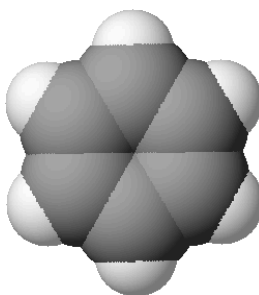


МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«СЕВАСТОПОЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

КЛАССЫ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Учебно-методическое пособие



Севастополь
СевГУ
2018

УДК 546(076.5)

Р е ц е н з е н т:

Е.Н. Корж – канд. хим. наук, доцент кафедры физики СевНТУ

Классы органических соединений: учеб.-метод. пособие по дисциплинам «Биоорганическая химия», «Органическая химия», «Биохимия», «Физико-химические основы действия лекарственных препаратов» и «Химия» для студентов дневной и заочной форм обучения технических специальностей / Сост. Л.А. Яковишин. – Севастополь: СевГУ, 2018. – 76 с.

Целью учебно-методического пособия является оказание помощи студентам для систематизации знаний по органической химии при подготовке к лекционным и лабораторным занятиям.

УДК 546(076.5)

Учебно-методическое пособие рассмотрено и утверждено на заседании кафедры «Химия», протокол № 4 от 27 декабря 2017 г.

Рекомендовано в качестве учебно-методического пособия для студентов технических специальностей.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	4
1. Теоретические сведения по теме «Классы органических соединений»	5
1.1. Общие представления об органических веществах	5
1.2. Алканы	11
1.3. Алкены	18
1.4. Алкины	23
1.5. Арены	28
1.6. Спирты	35
1.7. Фенолы	43
1.8. Альдегиды	48
1.9. Карбоновые кислоты	52
1.10. Сложные эфиры	60
1.11. Амины	63
2. Экспериментальная часть. Лабораторная работа по теме «Классы органических соединений».....	69
2.1. Цель работы	69
2.2. Оборудование и материалы	69
2.3. Ход работы	69
3. Задачи и вопросы по теме «Классы органических соединений»	71
2.1. Контрольные вопросы	71
2.2. Примеры решения задач	71
2.3. Типовые задачи	72
Библиографический список	76

ВВЕДЕНИЕ

Данное учебно-методическое пособие предназначено для систематизации и обобщения знаний, полученных при знакомстве с органической химией.

В пособии содержатся теоретические сведения по основным классам органических соединений – алканам, алкенам, алкинам, аренам, спиртам, фенолам, альдегидам, карбоновым кислотам, сложным эфирам и аминам. Даны общие представления об органических веществах, рассмотрены причины их многообразия и теория их строения А.М. Бутлерова.

Характеристика каждого класса включает определение, строение и взаимное влияние атомов друг на друга, номенклатуру, изомерию, физические и химические свойства, способы получения и важнейшие области применения.

1. КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ ПО ТЕМЕ «КЛАССЫ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ»

1.1. Общие представления об органических веществах

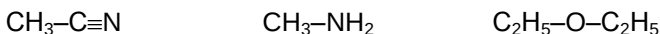
Органические вещества – это соединения углерода, за исключением оксидов углерода (CO и CO_2), угольной кислоты (H_2CO_3) и ее солей (карбонатов и гидрокарбонатов), а также некоторых других веществ. Органических соединений гораздо больше, чем неорганических. Сейчас их известно более 140 миллионов (см. *таблицу 1.1*).

Среди причин такого многообразия можно выделить следующие.

* Способность атомов углерода к образованию простых (одинарных) и кратных (двойных и тройных) связей между собой.



* Способность атомов углерода к образованию простых (одинарных) и кратных связей (двойных и тройных) с другими атомами (с атомами азота, кислорода и пр.).



* Способность атомов углерода к образованию длинных цепей неразветвленного (нормального) и разветвленного строения.

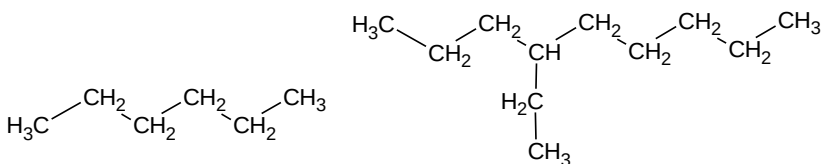
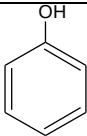
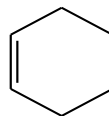
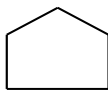
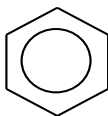
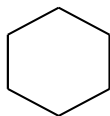


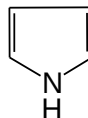
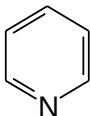
Таблица 1.1 – Важнейшие классы органических соединений

Класс соединений	Структурные особенности	Пример соединения
Алканы	Содержат только одинарные углерод-углеродные связи C–C	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$ метан
Алкены	Содержат одну двойную углерод-углеродную связь C=C	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ этилен
Алкины	Содержат одну тройную углерод-углеродную связь C≡C	$\text{HC}\equiv\text{CH}$ ацетилен
Арены	Содержат одно или несколько бензольных колец	 бензол
Спирты	Содержат одну или несколько гидроксильных групп –OH	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$ этанол
Фенолы	Содержат одну или несколько гидроксильных групп –OH, непосредственно связанных с бензольным кольцом	 фенол
Альдегиды	Содержат одну или несколько альдегидных групп –CHO	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{H} \end{array}$ этаналь
Карбоновые кислоты	Содержат одну или несколько карбоксильных групп –COOH	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{OH} \end{array}$ уксусная кислота
Сложные эфиры	Содержат остаток кислоты (ацил) R–CO– и радикал от спирта –O–R'	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{O}-\text{CH}_3 \end{array}$ метилацетат
Амины	Продукт замещения атомов водорода (одного, двух или трех) в молекуле аммиака на углеводородный радикал	$\text{H}_3\text{C}-\text{NH}_2$ метиламин
Аминокислоты	Содержат одну или несколько амино- (–NH ₂) и карбоксильных групп (–COOH)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{C} \\ \\ \text{OH} \end{array}$ глицин

* Способность углеродных атомов к образованию циклических структур друг с другом.



* Способность углеродных атомов образовывать циклические структуры с другими атомами.

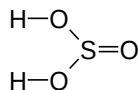
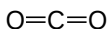
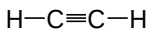
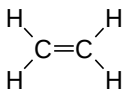
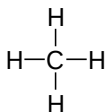


Для органических соединений, в основном, характерна ковалентная химическая связь. Атомы углерода в молекулах органических веществ могут находиться в состоянии sp^3 -, sp^2 - или sp -гибридизации. *Гибридизация* – это процесс выравнивания орбиталей по форме и энергии.

Теорию строения органических веществ предложил в 1861 г. известный русский химик *А.М. Бутлеров*. Однако можно сказать, что данная теория справедлива не только для органических веществ, но и для неорганических тоже.

Основные положения теории строения:

- Атомы в молекулах соединены друг с другом в определенной последовательности согласно их валентности (в большинстве органических соединений углерод имеет валентность четыре).

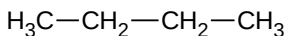


- Свойства веществ зависят от качественного и количественного составов, от порядка соединения атомов, их взаимного влияния, от пространственной ориентации атомов и групп атомов. Например, молекулы воды, этилового спирта и серной кислоты содержат группу OH, однако свойства указанных веществ различны. Это положение объяснило явление изомерии (см. далее).
- По свойствам веществ можно определить их строение, а по строению – свойства. Например, в молекулах этилена имеется двойная связь, поэтому для этилена характерны реакции присоединения, и, наоборот, если для вещества характерны реакции присоединения, то это может свидетельствовать о наличии в его молекулах кратной связи.

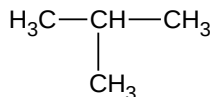
Для органических веществ характерна изомерия. *Изомерия* – это явление существования *изомеров*, т.е. веществ, имеющих одинаковый качественный и количественный составы, но разное строение и свойства. Выделяют *структурную* и *пространственную (стереоизомерию)* изомерию. Частный случай пространственной изомерии – это *геометрическая* изомерия или *цис-транс-изомерия*.

Структурные изомеры отличаются порядком связей атомов в молекулах. Пространственные изомеры имеют одинаковые структурные формулы, но отличаются положением атомов в пространстве.

Виды структурной изомерии. 1) *Изомерия углеродного скелета* (характерна практически для всех классов органических соединений).

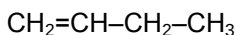


н-Бутан

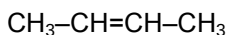


2-Метилпропан

2) *Изомерия положения кратной (кратных) связей* (двойных и (или) тройных). Она характерна для непредельных соединений – алкенов, алкинов, алкадиенов и пр.

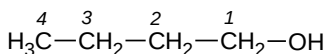


Бутен-1

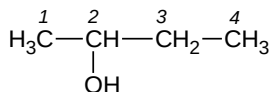


Бутен-2

3) *Изомерия положения заместителей* (функциональных групп). Она характерна для функциональных производных углеводородов (спиртов, галогенпроизводных и др.).

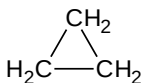


Бутанол-1

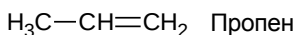


Бутанол-2

4) *Межклассовая изомерия* осуществляется между соединениями различных классов (циклоалканы изомерны алкенам (общая формула C_nH_{2n}), алкины изомерны алкадиенам ($\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$), предельные одноатомные спирты изомерны предельным простым эфирам ($\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$), предельные одноосновные кислоты изомерны сложным эфирам предельных одноатомных спиртов и предельных одноосновных карбоновых кислот ($\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$), предельные альдегиды изомерны предельным кетонам ($\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$) и пр.



Циклопропан



Органические вещества имеют низкие температуры плавления и кипения, горючи, легко разлагаются, реакции с их участием протекают во времени и по многим направлениям, многие органические вещества характеризуются архитектурной сложностью структуры. Они имеют молекулярное строение. Органические соединения находятся в тесной взаимосвязи друг с другом (*рисунок 1.1*).

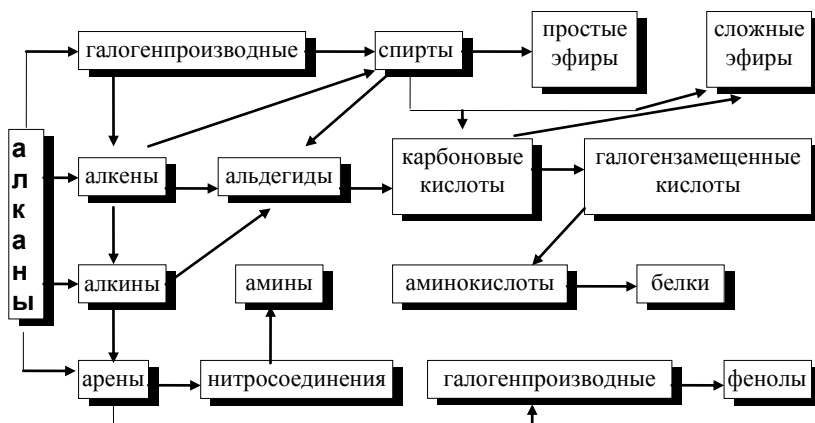


Рисунок 1.1 – Генетическая связь между классами органических веществ

Органические вещества сходного строения образуют *гомологические ряды*. *Гомологи* – вещества, имеющие сходное строение и свойства, но отличающиеся по составу на одну или несколько групп CH_2 . Группу CH_2 называют *метиленовой разностью*.

1.2. Алканы

Алканы (предельные углеводороды, парафины) – это углеводороды состава C_nH_{2n+2} , в молекулах которых атомы углерода образуют простые (одинарные) связи C–C. Важнейшим представителем алканов является метан CH_4 .

Строение. Атомы углерода в молекулах алканов находятся в состоянии sp^3 -гибридизации (рисунок 1.2). Гибридизации подвергается одна s - и три p -орбитали внешнего энергетического уровня атома углерода, на которых находятся 4 неспаренных электрона (возбужденное состояние). Из s - и p -орбиталей образуются одинаковые орбитали, имеющие форму несимметричной объемной восьмерки. Гибридные орбитали стремятся расположиться в пространстве как можно дальше друг от друга, чтобы взаимодействие между ними было минимальным. В состоянии sp^3 -гибридизации такому расположению орбиталей отвечает тетраэдрическая направленность (валентные углы H–C–H равны $109^\circ 28'$). В молекуле метана гибридные орбитали атома углерода перекрываются с четырьмя s -орбиталями атомов водорода и образуют четыре σ -связи (см. рисунок 1.3). В целом и вся молекула метана обладает тетраэдрическим строением.

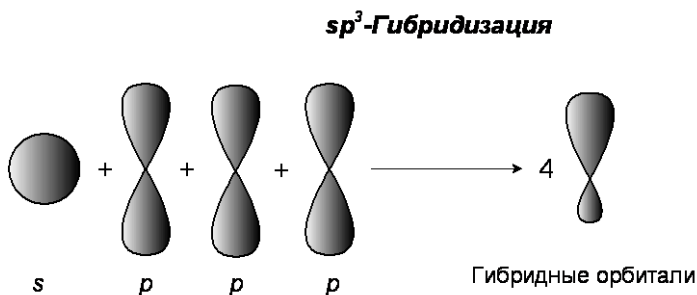


Рисунок 1.2 – Схема sp^3 -гибридизации

Атом углерода имеет большую электроотрицательность, поэтому он смещает на себя электронную плотность с атомов водорода и приобретает частичный отрицательный заряд δ^- . Атомы водорода при этом приобретают частичные положительные заряды δ^+ . Таким образом, все связи С–Н в молекулах алканов ковалентные полярные. Их длина составляет 0,110 нм. Длина связей С–С равна 0,154 нм.

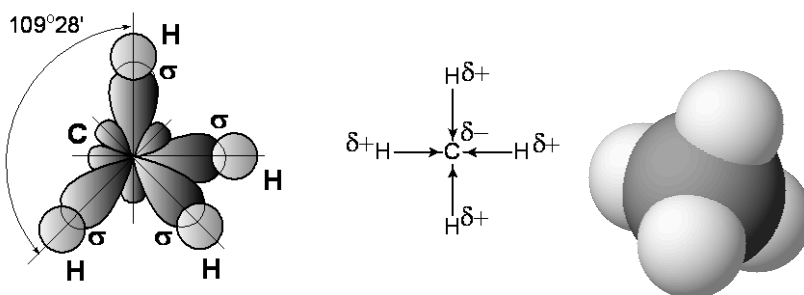


Рисунок 1.3 – Строение молекулы метана

Номенклатура. Первые четыре алкана нормального строения имеют тривиальные названия (см. *таблицу 1.2*). Названия остальных алканов образованы от греческих числительных. Названия разветвленных алканов строят по номенклатуре ИЮПАК (IUPAC) на основе названий алканов нормального строения по следующим правилам.

!

1. Выбирают самую длинную цепь из атомов углерода и нумеруют ее атомы так, чтобы сумма номеров заместителей (радикалов) была как можно меньшей. Алкан, соответствующий самой длинной цепи, – основа будущего названия.

2. Названия заместителей перечисляют перед названием главной цепи (основы названия) в порядке усложнения. Местоположение заместителя указывают цифрой перед его названием. Количество заместителей должно совпадать с числом их номеров.

3. Если в молекуле несколько одинаковых заместителей, то перед их названием дополнительно указывают их количество с помощью умножающих приставок (два одинаковых заместителя – *ди-*, три – *три*, четыре – *тетра-* и т.д.).

