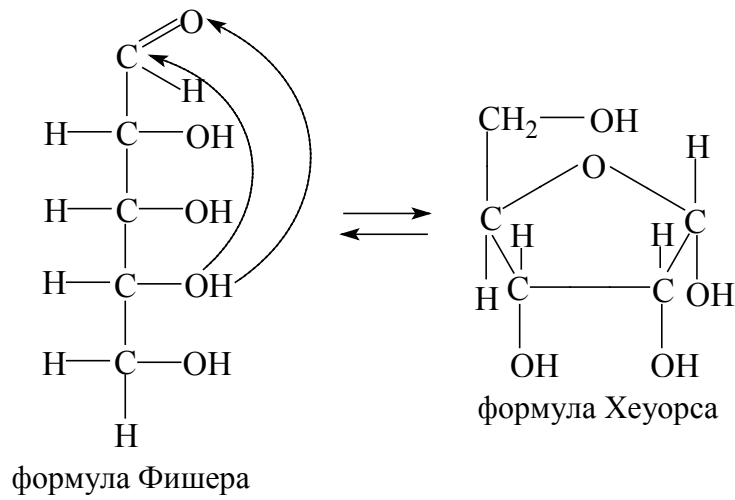


Рис. 18г. Таутомерия D-рибозы

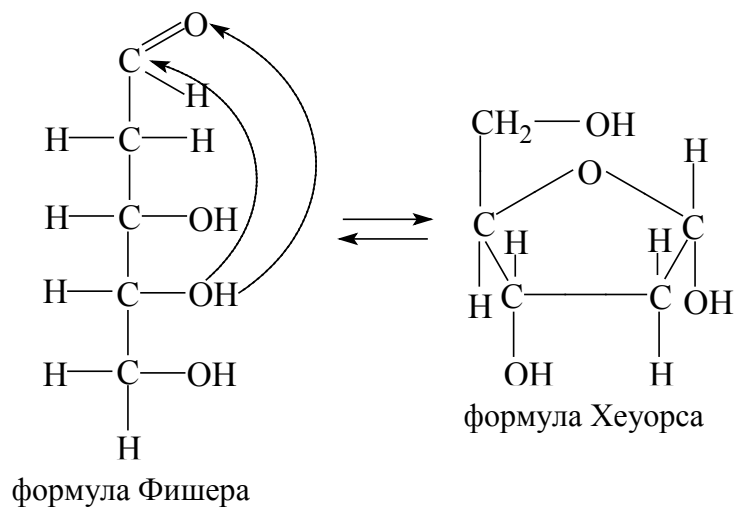
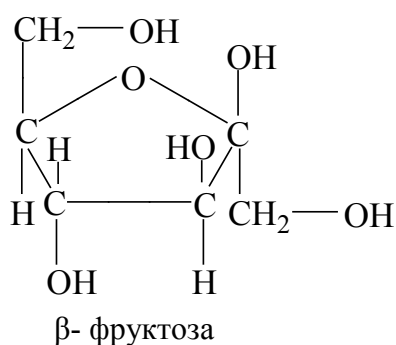
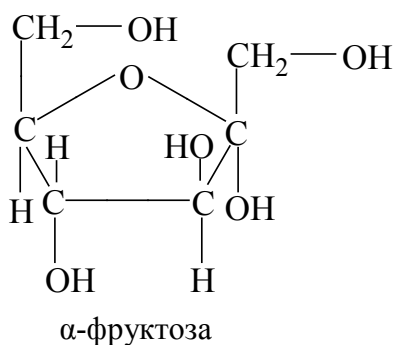
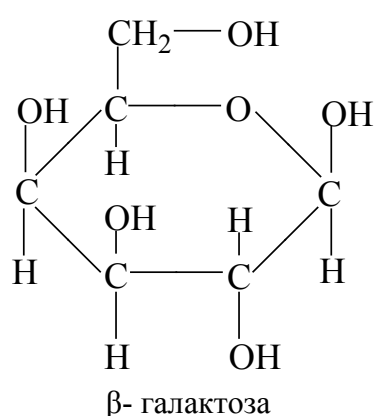
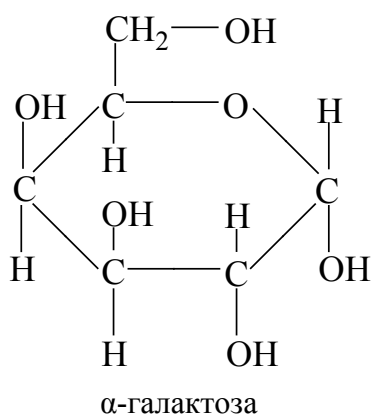
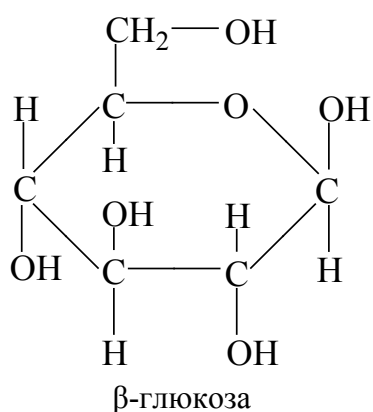
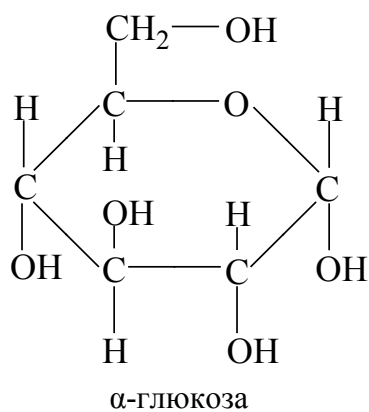


Рис. 18д. Таутомерия D-дезоксирибозы

II. Пространственная (геометрическая) изомерия

Для моносахаридов пространственные изомеры бывают 2-х типов: α - и β -форма. Данный вид изомерии заключается в различном положении гидроксигрупп $-\text{OH}$ относительно плоскости, которую образует циклический фрагмент, поэтому существование α - и β -изомеров характерно только для циклических форм моносахаридов (Рис. 19).



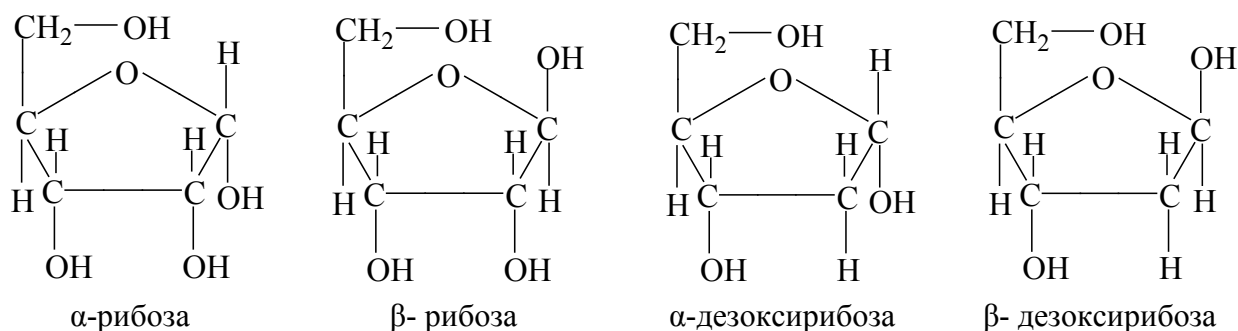


Рис. 19. α и β -изомеры циклических форм моносахаридов

III. Оптическая изомерия

Оптическая изомерия характерна для веществ, в которых присутствует асимметрический атом углерода (C^*) – тот, который связан с четырьмя различными заместителями (Рис. 20). Такие вещества являются оптически активными и способны вращать плоскость поляризации света в различных направлениях.

Оптические изомеры способны вращать плоскость поляризации света в противоположных направлениях. Правовращающие изомеры называют D – изомерами (R – изомеры), а левовращающие изомеры называют L – изомерами (S – изомеры). L – изомер можно получить из D – изомера с помощью зеркального отражения, и наоборот, D – изомер можно получить при зеркальном отражении L – изомера (рис. 20).

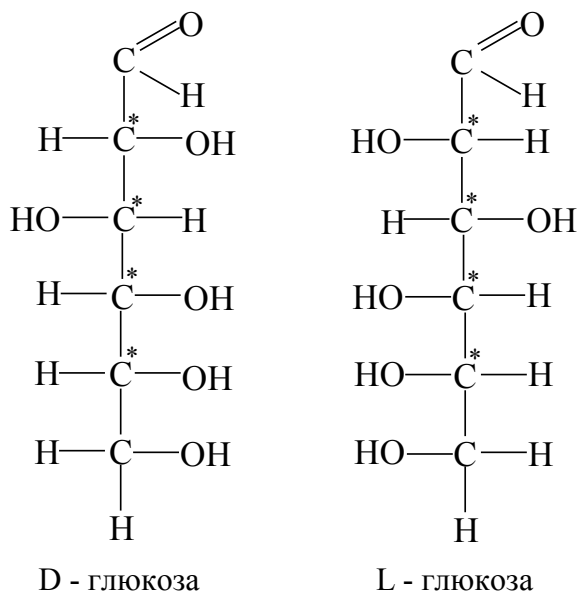


Рис. 20. Оптическая изомерия глюкозы

Физические свойства углеводов.

