

**ФГОУ ВО СТАВРОПОЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
АГРАРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

**А.Н. Шипуля, Е.В. Пашкова,
Ю.А. Безгина, Е.В. Волосова**

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КУРС ЛЕКЦИЙ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|---|--|
| Введение | |
| Глава 1. Теоретические основы органической химии | |
| 1.1. Предмет органической химии..... | |
| 1.2. Теория строения органических соединений А.М. Бутлерова..... | |
| 1.3. Изомерия органических соединений..... | |
| 1.3.1. Структурная изомерия..... | |
| 1.3.1.1. Скелетная изомерия..... | |
| 1.3.1.2. Изомерия по положению заместителей..... | |
| 1.3.1.3. Изомерия по характеру кратных связей и их положению..... | |
| 1.3.1.4. Метамерия..... | |
| 1.3.1.5. Валентная изомерия..... | |
| 1.3.1.6. Изомерия по последовательности соединения молекулярных фрагментов..... | |
| 1.3.2. Пространственная изомерия (стереоизомерия)..... | |
| 1.3.2.1. Геометрическая изомерия..... | |
| 1.3.2.2. Оптическая изомерия..... | |
| 1.4. Классификация органических соединений..... | |
| Глава 2. Углеводороды | |
| 2.1. Классификация углеводородов..... | |
| 2.2. Предельные ациклические углеводороды (алканы)..... | |
| 2.3. Непредельные ациклические углеводороды (алкены, алкины)..... | |
| 2.4. Диеновые углеводороды (алкадиены)..... | |
| 2.5. Ароматические углеводороды (арены)..... | |
| 2.6. Основное сырье для получения углеводородов..... | |
| 2.6.1. Нефть и природные газы..... | |
| 2.6.2. Каменный уголь, торф и сланцы..... | |
| Глава 3. Кислородсодержащие органические соединения | |
| 3.1. Спирты..... | |
| 3.1.1. Одноатомные спирты..... | |
| 3.1.2. Многоатомные спирты..... | |
| 3.2. Фенолы..... | |
| 3.3. Альдегиды и кетоны..... | |
| 3.3.1. Альдегиды..... | |
| 3.3.2. Кетоны..... | |
| 3.4. Карбоновые кислоты..... | |

| | |
|---|--|
| 3.4.1. Монокарбоновые одноосновные предельные кислоты..... | |
| 3.4.2. Непредельные карбоновые кислоты..... | |
| 3.4.3. Дикарбоновые кислоты..... | |
| 3.4.4. Ароматические карбоновые кислоты..... | |
| 3.4.5. Оксикислоты..... | |
| 3.5. Эфиры. Жиры..... | |
| 3.5.1. Простые эфиры..... | |
| 3.5.2. Сложные эфиры..... | |
| 3.5.3. Жиры..... | |
| Глава 4. Углеводы..... | |
| 4.1. Классификация углеводов..... | |
| 4.2. Моносахариды..... | |
| 4.3. Дисахариды..... | |
| 4.4. Полисахариды..... | |
| Глава 5. Азотсодержащие органические соединения..... | |
| 5.1. Амины..... | |
| 5.2. Ароматические амины..... | |
| 5.3. Аминокислоты..... | |
| 5.4. Амиды карбоновых кислот..... | |
| Глава 6. Белки и пептиды..... | |
| Глава 7. Гетероциклические соединения..... | |
| 7.1. Классификация гетероциклических соединений..... | |
| 7.2. Пятичленные гетероциклы с одним гетероатомом..... | |
| 7.3. Шестичленные гетероциклы с одним гетероатомом..... | |
| 7.4. Шестичленные гетероциклы с двумя атомами азота и их производные..... | |

Введение

В данном учебном пособии на современном уровне и в доступной форме в виде таблиц, схем и рисунков изложен материал по курсу органической химии. Такая форма изложения материала является наиболее удобной для изучения дисциплины, систематизации и закрепления полученных знаний.

Приведенный в пособии справочный материал обеспечивает высокий уровень информативности и изложен в соответствии с программой по органической химии для студентов биологических специальностей. Материал учебного пособия представлен с учетом междисциплинарных связей данного предмета с другими дисциплинами. Важное значение имеют разделы курса органической химии, освещающие практическое применение органических соединений.

Учебное пособие предназначено для студентов биологических направлений вузов.

ГЛАВА 1

Теоретические основы органической химии

1.1. ПРЕДМЕТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

В настоящее время органической химией называют химию соединений углерода, а органическими веществами – такие вещества, которые содержат углерод.

Органические вещества являются материальными носителями жизни на Земле. Каждая живая клетка содержит десятки органических соединений, в том числе таких сложных, как липиды, белки, углеводы, нуклеиновые кислоты, гормоны, витамины, которые находятся в постоянных взаимопревращениях, обеспечивая жизнедеятельность организмов. Эти превращения происходят в соответствии с закономерностями, определяющими свойства различных классов органических соединений. Знание этих закономерностей необходимо для последующего изучения таких наук как биохимия, физиология растений и животных, микробиология, фитопатология, почвоведение, генетика и других, являющихся фундаментом биологического образования.

Органические соединения приобрели в настоящее время большое значение и широко вошли во все сферы народного хозяйства. Сельскому хозяйству органическая химия дает средства борьбы с сорняками (гербициды), насекомыми и грибами (инсектициды, фунгициды), высокоактивные препараты, обеспечивающие интенсивный рост и высокую урожайность растений и продуктивность животных.

1.2. ТЕОРИЯ СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ А.М. БУТЛЕРОВА

Основой для правильного и глубокого понимания химической природы органических веществ служит теория химического строения А.М. Бутлерова. Основные положения теории строения:

1. В молекулах соединений существует определенный порядок связи атомов, который и носит название строения.
2. Химические свойства соединения определяются составом и строением его молекул.
3. Различное строение при одном и том же составе и молекулярной массе вещества обуславливает явление изомерии.
4. Атомы в молекуле вещества оказывают взаимное влияние друг на друга, что определяет реакционную способность вещества.

Положения теории А.М. Бутлерова объясняют причины многообразия органических соединений, явление изомерии и решают проблемы объяснения основы взаимного влияния.

1.3. ИЗОМЕРИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Изомерия – это явление существования отличающихся по свойствам химических соединений с одинаковым качественным и количественным составом и молекулярной массой, т. е. с одинаковой молекулярной формулой.

В зависимости от сложности молекул число изомеров меняется от единицы и, в принципе, до бесконечности (о веществе, существующем в виде одного единственного изомера, говорят, что оно изомеров не имеет). Причем, если сложность однотипных молекул увеличивается в арифметической прогрессии, число возможных изомеров возрастает в геометрической прогрессии. Например, с увеличением числа углеродных атомов в молекулах предельных углеводородов число изомеров возрастает следующими образом: для C_6 оно равно 5, для C_7 – 9, для C_8 – 18, для C_{20} – 366319, для C_{40} – 62 491 178 805 831.

В основе современной классификации изомерии лежит характер различий между изомерами. Все известные виды изомерии могут быть объединены в два типа: структур-

ную изомерию и пространственную. В первом случае различие – в порядке соединения атомов в молекуле, во втором – только в пространственном их положении. Таким образом, структурная изомерия базируется на теории химического строения А.М. Бутлерова, а пространственная изомерия основывается на стереохимических представлениях Вант-Гоффа и Ле Беля.

1.3.1. Структурная изомерия

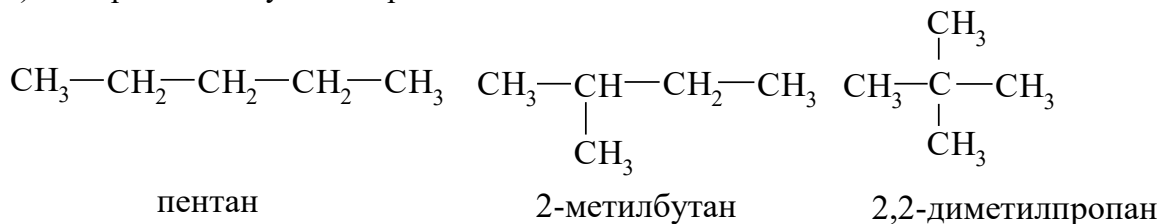
Структурные изомеры – это изомеры, имеющие разную структурную формулу, т. е. разный порядок соединения атомов в молекуле. Различное строение имеет следствием существенное отличие в физических и химических свойствах изомеров. В зависимости от особенностей структурных отличий изомеров различают несколько видов структурной изомерии.