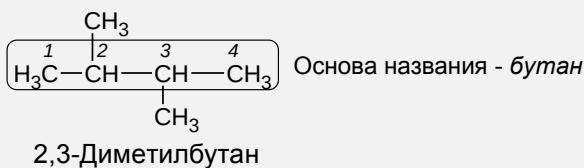


Таблица 1.2 – Названия *n*-алканов и их радикалов

Формула алкана	Название алкана	Формула радикала	Название радикала
CH_4	Метан	CH_3	Метил
C_2H_6	Этан	C_2H_5	Этил
C_3H_8	Пропан	C_3H_7	Пропил
C_4H_{10}	Бутан	C_4H_9	Бутил
C_5H_{12}	Пентан	C_5H_{11}	Пентил
C_6H_{14}	Гексан	C_6H_{13}	Гексил
C_7H_{16}	Гептан	C_7H_{15}	Гептил
C_8H_{18}	Октан	C_8H_{17}	Октил
C_9H_{20}	Нонан	C_9H_{19}	Нонил
$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	Декан	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}$	Децил
$\text{C}_{11}\text{H}_{24}$	Ундекан	$\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	Ундецил
$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	Додекан	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	Додецил
$\text{C}_{13}\text{H}_{28}$	Тридекан	$\text{C}_{13}\text{H}_{27}$	Тридецил
$\text{C}_{14}\text{H}_{30}$	Тетрадекан	$\text{C}_{14}\text{H}_{29}$	Тетрадецил
$\text{C}_{15}\text{H}_{32}$	Пентадекан	$\text{C}_{15}\text{H}_{31}$	Пентадецил
$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$	Гексадекан	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}$	Гексадецил
$\text{C}_{17}\text{H}_{36}$	Гептадекан	$\text{C}_{17}\text{H}_{35}$	Гептадецил
$\text{C}_{18}\text{H}_{38}$	Октадекан	$\text{C}_{18}\text{H}_{37}$	Октадецил
$\text{C}_{19}\text{H}_{40}$	Нонадекан	$\text{C}_{19}\text{H}_{39}$	Нонадецил
$\text{C}_{20}\text{H}_{42}$	Эйкозан	$\text{C}_{20}\text{H}_{41}$	Эйкозил

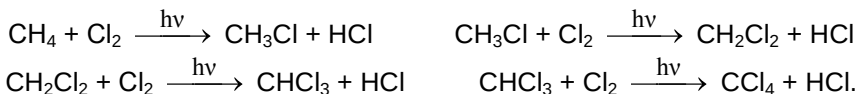
Изомерия. Для алканов характерна изомерия углеродного скелета.

Физические свойства. Алканы C_1-C_4 – газы, C_5-C_{15} – жидкости, $C_{16}-C_{\infty}$ – твердые вещества. Метан – газ без запаха и цвета, мало растворим в воде, легче воздуха примерно в 2 раза.

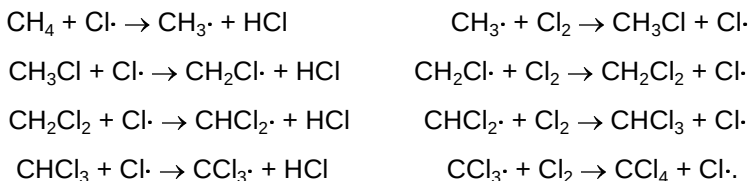
Химические свойства алканов объясняются их предельным характером. Для метана и его гомологов характерны реакции замещения.

!	В реакции замещения в первую очередь вступают третичные, потом вторичные, а затем первичные атомы водорода.	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ Третичный H-атом $\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ Вторичный H-атом $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ Первичный H-атом
----------	---	---

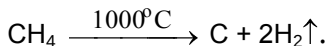
1. Галогенирование (взаимодействие с галогенами).



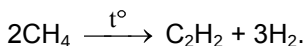
Эти реакции протекают по *свободно-радикальному механизму*, т.к. они сопровождаются образованием *радикалов* – частиц с неспаренными электронами.



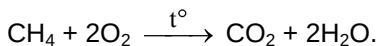
2. *Разложение.* При нагревании алканов до 1000 °С и более они разлагаются на простые вещества.



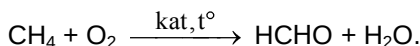
Кратковременным (0,1 с) нагреванием метана до 1500 °С можно получить ацетилен.



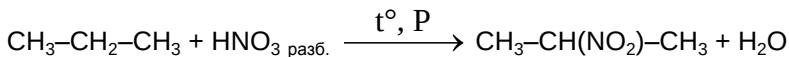
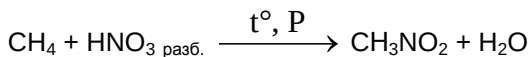
3. *Окисление.* а) Полное окисление дает CO_2 и H_2O .



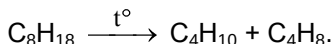
б) Частичное окисление приводит к кислородсодержащим органическим продуктам (спиртам, альдегидам, кетонам, карбоновым кислотам).



4. *Нитрование (реакция Коновалова).* Реакция может сопровождаться разрывом углеродного скелета.

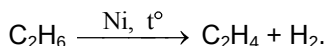


5. *Крекинг и пиролиз.* Крекинг – процесс расщепления углеводородов при нагревании, приводящий к образованию более низкомолекулярных продуктов.

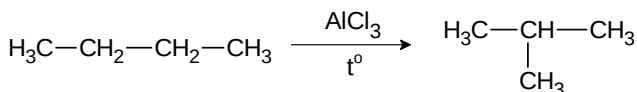


Пиролиз – более глубокий распад углеводородов, протекающий при высокой температуре и приводящий к образованию простейших углеводородов.

6. *Дегидрирование* (отщепление водорода). В ходе реакции получают непредельные углеводороды.



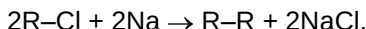
7. *Изомеризация.*



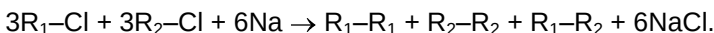
Получение.

1. *Выделение из природных источников* (природного и попутного нефтяного газов, нефти).

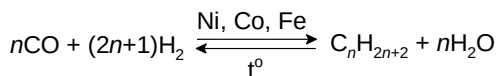
2. *Реакция Вюрца* – взаимодействие галогеналканов с активными металлами в органическом растворителе при низкой температуре.



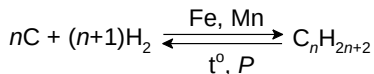
Из разных галогеналканов получается смесь алканов.



3. *Гидрирование угарного газа.*

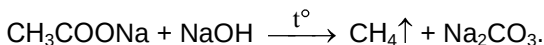


4. *Гидрирование угля.*

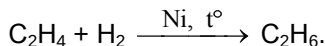


5. Крекинг углеводородов (см. выше).

6. Сплавление солей карбоновых кислот со щелочами.

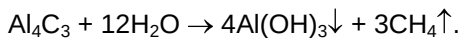


7. Гидрирование непредельных углеводородов.

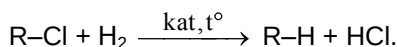


8. Изомеризация (см. выше).

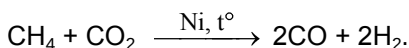
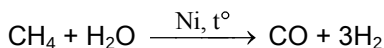
9. Получение метана гидролизом карбида алюминия.



10. Восстановление галогенпроизводных.



Применение. Метан применяют в составе природного газа как топливо, также его используют для получения ацетилена, сажи, сероуглерода (CS_2), синтетического бензина, каучуков, *синтез-газа* (смеси угарного газа и водорода).



Из синтез-газа получают разнообразные органические вещества (синтетический бензин и др.). Окислением метана можно получить муравьиную кислоту, метанол, муравьиный

альдегид. Широко применяют галогенпроизводные метана. Как хладагенты используются CH_3Cl (хлорметан), CF_2Cl_2 (дихлордифторметан, фреон-12) и др., в качестве растворителей применяют CH_2Cl_2 (дихлорметан), CHCl_3 (трихлорметан, хлороформ) и CCl_4 (тетрахлорметан, четыреххлористый углерод). Хлороформ раньше широко использовали в качестве средства для наркоза.

1.3. Алкены

Алкены (этиленовые углеводороды, олефины) – углеводороды состава C_nH_{2n} , в молекулах которых содержится одна двойная углерод-углеродная связь $\text{C}=\text{C}$. Важнейшим представителем класса алкенов является этилен (этен) C_2H_4 (рисунок 1.4).

Строение. Атомы углерода двойной связи находятся в состоянии sp^2 -гибридизации (рисунки 1.5 и 1.6). Одна из p -орбиталей каждого атома углерода $\text{C}=\text{C}$ -связи не участвует в

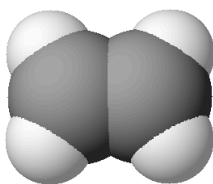


Рисунок 1.4 –
Полусферическая модель
молекулы этилена

процессе гибридизации. В молекуле этилена гибридные орбитали образуют σ -связи друг с другом и с двумя атомами водорода, а негибридные орбитали дают π -связь. Гибридные орбитали находятся под углом 120° . Все пять σ -связей лежат в одной плоскости, а π -связь

находится в плоскости, перпендикулярной плоскости σ -связей. Поэтому молекула этилена имеет плоское строение. Атомы углерода, связанные одной σ - и одной π -связями, формируют двойную связь. Длина связи $\text{C}=\text{C}$ равна $0,134 \text{ нм}$.

Наличие π -связи объясняет бóльшую реакционную способность этилена и его гомологов по сравнению с алканами.

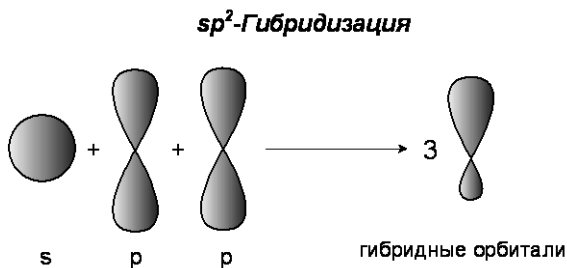


Рисунок 1.5 – Схема sp^2 -гибридизации

Номенклатура. В начале названия перечисляют заместители с указанием их номеров и количества, далее номер двойной связи и название алкана, соответствующего главной цепи, с заменой в нем окончания *-ан* на *-ен*.

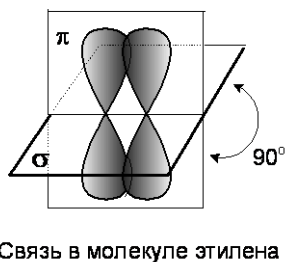
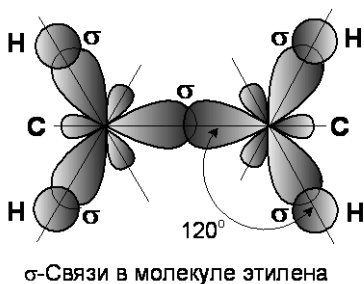


Рисунок 1.6 – Строение молекулы этилена

Изомерия. Для алкенов характерна изомерия углеродного скелета, положения двойной связи, межклассовая изомерия с циклоалканами и *цис-транс*-изомерия (геометрическая изомерия).

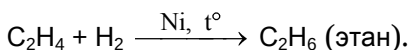
Физические свойства. Алкены C_2-C_4 – газы, C_5-C_{17} – жидкости, $C_{18}-C_{\infty}$ – твердые вещества. Этилен – бесцветный газ, имеющий слабый запах, немного легче воздуха, мало растворим в воде (в одном объеме воды при $0\text{ }^{\circ}C$ растворяется 0,25 объема этилена).

Химические свойства алкенов связаны с наличием в их молекулах двойной связи. Для этилена и его гомологов характерны реакции *присоединения*.

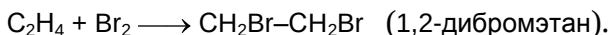
1. *Реакции присоединения.* Присоединение воды и галогеноводородов к несимметричным алкенам происходит *по правилу Марковникова*.

! Правило Марковникова	Водород от воды и галогеноводорода присоединяется к наиболее гидрированному атому углерода при кратной связи, а OH-группа и галоген – к наименее гидрированному атому.
---	--

1) Гидрирование (присоединение водорода).

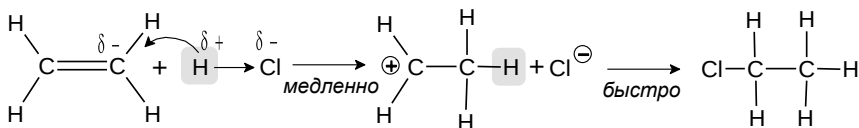


2) Галогенирование.

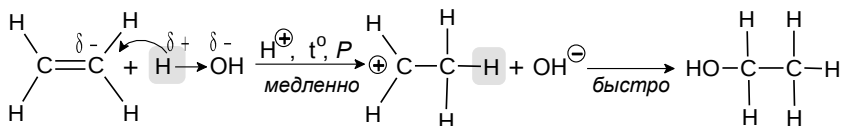


Взаимодействие с бромной и йодной водой – *качественная реакция на двойную связь*. Процесс сопровождается исчезновением окраски брома и йода.

3) Присоединение галогеноводородов (гидрогалогенирование).

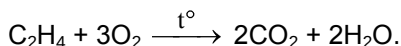


4) Присоединение воды (гидратация). В ходе реакции образуются спирты.



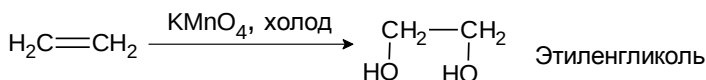
2. Реакции окисления (этилен и его гомологи окисляются легче, чем алканы).

1) Полное окисление.

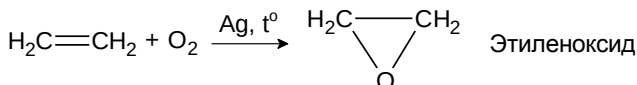


Этилен горит более ярким пламенем, чем метан, т.к. массовая доля углерода в этилене больше.

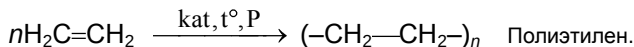
2) Частичное окисление перманганатом калия (реакция Вагнера) – качественная реакция на этилен и его гомологи (происходит обесцвечивание раствора KMnO_4).



3) Частичное окисление кислородом в присутствии катализатора.

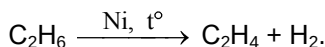


3. Реакция полимеризации.

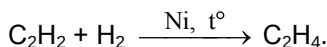


Получение.

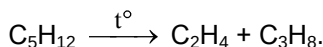
1. Дегидрирование алканов.



2. Гидрирование алкинов.



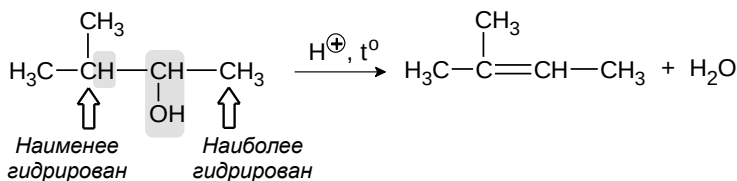
3. Крекинг и пиролиз нефти.



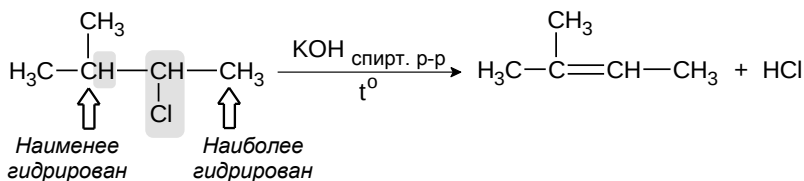
4. Дегидратация спиртов (отщепление воды от спиртов). Реакция происходит по правилу Зайцева.