Моносахариды и дисахариды представляют собой твёрдые кристаллические вещества с низкой температурой кипения и плавления, хорошо растворимые в воде, при нагревании разлагаются. Многие из них сладкие на вкус.

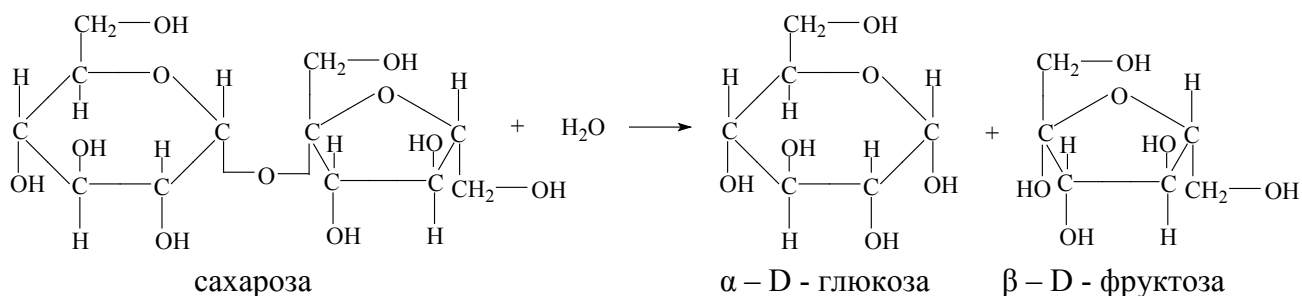
Крахмал является белым аморфным порошком без вкуса, плохо растворимым в холодной воде, в горячей воде набухает за счёт того, что имеет сетчатую структуру, благодаря чему способен поглощать молекулы воды и содержать их внутри пор. Сетчатая структура обусловлена разветвлённым строением цепи остатков моносахаридов.

Целлюлоза является белым, твёрдым, прочным веществом, не растворимым в воде и кислотах. Такая прочность и устойчивость обусловлена линейным строением цепи остатков моносахаридов.

Получение углеводов.

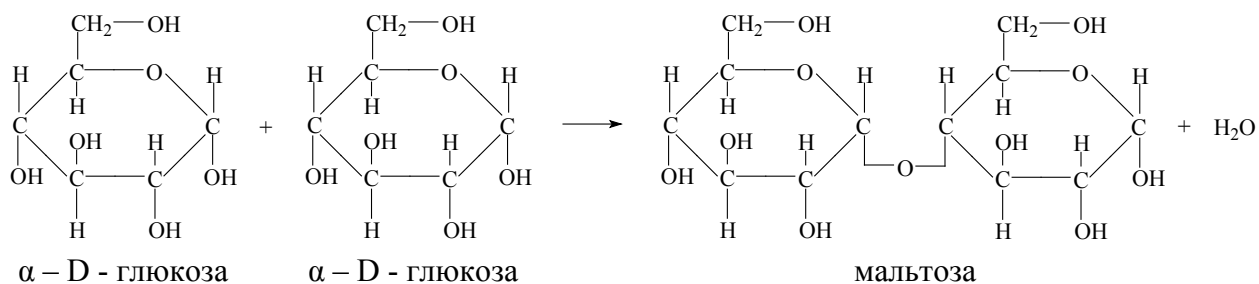
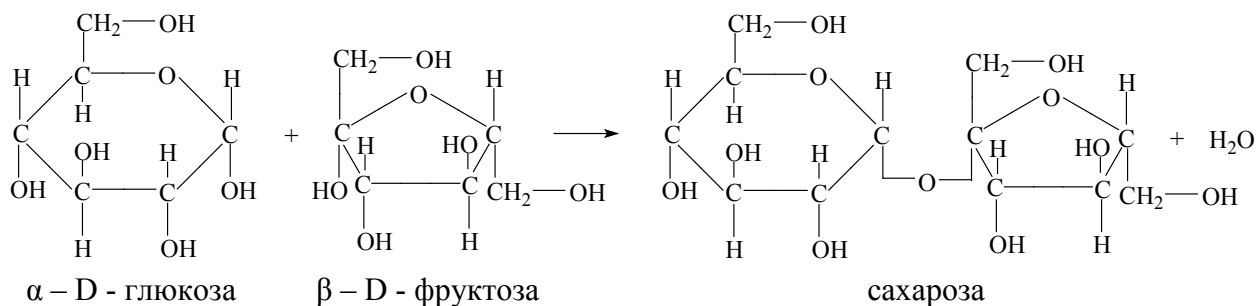
1. Получение моносахаридов

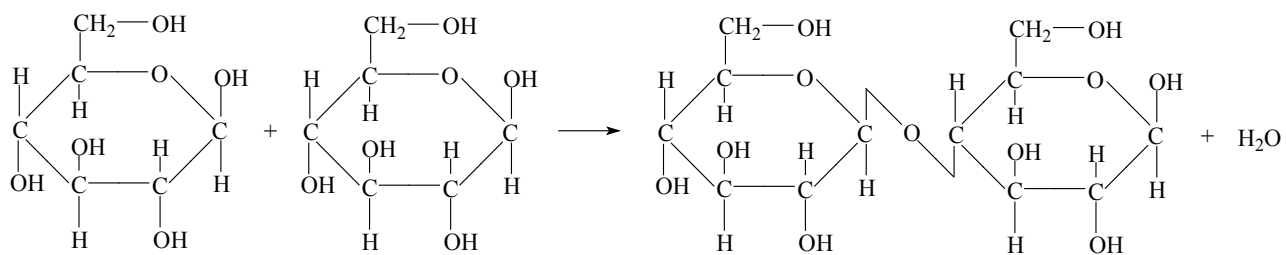
Моносахариды образуются при гидролизе дисахаридов.



2. Получение дисахаридов

Дисахариды образуются при конденсации (отщеплении воды) в результате взаимодействия двух моносахаридов.

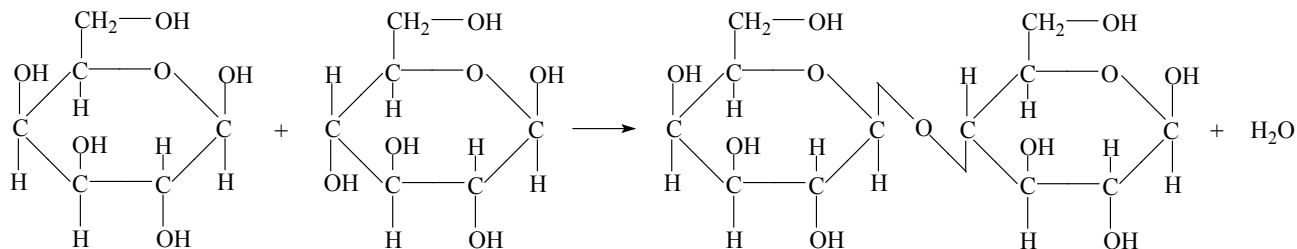




β - D - глюкоза

β - D - глюкоза

целлобиоза



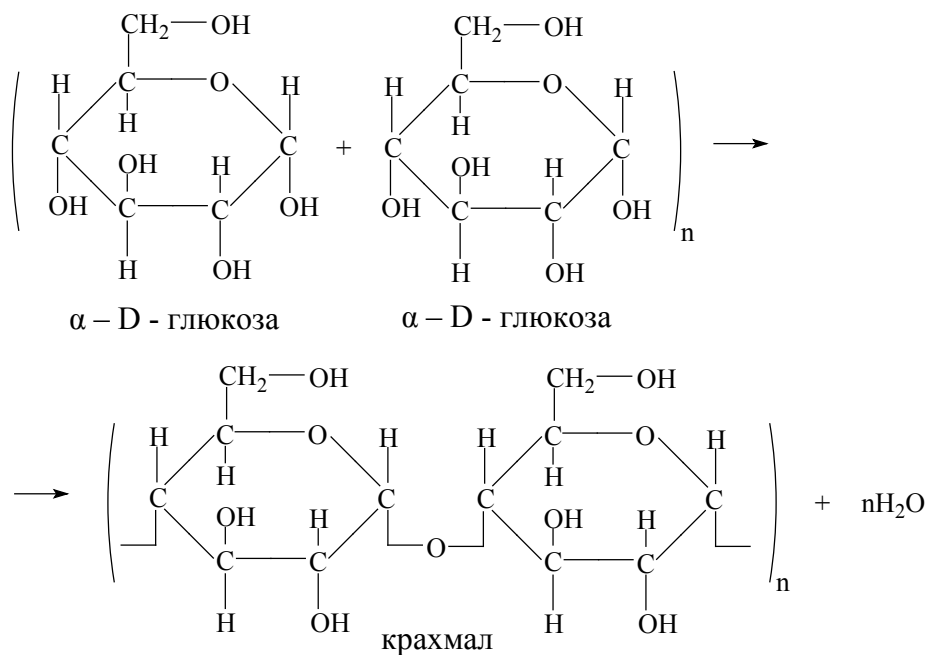
β - D - галактоза

β - D - глюкоза

лактоза

3. Получение полисахаридов

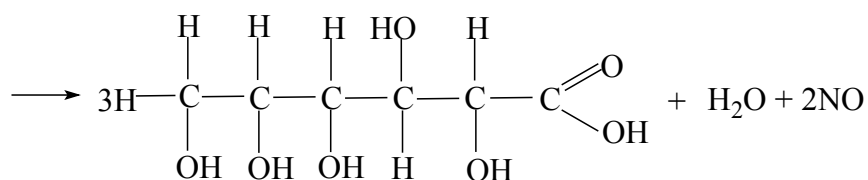
Крахмал образуется при конденсации большого числа молекул α - ГЛЮКОЗЫ.