1.3.1.1. Скелетная изомерия

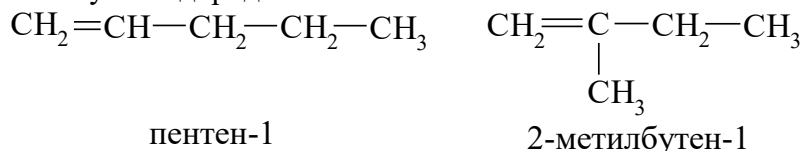
(изомерия углеродного скелета, изомерия цепи)

Органическую химию определяют как химию соединений углерода. Связанные между собой атомы углерода образуют углеродный скелет – остов молекулы, с которым соединены другие атомы и группы атомов. **Скелетная изомерия** обусловлена различным порядком соединения атомов углерода и имеет место в любом классе органических соединений, например:

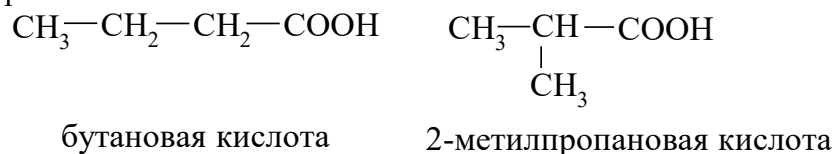
а) для предельных углеводородов



б) для этиленовых углеводородов

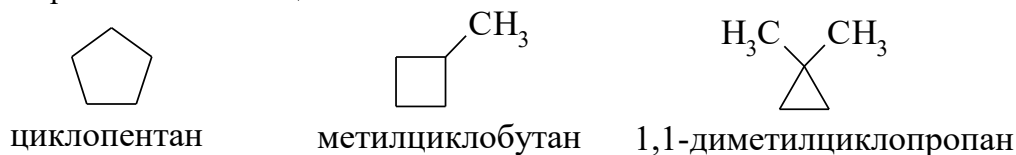


в) для карбоновых кислот

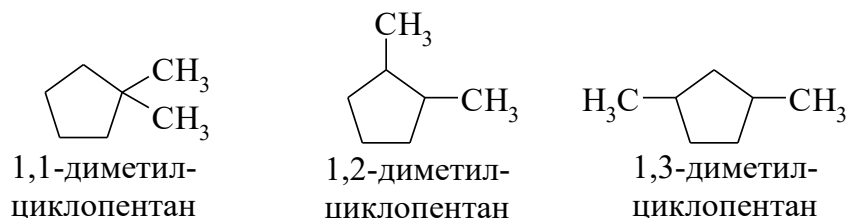


В случае карбоциклических соединений к скелетной относятся следующие виды изомерии:

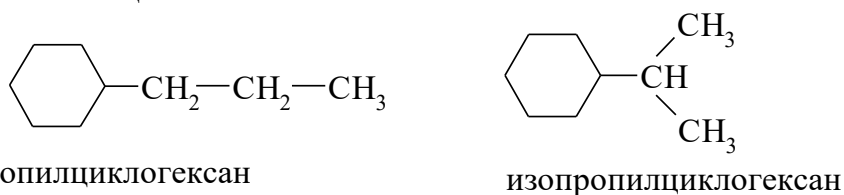
а) изомерия по величине цикла



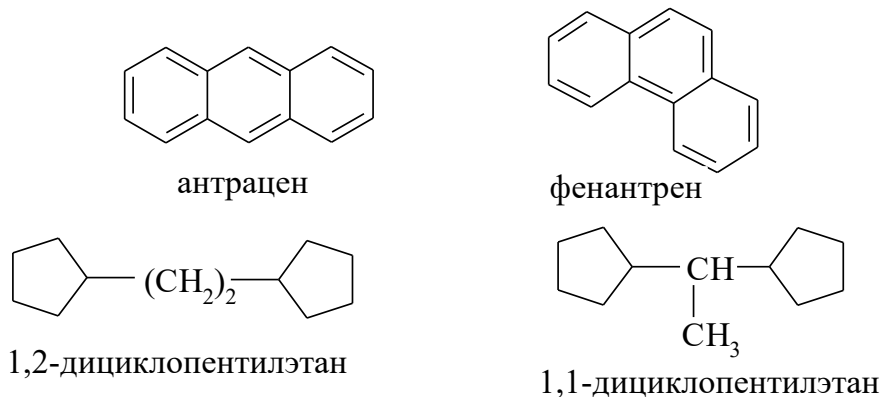
б) изомерия по положению углеродных заместителей в кольце



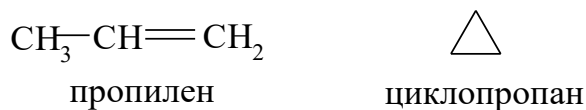
в) изомерия боковых цепей



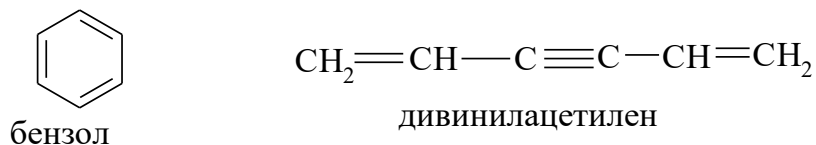
г) изомерия по взаимному положению колец



Примером цикло-цепной скелетной изомерии является изомерия алкенов и алициклов:



К этому же виду относятся изомерные бензол и дивинилацетилен:

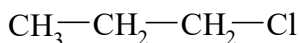


В случае гетероциклов скелетными являются изомеры, отличающиеся положением гетероатома в несимметричном кольце:

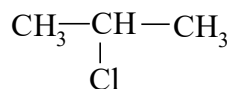


1.3.1.2. Изомерия по положению заместителей

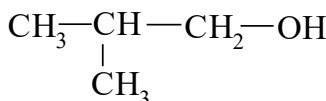
При одном и том же углеродном скелете соединения могут отличаться лишь положением неуглеродного радикала, такие вещества называются **изомерами по положению заместителя**, например:



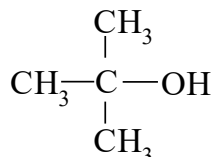
1-хлорпропан



2-хлорпропан

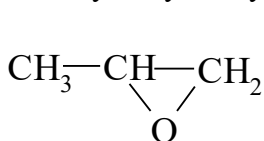


2-метилпропанол-1

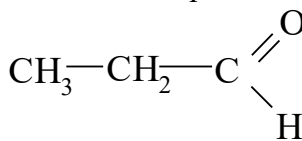


2-метилпропанол-2

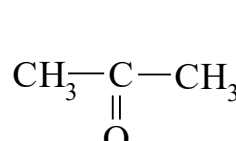
К данному виду следует отнести и изомерию альдегидов, кетонов и эпоксидов:



эпоксипропан

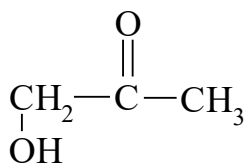


пропаналь

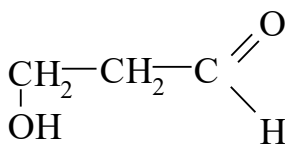


пропанон (ацетон)

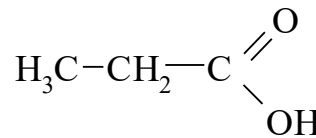
Если заместителей два или больше, общее число изомеров при прочих равных условиях возрастает, так как появляются изомеры по взаимному положению заместителей. Например, известно 4 структурных изомера формулы $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ и 9 изомеров $\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_2$. При различных заместителях изомеры могут относиться к разным классам органических соединений:



гидроксиацетон

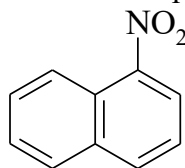


3-гидроксипропаналь

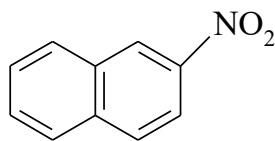


пропионовая кислота

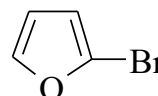
Существуют многочисленные примеры изомеров по положению заместителей для карбоциклических и гетероциклических соединений, например:



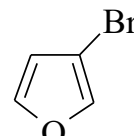
1-нитронафталин



2-нитронафталин



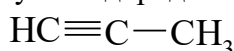
2-бромфуран



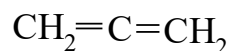
3-бромфуран

1.3.1.3. Изомерия по характеру кратных связей и их положению

Данный вид изомерии обусловлен различием кратных связей, их положением в углеродном скелете или их взаимным расположением. Изомерами, например, являются ацетиленовые и диеновые углеводороды:



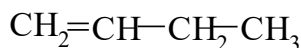
пропин



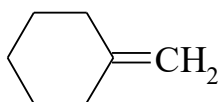
аллен (пропадиен)

Таковую же молекулярную формулу $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ имеют также циклоалкены и бициклические углеводороды, ибо каждая двойная связь, как и кольцо, приводит к уменьшению числа атомов водорода на 2. Следовательно, они также являются изомерами алкинов и алкадиенов, но изомерами скелетного типа.

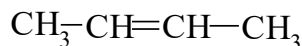
Единственным отличием приведенных ниже изомеров является положение двойной связи:



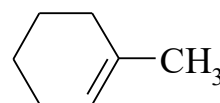
бутен-1



метиленциклогексан



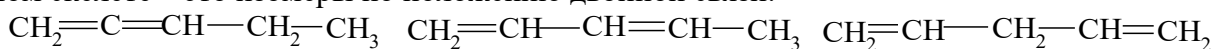
бутен-2



1-метилциклогексен

В последнем примере двойная связь в одном случае находится вне цикла (экзоциклическая), в другом – внутри него (эндоциклическая). Как правило, эндо-соединение более устойчиво.