!
Правило
Зайцева

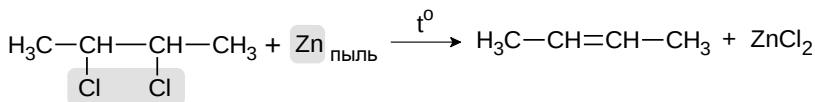
Водород отщепляется от наименее гидрированного атома углерода по соседству с углеродом, соединенным с OH-группой или галогеном.



5. Дегидрогалогенирование. Отщепление галогеноводородов происходит по правилу Зайцева.



6. *Дегалогенирование дигалогенпроизводных алканов (отщепление галогенов).*



Применение. Этилен используют для получения пластмасс, взрывчатки, антифризов, уксусного альдегида, каучуков, различных растворителей, для повышения октанового числа бензинов. Он является газообразным гормоном растений, поэтому его применяют для ускорения созревания фруктов.

1.4. Алкины

Алкины (ацетиленовые углеводороды) – углеводороды состава $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$, в молекулах которых имеется одна тройная углерод-углеродная связь $\text{C}\equiv\text{C}$. Важнейшим алкином является ацетилен (этин) C_2H_2 (рисунки 1.7).

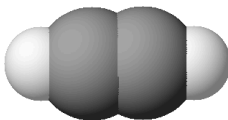


Рисунок 1.7 – Полусферическая модель молекулы ацетилена

Строение. Атомы углерода при тройной связи находятся в состоянии *sp*-гибридизации (рисунки 1.8 и 1.9). В процессе гибридизации участвуют *s*- и *p*-орбитали. В молекуле ацетилена одна гибридная орбиталь каждого из атомов углерода идет на образование σ -связи между ними, а другая – на образование σ -связи с атомом водорода. Все три σ -связи

находятся в одной плоскости. Две p -орбитали каждого из атомов углерода связи $\text{C}\equiv\text{C}$, не участвующие в процессе гибридизации, перекрываются и образуют две π -связи. π -Связи находятся в плоскостях, перпендикулярных друг другу и плоскости σ -связей. Молекула ацетилена имеет линейное строение. Длина связи $\text{C}\equiv\text{C}$ составляет 0,120 нм.

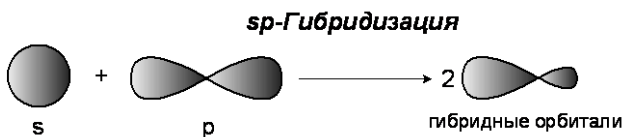


Рисунок 1.8 – Схема sp -гибридизации

Номенклатура. В начале названия перечисляют заместители с указанием их номеров и количества, далее номер тройной связи и название алкана, соответствующего главной цепи, с заменой окончания *-ан* на *-ин*.

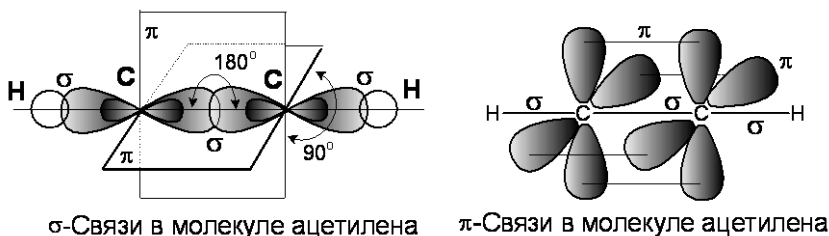


Рисунок 1.9 – Строение молекулы ацетилена

Изомерия. Для алкинов характерна изомерия углеродного скелета, положения тройной связи и межклассовая изомерия с алкадиенами.

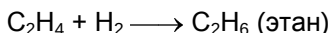
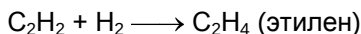
Физические свойства. Алкины $\text{C}_2\text{--C}_4$ – газы, $\text{C}_5\text{--C}_{16}$ – жидкости, $\text{C}_{17}\text{--C}_\infty$ – твердые вещества. Ацетилен – это бесцветный газ, без запаха. Однако, при получении ацетилена

в лаборатории или промышленности карбидным способом (см. с. 27), возможно загрязнение его фосфином, сероводородом и другими газами с резким запахом. Ацетилен легче воздуха, мало растворим в воде, хорошо растворяется в ацетоне.

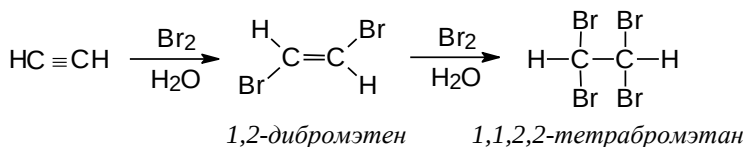
Химические свойства (объясняются наличием тройной связи). Для ацетилена и его гомологов характерны реакции присоединения.

1. *Реакции присоединения.* Присоединение воды и галогеноводородов происходит *по правилу Марковникова* (см. с. 20).

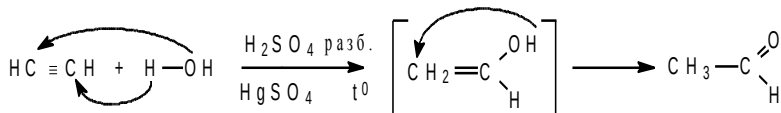
1) Гидрирование при нагревании и в присутствии катализатора – Ni и др.



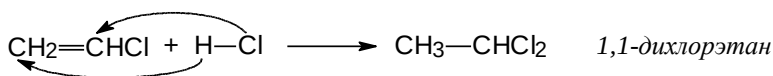
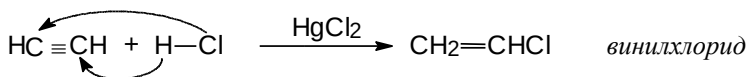
2) Галогенирование. Обесцвечивание раствора брома или йода – *качественная реакция на алкины.*



3) Присоединение воды (гидратация) – *реакция Кучерова.* При этом из ацетилена образуется уксусный альдегид, остальные алкины дают кетоны.

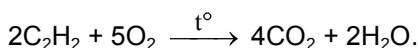


4) Присоединение галогеноводородов.

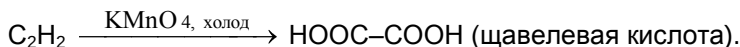


2. Реакции окисления.

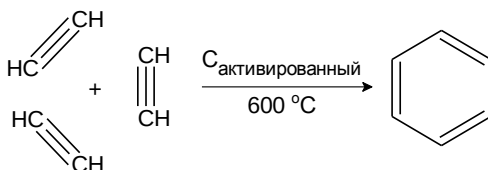
1) Полное окисление приводит к углекислому газу и воде, однако на воздухе ацетилен горит коптящим пламенем.



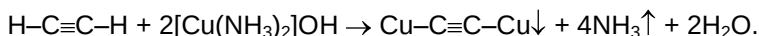
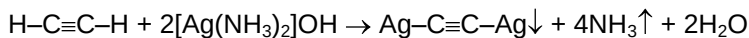
2) Частичное окисление. Обесцвечивание раствора KMnO_4 – качественная реакция на алкины.

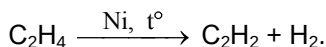
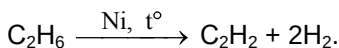
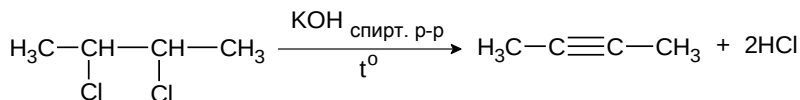
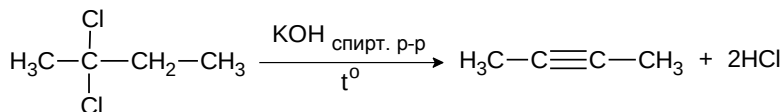
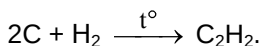
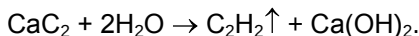
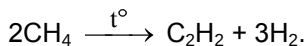
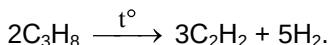


3. Тримеризация с образованием бензола (реакция Зелинского – Казанского).



4. Кислотные свойства алкинов с концевой тройной связью. Алкины – очень слабые кислоты. Взаимодействие с аммиачными растворами оксидов Ag_2O и Cu_2O – качественная реакция на алкины с концевой тройной связью. При этом образуются осадки серебряных и медных солей, соответственно, белого и красно-бурого цвета.



Получение.*1. Дегидрирование алканов и алкенов.**2. Дегидрогалогенирование дигалогенпроизводных алканов, содержащих атомы галогена у одного или соседних атомов углерода.**3. Синтез из простых веществ.**4. Карбидный способ получения ацетилена.**5. Получение ацетилена разложением метана (см. с. 15).**6. Крекинг и пиролиз.*

Применение. Ацетилен применяют в органическом синтезе для получения каучуков, поливинилхлорида и других полимеров, лекарств, душистых веществ, волокон, лаков. Реакция горения ацетилена в кислороде используется для резки и сварки металлов. При этом достигается температура 3000 °С.

1.5. Арены

Арены (ароматические углеводороды) – это углеводороды, в молекулах которых содержится одно или несколько бензольных колец. Арены ряда бензола имеют состав C_nH_{2n-6} . Наиболее значимым ареном является бензол C_6H_6 (рисунок 1.10).

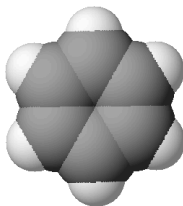


Рисунок 1.10 – Полусферическая модель молекулы бензола

Строение. Атом углерода в молекуле бензола находится в состоянии sp^2 -гибридизации, однако, двойных связей молекула не содержит. Все связи между атомами углерода в молекуле одинаковы (по энергии и длине, составляющей 0,139 нм). Это объясняется *делокализацией* электронной плотности, т.е. электроны не связывают два атома, как при формировании обычных (*локализованных*) связей, а объединяют сразу несколько атомов (рисунок 1.11). Этот процесс энергетически выгоден. Делокализованную связь

образуют негибридные орбитали (p -орбитали), которые, перекрываясь между собой, дают единое π -электронное облако (π -систему, ароматический секстет), в равной степени принадлежащее каждому из шести атомов углерода. Каждый атом углерода образует три σ -связи – одну с атомом водорода и две с соседними углеродными атомами. Углы между σ -связями равны 120° . Молекула бензола плоская.

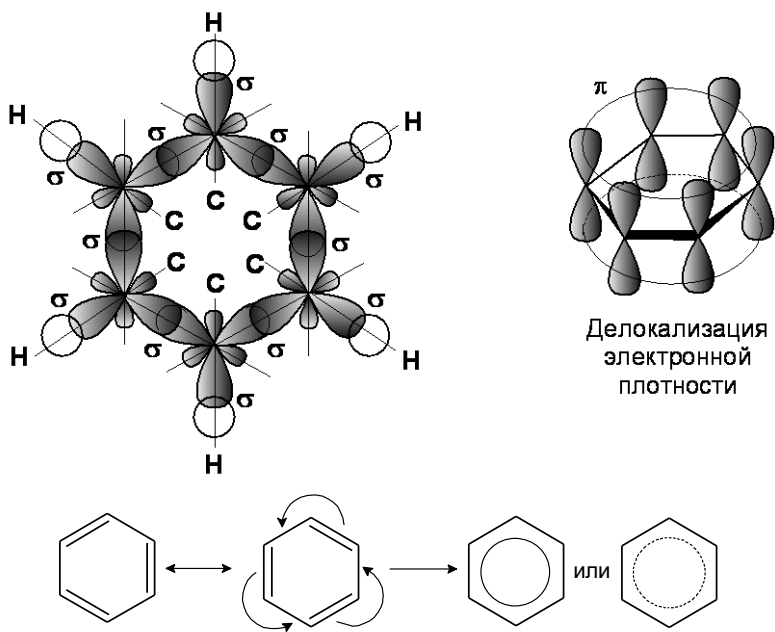


Рисунок 1.11 – Строение молекулы бензола

Номенклатура. В начале названия перечисляют заместители с указанием их номеров и количества, а далее добавляют окончание *-бензол*.

Изомерия. Для аренов характерна изомерия углеродного скелета радикалов, их положения в бензольном кольце и межклассовая изомерия с непредельными углеводородами.

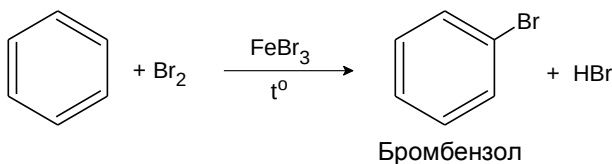
Физические свойства. Арены – это жидкости или твердые вещества. В воде и других полярных растворителях они не растворяются. Бензол – бесцветная жидкость с резким запахом, горюча, кипит при 80,1 °С, плавится при 5,5 °С. В твердом состоянии образует белые кристаллы с молекулярной кристаллической решеткой.

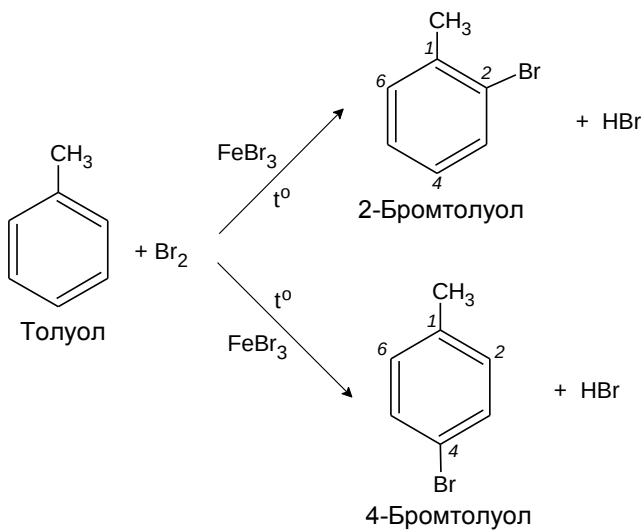
Химические свойства. Для бензола и его гомологов характерны реакции замещения, в чем проявляется их сходство с алканами. Однако арены могут, как и алкены, вступать в реакции присоединения. Бензол обычно реагирует при нагревании и с участием катализатора. Его гомологи химически активны в более мягких условиях, что объясняется активирующим влиянием бокового углеводородного радикала.

!	Углеводородный радикал, соединенный с бензольным кольцом, направляет входящие заместители в положения 2 и 6 (орто-положения), а также 4 (пара-положение) кольца.	
---	--	--

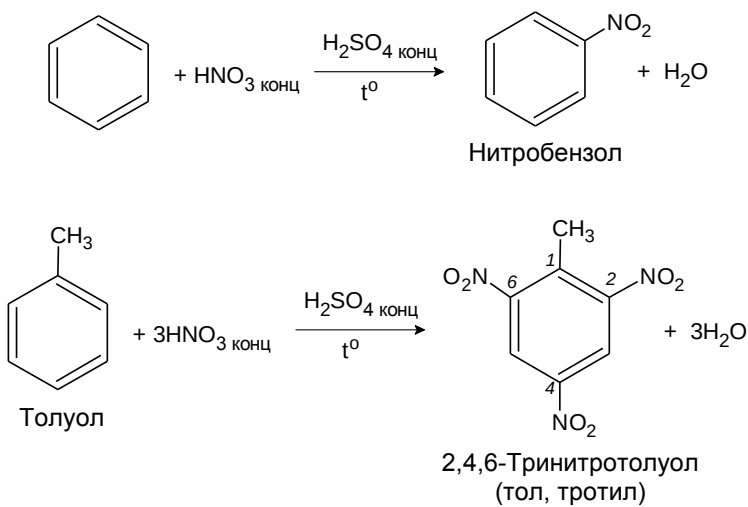
1. Реакции замещения.