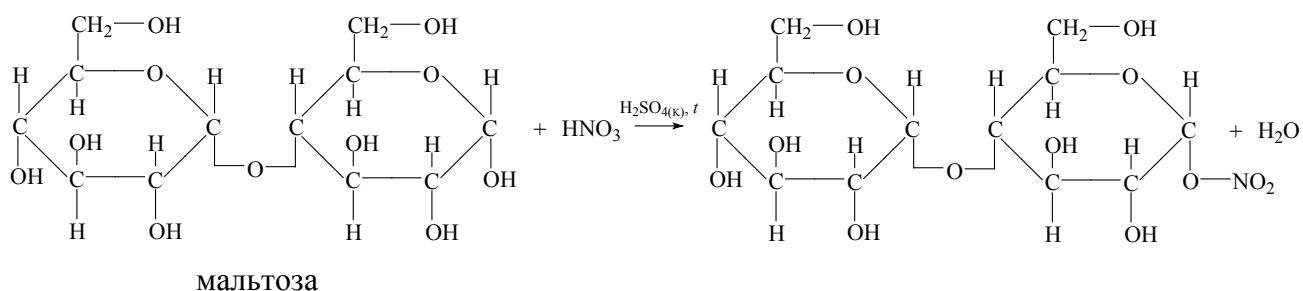
α - D - глюкоза

α - D - глюкоза

крахмал

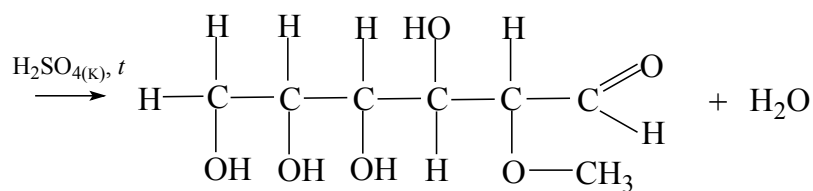
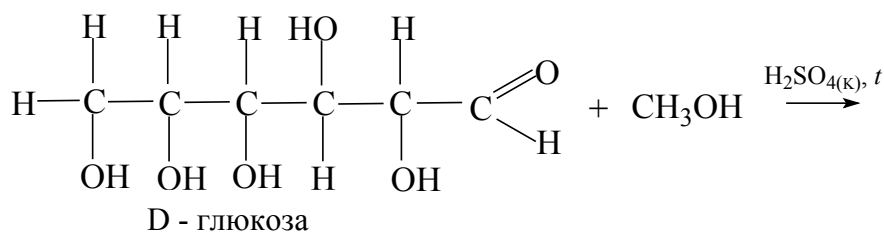


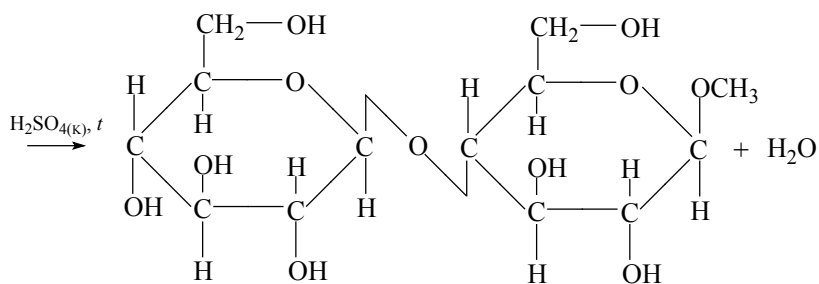
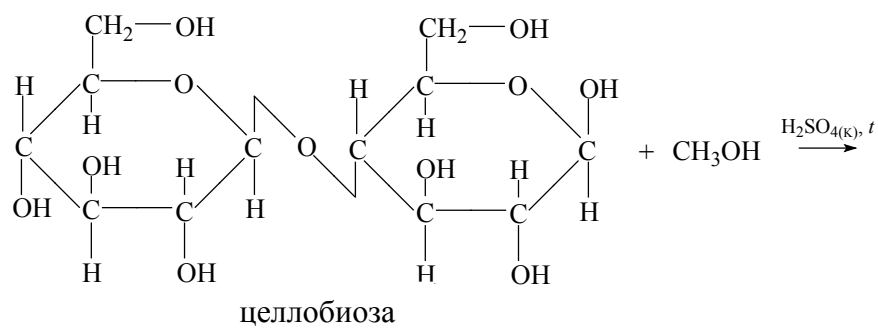
Дисахариды и полисахариды не способны окисляться азотной кислотой, так как не имеют альдегидной группы, поэтому, как многоатомные спирты, способны только образовывать сложные эфиры (нитраты).



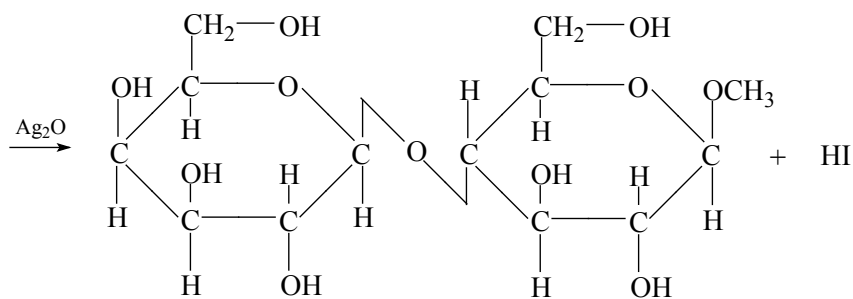
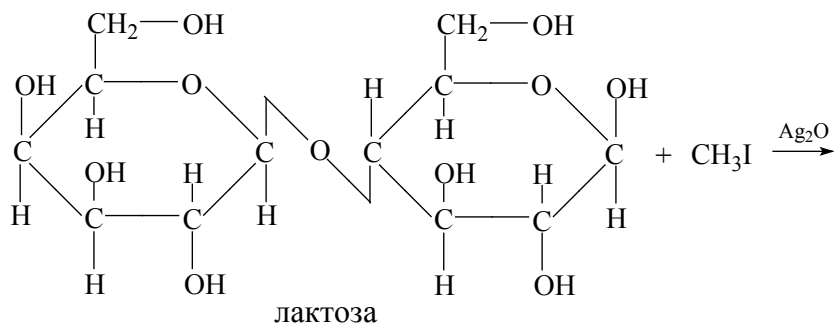
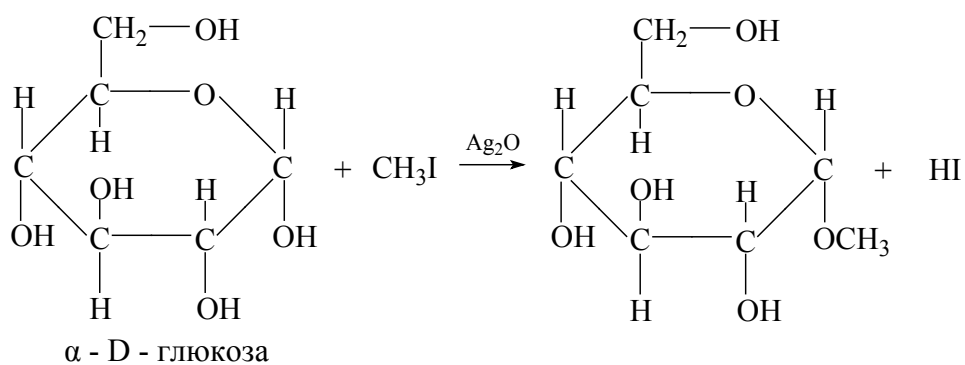
Целлюлоза при взаимодействии с азотной кислотой образует тринитрат целлюлозы.

2) Взаимодействие со спиртами





3) Взаимодействие с галогеналканами



4) Взаимодействие с $\text{Cu}(\text{OH})_2$

Как многоатомные спирты моно- и дисахариды в растворах способны реагировать с $\text{Cu}(\text{OH})_2$ с образованием комплексных соединений тёмно-синего цвета.

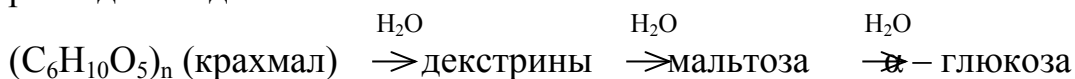
5) Гидролиз дисахаридов и крахмала

В присутствии ферментов в кислой среде дисахариды способны расщепляться с образованием простых сахаров.