Известная классификация диенов на кумулированные, сопряженные и изолированные. Она основана на взаимном положении двух двойных связей. При одном и том же углеродном скелете – это изомеры по положению двойной связи:

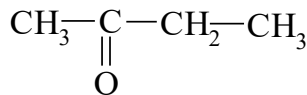


пентадиен-1,2

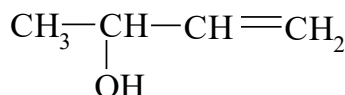
пентадиен-1,3

пентадиен-1,4

К этому же виду относится изомерия альдегидов и кетонов с непредельными спиртами, например:



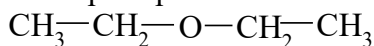
бутанон-2



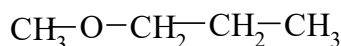
бутен-3-ол-2

1.3.1.4. Метамерия

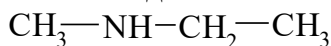
Метамерами называются изомеры, отличающиеся величиной углеводородных радикалов у одного и того же мнововалентного атома. В качестве такого атома может быть кислород, сера, азот и др. Метамерия характерна для простых эфиров, аминов, гетероциклов и др. соединений. Например:



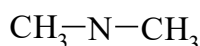
диэтиловый эфир



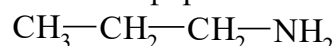
метилпропиловый эфир



метилэтиламин

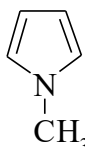


триметиламин

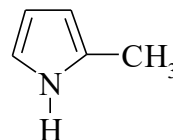


пропиламин

Метамерами являются также гетероциклические соединения типа 1- и 2-метилпиррола:



1-метилпиррол



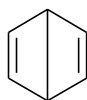
2-метилпиррол

1.3.1.5. Валентная изомерия

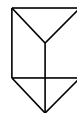
Это особый случай структурной изомерии, при которой изомеры можно перевести друг в друга лишь за счет перераспределения связей. Например, валентными изомерами бензола (а) являются бицикло[2.2.0]гексадиен-2,5 (б, “бензол Дьюара”), призмат (в, “бензол Ладенбурга”), бензвален (г):



a



б



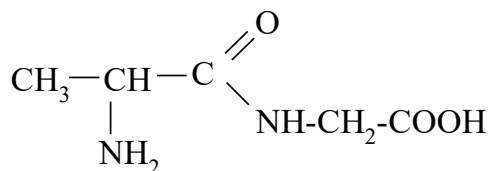
в



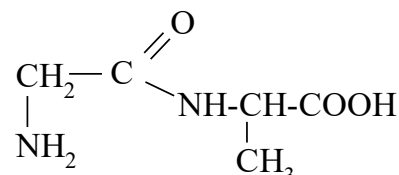
г

1.3.1.6. Изомерия по последовательности соединения молекулярных фрагментов

Данный вид структурной изомерии имеет место в случае олиго- и поликонденсатов и обусловлен разным порядком соединения мономерных звеньев (фрагментов). Например, уже из двух аминокислот может быть получено два дипептида:



аланилглицин



глицилаланин

Из трех аминокислот – 6 трипептидов, а число сочетаний из 20 аминокислот (первичная структура белка) составляет астрономическое число $1,4 \cdot 10^{18}$, чем, в частности, объясняется бесконечное многообразие белков.

1.3.2. Пространственная изомерия (стереоизомерия)

Пространственные изомеры (стереоизомеры) – это вещества, имеющие одинаковую структурную формулу, т. е. одинаковый порядок соединения атомов молекуле, но различное их пространственное положение. Поскольку пространственная изомерия, с одной стороны, чрезвычайно широко представлена в живой природе, а с другой менее наглядна и требует пространственного воображения, этот тип изомерии требует более детального обсуждения. В рамках стереоизомерии различают геометрическую и оптическую изомерию.

1.3.2.1. Геометрическая изомерия

Геометрические изомеры отличаются пространственным расположением заместителей относительно связи (или системы связей), вращение вокруг которой невозможно или сильно затруднено и при обычных условиях не происходит. Геометрическая изомерия наиболее хорошо изучена для олефинов и их производных, а также для малых и средних циклов.

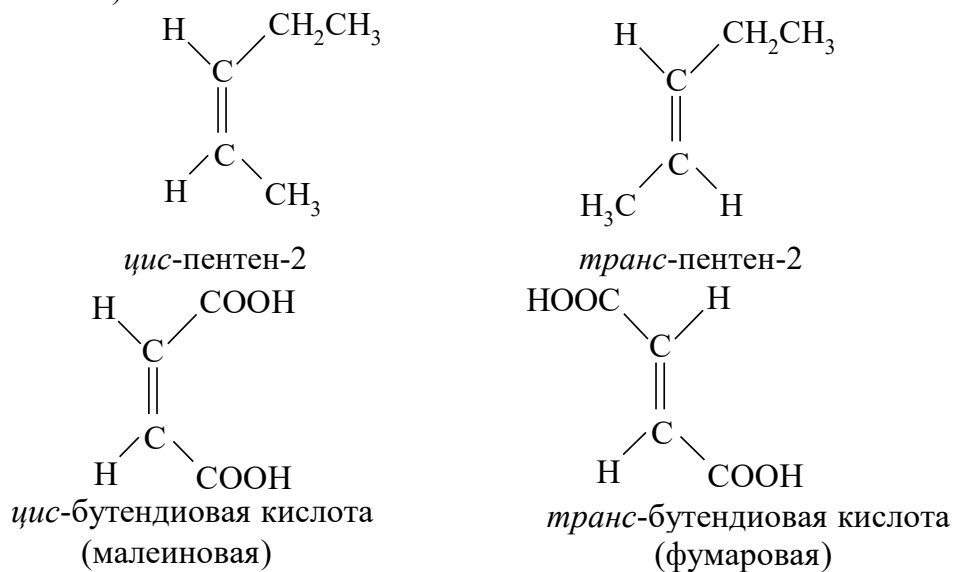
По стереохимической классификации геометрические изомеры относят к диастереомерам; при этом геометрические изомеры относительно двойной связи называют *π*-диастереомерами.

Геометрическая изомерия относительно двойных связей

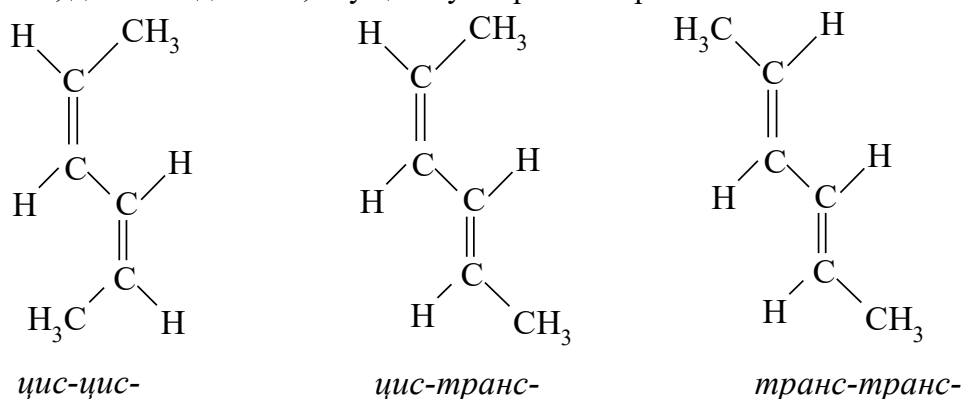
Данный вид стереоизомерии олефинов связан с невозможностью вращения вокруг двойной связи $\text{C}=\text{C}$, ибо такое вращение предполагает разрыв π -связи, что требует значительных энергетических затрат.

Присутствие двойной связи является необходимым, но не достаточным условием существования геометрических изомеров. Достаточным условием является наличие у каждого из атомов углерода при двойной связи двух отличающихся между собой заместителей. Таким образом, геометрические изомеры имеются у олефинов типа $\text{abC}=\text{Cab}$, $\text{abC}=\text{Cac}$ и $\text{abC}=\text{Ccd}$. Атомы углерода двойной связи, а также четыре атома, связанные с ними, находятся в одной плоскости. Если различие исключено, то для обозначения пространственного строения употребляют префиксы *цис*- и *транс*- (одинаковые или род-

ственные заместители расположены по одну или по разные стороны плоскости двойной связи, соответственно):

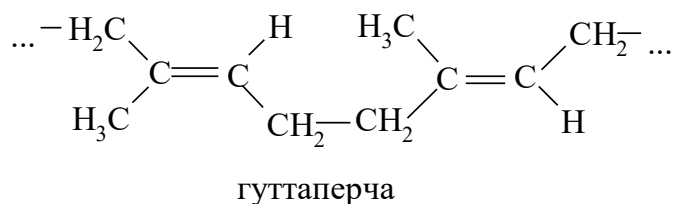


С увеличением числа некумулярированных двойных связей возрастает и число стереоизомеров. Так, для гексадиена-2,4 существует три изомера:

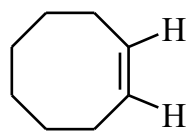


Четвертый возможный изомер – транс-цис- идентичен цис-транс- изомеру.

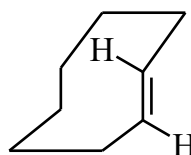
Из числа природных макромолекул можно привести пример натурального каучука, который является цис-полиизопреном, и гуттаперчи, которая является транс-полиизопреном:



Циклоолефины с C₃-C₇ атомами в кольце вынужденно существуют в цис-форме. Минимальный цикл, способный соединять транс-положения двойной связи, – восьмичленный. Для циклооктена известны два геометрических изомера:

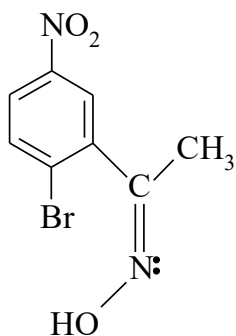


цис-

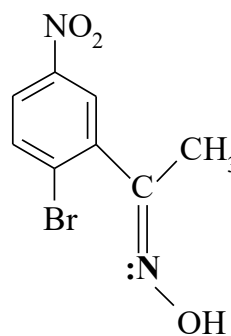


транс-

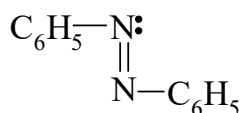
Для обозначения геометрических изомеров относительно связи C=N или N=N вместо префикса *цис-* применяют префикс *син-*, а вместо *транс-* — *анти-*:



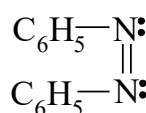
син-2-бром-5-нитроацетофеноноксим



анти-изомер

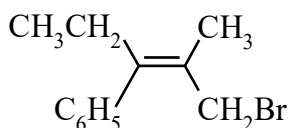


анти-азобензол

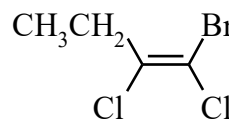


син-азобензол

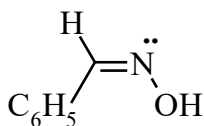
Для соединений типа $abC=Cac$ и $abC=Ccd$ установление их принадлежности к *цис-* или *транс-* изомерам часто вызывает большие трудности или вообще невозможно. Поэтому были разработана *Z,E*-номенклатура, в соответствии с которой символами *Z*- и *E*- обозначаются изомеры с *цис-* и *транс-* расположением старших заместителей, соответственно. Старшинство определяется по специальным правилам последовательного старшинства заместителей



