

ЛЮБОПЫТНАЯ ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

***ГУРЕВИЧ Пётр Аркадьевич –
Заслуженный профессор
Казанского государственного технологического
университета,
Заслуженный работник высшей школы РФ,
Почётный работник высшего образования России,
Заслуженный деятель науки РТ
Ветеран КНИТУ-КХТИ***

С органическими соединениями человек знаком с глубокой древности. Растительный и животный мир состоит из соединений, которые принято относить к органическим. Основным элементом этих соединений является углерод, а в большинстве Имеются и атомы водорода.

Поэтому предмет называют:

«химия соединений углерода» или

«химия углеводов, гетероциклических соединений и их производных».

Наиболее часто встречающиеся в органических соединениях элементы Периодической системы

Д.И. Менделеева

Элемент	Символ	Как читается	Период	Группа
углерод	C	цэ	II	IV
водород	H	аш	I	I
кислород	O	о	II	VI
азот	N	эн	II	V
сера	S	эс	III	VI
хлор	Cl	хлор	III	VII
бром	Br	бром	III	VII
йод	I	йод	III	VII
фосфор	P	пэ	III	V



Дмі́трий Ива́нович Менделеев
(1834 - 1907)- великий русский учёный:
химик, физикохимик, физик, метролог,
экономист, технолог, геолог, метеоролог,
нефтяник, воздухоплаватель,
приборостроитель, педагог.
Открыл периодический закон
химических элементов –
фундаментальный закон мироздания,
неотъемлемый для
всего естествознания.
Автор классического труда
«Основы химии».

Органическая химия как наука в историческом плане сформировалась к началу XIX века. Понятие «органическая химия» ввел Я. Берцелиус, который в 1806 г. написал для студентов-медиков руководство «Животная химия». До 60-70-х годов XIX века в науке господствовали идеалистические представления: считалось, что органическое вещество содержит некую «жизненную силу» и поэтому не может быть получено искусственным путём из неорганических веществ.

Йёнс Якоб Берцелиус (1779-1848)

— химик и минералог.

Член Шведской академии наук,

с 1810 года — её президент,

с 1818 года — неперемный секретарь.

Ввёл современные символы химических элементов.

Открыл **церий** (1803), **селен** (1817), **торий** (1828).

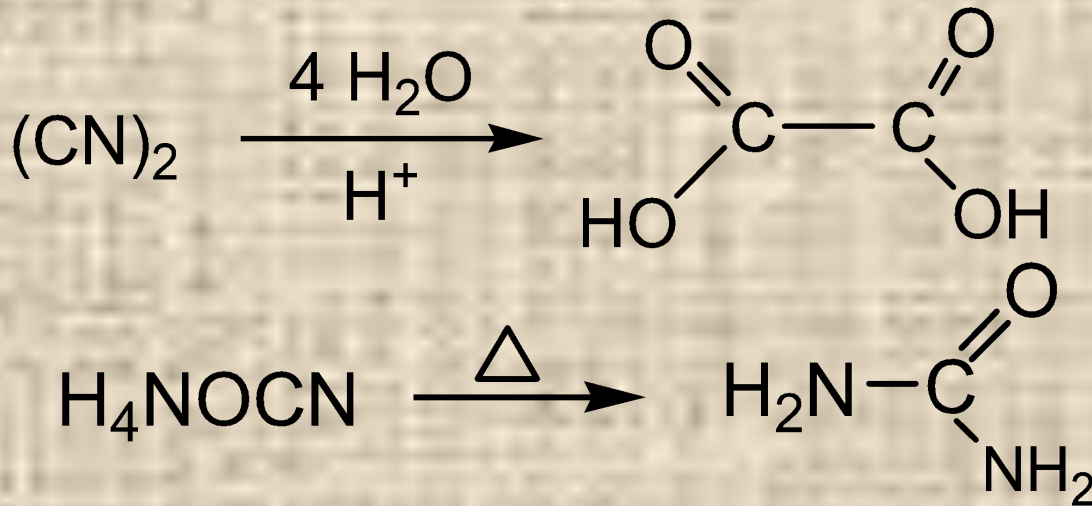
Развил **электрохимическую** теорию.

Предложил термины: **изомерия**, **катализ**

Ввёл термин «**органическая химия**» в 1806 г.



Ф. Вёлер (автор первого учебника по органической химии) в 1824 году из газа *дициан* получил *щавелевую кислоту*, а в 1828 г., нагревая *циановокислый аммоний*, синтезировал *мочевину* «без помощи почек, без помощи собаки, человека и вообще без участия какого-либо живого существа» - писал он в письме к *Я. Берцелиусу*.



Фридрих Вёлер (1800-1882)-немецкий химик, один из создателей органической химии, по образованию врач

Атомно-молекулярная теория:

Все вещества состоят из молекул – наименьших частиц вещества, обладающих их свойствами.

Молекулы состоят из атомов.

Молекулы и атомы находятся в непрерывном движении.

При химических реакциях молекулы одних веществ превращаются в молекулы других веществ.

Атомы при химических реакциях не изменяются.

Химия - язык природы.

Химия имеет свой **алфавит** –

Периодическую систему

химических элементов.

Элементы являются разновидностями **атомов** с определённым зарядом ядра.

Для химии важна -

электронная оболочка атомов.

Масса электрона $9,1 \cdot 10^{-28}$ г.

Электрический заряд электрона $1,6 \cdot 10^{-19}$.



Алекса́ндр Миха́йлович Бу́тлеров
(1828-1886) - русский химик,
создатель **теории химического строения**
органических веществ,
родоначальник «бутлеровской школы русских
химиков», учёный-**пчеловод** ,
общественный деятель, ректор Императорского
Казанского университета в 1860—1863 годах.

В начале XX столетия *Г.Н. Льюис* разработал теорию ковалентной связи и предложил **правило «октета»**, согласно которому на внешней электронной оболочке атомов (кроме элементов I периода Периодической системы элементов *Д.И. Менделеева*, где - 2 электрона) при образовании молекулы должно быть 8 электронов (как у элементов 8 группы).

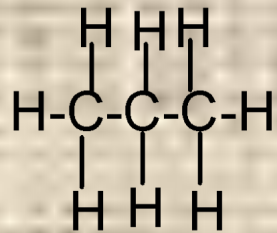
Гилберт Ньютон Льюис (1875—1946) — американский физикохимик. Работы в области химической термодинамики, фотохимии, химии изотопов, ядерной физики. Предложил и разработал (1912–1916) **электронную теорию химической связи**, объяснил ионную и гомеопольярную связи, разработал методы расчёта свободных энергий химических реакций.



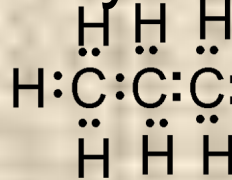
отражает

структурная формула.

Записывать формулу можно различно, например,

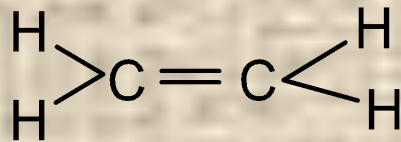


для углеводорода **пропан**:



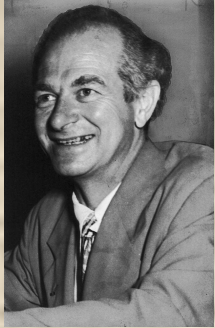
для углеводорода **этен**

(этилен)



Для углеводорода **этин**
(ацетилен)





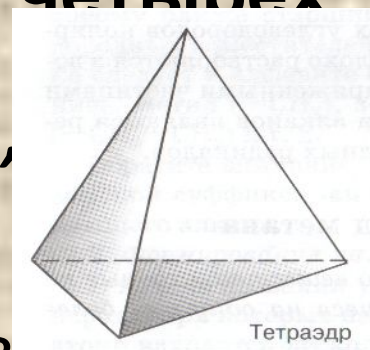
Лайнус Карл Полинг (1901-1994) — американский химик, кристаллограф — лауреат двух **Нобелевских премий**: по химии (1954) и **премии мира** (1962) предложил объяснять образование ковалентных связей **C–H** и **C–C** **гибридизацией** электронных орбиталей.

В алканах (соединения с одинарной связью) происходит *гибридизация* одной **s**- и трёх **p**-орбиталей атома углерода. Образуются гибридные атомные орбитали (АО), которые при перекрывании с s-орбиталями атома водорода по линии, соединяющей центры атомов, образуют σ -связь C–H [связывающую молекулярную орбиталь (МО)].

В молекулах углеводородов приводит к образованию

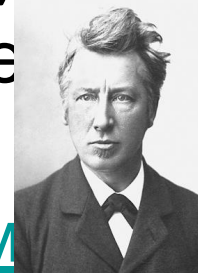
σ -связей C–C.

- В молекуле метана связи направлены к вершинам
- тетраэдра (фигура, построенная из четырёх
- равносторонних треугольников)
- и валентный угол между ними $109^{\circ}28'$
- (обычно указывают $109,5^{\circ}$).
- В алкенах (соединения с двойной связью)
- происходит гибридизация одной s - и двух p -орбиталей
- атома углерода;
- в алкинах (соединения с тройной связью) –
- гибридизация одной s - и одной p -орбиталей.



Якоб Хендрик Вант-Гофф (1852 - 1911) —

Голландский химик, один из основателей стереохимии и химической кинетики, лауреат Нобелевской премии по химии



1901

год)

«В знак признания огромной важности открытия законов химической динамики

и осмотического давления в растворах»



Жозеф Ашиль Ле Бель (1847-1930) —

французский химик, основоположник стереохимии, член Академии естественных наук с 1929 г.

Эти учёные выдвинули гипотезу о том, что у атома **C**

в молекуле CH_4 связи направлены к вершинам

тетраэдра

В настоящее время насчитывается свыше 60.000.000

органических соединений.

Их многообразие определяется:

- 1) возможностью углерода объединяться в цепочки (А. Купер) и 2) явлением изомерии.

Арчибальд Скотт Купер (1831— 1892) — шотландский химик, предложил одну из первых теорий химического строения и **связи**; выдвинул концепцию о четырёхвалентных атомах углерода, связанных вместе в большие молекулы, доказал, что порядок связи атомов в молекуле определяет его химические свойства.



Изомеры –имеют одинаковый

качественный и количественный состав,

но **отличаются химическим строением**

и, вследствие этого, **обладают разными**

свойствами.

Классификация органических соединений

Ациклические углеводороды

(А означает «нет» цикла)

Алканы $C_n H_{2n+2}$ или $C_n H_{2n+1} H \leftrightarrow R-H$

Предельные (насыщенные), парафиновые, жирные, алифатические

Алкены $C_n H_{2n}$ или $C_n H_{2n-1} H \leftrightarrow R-H$

Непредельные (ненасыщенные), олефины

Алкины (Ацетиленовые) $C_n H_{2n-2}$ или $C_n H_{2n-3} H \leftrightarrow R-H$

• Алкадиены $C_n H_{2n-2}$

• Алкины и алкадиены - **изомеры**

Карбоциклические углеводороды

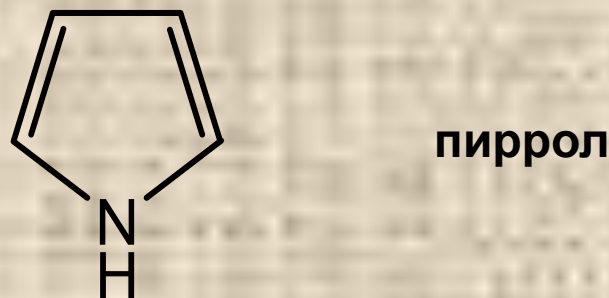
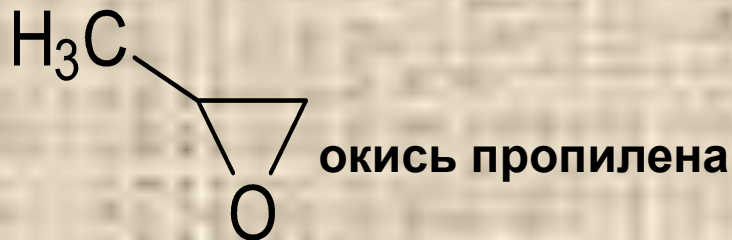
(цикл состоит только из атомов углерода)

Алициклические $C_n H_{2n}$ или $C_n H_{2n-1} H \leftrightarrow R-H$

Ароматические (*арены*) $C_n H_{2n-6}$ или $C_n H_{2n-7} H \leftrightarrow Ar-H$

Гетероциклические соединения

(в цикле, кроме углерода,
есть *гетеро (иные)* –атомы)



Производные углеводов

(при действии водорода в присутствии катализатора превращаются в углеводороды)

1. галогенопроизводные **R-X** (X=F, Cl, Br, I)
2. гидроксильные **R-OH** (спирты) и **Ar-OH** (фенолы)
3. тиоспирты (меркаптаны) **R-SH**
4. простые эфиры **R-O-R**
5. тиоэфиры **R-S-R**
6. карбонильные *производные* **R-CH=O** (альдегиды), **R-C(=O)-R'** (кетоны)

7. Производные кислот

(при действии подкисленной воды превращаются в кислоты)

7.1. **Соли** $R-C(O)OM$ (M – металлы или $^+NH_4$)

7.2. **Ангидриды** $R-C(O)-O-(O)C-R$

7.3. **Галогенангидриды** $R-C(O)X$ ($X = F, Cl, Br$

J)

7.4. **Амиды** $R-C(O)NH_2$

7.5. **Нитрилы** $R-C\equiv N$

7.6. **Сложные эфиры** $R-C(O)OR'$

8. **нитропроизводные** $R-NO_2$

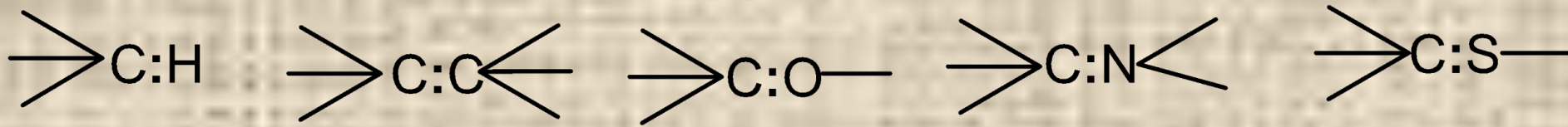
9. **нитрозопроизводные** $R-N=O$

10. **аминопроизводные** $R-NH_2$

**органических
реакций протекает
с первоначальным образованием
активной частицы
за счёт распада ковалентной связи.**

Ковалентная связь А:Б

образуется парой электронов
(изображают двоеточием, либо
черточкой)



A : B A· + ·B – гомолитический распад ковалентной связи (частички похожи по строению – 1 неспаренный электрон).

Общая электронная пара делится между атомами с образованием радикалов. Радикал R· – частичка с неспаренным/необобщённым электроном.

Условия для протекания гомолитического распада: температура (Δ или t), свет ($h\nu$), инициатор.

Инициатор – вещество, которое в условиях реакции легко

образует свободный радикал.

Используются перекиси $H-O:O-H$, $R-O:O-R$

или гидроперекиси $R-O:O-H$

и неполярный растворитель (например, углеводороды).

A : B **A⁺ + :B⁻** – гетеролитический распад образуются различные частицы – одна – заряд положительный, другая – заряд отрицательный;

A⁺ - катион или частица с вакантной орбиталью (электрофил - E; *фильность* – склонность к электрону).

B⁻ - анион или частица с неподелённой парой электронов (НЭП) (*нуклеофил* - N или Nu – склонность к положительно заряженному ядру атома).

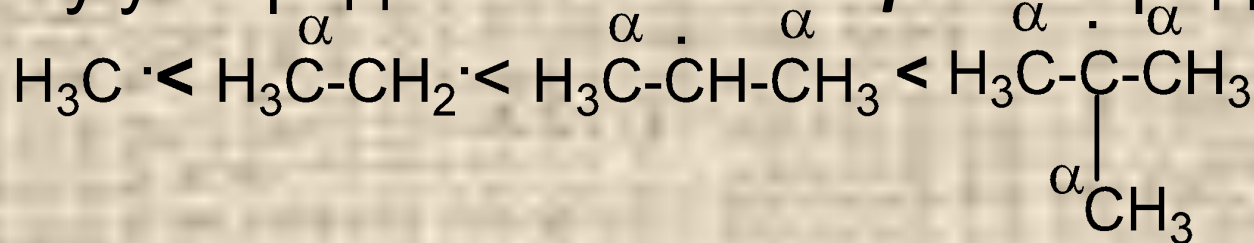
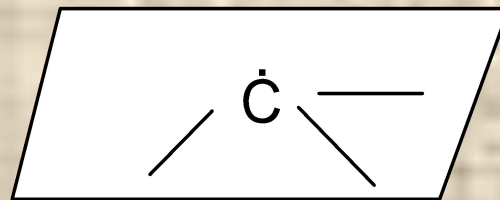
Используются катализаторы – кислотного или основного характера, полярный растворитель.

Химическая реакция протекает таким образом, чтобы конечный продукт, либо промежуточная частица, образующаяся в процессе взаимодействия, были более устойчивы (должен быть выигрыш энергии):

устойчивость радикалов:

радикал – лежит в плоскости,

поскольку углерод в состоянии sp^2 – гибридизации.



метил

этил

изопропил

трет.-

бутил

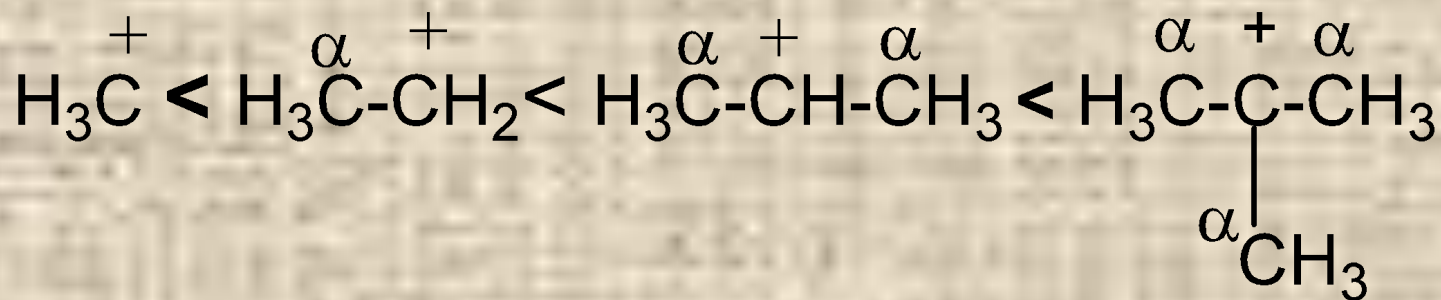
наличие соседних С-Н связей при α -углеродном атоме [α -углеродный атом – соседний с реакционным центром] определяет устойчивость радикала – чем их больше, тем радикал устойчивее

(**карбо** – от «карбоникум» – углерод):

карбокатион плоский - углерод в состоянии sp^2 -гибридизации. Устойчивее тот

карбокатион,

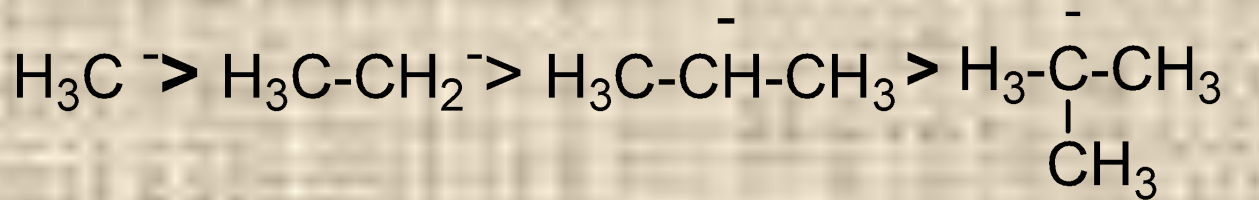
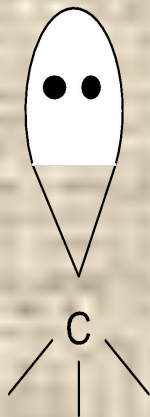
где больше С-Н связей при α -углеродном атоме;



метил этил 3 $\text{C}_{\alpha}\text{-H}$ изопропил 6 $\alpha\text{-H}$ трет.-бутил 9 $\text{C}_{\alpha}\text{-H}$

Устойчивость карбанионов:

Карбанион имеет форму тетраэдра.
Устойчивость карбанионов обратна
устойчивости карбокатионов.