Гидролиз сахарозы:

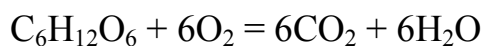


Крахмал расщепляется ступенчато: сначала с образованием декстринов, далее декстрины расщепляются до мальтозы, мальтоза распадается до α – глюкозы:



6) Горение

Все углеводы способны реагировать с кислородом с образованием CO_2 и H_2O .



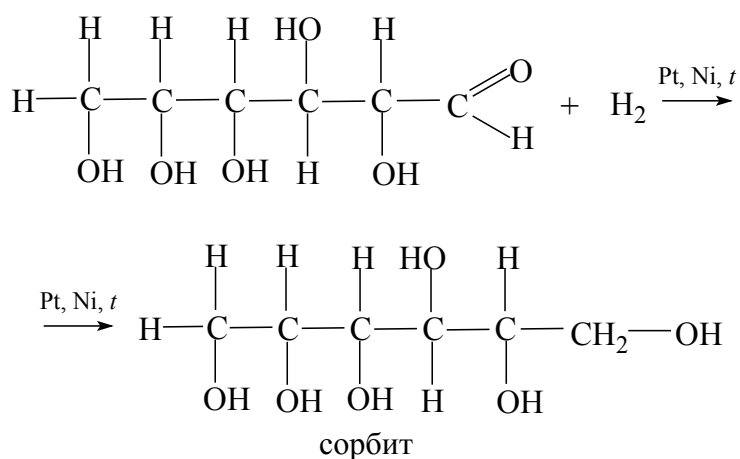
7) С йодом (реакция крахмала)

Качественной реакцией на крахмал является добавление йода и образования синей окраски на крахмале.

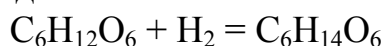
8) Реакции глюкозы по альдегидной группе

В линейной форме глюкоза имеет альдегидную группу, поэтому способна реагировать с водородом H_2 до превращения альдегидной группы в гидроксигруппу $-\text{OH}$, также глюкоза способна вступать в реакцию «серебряного зеркала» с образованием глюконовой кислоты (это характерно также для других моносахаридов, имеющих альдегидную группу), а также реагировать с $\text{Cu}(\text{OH})_2$ при нагревании (образование красного осадка) и галогенами (бромной водой). Моносахариды в циклической форме (как правило, это моносахариды в твёрдом состоянии), также дисахариды и полисахариды не имеют альдегидных групп, поэтому не способны реагировать с водородом и вступать в реакцию «серебряного зеркала».

а) Гидрирование глюкозы



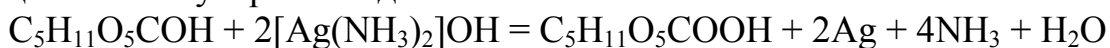
Реакция в молекулярном виде:



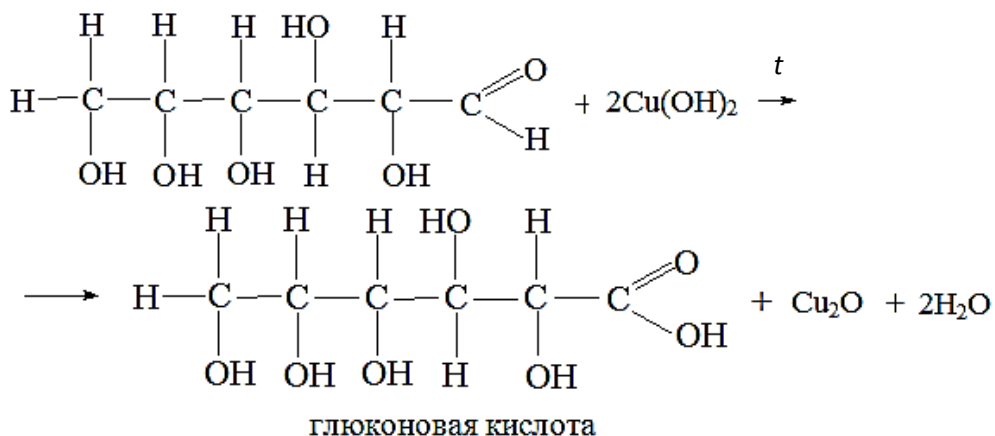
б) Реакция «серебряного зеркала» для глюкозы



Реакция в молекулярном виде:



в) Реакция с $\text{Cu}(\text{OH})_2$ при нагревании



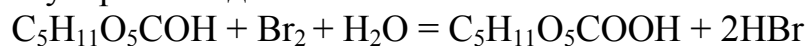
Реакция в молекулярном виде:



г) Реакция с галогенами (бромной водой)



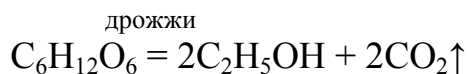
Реакция в молекулярном виде:



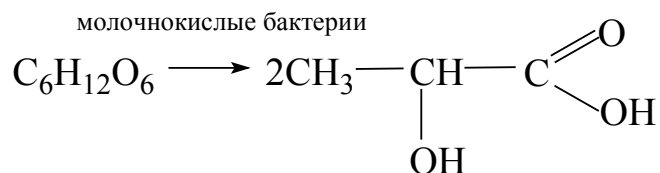
9) Брожение глюкозы

Брожение – это разложение органических веществ на более простые под действием бактерий либо ферментов.

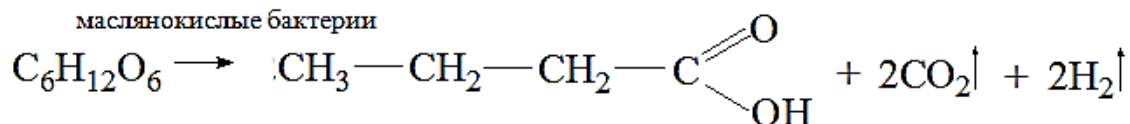
а) Спиртовое брожение



б) Молочнокислородное брожение



в) Маслянокислородное брожение



ГЛАВА 5. АЗОСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ.

§ 5.1. АМИНЫ.

Амины – это органические вещества, содержащие аминогруппу $-NH_2$, в которой атомы водорода могут быть замещены на радикалы.

Амины – это производные аммиака NH_3 , в котором атомы водорода замещены на радикалы.

В молекуле аммиака NH_3 атом азота N образует 3 связи с атомами водорода H (рис. 21), поэтому валентность азота III. Так как амины являются производными аммиака, то валентность атома азота в аминах также равна III, то есть атом азота образует 3 связи в молекулах аминов:

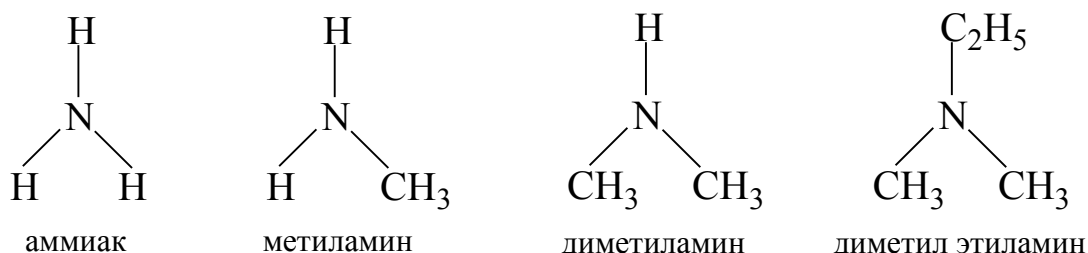


Рис. 21. Молекулы аминов и аммиака

На рисунке 21 видно, что амины отличаются от аммиака тем, что в них атомы водорода H замещены на радикалы. Например, в молекуле метиламина 1 атом водорода H замещен на метил-радикал $-CH_3$. В молекуле диметиламина 2 атома водорода H замещены на два метил-радикала $-CH_3$. В молекуле диметил этиламина 3 атома водорода H замещены на два метил-радикала $-CH_3$ и один этил-радикал $-C_2H_5$.

Классификация аминов.

По характеру радикалов амины делятся на:

1) *Предельные – содержат предельный радикал.*



аминоэтан (этиламин)

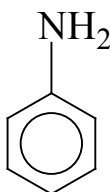
Предельные амины имеют формулу гомологического ряда $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_2$ или $\text{C}_n\text{H}_{2n+3}\text{N}$

2) *Непредельные – содержат кратные связи (двойные, тройные).*



аминоэтен (виниламин)

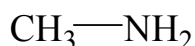
3) *Ароматические – содержат бензольные кольца (ароматические фрагменты).*



аминобензол (фениламин), анилин

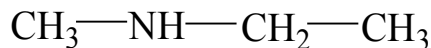
Предельные амины по количеству радикалов делятся на:

1) *Первичные – содержат один радикал.*



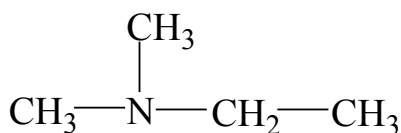
метиламин

2) *Вторичные – содержат два радикала.*



метил этиламин

3) *Третичные – содержат три радикала.*

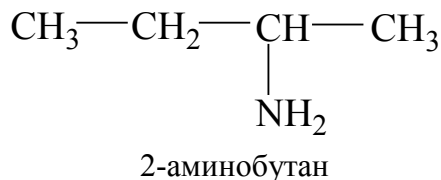


диметил этиламин

Особенности номенклатуры аминов.