1) Галогенирование в бензольное кольцо. Реакция протекает в присутствии галогенидов алюминия или железа(III).

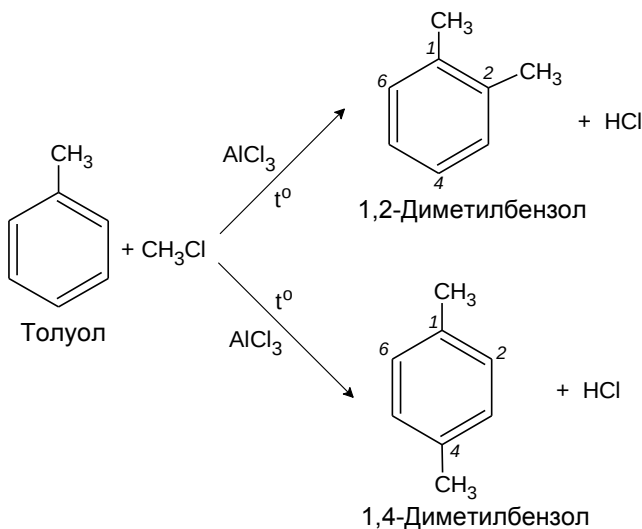
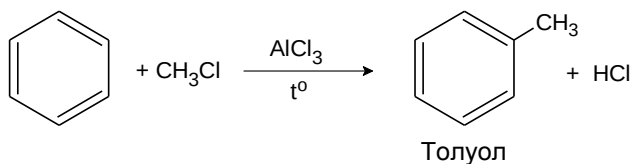




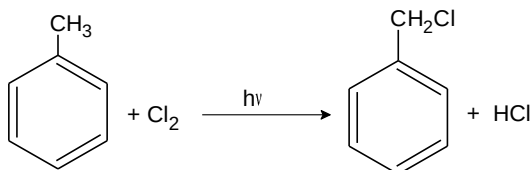
2) Нитрование в присутствии катализатора (серной кислоты).



3) Алкилирование (*реакция Фриделя – Крафтса*).
При этом получают гомологи бензола.

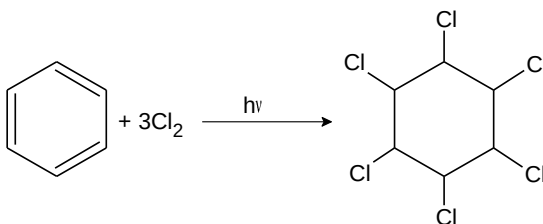


4) Галогенирование гомологов бензола в боковой углеводородный радикал. Реакция протекает при нагревании или под действием УФ-света.

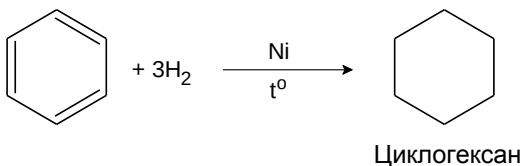


2. *Реакции присоединения* (в отличие от алкенов, протекают в более жестких условиях).

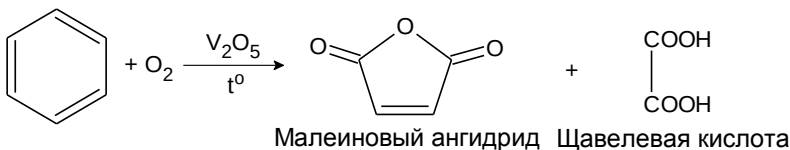
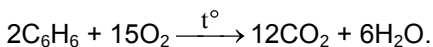
1) Хлорирование бензола при освещении без доступа кислорода с образованием 1,2,3,4,5,6-гексахлорциклогексана (гексахлорана).



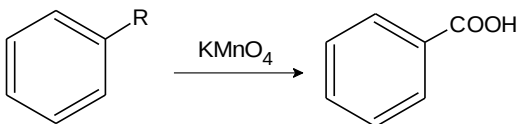
2) Гидрирование при нагревании и в присутствии катализатора.



3. *Реакции окисления.* При обычных условиях бензол довольно устойчив к действию большинства окислителей и взаимодействует с ними только в жестких условиях. На воздухе горит коптящим пламенем. Гомологи бензола окисляются легче.

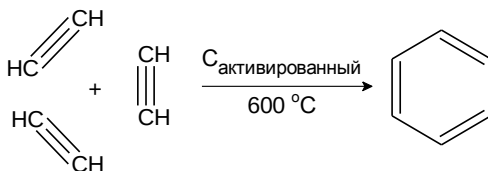


При окислении гомологов бензола раствором KMnO_4 из боковых радикалов, независимо от их длины, получаются группы COOH .

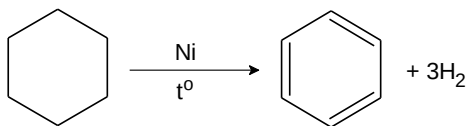


Получение.

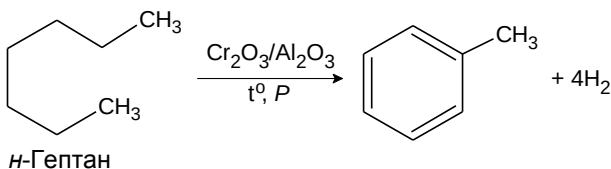
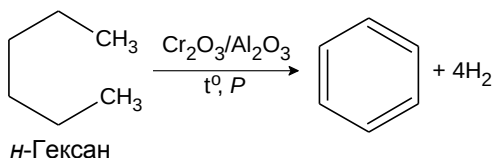
1. Получение бензола реакцией Зелинского – Казанского.



2. Дегидрирование циклоалканов.

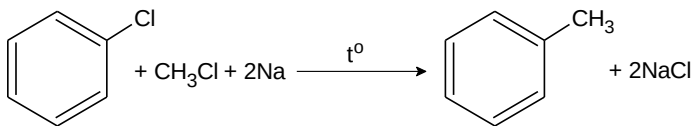


3. Дегидроциклизация алканов.

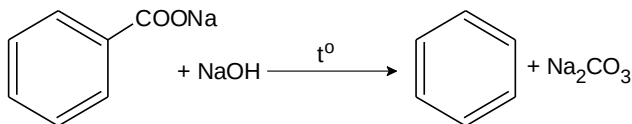


4. Алкилирование по Фриделю – Крафтсу (см. с. 32).

5. Реакция Вюрца – Фиттига.



6. Взаимодействие солей ароматических кислот со щелочами.



7. Получение из нефти и угля. Бензол и его гомологи можно получить при коксовании угля, физической (перегонка) и химической (ароматизация) переработке нефти.

Применение. Бензол используют для синтеза разнообразных органических веществ (циклогексана, фенола, анилина, кумола, стирола, лекарственных препаратов, средств защиты растений и др.). Применяют его и как растворитель.

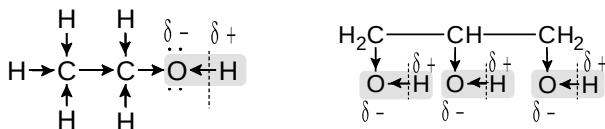
1.6. Спирты

Спирты – это органические соединения, в которых углеводородный радикал соединен с одной или несколькими гидроксильными группами. Общая формула спиртов $\text{R}(\text{OH})_n$. Различают одноатомные спирты (содержат одну OH-группу) и многоатомные (две и более OH-группы). Многоатомные спирты бывают двухатомными (две OH-группы), трехатомными (три OH-группы) и т.д. В зависимости от

природы углеводородного радикала выделяют предельные, непредельные и ароматические спирты.

Наиболее значимыми спиртами являются метанол CH_3OH , этанол $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, этиленгликоль $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ и глицерин $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{OH}$.

Строение. Углеводородный радикал является донором электронной плотности, которую смещает к себе атом кислорода группы OH . Атом кислорода оттягивает электронную плотность и с атома водорода гидроксильной группы. При этом кислород приобретает частичный отрицательный заряд δ^- , а атом водорода – частичный положительный заряд δ^+ . В результате такого влияния атом водорода OH -группы становится подвижным, и спирт приобретает некоторые кислотные свойства. В углеводородном радикале происходит ослабление связей $\text{C}-\text{H}$, а, следовательно, в нем облегчаются реакции замещения.

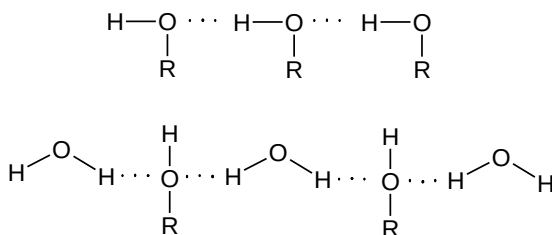


По сравнению с одноатомными, у многоатомных спиртов кислотные свойства выражены в большей степени. Наличие нескольких атомов с электроакцепторными свойствами (атомов кислорода) в непосредственной близости друг к другу, приводит к ослаблению связей $\text{O}-\text{H}$ и большей подвижности атомов водорода в гидроксильных группах.

Номенклатура. В начале названия перечисляют заместители с указанием их номеров и количества, далее номера атомов углерода, связанных с OH -группами, и название алкана, соответствующего главной цепи, с добавкой окончания *-ол* (для одноатомных спиртов) или *-диол* (*-триол* и т.д. для многоатомных спиртов).

Изомерия. Для спиртов характерна изомерия углеродного скелета и положения ОН-групп. Предельные одноатомные спирты изомерны предельным простым эфирам.

Физические свойства. Спирты – это жидкости (C_1-C_{11}) или твердые вещества ($C_{12}-C_\infty$). Метанол и этанол – бесцветные жидкости с характерным запахом, смешивающиеся с водой в любых соотношениях. Молекулы спиртов образуют водородные связи друг с другом и с молекулами воды.

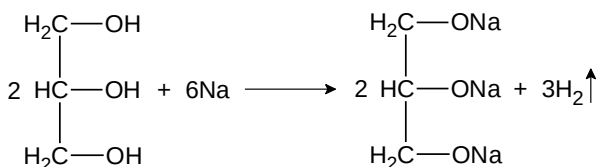
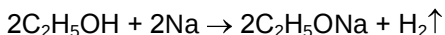


Метанол и этанол летучи. Температура кипения метанола составляет 64,5 °С, а этанола – 78,3 °С. Высокие температуры кипения объясняются межмолекулярными водородными связями.

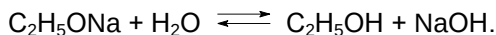
Многоатомные спирты – вязкие жидкости или твердые вещества. Этиленгликоль и глицерин – это бесцветные жидкости без запаха, гигроскопичные, сладкого вкуса, смешивающиеся с водой в любых соотношениях. Плотность глицерина и этиленгликоля больше 1 г/см³. Высокая температура кипения этиленгликоля и глицерина объясняется образованием водородных связей между их молекулами. Причем каждая молекула многоатомного спирта может образовать больше водородных связей по сравнению с молекулами одноатомных спиртов, т.к. содержит две ОН-группы (этиленгликоль) и три ОН-группы (глицерин). Высокая растворимость в воде этих спиртов также связана с наличием водородных связей между молекулами спирта и воды.

Химические свойства. Одноатомные спирты являются *амфотерными соединениями*, однако они не проявляют ярко выраженных основных или кислотных свойств и с индикаторами не реагируют. У многоатомных спиртов кислотные свойства выражены сильнее, поэтому они взаимодействуют с оксидами и гидроксидами некоторых металлов. Однако многоатомные спирты, как и одноатомные, окраску индикаторов не изменяют.

1) *Взаимодействие с активными металлами* (Na, Ca, Mg и др.). Эта реакция свидетельствует о наличии у спиртов кислотных свойств.

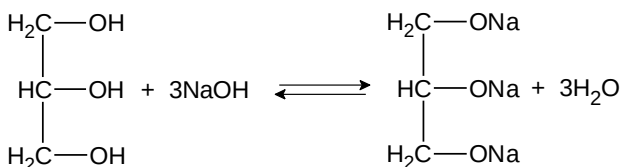


При этом образуются соли – *алкоголяты* металлов. Они легко гидролизуются и дают щелочную реакцию среды.

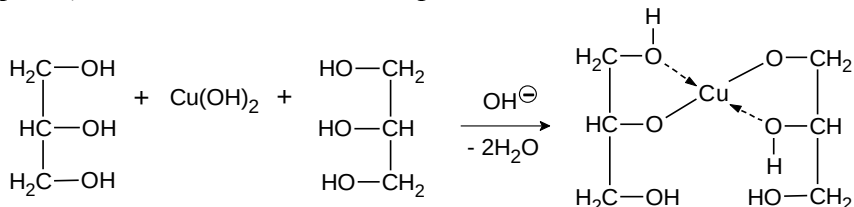


2) *Взаимодействие многоатомных спиртов с основаниями.* В ходе реакции образуются обычные или комплексные алкоголяты.

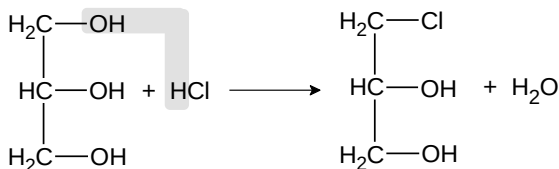
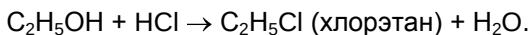
а) *Взаимодействие со щелочами.*



б) Реакции с гидроксидами тяжелых металлов. При взаимодействии со свежесозданным гидроксидом меди(II) образуется ярко-синий раствор. Это *качественная реакция на многоатомные спирты*.

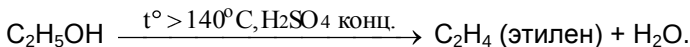


3) *Взаимодействие с галогеноводородами* (в присутствии водоотнимающих средств – концентрированной H_2SO_4 , ZnCl_2 и др.). У многоатомных спиртов замещается одна OH-группа.

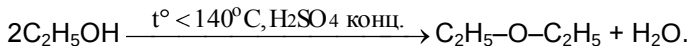


4) *Дегидратация* (отщепление воды) в присутствии водоотнимающих средств.

а) *Внутримолекулярная дегидратация*. При этом получают непредельные соединения.



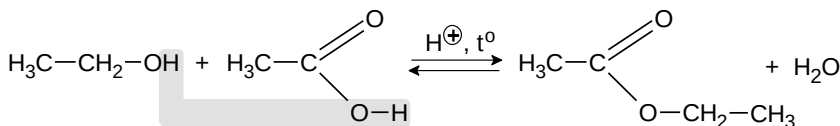
б) *Межмолекулярная дегидратация* приводит к образованию простых эфиров.



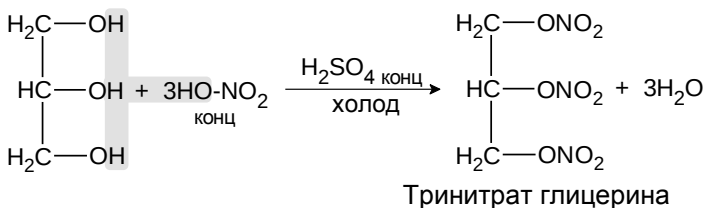
5) *Взаимодействие с кислотами (реакция этерификации).*



В реакции этерификации водород отщепляется от спирта, а ОН-группа – от кислоты.

