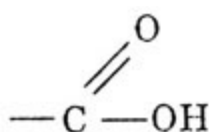


Органическое и физ-кол химия (Химия-2)

Ответы (1-50)

1. Карбоновые кислоты. Строение, изомерия и номенклатура.

Карбоновыми кислотами называют производные углеводородов, в молекулах которых один или несколько углеродных атомов образуют карбоксильную группу или карбоксил:



или **-COOH**

В этой сложной функциональной группе соединены друг с другом две простые кислородсодержащие группировки: карбонильная >C=O и гидроксильная (или окси-) группа —OH ; отсюда и происходит название-карбоксильная группа. Число карбоксильных групп характеризует основность кислоты.

Предельные одноосновные кислоты

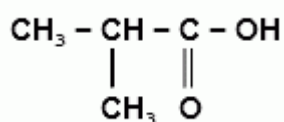
Предельные кислоты являются производными предельных углеводородов. Высшие гомологи этих кислот впервые были выделены из природных жиров, поэтому их, а затем и все другие кислоты с открытой цепью углеродных атомов называли жирными кислотами.

Строение, изомерия и номенклатура. В строении и изомерии предельных одноосновных кислот наблюдается определённая аналогия со строением и изомерией альдегидов.

Для предельных одноосновных кислот более точной является общая формула **$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$**

Для кислот наиболее употреблены тривиальные названия.

H-COOH-муравьиная; CH₃-COOH-уксусная; CH₃-CH₂-COOH-пропионовая; CH₃-CH₂-CH₂-COOH-масляная;



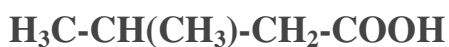
-изомасляная; C₄H₉-COOH-валериановая; C₅H₁₁-COOH-капроновая кислота.

По рациональной номенклатуре одноосновные кислоты рассматриваются как производные уксусной кислоты, образованные замещением атомов водорода в её метильной группе углеводородными радикалами. Например: CH₃-CH₂-COOH-метил уксусная, CH₃-CH₂-CH₂-COOH-этил уксусная,

CH₃-CH(CH₃)-COOH-диметилуксусная кислота.

По международной заместительной номенклатуре кислоты называют, образуя прилагательное из заместительного названия, соответствующего по числу атомов углерода и по строению углеводорода. Так, муравьиновая-метановая, уксусная-этановая, изомасляная- 2-метил пропановая кислота и т.д.

Нумерацию цепи всегда начинают от углерода, образующего карбоксильную группу, поэтому в названиях изомерных кислот цифру 1, относящуюся к карбоксильному углероду, не указывают



3-метилбутановая кислота, изопропилуксусная, бета-метилмасляная

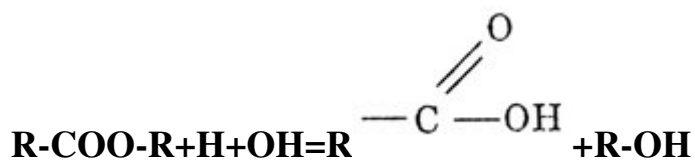


2-метил бутановая кислота, метилэтилуксусная, альфа-метил масляная

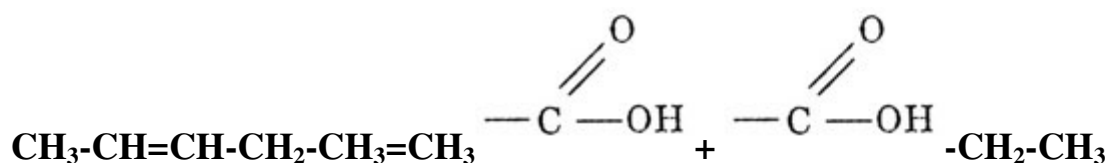
Остатки кислот, образованные отнятием гидроксильной группы карбоксила, общего строения называют кислотными или ацильными радикалами (ацилами). Названия их производят из корня латинского тривиального названия кислоты и окончания –ил.

2. Способы получения одноосновных карбоновых кислот.

1. Гидролиз сложных эфиров



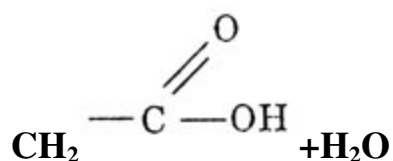
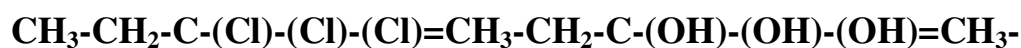
2. Окисление углеводородов. Непредельные углеводороды, как известно, могут легко окисляться с распадом молекулы по месту двойной связи; в качестве продуктов окисления при этом получают и кислоты



3. Окисление первичных спиртов и альдегидов



4. Гидролиз тригалогенпроизводных

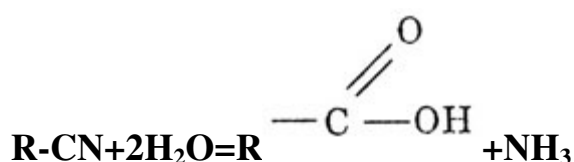


5. Нитрильный синтез



Нитрилы в присутствии минеральных кислот и щелочей гидролизуются водой; при этом образуется кислота и выделяется аммиак.

Эту реакцию можно представить следующим суммарным уравнением



3. Свойства предельных одноосновных карбоновых кислот.

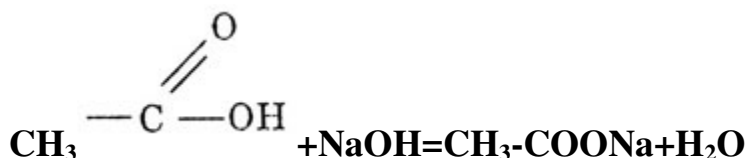
Первые три представителя предельных одноосновных кислот-жидкости с острым характерным запахом.

Высшие кислоты, не растворимые в воде:

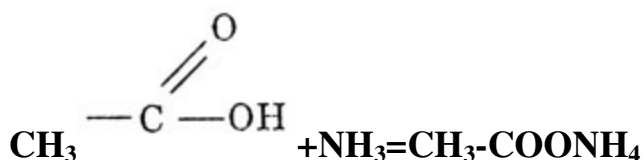
1. Диссоциация карбоновых кислот



2. Образование солей



3. Взаимодействием с аммиаком



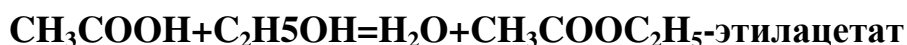
4. Образование галогеногидридов



5. Образование ангидридов. При отнятии молекулы воды от двух молекул кислоты образуются ангидриды карбоновых кислот



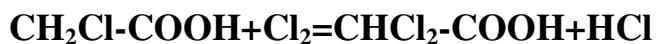
6. Образование сложных эфиров



7. Галогенирование карбоновых кислот. Галогены могут замещать водород в углеводородных радикалах кислот, образуя галогенкарбоновые кислоты; при этом под влиянием карбоксильной группы наиболее легко замещаются атомы водорода в альфа-положении.



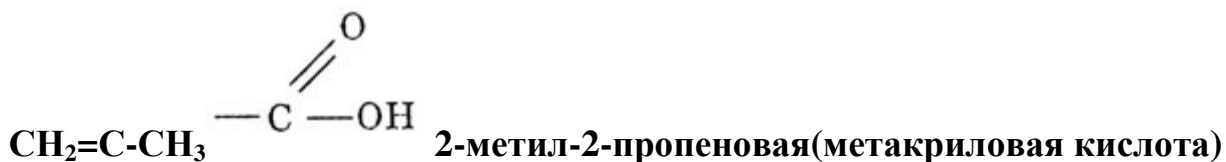
Возможно и более глубокое замещение водорода. Так, при действии хлора на уксусную группу весь водород метильной группы постепенно замещается на хлор



4. Непредельные одноосновные кислоты.

Непредельные кислоты являются производными непредельных углеводородов. Наибольшее значение имеют непредельные кислоты с двойными связями.

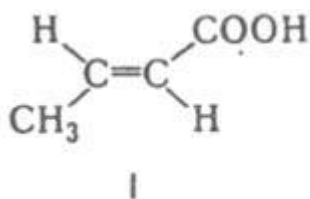
Номенклатура и изомерия. Для наименования непредельных кислот чаще всего применяют тривиальные названия и названия по международной заместительной номенклатуре.



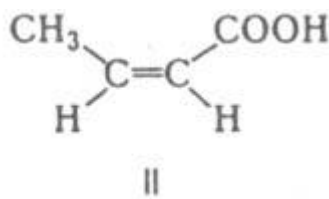
Цифрой 1 обозначается углерод карбоксильной группы.

Изомерия непредельных кислот обусловлена изомерией углеродного скелета и изомерией положения двойной связи по отношению по карбоксилу.

Непредельным кислотам с двойной связью, так же как и этиленовым углеводородам, свойственна геометрическая или цис-транс-изомерия. Последняя возможна тогда, когда оба атома или обе группы при углеродах, соединённых двойной связью, неодинаковы:



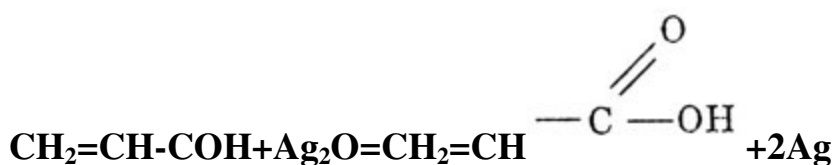
кротоновая кислота(транс-изомер)



изокротоновая кислота(цис-изомер)

5. Способы получения непредельных одноосновных кислот.

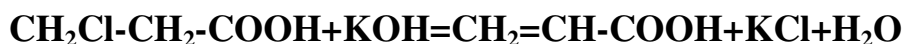
1. Осторожным окислением непредельных альдегидов



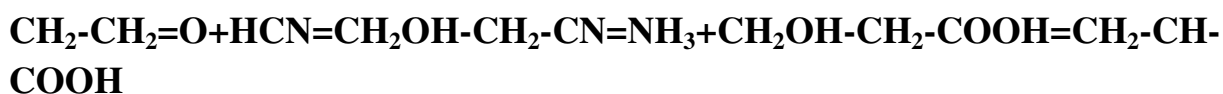
Акролеин

акриловая кислота

2. Отнятием HCl –а от хлоркислот



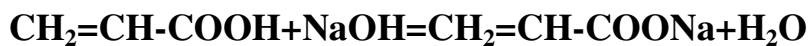
3. Омылением оксонитрилов и отнятием воды



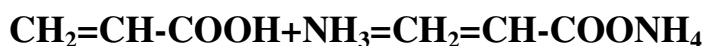
6. Химические свойства непредельных одноосновных кислот.

1. Реакции карбоксильной группы. Все реакции предельных одноосновных кислот, обусловленные подвижностью водорода в карбоксиле и способностью гидроксила карбоксильной группы замещаться различными атомами или группами, свойственны и непредельным кислотам.

1.1 Образование солей



1.2 С аммиаком или гидроокисью аммония



1.3 Образование галогенангидридов



1.4 Образование ангидридов

1.5 Образование сложных эфиров

1.6 Образование амидов

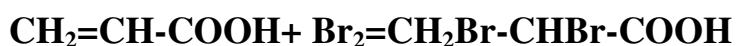


2. Реакции в углеводородном радикале. Благодаря наличию в углеводородных радикалах непредельных кислот кратных связей, они вступают во все реакции присоединения по месту этих связей, свойственные непредельным углеводородам.

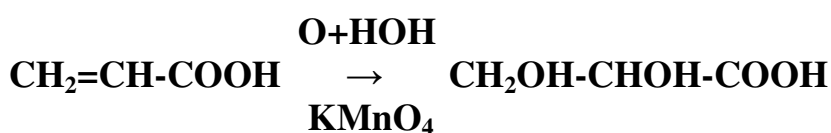
2.1 Реакция гидрирования



2.2 Присоединение галогенов



2.3 Реакции окисления



2,3-диокси пропановая кислота (альфа, бета-диокси пропионовая кислота)

7. Двухосновные кислоты. Структура и номенклатура.

Двухосновные карбоновые кислоты содержат в молекуле две карбоксильные группы, и их поэтому называют также дикарбоновыми кислотами. Различают предельные и непредельные двухосновные кислоты: первые являются производными предельных углеводородов, вторые - непредельных и содержат в молекулах двойные или тройные связи между углеродными атомами.

Структура и номенклатура. Наибольший интерес представляют предельные двухосновные кислоты с неразветвленной цепью углеродных атомов.

Названия двухосновных кислот, так же как и одноосновных, обычно производят от названий природных продуктов, в которых была впервые обнаружена.

По международной заместительной номенклатуре названия двухосновных кислот производят от названий углеводородов, имеющих такое же число углеродных атомов, как и цепь в молекуле кислоты, включающая углеродные атомы обеих карбоксильных групп; к названию углеводорода добавляют окончание -диовая и слова кислота.

HOOC-COOH щавелевая кислота, этандиовая кислота

HOOC-CH₂-COOH малоновая кислота, пропандиовая кислота

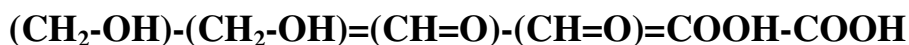
HOOC-CH₂-CH₂-COOH янтарная кислота, бутандиовая кислота

HOOC-CH₂-CH₂-CH₂-COOH глутаровая кислота, пентандиовая кислота

8. Способы получения двухосновных кислот.

Синтезы двухосновных кислот аналогичны синтезам одноосновных кислот.

1. Окисление двухатомных спиртов (гликолей)



Гликоль диальдегид (глиоксаль)

2. Нитрильный синтез



Таким образом, получаются кислоты с большим числом углеродных атомов, чем в исходном дигалогенпроизводном.

3. В технике:

400 градусов

2HCl



9. Химические свойства двухосновных кислот.

Двухатомные кислоты-кристаллические вещества, растворимые в воде.

По химическим свойствам двухосновные кислоты аналогичны одноосновным, но имеют ряд отличительных особенностей, обусловленных наличием в молекулах двух карбоксильных групп и их взаимным влиянием

1. Диссоциация.



1-ступени

2-ступени

2. Образование солей. Двухосновные кислоты могут образовывать кислые и средние соли.

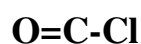


3. Функциональные производные двухосновных кислот. Так же как и в одноосновных кислотах, гидроксил в карбоксильных группах двухосновных кислот может быть замещён различными атомами или группами. Такое замещение может произойти либо только в одной, либо в обеих карбоксильных группах, и поэтому существуют два ряда производных двухосновных кислот: неполные и полные.

Хлорангидриды щавеловой кислоты



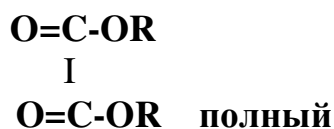
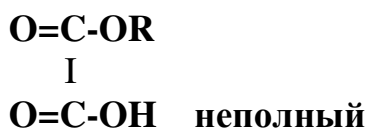
I



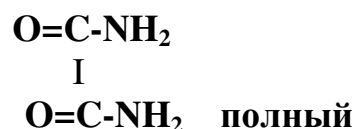
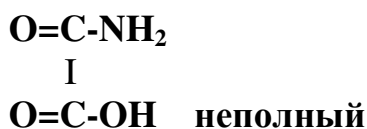
I



Эфиры щавеловой кислоты



Амиды щавеловой кислоты

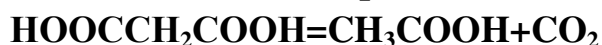


4.Образование ангидридов и декарбоксилирование двухосновных кислот.Двухосновные кислоты с карбоксилами в положениях 1.4 и 1.5 даже при простом нагревании теряют молекулу воды и превращаются в ангидрид.

Так,из янтарной кислоты при нагревании получается циклический янтарный ангидрид

Иначе себя ведут двухосновные кислоты с карбоксильными группами в положении 1.3 и 1.2. Они не образуют циклических ангидридов,а при нагревании разлагаются,выделяя за счет одной из карбоксильных групп молекулу CO₂, и превращаются в одноосновные кислоты.

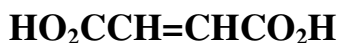
temp



Малоновая кислот уксусная кислота

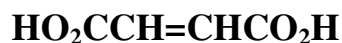
10.Непредельные двухосновные кислоты.

Интересны две непредельные двухосновные кислоты: фумаровая и малеиновая.Они имеют одинаковое строение и являются цис- транс-изомерами.



Фумаровая к-та

(транс-изомер)



Малеиновая к-та

(цис-изомер)

Будучи непредельными соединениями,обе кислоты дают все характерные реакции на двойную связь: обесцвечивают р-р брома, р-р перманганата и др. Как двухосновные кислоты,они образуют полные и неполные амиды,эфиры,кислые и средние соли.Только малеиновая кислота образует ангидрид.

160 градусов



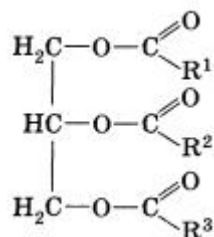
малеиновая к-та

малеиновый ангидрид

11. Жиры.

Природные жиры животного и растительного происхождения-это смеси сложных эфиров, образованных высшими карбоновыми кислотами и глицерином, т.е смеси глицеридов высших кислот. Значение жиров исключительно велико. Прежде всего они-важнейшая составная часть пищи человека и животных наряду с углеводами и белковыми веществами. Суточная потребность взрослого человека в жирах 80-100 гр.

Из жиров получают мыло, олифы для масляных красок и т.п. В большинстве случаев в состав жиров входят полные эфиры глицерина, поэтому строение жиров может быть выражено общей формулой.



В настоящее время из жиров выделено несколько десятков разнообразных предельных и непредельных кислот, преимущественно с 16 и 18 углеродными атомами. Из предельных высших жирных кислот наиболее важны пальмитиновая $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$ и стеариновая $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$. Из непредельных высших кислот в жирах чаще всего встречается олеиновая $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$ (с одной двойной связью). Очень важны также незаменимые полиненасыщенные кислоты-линолевая $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$ (с двумя двойными связями) и линоленовая $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{COOH}$ (с тремя двойными связями).

Кислоты входят в состав жиров главным образом в виде смешанных триглицеридов.



I



I

$\text{CH}_2\text{-O-CO-C}_{15}\text{H}_{31}$ трипальмитин

$\text{CH}_2\text{-O-CO-C}_{17}\text{H}_{33}$

I

$\text{CH-O-CO-C}_{17}\text{H}_{35}$

I

$\text{CH}_2\text{-O-CO-C}_{17}\text{H}_{33}$ **альфа альфа'-диолео-бетта-стеарин**

$\text{CH}_2\text{-O-CO-C}_{15}\text{H}_{31}$

I

$\text{CH-O-CO-C}_{17}\text{H}_{33}$

I

$\text{CH}_2\text{-O-CO-C}_{17}\text{H}_{35}$ **альфа-пальмито-бетта-олео-альфа'-стеарин**

Жиры подвергаются гидролизу.