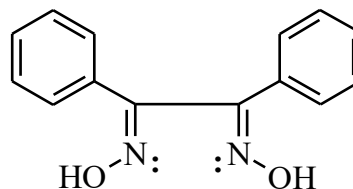
(*Z*)-1-бром-2-метил-3-фенилпентен-2
($CH_2Br > CH_3$; $C_6H_5 > CH_3CH_2$)



(*E*)-1,2-дихлор-1-бромбутен-1
($Br > Cl$; $Cl > CH_3CH_2$)

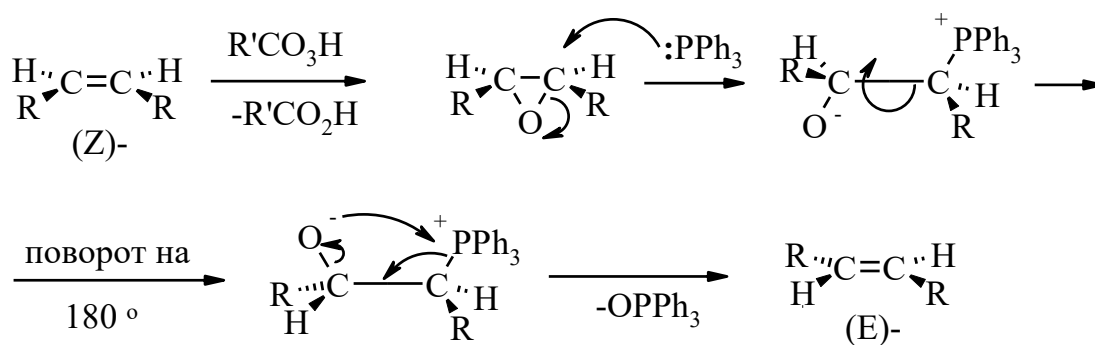


(*Z*)-бензальдоксим



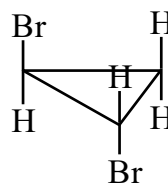
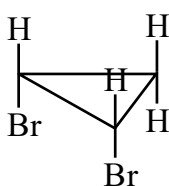
(*E,E*)-бензилдиоксим

Процесс взаимопревращения π -диастереомеров при повышенной температуре или под действием химических агентов приводит обычно к образованию термодинамически более устойчивой *транс-* формы. Препаративный метод превращения (*Z*)-изомера в (*E*)-форму (или наоборот) включает стадию эпексидирования и последующего дезоксидирования действием трифенилфосфина:



Геометрическая изомерия алициклов

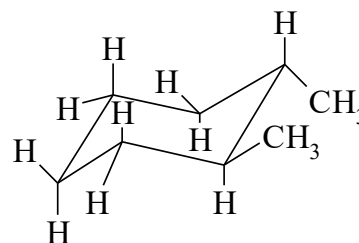
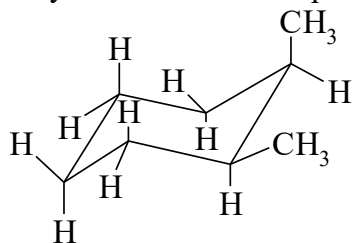
Геометрическая изомерия алициклов обусловлена невозможностью вращения относительно простой С–С-связи кольца. В результате два заместителя могут находиться по одну сторону от средней плоскости цикла (цис-изомер) или по разные стороны (транс-изомер):



цис-1,2-дибромциклопропан

транс-1,2-дибромциклопропан

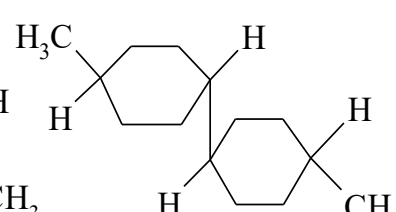
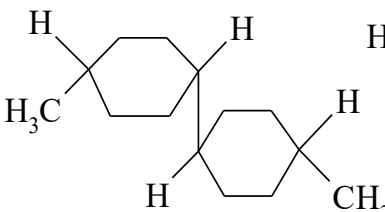
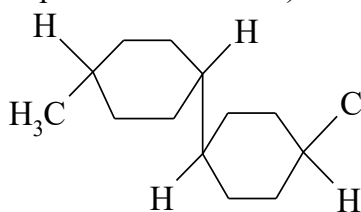
За исключением циклопропана, выражение «плоскость цикла» носит условный характер; под ним понимают некоторую среднюю плоскость кольца. В преобладающей для циклогексана кресловидной конформации соседние аксиальные связи оказываются в транс-положении, поскольку находятся по разные стороны усредненной плоскости кольца; это же касается и экваториальных связей. Поэтому 1,2-, 1,3- и 1,4-дизамещенные циклогексаны существуют в виде *цис*- и *транс*- изомеров:



цис-1,2-диметилциклогексан

транс-1,2-диметилциклогексан

Бициклические соединения, в которых циклы связаны между собой простой С–С-связью, имеют большее число стереоизомеров, например (для простоты кольца циклогексана изображены плоскими):

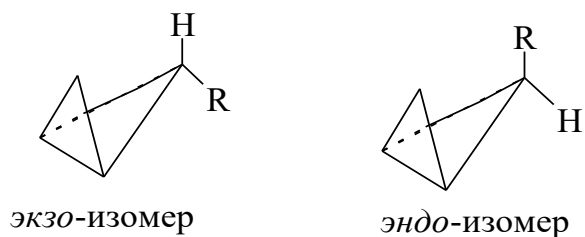


цис-цис-изомер

цис-транс-изомер

транс-транс-изомер

Весьма сложна стереоизомерия бициклических конденсированных соединений. Так, уже монозамещенные бицикло[1,1,0]бутаны представлены двумя геометрическими изомерами:

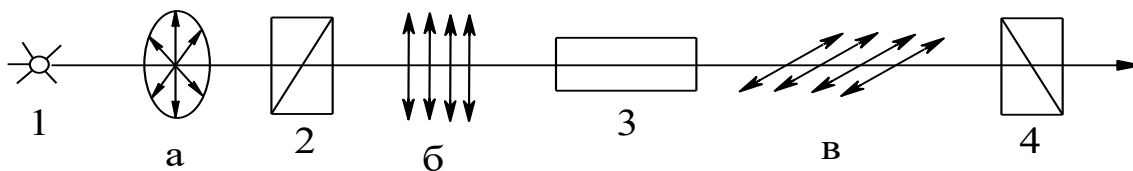


1.3.2.2. Оптическая изомерия

В 1815 году французский физик Ж.Б. Био обнаружил, что некоторые природные органические вещества в жидком состоянии и в растворе проявляют особые свойства: при пропускании через них луча плоскополяризованного света они отклоняют его плоскость поляризации на некоторый угол в одну или другую сторону. Это явление называют вращением плоскости поляризованного света, а вещества, обладающие такой способностью – **оптически активными веществами**.

В 1848 году французский химик и микробиолог Л. Пастер обнаружил различную оптическую активность у веществ, имеющих одну и ту же структурную формулу.

Оптическая активность веществ исследуется с помощью специального прибора – поляриметра, блок-схема которого приведена ниже:

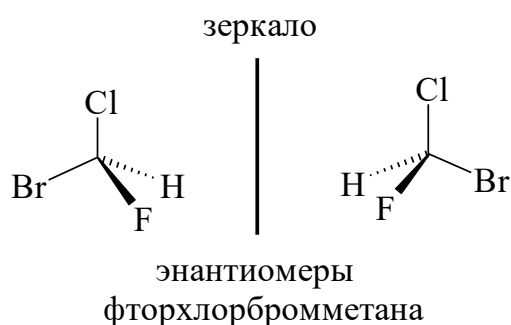


- 1 – источник монохроматического света;
- 2 – поляризатор (призма Николя);
- 3 – кювета с исследуемым веществом;
- 4 – анализатор (призма Николя)

Известно, что свет – это электромагнитные волны, колебания электрического вектора которых происходят перпендикулярно направлению их распространения в разных плоскостях (позиция «а»). При прохождении через призму Николя (2) свет становится плоскополяризованным, поскольку теперь его поперечные колебания находятся строго в одной плоскости (позиция «б»). После прохождения через оптически активное вещество плоскость поляризации света отклоняется на определенный угол в ту или иную сторону (позиция «в»). Величина угла определяется вращением другой призмы Николя – анализатора, совмещенной с окуляром.

Установлено, что оптической активностью обладают соединения, молекулы которых хиральны. **Хиральные объекты** отличаются тем, что не могут быть совмещены со своим отображением в плоском зеркале, в то время как для ахиральных объектов такое совмещение возможно.

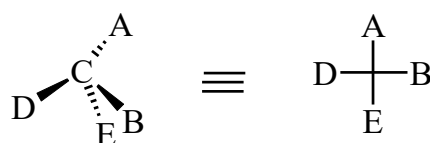
Наиболее распространенным, хотя и частным случаем хиральных молекул, являются молекулы с асимметрическим атомом. **Асимметрический атом** – это тетраэдрический атом, например углерода, связанный с четырьмя разными заместителями. В этом случае возможно два способа расположения заместителей по углам тетраэдра. При этом возникают две формы молекулы, которые нельзя совместить в пространстве и которые относятся друг к другу как предмет и его зеркальное отображение. Такие стереоизомеры называются **энантиомерами**, например:



Энантимеры по своим физическим и химическим свойствам почти не отличаются друг от друга. У них одинаковая плотность, температуры плавления и кипения, растворимость и ряд других физических свойств. Однако в газообразном, жидком состоянии или в растворе они вращают плоскость поляризованного света на один и тот же угол, но в противоположные стороны.