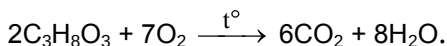
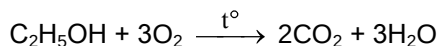


Многоатомные спирты образуют полные (участвуют все ОН-группы) или неполные сложные эфиры.

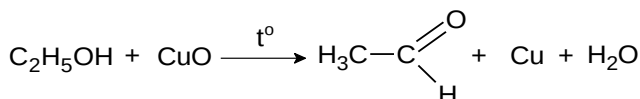


6) *Окисление.*

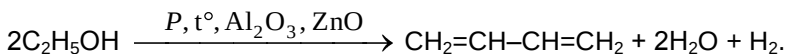
а) Полное окисление.



б) Частичное окисление. При окислении одноатомных спиртов оксидом меди(II) получают альдегиды.

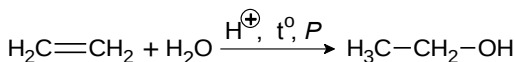


7) Одновременная дегидратация и дегидрирование этанола (реакция Лебедева).

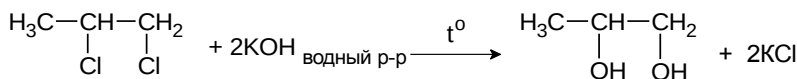
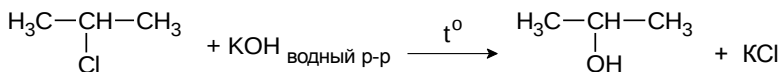


Получение.

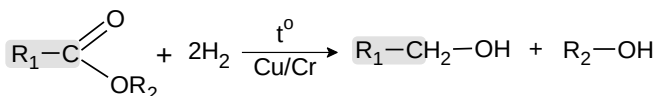
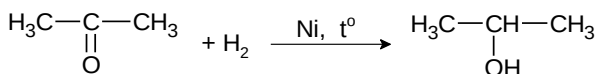
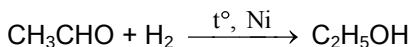
1. Гидратация алкенов. Процесс присоединения воды к несимметричным алкенам протекает по правилу Марковникова (см. с. 20).



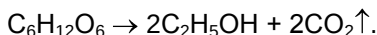
2. Гидролиз галогенпроизводных алканов.



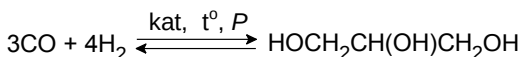
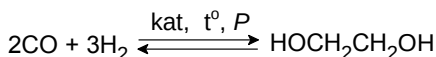
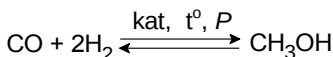
3. Восстановление альдегидов, кетонов и сложных эфиров. Из альдегидов и остатков карбоновых кислот сложных эфиров получают первичные спирты, кетоны дают вторичные спирты.



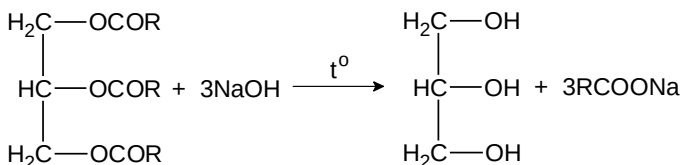
4. Ферментативное брожение углеводов.



5. Получение из синтез-газа.



6. Получение глицерина гидролизом жиров.

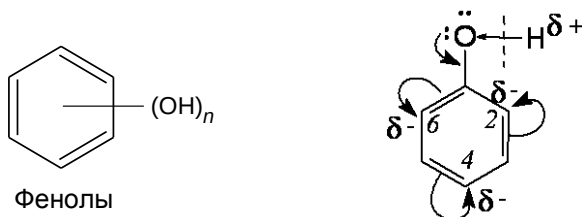


Применение. Этанол используют как растворитель, его применяют для получения синтетического каучука, лаков, лекарств, душистых веществ, уксусной кислоты, диэтилового эфира, красителей, сложных эфиров (*этилацетата* и пр.), бездымного пороха. Этанол – важное вещество в ликероводочной и пищевой промышленности.

Глицерин используют для получения взрывчатых веществ, полимеров, его применяют в косметической (кремы, помады и пр.), кожевенной и текстильной промышленности. Он входит в состав некоторых лекарственных препаратов или служит источником для их получения. Например, действующее вещество препарата «*нитроглицерин*» получают из глицерина и азотной кислоты (см. с. 40).

1.7. Фенолы

Фенолы – это органические вещества, в молекулах которых одна или несколько гидроксильных групп непосредственно соединяются с бензольным кольцом. Наиболее значимым фенолом является гидроксibenзол (фенол, карболовая кислота) C_6H_5OH .



Строение. Фенол можно рассматривать как производное бензола, в котором один из атомов водорода замещен гидроксигруппой. Бензольное кольцо и группа OH находятся во взаимном влиянии. Неподеленные электронные пары атома кислорода оттягиваются к фенильному радикалу и вступают в сопряжение с ароматической системой. Это приводит к повышению электронной плотности в положениях 2, 4 и 6 бензольного кольца. Атом водорода OH-группы испытывает влияние бензольного кольца. На атоме кислорода появляется дефицит электронной плотности, который он компенсирует за счет общей электронной пары связи O–H. В результате такого взаимодействия атом водорода приобретает частичный положительный заряд δ^+ и становится подвижным, поэтому фенол проявляет кислотные свойства.

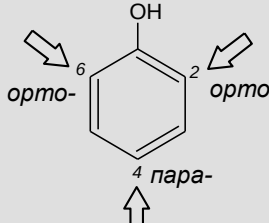
Номенклатура. В начале названия перечисляют углеводородные радикалы и OH-группы (используют приставку *гидрокси-*) с указанием их номеров и количества, а далее добавляют окончание *-бензол*.

Изомерия. Для фенолов характерна изомерия углеродного скелета радикалов и их положения в бензольном кольце, а также изомерия положения ОН-групп.

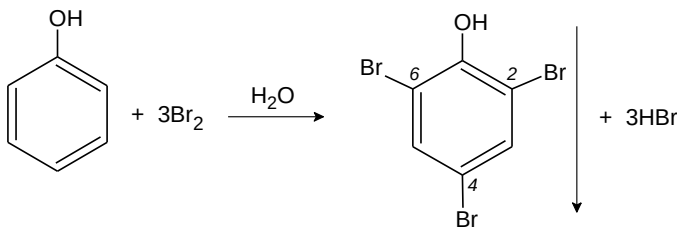
Физические свойства. Фенол – бесцветное кристаллическое вещество (из-за окисления постепенно приобретает розовую или более темную окраску) с резким запахом, легкоплавкое ($t_{пл} \approx 41^\circ\text{C}$), мало растворимое в воде, с горячей водой (70°C и более) смешивается в любых соотношениях.

Химические свойства. Фенолы проявляют свойства ОН-группы и бензольного кольца.

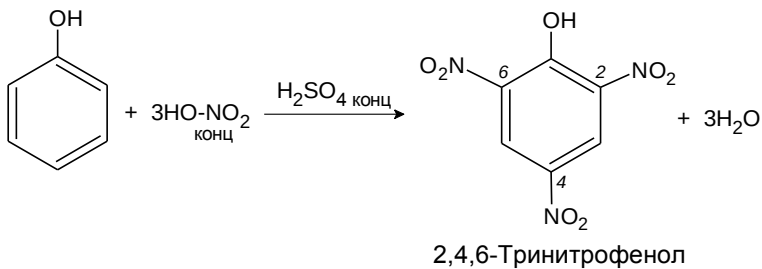
1. Свойства бензольного ядра.

!	Гидроксильная группа направляет заместители в положения 2 и 6 (орто-положения), а также 4 (пара-положение) бензольного кольца.	
-----------------	--	---

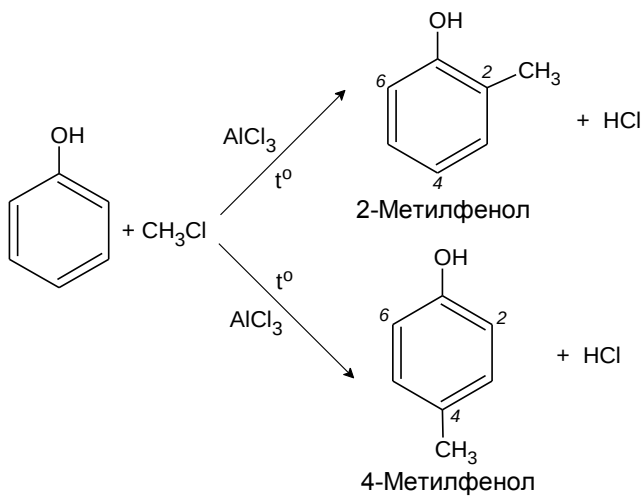
1) Взаимодействие с галогенами. В отличие от бензола, фенол галогенируется легче. Реакция с бромной водой (образуется белый осадок 2,4,6-трибромфенола) – *качественная реакция на фенол.*



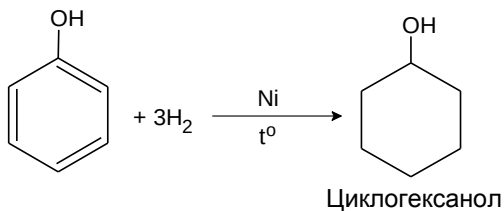
2) Нитрование. Реакция происходит в более мягких условиях, чем у бензола.



3) Алкилирование (*реакция Фриделя – Крафтса*).

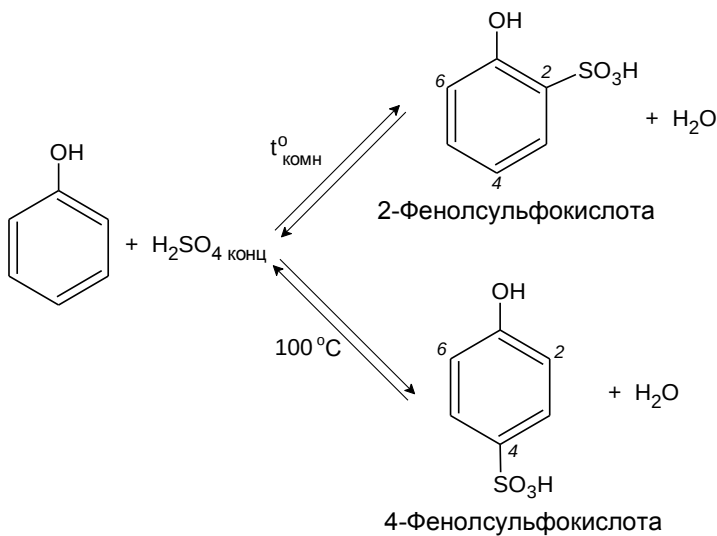
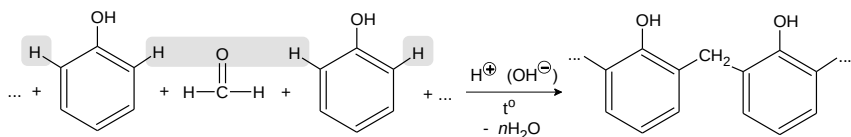


4) Гидрирование.



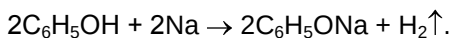
5) Окисление. Фенол легко окисляется, образуя смесь различных продуктов.

6) Сульфирование.

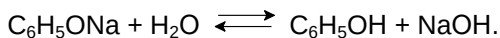
7) Поликонденсация с формальдегидом (образуется *фенолформальдегидная смола*).

2. Свойства гидроксильной группы.

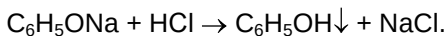
1) Взаимодействие с активными металлами. Фенолы реагируют легче, чем спирты, т.к. являются более сильными кислотами. Соли фенола называются *фенолятами*.



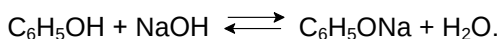
Феноляты легко гидролизуются, поэтому их водные растворы имеют щелочную реакцию среды.



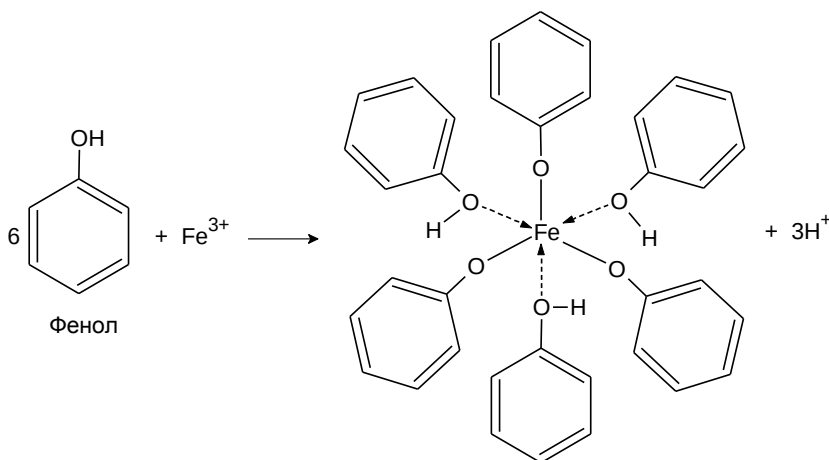
Более сильные кислоты, чем фенол, вытесняют его из фенолятов.



2) Взаимодействие с водными растворами щелочей.

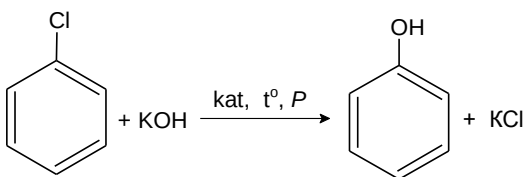


3) Взаимодействие с катионами железа(III) – *качественная реакция* на фенол. Процесс идет с образованием комплексного соединения фиолетового цвета.

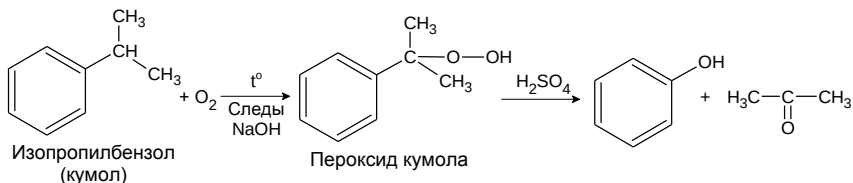


Получение.

1. Гидролиз галогенпроизводных бензола.



2. *Кумольный способ (способ Сергеева).* В ходе реакции наряду с фенолом получается еще один важный продукт – ацетон.



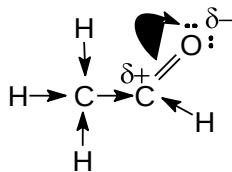
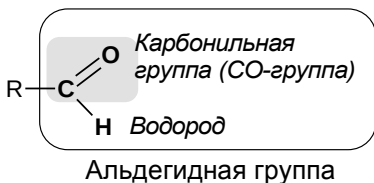
3. *Алкилирование фенола (см. с. 45).*

4. *Выделение из каменноугольной смолы.*

Применение. Фенол используют для получения фенолформальдегидных пластмасс, красителей, лекарственных препаратов, взрывчатки. Его водный раствор находит применение в качестве антисептика.

1.8. Альдегиды

Альдегиды – это органические вещества, в молекулах которых углеводородный радикал соединен с альдегидной группой –CHO. Общая формула альдегидов RCHO. Альдегидная группа образована атомом водорода и карбонильной группой C=O. Наиболее значимы муравьиный (формальдегид, метаналь) HCHO и уксусный (ацетальдегид, этаналь) CH₃CHO альдегиды.