12. Галогенпроизводные углеводов

Производные углеводов, в молекулах которых один или несколько атомов водорода замещены атомами галогенов, называют галогенпроизводными углеводов. Если в молекуле имеется один атом галогена, то его называют моногалогенпроизводные, если два – дигалогенпроизводные и т.д.

Галогенпроизводные классифицируют и по характеру входящих в их молекулы галогенов. Так различают фторпроизводные, хлор-, бромпроизводные. Возможны и смешанные галогенпроизводные, содержащие атомы различных галогенов.

Галогенсодержащие соединения различают галогенпроизводные предельных и непредельных углеводов.

1. Галогенпроизводные предельных углеводов.

Строение моногалогенпроизводных предельных углеводов может быть выражено общей формулой **R-x**, где x – какой-нибудь галоген.

Название галогенпроизводных образуют из соответствующего его углеродному скелету заместительного названия углеводорода, впереди которого указывают название галогена; если требуется, перед названием галогена ставят цифру, обозначающую номер углеродного атома главной цепи, при котором расположен галоген. Нумерацию цепи начинают с того конца, к которому ближе атом галогена

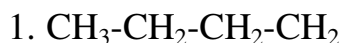


1-бромпропан (первич. бромистый пропан)



2-бромпропан (втор. бромистый пропан)

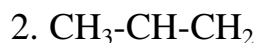
У моногалогенпроизводных бутана имеются изомеры



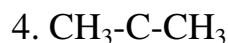
1-хлорбутан



2-хлорбутан



1-хлор-2-метилпропан

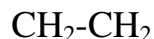


2-хлор-2-метилпропан

В полигалогенпроизводных атомы галогена могут быть расположены как при одном и том же, так и при различных углеродных атомах



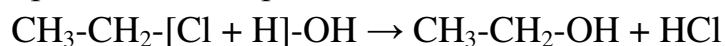
1,1-дихлорэтан



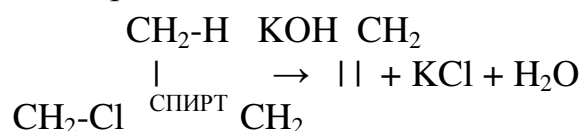
1,2-дихлорэтан

13. Химические свойства галогенпроизводных углеводородов

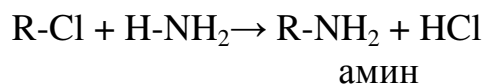
1. Реакция гидролиза. При действии на галогеналкилы воды в присутствии щелочей происходит гидролиз



2. Отщепление галогенводородов



3. Действие аммиака

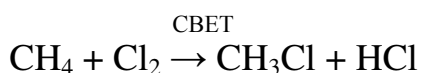


4. Действие натрия (синтез Вюрца)

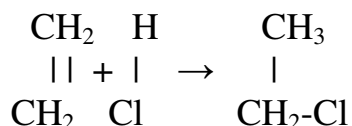
5. Многие другие для синтеза органических соединений

14. Способы получения галогенпроизводных углеводородов

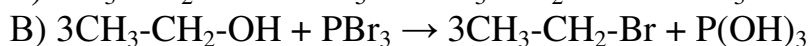
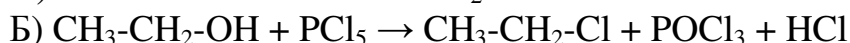
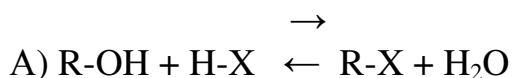
1. Замещение водорода на галоген



2. Получение из непредельных углеводородов



3. Получение из спиртов



Отдельные представители предельных галогенпроизводных

1,2-дихлорэтан $\text{CH}_2\text{Cl-CH}_2\text{Cl}$; хлороформ CHCl_3 ; четыреххлористый углерод CCl_4 ; гексахлорэтан C_2Cl_6 ; дифтордихлорметан (фреон-12) CF_2Cl_2 , $t_{\text{кип}} = -30^\circ\text{C}$

15. Диеновые углеводороды. Номенклатура и классификация.

Диеновыми углеводородами называют непредельные углеводороды с открытой цепью углеродных атомов, в молекулах которых имеются две двойные связи. Состав этих углеводородов может быть выражен формулой $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$.

Номенклатура и классификация. Индивидуальные углеводороды с двумя двойными связями называют, пользуясь принципами международной заместительной номенклатуры для этиленовых углеводородов, с той лишь разницей, что в наименовании перед окончанием –ен, обозначающим двойную связь, ставят греческое числительное –диен; так образуется родовое для этих углеводородов окончание –диен. Перед названием основы (т.е. главной цепи, включающей обе двойные связи) ставят цифры, обозначающие номера углеродных атомов, за которыми следуют двойные связи.

Диеновые углеводороды, в которых две двойные связи находятся рядом и не разделены простыми связями, называют углеводородами с кумулированными двойными связями. Например

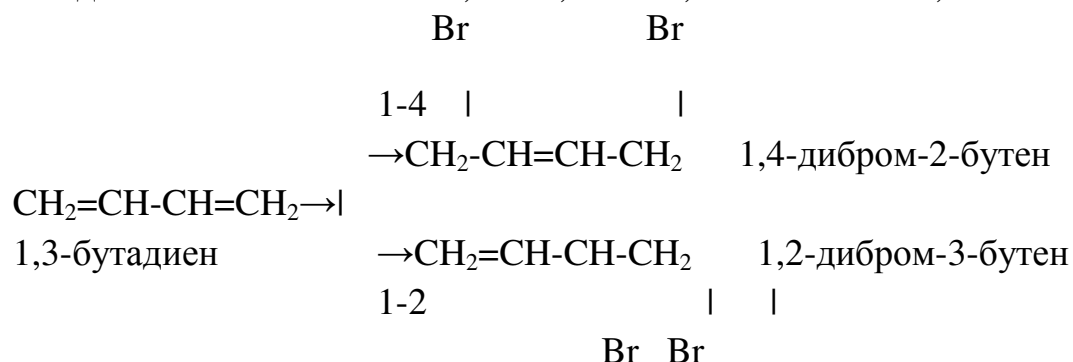
1,2-дибром-4-пентен

1,2,4,5-тетрабромпентан

1,4-пентадиен

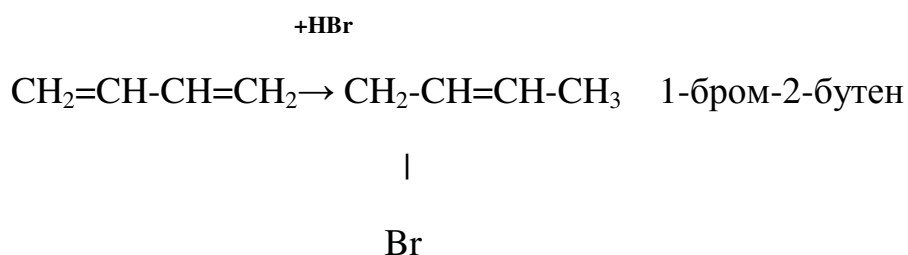
Непредельные углеводороды с сопряженными двойными связями также характеризуются реакциями присоединения. Однако две этиленовые группировки, разделенные одной простой связью и образующие систему сопряженных двойных связей, независимы одна от другой, оказывают определенное взаимное влияние и связи в них находятся в особом состоянии. Вследствие этого при действии реагентов на диеновые углеводороды с сопряженными двойными связями в реакции присоединения обычно участвует не одна, а обе двойные связи одновременно. В результате два одновалентных атома реагента могут присоединяться к углеродным атомам на концах системы сопряженных двойных связей (в положении 1,4), а между атомами 2 и 3 возникает двойная связь. Вторая молекула реагента присоединяется по месту этой двойной связи уже обычным путем.

1. Присоединение галогенов. Как показал И.Тиле 1,3-бутадиен, присоединяя одну молекулу брома, образует дибромпроизводное с одной двойной связью, в котором атомы брома расположены при 1-м и 4-м углеродных атомах, а двойная связь между 2-м и 3-м углеродами. Однако, некоторое число молекул брома присоединяется в положении 1,2 или, что же, в положении 3,4

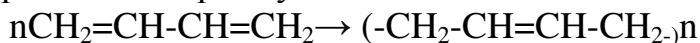


Аналогично идет реакция с хлором. Обычно получается смесь дигалогенидов, причем выход изомерных продуктов присоединения в положение 1,4 или 1,2 зависит от полярности или неполярности растворителя, в котором происходит реакция, от температуры и строения исходного диенового углеводорода.

2. Водород и галогенводороды тоже преимущественно присоединяются к сопряженным диеновым углеводородам в положении 1,4.



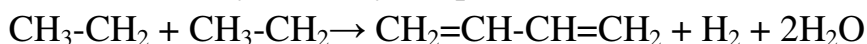
3. Реакция полимеризации. Отличительной особенностью диенов с сопряженными двойными связями является их склонность к полимеризации. Под действием катализаторов, под влиянием света и даже самопроизвольно они образуют полимеры с высоким молекулярным весом и причем соединения молекул происходит преимущественно в положении 1,4.



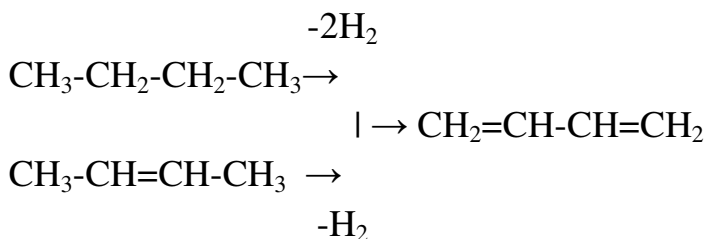
n- степень полимеризации, может колебаться от сотен единиц до несколько тысяч.

Полимеры диенов с сопряженными двойными связями представляют собой различные каучуки.

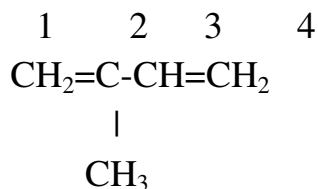
Отдельные представители диеновых углеводородов. 1,3-бутадиен (дивинил) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$. В обычных условиях это газ, легко конденсируемый в жидкость, кипящую при $-4,5^\circ\text{C}$. Является исходным веществом для получения синтетического каучука. 1,3-бутадиен получают из этилового спирта (Лебедев). При пропускании паров этилового спирта над специальным катализатором при нагревании ($400-500^\circ\text{C}$) происходят сложные процессы дегидратации и дегидрирования, которые можно представить следующей суммарной схемой:



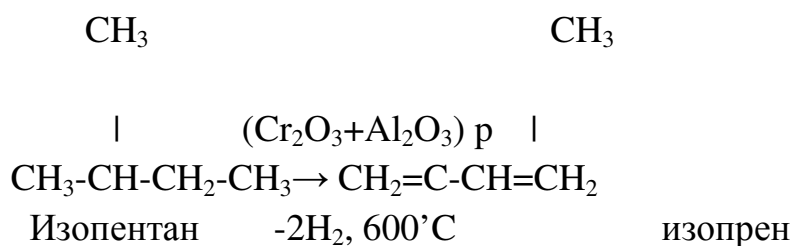
Дивинил также получается дегидрированием бутан-бутиленовой фракции



2-метил-1,3-бутадиен (изопрен). Этот углеводород является гомологом 1,3-бутадиена и имеет строение



Изопрен- бесцветная жидкость, ткип $+34^\circ\text{C}$. Его полимером является натуральный каучук. Сухой перегонкой каучука изопрен был получен впервые в чистом виде. Изопрен получают дегидрированием изопентана

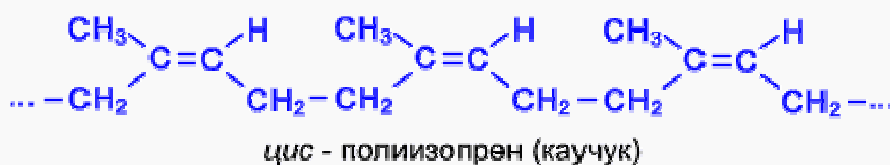


Полимеризацией изопрена получается продукт, весьма близкий к натуральному каучуку.

17. Каучуки. Натуральный каучук.

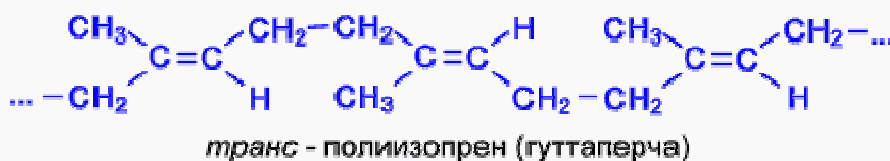
Натуральный каучук получают из млечного сока (латекса) каучуконосного дерева гевеи, растущего в тропических лесах Бразилии.

При нагревании без доступа воздуха каучук распадается с образованием диенового углеводорода – 2- метилбутадиена-1,3 или изопрена. Каучук – это стереорегулярный полимер, в котором молекулы изопрена соединены друг с другом по схеме 1,4- присоединения с *цис*- конфигурацией полимерной цепи :



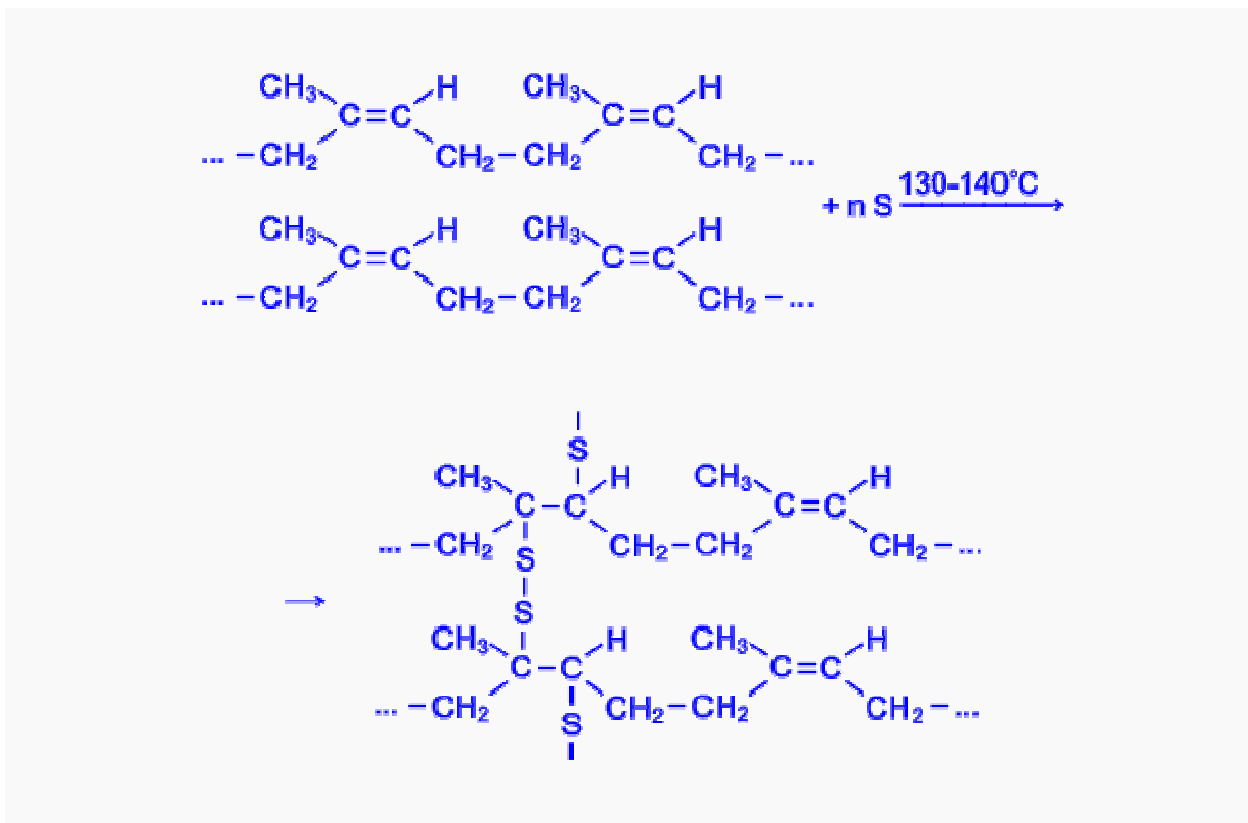
Молекулярная масса натурального каучука колеблется в пределах от $7 \cdot 10^4$ до $2,5 \cdot 10^6$.

транс- Полимер изопрена также встречается в природе в виде гуттаперчи.



Натуральный каучук обладает уникальным комплексом свойств: высокой текучестью, устойчивостью к износу, клейкостью, водо- и газонепроницаемостью. Для придания каучуку необходимых физико-механических свойств: прочности,

эластичности, стойкости к действию растворителей и агрессивных химических сред – каучук подвергают вулканизации нагреванием до 130-140°C с серой. В упрощенном виде процесс вулканизации каучука можно представить следующим образом :



Атомы серы присоединяются по месту разрыва некоторых двойных связей и линейные молекулы каучука "сшиваются" в более крупные трехмерные молекулы – получается резина, которая по прочности значительно превосходит невулканизированный каучук. Наполненные активной сажей каучуки в виде резин используют для изготовления автомобильных шин и других резиновых изделий.

В 1932 году С.В.Лебедев разработал способ синтеза синтетического каучука на основе бутадиена, получаемого из спирта. И лишь в пятидесятые годы отечественные ученые осуществили каталитическую стереополимеризацию диеновых углеводородов и получили стереорегулярный каучук, близкий по свойствам к натуральному каучуку. В настоящее время в промышленности выпускают каучук, в котором содержание звеньев изопрена, соединенных в положении 1,4, достигает 99%, тогда как в натуральном каучуке они составляют 98%. Кроме того, в промышленности получают синтетические каучуки на основе других мономеров – например, изобутилена, хлоропрена, и натуральный каучук утратил свое монопольное положение.

18. Нитросоединения. Номенклатура.

Нитросоединениями называют вещества, содержащие в молекуле одновалентный остаток азотной кислоты или нитрогруппы – NO₂

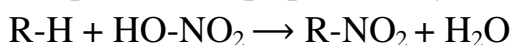
Номенклатура. Название нитросоединений производится от названий соответствующих углеводородов добавлением приставки нитро-, например, нитрометан CH₃NO₂, нитроэтан CH₃-CH₂NO₂, α-нитропропан CH₃-CH₂-CH₂NO₂, β-нитропропан CH₃-CH-CH₃ и т.д.

По женевской номенклатуре, название нитросоединений строятся так же, но положение нитрогруппы обозначается не греческой буквой, а цифрой: 1-нитропропан, 2-нитропропан.