метил

этил

изопропил

трет.-

бутил

Некоторые понятия

Среди химиков, работающих в области органической химии, распространена практика использования сокращений вместо структурных формул некоторых групп.

Кроме того, **алкильные** и **арильные** группы, если не указывается какая-то конкретная группа, обозначаются **R** и **Ar**, соответственно.

Сокращения и строение одновалентных радикалов

H₃C- (МЕТИЛ) **Me**;

H₃C-H₂C- (ЭТИЛ) **Et**;

H₃C-H₂C-H₂C- (ПРОПИЛ) **n-Pr**;

(H₃C)₂HC- (ИЗО-ПРОПИЛ) **i-Pr**;

H₃C-H₂C-H₂C-H₂C- (БУТИЛ) **n-Bu**;

(H₃C)₃C- (ТРЕТ-БУТИЛ) **t-Bu**;

C₆H₅- (ФЕНИЛ) **Ph**

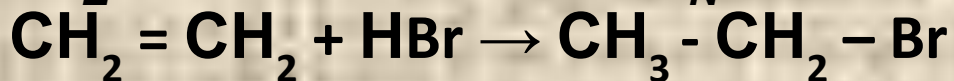
Классификация реакций по направлению

Реакции замещения – образование новых ковалентных связей при замещении атома (или группы атомов) на другие атомы или группы атомов – S_R , S_E , S_N (S -замещение,

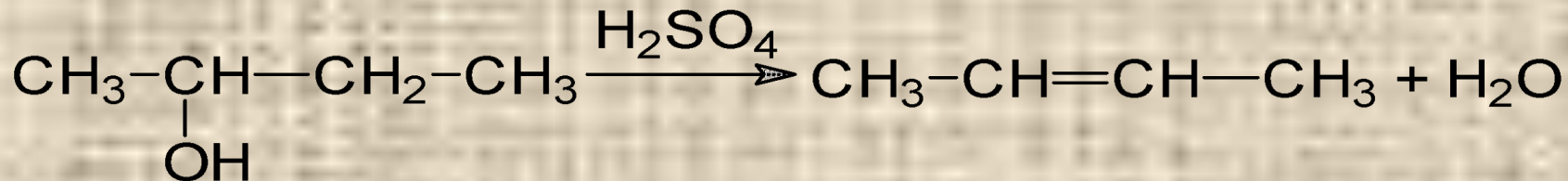
R -радикальное, E -электрофильное, N -нуклеофильное).



Реакции присоединения – возникновение новых σ -связей за счёт разрыва π -связей – A_R , Ad_E , A_N (A , Ad -присоединение, R -радикальное, E -электрофильное, N -нуклеофильное).

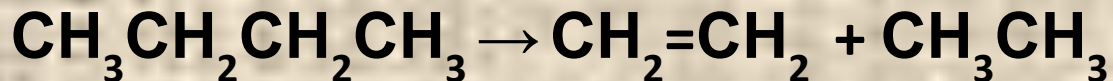


Реакции элиминирования (отщепления) – исходная молекула отщепляет группу атомов (E).

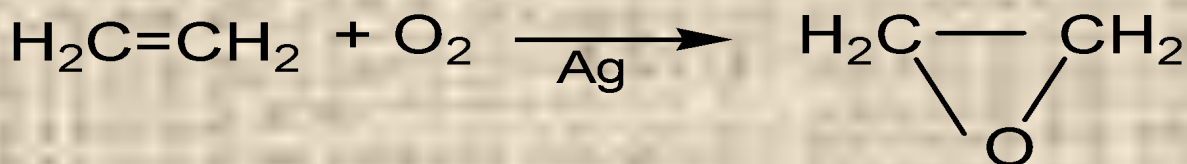
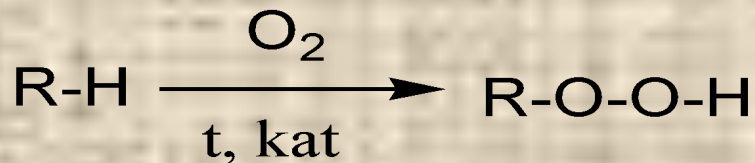


Классификация реакций по направлению

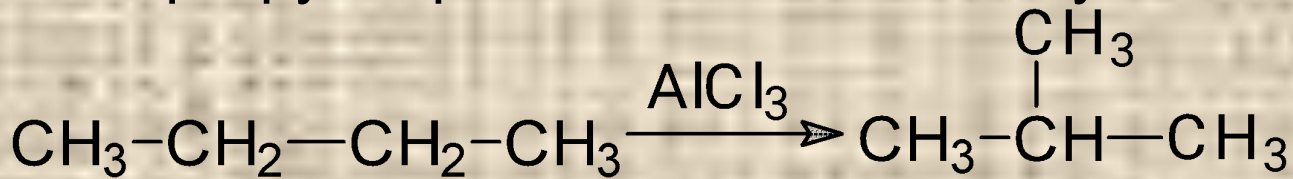
Реакции распада – из молекулы с большим числом атомов углерода образуются соединения с меньшим числом атомов углерода



Реакции внедрения – это реакции, когда, например, атом кислорода внедряется в молекулу алкана или алкена с разрывом связей в исходном соединении.



Реакции изомеризации (перегруппировки) – происходит структурная перегруппировка атомов в молекуле.



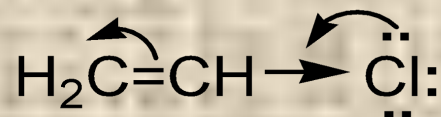
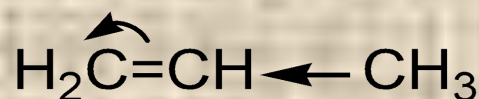
Индукционный эффект - смещение электронов по системе

σ -связей, обусловлено различной электроотрицательностью

атомов (электроотрицательность - склонность к притяжению электронов; элементы, расположенные в Периодической таблице элементов Д.И. Менделеева правее углерода, более электроотрицательны, чем сам углерод); обозначается

стрелкой по связи: $\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_2 \rightarrow \text{CH} \rightarrow \text{Cl}$.

Мезомерный эффект (сопряжение) - смещение электронов по системе π - π и p - π связей; обозначается изогнутой стрелкой:



Если направление смещения электронов по индукционному типу и мезомерному типу не совпадает, то более сильным является мезомерный эффект.

Некоторые термины

Гидрирование – присоединение водорода.

Дегидрирование – отщепление водорода.

Гидратация – присоединение воды.

Дегидратация – отщепление воды.

Гидрогалогенирование – присоединение галогеноводорода.

Дегидрогалогенирование – отщепление галогеноводорода.

Гидролиз – действие воды (часто сопровождается распадом вещества).

Электронодонор – подаёт электроны.

Электроноакцептор – притягивает электроны.

Моно - один, **ди** - два, **тетра** - четыре, **пента** - пять, **гекса** – шесть, **гепта** – семь, **окта** – восемь, **нано** – девять, **дека** –десять, **поли** - много.

2.1. Алканы $C_n H_{2n+2}$

(предельные, насыщенные, парафиновые, жирные, алифатические углеводороды)

Алканы – органические соединения, состоящие из атомов углерода и водорода, в молекулах которых

атомы углерода соединены между собой одинарной σ -связью; с атомами водорода углерод также связан

σ -связью.

Гомологи – соединения, сходные по строению и химическим свойствам, имеют одну и ту же

функциональную группу; отличаются друг от друга

на одну или несколько метиленовых CH_2 – групп (CH_2 – гомологическая разность).

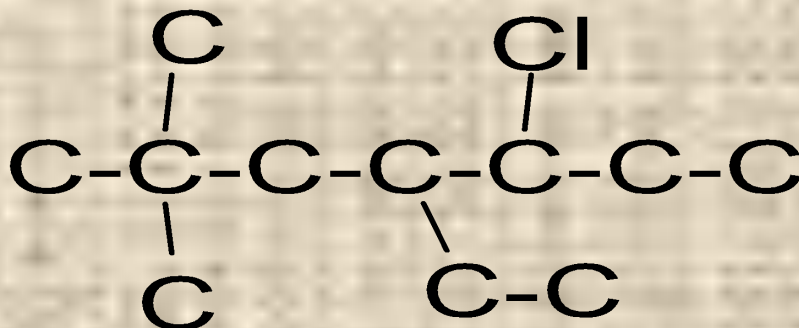
Как составлять структурные формулы:

– вначале записать углеродный скелет (наиболее длинную

цепочку заданного углеводорода); например,

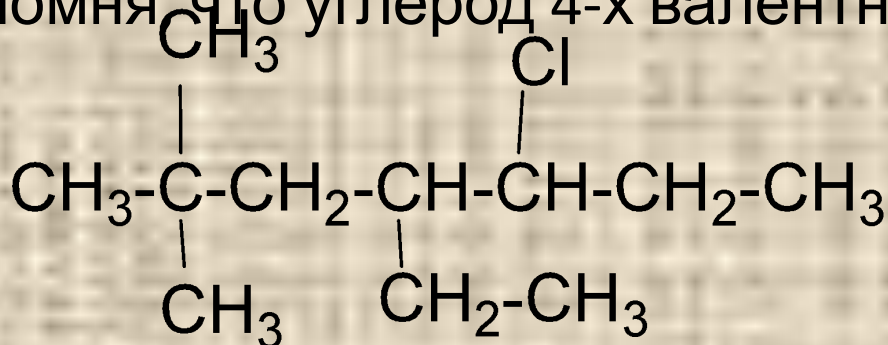
2,2-диметил-4-этил-5-хлор-гептана.

– затем расставить атомы углерода заместителей (углеводородных радикалов) и функциональные группы:



расставить у атомов углерода все недостающие атомы водорода

(помня, что углерод 4-х валентный):



Гомологический ряд алканов и образуемых ими радикалов.

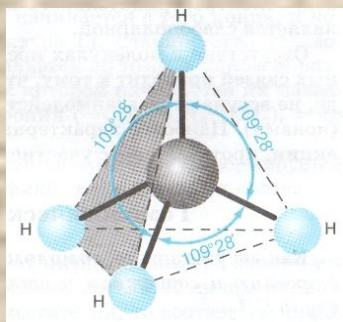
Молекулярная формула гомологов метана	Название	Радикал	Название радикала
$C_n H_{2n+2}$	суффикс ан	$C_n H_{2n+1}$	суффикс ил
CH_4	метан	CH_3-	метил
C_2H_6	этан	CH_3CH_2-	этил
C_3H_8	пропан	$CH_3CH_2CH_2-$	пропил
C_4H_{10}	бутан	$CH_3(CH_2)_2CH_2-$	бутил
			пентил
C_5H_{12}	пентан	$CH_3(CH_2)_3CH_2-$	(амил)
C_6H_{14}	гексан	$CH_3(CH_2)_4CH_2-$	гексил
C_7H_{16}	гептан	$CH_3(CH_2)_5CH_2-$	гептил
C_8H_{18}	октан	$CH_3(CH_2)_6CH_2-$	октил
C_9H_{20}	нонан	$CH_3(CH_2)_7CH_2-$	нонил
$C_{10}H_{22}$	декан	$CH_3(CH_2)_8CH_2-$	децил

2.1.1. Структура алканов

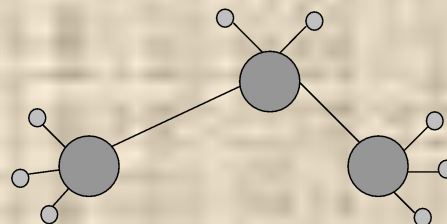
Атомы углерода в молекулах алканов находятся в состоянии sp^3 – гибридизации. В образовании ковалентных σ -связей (по линии, соединяющей центры атомов) у атома углерода участвуют

четыре гибридные sp^3 – орбитали.

Они равноценны и направлены к вершинам тетраэдра.



структура метана



структура пропана

Поскольку соседние атомы углерода связаны простой (**одинарной**) связью, то возможно свободное вращение вокруг связи **C–C**. Вследствие этого зигзагообразная цепь может

принимать различные пространственные формы.

Природный газ – на 98% состоит из метана.

Метан CH_4 – газ без запаха; горюч, сгорает с образованием CO_2 и H_2O ; с двойным объёмом O_2 или с десятикратным объёмом воздуха образует взрывчатую смесь (аварии на шахтах!)

Попутный газ растворён в нефти и выделяется при её добыче;

состоит из углеводородов C_1 – C_4 (метан, этан, пропан, бутан);

содержание газов зависит от месторождения нефти и глубины её залегания под землей.

Нефть – в основном смесь различных углеводородов; в зависимости от месторождения углеводородный состав различен (преобладают те или иные классы углеводородов: алканы, циклоалканы, алкиларены и т.п.).

Церезин – смесь предельных углеводородов C_{36} – C_{55} ; выделяют из **озокерита** (горный воск); используют: как компонент смазок, для изготовления свечей, пропитки упаковочных и изоляционных материалов.

угля без доступа воздуха происходит его *термическое* разложение и *химические* превращения. Образуются: кокс (используется в металлургии); горючий газ; каменно–угольная смола, в которой много различных углеводородов, в том числе ароматических.

Нефть

Нефть называют «чёрным золотом», поскольку на сегодняшний день это основной **источник топлива** (бензин, керосин, дизельное и авиационное); **смазочных масел**; **сырья для получения полимерных материалов**. Залегают нефть на глубине 1-2 км и более.

Нефть – маслянистая жидкость от светло-коричневого до тёмно-бурого цвета со специфическим запахом (в зависимости от месторождения). Это сложная смесь углеводородов – парафины (алканы), циклопарафины (нафтены – от слова «*нафта*» – *нефть*), ароматические (арены).

Некоторые продукты переработки нефти

Бензин – смесь углеводородов различного строения C_5 - C_{12} , жидкость. Получают перегонкой (дистилляцией)

нефти – *прямогонный бензин*; содержит: 3-10% ароматических, 12-30% циклопарафиновых, 60-80% парафиновых, 1-2% непредельных углеводородов и до 0,2% серы. Бензин получают и при переработке продуктов **крекинга** (процесс, проводимый при температурах 350-550 °С для разрушения больших углеродных цепочек, например, C_{16} - C_{30}).

Газовый бензин (имеет высокую летучесть) – углеводороды C_5 - C_6 , используется как компонент для запуска двигателей в зимнее время.

Некоторые продукты переработки нефти

Керосин – смесь углеводородов C_9-C_{16} , жидкость, т. кип. 200-300 °С. Содержит: 23-60% алканов, 24-58% циклопарафинов, 6-15% аренов, до 1% алкенов.

Сорта: авиационный, осветительный, растворитель, Технический (для нефтеперерабатывающей промышленности).

Дизельное топливо – смесь жидких углеводородов; т. кип. 180-360 °С. Важные показатели: *цетановое число*, содержание серы – менее 0,2%.

Газойль – смесь углеводородов различного строения, $C_{15}-C_{20}$; жидкость, т. кип. 220-450 °С. Компонент дизельных топлив (до 20%); Сырье для *крекинга* и *пиролиза* (процесс при температурах выше 750 °С).

Некоторые продукты переработки нефти

Реактивное топливо – смесь алканов (20-60%), циклопарафинов (20-60%), аренов (18,5-20%), алкенов (0,3-1%); содержание: серы – 0,05-0,1%, соединений кислорода и азота 0,05-0,15%; жидкость, т. кип. 170-315 °С.

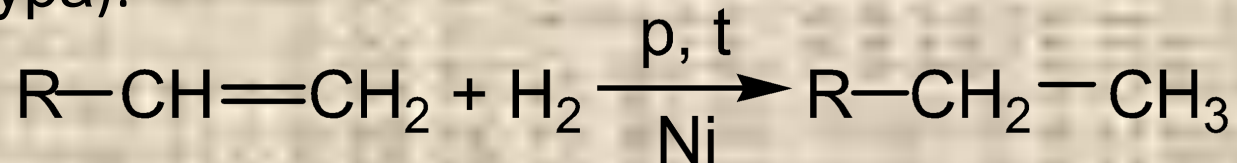
Нефтяные масла (минеральные масла) – жидкие смеси

высококипящих углеводородов (т. кип. 300-600 °С); по областям применения – *смазочные, электроизоляционные, консервационные масла*. Для придания маслам необходимых свойств в них вводят специальные присадки.

Гудрон – остаток, образующийся при дистилляции нефти после отгонки низко- и высококипящих фракций; чёрная вязкая масса. Применяют: для получения смазочных масел, битумов (для изготовления асфальта), нефтяного кокса (металлургия); сырьё для термического крекинга.

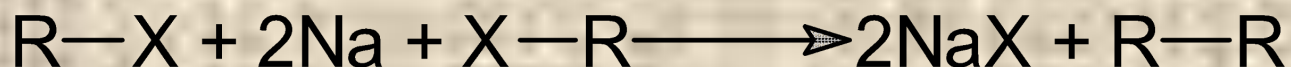
2.1.3. Получение алканов в лаборатории

- гидрирование алкенов (p – давление, t – температура):



- реакция

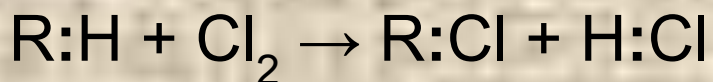
Вюрца:



2.1.4. Химические свойства АЛКАНОВ

Характерны реакции, протекающие по радикальному механизму.

- Галогенирование (свет – $h\nu$, t), (схема реакции):



- Превращения алканов при высокой температуре

(Крекинг $350^{\circ} \sim 550^{\circ}\text{C}$; Пиролиз $> 750^{\circ}\text{C}$: –

распад на алканы и алкены с меньшим числом атомов

углерода: например: $\text{C}_{20}\text{H}_{42} \rightarrow \text{C}_{10}\text{H}_{22}$ (алкан) + $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$ (алкен)

изооктана

в смеси его с $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ (n -гептаном) при работе стационарного двигателя в том

же режиме, что и испытываемое топливо.

Для повышения октанового числа топлив используются высокооктановые

компоненты и [антидетонационные присадки](#).

Сейчас в ряде стран - Бразилия, США, ряд стран ЕС используют **биотопливо** –

метанол, этанол, бутанол, полученные с использованием *биотехнологий* (сбраживанием углеводов; из водорослей). Сырьём являются крахмал и клетчатка – возобновляемое сырьё (!). Такое топливо экологически более

чистое (!), чем бензин. При добавлении в бензин до 10% биотоплива (например, этанола) двигатель переделывать не нужно (при этом октановое

число поднимается на 3 пункта, а выхлоп отработанных газов - на 30% чище).

Эталоном качества **дизельного топлива** является **цетан** – гексадекан $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$

(цетановое число 100), а его антипод (ЦЧ = 0) – 1-метилнафталин.

Цетановое число – для дизельных двигателей 45-50.

2.2. АЛКЕНЫ $C_n H_{2n}$

Этот раздел будет подробно рассматриваться

Модуль 3

Алкены – это углеводороды, в молекулах которых между атомами

углерода двойная связь.