Строение. Атом углерода альдегидной группы находится в состоянии sp^2 -гибридизации (рисунок 1.12). Он образует π -связь с атомом кислорода и три σ -связи (по одной с атомом углерода радикала, атомом кислорода и атомом водорода). Атом кислорода является наиболее электроотрицательным среди данных атомов, поэтому, оттягивая электронную плотность π -связи, он приобретает частичный отрицательный заряд δ^- . На атоме углерода альдегидной группы возникает частичный положительный заряд δ^+ . Поляризация связи $C=O$ облегчает реакции присоединения. Возникший электронный дефицит на атоме углерода CO -группы компенсируется за счет электронной плотности углеводородного радикала и атома водорода (они – доноры электронной плотности). Это приводит к ослаблению связей $C-H$ углеводородного радикала в положении 2 (α -положении) и легкости реакций замещения в радикал (по сравнению с алканами).

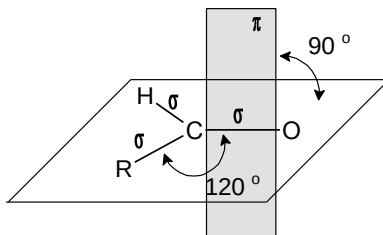


Рисунок 1.12 – Строение молекулы альдегида

Номенклатура. В начале перечисляют заместители с указанием их номеров и количества, далее название алкана, соответствующего главной цепи, с добавкой окончания *-аль*.

Изомерия. Для альдегидов характерна изомерия углеводного скелета и межклассовая изомерия с кетонами.

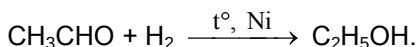
Физические свойства. Альдегиды C_1 – газ, C_2-C_{11} – жидкости, $C_{12}-C_{\infty}$ – твердые вещества. Низшие имеют неприятный запах и растворимы в воде (35-40 % раствор

метаналь в воде называют формалином). Этаналь представляет собой прозрачную жидкость с резким запахом (при низкой концентрации в воздухе имеет запах зеленой листвы), смешивающаяся с водой в любых соотношениях. Этаналь кипит при низкой температуре (21 °C).

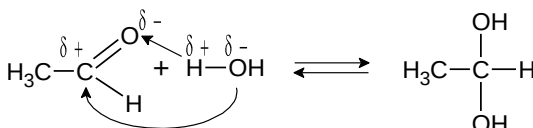
Химические свойства.

1. *Реакции присоединения* (обусловлены наличием π -связи).

а) Гидрирование.

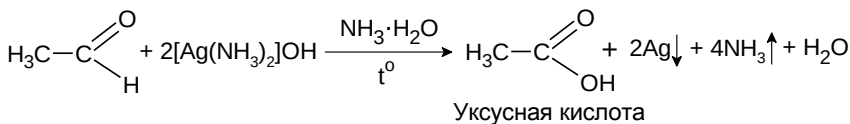


б) Присоединение воды с образованием *гидратов*.

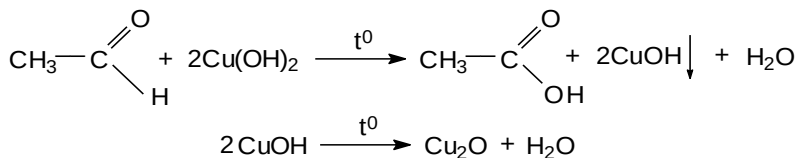


2. *Реакции окисления.* Альдегиды легко окисляются.

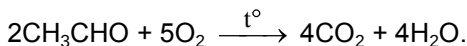
а) Реакция «серебряного зеркала» (*качественная реакция на альдегидную группу*).



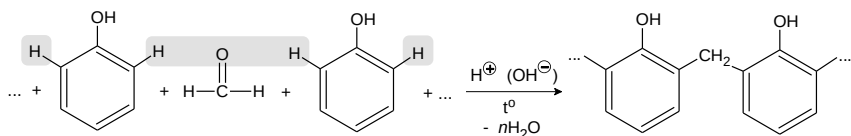
б) Взаимодействие со свежееосажденным гидроксидом меди(II) – *качественная реакция на альдегидную группу*. В ходе процесса сначала образуется оранжевый осадок CuOH , который при нагревании разлагается с образованием красного Cu_2O .



в) Полное окисление (до CO_2 и H_2O).

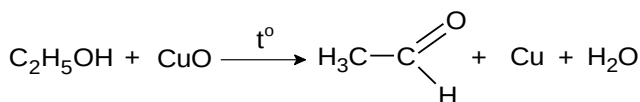


3. Поликонденсация формальдегида с фенолом.

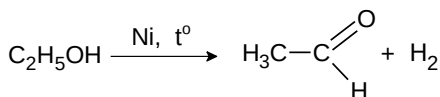


Получение.

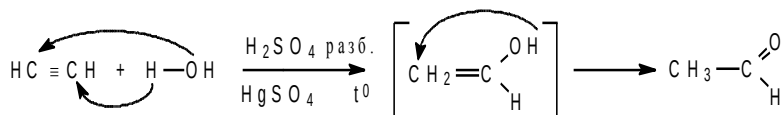
1. Окисление первичных спиртов.



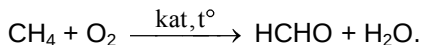
2. Дегидрирование первичных спиртов.



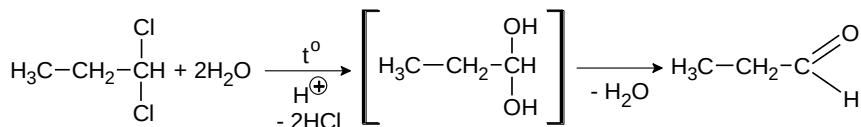
3. Гидратация ацетилена (реакция Кучерова).



4. Частичное окисление углеводов.



5. Гидролиз дигалогенпроизводных алканов.

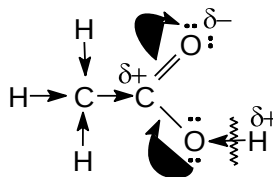
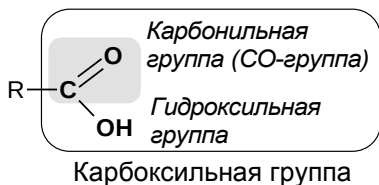


Применение. Метаналь используют для консервации биологических объектов, для получения полимеров, лекарственных веществ и др. Этаналь применяют для получения уксусной кислоты, этилацетата, этилового спирта, «сухого спирта» и пр. продуктов.

1.9. Карбоновые кислоты

Карбоновые кислоты – это органические вещества, в молекулах которых углеводородный радикал соединен с одной или несколькими карбоксильными группами COOH . Общая формула карбоновых кислот $\text{R}(\text{COOH})_n$. Карбоксильная группа состоит из карбонильной группы C=O и гидроксильной группы OH .

По количеству групп COOH различают одноосновные (одна группа COOH) и многоосновные (две и более группы) карбоновые кислоты. Природа углеводородного радикала определяет предельный, непредельный или ароматический характер кислоты. Среди предельных одноосновных карбоновых кислот наиболее значимы муравьиная (метановая) HCOOH и уксусная (этановая) CH_3COOH кислоты.



Строение. Атом углерода карбоксильной группы находится в состоянии sp^2 -гибридизации. Он образует π -связь с атомом кислорода СО-группы и три σ -связи (по одной с атомом углерода радикала и атомами кислорода гидроксильной и карбонильной групп). На атоме кислорода СО-группы возникает частичный отрицательный заряд δ^- за счет смещения электронной плотности π -связи, а на атоме углерода этой же группы – частичный положительный заряд δ^+ . Атом углерода карбонильной группы компенсирует недостаток электронной плотности за счет сдвига электронной плотности с углеводородного радикала и неподеленных электронных пар атома кислорода ОН-группы. Атом кислорода гидроксильной группы, в свою очередь, оттягивает электронную плотность с атома водорода, поэтому последний становится подвижным и приобретает кислотные свойства. Взаимное влияние атомов приводит к понижению прочности связей С–Н углеводородного радикала в положении 2 (α -положении), поэтому реакции замещения в радикал протекают для кислот легче, чем для алканов.

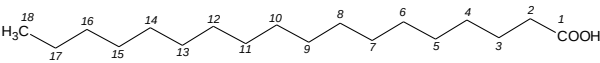
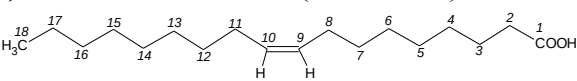
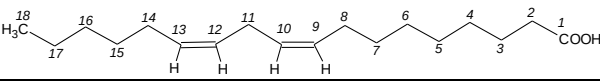
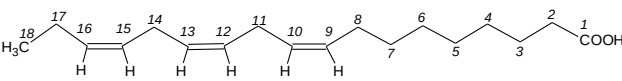
Номенклатура. В начале названия перечисляют заместители с указанием их номеров и количества, далее название алкана, соответствующего главной цепи, с добавкой *-овая кислота*. Для обозначения карбоновых кислот часто используют тривиальные названия (таблица 1.3).

Изомерия. Для карбоновых кислот характерна изомерия углеродного скелета. Предельные одноосновные карбоновые кислоты проявляют межклассовую изомерию со сложными эфирами.

Таблица 1.3 – Название карбоновых кислот, их солей и сложных эфиров

Формула и название кислоты	Соли (сложные эфиры)
1	2
НСООН Метановая (муравьиная)	Формиаты
CH_3COOH Этановая (уксусная) $\text{H}_3\overset{2}{\text{C}}-\overset{1}{\text{COOH}}$	Ацетаты
$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ Пропановая (пропионовая) $\text{H}_3\overset{3}{\text{C}}-\overset{2}{\text{CH}_2}-\overset{1}{\text{COOH}}$	Пропионаты
$\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$ Бутановая (масляная) $\text{H}_3\overset{4}{\text{C}}-\overset{3}{\text{CH}_2}-\overset{2}{\text{CH}_2}-\overset{1}{\text{COOH}}$	Бутираты
$\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}$ Пентановая (валериановая) $\text{H}_3\overset{5}{\text{C}}-\overset{4}{\text{CH}_2}-\overset{3}{\text{CH}_2}-\overset{2}{\text{CH}_2}-\overset{1}{\text{COOH}}$	Валераты
$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOH}$ Гексановая (капроновая) $\text{H}_3\overset{6}{\text{C}}-\overset{5}{\text{CH}_2}-\overset{4}{\text{CH}_2}-\overset{3}{\text{CH}_2}-\overset{2}{\text{CH}_2}-\overset{1}{\text{COOH}}$	Гексаноаты
$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$ Гексадекановая (пальмитиновая) $\text{H}_3\overset{16}{\text{C}}-\overset{15}{\text{CH}_2}-\overset{14}{\text{CH}_2}-\overset{13}{\text{CH}_2}-\overset{12}{\text{CH}_2}-\overset{11}{\text{CH}_2}-\overset{10}{\text{CH}_2}-\overset{9}{\text{CH}_2}-\overset{8}{\text{CH}_2}-\overset{7}{\text{CH}_2}-\overset{6}{\text{CH}_2}-\overset{5}{\text{CH}_2}-\overset{4}{\text{CH}_2}-\overset{3}{\text{CH}_2}-\overset{2}{\text{CH}_2}-\overset{1}{\text{COOH}}$	Пальмитаты

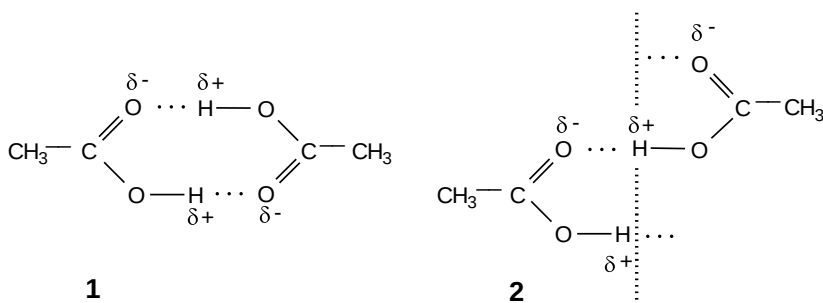
Продолжение таблицы 1.3

1	2
$C_{17}H_{35}COOH$ Октадекановая (стеариновая) 	Стеараты
$C_{17}H_{33}COOH$ <i>цис</i> -9-Октадеценная (олеиновая) 	Олеаты
$C_{17}H_{31}COOH$ <i>цис,цис</i> -9,12-Октадекадиенная (линолевая) 	Линолеаты
$C_{17}H_{29}COOH$ <i>цис,цис,цис</i> -9,12,15-Октадекатриенная (линоленовая) 	Линоленаты
$HOOC-COOH$ Этандиовая (щавелевая) 	Оксалаты
$CH_2=CH-COOH$ Пропеновая (акриловая) 	Акрилаты
$CH_2=C(CH_3)-COOH$ 2-Метилпропеновая (метакриловая) 	Метакрилаты

Физические свойства. Предельные одноосновные кислоты C_1-C_9 – жидкости, $C_{10}-C_{\infty}$ – твердые вещества. Низшие кислоты хорошо растворяются в воде, высшие – не растворяются. Кислоты C_1-C_3 обладают резким кислым запахом, а C_4-C_8 имеют неприятный прогорклый запах. Кислоты C_9-C_{∞} и ароматические кислоты запаха не имеют.

Уксусная кислота – прозрачная жидкость, кристаллизующаяся при 16,6 °С с образованием прозрачных кристаллов, похожих на лед. Такую кислоту называют *ледяной*. Уксусная кислота имеет специфический резкий запах, смешивается с водой в любых соотношениях.

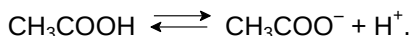
Кислоты кипят при высокой температуре (уксусная, например, при 118,1 °С), т.к. их молекулы образуют циклические **1** (наиболее характерны) и линейные ассоциаты **2**, образованные водородными связями.



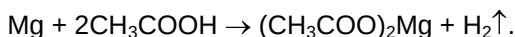
Химические свойства. Карбоновые кислоты проявляют свойства обычных неорганических кислот, а также особые свойства.

1. Кислотные свойства (происходит разрыв связи O–H).

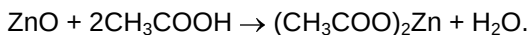
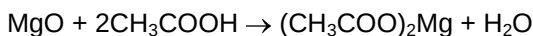
1) Диссоциация и взаимодействие с индикаторами. Растворы карбоновых кислот с лакмусом и метилоранжем дают розовое окрашивание.



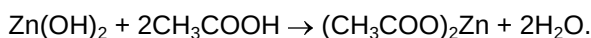
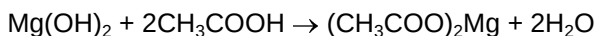
2) Взаимодействие с металлами, стоящими в ряду активности до водорода.



3) Взаимодействие с основными и амфотерными оксидами.



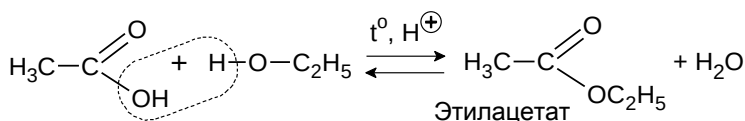
4) Взаимодействие с основаниями и амфотерными гидроксидами.



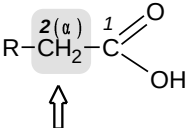
5) Взаимодействие с солями более слабых и летучих кислот.

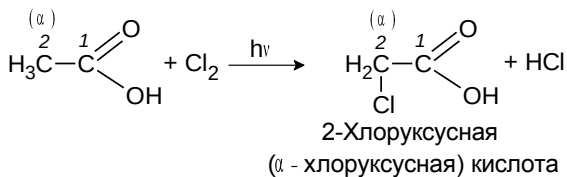


2. Реакция этерификации. При этом образуются сложный эфир и вода (см. с. 40).