Существует несколько способов изображения пространственного строения молекул на плоскости чертежа. Приведенные выше формулы энантимеров фторхлорбромметана изображены с помощью **клиновидных проекций**, в которых связи заместителей, находящихся вне плоскости чертежа, представлены клиньями: сплошным для заместителя перед плоскостью и пунктиром – за ней.

Исторически первыми были, однако, **проекционные формулы Фишера**. Способ их построения заключается в следующем. Четыре валентности тетраэдрической молекулы располагают таким образом, чтобы вертикальные ребра были направлены за плоскость чертежа, а горизонтальные – выступали над плоскостью, и в таком виде проецируют на плоскость. В точке пересечения подразумевается асимметрический атом углерода:

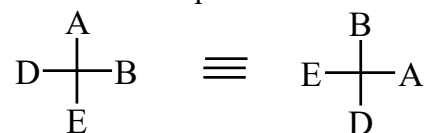


Правила пользования формулами Фишера:

1) формулы Фишера нельзя выводить из плоскости чертежа, а в плоскости можно поворачивать только на 180°:

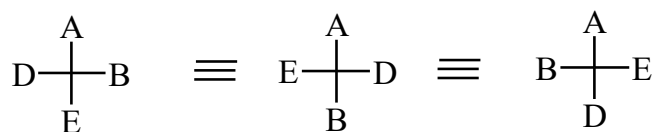


2) можно осуществлять четное число перестановок заместителей:

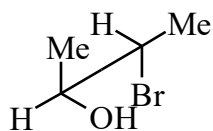


(две перестановки заместителей)

3) зафиксировав один заместитель, три остальные можно вращать по или против часовой стрелки:



Проекция «лесопильные козлы» удобна для пространственного изображения молекул с двумя хиральными центрами, например:



один из стереоизомеров
3-бромбутанола-2

Для определения хиральности, в случае простых молекул, проводят зрительное распознавание несовместимости с зеркальным отображением. Однако многие органические молекулы настолько сложны, что такой способ требует очень развитого пространственного воображения, которым обладают далеко не все. Общий критерий, облегчающий распознавание хиральных молекул, возможен в рамках симметричных отношений молекулярных систем.

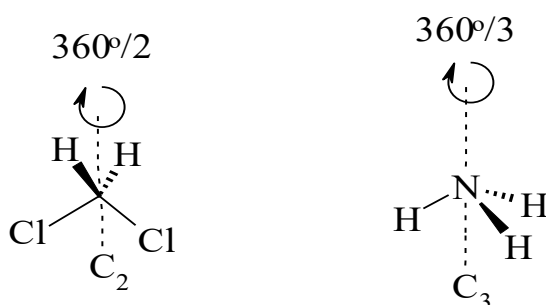
Элемент симметрии – это геометрическое место точек, остающихся неподвижными при данной операции симметрии. Основными элементами симметрии являются ось симметрии (собственная ось симметрии), зеркально-поворотная ось симметрии (несобственная ось симметрии), плоскость симметрии (зеркальная плоскость симметрии), центр симметрии (центр инверсии) и тождественное преобразование.

Под **операцией симметрии** понимают действие над объектом, которое приводит к его новой ориентации, неотличимой от исходной и совмещаемой с ней. Например, вращение вокруг оси симметрии, отражение в плоскости симметрии и т. д. Каждой операции симметрии соответствует свой элемент симметрии.

Тождественное преобразование – это элемент симметрии, обозначаемый символом E. Соответствующая операция симметрии – операция идентичности – предполагает, что с молекулой ничего не делают. Эта операция позволяет включить в единую классификацию как симметричные, так и асимметричные объекты.

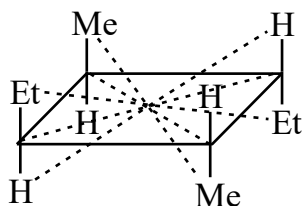
Ось симметрии (собственная ось симметрии) – элемент симметрии, обозначаемый символом C_n , где n – порядок оси, означающий, что поворот молекулы на угол $360^\circ/n$ приводит к структуре, неотличимой от первоначальной (этот поворот или вращение вокруг оси C_n – есть операция симметрии, соответствующая этому элементу симметрии).

Все молекулы имеют тривиальную ось C_1 , поскольку в любом случае вращение на 360° возвращает молекулу в исходное состояние. Следовательно, операция C_1 эквивалентна операции идентичности ($C_1 \equiv E$). Дихлорметан имеет ось C_2 , аммиак – ось C_3 :



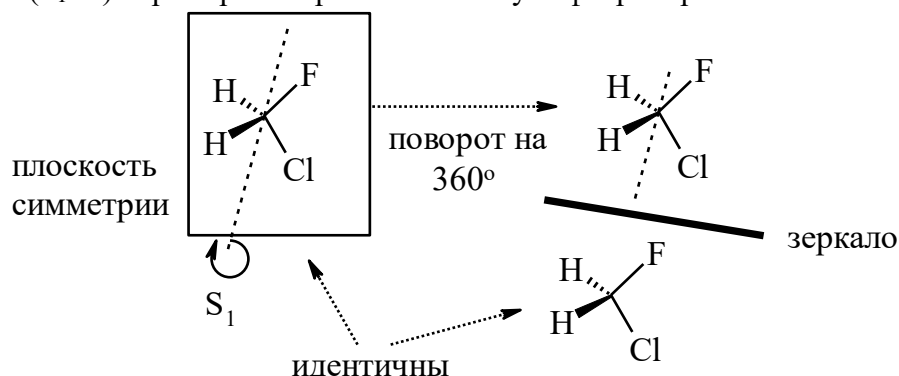
Плоскость симметрии (зеркальная плоскость симметрии) – элемент симметрии, обозначаемый символом σ . Плоскость, делящая молекулу пополам так, что одна половина является зеркально-симметричной другой половине (отражение в плоскости симметрии – операция симметрии, характерная для данного элемента симметрии). Соединения с плоскостью симметрии всегда ахиральны.

Центр симметрии (центр инверсии) – элемент симметрии, обозначаемый символом i . Характеризуется тем, что идентичные элементы, которые располагаются на любой прямой, проходящей через этот центр, удалены от него на равное расстояние (операция симметрии этого элемента – инверсия в центре симметрии). Соединения с центром симметрии всегда ахиральны, например:

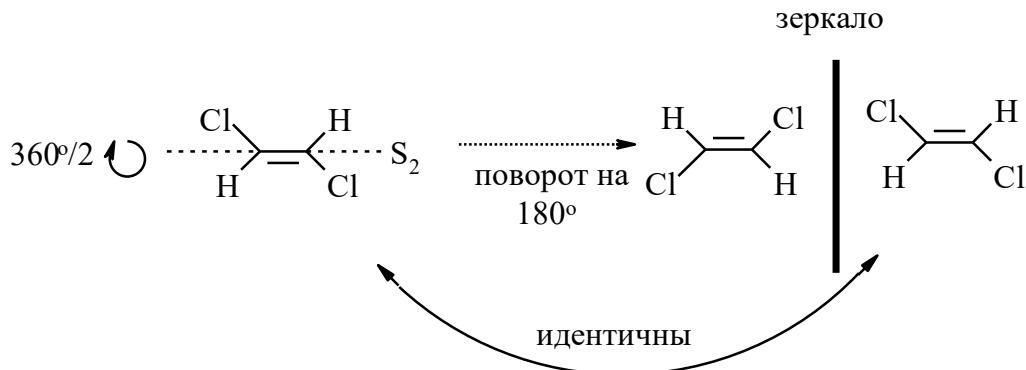


Зеркально-поворотная ось симметрии – это элемент симметрии, обозначаемый символом S_n , где n – порядок оси, означающий, что поворот молекулы на угол $360^\circ/n$ с последующим отражением в плоскости, перпендикулярной этой оси приводит к структуре, неотличимой от первоначальной (эти действия – есть операция симметрии, соответствующая данному элементу симметрии).

Простейшая зеркально-поворотная ось S_1 эквивалентна перпендикулярной ей плоскости симметрии ($S_1 \equiv \sigma$). Пример – ахиральная молекула фторхлорметана:

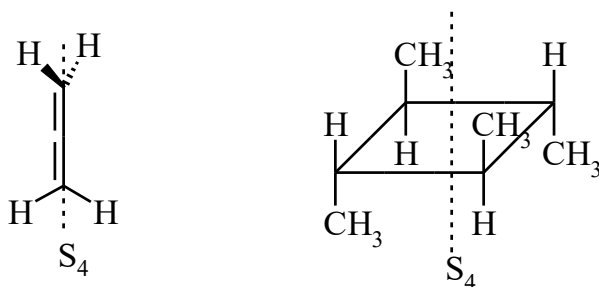


Ось S_2 эквивалентна центру симметрии ($S_2 \equiv i$). Ее имеет, например, транс-1,2-дихлорэтилен:



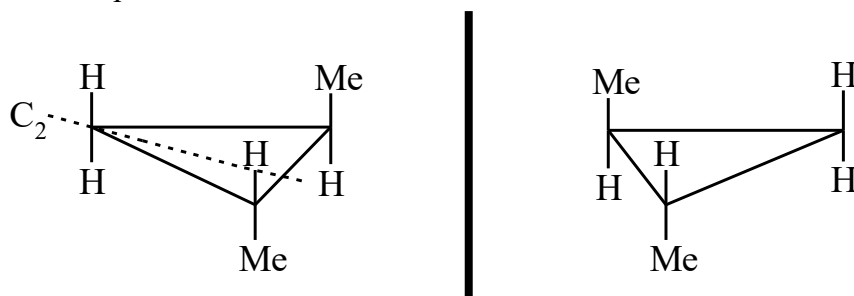
В приведенном примере центр симметрии находится посередине связи $C=C$. Хиральные молекулярные системы не имеют зеркально-поворотных осей.