Примите к сведению:

Этен (этилен) $CH_2=CH_2$ – газ со сладковатым запахом; горит ярким, слабо коптящим пламенем; с кислородом образует

взрывоопасные смеси; в среде этилена фрукты и овощи

быстро созревают (суффикс **эно-** применяется в номенклатуре алкенов (номенклатура IUPAC) или **-илен** (номенклатура - *тривиальная*)).

Радикалы алкенов (этена и пропена):

$H_2C=CH-$ винил

$H_2C=CH-CH_2-$ аллил

$-CH=CH-CH_3$ пропенил

$H_2C=C(CH_3)-$ *изо-пропенил*

2.2.1. Строение алкенов

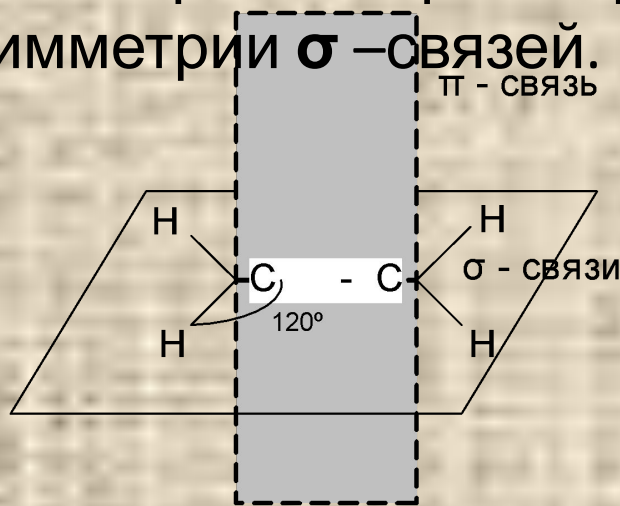
Атомы углерода, связанные двойной связью, находятся в состоянии sp^2 – гибридизации. Три sp^2 –гибридных облака

образуют σ – связи, расположенные в одной плоскости симметрии под углом 120° .

В молекуле этилена пять σ –связей: четыре C-H и одна C-C.

За счёт бокового перекрывания p – электронных облаков,

не участвующих в гибридизации, образуется π – связь, плоскость симметрии которой перпендикулярна плоскости симметрии σ –связей.

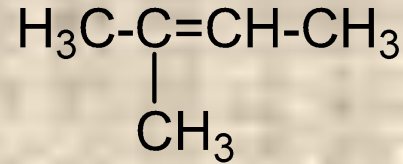


2.2.2. Типы изомерии алкенов

1. Изомерия углеродного скелета для соединений, содержащих 4 и более атомов углерода.



2-пентен



2-метил-2-бутен

2. Изомерия положения двойной связи.

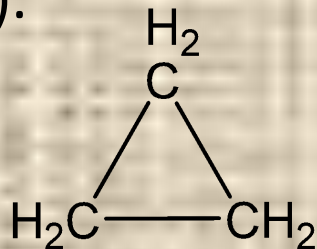


2-пентен



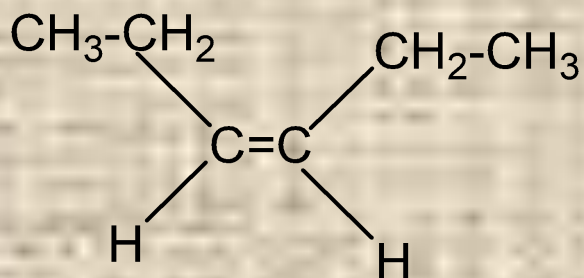
1-пентен

3. Изомерия классов соединений (изомеры циклоалканы).

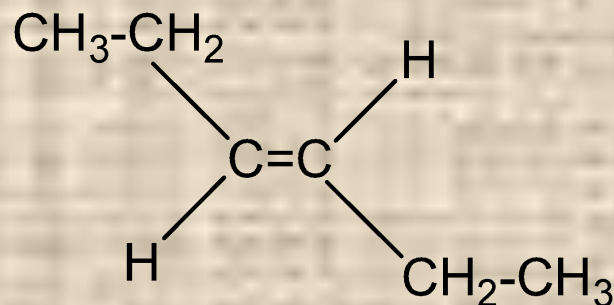


2.2.2. Типы изомерии алкенов

4. **Геометрическая (стерео) изомерия (цис-, транс-)** наблюдается у соединений с двойными связями или плоскими циклами, наличие которых исключает свободное вращение вокруг двойной связи или связи цикла. Физико-химические свойства геометрических изомеров резко различны.



цис-3-гексен



транс-3-гексен

Физические свойства

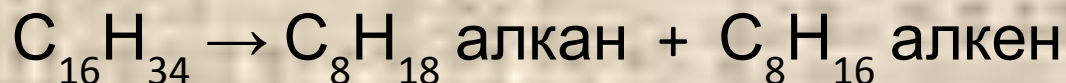
C_2-C_4 – газы, C_5-C_{18} – жидкости, $C_{19} \geq$ твёрдые вещества;

Мало растворимы в воде. Температура кипения *цис*-изомеров

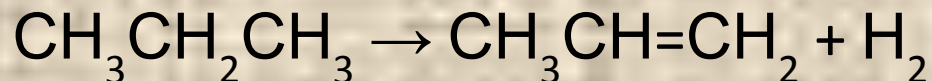
выше, чем у *транс*-изомеров.

2.2.4. Получение алкенов

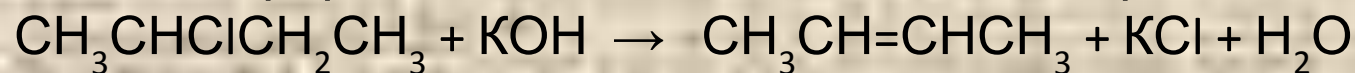
- Крекинг нефтепродуктов (высокая температура):



Дегидрирование алканов – отщепление водорода. Реакция идёт при нагревании, в качестве катализатора используется никель.

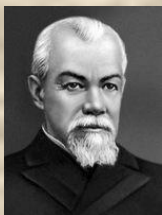


Из моногалогенопроизводных и спиртов (по правилу **Зайцева** – *водород отщепляется от соседнего с галогеном (гидроксилем) менее гидрированного (меньшее число водородов) атома углерода*):



спиртовый раствор 2-бутен (в случае спирта – H_2SO_4

конц.)



Александр Михайлович Зайцев

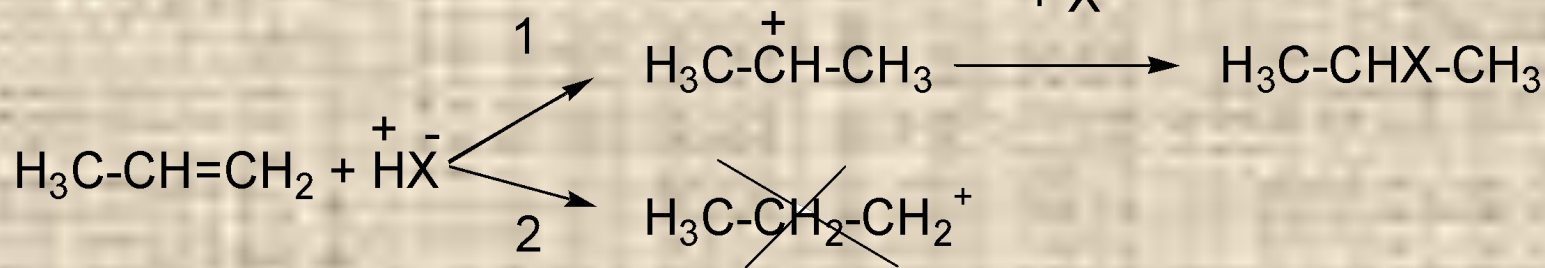
(1841—1910) — русский химик органик, член - корр.

Петербургской АН (1865). Ученик А.М. Бутлерова. Исследовал порядок присоединения элементов галогеноводородов (HX) к непредельным углеводородам и отщепления HX от алкилгалогенидов.

2.2.5. Химические свойства алкенов

1) Электрофильное присоединение (Ad_E к C sp^2).

В случае несимметричных алкенов электрофильное присоединение протекает по правилу **Марковникова** – при действии на несимметричные алкены полярных реагентов положительная часть реагента присоединяется к более гидрированному углероду кратной (двойная, тройная) связи.



Марковников Владимир Васильевич (1837—1904) — русский химик.

Развивал теорию химического строения А.М. Бутлерова; исследовал взаимное влияние атомов в органических соединениях.

Установил правило присоединения галогеноводородов к непредельным углеводородам с двойной и тройной связью - **правило Марковникова**, 1869.

Открыл изомерию жирных кислот (1865).

С начала 80-х гг. исследовал кавказские нефти, открыл **нафтенy**.

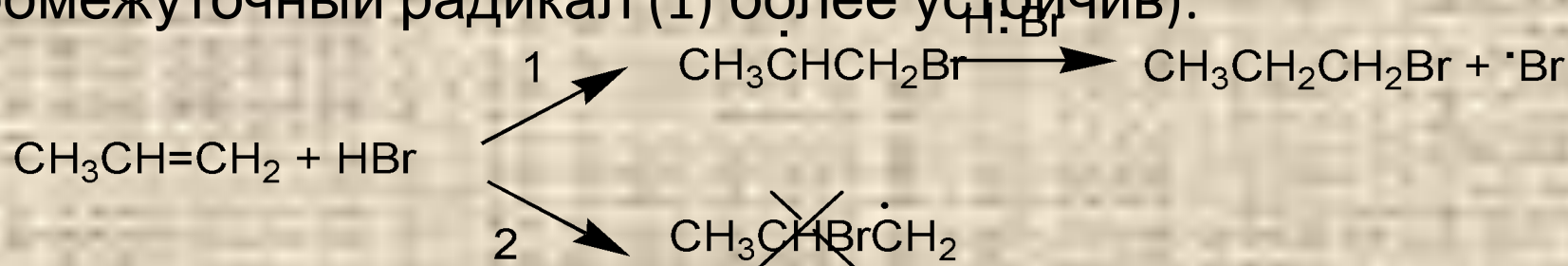
Один из организаторов Русского химического общества (1868).



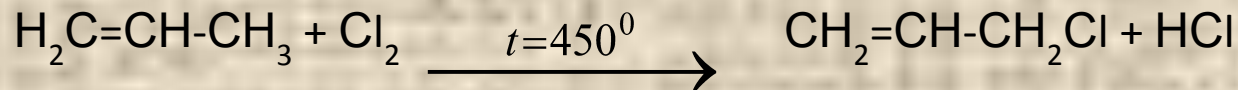
Химические свойства алкенов

2. Радикальное присоединение к алкенам (только в случае HBr)

протекает против правила **Марковникова** (образующийся промежуточный радикал (1) более устойчив):

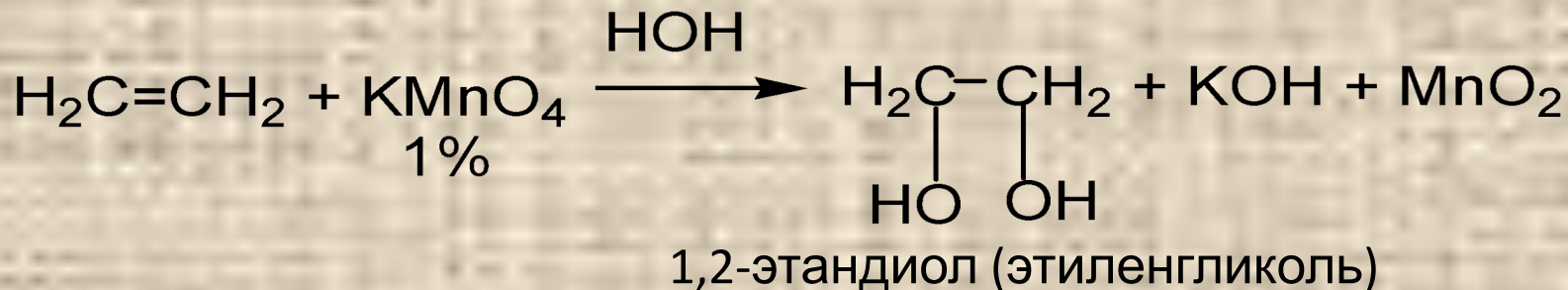


3. Радикальное замещение в алкенах проходит в аллильное положение (по углероду, соседнему с кратной-двойной связью):

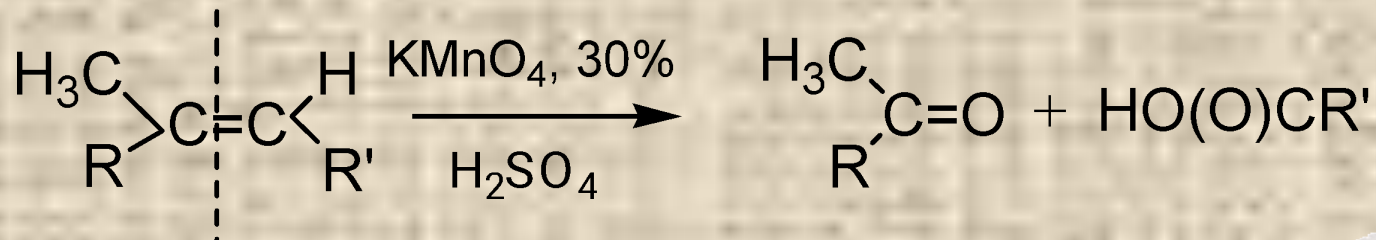


Химические свойства алкенов

4. Окисление: а) Окисление алкенов слабыми окислителями – 1% раствор KMnO_4 (по **Вагнеру**) – *качественная реакция, исчезает окраска*:



б) Окисление алкенов сильными окислителями протекает с разрушением кратной связи (образуются кетон и кислота, либо две кислоты):



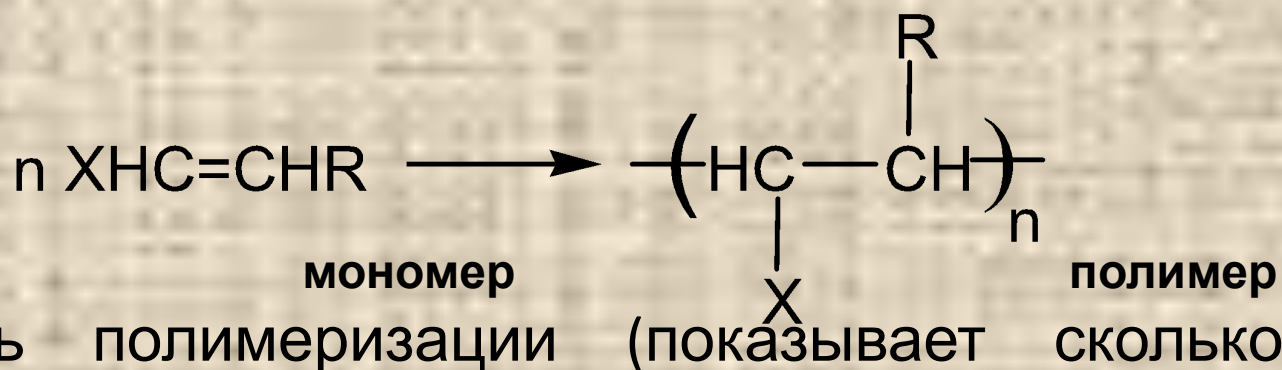
Вагнер Егор Егорович (1849—1903), химик-органик. Выпускник Казанского университета. Открыл (1887) реакцию окисления непредельных соединений в гликоли и на её основе разработал аналитический метод.



Полимеризация алкенов

(подробно будет рассмотрена в модуле 3)

Полимеризация – получение высокомолекулярного соединения (ВМС) (полимера) из низкомолекулярного (мономера) за счёт раскрытия кратных связей в последнем.



объединились в полимер). *Запись схемы полимеризации*

– *горизонтально записывают атомы С и Н между которыми*

была двойная связь, все остальные заместители – записывают вертикально.

2.3. АЛКИНЫ $C_n H_{2n-2}$

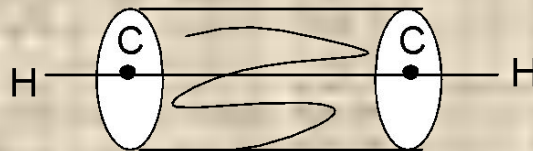
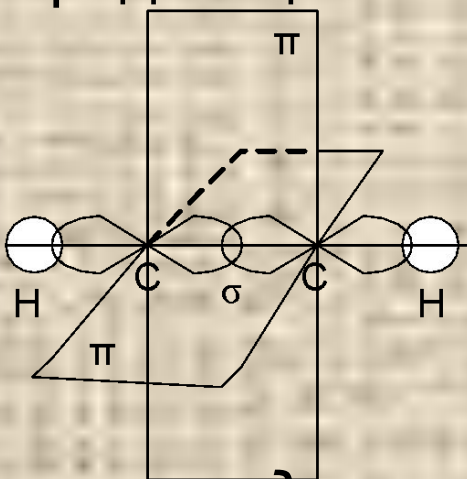
При названии по IUPAC тройная связь - окончание **ин**.

$HC\equiv CH$ этин (ацетилен); $CH_3C\equiv CH$ пропин; $CH_3C\equiv CCH_3$ 2-бутин,

его изомер $HC\equiv CCH_2CH_3$ 1-бутин.

Радикалы пропина $HC\equiv C-CH_2-$ *пропаргил*; $-C\equiv C-CH_3-$ *пропинил*

sp-гибридизация молекулы ацетилена:



атом водорода в ацетилене очень подвижен

Примите к сведению:

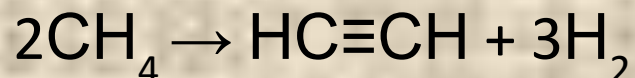
Этин (ацетилен) $CH\equiv CH$ – бесцветный газ, почти без запаха; слабо растворим

в воде, хорошо – в ацетоне; горит ярким, сильно коптящим пламенем; с кислородом или воздухом образует сильно взрывчатые смеси; используется (в смеси с кислородом) для резки и сварки металлов.

1) Из карбида кальция (высокая температура):



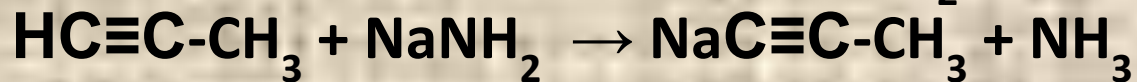
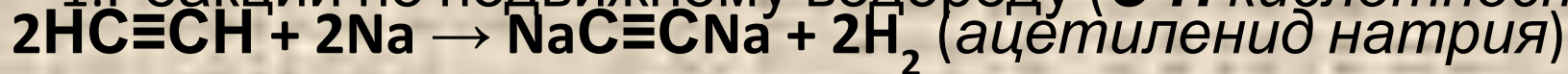
2) Пиролиз метана (проводят при температуре выше 1000 °С):



Полученный таким образом ацетилен транспортируют в стальных баллонах (они окрашены в белый цвет, надпись красным цветом - ацетилен). Ацетилен реагирует с металлами, образуя **ацетилениды**. Ацетилениды тяжёлых металлов при механическом ударе разлагаются со взрывом. Поэтому баллоны для транспортировки ацетилена заполняют мелкопористым материалом, заливают ацетон и затем растворяют в нём ацетилен. И хотя в прилегающей к стенке баллона поре может образоваться ацетиленид, но при взрыве он будет локализован в этой поре и цепная взрывная реакция не пройдёт. Однако время эксплуатации баллонов с ацетиленом ограничено и баллоны подлежат проверке на безопасную эксплуатацию.