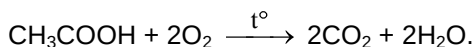


3. Галогенирование. α -Галогенпроизводные карбоновых кислот являются более сильными кислотами, чем исходные кислоты. Чем больше атомов галогена в α -положении, тем сильнее кислота.

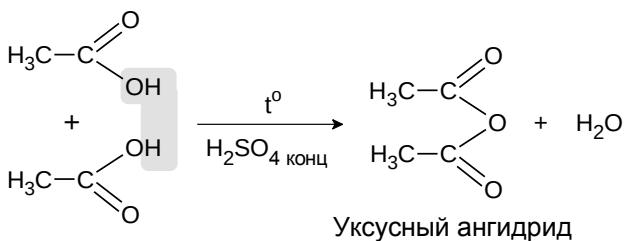
!	При взаимодействии карбоновых кислот с галогенами происходит разрыв связей С-Н в углеводородном радикале в положении 2 (α-положении).	
----------	---	---



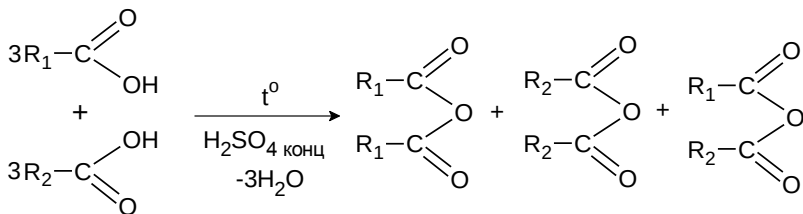
4. Окисление.



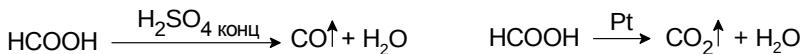
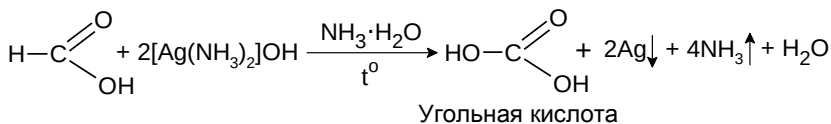
5. Межмолекулярная дегидратация (разрыв связей O–H и C–OH).



Из разных карбоновых кислот получается смесь трех ангидридов.

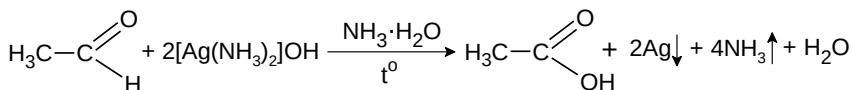
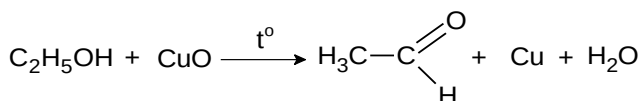
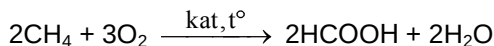


6. Особые свойства муравьиной кислоты. Муравьиная кислота является одновременно карбоновой кислотой и альдегидом.

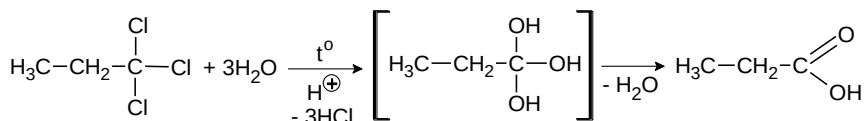


Получение.

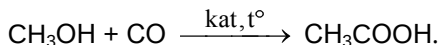
1. Окисление углеводородов, спиртов и альдегидов.



2. Гидролиз тригалогенпроизводных алканов.



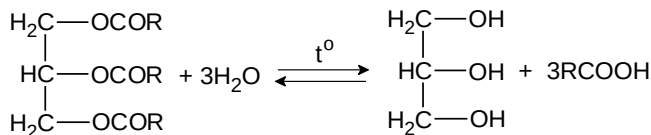
3. Получение уксусной кислоты из метанола.



4. Получение муравьиной кислоты из угарного газа.



5. Гидролиз жиров.



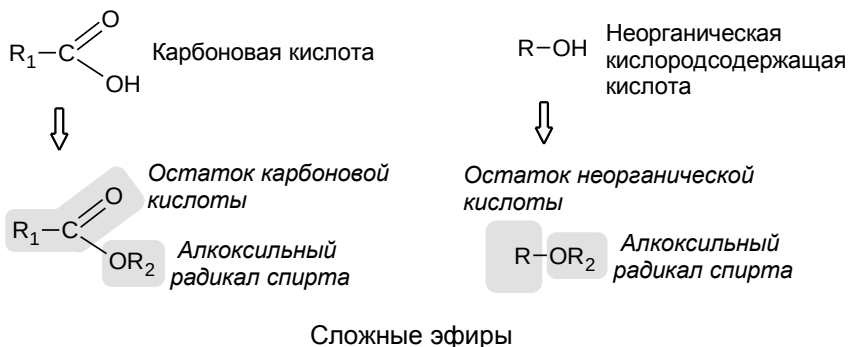
Применение. Уксусную кислоту используют в пищевой промышленности и в быту для консервирования (пищевая добавка E260). Ее применяют как растворитель и для получения солей. Например, ацетаты хрома(III), алюминия и железа(III) используют как протраву, ацетат меди(II) – для борьбы с вредителями растений, ацетат свинца(II) – в медицине и для получения белил. Из уксусной кислоты получают сложные эфиры (этилацетат, эфиры целлюлозы и пр.), уксусный ангидрид и некоторые лекарственные вещества.

1.10. Сложные эфиры

Сложные эфиры – это производные карбоновых и кислородсодержащих неорганических кислот, в молекулах которых OH-группы замещены на алкоксильные радикалы RO (углеводородные радикалы с кислородом). Сложные эфиры являются продуктом реакции этерификации, т.е. реакции взаимодействия кислоты со спиртом.

Номенклатура. В начале названия указывают радикал от спирта, а затем называют остаток, соответствующий кислоте, например, этилацетат (*таблица 1.3*). Иногда сложные эфиры называют описательно, например, этиловый эфир уксусной кислоты.

Изомерия. Для сложных эфиров характерна изомерия углеродного скелета углеводородных радикалов остатков кислоты и спирта, а также межклассовая изомерия с карбоновыми кислотами.

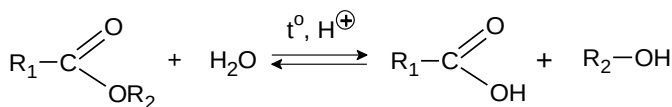


Физические свойства. Сложные эфиры – это жидкости или твердые тела, нерастворимые в воде и растворимые в неполярных веществах. Некоторые сложные эфиры имеют запах.

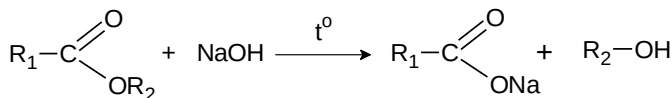
Химические свойства.

1. Гидролиз.

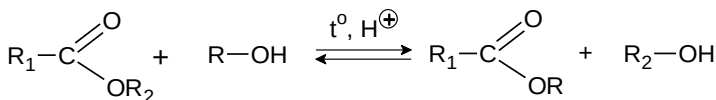
а) Кислотный гидролиз. Процесс обратим, т.к. продукты реакции (кислота и спирт) вступают в реакцию этерификации.



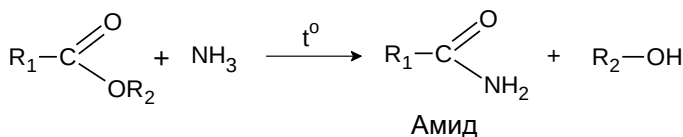
б) Щелочной гидролиз (омыление). Реакция протекает необратимо, т.к. образующиеся соль и спирт не реагируют.



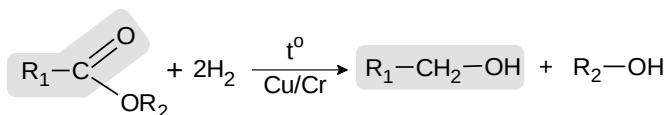
2. Переэтерификация – взаимодействие сложного эфира со спиртом, приводящая к образованию нового сложного эфира и спирта.



3. *Взаимодействие с аммиаком (аммонолиз).* В ходе реакции образуются амиды – производные карбоновых кислот, в которых OH группа замещена аминогруппой.

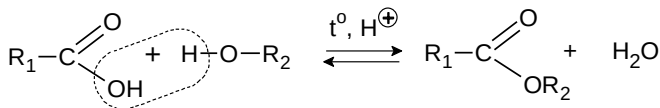


4. *Восстановление.* Сложные эфиры восстанавливаются легче, чем карбоновые кислоты. Реакция сопровождается образованием спиртов (из остатка карбоновой кислоты получается первичный спирт).



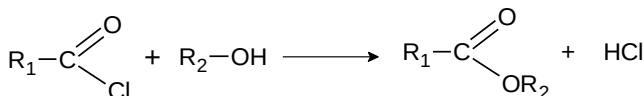
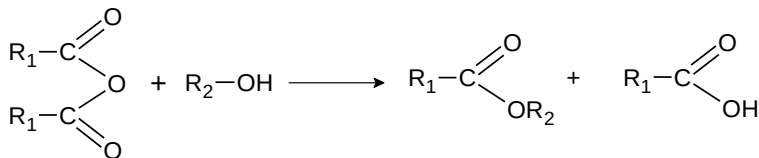
Получение.

1. Реакция этерификации.



2. Реакция переэтерификации (с. 61).

3. *Взаимодействие ангидридов и галогенангидридов карбоновых кислот со спиртами.*



Применение. Сложные эфиры применяют для получения косметических, парфюмерных и лекарственных средств, пищевых продуктов и полимеров. Некоторые используют в качестве растворителей.

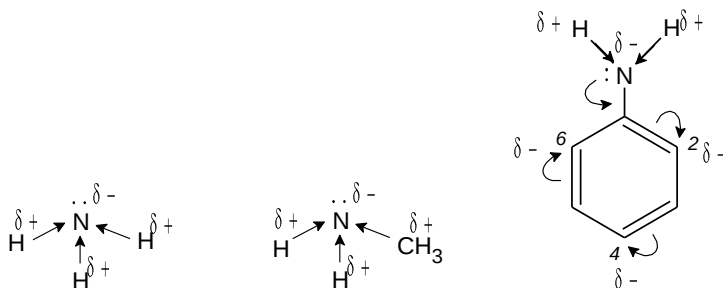
1.11. Амины

Амины – это производные аммиака, в молекуле которого один, два или все три атома водорода замещены на углеводородные радикалы. В зависимости от степени замещения различают первичные, вторичные и третичные амины (замещены только один атом, два или три атома водорода, соответственно). Амины бывают предельные, непредельные и ароматические.

Строение. Атом азота оттягивает к себе электронную плотность с атомов водорода и углеводородных радикалов и приобретает частичный отрицательный заряд δ^- . На атоме (атомах) водорода и углерода радикалов сосредоточен положительный заряд δ^+ . Наличие неподеленной электронной пары и отрицательного заряда у азота объясняет основные свойства аминов.

В ароматических аминах неподеленная электронная пара атома азота вступает в сопряжение с ароматическим кольцом. Это приводит к понижению электронной плотности

на атоме азота, поэтому ароматические амины – более слабые основания, чем предельные. При этом в бензольном кольце электронная плотность повышается в положениях 2, 4 и 6, что определяет направление замещения в ароматическом кольце.



Номенклатура. В начале названия первичных аминов указывают номера и количество углеводородных радикалов, далее алкан, соответствующий главной цепи, и добавляют окончание *-амин* с номером аминогруппы (2-метилпентанамин-1). Названия вторичных и третичных аминов составляют из углеводородных радикалов и окончания *-амин*, например, метилэтиламин.

Изомерия. Характерна изомерия углеродного скелета и изомерия между первичными, вторичными и третичными аминами.

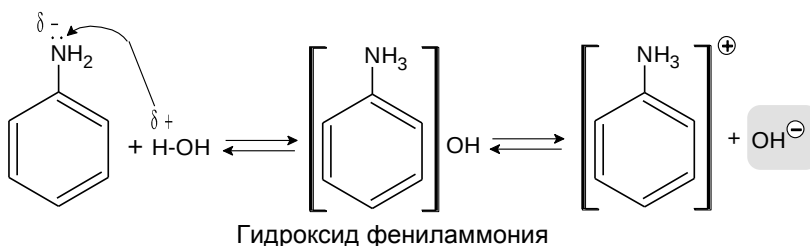
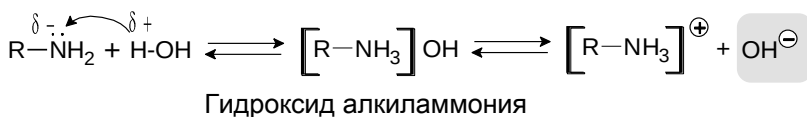
Физические свойства. Низшие амины – газы (метиламин, диметиламин, триметиламин, этиламин), высшие – жидкости (до $C_{12}H_{25}NH_2$) и твердые (начиная с $C_{12}H_{25}NH_2$) вещества. Низшие амины имеют запах, напоминающий запах аммиака, хорошо растворимы в воде. Высшие амины не обладают запахом и плохо растворяются в воде.

Химические свойства.

1. Основные свойства.

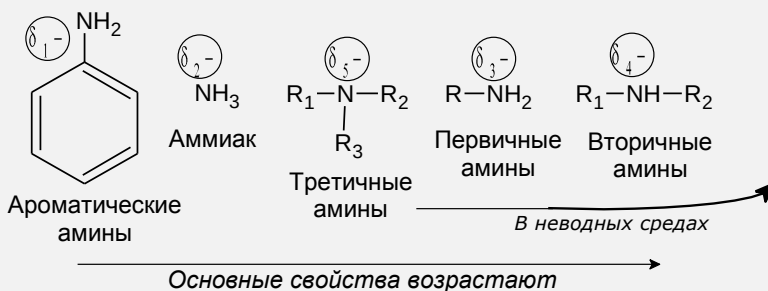
а) Взаимодействие с водой и индикаторами. Низшие амины взаимодействуют с водой и окрашивают индикаторы в цвета, соответствующие щелочной реакции

среды. Ароматические амины не изменяют окраску индикаторов.



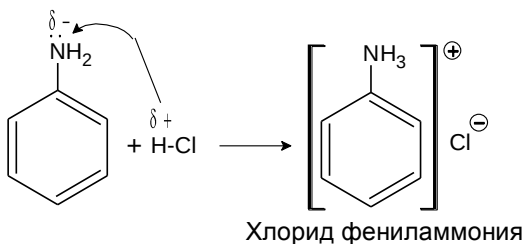
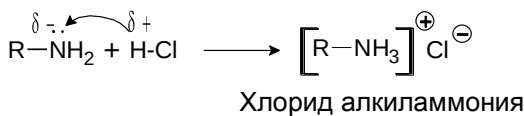
На атоме азота третичных аминов сосредоточена наибольшая электронная плотность. Однако, в водных растворах они проявляют меньшие основные свойства из-за гидратации. В неводных средах, где отсутствует гидратация, третичные амины являются наиболее сильными основаниями.