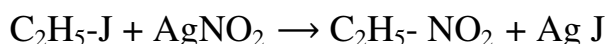
В зависимости от характера алкила, с которым связана нитрогруппа, различают первичные, вторичные и третичные нитросоединения.

19. Способы получения нитросоединений.

1. Нитрование парафиновых углеводородов

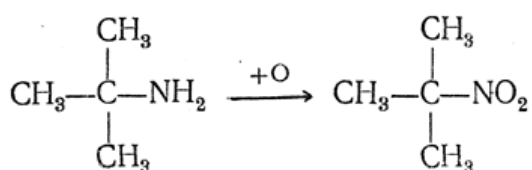


2. Действие солей азотной кислоты на галоидные алкилы



Обычно, применяется нитрат серебра

3. Окисление аминов



20. Свойства нитросоединений.

Физические свойства: Низшие гомологи нитросоединений – жидкости, не имеющие неприятного запаха, нерастворимые в воде, смешивающиеся со спиртом и эфиром. Нитрометан кипит при температуре 101 °С.

Химические свойства:

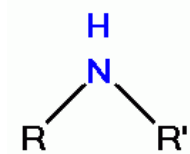
1. Первичные и вторичные нитросоединения растворяют в растворах щелочей, образуя растворимые соли. Однако взаимодействием кислот из таких солей невозможно получить соответствующие нитрокислоты, но при

азот соединён с одним радикалом, называется первичным, с двумя радикалами – вторичными и с тремя радикалами – третичными.

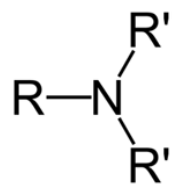


Первичный амин

Третичный амин

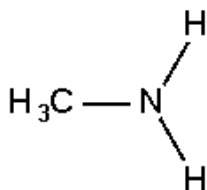


Вторичный амин

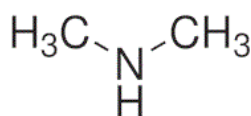


Амины могут содержать одну, две и более аминогрупп, соответственно, различают моноамины, диамины и т.д. Диаметр с двумя аминогруппами при одном углеродном атоме не существует, как двухатомные спирты.

Номенклатура: Название аминов обычно производят из названий, связанных с азотом радикалов и окончания – амин. Например,

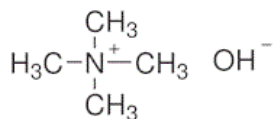


Метиламин

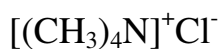


диметиламин

Из наименованных радикалов составляют и названия соединений, содержащих ион замещённого аммония, например,



гидроокись тетраметиламмония



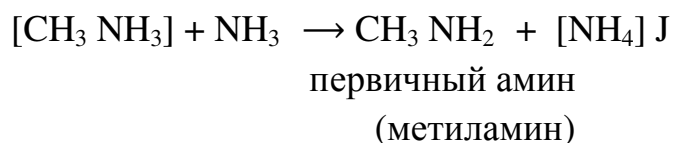
хлористый тетраметиламмоний или тетраметиламмоний хлорид

Название аминов производят подобно названиям двухатомных спиртов от наименований двухвалентных радикалов добавлением окончания – диамин, а по правилам международной заместительной номенклатуры названия аминов с более сложными радикалами образуют и так: добавляют окончание – амин или – диамин к заместительному названию углеводорода: положение аминогрупп обозначают цифрами – номерами атомов углеводорода в главной цепи.

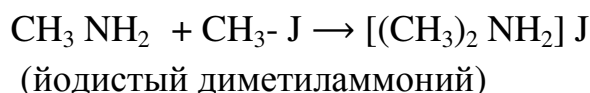
Аминогруппы приставкой –амино обычно применяется тогда, когда наряду с ней имеется другая группа, принимаемая за главную и обозначаемая окончанием: -овая кислота (для карбоксильной кислоты), -ол (спиртовая), -ал (альдегидная), -он (кетонная) группа.

22.Способы получения аминов.

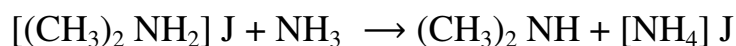
1. Синтез из галогеноалкилов (реакция Гофмана)



Аминогруппа первичного амина подобно аммиаку присоединяет ещё одну молекулу галогеноалкила, образуя соль диалкиламмония



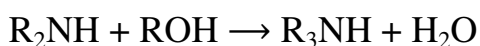
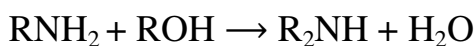
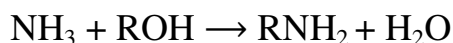
Эта соль избытком аммиака также разлагается с образованием вторичного амина



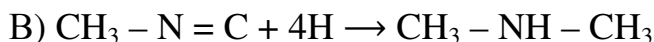
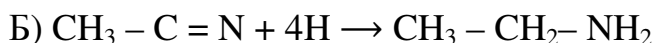
Вторичный амин (диметиламин)

Аналогичным путём образуется третичный амин

2. Взаимодействие спиртов с аммиаком:



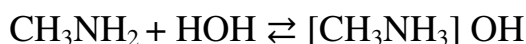
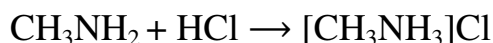
3. Восстановление азотистых соединений



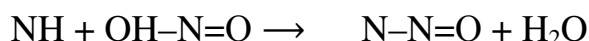
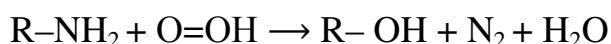
23. Свойства аминов.

Физические свойства: простейшие амины (метиламин, диметиламин и триметиламин) – газообразные вещества, с характерными запахами, напоминающими запах аммиака, хорошо растворимые в воде. Химические свойства:

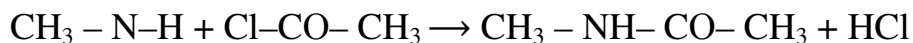
1. Как производные аммиака, амины проявляют основные свойства и являются органическими основаниями



2. Реакция аминов с азотистой кислотой



3. Реакция ацимерования аминов



хлорангидрид

ацетилметиламин

24. Номенклатура непредельных углеводородов ряда этилена.

К непредельным относят углеводороды, содержащие в молекулах кратные связи между атомами углерода. Непредельными являются алкены, [алкины](#), алкадиены (полиены). *Строение*

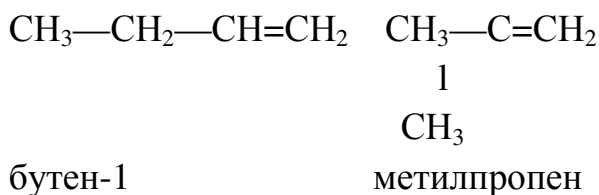
Алкены — ациклические [углеводороды](#), содержащие в молекуле, помимо одинарных связей, одну двойную связь между атомами углерода и соответствующие общей формуле C_nH_{2n} . Атомы углерода, между которыми имеется двойная связь, как вы знаете, находятся в состоянии sp^2 -гибридизации.

Гомологический ряд этена

Неразветвленные алкены составляют гомологический ряд этена (этилена).

C_2H_4 — этен, C_3H_6 — пропен, C_4H_8 — бутен, C_5H_{10} — пентен, C_6H_{12} — гексен и т. д. Для алкенов, так же как и для алканов, характерна структурная

изомерия. Структурные изомеры, как вы помните, отличаются друг от друга строением углеродного скелета. Простейший алкен, для которого характерны структурные изомеры, — это бутен.



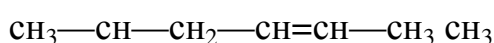
Номенклатура **алкенов**, разработанная ИЮПАК, схожа с номенклатурой алканов.

1. Выбор главной цепи

Образование названия углеводорода начинается с определения главной цепи — самой длинной цепочки атомов углерода в молекуле. В случае алкенов главная цепь должна содержать двойную связь.

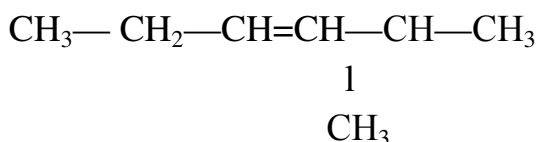
2. Нумерация атомов главной цепи

Нумерация атомов главной цепи начинается с того конца, к которому ближе находится двойная связь. Например, правильное название соединения



5-метилгексен-2, а не 2-метилгексен-4, как можно было бы предположить.

Если по расположению двойной связи нельзя определить начало нумерации атомов в цепи, то его определяет положение заместителей так же, как для предельных углеводородов.



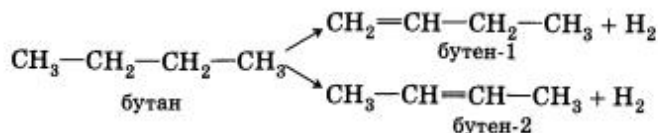
2-метилгексен-3

25. Получение непредельных углеводородов.

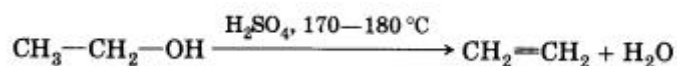
1. Крекинг нефтепродуктов. В процессе термического крекинга предельных углеводородов наряду с образованием алканов происходит образование алкенов.

2. Дегидрирование предельных углеводородов. При пропускании алканов над катализатором при высокой температуре (400—600 °С) происходит

отщепление молекулы водорода и образование алкена:



3. Дегидратация спиртов (отщепление воды). Воздействие водоотнимающих средств (H₂SO₄, Al₂O₃) на одноатомные спирты при высокой температуре приводит к отщеплению молекулы воды и образованию двойной связи:



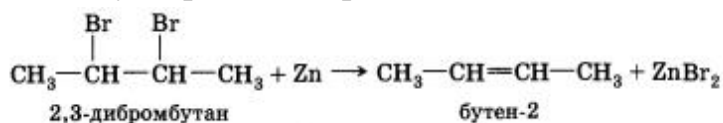
Эту реакцию называют внутримолекулярной дегидратацией (в отличие от межмолекулярной дегидратации, которая приводит к образованию простых эфиров и будет изучена в § 16 «Спирты»).

4. Дегидрогалогенирование (отщепление галогеноводорода).

При взаимодействии галогеналкана со щелочью в спиртовом растворе образуется двойная связь в результате отщепления молекулы галогеноводорода.

Обратите внимание, что в результате этой реакции образуется преимущественно бутен-2, а не бутен-1, что соответствует *правилу Зайцева*: При отщеплении галогеноводорода от вторичных и третичных галогеналканов атом водорода отщепляется от наименее гидрированного атома углерода.

5. Дегалогенирование. При действии цинка на дибромпроизводное алкана происходит отщепление атомов галогенов, находящихся при соседних атомах углерода, и образование двойной связи:



26. Свойства непредельных углеводородов ряда этилена.

Физические свойства

Первые три представителя гомологического ряда алкенов — газы, вещества состава C₅H₁₀—C₁₆H₃₂ — жидкости, высшие алкены — твердые вещества. Температуры кипения и плавления закономерно повышаются при увеличении молекулярной массы соединений.

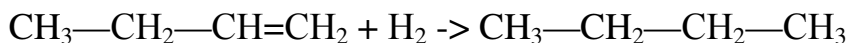
Химические свойства

Реакции присоединения

Напомним, что отличительной чертой представителей непредельных

углеводородов — алкенов является способность вступать в реакции присоединения. Большинство этих реакций протекает по механизму электрофильного присоединения.

1. Гидрирование алкенов. Алкены способны присоединять водород в присутствии катализаторов гидрирования — металлов — платины, палладия, никеля:



Эта реакция протекает и при атмосферном и при повышенном давлении и не требует высокой температуры, так как является экзотермической. При повышении температуры на тех же катализаторах может пойти обратная реакция — дегидрирование.

2. Галогенирование (присоединение галогенов). Взаимодействие алкена с бромной водой или раствором брома в органическом растворителе (CCl₄) приводит к быстрому обесцвечиванию этих растворов в результате присоединения молекулы галогена к алкену и образования дигалогеналканов.

Марковников Владимир Васильевич

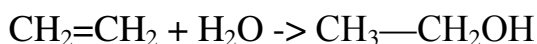
(1837—1904)

3. Гидрогалогенирование (присоединение галогеноводорода).

Реакция присоединения галогеноводорода более подробно будет рассмотрена ниже. Эта реакция подчиняется правилу Марковникова:

При присоединении галогеноводорода к алкену водород присоединяется к более гидрированному атому углерода, т. е. атому, при котором находится больше атомов водорода, а **галоген** — к менее гидрированному.

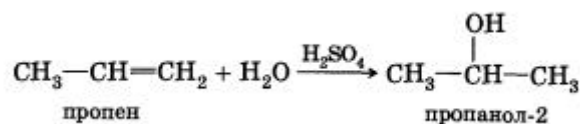
4. Гидратация (присоединение воды). Гидратация алкенов приводит к образованию спиртов. Например, присоединение воды к этену лежит в основе одного из промышленных способов получения этилового спирта:



этен

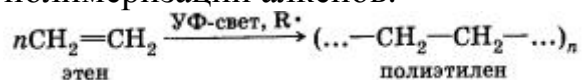
этанол

Обратите внимание на то, что первичный спирт (с гидроксигруппой при первичном углероде) образуется только при гидратации этена. При гидратации пропена или других алкенов образуются вторичные спирты.



Эта реакция также протекает в соответствии с правилом Марковникова — катион водорода присоединяется к более гидрированному атому углерода, а гидроксигруппа — к менее гидрированному.

5. Полимеризация. Особым случаем присоединения является реакция полимеризации алкенов:



Эта реакция присоединения протекает по свободноради-кальному механизму.

Реакции окисления

Как и любые органические соединения, алкены горят в кислороде с образованием CO₂ и H₂O.

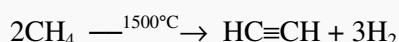
В отличие от алканов, которые устойчивы к окислению в растворах, алкены легко окисляются под действием водных растворов перманганата калия. В нейтральных или слабощелочных растворах происходит окисление алкенов до диолов (двухатомных спиртов), причем гидроксильные группы присоединяются к тем атомам, между которыми до окисления существовала двойная связь.

Как вы уже знаете, непредельные углеводороды — алкены способны вступать в реакции присоединения. Большинство этих реакций протекает по механизму электрофильного присоединения.

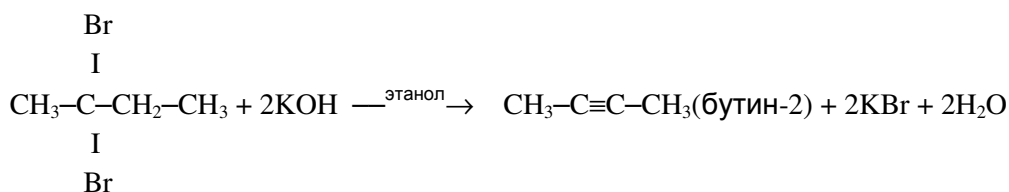
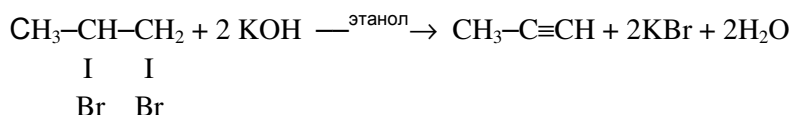
27. Получение ацетиленовых углеводородов.

Ацетиленовыми углеводородами (алкинами) называются непредельные (ненасыщенные) углеводороды, содержащие в молекуле одну тройную связь и имеющие общую формулу C_nH_{2n-2}. Родоначальником гомологического ряда этих углеводородов является ацетилен HC≡CH. Алкинам свойственна изомерия углеродного скелета (начиная с C₅H₈), изомерия положения тройной связи (начиная с C₄H₆) и межклассовая изомерия с алкадиенами.

- 1) В промышленном масштабе для технических целей ацетилен получают высокотемпературным пиролизом метана.



- 2) Алкины можно получить из дигалогенопроизводных парафинов отщеплением галогеноводорода при действии спиртового раствора щелочи. Атомы галогена при этом могут быть расположены как у соседних атомов углерода, так и у одного углеродного атома.



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



28. Свойства ацетиленовых углеводородов.

Физические свойства

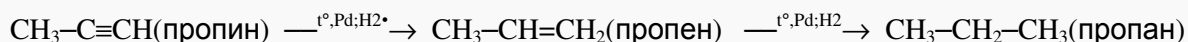
По физическим свойствам алкины напоминают алкены и алканы. Температуры их плавления и кипения увеличиваются с ростом молекулярной массы. В обычных условиях алкины $\text{C}_2\text{--C}_3$ – газы, $\text{C}_4\text{--C}_{16}$ – жидкости, высшие алкины – твердые вещества.

Химические свойства

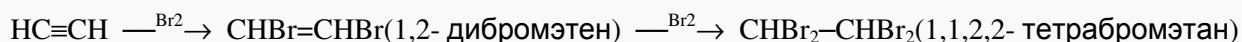
Углеродные атомы в молекуле ацетилена находятся в состоянии sp -гибридизации. Это означает, что каждый атом углерода обладает двумя гибридными sp - орбиталями, оси которых расположены на одной линии под углом 180° друг к другу, а две p - орбитали остаются негибридными.

I. Реакции присоединения

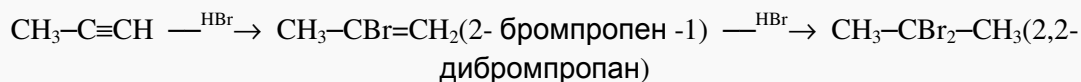
- 1) Гидрирование. Гидрирование алкинов осуществляется при нагревании с теми же металлическими катализаторами (Ni, Pd или Pt), что и в случае алкенов, но с меньшей скоростью.



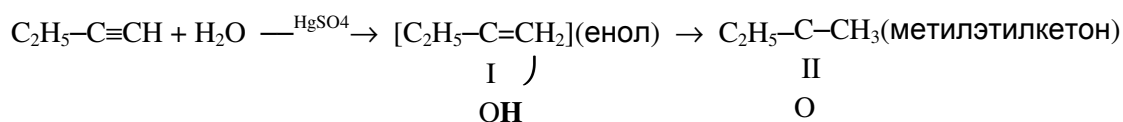
- 2) Галогенирование. Алкины обесцвечивают бромную воду (качественная реакция на тройную связь). Реакция галогенирования алкинов протекает медленнее, чем алкенов.