Химические свойства ацетилена

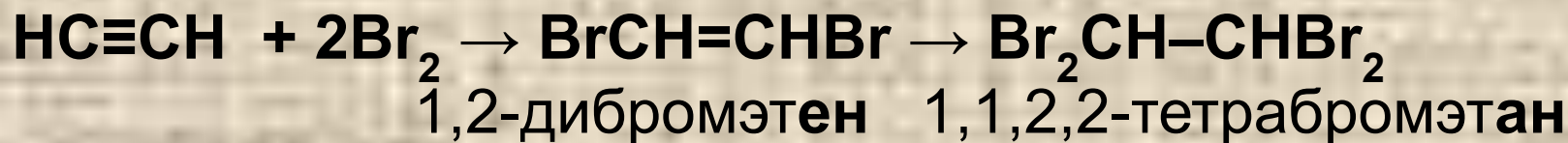
1. Реакции по подвижному водороду (**C-H кислотность**)



диол

Реакция *конденсации* (уплотнения, из 2-х молекул получается од

2. Реакции электрофильного присоединения по тройной связи:



Тройная связь по сравнению с двойной связью менее активна

в реакциях электрофильного присоединения:

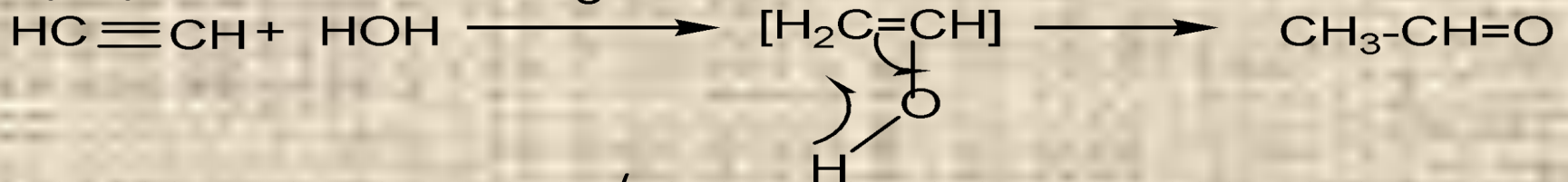
бромной водой этилен обесцвечивается быстрее, чем ацетилен

Химические свойства ацетилена

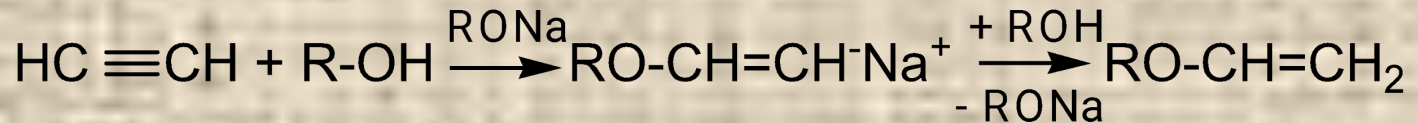
а) гидратация (реакция М.Г. Кучерова) – первоначально образующийся

э**ен**ол (виниловый спирт) неустойчив и перегруппировывается в этан**аль**

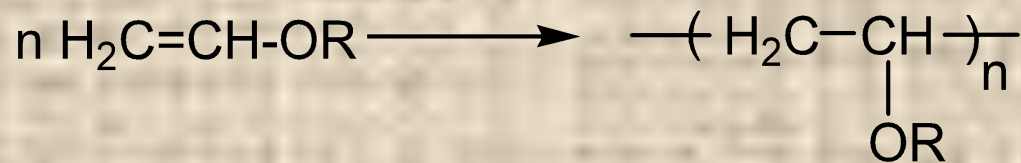
(уксусный альдегид) Hg^{+2}



б) присоединение спиртов (катализ алкоголем соответствующего спирта)



Образующиеся простые виниловые эфиры полимеризуются



$\text{R} = \text{C}_4\text{H}_9$ – поливинилбутиловый эфир (винилин, бальзам

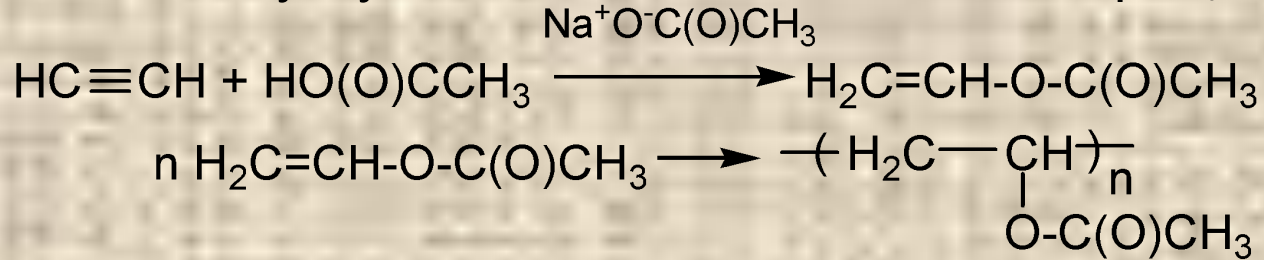
Шостаковского

– используется в медицине)

Химические свойства ацетилена

в) присоединение кислот (в присутствии солей, например, в случае уксусной –

катализ натриевой солью уксусной кислоты - ацетатом натрия):



виниловые эфиры кислот легко полимеризуются – полимер

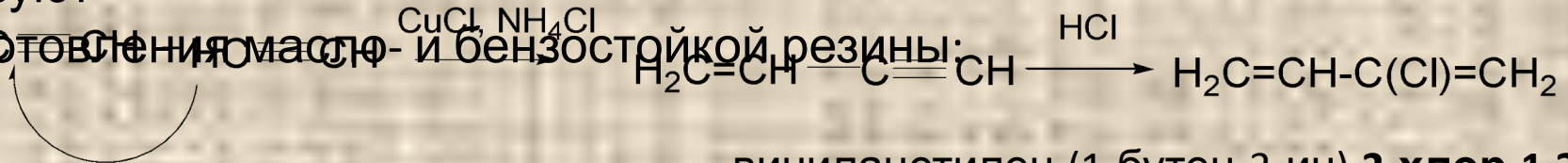
винилацетата – поливинилацетат используют в качестве клея

г) Димеризацией ацетилена (*ди* – два) получают винилацетилен (1-бутен-3-ин),

который, присоединяя HCl, превращается в **2-хлор-1,3-бутадиен (хлоропрен)** –

сопряжённый диен. Синтетический каучук на основе хлоропрена используют

для изготовления масляно- и бензостойкой резины:



винилацетилен (1-бутен-3-ин) **2-хлор-1,3-**

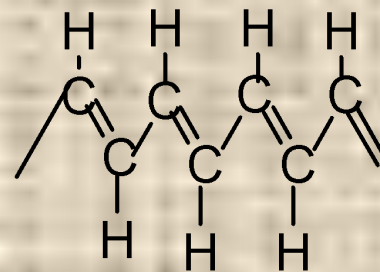
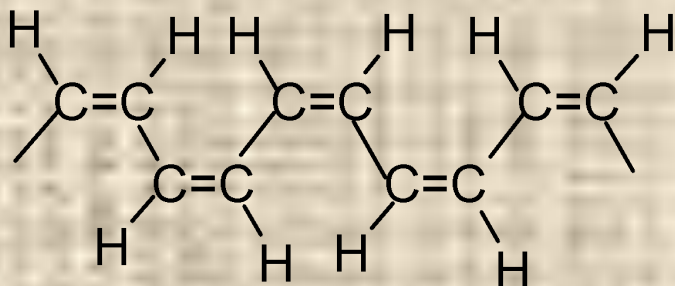
бутадиен



Нобелевская премия по химии за 2000 г.

присуждена американским исследователям **Алану Хигеру** и **Алану Мак-Диармиду** и японскому химику **Хидеки Сиракаве** за “открытие и развитие области электропроводящих полимеров”.

Это полимеры ацетилена, которые оказались очень хорошими проводниками электрического тока, поскольку являются **сопряжёнными системами** (получены, соответственно, *цис*- и *транс*-полиацетилены).



2.4. АЛКАДИЕНЫ $C_n H_{2n-2}$

Изомеры ацетиленовых углеводородов. Они

классифицируются

по взаимному расположению двойных связей.

Кумулированные двойные связи

$H_2C=C=CH_2$ пропадиен (аллен)

$H_2C=C=CH-CH_3$ 1,2-бутадиен

Изолированные двойные связи

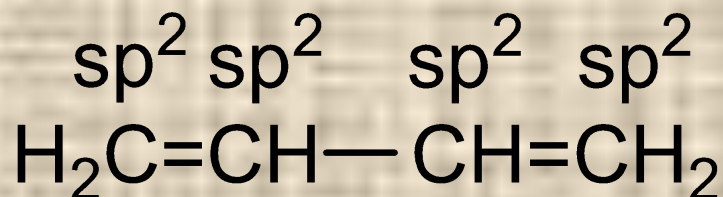
$H_2C=CH-CH_2-CH=CH_2$ 1,4-пентадиен

Сопряжённые двойные связи

$H_2C=CH-CH=CH_2$ 1,3-бутадиен (дивинил)

$H_2C=C(CH_3)-CH=CH_2$ 2-метил-1,3-бутадиен (изопрен)

Все атомы углерода находятся в состоянии sp^2 -гибридизации, образуя общее 4-х электронное делокализованное π -облако; валентный угол 120° ; **связь C^2-C^3 укорочена по сравнению с σ -связью (0,154 нм) и равна 0,146 нм**

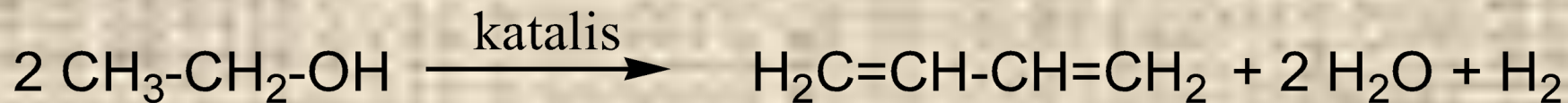


Сопряженные диены: бутадиен, изопрен –

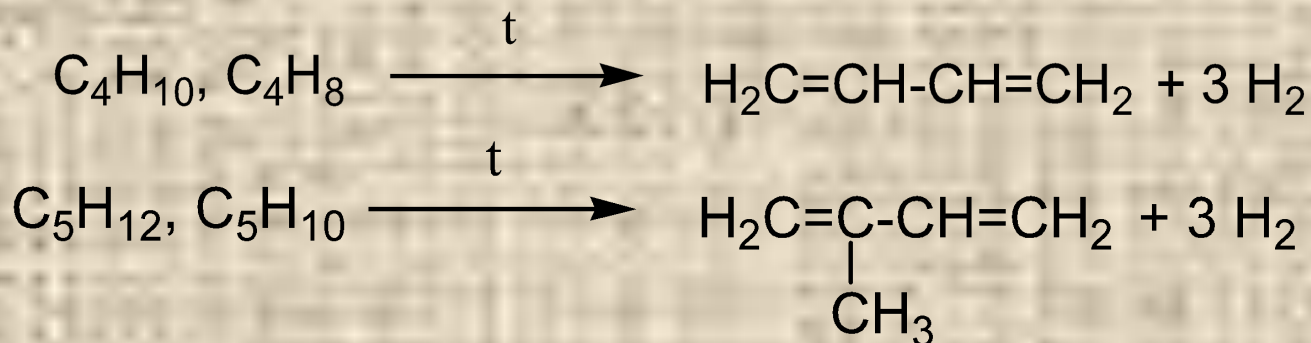
мономеры

для производства синтетического каучука (СК)
Методы получения бутадиена и

1) из **изопрена**: спирта (по **С.В. Лебедеву**) – протекают реакции дегидратации (отщепление воды) и дегидрирования (отщепление водорода):

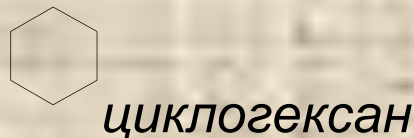


2) крекингом бутан-бутеновой и пентан-пентеновой фракции промышленных газов (по **Б.В. Бызову**):



Подробно методы получения диенов и резины будут рассмотрены в модуле 3

2.5. ЦИКЛОПАРАФИНЫ $C_n H_{2n}$

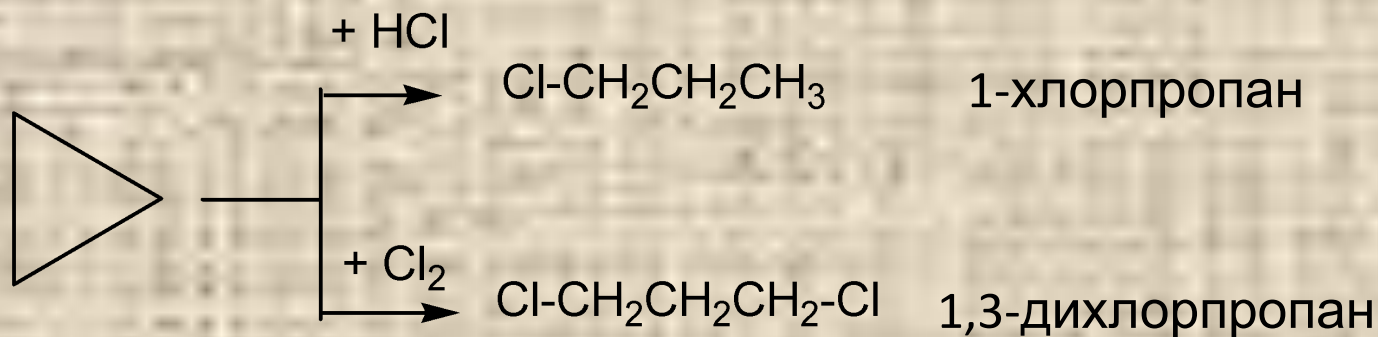


циклобутан

Циклические углеводороды C_6 и C_5 выделены *В.В. Марковниковым* из кавказской нефти и названы «*нафтены*» от слова «нафта» - нефть.

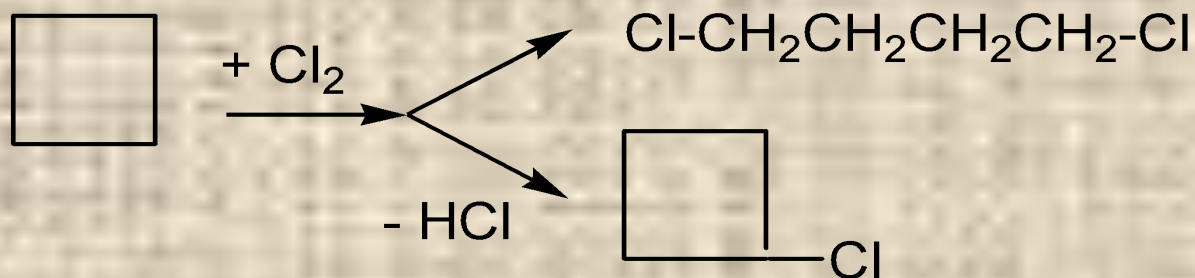
Химические свойства

Циклопропан реагирует с галогенами и HX с раскрытием цикла:

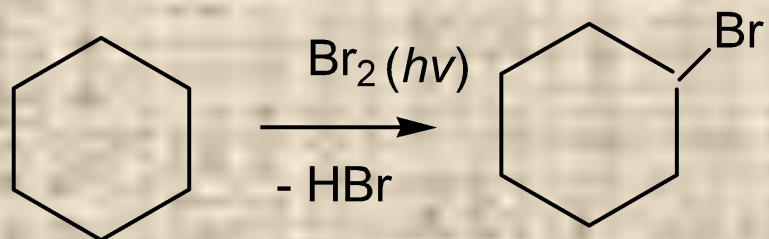


Химические свойства циклопарафинов

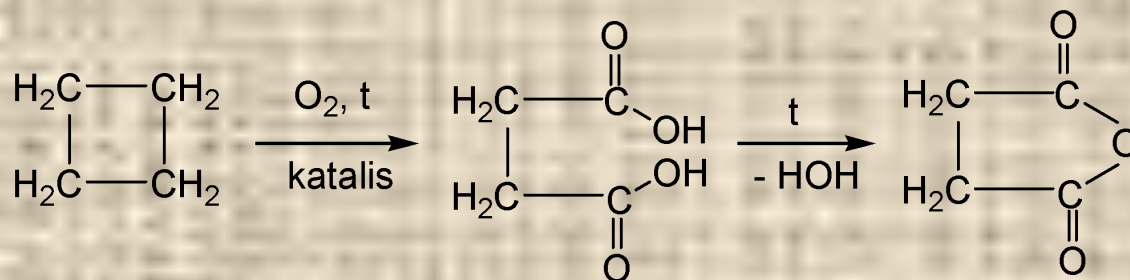
Циклобутан частично реагирует с галогенами раскрытием цикла, частично – по типу реакции замещения.



Циклопентан и циклогексан с галогенами вступают только в реакции замещения.



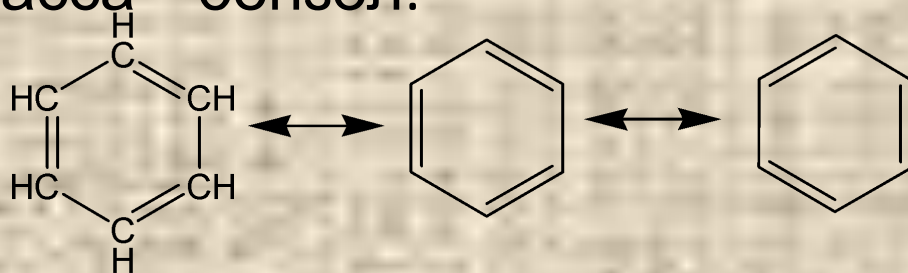
При окислении циклобутана образуется бутандиовая (янтарная) кислота, которая при нагревании отщепляет воду, образуя ангидрид:



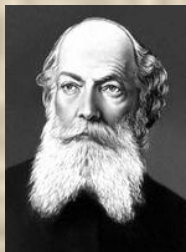
2.6. АРЕНЫ С C_nH_{2n-6} (АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ)

2.6.1. Номенклатура

Ароматические углеводороды содержат одно или несколько бензольных ядер, насыщенные и ненасыщенные боковые цепи. **А. Кекуле** (Шотландия) предложил формулу, с помощью которой обозначается первый представитель этого класса – бензол:

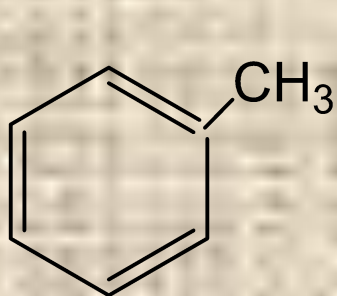


*Бензол, вид
гибридизации sp^2 .*

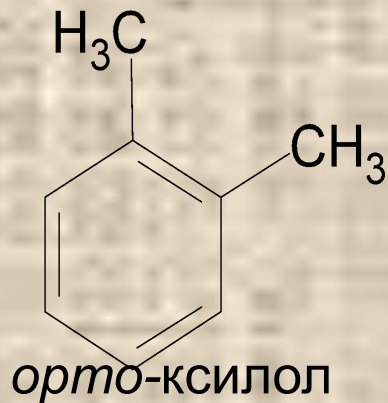


Фридрих Август Кекуле (1829-1896)- немецкий химик-органик. В 1865 г. предположил, что молекула бензола – правильный шестиугольник из 6 атомов **углерода** и 6 атомов **водорода**; в молекуле бензола чередуются двойные и одинарные связи.