Основные свойства аминов изменяются в ряду:

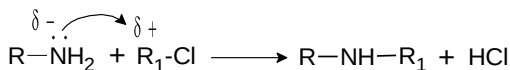


$$|\delta_1^-| < |\delta_2^-| < |\delta_3^-| < |\delta_4^-| < |\delta_5^-|$$

б) Взаимодействие с кислотами.



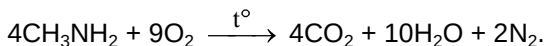
2. N-Алкилирование (реакция Гофмана).



3. Окисление.

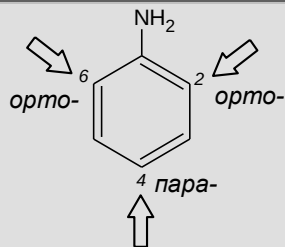
а) Частичное окисление. Ароматические амины на воздухе легко окисляются. Например, анилин со временем темнеет. При действии на него хлорной извести наблюдается фиолетовое окрашивание. Это *качественная реакция на анилин*.

б) Полное окисление. Амины горят в кислороде и на воздухе без катализатора.

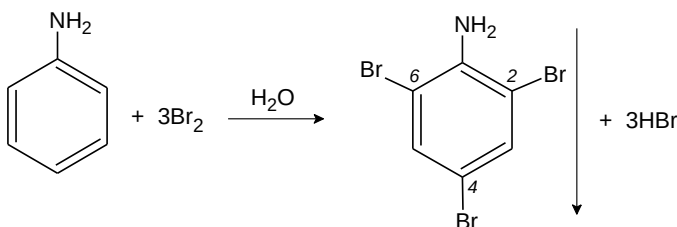


4. *Замещение в ароматическое кольцо* (для ароматических аминов).

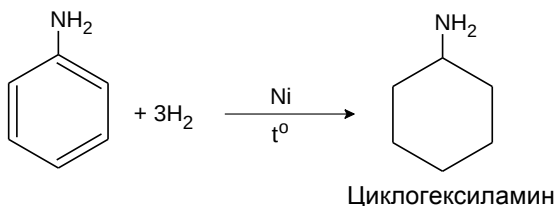
Группа NH_2 направляет входящие заместители в положения 2 и 6 (орто-положения), а также 4 (пара-положение) бензольного кольца.



Галогенирование. Взаимодействие с бромной водой – *качественная реакция на анилин*. Реакция сопровождается образованием белого осадка 2,4,6-триброманилина.

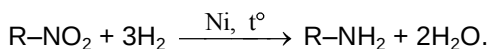


5. Гидрирование ароматических аминов.

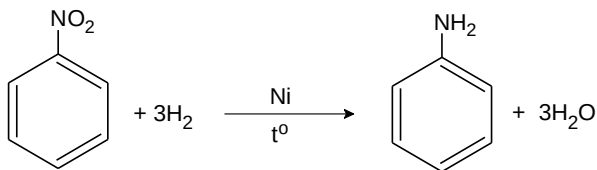


Получение.

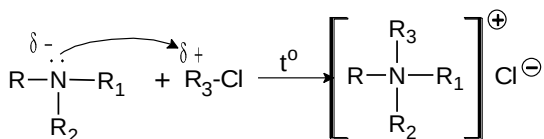
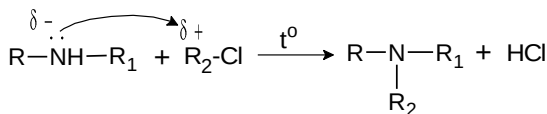
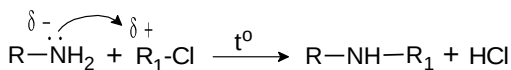
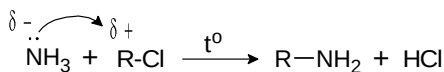
1. Восстановление нитросоединений.



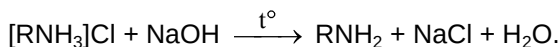
Восстановление ароматических нитросоединений – *реакция Зинина*. В качестве восстановителей обычно используют молекулярный и атомарный водород.



2. Алкилирование аммиака и аминов (реакция Гофмана).



3. Действие щелочей на соли аминов.



Применение. Амины используют для синтеза лекарственных веществ, красителей и др.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА ПО ТЕМЕ «КЛАССЫ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ»

2.1. Цель работы

Экспериментально проверить химические свойства основных классов органических соединений. Познакомиться с некоторыми способами получения важнейших органических соединений.

2.2. Оборудование и материалы

Гранулированный цинк, кристаллическая бензойная кислота, концентрированная серная кислота, 96 % раствор этилового спирта, 2 н. раствор уксусной кислоты, 10 % раствор глюкозы или др. альдегида, 10 % раствор глицерина, 1 М раствор NaOH, 0,5 н. раствор CuSO_4 , пробирки, пробиркодержатель, пипетка, спиртовка, медная проволока.

2.3. Ход работы

Опыт 1. Получение органических веществ. В пробирку налейте 1 мл этилового спирта. Прокалите в пламени спиртовки медную проволоку для получения оксида меди(II) и сразу поместите ее в спирт. *Соблюдайте осторожность!* Опишите свои наблюдения и составьте уравнения реакций.

Опыт 2. Качественные реакции на органические вещества. В пробирку налейте 1 мл 10 % раствора глицерина и столько же раствора щелочи. Содержимое пробирки перемешайте и добавьте к нему 2–3 капли раствора CuSO_4 . Снова перемешайте содержимое пробирки. Опишите свои наблюдения и составьте уравнения реакций.

Опыт 3. Химические свойства органических веществ.

- Свойства альдегидов. В пробирку налейте 1 мл раствора альдегида и столько же раствора NaOH. Смесь перемешайте и добавьте 2–3 капли раствора CuSO_4 . Пробирку нагрейте. *Соблюдайте осторожность!* Опишите свои наблюдения и составьте уравнения реакций.

- Свойства карбоновых кислот. а) *Взаимодействие с металлами.* В пробирку налейте 1 мл раствора уксусной кислоты и добавьте 1 гранулу цинка. Опишите свои наблюдения и составьте уравнение реакции.

- б) *Реакция этерификации.* В пробирку насыпьте бензойную кислоту так, чтобы она покрыла ее дно. Добавьте к кислоте 1 мл этилового спирта и 1–3 капли концентрированной серной кислоты. *Соблюдайте осторожность!* Пробирку нагрейте. Опишите свои наблюдения и составьте уравнение реакции.

3. ЗАДАЧИ И ВОПРОСЫ ПО ТЕМЕ «КЛАССЫ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ»

3.1. Контрольные вопросы

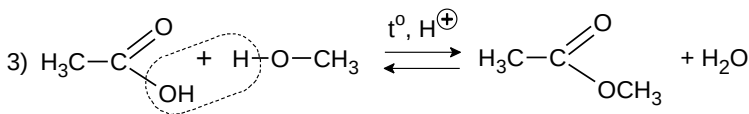
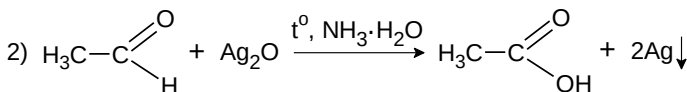
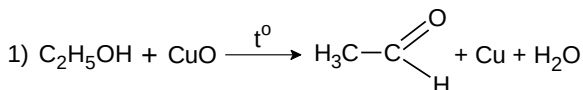
1. Понятия «органическая химия», «гомолог», «изомер», «гомология», «изомерия», «гибридизация». Теория строения органических соединений. Особенности органических веществ.

2. Классификация, строение, номенклатура, изомерия, свойства и получение различных классов органических соединений.

3.2. Примеры решения задач

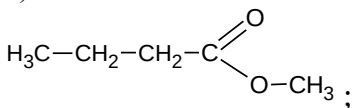
Пример 1. Напишите уравнения реакций к схеме: этиловый спирт → уксусный альдегид → уксусная кислота → метиловый эфир уксусной кислоты. Укажите условия их протекания.

Решение.

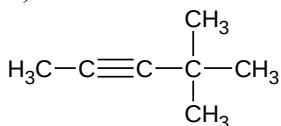


Пример 2. Назовите следующие вещества:

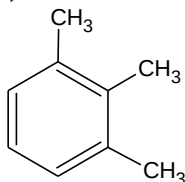
а)



б)



в)



Решение. а) метилбутират (метиловый эфир масляной кислоты);

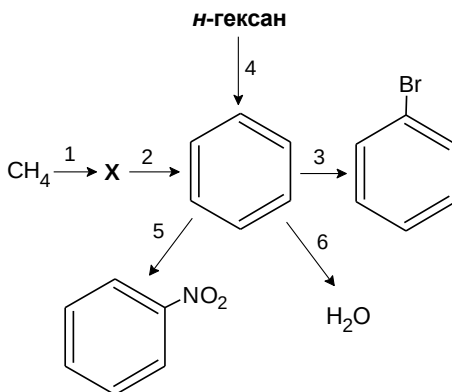
б) 4,4-диметил-2-пентин (4,4-диметилпентин-2);

в) 1,2,3-триметилбензол.

3.3. Типовые задачи

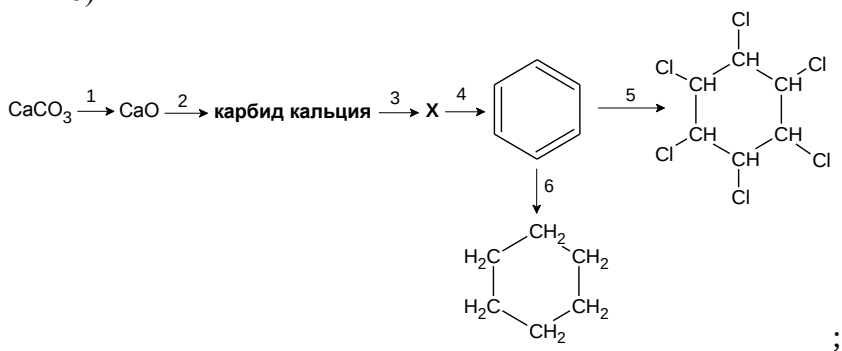
1. Напишите уравнения реакций для превращений, приведенных ниже. Укажите условия их протекания.

а)

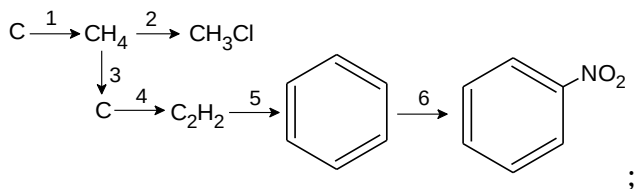


;

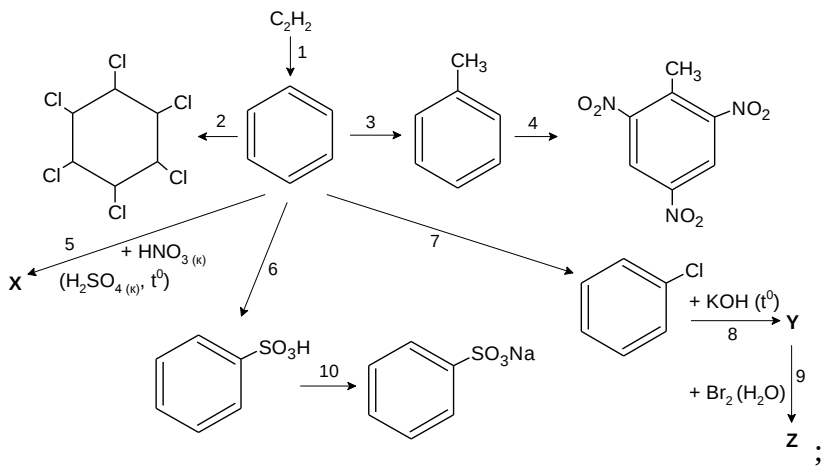
б)



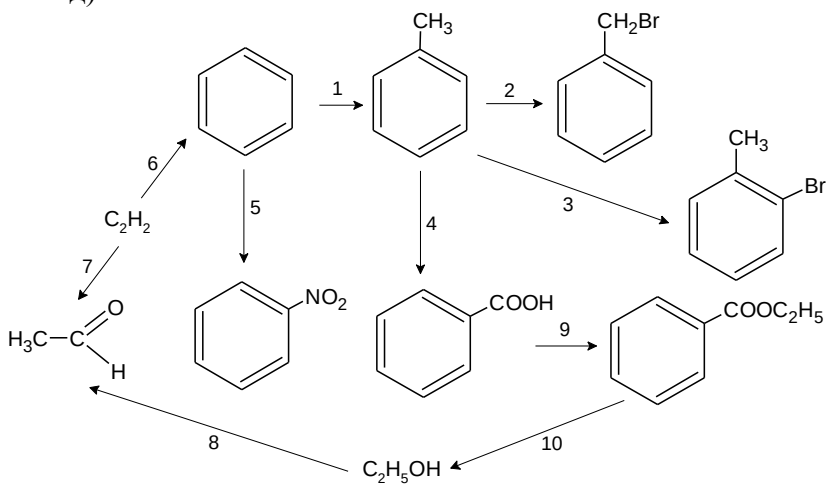
в)



г)

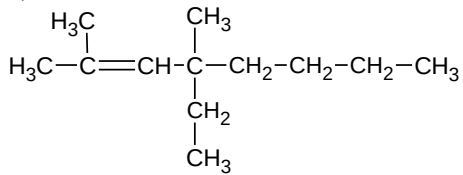


д)



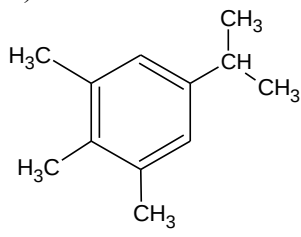
2. Назовите следующие вещества:

а)



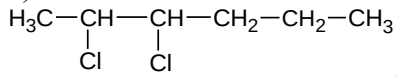
;

б)



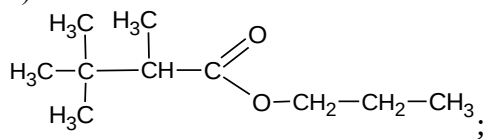
;

в)

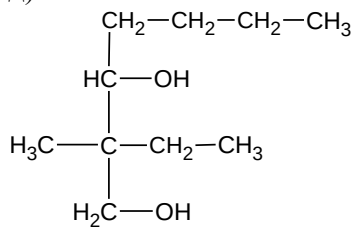


;

Г)



Д)



БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Сдаем экзамен по химии. – 3-е изд. / Под ред. К.Н. Зеленина, В.П. Сергутиной, О.В. Солода. – СПб.: ЭЛБИ-СПб., 2007. – 384 с.
2. Рабинович В.А. Краткий химический справочник / В.А. Рабинович, З.Я. Хавин; Под ред. А.А. Потехина, А.И. Ефимова. – Л.: Химия, 1991. – 432 с.
3. Березин Б.Д. Органическая химия в 2 ч. Часть 1: учебник для академического бакалавриата / Б.Д. Березин, Д.Б. Березин. – 2-е изд. – М.: Юрайт, 2018. – 313 с.
4. Березин Б.Д. Органическая химия в 2 ч. Часть 2: учебник для академического бакалавриата / Б.Д. Березин, Д.Б. Березин. – 2-е изд. – М.: Юрайт, 2018. – 452 с.
5. Левитина Т.П. Справочник по органической химии / Т.П. Левитина. – СПб.: Паритет, 2002. – 448 с.

Учебное издание

КЛАССЫ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Учебно-методическое пособие

Составитель: **Яковишин** Леонид Александрович

В авторской редакции

Изд. № 114/18. Объем 4,75 п.л.
РИИЦМ ФГАОУ ВО «Севастопольский государственный университет»