Аллен и изображенный ниже изомер 1,2,3,4-тетрамethylциклобутана имеют зеркально-поворотную ось S_4 :



Асимметрическими называются молекулы, не имеющие никаких элементов симметрии. Асимметрические молекулы всегда хиральны и оптически активны, но хиральные молекулы не всегда асимметричны. Хиральная молекула может иметь ось C_2 , например,

транс-1,2-диметилциклопропан:



зеркало

Молекула транс-1,2-диметилциклопропана не асимметрична; но она хиральна, оптически активна и существует в виде двух энантиомеров.

Следовательно, самый общий критерий хиральности молекулы – отсутствие у нее зеркально-поворотных осей. Однако в огромном большинстве случаев молекулы хиральны, если не имеют ни плоскости симметрии, ни центра симметрии.

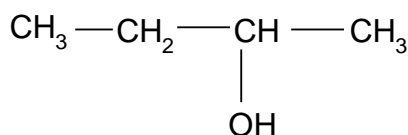
Таким образом, оптическая изомерия – это разновидность стереоизомерии, обусловленная наличием в молекуле хиральности.

1.4. КЛАССИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

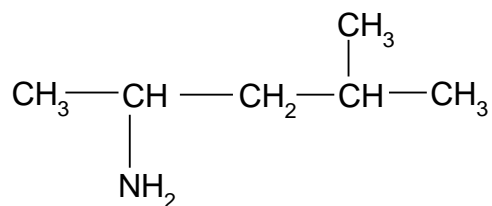
Наиболее прочной и малоизменяемой частью сложного органического вещества является его углеводородная часть и особенно углеродная цепь – углеродный скелет. В зависимости от структуры углеродного скелета все органические вещества классифицируют следующим образом:

1. Ациклические (алифатические) соединения

Скелет составлен из непосредственно связанных атомов углерода в виде неразветвленной

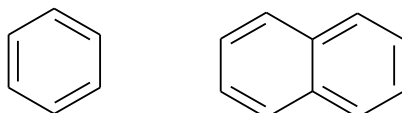


или разветвленной цепи

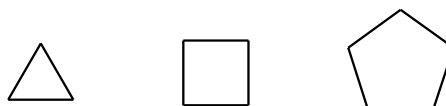


2. Карбоциклические соединения

В их молекулах углеродные цепи замкнуты в цикл. Карбоциклические органические соединения включают два ряда: алициклический и ароматический. Ароматический ряд объединяет ароматические углеводороды – бензол, нафталин и их производные:

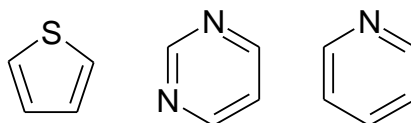


К алициклическим углеводородам относятся циклопропан, циклобутан, циклопентан, а также их производные:



3. Гетероциклические соединения

В циклы молекул наряду с атомами углерода входят атомы и других химических элементов. К ним относятся тиофен, пиримидин, пиридин и т.д.:



В каждом из данных рядов все соединения подразделяются по классам в зависимости от состава и строения, функциональных групп.

Функциональная группа – это атом или группа атомов, обуславливающая особенности химического поведения данной группы органических соединений и определяющая принадлежность этой группы соединений к соответствующему классу.

Таблица 1.1

Основные классы органических соединений

| Название класса | Общая формула |
|---|--|
| Углеводороды | R-H |
| Галогенопроизводные углеводородов | R-Hal |
| Спирты и фенолы | R-OH; Ar-OH |
| Простые эфиры | R-O-R' |
| Сложные эфиры | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C} \\ \backslash \\ \text{OR}' \end{array}$ |
| Карбонильные соединения: альдегиды, кетоны | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C} \\ \backslash \\ \text{H} \end{array}, \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{R}' \end{array}$ |
| Карбоновые кислоты | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$ |
| Амиды | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C} \\ \backslash \\ \text{NH}_2 \end{array}$ |
| Галогенангидриды | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C} \\ \backslash \\ \text{Hal} \end{array}$ |
| Меркаптаны | R-SH |
| Амины | R-NH ₂ ; R ₂ NH; R ₃ N |
| Нитросоединения | R-NO ₂ |
| Нитрилы | R-CN |
| Сульфокислоты | R-SO ₃ H |
| Металлоорганические соединения | R-Me |

Все классы органических соединений включают как насыщенные вещества, так и ненасыщенные, содержащие кратные связи. Существуют органические соединения со смешанными функциями, т.е. имеющие в молекуле различные функциональные группы.

ГЛАВА 2

Углеводороды

2.1. КЛАССИФИКАЦИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

Углеводороды – это органические соединения, состоящие из атомов углерода и водорода.

В зависимости от строения углеродного скелета углеводороды можно разделить на ациклические, среди которых различают предельные углеводороды (алканы) и непредельные (алкены и алкины), и циклические, включающие ароматические (арены) и алициклические соединения (рис. 2.1).

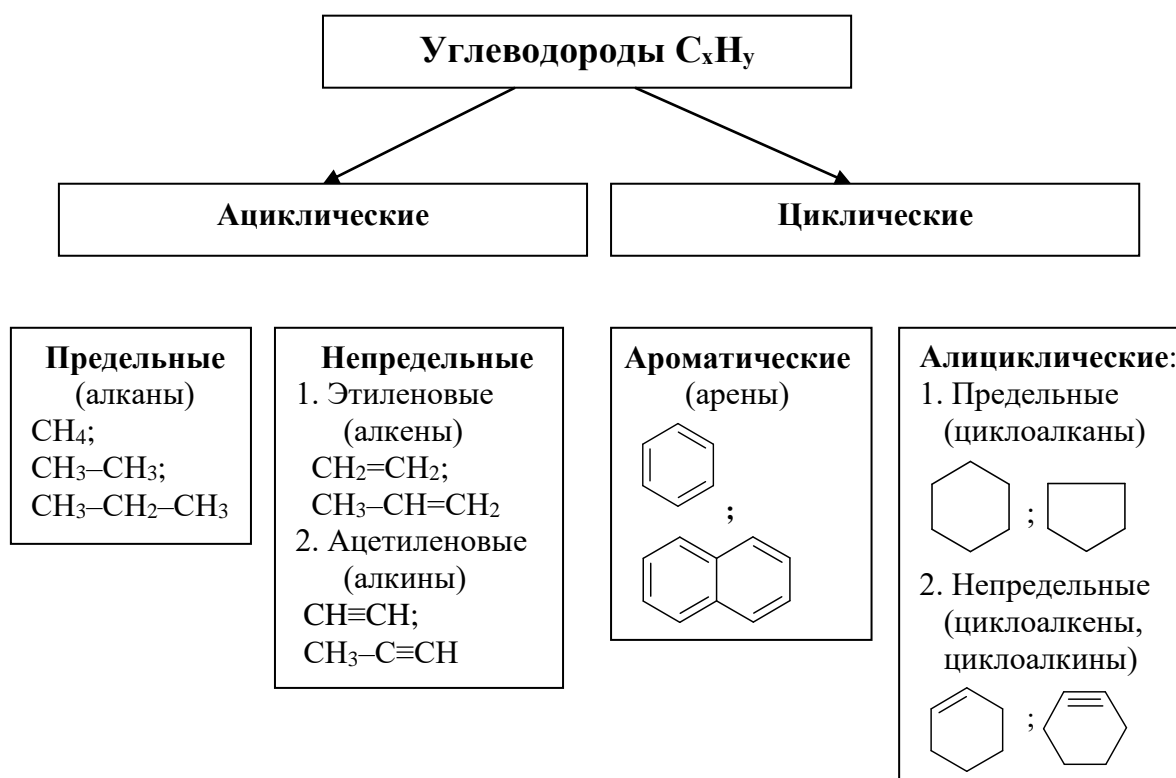


Рис. 2.1 Классификационная схема углеводородов

Представленные на рис. 2.1 углеводороды включают ряд классов органических соединений, которые мы будем изучать в следующей последовательности: определение класса, общая формула гомологического ряда, номенклатура, строение, изомерия, свойства, методы получения и области применения.

2.2. ПРЕДЕЛЬНЫЕ АЦИКЛИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (АЛКАНЫ)

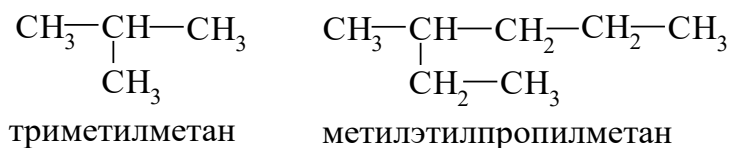
Предельные углеводороды (алканы) – это углеводороды, в молекулах которых атомы углерода связаны между собой одинарными связями, а все остальные единицы валентности насыщены атомами водорода.

Общая формула алканов C_nH_{2n+2} , где $n \geq 1$. Например, CH_4 – метан, C_2H_6 – этан, C_3H_8 – пропан и т. д. В этом ряду каждый член ряда отличается от своего соседа на атомную группу CH_2 , которая называется **гомологической разностью**, сам ряд – **гомологическим рядом**, а члены ряда – **гомологами**. В табл. 2.1 приведен гомологический ряд метана.