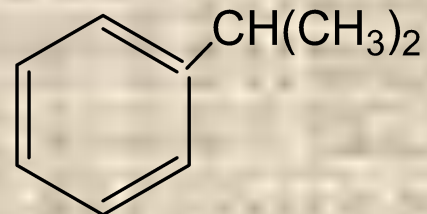
Гомологи бензола



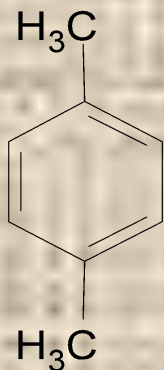
толуол (фенилметан)



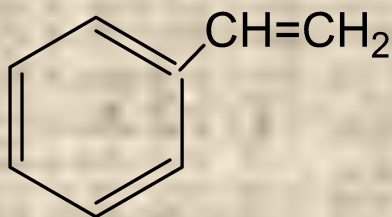
орто-ксилол



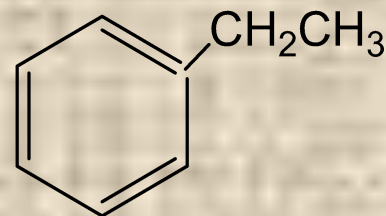
изопротилбензол;
(2-фенилпропан)



пара-ксилол



Стирол
(фенилэтен)



этилбензол
фенилэтан

Радикалы аренов – арилы (Ar):

C_6H_5 – (Ph-) – фенил, $C_6H_2CH_2$ - (Bz-) - бензил

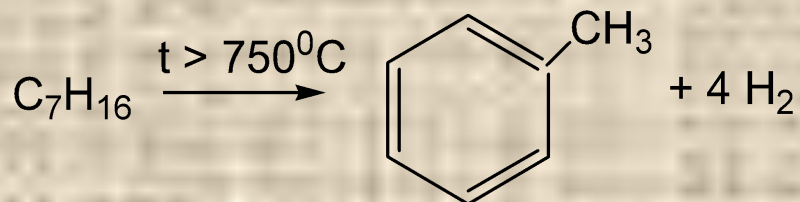
Примите к сведению:

Бензол – бесцветная, подвижная жидкость, со специфическим запахом, t кипения $\sim 80^\circ C$; токсичен (!) С водой образует **азеотроп** – смесь жидкостей

постоянного состава с постоянной температурой кипения; хорошо растворяет жиры, масла, смолы; легче воды; горит коптящим пламенем; пары ядовиты(!).

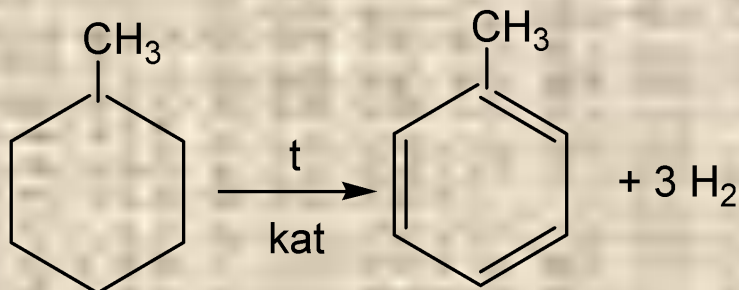
2.6.2. Методы получения бензола и его гомологов

- Основные природные источники: нефть; каменно – угольная смола (образуется при нагревании угля без доступа воздуха).
- Синтетические методы:
 - а) пиролиз алканов – промышленный способ

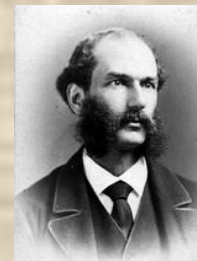
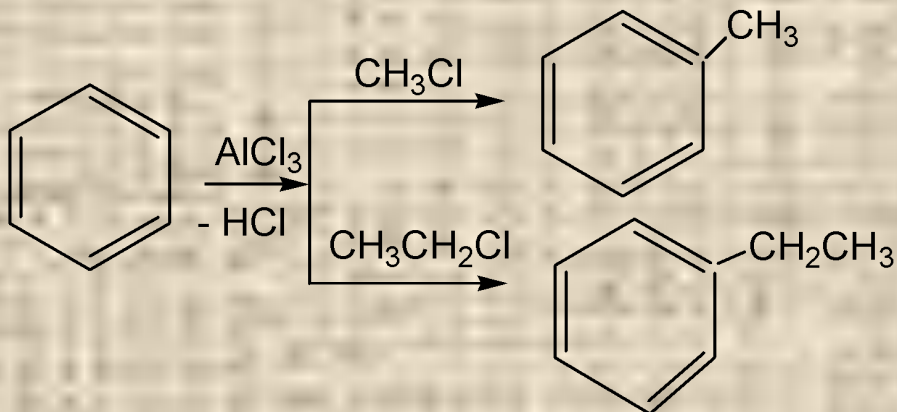


Методы получения бензола и его гомологов

дегидрирование циклоалканов (нагревание над соответствующим катализатором):



Алкилирование по реакции **Фриделя – Крафтса** ($AlCl_3$)

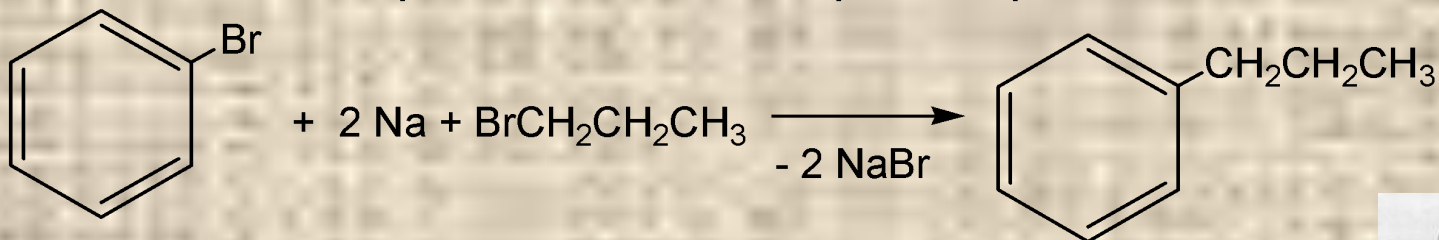


Шарль Фридель (1832-1899), **Джеймс Крафтс** (1832-1917) – разработали способ **алкилирования** в присутствии **катализаторов** кислотного характера, например $AlCl_3$, BF_3 , $ZnCl_2$, $FeCl_3$, минеральных кислот, окислов катионообменных смол. Алкилирующие агенты: алкилгалогениды, алкены, спирты, сложные эфиры.

Методы получения бензола и его гомологов

Алкилированием по реакции **Вюрца – Фиттига** получают алкилбензолы

с нормальной цепочкой (пропилбензол; 1-фенилпропан):



Шарль Адольф Вюрц

(1817-1901)

французский химик, член Парижской академии наук (1867) и её президент с 1881 г., член-корреспонд. Петербургской АН (1873). Реакция конденсации алкилгалогенидов под действием Na (реже - Li или K) с образованием предельных углеводородов (алкенами)

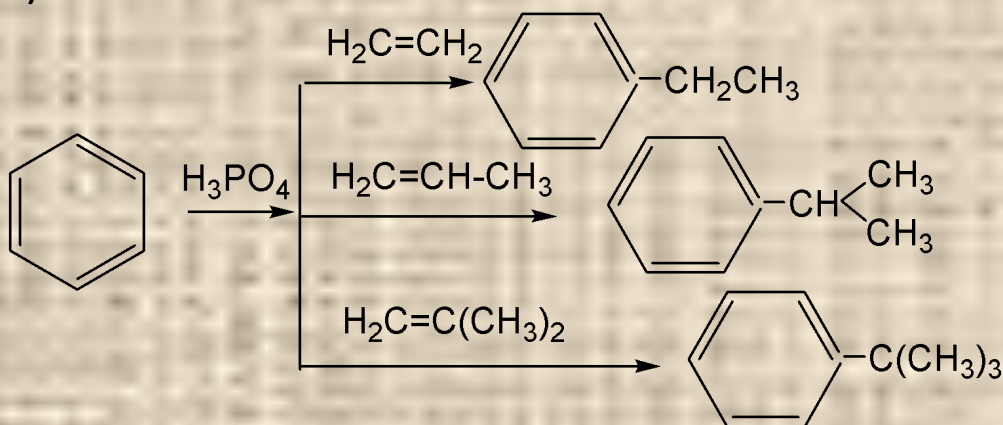


Рудольф Фиттиг

(1835-1910)

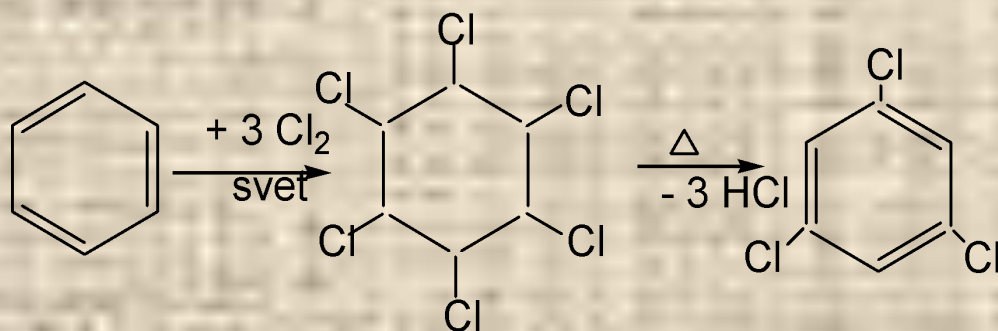
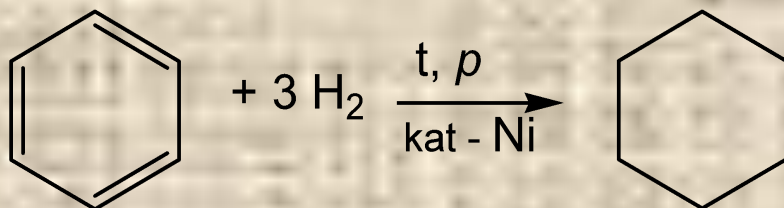
немецкий химик.

Основные Работы посвящены синтезу и свойствам ароматических соединений. Распространил реакцию Вюрца на получение аренов (1854).



2.6.3. Химические свойства аренов

Реакции присоединения



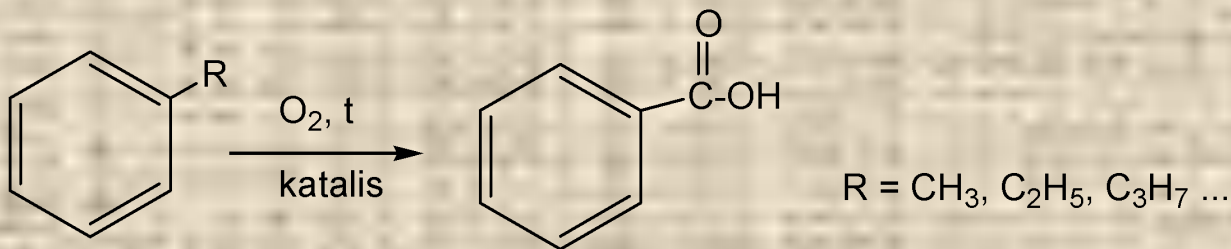
На свету к бензолу присоединяются 3 моля хлора и образуется **гексахлорциклогексан** (под названием **гексахлоран** используется как инсектицид – средство для борьбы с насекомыми – вредителями). При нагревании он легко отщепляет 3 моль HCl с образованием 1,3,5–трихлорбензола

Химические свойства аренов

Реакции окисления

Бензол устойчив к окислению. Все гомологи бензола, не зависимо от величины углеводородного радикала, дают один и тот же конечный продукт – бензойную кислоту

(бензол карбоновая кислота),
катализатор – оксиды металлов.



Электрофильное замещение в ароматическом кольце

Ароматический характер – это склонность к реакциям замещения,

Алкилирование бензола направлено на формальную ненасыщенность.

а) галогеналканами (по реакции Фриделя – Кратса)



Электрофильное замещение в ароматическом кольце

Алкилирование

б) алкенами (протон из катализатора присоединяется к алкену по правилу Марковникова) $R - CH = CH + H^+ \rightarrow R - CH^+ - CH \rightarrow E^+$

Галогенирование $X:X + FeX_3 \leftrightarrow [Fe X]^- X^+$ ($X = Cl, Br$) ($E^+ = X^+$)

Нитрование $HONO + 2 HOSO_3H \rightleftharpoons NO_2^+$ (нитроний) + H_3O^+ (гидроксоний) + 2^-OSO_3H (гидросульфат анион) ($E^+ = NO_2^+$) (оний – заряд \pm)

Сульфирование $HOSO_3H + 2 HOSO_3H \rightleftharpoons H_3O^+ + SO_3H^+ + 2^-OSO_3H$

($E^+ = SO_3H^+$) (в качестве сульфирующего агента используют и

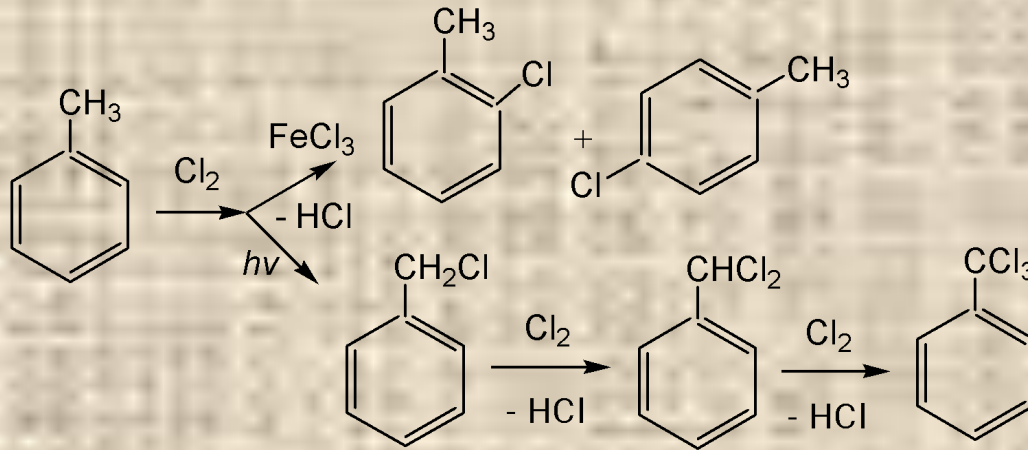
серьезно правила ориентации при электрофильном замещении $-OH, -NH_2, -NHR, -NR_2, -CH_3, -CH_2CH_3, -Cl, -Br, -I$),

кроме галогенов, активируют электрофильное замещение (т.е. облегчают по сравнению с бензолом) и направляют электрофил в орто- и пара-положения

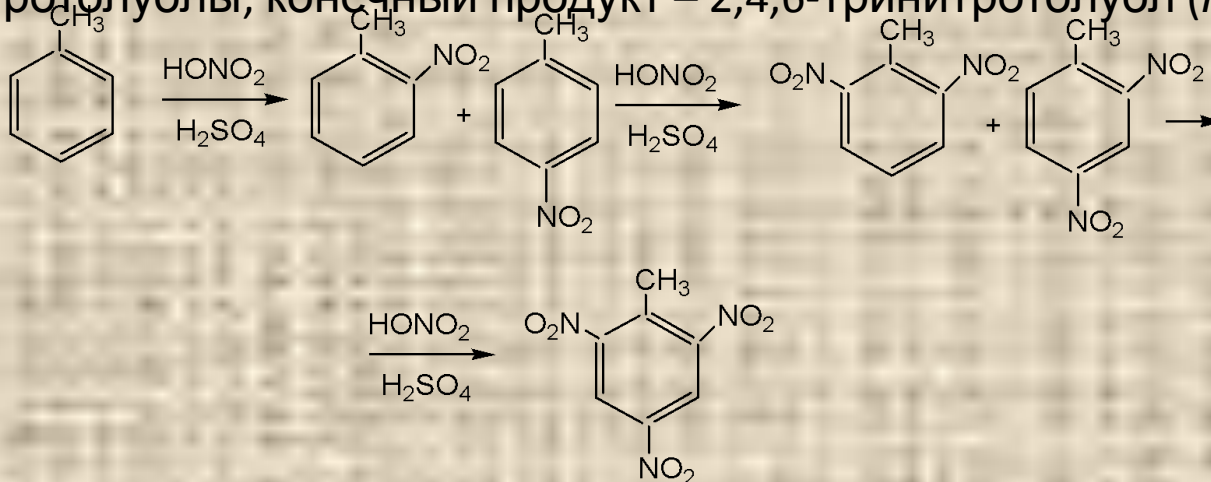
(вместо орто- указывают о-; вместо пара- указывают п-).

Электроноакцепторные заместители $[-C(O)OH; -SO_3H; -NO_2; -C(O)CH_3; -C \equiv N; -N^+R_3, -CCl_3]$ пассивируют ядро (необходимы более жёсткие условия, чем в случае бензола) и

Реакции галогенирования и нитрования толуола:

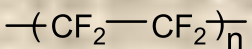
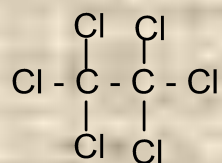


фенилхлорметан фенилдихлорметан фенилтрихлорметан
Нитрование толуола проводят нитрующей смесью (смесью конц.
 азотной и
 серной кислот). Реакция протекает по стадиям: вначале образуются
орто- и
пара-нитротолуолы, которые затем превращаются в 2,4- и 2,6-
 динитротолуолы; конечный продукт – 2,4,6-тринитротолуол (*тротил, тол*).



Глава 3. ПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

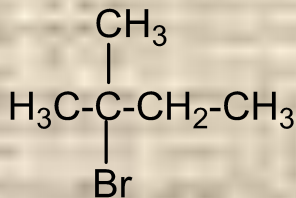
3.1. Галогенопроизводные углеводородов R – X, где X = F, Cl, Br, I.



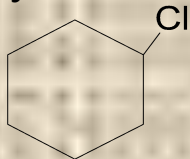
По R различают: - предельные; - непредельные; - циклические; - ароматические производные. Когда все атомы H заменены на галогены то ставится приставка **пер**: **пер**хлорэтан–(гексахлорэтан) **пер**фторуглеводород

Номенклатура

Название галогена выносят в префикс (перед корнем) и указывают его местоположение в углеродной цепи.



2-бром-2-метилбутан



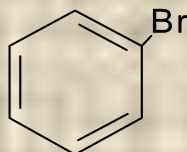
хлорциклогексан

$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{Cl}$ хлорэтен (винилхлорид)

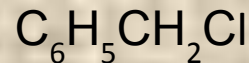
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Cl}$ 3-хлорпропен (аллил хлорид)

$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{Br}$ 3-бромпропин (пропаргил бромид)

$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Cl})-\text{CH}=\text{CH}_2$ 2-хлор-1,3-бутадиен (хлоропрен)



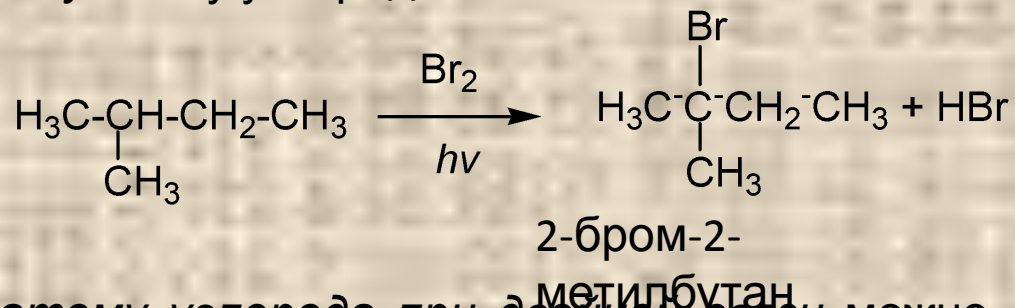
бромбензол



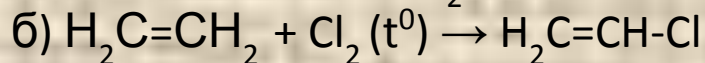
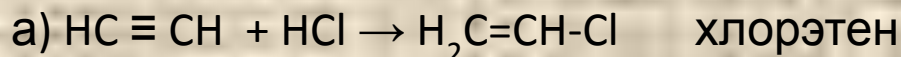
бензилхлорид
(фенилхлорметан)

Методы получения галогенопроизводных углеводородов

1. *Радикальное галогенирование* алканов протекает в первую очередь по *третичному* атому углерода:

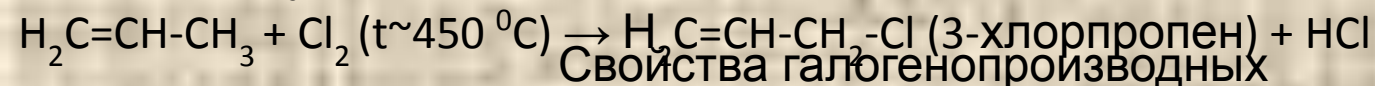


2. Галоген к атому углерода при *двойной* связи можно ввести:



3. *Реакция радикального замещения* S_R в алкенах протекает в *аллильное* положение

(соседнее с углеродом кратной связи)



В приведённом ряду *поляризация* связи углерод – галоген уменьшается от хлора йоду.