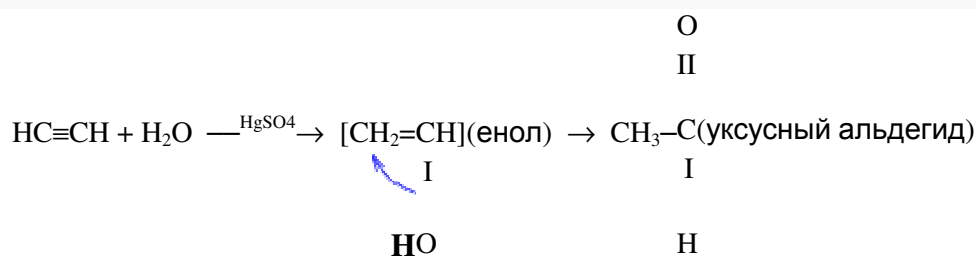
- 3) Гидрогалогенирование. Образующиеся продукты определяются правилом Марковникова.



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



В случае гидратации собственно ацетилена конечным продуктом является альдегид.

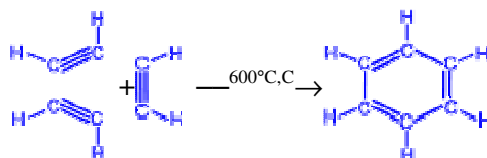


5) Полимеризация. Ацетиленовые углеводороды ввиду наличия тройной связи склонны к реакциям полимеризации, которые могут протекать в нескольких направлениях:

а) Под воздействием комплексных солей меди происходит димеризация и линейная тримеризация ацетилена.



б) При нагревании ацетилена в присутствии активированного угля (реакция Зелинского) осуществляется циклическая тримеризация с образованием бензола.



29. Альдегиды. Изомерия и получение

Органические соединения, молекулы которых содержат карбонильную группу >C=O , называются карбонильными соединениями. В зависимости от характера связанных с карбонильной группой заместителей карбонильные соединения делятся на альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты и их функциональные производные.

Альдегидами называются органические соединения, содержащие карбонильную группу, в которой атом углерода связан с радикалом и одним атомом водорода, то есть общая формула альдегидов $\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}$. Исключение составляет муравьиный альдегид $\text{H}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}$, в котором, как видно, $\text{R}=\text{H}$.

Для альдегидов характерна изомерия углеводородного радикала, который может иметь как нормальную (неразветвленную) цепь, так и разветвленную, а также межклассовая изомерия с кетонами. Например,



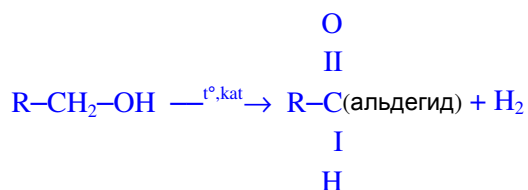
Получение

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

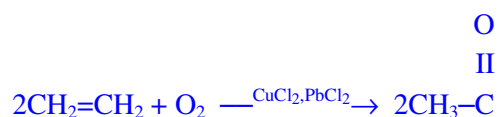
a) Окисление первичных спиртов.

Как видно, при дальнейшем окислении образуются кислоты. Эти реакции приводились уже при рассмотрении химических свойств спиртов.

b) Дегидрирование первичных спиртов. Реакцию проводят, пропуская пары спирта над нагретым до 200-300°C катализатором, в качестве которого используются медь, никель, кобальт и др.

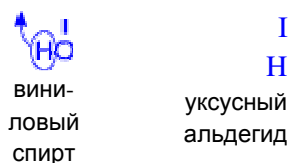
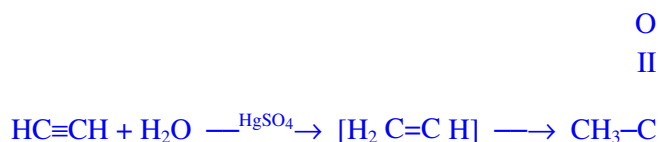


2. Разработан метод получения уксусного альдегида окислением этилена кислородом воздуха в присутствии солей меди и палладия.



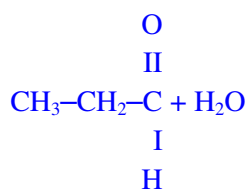
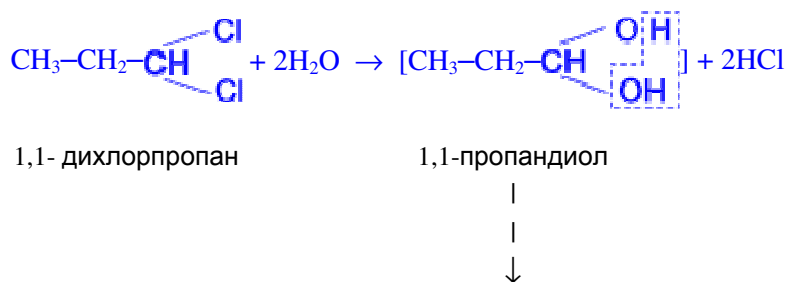
I
H
уксусный
альдегид

3. Уксусный альдегид получают гидратацией ацетилена по реакции Кучерова.



Подробно реакция Кучерова уже рассматривалась при изучении химических свойств ацетиленовых углеводородов.

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



пропаналь

При действии воды на дигалогеналкил в щелочной или кислой среде реакция его гидролиза проходит стадию образования двухатомного спирта, содержащего две гидроксильных группы у одного атома углерода.

Такие спирты вследствие своей неустойчивости в момент образования теряют воду и образуют альдегиды.

30. Физические и химические свойства альдегидов

Физические свойства

Простейший альдегид – муравьиный – газ с весьма резким запахом. Другие низшие альдегиды – жидкости, хорошо растворимые в воде. Альдегиды обладают удушливым запахом, который при многократном разведении становится приятным, напоминая запах плодов. Альдегиды кипят при более низкой температуре, чем спирты с тем же числом углеродных атомов. Это связано с отсутствием в альдегидах водородных связей. В то же время температура кипения альдегидов выше, чем у соответствующих по молекулярной массе углеводородов, что связано с высокой полярностью альдегидов.

Таблица. Физические свойства некоторых альдегидов

Название	Формула	t°кип., °C	t°пл., °C	d ₄ ²⁰
Муравьиный альдегид	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C} \\ \\ \text{H} \end{array}$	-92,0	-21,0	0,815 (при 20°C)
Уксусный альдегид	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C} \\ \\ \text{H} \end{array}$	-123,5	21,0	0,780
Пропионовый альдегид	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C} \\ \\ \text{H} \end{array}$	-102,0	48,8	0,807
Масляный альдегид	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C} \\ \\ \text{H} \end{array}$	-99,0	75,7	0,817
Изомасляный альдегид	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{C} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	-65,9	64,0	0,794

Химические свойства

Альдегиды характеризуются высокой реакционной способностью. Большая часть их реакций обусловлена наличием карбонильной группы. Атом углерода в карбонильной группе находится в состоянии sp^2 - гибридизации и образует три σ -связи (одна из них – связь C–O), которые расположены в одной плоскости под углом 120° друг к другу.

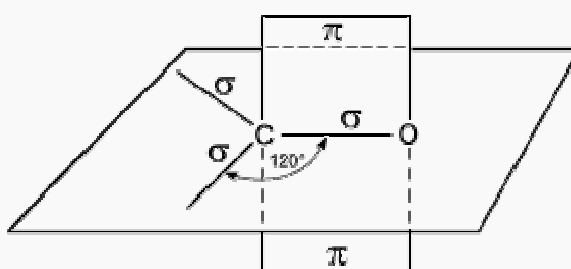
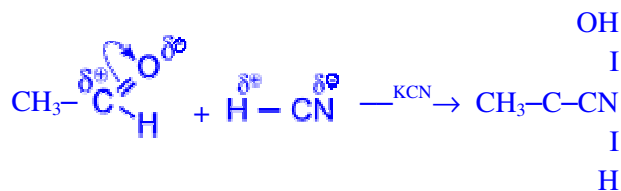


Схема строения карбонильной группы

Двойная связь карбонильной группы по физической природе сходна с двойной связью между углеродными атомами, т. е. это сочетание σ - и π -связей, последняя из которых образована р- электронами атомов углерода и кислорода. Ввиду большей электроотрицательности атома кислорода по сравнению с атомом углерода, связь C=O сильно поляризована за счет смещения электронной плотности π - связи к атому кислорода, в результате чего на атоме кислорода возникает частичный отрицательный (δ^-), а на атоме углерода – частичный положительный (δ^+) заряды: $>\overset{\delta^+}{\text{C}}=\overset{\delta^-}{\text{O}}$.

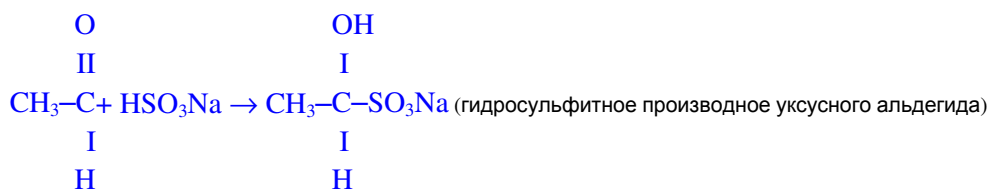
Благодаря поляризации атом углерода карбонильной группы обладает электрофильными свойствами и способен реагировать с нуклеофильными реагентами. Важнейшими реакциями альдегидов являются реакции нуклеофильного присоединения по двойной связи карбонильной группы.

1. Одной из типичных реакций нуклеофильного присоединения альдегидов является **присоединение синильной (циановодородной) кислоты**, приводящее к образованию α - оксинитрилов.

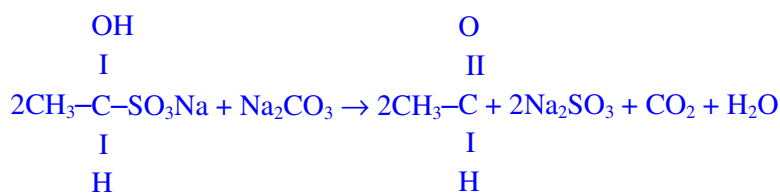


Эта реакция используется для удлинения углеродной цепи и получения α - оксикислот.

2. **Присоединение гидросульфита натрия** дает кристаллические вещества, обычно называемые гидросульфитными производными альдегидов.

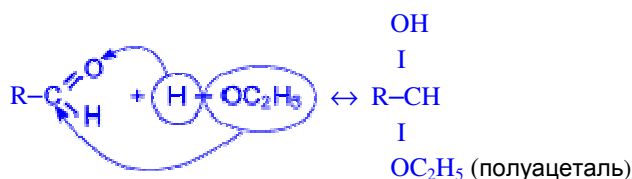


Упомянутые производные легко гидролизуются в любых средах, приводя к исходному карбонильному соединению. Так, при нагревании с раствором соды гидросульфитного производного уксусного альдегида образуется собственно уксусный альдегид.

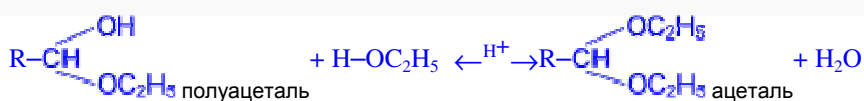


Данное свойство используется для очистки альдегидов и выделения их из смесей.

3. **Присоединение спиртов** к альдегидам приводит к образованию полуацеталей – соединений, в которых атом углерода связан и с гидроксильной ($-\text{OH}$), и с алкоксильной ($-\text{OR}$) группами.

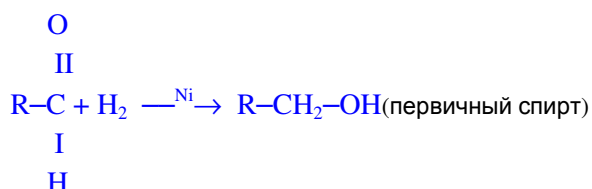


При обработке полуацеталей избытком спирта в кислой среде образуются ацетали – соединения, в которых атом углерода связан с двумя алкоксильными группами (реакция напоминает синтез простых эфиров из спиртов).



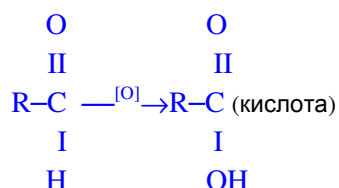
В отличие от простых эфиров ацетали гидролизуются под действием кислот с образованием спирта и альдегида.

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

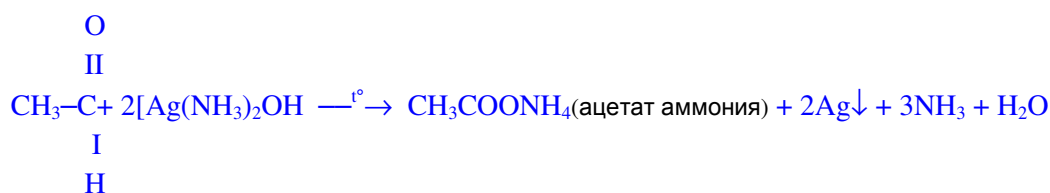


Все чаще в качестве восстанавливающего агента применяют алюмогидрид лития LiAlH_4 и борогидрид натрия NaBH_4 . Помимо реакций присоединения по карбонильной группе для альдегидов характерны также реакции окисления.

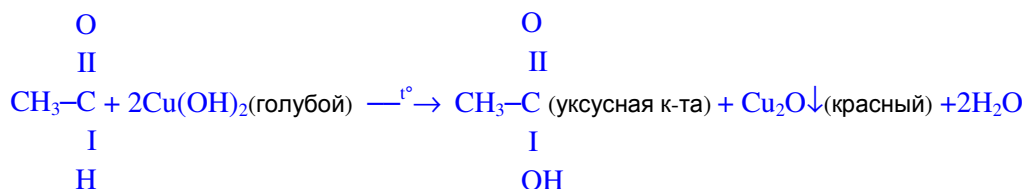
5. **Окисление.** Альдегиды легко окисляются, образуя соответствующие карбоновые кислоты.



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



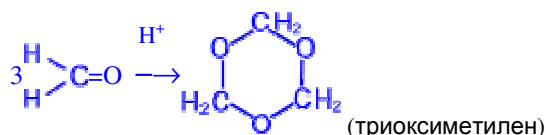
б) еще одной характерной реакцией является окисление альдегидов гидроксидом меди (II).



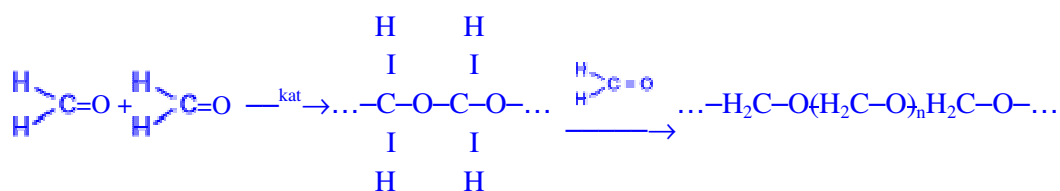
При нагревании голубого гидроксида меди (II) с раствором уксусного альдегида выпадает красный осадок оксида меди (I). При этом уксусный альдегид окисляется до уксусной кислоты, а медь со степенью окисления +2 восстанавливается до меди со степенью окисления +1. Муравьиный альдегид (формальдегид) занимает особое место в ряду альдегидов. В

связи с отсутствием у муравьиного альдегида радикала, ему присущи некоторые специфические свойства. Окисление формальдегида, например, осуществляется до двуокиси углерода CO_2 .

Формальдегид легко полимеризуется с образованием циклических и линейных полимеров. Так, в кислой среде он образует циклический тример – триоксиметилен.



Сухой газообразный формальдегид в присутствии катализаторов образует высокомолекулярный полиформальдегид. Полимеризация формальдегида напоминает полимеризацию алкенов.

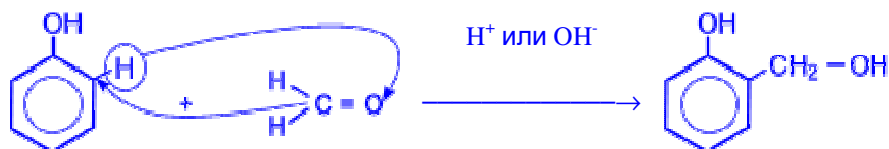


В водных растворах формальдегид образует полимер, называемый параформом.

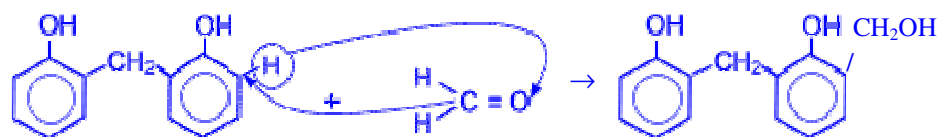
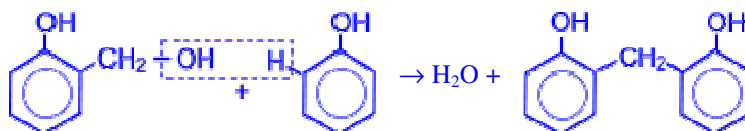


Особое практическое значение имеет реакция поликонденсации формальдегида с фенолом с образованием фенолформальдегидных смол. При действии щелочных или кислых катализаторов на смесь

фенола и формальдегида конденсация идет в орто- и пара-положениях.

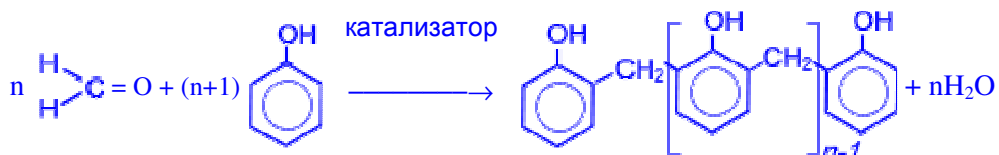


Рост молекулы за счет конденсации фенола с формальдегидом осуществляется при нормальной температуре в линейном направлении.



и т. д.

Суммарно реакцию поликонденсации фенола с формальдегидом можно изобразить следующим образом:



Фенолформальдегидные смолы – первенцы промышленных синтетических смол, их производство под названием «бакелит» впервые начато в 1909 году. Фенолформальдегидные смолы используются в производстве различных пластмасс. В сочетании с различными наполнителями такие пластмассы называются фенопластами. Кроме

того, фенолформальдегидные смолы применяются при изготовлении различных клеев и лаков, термоизоляционных материалов, древесных пластиков, литейных форм и др.

31. Кетоны. Изомерия и получение

Кетонами называются соединения, в молекуле которых карбонильная группа связана с двумя углеводородными радикалами. Общая формула

кетонов $\begin{array}{c} \text{R} - \text{C} = \text{O} \\ \quad \quad \quad \backslash \\ \quad \quad \quad \text{R}' \end{array}$, где R может совпадать с R'.

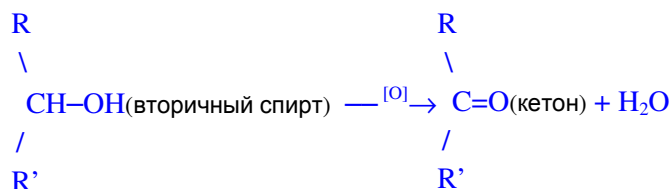
Изомерия

Для кетонов характерна изомерия углеводородных радикалов, изомерия положения карбонильной группы и межклассовая изомерия с альдегидами.