1. В качестве основной цепи выступает радикал

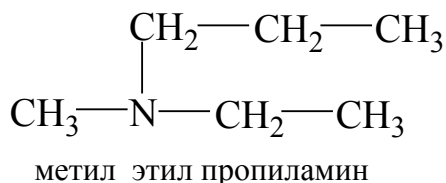
Если в амине атом азота N соединен с одним радикалом, то в качестве основной цепи можно выбрать радикал, при этом аминогруппа $-\text{NH}_2$ будет выступать в качестве заместителя, например:



Данный вид номенклатуры удобно использовать, если радикал имеет сложное разветвлённое строение.

2. В качестве основной цепи выступает аминогруппа.

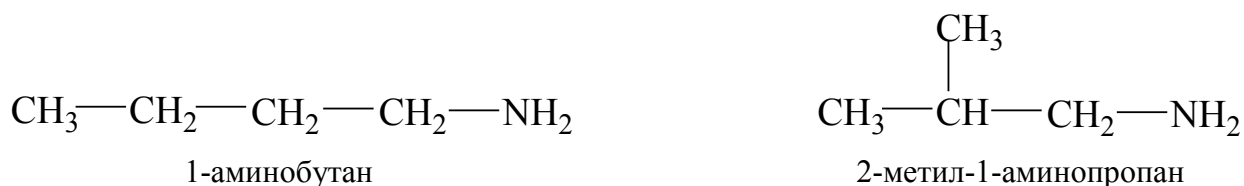
Если в амине атом азота N соединен с несколькими радикалами, то в качестве основной цепи необходимо выбрать аминогруппу, при этом название основной цепи будет «амин», и не важно, сколько атомов водорода H замещено в аминогруппе на радикалы. Радикалы, соединенные с аминогруппой, называют согласно номенклатуре углеводов.



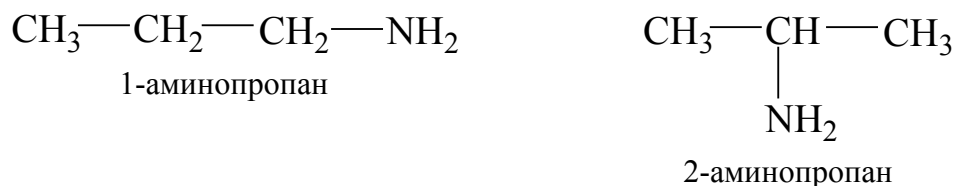
Изомерия аминов.

Для аминов характерна структурная изомерия:

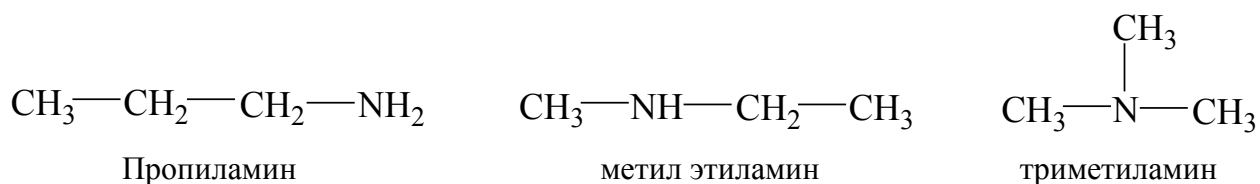
I. Изомерия углеродного скелета



II. Изомерия положения аминогруппы



III. Изомерия между первичными, вторичными и третичными аминами



Особенности строения аминов.

В аминах электронная плотность от атомов углерода С и водорода Н смещена к атому азота N, так как азот является сильноэлектроотрицательным элементом (индуктивный отрицательный эффект $-I$). В результате атом азота N приобретает частичный отрицательный заряд $-\delta$, а атомы углерода и водорода приобретают частичный положительный заряд $+\delta$ (Рис. 22). Атом азота в аминах имеет неподелённую электронную пару (на рис. 22 электронная пара обозначена 2-мя точками над атомом азота N). Благодаря наличию неподелённой электронной пары и избыточной электронной плотности на атоме N амины способны присоединять ион водорода H^+ по донорно-акцепторному механизму, так как ион H^+ имеет свободную электронную орбиталь. Точно таким же свойством обладает аммиак NH_3 (Рис. 23). Аммиак и амины способны присоединять ион водорода H^+ в реакциях с кислотами. Взаимодействие с кислотами подтверждает, что амины имеют основные свойства, так же как и аммиак NH_3 .

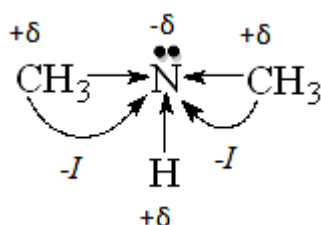


Рис. 22. Электронные эффекты в молекуле диметиламина.

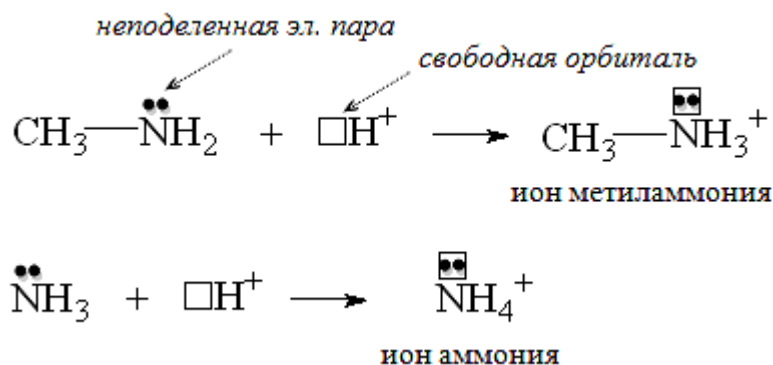


Рис. 23. Присоединение иона водорода H^+ к аммиаку и метиламину по донорно-акцепторному механизму.

Амины обладают более сильными основными свойствами, чем аммиак, так как за счёт наличия радикалов имеют избыточную электронную плотность на атоме азота N, поэтому частичный отрицательный заряд на атоме азота в аминах выше, чем у аммиака. В результате донорно-акцепторное взаимодействие протекает более эффективно еще вследствие электростатического взаимодействия между отрицательно-заряженным атомом азота N и положительно-заряженным ионом водорода H⁺. Таким образом, чем больше атомов углерода C и атомов водорода H содержит радикал в амине, тем большая электронная плотность будет смещаться на атом азота, тем выше будет частичный отрицательный заряд $-\delta$ на атоме азота, тем эффективнее будет донорно-акцепторное взаимодействие, тем выше будут основные свойства аминов.

Анилин обладает очень слабыми основными свойствами, так как свободная электронная пара на атоме азота N сопрягается с π – электронами бензольного кольца в результате положительного мезомерного эффекта (+M). Таким образом, смещение свободной электронной пары с атома азота на бензольное кольцо вызывает затруднение образования донорно-акцепторной связи, что существенно ослабляет основные свойства анилина. Бензольное кольцо приобретает частичный отрицательный заряд (Рис. 24).

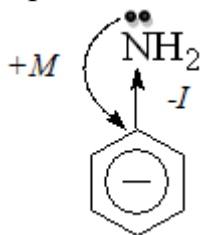


Рис. 24. Электронные эффекты в молекуле анилина.

Амины являются органическими основаниями, при этом с увеличением числа атомов углерода основные свойства аминов усиливаются.

Физические свойства аминов.

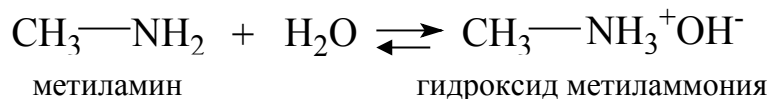
Амины с числом атомов углерода от 1 до 2 при обычных условиях являются бесцветными газами, растворимыми в воде. Амины с числом атомов углерода от 2 до 10 являются жидкостями, более 10 атомов углерода – твёрдыми кристаллическими веществами. С увеличением числа атомов углерода происходит уменьшение растворимости аминов в воде. Все амины в жидком и газообразном состоянии обладают специфическим запахом тухлой рыбы. Все амины токсичны и опасны, поэтому следует избегать прямых контактов с данной группой веществ.

Химические свойства аминов.