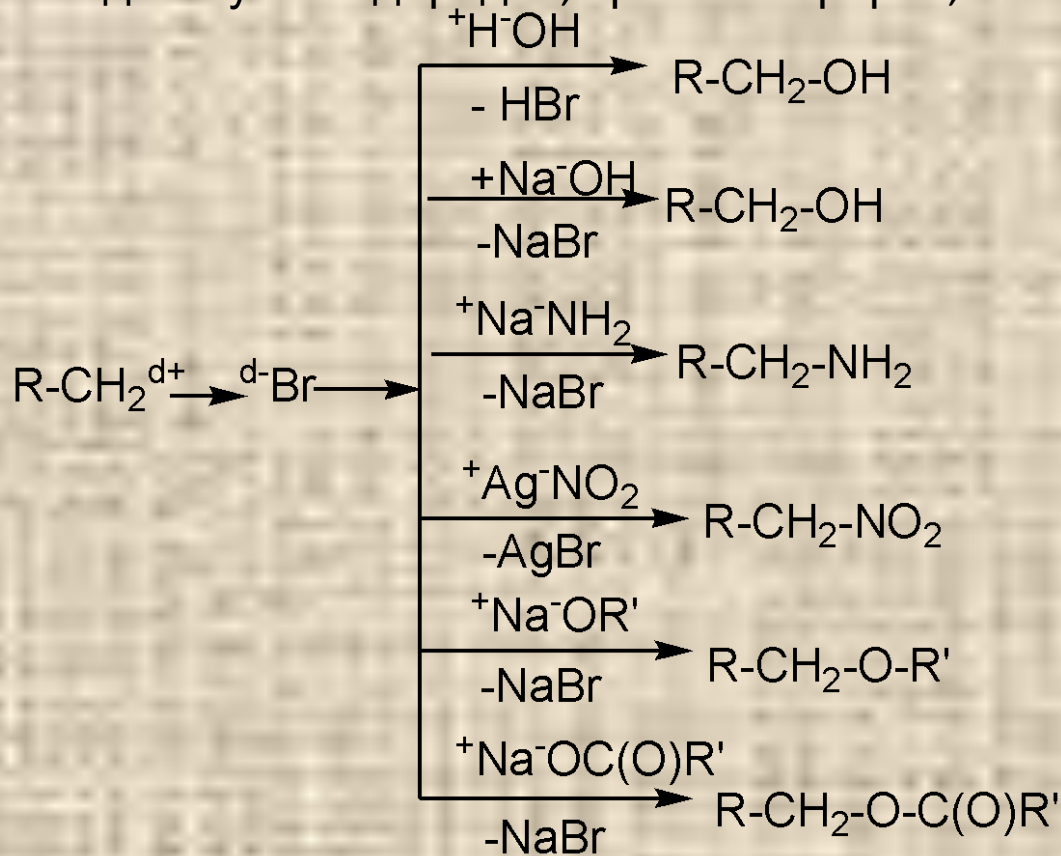
Длина связи углерод – галоген увеличивается от хлора к йоду.

Поэтому наиболее реакционно-способны – йодопроизводные, поскольку связь углерод-йод менее прочная.

Химические свойства галогенопроизводных

Галогенопроизводные предельных углеводородов вступают в *реакции нуклеофильного замещения* (атом галогена замещается на отрицательно заряженную

группу - **нуклеофил**) – на схеме приведён синтез: спиртов, аминов, нитропроизводных углеводородов, простых эфиров, сложных эфиров:



Галогенопроизводные непредельных углеводородов

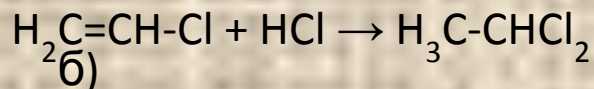
Галоген, находящийся у атома углерода кратной связи (например, в винилхлориде),

мало подвижен и в реакции нуклеофильного замещения не вступает (поскольку условия реакции жёсткие, соединение распадается). Для таких соединений

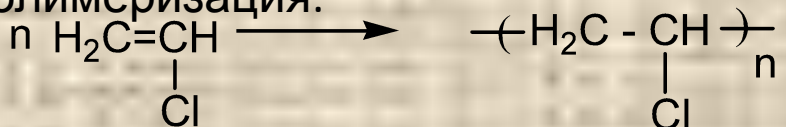
протекают реакции, характерные для кратной связи:

а) присоединение идёт по правилу

Марковникова:



полимеризация:



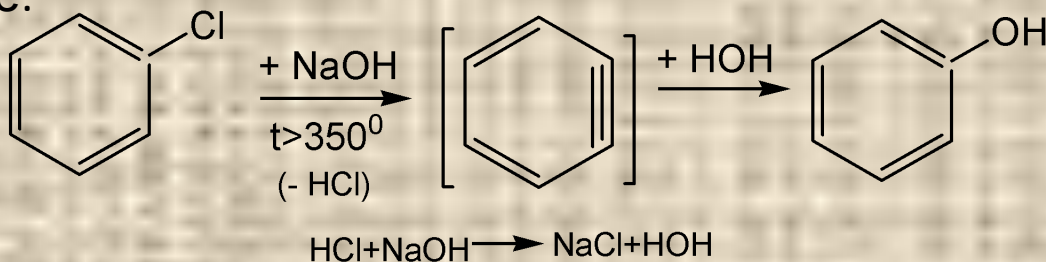
поливинилхлорид **ПВХ** (используется для производства плёночных материалов, линолеума, пластиковых рам).

Галоген, находящийся по соседству с углеродом кратной связи

(аллильное положение) легко вступает в реакцию нуклеофильного замещения:



Галоген, находящийся в **ароматическом ядре**, вступает в реакцию замещения в жёстких условиях; эта реакция протекает по стадиям - отщепление - присоединение:



3.2. Гидроксильные производные углеводородов

3.2.1. R-OH (спирты)

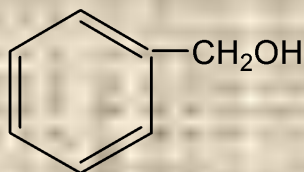
Классификация спиртов

- По радикалу: предельные, непредельные, циклические, ароматические спирты.
- По количеству гидроксильных групп: одноатомные, двухатомные, многоатомные спирты.
- По положению гидроксила у атома С: первичные, вторичные, третичные спирты.

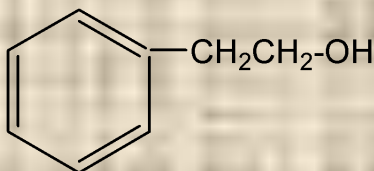
Номенклатура спиртов

Одноатомные спирты

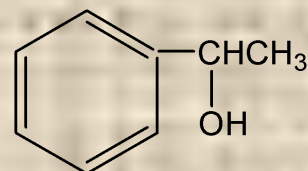
$\text{H}_3\text{C-OH}$	метанол, метиловый, древесный
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$	этанол, этиловый, винный
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$	1-пропанол, пропиловый
$\text{CH}_3\text{-CH(OH)-CH}_3$	2-пропанол, изопропиловый
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$	1-бутанол, бутиловый
$\text{CH}_3\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-CH}_3$	2-бутанол, <i>втор.</i> бутиловый
$[\text{H}_2\text{C}=\text{CH-OH}]$	виниловый, этенол (неустойчив).
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH-CH}_2\text{-OH}$	пропенол, аллиловый.
$\text{HC}\equiv\text{C-CH}_2\text{-OH}$	пропинол, пропаргиловый.



Бензиловый (фенилметанол)



2-фенилэтанол



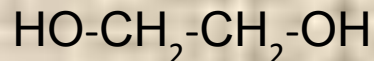
1-

Свойства спиртов

Спирт	Т. пл., °С	Т. кип., °С	Плотность при 20 °С	Растворимость г/100 г Н ₂ О
СН ₃ ОН	-97	64.5	0.793	∞
С ₂ Н ₅ ОН	-115	78.3	0.789	∞
н-С ₃ Н ₇ ОН	-126	97	0.804	∞
н-С ₄ Н ₉ ОН	-90	118	0.810	7.9
н-С ₅ Н ₁₁ ОН	-78.5	138	0.817	2.3

Многоатомные спирты - номенклатура

• Двухатомные спирты (гликоли):



1,2-этандиол (этиленгликоль).

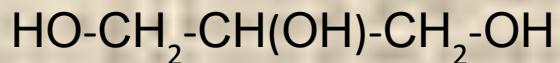


1,2-пропандиол (пропиленгликоль).



1,3-пропандиол (триметиленгликоль).

• Трехатомный спирт:

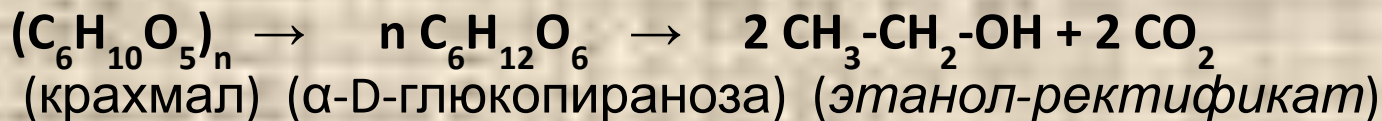


1,2,3-пропантриол (глицерин).

Методы получения спиртов

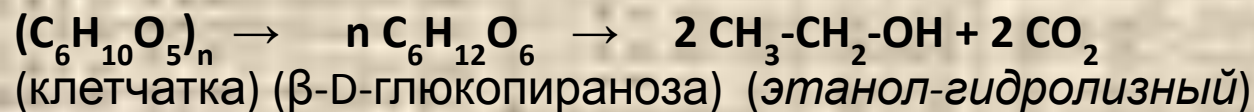
• Промышленные способы:

а) ферментативный гидролиз **крахмала** с последующим брожением образующейся глюкозы под действием ферментов дрожжей:

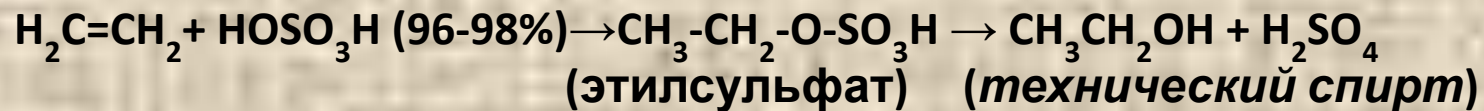


б) гидролиз **целлюлозы** (клетчатки) при нагревании с кислотой с последующим брожением

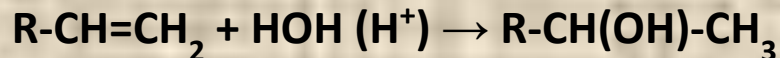
образующейся глюкозы под действием ферментов дрожжей:



в) **серно-кислотная гидратация** этилена (образующийся этилсульфат гидролизуют водой до спирта и серной кислоты):



г) **гидратация алкенов** – получение одноатомных спиртов:

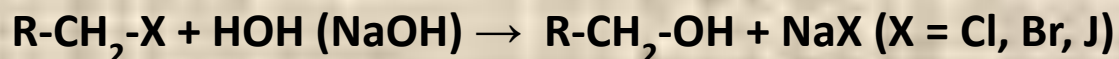


прямая гидратация этилена (катализатор, давление, t):



• Лабораторные методы получения спиртов:

а) гидролиз галогенопроизводных углеводов:



б) восстановление карбонильных производных:

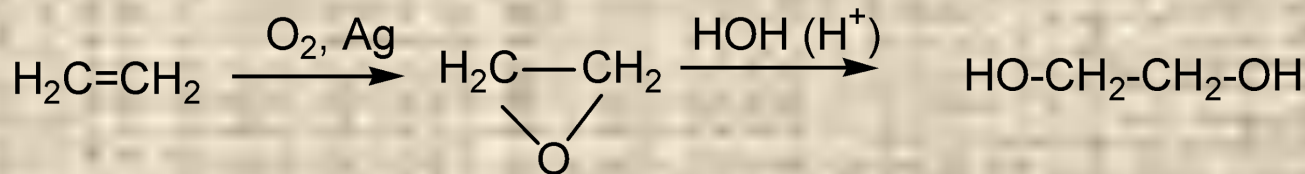
из альдегидов образуются первичные спирты; из кетонов –
вторичные



Получение многоатомных

спиртов:

а) синтез гликолей



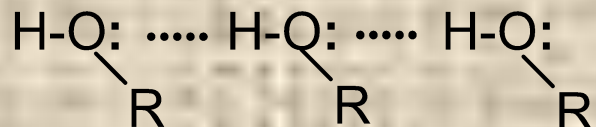
окись этилена

этиленгликоль

(эп)

Физические свойства

Молекулы спиртов ассоциированы за счёт водородных связей, вследствие чего имеют высокие температуры кипения:



Контракция – при смешении этилового спирта с водой суммарный объём смеси уменьшается (за счёт водородных связей).
Спирт этанол (96%) с водой (4%) образует **азеотроп** – смесь постоянного состава с постоянной температурой кипения.

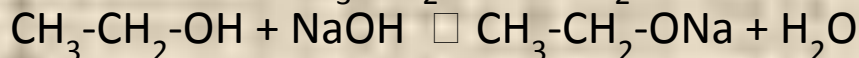
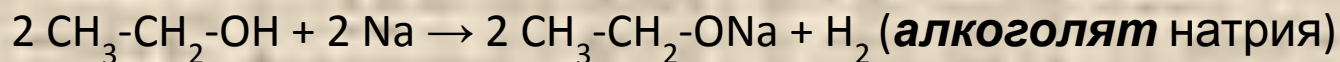
Химические свойства спиртов

Спирты – слабые кислоты. Если изобразить кислоту H^+A^- , то константа кислотности K_a (*a-acid -кислота*) определяется по формуле

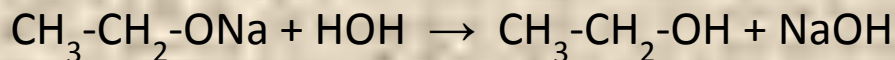
$$K_a = \frac{[\text{H}^+] * [\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Соединение	K_a
НОН	10^{-14}
CH₃ОН	10^{-16}
C₂H₅ОН	10^{-18}

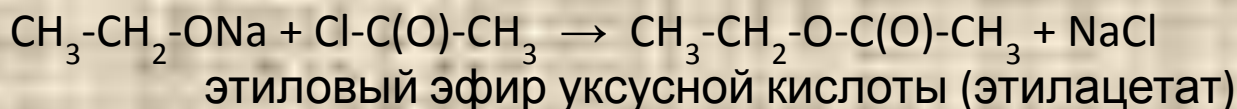
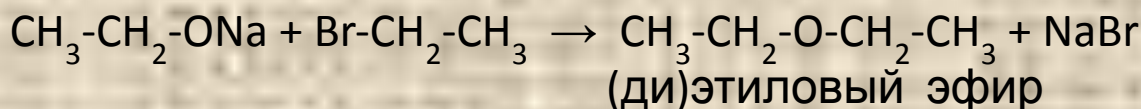
1. Реакции по подвижному атому водорода спиртов :



алкоголяты гидролитически не устойчивы и легко разлагаются водой:



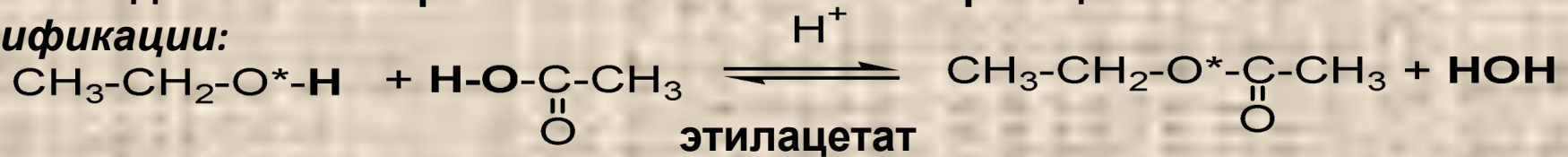
алкоголяты вступают в реакции нуклеофильного замещения:



Химические свойства спиртов

Взаимодействие спирта с кислотой называют реакцией

этерификации:



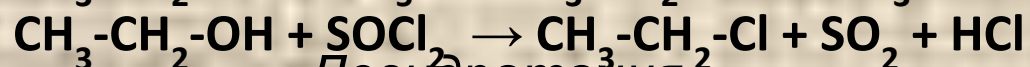
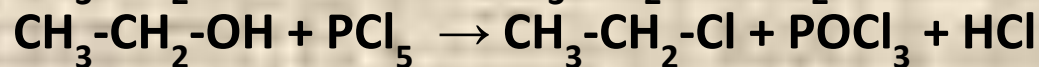
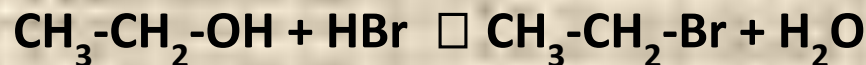
Эта реакция обратима (гидролиз образующегося **сложного эфира** называют

омылением). Гидроксильная группа выделяется кислотой;

* - означает тяжелый изотоп (*изотопная метка*) атома кислорода.