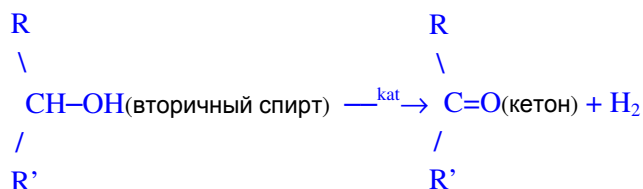
Получение

Почти все способы получения, приведенные ранее для альдегидов (см. «[Альдегиды. Получение](#)»), применимы и для кетонов.

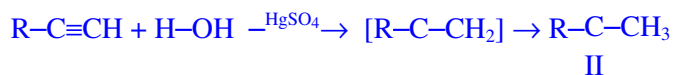
1. Окисление вторичных спиртов.



2. Дегидрирование вторичных спиртов.

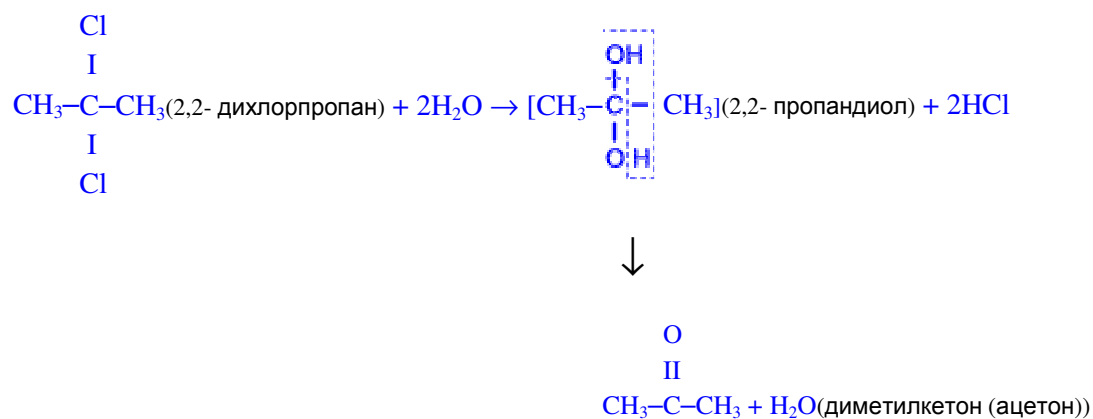


3. Гидратация гомологов ацетилена (реакция Кучерова).

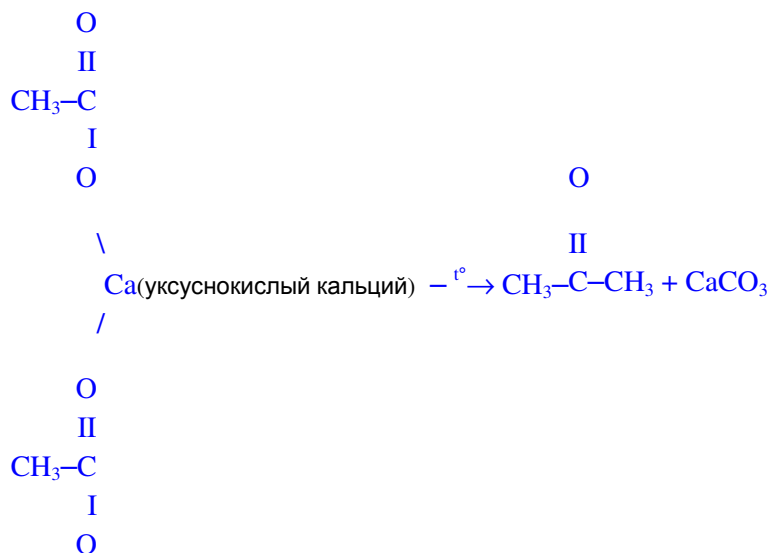




4. Гидролиз дигалогенопроизводных углеводородов, содержащих оба атома галогена у одного из средних в цепи углеродных атомов.



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

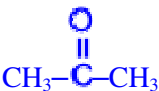
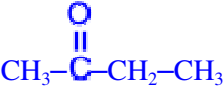
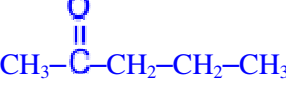
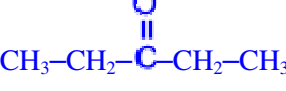


32. Физические и химические свойства кетонов

Физические свойства

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

Таблица. Физические свойства некоторых кетонов

Название	Формула	t°пл., °C	t°кип., °C	d ₄ ²⁰
Ацетон (диметилкетон)	 <chem>CC(=O)C</chem>	-95,35	56,2	0,790
Метилэтилкетон	 <chem>CC(=O)CC</chem>	-86,4	79,6	0,805
Метилпропилкетон	 <chem>CC(=O)CCC</chem>	-77,8	101,7	0,809
Диэтилкетон	 <chem>CC(=O)CC</chem>	-42,0	102,7	0,816

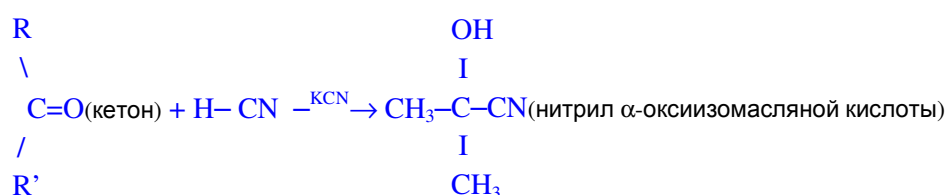
Химические свойства

Как и альдегиды, кетоны характеризуются высокой реакционной способностью. Химическая активность альдегидов и кетонов тем выше, чем больше положительный заряд на атоме углерода карбонильной группы. Радикалы, увеличивающие этот положительный заряд, резко повышают реакционную способность альдегидов и кетонов, а радикалы, уменьшающие положительный заряд, оказывают противоположное действие. В кетонах две алкильные группы являются электронодонорными, откуда становится понятным, почему кетоны менее

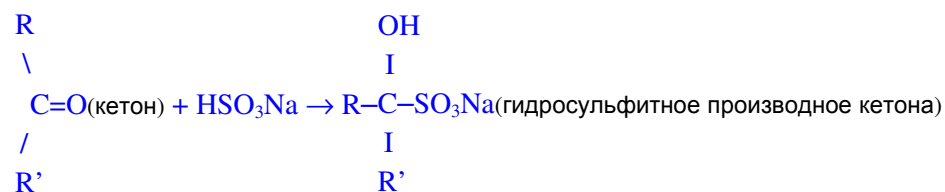
активны в реакциях нуклеофильного присоединения по сравнению с альдегидами.

Примеры реакций этого типа для альдегидов подробно рассмотрены ранее (см. «[Альдегиды. Химические свойства](#)»), поэтому, приводя некоторые примеры реакций нуклеофильного присоединения по карбонильной группе кетонов, уделим внимание лишь отличиям их химических свойств от альдегидов.

1. Присоединение синильной кислоты.



2. Присоединение гидросульфита натрия.



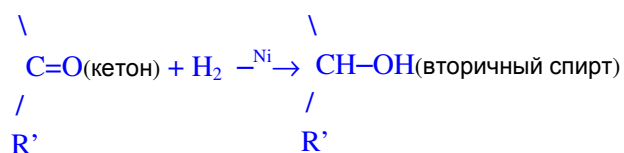
Следует отметить, что в реакцию с гидросульфитом натрия вступают только метилкетоны, т. е. кетоны, имеющие группировку CH_3 .

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

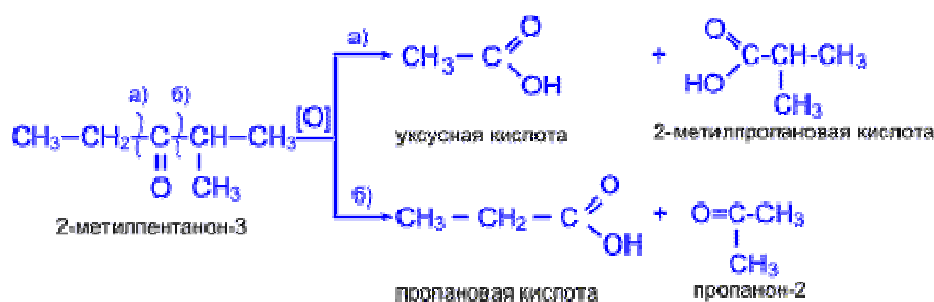
4. **Присоединение водорода.** Присоединение водорода к кетонам приводит к образованию вторичных спиртов.

R

R



5. Кетоны окисляются значительно труднее, чем альдегиды. Кислород воздуха и слабые окислители не окисляют кетоны. Кетоны не дают реакции «серебряного зеркала» и не реагируют с гидроксидом меди (II). При действии сильных окислителей в жестких условиях углеродная цепь молекулы кетона разрушается рядом с карбонильной группой и образуются кислоты (иногда кетоны в зависимости от строения исходного кетона) с меньшим числом атомов углерода.

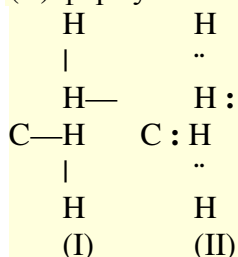


33. Строение алканов

Алканы, или парафины — алифатические предельные углеводороды, в молекулах которых атомы углерода связаны между собой простой (одинарной) (s-связью).

Оставшиеся валентности углеродного атома, не затраченные на связь с другими атомами углерода, полностью насыщены водородом. Поэтому предельные (насыщенные) углеводороды содержат в молекуле максимальное число водородных атомов.

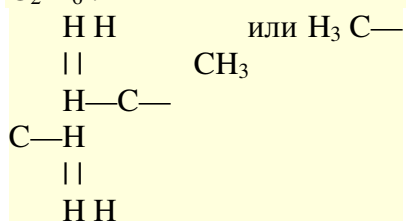
Простейшим представителем и родоначальником предельных углеводородов является метан CH_4 . Строение молекулы метана можно выразить структурной (I) или электронной (II) формулой:



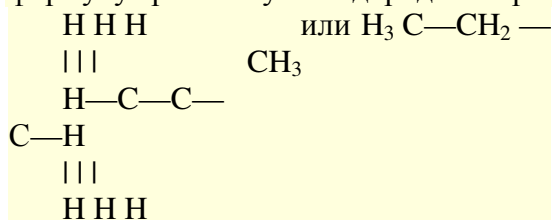
В предельных углеводородах атомы углерода находятся в первом валентном состоянии (sp^3 -гибридизация). В этом случае, как известно, все четыре гибридные орбитали в пространстве составляют геометрическую фигуру — тетраэдр (углы между осями связей $\text{C}-\text{H}$ равны $109^\circ 28'$). Пространственное расположение атомов в молекуле метана можно показать с помощью тетраэдрических и шаростержневых моделей. Для этого наиболее удобны объемные модели Бриглеба, которые более наглядно отражают

относительные размеры атомов в молекуле. Эти модели изготовлены в соответствии с действительным соотношением радиусов атомов (в масштабе $0,05 \text{ нм} = 1 \text{ см}$).

Если в молекуле метана один атом водорода заместить на метильную группу CH_3 , то можно вывести структурную формулу следующего за метаном углеводорода — этана $\text{C}_2 \text{H}_6$:



Замещая в молекуле этана один атом водорода на метильную группу, выводим формулу третьего углеводорода — пропана $\text{C}_3 \text{H}_8$:



Повторяя это действие много раз, можно вывести формулы и других предельных углеводородов, отличающихся друг от друга числом углеродных атомов (табл. 1). В результате образуется ряд соединений, в котором каждый член отличается от предыдущего на одну группу CH_2 . Такой ряд называется *гомологическим рядом* (от греч. *homos* — последовательный), а его отдельные члены — *гомологами*. Они обладают близкими химическими свойствами и закономерным изменением физических свойств. Из табл. 1 видно, что у каждого члена гомологического ряда на n атомов углерода приходится $2n + 2$ атомов водорода. Следовательно, состав любого члена этого ряда будет выражаться общей формулой $\text{C}_n \text{H}_{2n+2}$. Используя эту формулу, можно легко написать молекулярную формулу любого предельного углеводорода — алкана, зная число углеродных атомов в его молекуле. Например, если $n = 25$, то углерод будет выражаться формулой $\text{C}_{25} \text{H}_{52}$.

Таблица 1. Гомологический ряд предельных углеводородов (алканов) нормального (неразветвленного) строения и их одновалентные радикалы

Углеводород (алкан)		Число возможных изомеров у алкана	Радикал (алкил)	
Формула	Название		Формула	Название
CH_4	Метан	1	$\text{CH}_3 -$	Метил
$\text{C}_2 \text{H}_6$	Этан	1	$\text{C}_2 \text{H}_5 -$	Этил
$\text{C}_3 \text{H}_8$	Пропан	1	$\text{C}_3 \text{H}_7 -$	Пропил
$\text{C}_4 \text{H}_{10}$	Бутан	2	$\text{C}_4 \text{H}_9 -$	Бутил
$\text{C}_5 \text{H}_{12}$	Пентан	3	$\text{C}_5 \text{H}_{11} -$	Пентил
$\text{C}_6 \text{H}_{14}$	Гексан	5	$\text{C}_6 \text{H}_{13} -$	Гексил
$\text{C}_7 \text{H}_{16}$	Гептан	9	$\text{C}_7 \text{H}_{15} -$	Гептил
$\text{C}_8 \text{H}_{18}$	Октан	18	$\text{C}_8 \text{H}_{17} -$	Октил

$C_9 H_{20}$	Нонан	35	$C_9 H_{19} -$	Нонил
$C_{10} H_{22}$	Дека н	75	$C_{10} H_{21} -$	Дец ил (дек ил)

Гомологические ряды характерны для всех классов органических соединений. Они являются прекрасным подтверждением основного закона природы — *перехода количественных изменений в качественные*.

Если от алкана "отнять" один атом водорода, то образуется одновалентный углеводородный остаток — радикал (не смешивайте с реально существующим свободным радикалом). При потере двух или трех атомов водорода образуются соответственно двух- или трехвалентные радикалы (табл. 2).

Таблица 2. Наиболее часто встречающиеся углеводородные радикалы

Название	Формула радикала	Название	Формула радикала
Метил	$CH_3 -$	Этил	$CH_3 - CH_2 -$
Метилен	$CH_2 ==$	Этилиден	$CH_3 - CH ==$
Метин	$CH^{\circ\circ}$	Этилидин	$CH_3 - C^{\circ\circ}$
<i>н</i> -Пропил	$CH_3 - CH_2 - CH_2 -$	Изобутил (первичный изобутил)	$(CH_3)_2 CH - CH_2 -$
Пропилиден	$CH_3 - CH_2 - CH ==$	<i>втор</i> -Бутил	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_3 - CH_2 - CH - \end{array}$
Изопропил	$(CH_3)_2 CH -$	<i>терет</i> -Бутил	$(CH_3)_3 C -$
<i>н</i> -Бутил	$CH_3 - CH_2 - CH_2 -$ $CH_2 -$	<i>н</i> -Пентил	$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 -$ $CH_2 -$

В приведенных названиях радикалов используют обозначения: *н* - нормальный, *втор* - вторичный, *терет* - третичный.

Как видно из табл. 2, свободная валентность в радикале может находиться при разных углеродных атомах. Если свободная валентность в радикале находится у первичного атома углерода, то такой радикал называется *первичным*. Соответственно этому могут быть *вторичные* (свободная валентность принадлежит вторичному атому углерода) и *третичные* (свободная валентность у третичного углеродного атома) радикалы:.

$H_3 C -$ - первичный одновалентный радикал (метил);

$(CH_3)_2 CH -$ - вторичный одновалентный радикал (изопропил);

$(CH_3)_3 C -$ - третичный одновалентный радикал (трет-бутил).

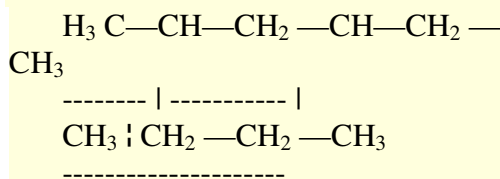
34. Номенклатура и изомерия алканов

Номенклатура. Для названия предельных углеводородов применяют в основном систематическую и рациональную номенклатуры.

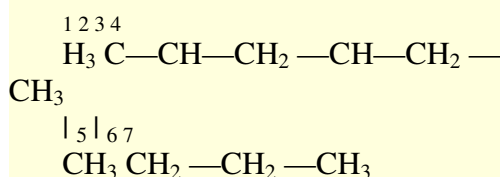
Названия первых четырех членов гомологического ряда метана тривиальные: метан, этан, пропан, бутан. Начиная с пятого названия образованы от греческих числительных с добавлением суффикса *-ан* (этим подчеркивается сходство всех предельных углеводородов с родоначальником этого ряда — метаном).

Общее (родовое) название предельных углеводородов — *алканы*. Названия по систематической номенклатуре составляют следующим образом:

В формуле молекулы алкана выбирают главную цепь — самую длинную.



Затем эту цепь нумеруют с того конца, к которому ближе расположен заместитель (радикал). Если заместителей несколько, то поступают так, чтобы цифры, указывающие их положение, были наименьшими. Заместители перечисляют по алфавиту.



3. Углеводород называют в таком порядке: вначале указывают (цифрой) место расположения заместителя, затем называют этот заместитель (радикал), а в конце добавляют название главной (самой длинной) цепи. Таким образом, углеводород может быть назван: 2-метил-4-этилгептан (но не 6-метил-4-этилгептан).

Если в главной цепи содержится несколько одинаковых заместителей, то их число обозначают греческим числительным, которое ставят перед названием этих заместителей. Приставки ди-, три-, тетра- и т.д. не влияют на алфавитное расположение заместителей в названии.

Для простейших углеводородов изоостроения сохраняются их несистематические названия: изобутан, изопентан, неопентан.