1. Реакции присоединения

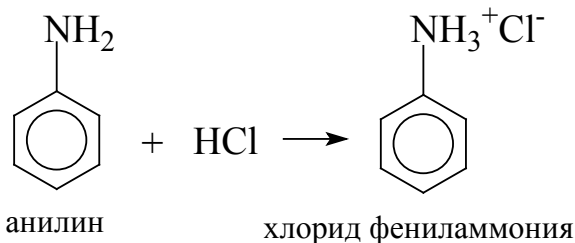
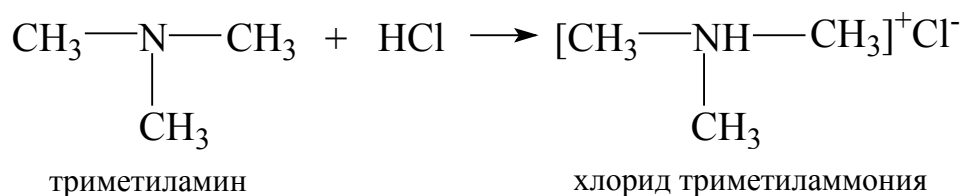
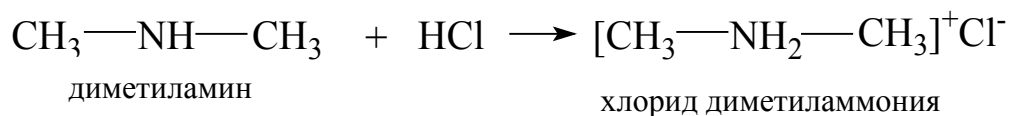
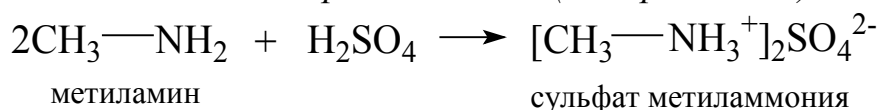
Все амины являются органическими основаниями, поэтому способны вступать в реакции присоединения с кислотами с образованием органических солей.

1) Гидратация

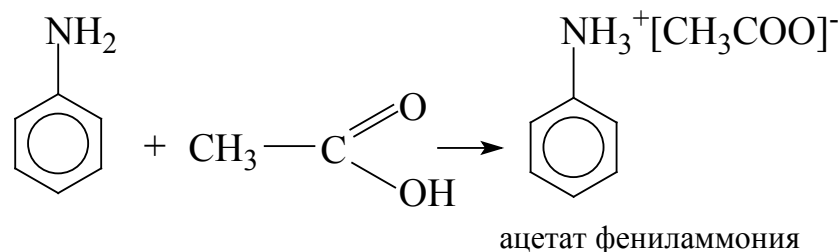
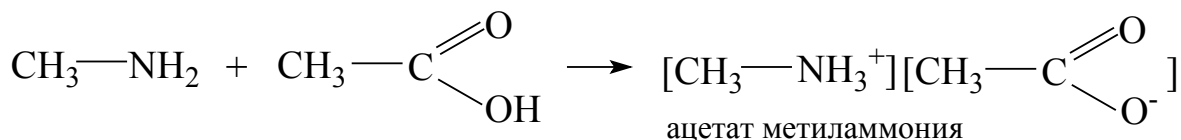


С водой могут реагировать и растворяться в ней только низшие амины.

2) Взаимодействие с неорганическими (минеральными) кислотами



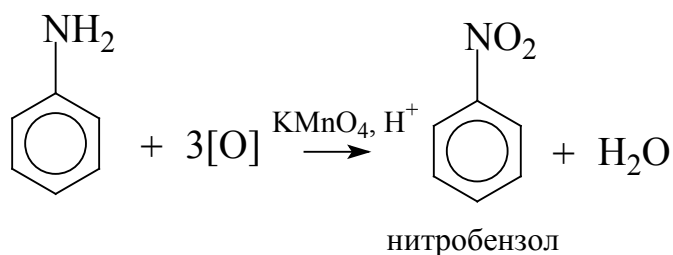
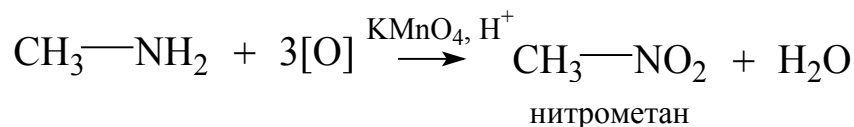
3) Взаимодействие с органическими кислотами



3. Реакции окисления

1) Жёсткое окисление аминов

Первичные и вторичные амины способны легко окисляться. Первичные амины при этом образуют нитросоединения.



2) Горение аминов

При горении аминов образуется углекислый газ CO_2 , вода H_2O и газ азот N_2 .



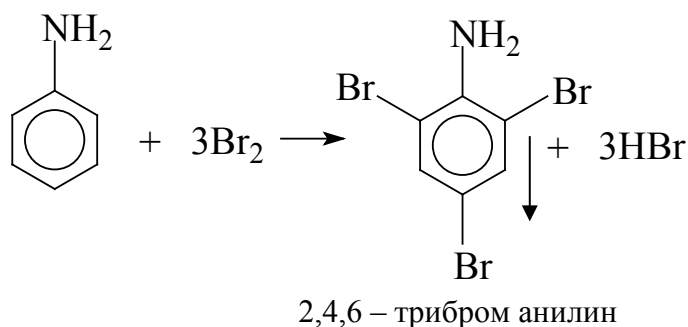
4. Реакции замещения анилина по бензольному кольцу

Анилин имеет в составе бензольное кольцо, поэтому способен вступать в реакции замещения подобно аренам.

Аминогруппа —NH_2 является заместителем I – ого рода, поэтому направляет реакции замещения в положения 2,4,6. Аминогруппа существенно облегчает реакции замещения, поэтому анилин реагирует с галогенами при обычных условиях, в то время как бензол при нагревании в присутствии катализатора. При этом в случае анилина замещение идёт сразу в три положения 2,4,6. В реакциях замещения бензола, толуола замещение протекает только по одному положению.

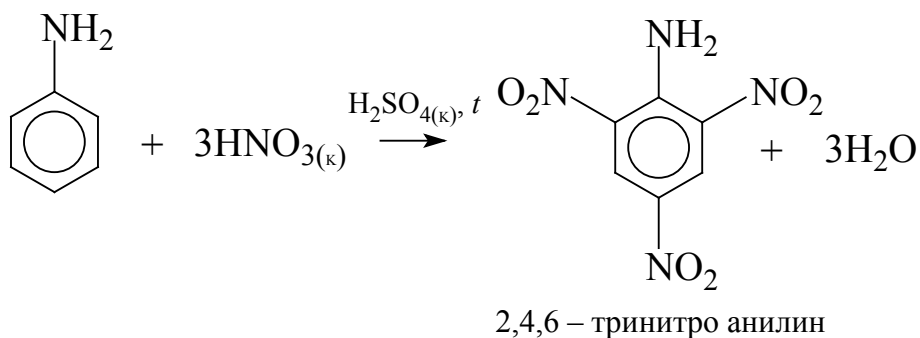
1) Галогенирование

Анилин способен реагировать с бромной водой, при этом выпадает белый осадок.



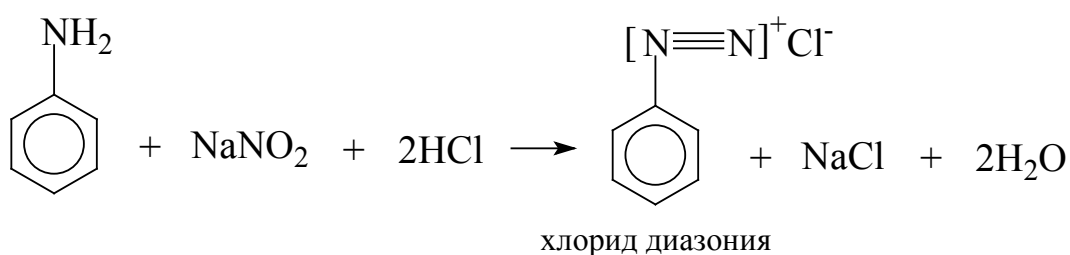
2) Нитрование

Анилин активно реагирует с азотной кислотой по аминогруппе. Для того чтобы реакция протекала по бензольному кольцу, сначала проводят реакцию ацилирования для защиты аминогруппы, после чего уже становится осуществимым замещение по бензольному кольцу при нитровании.



5. Реакции диазотирования

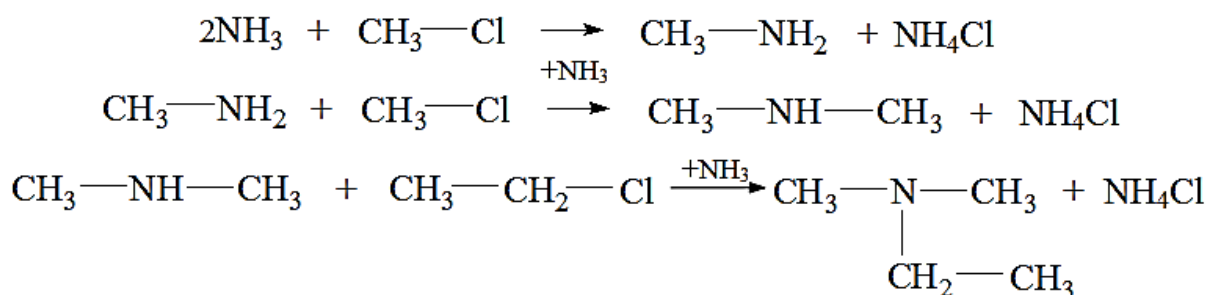
В реакцию диазотирования из аминов вступает только анилин, при этом образуются диазосоединения, используемые в качестве красителей.