Реакции по гидроксильной группе:

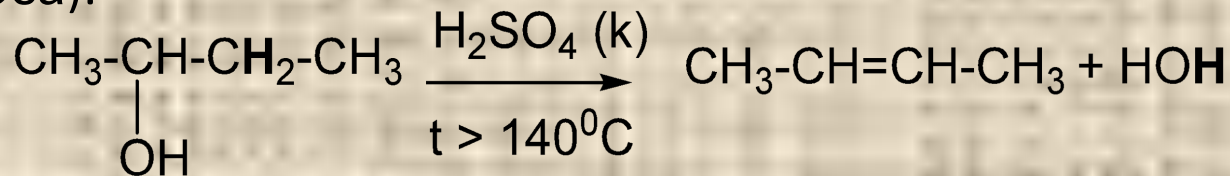
а) замещение гидроксила на галоген:



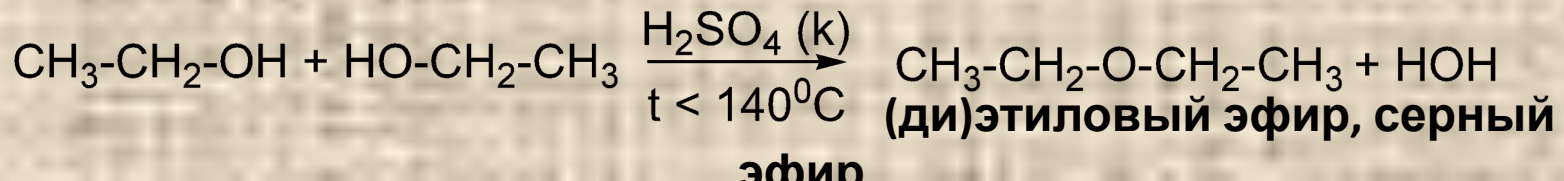
Дегидратация

спиртов **внутримолекулярная** (по правилу

Зайцева):

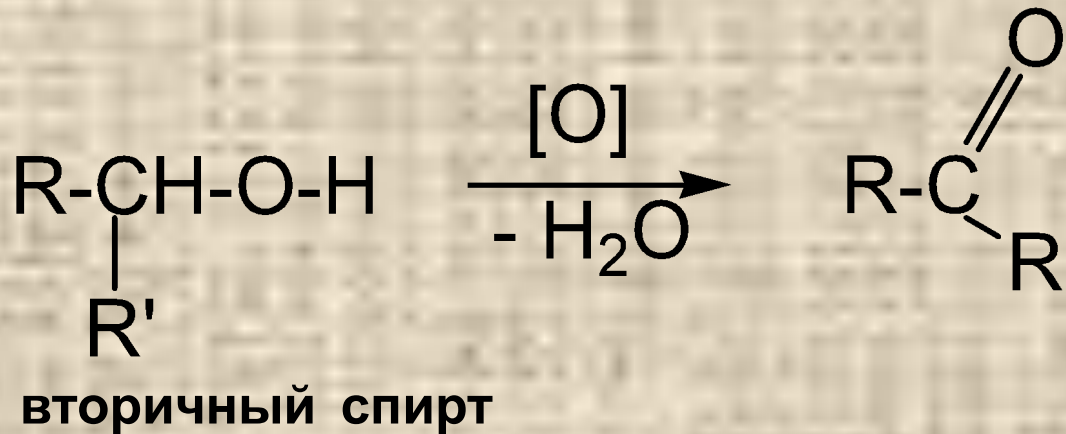
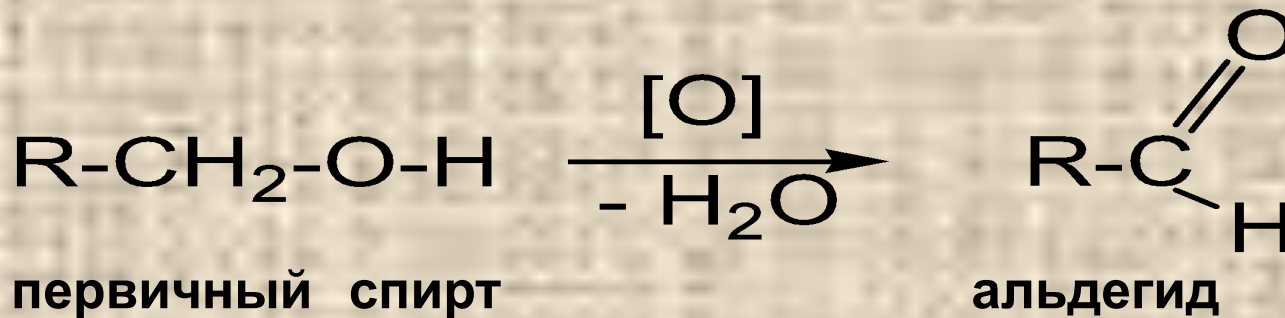


б) **межмолекулярная**:

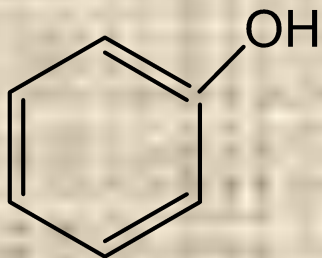


Химические свойства спиртов

Окисление спиртов:

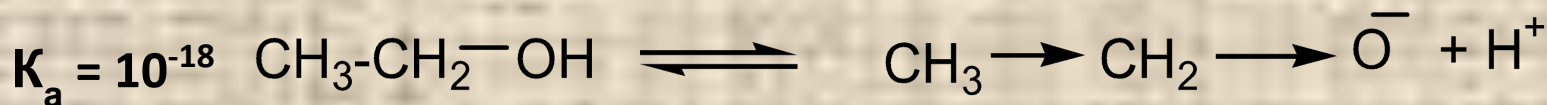
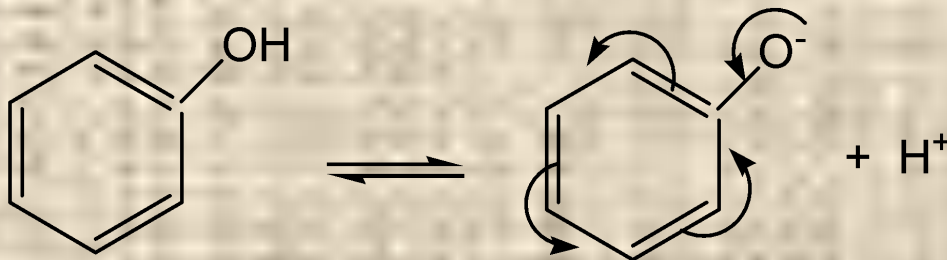


3.2.2. Фенолы



Фенол (карболовая кислота); сильный *антисептик* (обеззараживающее средство).

$$K_a = 10^{-10}$$



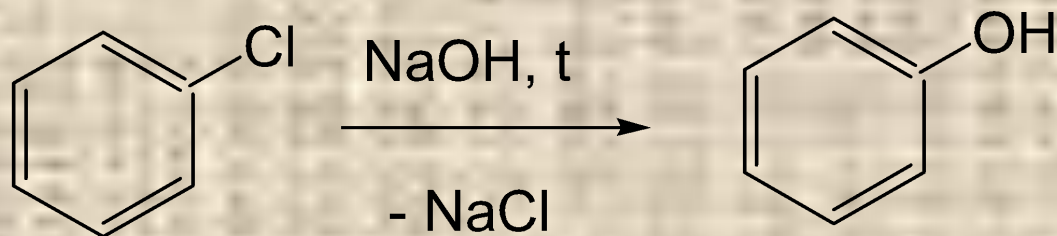
Фенол более сильная кислота, чем спирт, поскольку в образующемся *фенолят-анионе* неподелённая пара электронов атома кислорода может делокализоваться в общее π -электронное облако бензольного ядра.

Введение электроноакцепторного заместителя в ароматическое ядро

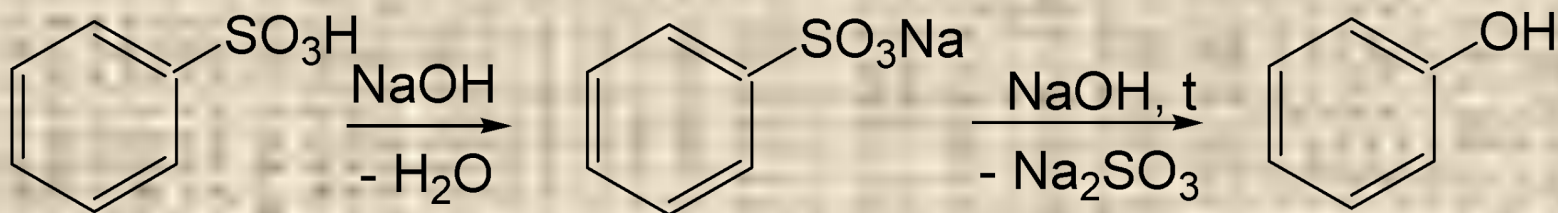
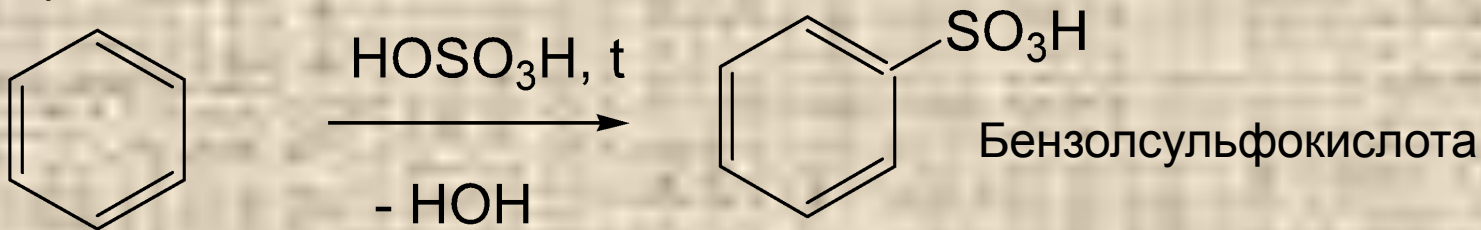
увеличивает кислотность фенола.

Методы получения фенолов

1) Из хлорбензола нагреванием со щёлочью.



2) Из ароматических сульфокислот (серную кислоту берут в избытке, поскольку выделяющаяся вода сдвигает реакцию влево)



(натриевая соль
бензолсульфокислоты)

Свойства фенолов

Фенол – бесцветное, кристаллическое вещество, с резким запахом, на воздухе окисляется (появляется малиновая окраска).

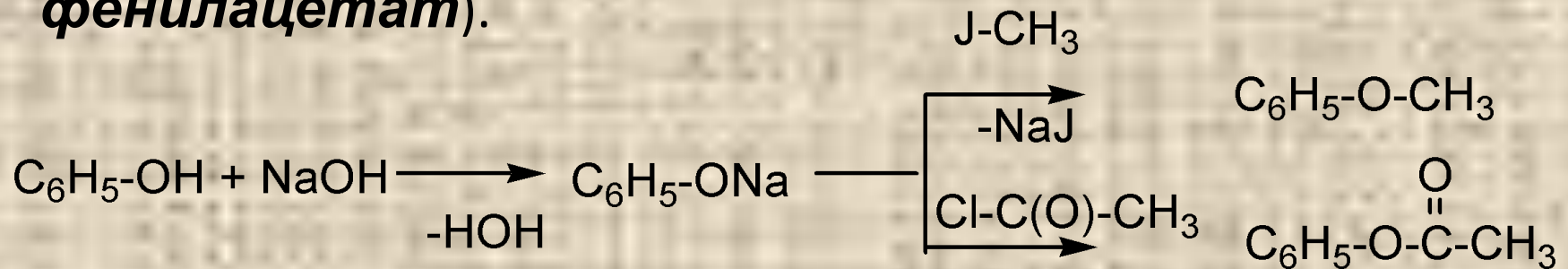
При попадании на кожу вызывает сильный химический ожог (!).

1) Фенол проявляет кислотные свойства и реагирует со щелочами.

(в отличие от спиртов, где реакция смещена в сторону гидролиза

алкоголята). Феноляты образуют эфиры: простые (например,

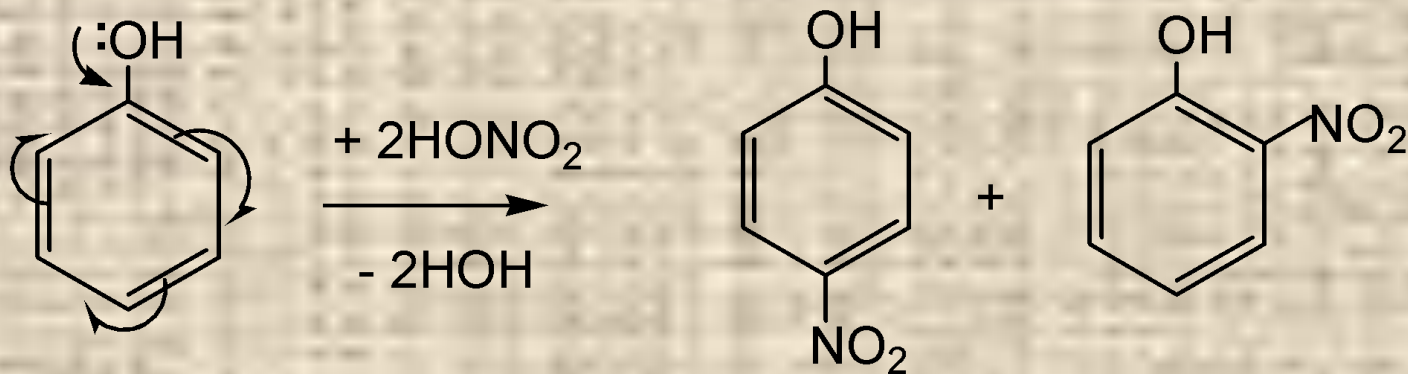
анизол – метилфениловый эфир) и сложные (например, **фенилацетат**).



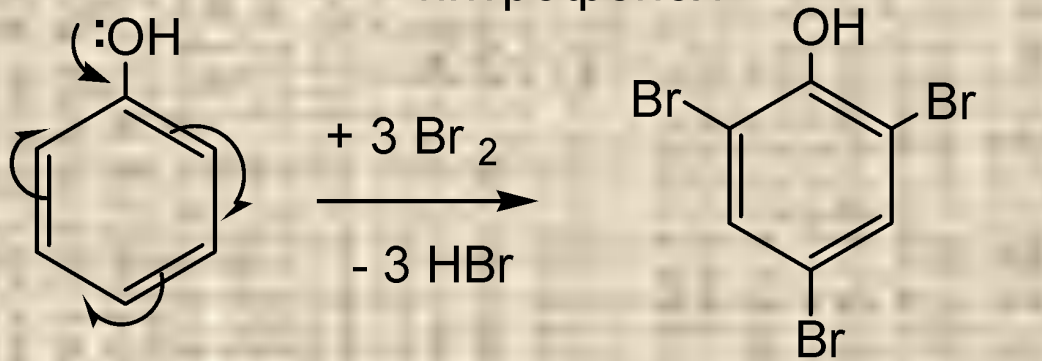
Свойства фенолов

2) Электрофильное замещение :

Гидроксильная группа – сильный электронодонор и направляет электрофил в *орто*- и *пара*-положения:



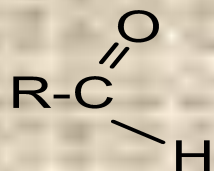
p-нитрофенол *o*-
нитрофенол



2,4,6-трибромфенол

3.3. Карбонильные производные углеводородов

Функциональная группа $>\text{C}=\text{O}$ называется *карбонильной*



3.3.1. Альдегиды

Альдегиды классифицируют – по углеводородному

радикалу – на: предельные, непредельные, циклические, ароматические.

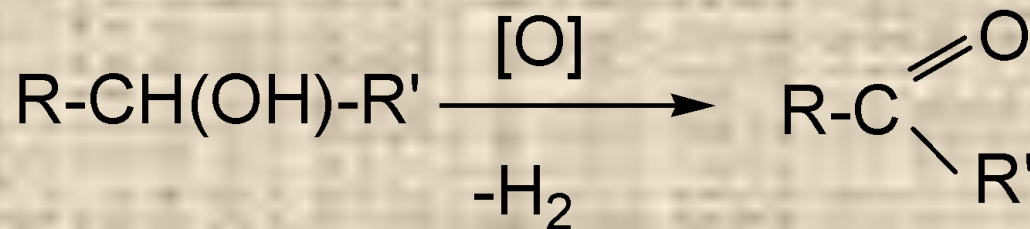
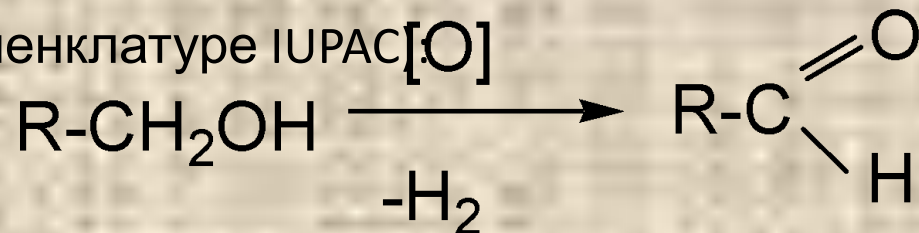
Систематическое название	Тривиальное название	Структурная формула
Метаналь	Муравьиный альдегид, формальдегид	$\text{H}-\text{C}(\text{O})\text{H}$
Этаналь	Уксусный альдегид, ацетальдегид	$\text{CH}_3-\text{C}(\text{O})\text{H}$
Бутаналь	Масляный альдегид	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})\text{H}$
Пропеналь	Акролеин	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{O})\text{H}$
Бензолкарбальдегид	Бензойный альдегид, бензальдегид	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{O})\text{H}$

3.3.1.1. Методы получения карбонильных соединений

1) Окисление или дегидрирование спиртов – первичные спирты образуют

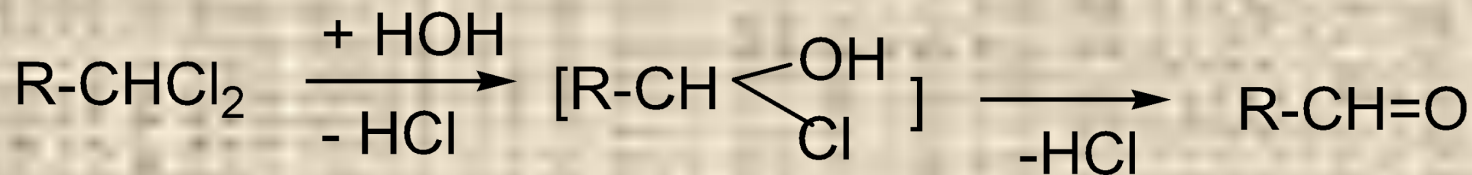
альдегиды, вторичные – кетоны (выделенный фрагмент ставится в суффиксе

при названии по номенклатуре IUPAC [O]



2) Гидролиз дигалогенопроизводных углеводородов: образующийся промежуто хлоросодержащий спирт неустойчив (как правило, при одном

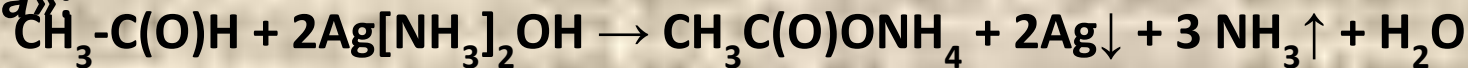
углероде два **гетероатома** (различные) не «уживаются»).



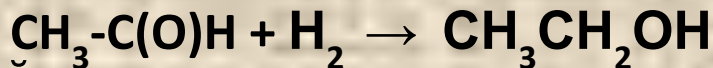
3.1.2. Химические свойства альдегидов

Альдегиды легко окисляются, образуя кислоты с тем же числом атомов

углерода. На этом основана качественная реакция **«серебряного зеркала»**:



2) При *восстановлении* альдегидов образуются первичные спирты (гидроксил находится при первичном атоме углерода):



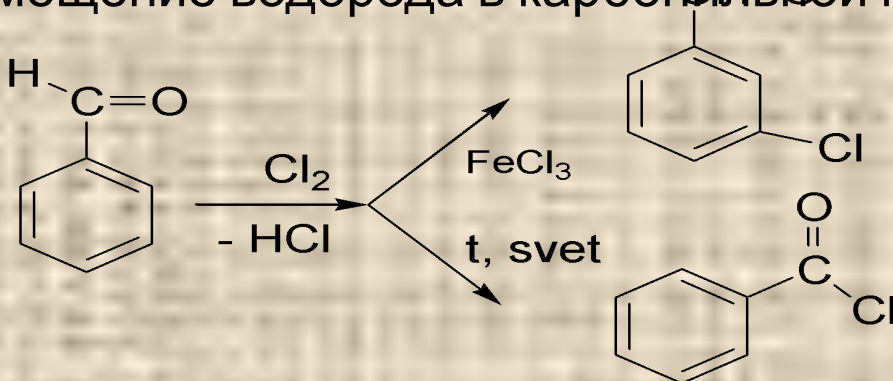
3) По карбонильной группе протекают реакции *нуклеофильного присоединения*:

4) *Ароматические альдегиды*: $\text{>C=O} + \text{H}^+\text{Z}^- \rightarrow \text{>C(OH)-Z}$ (Z = ^-OR , ^-CN , ^-SO , Na) при **электрофильном** замещении

(распад на ионы) галоген становится в бензольное ядро, а в условиях

гомолитического процесса (распад на радикалы)

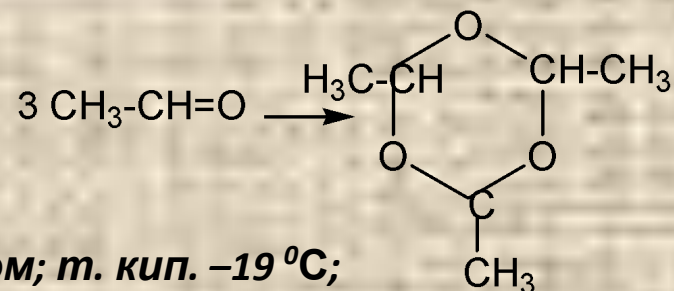
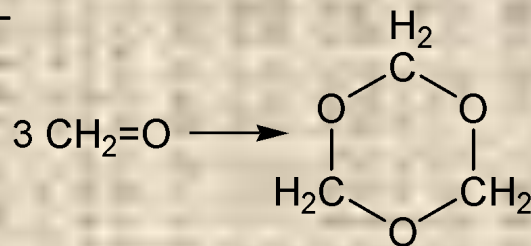
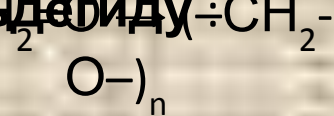
– происходит замещение водорода в карбонильной группе:



Химические свойства

5) **Полимеризация** формальдегида приводит к **параформу**,
тримеризация альдегидов

формальдегида – к **триоксиметилену**, ацетальдегида – к **параформиду**



Формальдегид – бесцветный газ с резким запахом; *t. кип.* -19°C ;

хорошо растворяется в воде, спиртах. Применяется в производстве лекарственных препаратов, взрывчатых веществ, пластмасс, синтетического каучука; используется при дублении кож, как антисептик. Предельно допустимая концентрация (ПДК) в воздухе $0,05 \text{ мг/м}^3$ (токсичен!).