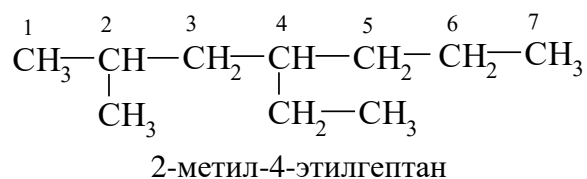
Гомологический ряд метана

| Эмпирическая формула | Упрощенная структурная формула | Международное название | Одновалентный радикал (-R) | Название радикала |
|---------------------------------|--|------------------------|----------------------------------|-------------------|
| CH ₄ | CH ₄ | метан | -CH ₃ | метил |
| C ₂ H ₆ | CH ₃ -CH ₃ | этан | -C ₂ H ₅ | этил |
| C ₃ H ₈ | CH ₃ -CH ₂ -CH ₃ | пропан | -C ₃ H ₇ | пропил |
| C ₄ H ₁₀ | CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃ | бутан | -C ₄ H ₉ | бутил |
| C ₅ H ₁₂ | CH ₃ -(CH ₂) ₃ -CH ₃ | пентан | -C ₅ H ₁₁ | пентил (амил) |
| C ₆ H ₁₄ | CH ₃ -(CH ₂) ₄ -CH ₃ | гексан | -C ₆ H ₁₃ | гексил |
| C ₇ H ₁₆ | CH ₃ -(CH ₂) ₅ -CH ₃ | гептан | -C ₇ H ₁₅ | гептил |
| C ₈ H ₁₈ | CH ₃ -(CH ₂) ₆ -CH ₃ | октан | -C ₈ H ₁₇ | октил |
| C ₉ H ₂₀ | CH ₃ -(CH ₂) ₇ -CH ₃ | нонан | -C ₉ H ₁₉ | нонил |
| C ₁₀ H ₂₂ | CH ₃ -(CH ₂) ₈ -CH ₃ | декан | -C ₁₀ H ₂₁ | децил |

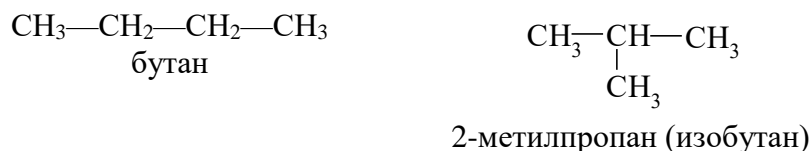
Для названия органических соединений широко используют две номенклатуры: *рациональную* и *систематическую* (ИЮПАК). По **рациональной** номенклатуре углеводороды рассматриваются как производные метана. Например:



Согласно **систематической** номенклатуре за основу принимают наиболее длинную цепь углеродных атомов и нумеруют их с того конца, к которому ближе стоит углеводородный радикал, а затем называют номер углеродного атома, с которым связан радикал, затем радикал и углеводород, которому соответствует длинная цепь. Например:



Для алканов характерна изомерия углеродного скелета. Первые три члена гомологического ряда алканов изомеров не имеют, а четвертый – бутан имеет два изомера:



У пентана – 3 изомера, у гексана – 5 и т. д.

Строение молекул метана и его гомологов показаны на рис. 2.2 и 2.3, а характерные физические и химические свойства, способы получения и области применения алканов приведены в табл. 2.2.