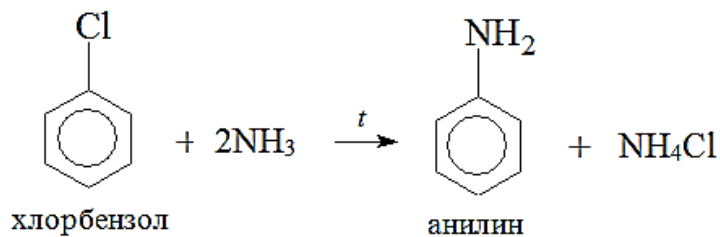
Качественной реакцией на амины является реакция с азотистой кислотой (выделение газа)

Получение аминов.

1) Взаимодействие аммиака и аминов с галогенпроизводными

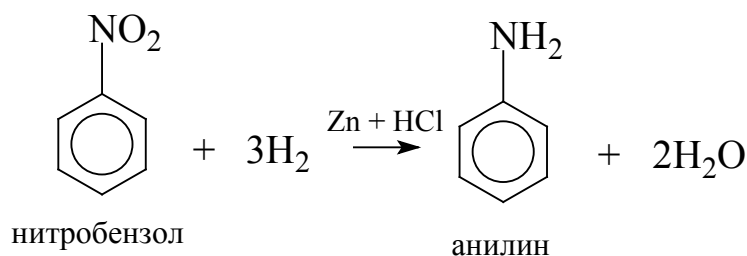
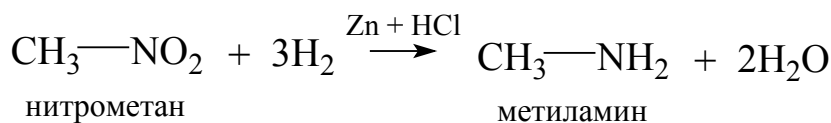


При взаимодействии аминов с галоген алканами должны образовываться соли аминов, но если реакции проводить в присутствии оснований (щелочи или аммиака NH_3), то можно получить амины и соли аммония.

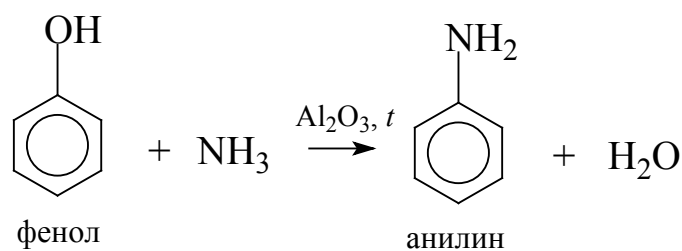
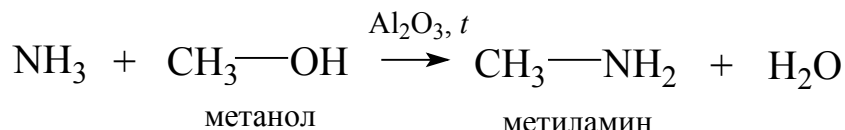


2) Гидрирование нитропроизводных

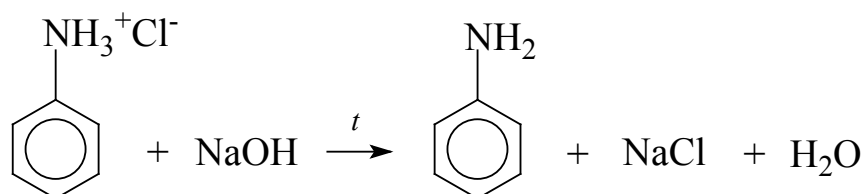
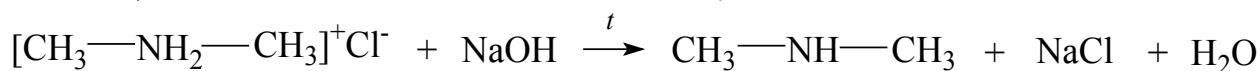
Нитропроизводные способны реагировать с водородом H_2 , который можно получить при взаимодействии цинка Zn с соляной кислотой HCl , при этом образуются амины.



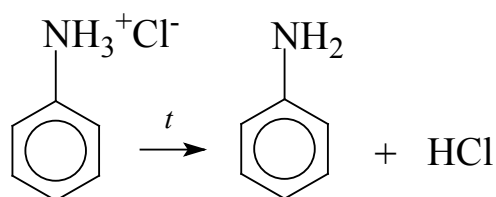
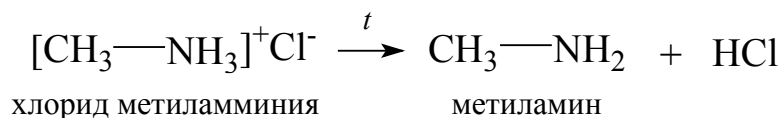
3) Взаимодействие спиртов с аммиаком



4) Взаимодействие солей аминов со щелочами



5) Разложение солей аминов при нагревании



§ 5.2. АМИНОКИСЛОТЫ.

Аминокислоты – это органические соединения, имеющие в составе, одновременно, одну или несколько карбоксильных групп –COOH, а также одну или несколько аминогрупп –NH₂

Основные представители:



Наиболее известные и распространенные аминокислоты: *глицин (Gly), аланин (Ala), серин (Ser), цистеин (Cys), фенилаланин (Phe), тирозин (Tyr), лизин (Lys), аргинин (Arg), триптофан (Trp), валин (Val)*.

Особенности номенклатуры аминокислот.

В качестве основной цепи наиболее удобно выбрать углеводородную цепь, содержащую карбоксильную группу, тогда название основной цепи будет как для карбоновых кислот. Аминогруппы при этом будут выступать в качестве заместителей.

Для аминокислот часто используется нумерация основной цепи при помощи греческих букв, а не цифр. При этом для положения «2» соответствует буква α , для положения «3» – β , для положения «4» – γ , и так далее в алфавитном порядке. Данный способ нумерации также используют для карбоновых кислот.

Особенности строения аминокислот.

Так как аминокислоты содержат одновременно карбоксильные и аминогруппы, то они сочетают в себе электронные эффекты аминов и карбоновых кислот, описанных ранее в предыдущих темах.

Физические свойства аминокислот.

Все аминокислоты представляют собой твёрдые кристаллические вещества, плохо растворимые в воде, хорошо растворимые в спирте. Аминокислоты имеют достаточно высокие температуры кипения и плавления, так как являются солеподобными веществами (образуют внутренние ионы).

Химические свойства аминокислот.

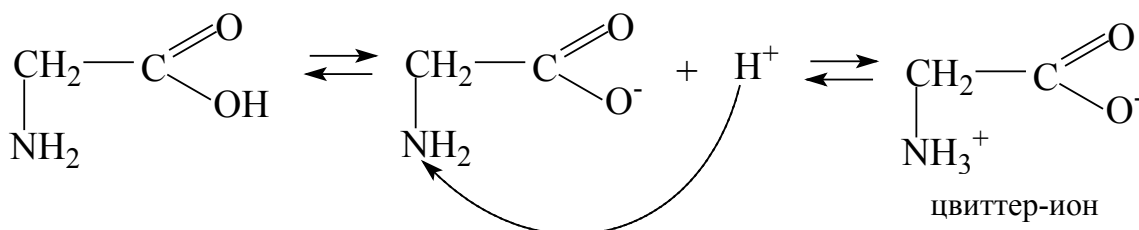
Аминокислоты имеют в составе карбоксильную группу, также как и карбоновые кислоты, поэтому обладают кислотными свойствами. Аминокислоты также имеют в составе аминогруппу, также как и амины, поэтому обладают основными свойствами. В итоге, аминокислоты одновременно обладают кислотными и основными свойствами. Вспомним из курса общей и неорганической химии, что одновременно кислотными и основными свойствами обладают амфотерные соединения, поэтому аминокислоты можно назвать амфотерными соединениями. Так как аминокислоты являются амфотерными соединениями, то они способны реагировать как с веществами основного характера (основные оксиды и гидроксиды), так и кислотного характера (кислотные оксиды и кислоты).

Аминокислоты являются амфотерными соединениями, так как имеют в составе одновременно карбоксильные и аминогруппы.

1. Реакции по карбоксильной и аминогруппе.

1) Образование цвиттер-иона

Атом азота N в аминогруппе способен присоединять ион водорода H⁺, а карбоксильная группа способна при диссоциации отщеплять ион водорода H⁺. Таким образом, ион водорода H⁺ способен отщепляться от карбоксильной группы и присоединяться к аминогруппе, при этом образуется внутренний ион (цвиттер-ион).