По рациональной номенклатуре алканы рассматривают как производные простейшего углеводорода — метана, в молекуле которого один или несколько водородных атомов замещены на радикалы. Эти заместители (радикалы) называют по старшинству (от менее сложных к более сложным). Если эти заместители одинаковые, то указывают их количество. В основу названия включают слово "метан":



тетраметилметан (2,2-диметилпропан) метилэтилпропилметан (2,3-диметилпентан)

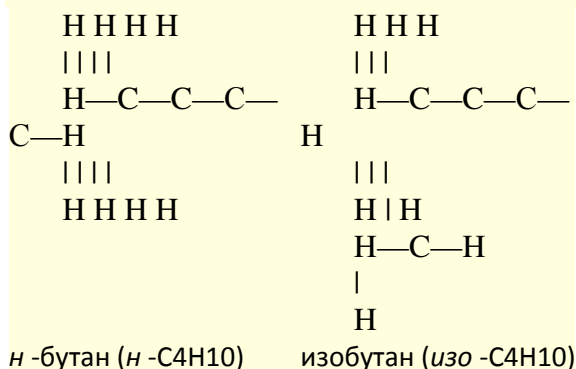
Свою номенклатуру имеют и радикалы (углеводородные радикалы). Одновалентные радикалы называют *алкилами* и обозначают буквой R или Alk. Их общая формула $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$. Названия радикалов составляют из названий соответствующих углеводородов заменой суффикса *-ан* на суффикс *-ил* (метан — метил, этан — этил, пропан — пропил и т.д.). Двухвалентные радикалы называют, заменяя суффикс *-ан* на *-илиден* (исключение — радикал метилен $=\text{CH}_2$). Трехвалентные радикалы имеют суффикс *-илидин* (исключение — радикал метин $^{\circ}\text{CH}$).

Изомерия.

Для алканов характерен самый простой вид изомерии — структурная изомерия.

В молекулах метана, этана и пропана может быть только один порядок соединения атомов.

Если в молекуле алкана содержится более трех углеродных атомов, то порядок их соединения может быть различным — появляется возможность изомерии. Например, для углеводорода C_4H_{10} возможны две структуры:



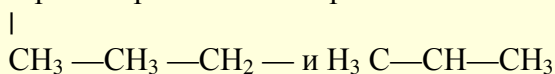
Один из этих изомеров (*n*-бутан) содержит неразветвленную углеродную цепь, а другой — изобутан — разветвленную (изостроение). Таким образом, молекулы бутана и изобутана, имея одинаковый состав, различаются между собой химическим строением, т.е. они являются структурными изомерами. Изомеры обладают сходными химическими свойствами и различными — физическими.

Атомы углерода в алканах могут различаться по характеру своего соединения с другими углеродными атомами. Атом углерода, связанный только с одним углеродным атомом, называется *первичным*, с двумя — *вторичным*, с тремя — *третичным* и, наконец, с четырьмя — *четвертичным*.

Здесь первичные углеродные атомы обведены кружком, вторичный — квадратом, третичный — треугольником, четвертичный — пунктирным кружком.

Такое деление имеет большое значение, так как водородные атомы при первичном, вторичном и третичном углеродных атомах обладают различной реакционной способностью.

В ряду радикалов мы также встречаемся с явлением изомерии (см. табл. 2). Причем число изомеров у радикалов значительно больше, чем у соответствующих им алканов. Например, пропан, как известно, изомеров не имеет, а радикал пропил имеет два изомера: *n*-пропил и *изо*-пропил:

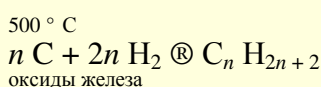


Это связано с тем, что свободная валентность может находиться при разных углеродных атомах (вторичном и третичном).

35. Получение алканов

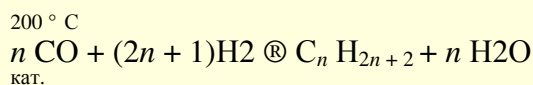
Для получения алканов используют в основном природные источники. Газообразные алканы получают из природного и попутных нефтяных газов, а твердые алканы — из нефти. Природной смесью твердых высокомолекулярных алканов является *горный воск (озокерит)* — разновидность твердого природного битума.

Многие предельные углеводороды можно получать методом гидрирования углей:



Так как при этом из твердого угля образуется смесь жидких продуктов, процесс называется *сжижением* угля.

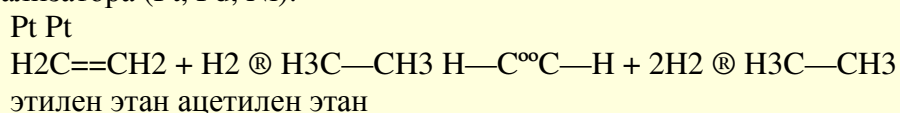
С этой же целью используют смесь оксида углерода и водорода (синтез-газ) в присутствии катализатора (кобальта или никеля):



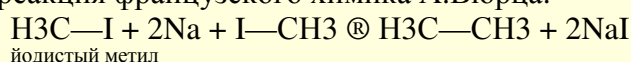
Образующиеся алканы находят применение в качестве моторного топлива (синтетический бензин — "синтин").

Для получения алканов часто применяют лабораторные методы - органический синтез.

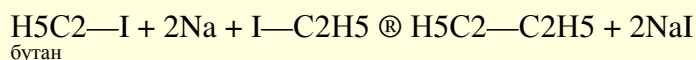
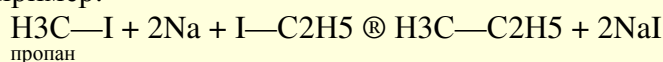
1. Гидрирование этиленовых и ацетиленовых углеводородов в присутствии катализатора (Pt, Pd, Ni):



2. Действие металлического натрия на галогенопроизводные алканов (галогеналкилы) — реакция французского химика А.Вюрца:



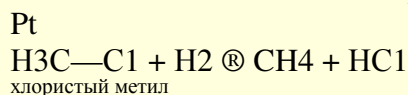
Этот синтез служит для получения алканов из однородных галогеналкилов. Если в реакцию вводят два различных галогеналкила, то образуется не один продукт, а их смесь. Например:



3. Сплавление солей карбоновых кислот со щелочами:



4. Восстановление галогенопроизводных:



36. Физические и химические свойства алканов

Физические свойства. Первые четыре члена гомологического ряда метана — газообразные вещества, начиная с пентана — жидкости, а углеводороды с числом углеродных атомов 16 и выше — твердые вещества (при обычной температуре). Температура кипения алканов с разветвленной цепью ниже, чем соединений нормального строения (табл. 3).

Алканы — неполярные соединения и трудно поляризуемые. Они легче воды и в ней практически не растворяются. Не растворяются также в других растворителях с высокой полярностью. Жидкие алканы — хорошие растворители для многих органических веществ.

Метан и этан, а также высшие алканы не имеют запаха, но среди других легколетучих низших углеводородов встречаются соединения, обладающие слабым запахом.

Алканы — горючие вещества. Метан горит бесцветным пламенем.

Таблица 3. Физические свойства алканов

Название	Формула	$t_{пл} \text{ } ^\circ\text{C}$	$t_{кип} \text{ } ^\circ\text{C}$	d_4^{20}
Метан	CH ₄	-182,5	-161,5	0,4150 (при -164 °C)
Этан	C ₂ H ₆	-182,8	-88,6	0,5610 (при -100 °C)
Пропан	C ₃ H ₈	-187,7	-42	0,5853 (при 44,5 °C)
Бутан	C ₄ H ₁₀	-138,3	-0,5	0,6000 (при 0°C)
Пентан	C ₅ H ₁₂	-129,7	+36,1	0,6262
Гексан	C ₆ H ₁₄	-95,3	68,7	0,6594
Гептан	C ₇ H ₁₆	-90,6	98,4	0,6838
Октан	C ₈ H ₁₈	-56,8	124,7	0,7025
Нонан	C ₉ H ₂₀	-53,7	150,8	0,7176
Декан	C ₁₀ H ₂₂	-29,6	174,0	0,7300
Пентадекан	C ₁₅ H ₃₂	+10	270,6	0,7683
Эйкозан	C ₂₀ H ₄₂	36,8	342,7	0,7780 (при 37 °C)
Пентакозан	C ₂₅ H ₅₂	53,7	400	0,8012
Триаконтан	C ₃₀ H ₆₂	66,1	457	0,8097

Химические свойства.

В алканах все атомы связаны между собой прочными (s-связями, а валентности углеродных атомов полностью насыщены водородом. Поэтому алканы не вступают в реакции присоединения. При обычных условиях они проявляют высокую химическую устойчивость. По этой причине алканы в свое время получили название *парафинов* (от лат. *parum affinis* — мало деятельный, мало сродства).

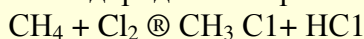
Основные химические превращения алканов идут только при сообщении им достаточно высокой энергии (при нагревании или облучении УФ-светом). При этом может произойти или разрыв связи C—H с последующим замещением атома водорода на другой атом или группу атомов, или же разрыв молекулы по связи C—C. Несмотря на то что энергии этих связей равны соответственно 415-420 (для первичных углеродных атомов) и 350 кДж/моль, разрыв предпочтительнее идет по связи C—H. Это связано с тем, что связь C—H более доступна для реагента.

Поскольку алканы — соединения неполярные, то при разрыве связей образуются главным образом не ионы, а радикалы, т.е. этот процесс идет по гомолитическому механизму.

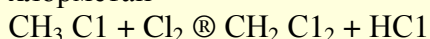
Таким образом, для алканов различают два основных типа химических реакций:
 реакции замещения водорода (с разрывом связи C—H);
 реакции расщепления (с разрывом связей C—C и C—H).

Реакции замещения. В этих реакциях замещение водорода легче происходит при третичном углеродном атоме, труднее — при вторичном и совсем плохо — при первичном.

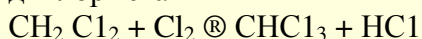
1. *Галогенирование (замещение галогеном)* - важнейшая реакция алканов. Она протекает при освещении УФ-светом или в темноте при сильном нагревании, а также в присутствии катализаторов. Сравнительно легко алканы вступают в реакцию замещения с хлором и бромом, очень трудно — с иодом. С фтором реакция протекает со взрывом (поэтому обычно фтор разбавляют азотом или используют растворители). В результате замещения водорода галогеном образуются *галогено-производные* алканов. Например, хлорирование метана протекает с последовательным замещением в его молекуле всех атомов водорода на хлор:



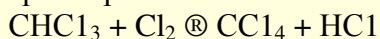
хлорметан



дихлорметан

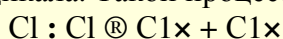


трихлорметан

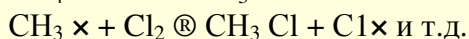
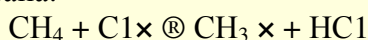


тетрахлорметан

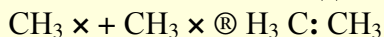
Реакция галогенирования имеет *цепной* *свободно-радикальный* характер (Н.Н.Семенов). На первой стадии этого процесса под влиянием УФ-облучения (или высокой температуры) происходит распад молекулы хлора на два свободных радикала. Такой процесс называется *иницированием*:



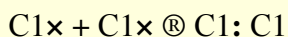
Затем начинается *рост цепи*. Свободный радикал взаимодействует с молекулой метана:



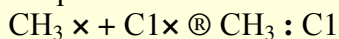
Эта реакция обрывается, если исчезнут свободные радикалы. Поэтому *обрыв цепи* часто связан с взаимодействием свободных радикалов друг с другом:



этан

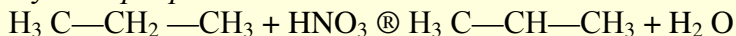


хлор



хлорметан

2. *Нитрование (замещение нитрогруппой NO₂)*. Впервые эту реакцию открыл русский ученый М.И.Коновалов в 1888 г. (с тех пор она названа его именем). Алканы взаимодействуют с разбавленной азотной кислотой при нагревании, образуя *нитропроизводные* алканов:

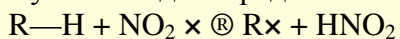


|

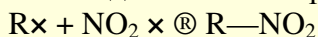
NO₂

2-нитропропан

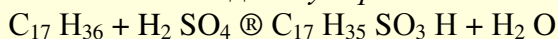
В промышленности реакцию нитрования проводят, нагревая алканы с парами азотной кислоты при 250—500 °С и давлении (парофазное нитрование). Реакция нитрования, как и галогенирования, идет по цепному радикальному механизму. Нитрующим агентом является радикалоподобный оксид азота NO₂, который, взаимодействуя с алканом, образует свободный радикал — алкил R·:



Взаимодействие этих радикалов приводит к образованию нитросоединений:



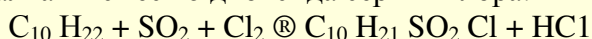
3. *Сульфирование*. Дымящая серная кислота (содержащая растворенный в ней SO_3) с высшими алканами дает *сульфоокислоты*. Например:



гептадекан гептадецил-
сульфоокислота

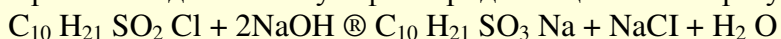
В результате таких реакций атом водорода в молекуле алкана замещается на сульфогруппу - SO_3H .

Соли сульфоокислот (алкилсульфонаты) с C_{12-18} широко используются в качестве моющих средств. Эти соли можно получить и *реакцией сульфохлорирования* — действием на алканы смесью диоксида серы и хлора:



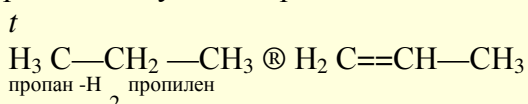
Декан сульфохлорид
декана

При взаимодействии сульфохлорида со щелочью образуется *алкилсульфонат*:



Реакции расщепления протекают при нагревании (в присутствии катализаторов или без них).

1. *Отщепление водорода {дегидрирование}*. При нагревании алканов присутствии катализатора (CrO_3) происходит отщепление атомов водорода с образованием непредельных углеводородов:



2. *Термическое разложение* (разрыв связей $\text{C}-\text{C}$ и $\text{C}-\text{H}$). Известно, что алканы устойчивы только при сравнительно невысоких температурах. При нагревании алканов до 500°C и выше, (без катализаторов или в их присутствии) они разлагаются с разрывом связей $\text{C}-\text{C}$ и $\text{C}-\text{H}$. В результате происходит образование более простых углеводородов — предельных и непредельных. Этот процесс называют *крекингом*.

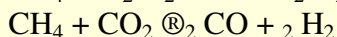
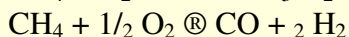
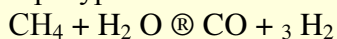
3. *Изомеризация*. При этой реакции неразветвленная углеродная цепь превращается в разветвленную. Это сопровождается разрывом связей $\text{C}-\text{C}$:

Процесс изомеризации проходит при нагревании в присутствии катализатора (AlCl_3). В эту реакцию вступают только те алканы, которые в углеродной цепи содержат не менее четырех углеродных атомов.

Реакции окисления .

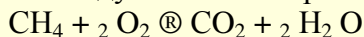
При обычных условиях алканы устойчивы к действию даже сильных окислителей (KMnO_4 , K_2CrO_4 и др.). Поэтому при добавлении к алканам водного раствора перманганата калия окраска раствора не меняется. Однако при каталитическом окислении (в присутствии солей марганца) и одновременном нагревании происходит окисление алканов (особенно высших) с образованием многих кислородсодержащих веществ (спиртов, кетонов, карбоновых кислот и др.).

Основным способом переработки метана является его *конверсия* окисление водяным паром, кислородом или оксидом углерода (IV) присутствии катализатора и при высокой температуре:



В результате этих реакций образуется *синтез-газ* (водяной газ) — ценное сырье для получения многих органических соединений (углеводородов, метилового и других спиртов и т.д.).

На воздухе алканы горят с образованием оксида углерода (IV) и воды. Например:

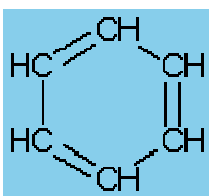


При этом выделяется значительное количество теплоты.

37. Ароматические углеводороды

Ароматическими называются соединения, в молекуле которых имеется циклическая группа атомов с особым характером связи - ядро бензола. Международное название ароматических углеводородов - арены.

Простейшим представителем аренов является **бензол** C_6H_6 . Формула, отражающая строение молекулы бензола, была впервые предложена немецким химиком Кекуле (1865):

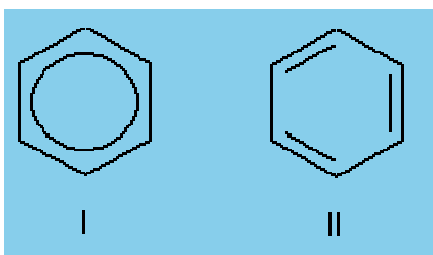


Атомы углерода в молекуле бензола образуют правильный плоский шестиугольник, хотя обычно его рисуют вытянутым.

Электронное строение бензола.

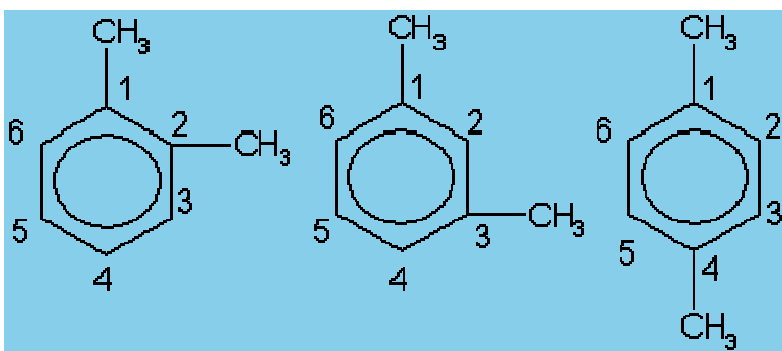
Каждый атом углерода в молекуле бензола находится в состоянии sp^2 -гибридизации. Он связан с двумя соседними атомами углерода и атомом водорода тремя σ -связями. В результате образуется плоский шестиугольник: все шесть атомов углерода и все σ -связи C—C и C—H лежат в одной плоскости. Электронное облако четвертого электрона (p-электрона), не участвующего в гибридизации, имеет форму гантели и ориентировано перпендикулярно к плоскости бензольного кольца. Такие p-электронные облака соседних атомов углерода перекрываются над и под плоскостью кольца. В результате шесть p-электронов образуют общее электронное облако и единую химическую связь для всех атомов углерода. Две области большой электронной плоскости расположены по обе стороны плоскости σ -связей.

p-Электронное облако обуславливает сокращение расстояния между атомами углерода. В молекуле бензола они одинаковы и равны 0,14 нм. В случае простой и двойной связи эти расстояния составили бы соответственно 0,154 и 0,134 нм. Значит, в молекуле бензола нет простых и двойных связей. Молекула бензола - устойчивый шестичленный цикл из одинаковых СН-групп, лежащих в одной плоскости. Все связи между атомами углерода в бензоле равноценны, чем и обусловлены характерные свойства бензольного ядра. Наиболее точно это отражает структурная формула бензола в виде правильного шестиугольника с окружностью внутри (I). (Окружность символизирует равноценность связей между атомами углерода.) Однако часто пользуются и формулой Кекуле с указанием двойных связей (II):



Гомологический ряд бензола имеет общую формулу C_nH_{2n-6} . Гомологи можно рассматривать как производные бензола, в котором один или несколько атомов водорода замещены различными углеводородными радикалами. Например, $C_6H_5-CH_3$ - метилбензол или толуол, $C_6H_4(CH_3)_2$ - диметилбензол или ксилол, $C_6H_5-C_2H_5$ - этилбензол и т.д.