Водный раствор (37-40%) формальдегида – **формалин** – дезинфицирующая жидкость,

используется для дубления кожи, сохранения анатомических препаратов.

Ацетальдегид – бесцветная жидкость со специфическим запахом; *t. кип.* $20,2^\circ\text{C}$; смешивается с водой и спиртом; применяется в производстве уксусной кислоты и уксусного ангидрида, этилацетата и ряда других соединений. Предельно допустимая концентрация (ПДК) в воздухе 5 мг/м^3 .

Бензальдегид – бесцветная жидкость с запахом горького миндаля; *t. кип.* $179,2^\circ\text{C}$; растворяется в спирте, плохо – в воде; на воздухе быстро окисляется в бензойную кислоту; содержится во многих эфирных маслах; используется в парфюмерии, пищевой промышленности, в качестве сырья для получения красителей и некоторых душистых веществ.

3.3.2. Кетоны

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{R}' \end{array}$$
 Кетоны классифицируют по углеводородному радикалу на: предельные, непредельные, циклические, ароматические.

Систематическое название	Тривиальное название	Структурная формула
Пропанон	Диметилкетон, ацетон	$\text{CH}_3-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_3$
Бутанон	Метилэтилкетон	$\text{CH}_3-\text{C}(\text{O})\text{CH}_2-\text{CH}_3$
3-Пентанон	Диэтилкетон	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
2-Пентанон	Метилпропилкетон	$\text{CH}_3-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
Фенилэтанон	Метилфенилкетон, ацетофенон	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_3$

Ацетон – бесцветная жидкость со специфическим запахом; смешивается с водой и органическими растворителями; т. кип. 56,2 °С;

растворитель лаков, красок; применяют в производстве мономеров

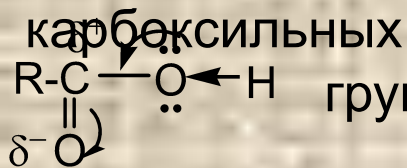
синтетического каучука, лекарственных средств.

3.4. Карбоксильные производные углеводородов

Карбоксильные производные – **карбоновые кислоты** –

содержат

карбоксильную группу **-C(=O)-OH**. По количеству



групп различают **основность** кислот: одна группа **-C(O)OH** –

одноосновные кислоты, 2 группы **-C(O)OH** - двухосновные

кислоты ;

по углеводородному радикалу классифицируют кислоты на:

предельные, алифатические	Тривалентные, алифатические	Структурная формула
название кислоты	название кислоты	
метановая	муравьиная	H-C(O)OH
этановая	уксусная	CH₃-C(O)OH
бутановая	масляная	CH₃-CH₂-CH₂-C(O)OH
2-метилпропановая	изомасляная	CH₃-CH(CH₃)-C(O)OH
гексадекановая	пальмитиновая	CH₃-(CH₂)₁₄-C(O)OH
октадекановая	стеариновая	CH₃-(CH₂)₁₆-C(O)OH
пропеновая	акриловая	H₂C=CH-C(O)OH
2-бутеновая	кротоновая	CH₃-CH=CH-C(O)OH
9-октадеценная	олеиновая	CH₃(CH₂)₇CH=CH(CH₂)₇C(O)OH
бензолкарбоновая	бензойная	C₆H₅-C(O)OH
этандиовая	щавелевая	HO(O)C-C(O)OH
бутандиовая	янтарная	HO(O)C-(CH₂)₂-C(O)OH
гександиовая	адипиновая	HO(O)C-(CH₂)₄-C(O)OH

жидкость

с резким запахом; $t. \text{ кип. } 101^{\circ}\text{C}$. Смешивается с водой и этанолом в любых соотношениях. Сильно едкая – при попадании на кожу образуются

волдыри (вспомните ожог крапивой). Соли – формиаты.

Уксусная (этановая) кислота – прозрачная бесцветная жидкость с резким запахом; $t. \text{ пл. } + 16,6^{\circ}\text{C}$ (при этой температуре и ниже похожа

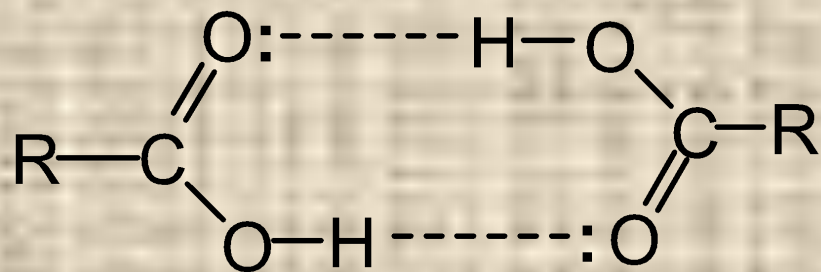
на лёд, называют ледяной кислотой- 100%); $t. \text{ кип. } 118^{\circ}\text{C}$; растворима в воде, этаноле; 5-10%-ный раствор называют уксус, 0-70% раствор – уксусная эссенция. Соли – ацетаты.

Кислотный радикал - **ацил- R-C(=O)-** :

H-C(=O)- – формил; $\text{CH}_3\text{-C(=O)-}$ – ацетил; $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C(=O)-}$ – пропионил;

$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-C(=O)-}$ – бутирил; $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C(=O)-}$ – бензоил.

Высокие температуры кипения кислот обусловлены межмолекулярными водородными связями с образованием циклических димеров в жидком и твёрдом состоянии:

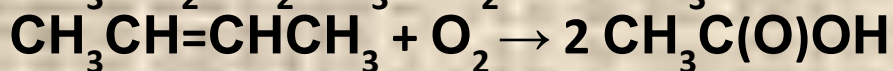
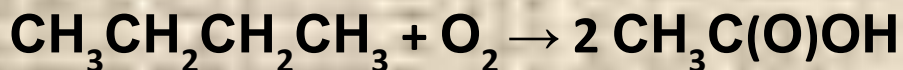


Методы получения кислот

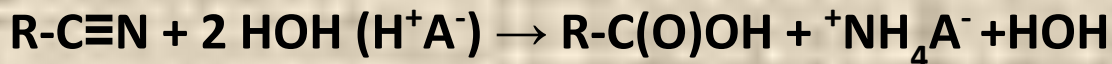
Предельные кислоты

1. Регулируемое окисление углеводородов (определённая температура,

катализ – оксидами металлов):



2. Гидролиз нитрилов

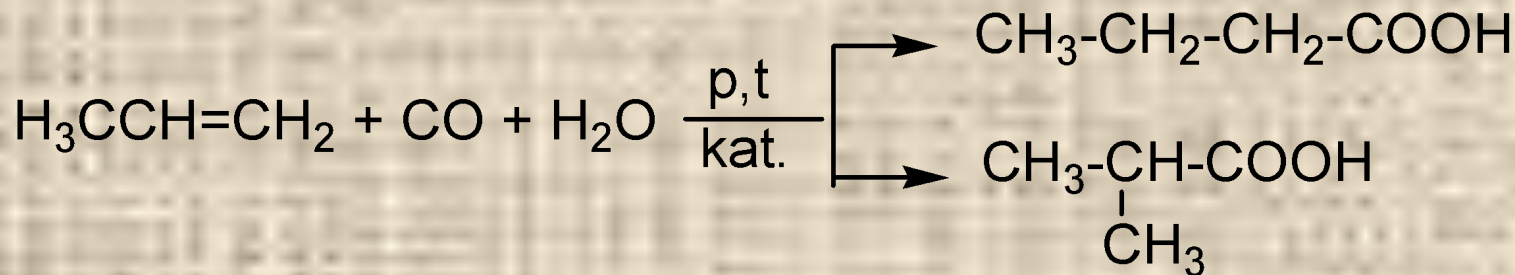


3. Реакцией *Гриньяра*



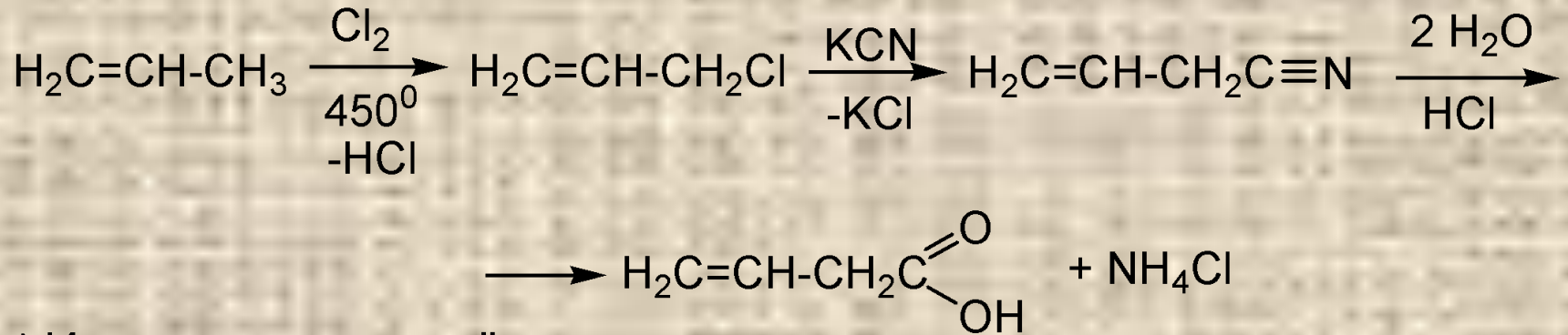
4. Окисление альдегидов $\text{R-CH}(\text{=O}) + [\text{O}] \rightarrow \text{R-C}(\text{O})\text{OH}$

5. Оксосинтез (взаимодействие алкенов с CO и водяным паром):

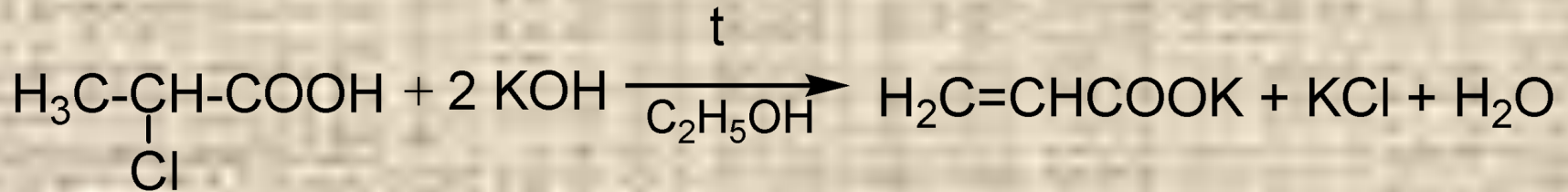


Получение непредельных кислот:

1) Из алкенов:

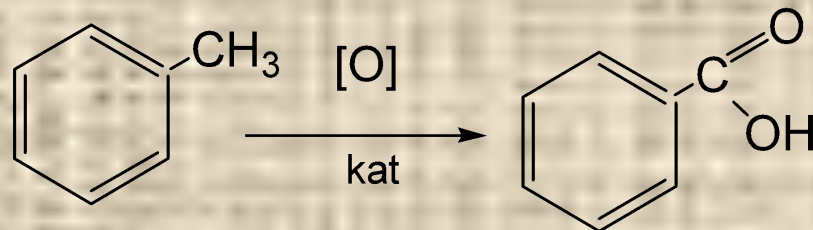


2) Из галогенозамещённых кислот:



Получение ароматических кислот:

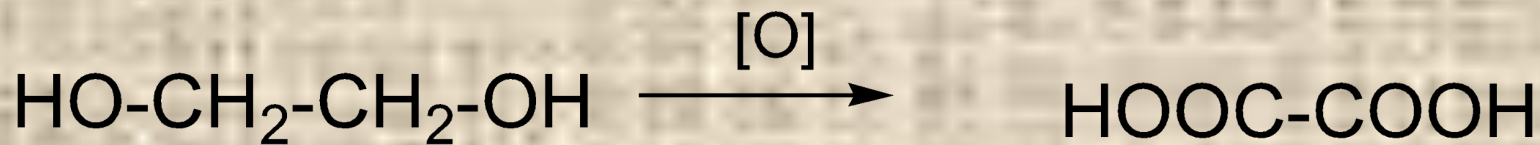
Окисление гомологов бензола (образуется бензойная кислота):



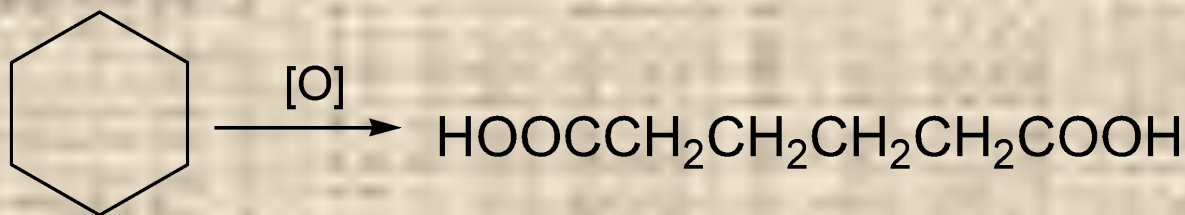
спирту или смеси двухосновных предельных

кислот:

1) Окисление гликолей - двухатомных спиртов:



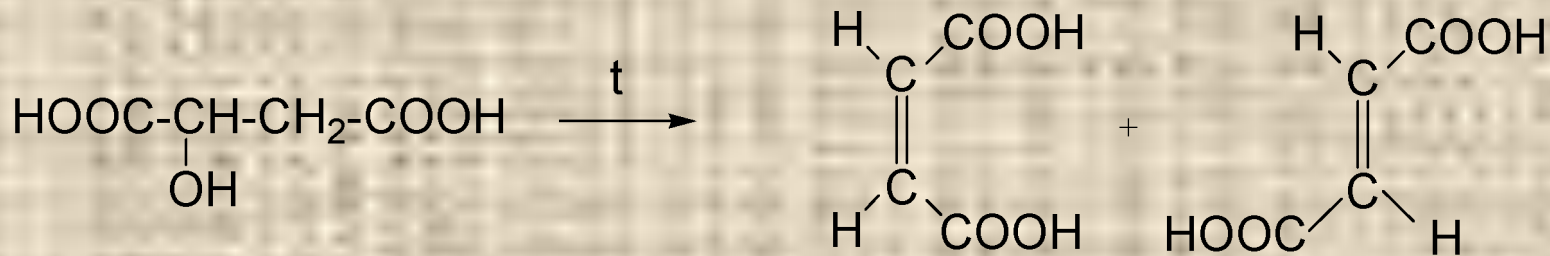
2) Окисление циклопарафинов:



Получение двухосновных непредельных кислот:

При нагревании гидроксипутандиовой (яблочной) кислоты в зависимости

от режима получают *цис-бутендиовую* (малеиновая) или *транс- бутендиовую* (фумаровая) кислоты



Кислотность – основность

Понятия кислоты и основания

Оствальд и Аррениус (1890): *кислоты – источник протонов*

(ионов H^+), а основание – источник ионов гидроксила (OH^-).

Вильгельм Оствальд (1853-1932)- немецкий химик, 1909 г. - Нобелевская премия по химии «в знак признания проделанной им работы по катализу, а также за исследования основных принципов управления химическим равновесием и скоростями реакции»



Сванте Аррениус (1859-1927) *шведский химик*

Нобелевской премии (1903). Уравнение Аррениуса устанавливает зависимость константы скорости

реакции от температуры.

Кислотность – основность

Понятия кислоты и основания

Брэнстед и Лоури (1923): кислоты – доноры протонов

(отдают протон – положительно заряженный атом

Константа), основания – акцепторы протонов, способность оценивается долей

ионизированной формы

вещества в растворе (воде) или константой равновесия (K) реакции переноса протона от

кислоты к воде как основанию. Для уксусной кислоты K_a (где a - от англ. *acid* - кислота):

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Датский физико-химик **Иоханнес Николаус Брэнстед (1879—1947)** и английский химик

Томас Лоури (1874—1936)

выдвинули **протолитическую теорию**: кислота - отдающая протон (донор H^+). Основание — частица, принимающая протон (акцептор H^+). Реакция между и основанием заключается в переносе протона от основанию.



кислоты к



Кислотность – основность

Понятия кислоты и основания

Льюис (1923): кислоты – акцепторы электронной пары (в их внешней электронной оболочке недостаёт

Гилдвух электронов), а основания – доноры электронной пары

американский физико-химик. Работы в области химической термодинамики, фотохимии, химии изотопов, ядерной физики. Предложил и развил

(1912–1916), электронную теорию химической связи, объяснил впервые ионную и гомеоплярную связи, разработал методы

расчёта **степень диссоциации (распада)** – величина, характеризующая свободных энергий химических реакций, состояние равновесия в процессах диссоциации в **гомогенных (однородных)** системах.

Степень диссоциации ***a*** равна отношению числа диссоциированных молекул

n к сумме ***n+N***, где ***N*** – число недиссоциированных молекул:

$$a = \frac{n}{(n + N)}$$



Соединения общей формулы $C_n(H_2O)_m$ растительного происхождения.

По отношению к гидролизу их подразделяют на:

моносахариды (монозы) – не гидролизуются – не реагируют с водой

(глюкоза, фруктоза, манноза, галактоза);

олигосахариды ($n = 2-10$) – гидролизуются – взаимодействуют с водой и образуют нескольких молекул моносахаридов (например,

дисахариды: **мальтоза** – солодовый сахар; **сахароза** – свекловичный,

тростниковый сахар; **лактоза** – молочный сахар);

полисахариды (полиозы) при гидролизе образуют большое число

Углеводы – один из основных продуктов питания человека. Моносахаридов (**крахмал, клетчатка** – целлюлоза; **гликоген**). (картофель, зерновые культуры, хлеб, сахар, мёд).

До 80% сухого вещества растений и до 20% - животных приходится на долю углеводов.

Глюкоза – виноградный сахар – источник энергии

нашего организма, только её вводят непосредственно в кровь человека

для поддержания жизненных сил больного.

Спасибо за
внимание!