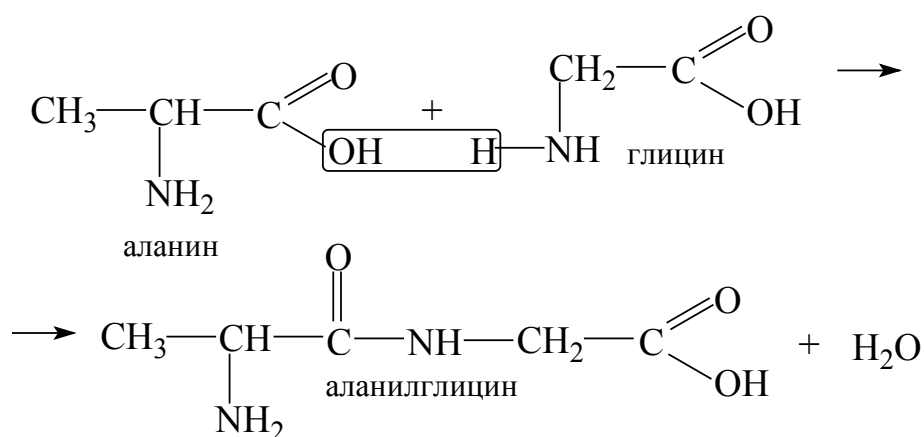


Аминокислоты являются электролитами, и благодаря диссоциации и образованию внутренних ионов они являются солеподобными веществами.

2) Реакция конденсации с образованием пептидов и белков

Аминокислоты способны реагировать друг с другом, образуя пептиды – цепочки из нескольких остатков аминокислот. Если такие цепи состоят из большого числа остатков аминокислот, то их называют белками. **Белки – это биополимеры, состоящие из большого числа остатков аминокислот.**

В реакции конденсации аминогруппа одной молекулы аминокислоты взаимодействует с карбоксильной группой другой аминокислоты, при этом образуется пептидная связь, и выделяется молекула воды H_2O .



Пептидная связь – это связь, образованная при взаимодействии аминогруппы одной аминокислоты и карбоксильной группы другой аминокислоты. Она состоит из ковалентно-полярной связи между атомом азота N и атомом углерода C, водородной связи между атомом водорода H аминогруппы и атомом кислорода O карбоксильной группы (Рис. 24). Пептидная связь является очень прочной.

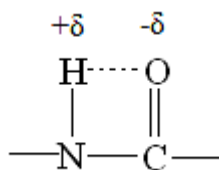
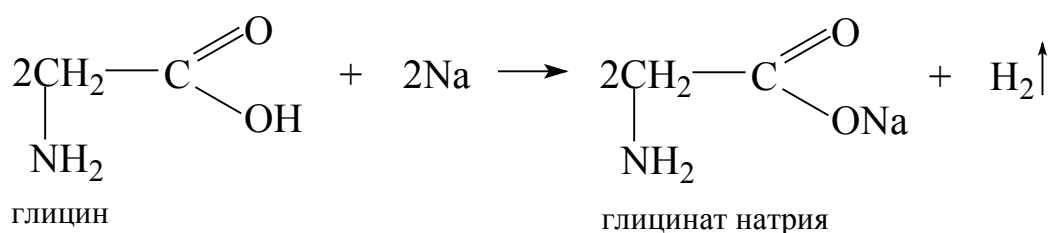


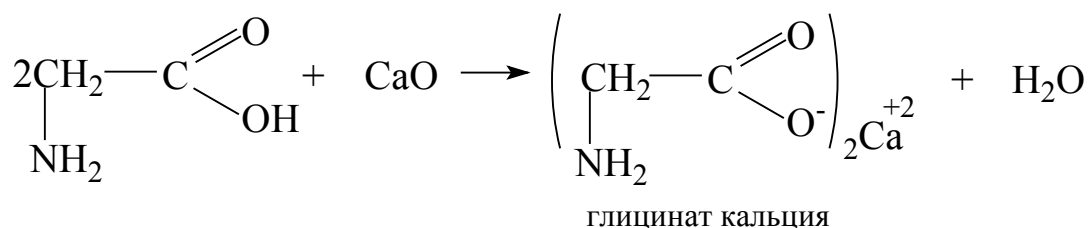
Рис. 24. Пептидная связь

2. Реакции по карбоксильной группе

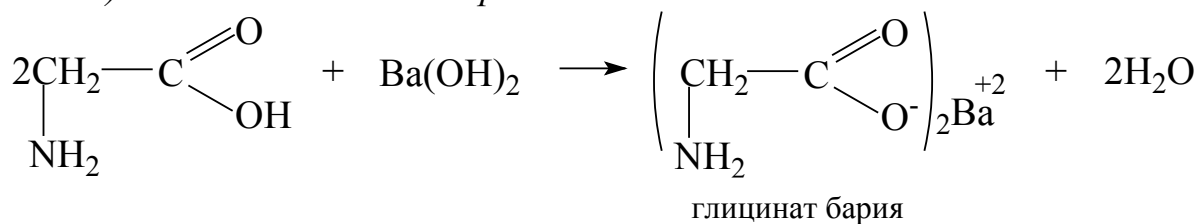
1) Взаимодействие с металлами



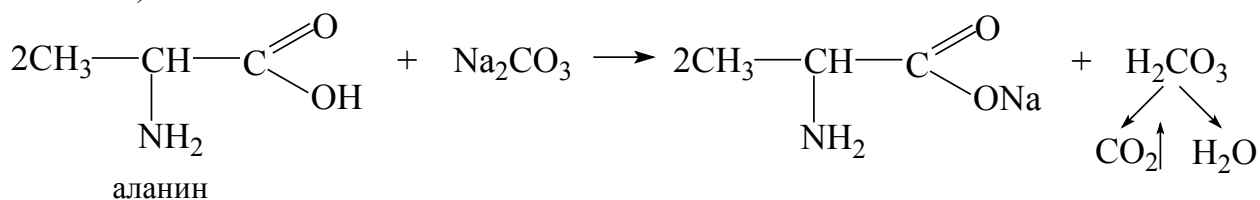
2) Взаимодействие с оксидами металлов



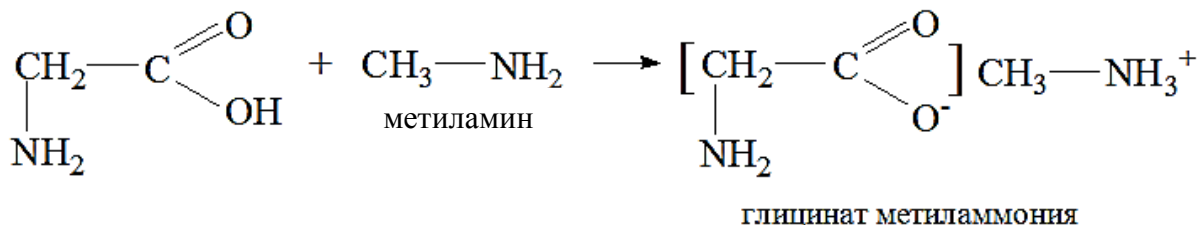
3) Взаимодействие с гидроксидами металлов



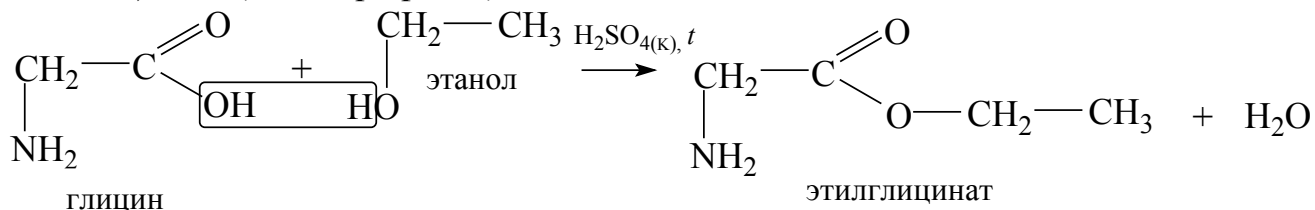
4) Взаимодействие с солями слабых кислот



5) Взаимодействие с аминами и аммиаком



б) Реакция этерификации



СОДЕРЖАНИЕ.

К читателю.....	2
Предисловие.....	3
ГЛАВА 1. ВВЕДЕНИЕ В ОРГАНИЧЕСКУЮ ХИМИЮ. ТЕОРИЯ СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ А. М. БУТЛЕРОВА.....	5
§1.1. Теория строения органических веществ А. М. Бутлерова.....	5
ГЛАВА 2. ГИБРИДИЗАЦИЯ.....	11
§ 2.1. Типы гибридизации.....	11
ГЛАВА 3. УГЛЕВОДОРОДЫ.....	17
§3.1. Алканы.....	17
§3.2. Циклоалканы.....	36
§3.3. Алкены.....	43
§3.4. Алкадиены.....	54
§3.5. Алкины.....	61
§3.6. Ароматические углеводороды (арены).....	70
ГЛАВА 4. КИСЛОРОДОСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ.....	85
§4.1. Спирты.....	85
§4.2. Альдегиды и кетоны.....	104
§4.3. Карбоновые кислоты.....	116
§4.4. Простые и сложные эфиры. Жиры.....	128
§4.5. Углеводы.....	135
ГЛАВА 5. АЗОТОСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ.....	150
§5.1. Амины.....	150
§5.2. Аминокислоты.....	160