Так как в бензоле все углеродные атомы равноценны, то у первого его гомолога - толуола - изомеры отсутствуют. У второго гомолога - диметилбензола - имеются три изомера, отличающиеся взаимным расположением метильных групп (заместителей). Это орто- (сокращенно о-), или 1,2-изомер, в нем заместители находятся у соседних атомов углерода. Если заместители разделены одним атомом углерода, то это мета- (сокращенно м-) или 1,3-изомер, а если они разделены двумя атомами углерода, то это пара- (сокращенно п-) или 1,4-изомер. В названиях заместители обозначаются буквами (о-, м-, п-) или цифрами.

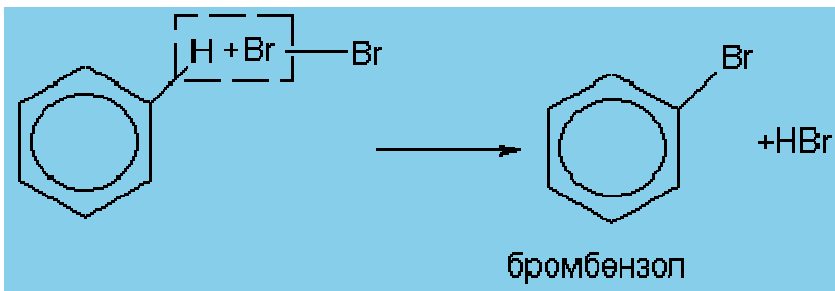


38. Свойства ароматических углеводородов

Свойства.

Бензол - бесцветная, летучая, огнеопасная жидкость со своеобразным запахом. В воде практически нерастворим. Горит сильно коптящим пламенем. Пары бензола с воздухом образуют взрывчатую смесь. Жидкий бензол и пары бензола ядовиты. При обычных условиях большинство ароматических углеводородов также представляют собой бесцветные жидкости, нерастворимые в воде, обладающие характерным запахом.

По химическим свойствам бензол и другие ароматические углеводороды отличаются от предельных и непредельных углеводородов. Наиболее характерны для них реакции замещения атомов водорода бензольного ядра. Они протекают легче, чем у предельных углеводородов. Таким путем получают множество органических соединений. Так, при взаимодействии бензола с бромом (в присутствии катализатора $FeBr_2$) атом водорода замещается атомом брома:



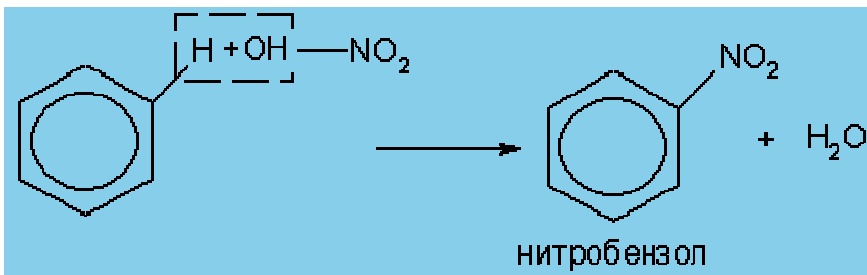
Бромбензол - бесцветная жидкость, нерастворимая в воде.

При другом катализаторе можно все атомы водорода в бензоле заместить на галоген. Это происходит, например, при пропускании в бензол хлора в присутствии хлорида алюминия:



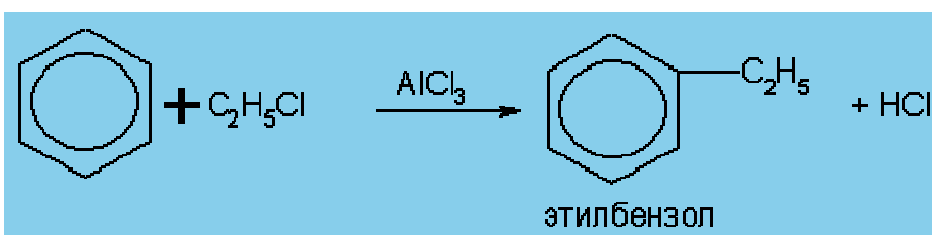
Гексахлорбензол - бесцветное кристаллическое вещество, применяемое для протравливания семян и консервирования древесины.

Если на бензол действовать смесью концентрированных азотной и серной кислот (нитрующей смесью), то атом водорода замещается нитрогруппой — NO₂:



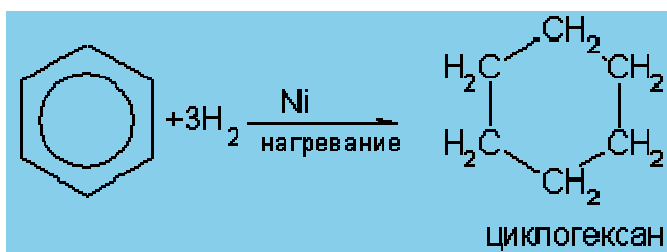
Это реакция нитрования бензола. Нитробензол - бледно-желтая маслянистая жидкость с запахом горького миндаля, нерастворима в воде, применяется в качестве растворителя, а также для получения анилина.

В молекуле бензола можно заместить атом водорода на алкильный радикал действием галогенопроизводных углеводородов в присутствии хлорида алюминия:



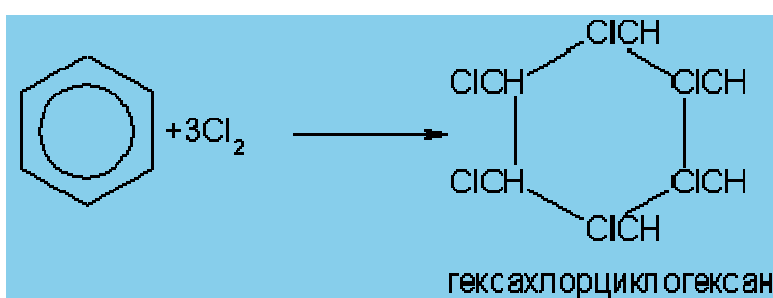
Реакции присоединения к бензолу протекают с большим трудом. Для их протекания необходимы особые условия: повышение температуры и давления, подбор катализатора,

световое облучение и др. Так, в присутствии катализатора - никеля или платины - бензол гидрируется, т.е. присоединяет водород, образуя циклогексан:



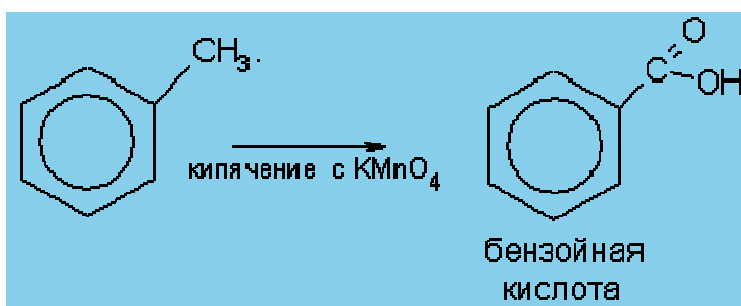
Циклогексан – бесцветная летучая жидкость с запахом бензина, в воде нерастворим.

При ультрафиолетовом облучении бензол присоединяет хлор:



Гексахлорциклогексан, или гексахлоран, - кристаллическое вещество, применяется как сильное средство для уничтожения насекомых.

Бензол не присоединяет галогеноводороды и воду. Он очень устойчив к окислителям. В отличие от непредельных углеводородов он не обесцвечивает бромную воду и раствор KMnO_4 . В обычных условиях бензольное кольцо не разрушается и при действии многих других окислителей. Однако гомологи бензола подвергаются окислению легче предельных углеводородов. При этом окислению подвергаются лишь радикалы, связанные с бензольным кольцом:

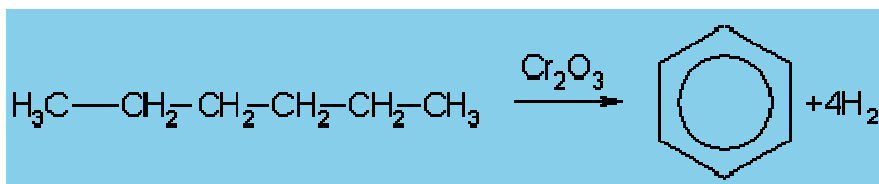


Таким образом, ароматические углеводороды могут вступать как в реакции замещения, так и в реакции присоединения, однако условия этих превращений значительно отличаются от аналогичных превращений предельных и непредельных углеводородов.

39. Получение ароматических углеводородов

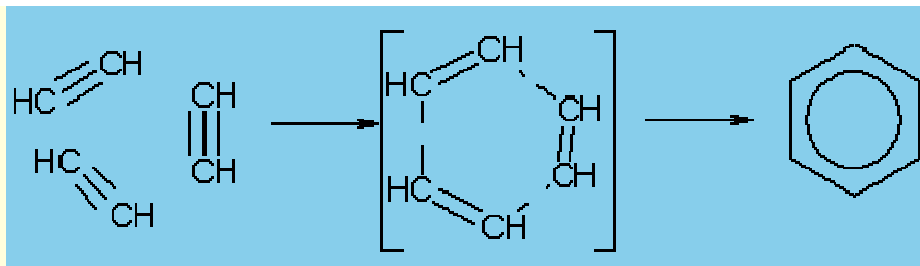
Получение. Бензол и его гомологи в больших количествах получают из нефти и каменноугольной смолы, образующейся при сухой перегонке каменного угля (коксовании). Сухая перегонка производится на коксохимических и газовых заводах.

Реакция превращения циклогексана в бензол (дегидрогенизация или дегидрирование) протекает при пропускании его над катализатором (платиновой чернью) при 300°C. Предельные углеводороды реакцией дегидрогенизации также можно превращать в ароматические. Например:



Реакции дегидрирования позволяют использовать углеводороды нефти для получения углеводородов ряда бензола. Они указывают на связь между различными группами углеводородов и на взаимное превращение их друг в друга.

По способу Н.Д. Зелинского и Б.А. Казанского бензол можно получить, пропуская ацетилен через нагретую до 600° С трубку с активированным углем. Весь процесс полимеризации трех молекул ацетилена можно изобразить схемой



40. Одноатомные и многоатомные спирты

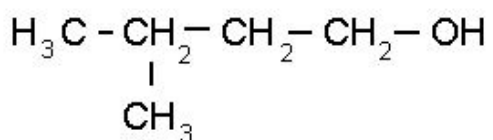
Спирты - производные углеводородов, в молекулах которых есть одна или несколько **гидроксильных групп OH**.

Все спирты делятся на *одноатомные* и *многоатомные*

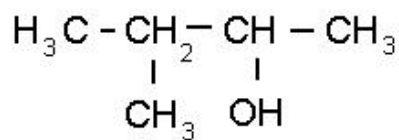
Одноатомные спирты - спирты, у которых имеется одна **гидроксильная группа**.

Бывают первичные, вторичные и третичные спирты:

- у **первичных спиртов** гидроксильная группа находится у первого атома углерода, у вторичных - у второго, и т.д.



Первичный спирт



Вторичный спирт

Свойства спиртов, которые являются изомерными, во многом похожи, но в некоторых реакциях они ведут себя по-разному.

Сравнивая относительную молекулярную массу спиртов (M_r) с относительными атомными массами углеводородов, можно заметить, что спирты имеют более высокую температуру кипения. Это объясняется наличием водородной связи между атомом Н в группе ОН одной молекулы и атомом О в группе ОН другой молекулы.

При растворении спирта в воде образуются водородные связи между молекулами спирта и воды. Этим объясняется уменьшение объёма раствора (он всегда будет меньше, чем сумма объёмов воды и спирта по отдельности).

Наиболее ярким представителем химических соединений этого класса является **этиловый спирт**. Его химическая формула C₂H₅-ОН. Концентрированный **этиловый спирт** (он же - **винный спирт** или **этанол**) получают из разбавленных его растворов путём перегонки; действует опьяняюще, а в больших дозах - это сильный яд, который разрушает живые ткани печени и клетки мозга.

При этом нужно отметить, что **этиловый спирт** полезен в качестве растворителя, консерванта, средства понижающего температуру замерзания какого-либо препарата. Ещё один не менее известный представитель этого класса - **метиловый спирт** (его ещё называют - **древесный** или **метанол**). В отличие от **этанола метанол** смертельно опасен даже в самых малых дозах! Сначала он вызывает слепоту, затем просто "убивает"!

Многоатомные спирты - спирты, имеющие несколько гидроксильных групп ОН.

Двухатомными спиртами называются **спирты**, содержащие две гидроксильные группы (группа ОН); спирты содержащие три гидроксильные группы - **трёхатомные спирты**. В их молекулах две или три гидроксильные группы никогда не оказываются присоединёнными к одному и тому же атому углерода.

Двухатомные спирты ещё называют *гликолями*, так как они обладают сладким вкусом, - это характерно для всех **многоатомных спиртов**

Многоатомные спирты с небольшим числом атомов углерода - это вязкие жидкости, **высшие спирты** - твёрдые вещества. **Многоатомные спирты** можно получать теми же синтетическими методами, что и **предельные многоатомные спирты**.

Этиленгликоль

Этиленгликоль - типичный представитель **многоатомных спиртов**. Его химическая формула CH₂ОН - CH₂ОН. - двухатомный спирт. Это сладкая жидкость, которая способна отлично растворяться в воде в любых пропорциях. В химических реакциях может участвовать как одна гидроксильная группа (-ОН), так и две одновременно.

Этиленгликоль - его растворы - широко применяются как антиобледенительное средство (**антифризы**). **Раствор этиленгликоля** замерзает при температуре -34⁰С, что в холодное время года может заменить воду, например для охлаждения автомобилей.

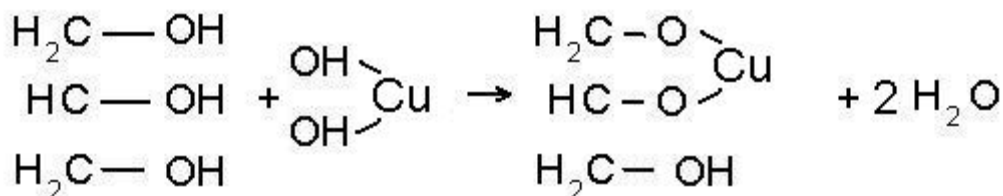
При всей пользе **этиленгликоля** нужно учитывать, это это очень сильный яд!

Глицерин

Все мы видели **глицерин**. Он продаётся в аптеках в тёмных пузырьках и представляет собой вязкую бесцветную жидкость, сладковатую на вкус. **Глицерин** - это **трёхатомный спирт**. Он очень хорошо растворим в воде, кипит при температуре 2220 °С.

Химические свойства глицерина во многом сходны со свойствами одноатомных спиртов, но глицерин может реагировать с гидроксидами металлов (например, гидроксидом меди Cu(OH)₂), при этом образуются глицераты металлов - химические соединения, подобные солям.

Реакция с гидроксидом меди - типовая для глицерина. В процессе химической реакции образуется ярко-синий раствор **глицерата меди**



41. Получение спиртов

1. **Получение этилового спирта** (или винный спирт) путём брожения углеводов:

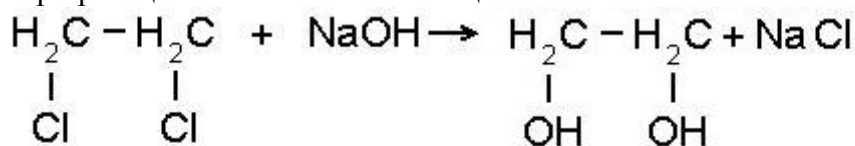


Суть брожения заключается в том, что один из простейших [сахаров - глюкоза](#), получаемый в технике из крахмала, под влиянием дрожжевых грибков распадается на этиловый спирт и углекислый газ. Установлено, что процесс брожения вызывают не сами микроорганизмы, а выделяемые ими вещества - *зимазы*. Для получения этилового спирта обычно используют растительное сырьё, богатое крахмалом: клубни картофеля, хлебные зёрна, зёрна риса и т.д.

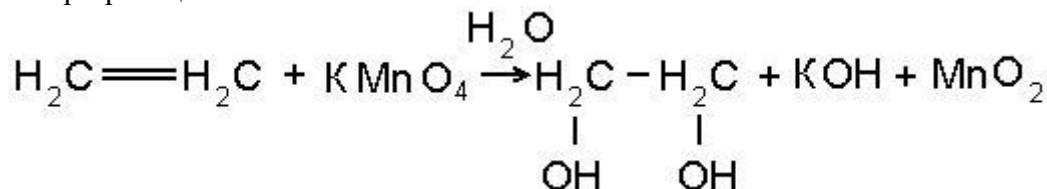
2. Гидратация этилена в присутствии серной или фосфорной кислоты



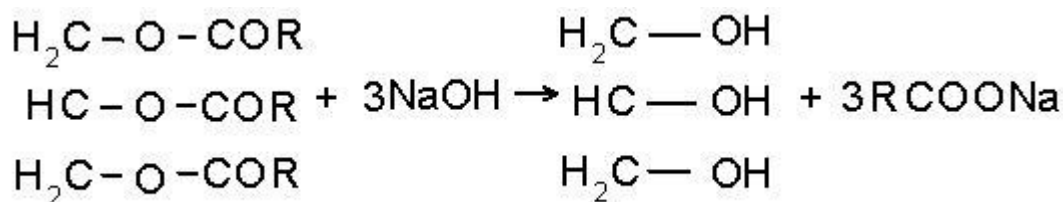
3. При реакции галогеналканов со щёлочью:



4. При реакции окисления алкенов



5. Гидролиз жиров: в этой реакции получается всем известный спирт -

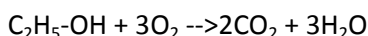


глицерин

Кстати, **глицерин** входит в состав многих косметических средств как консервант и как средство, предотвращающее замерзание и высыхание!

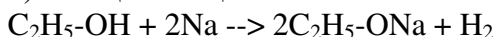
42. Свойства спиртов

1) **Горение:** Как и большинство органических веществ спирты горят с образованием углекислого газа и воды:



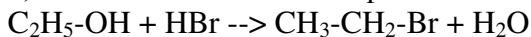
При их горении выделяется много теплоты, которую часто используют в лабораториях (лабораторные горелки). Низшие спирты горят почти бесцветным пламенем, а у высших спиртов пламя имеет желтоватый цвет из-за неполного сгорания углерода.

2) Реакция со щелочными металлами



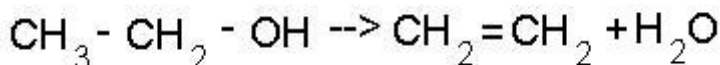
При этой реакции выделяется водород и образуется *алкоголят* натрия. **Алкоголяты** похожи на соли очень слабой кислоты, а также они легко гидролизуются. Алкоголяты крайне неустойчивы и при действии воды - разлагаются на спирт и щелочь. Отсюда следует вывод, что одноатомные спирты не реагируют со щелочами!

3) Реакция с галогеноводородом



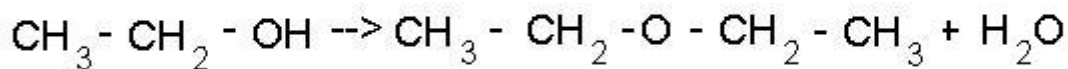
В этой реакции образуется галогеноалкан (бромэтан и вода). Такая химическая реакция спиртов обусловлена не только атомом водорода в гидроксильной группе, но и всей гидроксильной группой! Но эта реакция обратима: для её протекания нужно использовать водоотнимающее средство, например серную кислоту.

4) Внутримолекулярная дегидратация (в присутствии катализатора H_2SO_4)



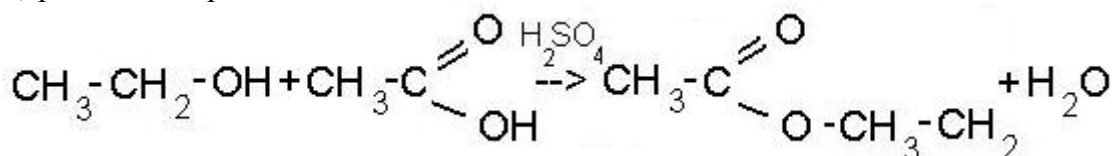
В этой реакции при действии концентрированной серной кислоты и при нагревании происходит **дегидратация спиртов**. В процессе реакции образуется непредельный углеводород и вода.

Отщепление атома водорода от спирта может происходить в его же молекуле (то есть происходит перераспределение атомов в молекуле). Эта реакция является **межмолекулярной реакцией дегидратации**. Например, так:



В процессе реакции происходит образование простого эфира и воды.

5) реакция с карбоновыми кислотами:

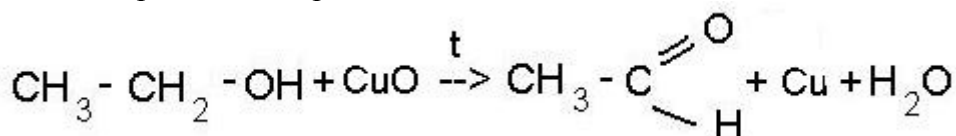


Если добавить к спирту карбоновую кислоту, например уксусную, то произойдёт образование простого эфира. Но сложные эфиры менее устойчивы, чем простые эфиры. Если реакция образования простого эфира почти необратима, то образование сложного эфира - обратимый процесс. Сложные эфиры легко подвергаются гидролизу, распадаясь на спирт и карбоновую кислоту.

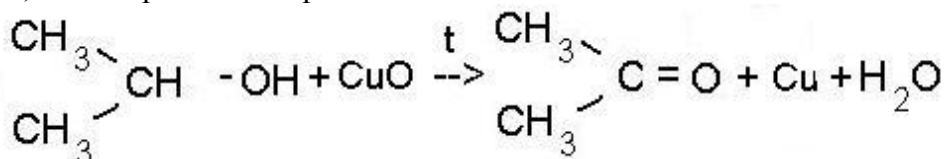
б) Окисление спиртов.

Кислородом воздуха при обычной температуре спирты не окисляются, но при нагревании в присутствии катализаторов идёт окисление. Примером может служить оксид меди (CuO), марганцовка (KMnO₄), хромовая смесь. При действии окислителей получаются различные продукты и зависят от строения исходного спирта. Так, первичные спирты превращаются в альдегиды (реакция А), вторичные - в кетоны (реакция Б), а третичные спирты устойчивы к действию окислителей.

- а) для первичных спиртов



- б) для вторичных спиртов

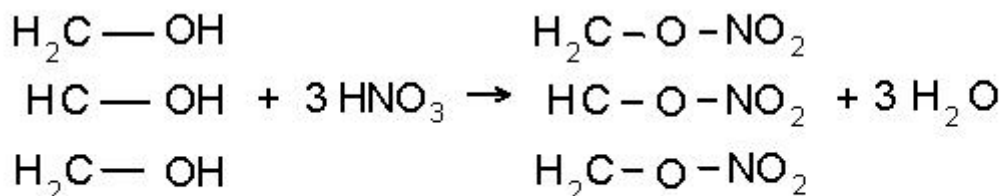


- в) третичные спирты оксидом меди не окисляются!

Что касается **многоатомных спиртов**, то они имеют сладковатый вкус, но некоторые из них ядовиты. **Свойства многоатомных спиртов** похожи на **одноатомные спирты**, при этом различие в том, что реакция идёт не по одной к гидроксильной группе, а по нескольким сразу.

Одно из основных отличий - **многоатомные спирты** легко вступают в реакцию гидроксидом меди. При этом получается прозрачный раствор ярко сине-фиолетового цвета. Именно этой реакцией можно выявлять наличие многоатомного спирта в каком-либо растворе.

Взаимодействуют с азотной кислотой:



С точки зрения практического применения наибольший интерес представляет реакция с азотной кислотой. Образующийся **нитроглицерин** и **динитроэтиленгликоль** используют в качестве взрывчатых веществ, **атринитроглицерин** - ещё и в медицине, как сосудорасширяющее средство.

43. Закон действующих масс

При постоянной температуре скорость химической реакции пропорциональна произведению концентрации реагирующих веществ, возведенных в некоторые степени. Для реакции (4.3.1):

$$\omega = k c_A^p c_B^q, \quad (4.3.2)$$

где k - константа скорости реакции (не зависит от концентрации реагирующих веществ численно равна скорости реакции, когда концентрации реагирующих веществ равны 1), p и q - числа, характеризующие порядок реакции по веществу А и по веществу В. $n = p + q$ называется порядком реакции или суммарным, общим порядком реакции. Зависимость (4.3.2) является математическим выражением Закона действующих масс для реакции (4.3.1).

Может возникнуть вопрос, почему в выражении (4.3.2) мы в степенях пишем p и q , а не a и b ? Дело в том, что любое уравнение химической реакции, которое мы пишем, характеризуя превращение веществ, не отражает реальный молекулярный механизм реакции. Так, простая реакция взаимодействия водорода и кислорода с образованием воды сегодня требует написания 18 элементарных стадий, через которые проходит реальный процесс. p будет равно a , а q равно b , если реакция (4.3.1) выражает реальный элементарный акт взаимодействия молекул.

44. Влияние температуры на скорости реакции

Правило Вант-Гоффа — эмпирическое правило, позволяющее в первом приближении оценить влияние температуры на [скорость химической реакции](#) в небольшом температурном интервале (обычно от 0 °С до 100 °С). [Я. Х. Вант-Гофф](#) на основании множества экспериментов сформулировал следующее правило:

При повышении температуры на каждые 10 градусов константа скорости гомогенной элементарной реакции увеличивается в два—четыре раза.

Уравнение, которое описывает это правило, следующее:

$$V_2 = V_1 \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

где V_2 — скорость реакции при температуре T_2 , V_1 — скорость реакции при температуре T_1 , γ — температурный коэффициент реакции (если он равен 2, например, то

скорость реакции будет увеличиваться в 2 раза при повышении температуры на 10 градусов).

Следует помнить, что правило Вант-Гоффа применимо только для реакций с энергией активации 60-120 кДж/моль в температурном диапазоне 10-400 °С. Правилу Вант-Гоффа также не подчиняются реакции, в которых принимают участие громоздкие молекулы, например, белки в биологических системах. Температурную зависимость скорости реакции более корректно описывает [уравнение Аррениуса](#).

Из уравнения Вант-Гоффа температурный коэффициент вычисляется по формуле:

$$\gamma = (V_2/V_1)^{10/(T_2-T_1)}$$

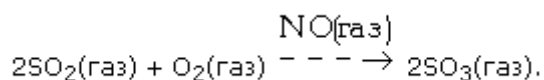
45. Влияние катализатора

Катализатором называют вещество, участвуя в химической реакции, изменяет скорость реакции, но не входит в продукты реакции. Если взять за основу рассуждений уравнение Аррениуса и руководствоваться теорией столкновений, то будет сразу же ясно, что катализатор не влияет на общее число столкновений, но может увеличить число активных столкновений, если ему удастся понизить энергию активации. В химической кинетике создана специальная теория активированного комплекса (промежуточного образования из столкнувшихся молекул), которая наглядно объясняет роль катализатора в ускорении химических реакций. Для иллюстрации берут простейшую химическую реакцию:

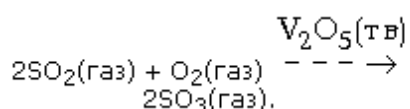


и говорят, что при столкновении атома X с молекулой YZ сначала образуется активированный комплекс X...Y...Z, энергия которого как раз на величину энергии активации больше, чем суммарная энергия X и YZ. После того как активированный комплекс образовался, он может развалиться на продукты реакции XY и Z. Далее изображают на графике потенциальную энергию системы как функцию координаты реакции. Катализатор образует с реагирующими молекулами другие промежуточные соединения с меньшей энергией. При их распаде катализатор вновь регенерируется и образуются продукты реакции. На этом графике пути реакции с катализатором соответствует пунктирная линия.

При гомогенном катализе и катализатор, и реагенты находятся в одной фазе (в растворе или в газовой фазе):



При гетерогенном катализе катализатор находится в другой фазе, как правило, твердой, и реакция идет на поверхности катализатора:



Положительные катализаторы ускоряют химические превращения, а отрицательные (ингибиторы) - замедляют реакции. Так, глицерин замедляет реакцию разложения перекиси водорода.

46. Первый закон Рауля

Зако́ны Ра́уля — общее название открытых французским химиком [Ф. М. Раулем](#) в [1887](#) г. количественных закономерностей, описывающих некоторые коллигативные (зависящие от [концентрации](#), но не от природы растворённого вещества) свойства [растворов](#).

Первый закон Рауля связывает давление [насыщенного пара](#) над раствором с его составом; он формулируется следующим образом:

- [Парциальное давление](#) насыщенного пара компонента раствора прямо пропорционально его [мольной доле](#) в растворе, причём коэффициент пропорциональности равен давлению насыщенного пара над чистым компонентом.

$$P_i = P_i^0 X_i$$

Для бинарного раствора, состоящего из компонентов А и В (компонент А считаем растворителем) удобнее использовать другую формулировку:

- *Относительное понижение парциального давления пара растворителя над раствором не зависит от природы растворённого вещества и равно его мольной доле в растворе.*

$$\frac{(P_A^0 - P_A)}{P_A^0} = X_B$$

Растворы, для которых выполняется закон Рауля, называются [идеальными](#). Идеальными при любых концентрациях являются растворы, компоненты которых очень близки по физическим и химическим свойствам ([оптические изомеры](#), [гомологи](#) и т. п.), и образование которых не сопровождается изменением объёма и выделением либо поглощением [теплоты](#). В этом случае силы [межмолекулярного взаимодействия](#) между однородными и разнородными частицами примерно одинаковы, и образование раствора обусловлено лишь [энтропийным](#) фактором.

47. Второй закон Рауля

Тот факт, что давление паров над раствором отличается от давления паров над чистым растворителем, существенно влияет на процессы [кристаллизации](#) и [кипения](#). Из первого закона Рауля выводятся два следствия, касающиеся понижения температуры замерзания и повышения температуры кипения растворов, которые в объединённом виде известны как *второй закон Рауля*.

Понижение температуры кристаллизации растворов

Условием кристаллизации является равенство давления насыщенного пара растворителя над раствором давлению пара над твёрдым растворителем. Поскольку давление пара растворителя над раствором всегда ниже, чем над чистым растворителем, это равенство всегда будет достигаться при температуре более низкой, чем температура замерзания растворителя. Так, океанская вода начинает замерзать при температуре около минус 2 °С.

Разность между температурой кристаллизации растворителя T_{fr}° и температурой начала кристаллизации раствора T_{fr} есть понижение температуры кристаллизации.

- Понижение температуры кристаллизации бесконечно разбавленных растворов не зависит от природы растворённого вещества и прямо пропорционально [моляльной концентрации](#) раствора.

$$T_{fr}^{\circ} - T_{fr} = \Delta T_{fr} = K m$$

Поскольку по мере кристаллизации растворителя из раствора концентрация последнего возрастает, растворы не имеют определённой температуры замерзания и кристаллизуются в некотором интервале температур.

48. Первый закон термодинамики

Приведем современную формулировку первого закона термодинамики: “Количество теплоты, сообщаемое системе, расходуется на изменение внутренней энергии системы и на совершение системой работы против внешних сил. Для элементарного количества теплоты ΔQ , элементарной работы ΔA и бесконечно малого изменения dU внутренней энергии первый закон термодинамики имеет вид:

$$\Delta Q = dU + \Delta A''$$

Внутренняя энергия идеального газа зависит только от его абсолютной температуры и пропорциональна массе газа. Она зависит от теплового движения молекул

Приведенное современное понимание внутренней энергии и первого закона термодинамики соответствует принятой в науке кинетической гипотезе о природе теплоты и разработанной на ее основе молекулярно - кинетической теории (МКТ). Однако в показана несостоятельность МКТ и кинетической гипотезы. Там же обосновано, что тепловая энергия Q характеризуется массой m эфира и определяется соотношением:

$$Q = mc^2$$

где c — скорость света в эфирной среде околоземного вакуума.

Отсюда следует, что увеличение внутренней энергии зависит не от теплового движения молекул, а от количества тепловой энергии полученной в виде массы эфира.

В рассмотрены изопроцессы в идеальном газе с позиции эфирной природы теплоты и получены следующие результаты: **количество теплоты, сообщаемое системе, остается в системе в виде массы эфира, увеличивая массу системы на величину увеличения эфиросодержания системы; при этом часть теплоты идет на увеличение температуры, а другая часть — на совершение работы и эта часть может быть получена из системы только при соответствующем количестве работы, произведенной над системой.**

Увеличение эфиросодержания системы на величину $\Delta M_{\text{Э}}$ соответствует увеличению тепловой энергии системы на величину ΔQ и из соотношения определится:

$$\Delta M_{\text{Э}} = \Delta Q / c^2$$

Теперь можем сформулировать первый закон термодинамики:

“Все количество теплоты, сообщаемое системе, идет на увеличение внутренней энергии U системы и массы системы на величину увеличения эфиросодержания системы $\Delta M_{\text{Э}}$; при этом часть теплоты идет на увеличение температуры, а другая часть — на совершение работы и эта часть может быть получена из системы только при соответствующем количестве работы, произведенной над системой. Для элементарного количества теплоты ΔQ , элементарной работы ΔA и бесконечно малого изменения dU_{T} энергии, связанной с изменением температуры, первый закон термодинамики имеет вид:

$$\Delta Q = \Delta U = dU_{\text{T}} + \Delta U_{\text{A}} (\Delta A) = \Delta M_{\text{Э}} \cdot c^2''$$

49. Второй закон термодинамики

Второй закон термодинамики получен опытным путем и сформулирован следующим образом: “невозможен процесс, единственным результатом которого является передача энергии в форме теплоты от тела менее нагретого к телу более нагретому” Но теория бесчастичного эфира позволяет дать теоретическое доказательство этого закона следующим образом. При рассмотрении идеальных газов в показано, что *температура газа определяется количеством тепловой энергии (и соответствующим ей количеством*

массы эфира), приходящейся на межмолекулярную область одной молекулы. Следовательно, более нагретое тело (имеющее большую температуру) в межмолекулярной области имеет больше массы эфира, что приводит к большей плотности этого эфира, что соответствует большему давлению, создаваемому этим эфиром. Поэтому газообразный эфир (подобно газу) из области большего давления идет в область меньшего давления, т.е. в область меньшего значения температуры. Газообразный эфир (подобно газу) не может из области меньшего давления идти в область большего давления. Поэтому тепловая энергия (эфир) не может передаваться от менее нагретого тела к более нагретому. Второй закон термодинамики доказан.

50. Термохимия

Термохимия — раздел химической термодинамики, в задачу которой входит определение и изучение тепловых эффектов реакций, а также установление их взаимосвязей с различными физико-химическими параметрами. Ещё одной из задач термохимии является измерение теплоёмкостей веществ и установление их теплот фазовых переходов.

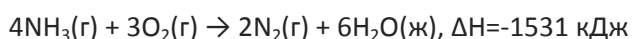
Основные понятия и законы термохимии

Термохимические уравнения

Термохимические уравнения реакций - это уравнения, в которых около символов химических соединений указываются агрегатные состояния этих соединений или кристаллографическая модификация и в правой части уравнения указываются численные значения тепловых эффектов

Важнейшей величиной в термохимии является стандартная теплота образования (стандартная энтальпия образования). Стандартной теплотой (энтальпией) образования сложного вещества называется тепловой эффект (изменение стандартной энтальпии) реакции образования одного моля этого вещества из простых веществ в стандартном состоянии. Стандартная энтальпия образования простых веществ в этом случае принята равной нулю.

В термохимических уравнениях необходимо указывать агрегатные состояния веществ с помощью буквенных индексов, а тепловой эффект реакции (ΔH) записывать отдельно, через запятую. Например, термохимическое уравнение



показывает, что данная химическая реакция сопровождается выделением 1531 кДж теплоты, при давлении 101 кПа, и относится к тому числу молей каждого из веществ, которое соответствует стехиометрическому коэффициенту в уравнении реакции. В термохимии также используют уравнения, в которых тепловой эффект относят к одному молю образовавшегося вещества, применяя в случае необходимости дробные коэффициенты.

Тепловой эффект химической реакции равен разности между суммарной энтальпией образования всех продуктов реакции и всех исходных веществ, с учетом стехиометрических коэффициентов (количества молей прореагировавших веществ). То есть, тепловой эффект химической реакции рассчитывается по общему выражению:

$$\Delta H = (\sum \Delta H_{\text{продуктов}}) - (\sum \Delta H_{\text{исходных}})$$

Таким образом, чем устойчивее продукты реакции и чем выше внутренняя энергия исходных соединений, тем выше тепловой эффект реакции, что является прямым следствием из закона минимума энергии и максимума энтропии. Для расчетов тепловых эффектов реакций в стандартных условиях используют стандартные энтальпии образования соединений, взятые из справочных таблиц.

Закон Гесса

Основная статья: [Закон Гесса](#)

В основе термохимических расчётов лежит закон Гесса: *Тепловой эффект (ΔH) химической реакции (при постоянных P и T) зависит от природы и физического состояния исходных веществ и продуктов реакции и не зависит от пути её протекания.*