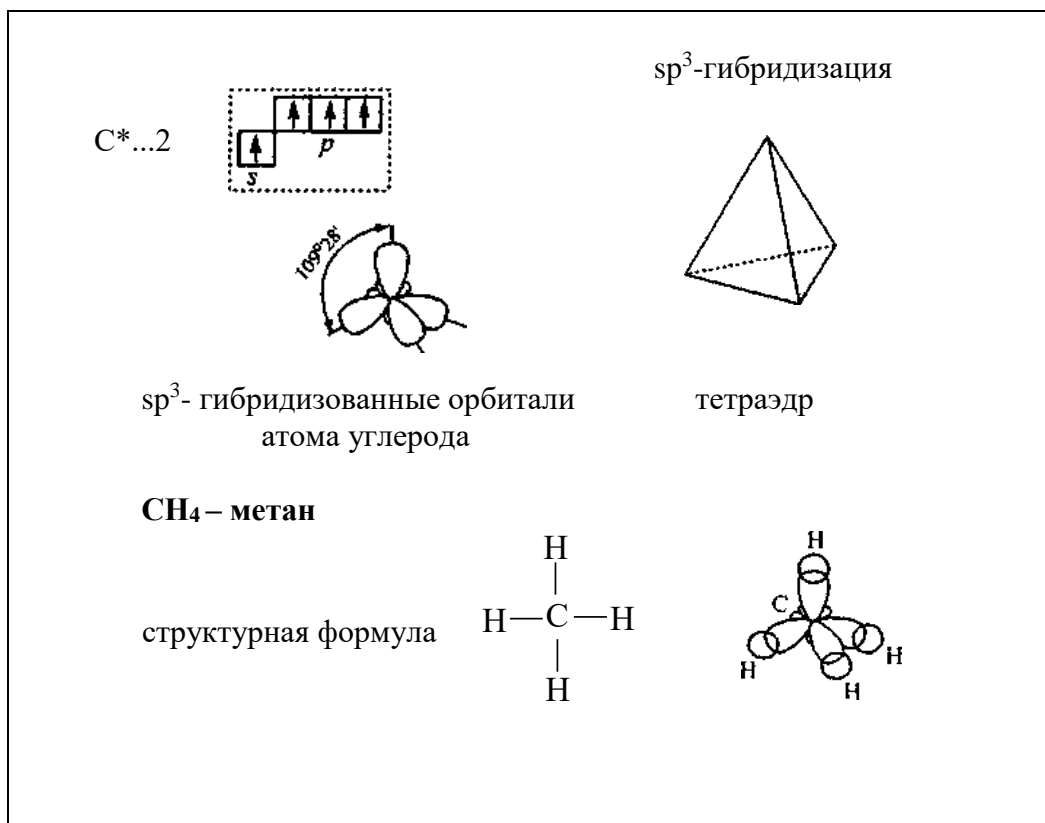


Рис. 2.2. Строение молекулы метана и его структурная формула

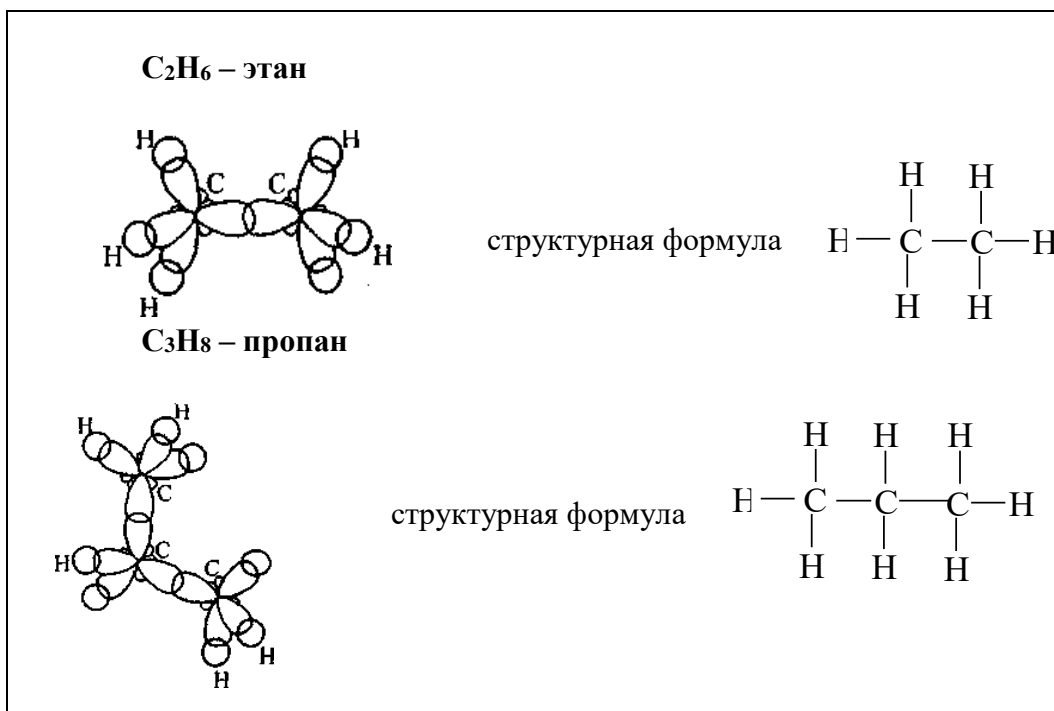


Рис. 2.3. Строение гомологов метана – этана и пропана и их структурные формулы

Свойства, способы получения и области применения алканов

| Физические свойства | Химические свойства | Способы получения | Области применения |
|--|---|--|---|
| <p>Метан CH_4 – газ без цвета и запаха, в 1,8 раза легче воздуха, малорастворим в воде.</p> <p>Этан, пропан, бутан – также газы.</p> <p>Пентан, гексан и далее – жидкости.</p> <p>Углеводороды, начиная с $\text{C}_{17}\text{H}_{36}$ – твердые вещества.</p> <p>Жидкие и твердые алканы легче воды и нерастворимы в ней. По мере роста числа атомов углерода возрастают плотность, температуры плавления и кипения алканов.</p> | <p>1. Реакции замещения: $\text{CH}_4 \xrightarrow{+\text{Cl}_2} \text{CH}_3\text{Cl} \xrightarrow{+\text{Cl}_2} \text{CH}_2\text{Cl}_2 \xrightarrow{+\text{Cl}_2} \text{CHCl}_3 \xrightarrow{+\text{Cl}_2} \text{CCl}_4$</p> <p>2. Реакции нитрования и сульфирования: а) $\text{CH}_4 + \text{HNO}_3 \xrightarrow{t} \text{CH}_3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ нитрометан б) $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \xrightarrow{t} \text{CH}_3\text{SO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O}$ метансульфоукислота</p> <p>3. Реакции окисления (горения): $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$</p> <p>4. Реакции неполного окисления: алкан $\xrightarrow{\text{кат. t}}$ спирт $\xrightarrow{\text{кат. t}}$ альдегид \xrightarrow{t} карбоновая кислота</p> <p>5. Реакции термоллиза: а) $2\text{CH}_4 \xrightarrow{t} \text{C}_2\text{H}_2 + 3\text{H}_2$ б) $\text{CH}_4 \xrightarrow{t} \text{C} + 2\text{H}_2$</p> <p>6. Реакции дегидрирования: $\text{CH}_3\text{—CH}_3 \xrightarrow{\text{Ni, t}} \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2$</p> <p>7. Реакции изомеризации: $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3 \xrightarrow{\text{AlCl}_3} \text{CH}_3\text{—CH(CH}_3\text{)—CH}_2\text{—CH}_3$ изопентан</p> | <p>1. Получение метана: а) в лаборатории: $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{NaOH} \xrightarrow{t} \text{CH}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ $\text{Al}_4\text{C}_3 + 12\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 3\text{CH}_4 + 4\text{Al(OH)}_3$ б) в промышленности: $\text{C} + 2\text{H}_2 \xrightarrow{\text{кат. t}} \text{CH}_4$ $\text{CO} + 3\text{H}_2 \xrightarrow{\text{кат. t}} \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$</p> <p>2. Общие способы получения алканов: а) $\text{C}_n\text{H}_{2n} + \text{H}_2 \xrightarrow{t} \text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ б) $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2 \xrightarrow{t} \text{C}_2\text{H}_6$ в) $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} + 2\text{Na} + \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_{10} + 2\text{NaBr}$ г) $\text{C}_2\text{H}_5\text{COONa} + \text{NaOH} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{Na}_2\text{CO}_3$</p> <p>3. Пропан, пентан, бутан, получают из природных горючих и попутных нефтяных газов и газов нефтепереработки. Гексан получают из легких фракций нефти и из смеси продуктов, образующихся в реакции Фишера – Тропша.</p> | <p>1. В качестве топлива, в том числе для двигателей внутреннего сгорания.</p> <p>2. В органическом синтезе для получения хлорпроизводных, метилового спирта, формальдегида, органических кислот.</p> <p>3. Для получения непредельных углеводородов, водорода и сажи методом дегидрирования.</p> |

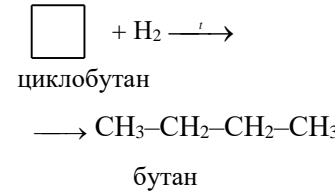
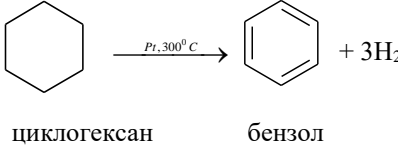
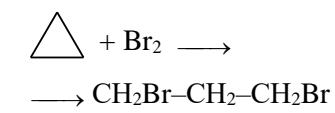
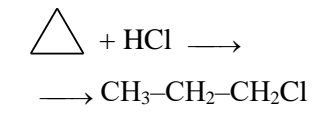
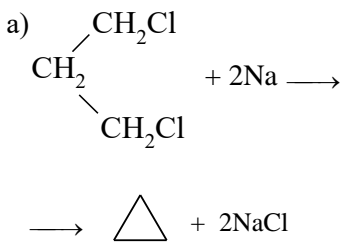

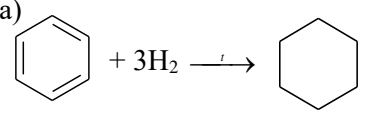
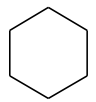
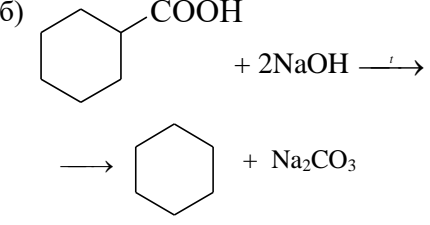
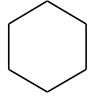
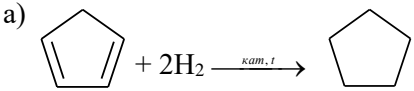

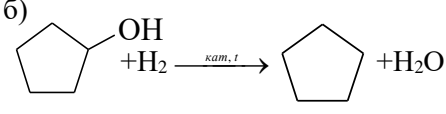

Предельные (насыщенные) углеводороды с открытой цепью называют парафинами. В отличие от парафинов предельные циклические углеводороды с замкнутой цепью называют циклопарафинами, нафтенами или циклоалканами. По строению циклопарафины отличаются от парафинов тем, что они содержат замкнутые цепи из трех, четырех, пяти, шести и более атомов углерода. Их общая формула C_nH_{2n} ($n \geq 3$):



Некоторые свойства, способы получения и области применения циклопарафинов приведены в табл. 2.3.

Таблица 2.3

**Свойства, способы получения и области применения циклических углеводородов
(циклопарафинов)**

| Физические свойства | Химические свойства | Способы получения | Области применения |
|---|--|---|--|
| <p>Циклопропан C₃H₆, циклобутан C₄H₈, циклопентан C₅H₁₀, циклогексан C₆H₁₂ – жидкости, плохо растворимые в воде, но легко растворимые в органических растворителях. В природе содержатся в составе некоторых сортов нефти, в частности в легком бензине. Устойчивость циклов возрастает от C₃ к C₆, а затем до C₁₂ – понижается.</p> | <p>1. Реакции гидрирования:</p> <p>а) C₃H₆ + H₂ → C₃H₈</p>  <p>циклобутан → CH₃–CH₂–CH₂–CH₃ бутан</p> <p>2. Реакции дегидрирования:</p>  <p>циклогексан → бензол + 3H₂</p> <p>3. Реакции горения на воздухе:</p> <p>а) 2C₃H₆ + 9O₂ → 6CO₂ + 6H₂O б) C₄H₈ + 6O₂ → 4CO₂ + 4H₂O в) C₆H₁₂ + 9O₂ → 6CO₂ + 6H₂O</p> <p>4. Реакция галогенирования:</p>  <p>→ CH₂Br–CH₂–CH₂Br</p> <p>5. Реакция гидрогалогенирования:</p>  <p>→ CH₃–CH₂–CH₂Cl</p> | <p>1. Из галогенпроизводных:</p> <p>а)  →  + 2NaCl</p> <p>б) Cl(CH₂)₄Cl + Zn → ZnCl₂ + C₄H₈</p> <p>2. Циклогексан получают гидрированием бензола:</p> <p>а)  → </p> <p>или декарбосилированием циклогексанкарбоновой кислоты:</p> <p>б)  →  + Na₂CO₃</p> <p>3. Циклопентан можно получить гидрированием циклопентандиена (а) и восстановлением циклопентанола (б):</p> <p>а)  → </p> <p>б)  →  + H₂O</p> | <p>1. Циклопропан применяется как средство для наркоза.</p> <p>2. Циклопентан используется как растворитель для простых эфиров целлюлозы.</p> <p>3. Циклогексан применяется как растворитель и экстрагент, а также для получения циклогексанола.</p> |

2.3. НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ АЦИКЛИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (АЛКЕНЫ, АЛКИНЫ)

Непредельные ациклические углеводороды – это углеводороды с открытой цепью, в молекулах которых содержатся двойные и тройные связи.

Различают **этиленовые углеводороды** (алкены), в молекулах которых между атомами углерода имеется двойная связь ($>C=C<$) (общая формула алкенов C_nH_{2n} , где $n \geq 2$), и **ацетиленовые углеводороды** (алкины), в молекулах которых между атомами углерода имеется одна тройная связь ($-C\equiv C-$). Общая формула алкинов C_nH_{2n-2} , где $n \geq 2$.

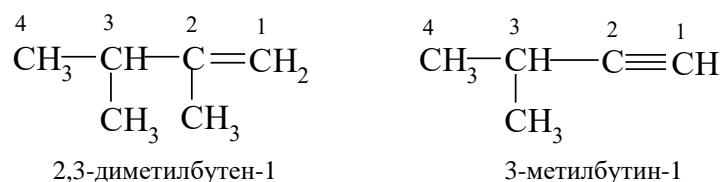
В табл. 2.4 приведены некоторые члены гомологических рядов алкенов и алкинов.

Таблица 2.4

Гомологические ряды алкенов и алкинов

| Эмпирическая формула | Структурная формула | Международное название |
|------------------------------------|----------------------------------|------------------------|
| Этиленовые углеводороды (алкены) | | |
| C_2H_4 | $H_2C=CH_2$ | этен (этилен) |
| C_3H_6 | $H_2C=CH-CH_3$ | пропен |
| C_4H_8 | $H_2C=CH-CH_2-CH_3$ | бутен – 1 |
| C_5H_{10} | $H_2C=CH-CH_2-CH_2-CH_3$ | пентен – 1 |
| C_6H_{12} | $H_2C=CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ | гексен – 1 |
| Ацетиленовые углеводороды (алкины) | | |
| C_2H_2 | $HC\equiv CH$ | этин (ацетилен) |
| C_3H_4 | $HC\equiv C-CH_3$ | пропин |
| C_4H_6 | $HC\equiv C-CH_2-CH_3$ | бутин – 1 |
| C_5H_8 | $HC\equiv C-CH_2-CH_2-CH_3$ | пентин – 1 |
| C_6H_{10} | $HC\equiv C-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ | гексин – 1 |

По систематической номенклатуре названия этиленовых (алкенов) и ацетиленовых (алкинов) углеводородов производят от названий предельных углеводородов, заменяя суффикс *ан* на *ен* и *ин* соответственно. При этом в качестве главной выбирают самую длинную углеродную цепь, содержащую кратные связи, а саму цепь нумеруют так, чтобы положению кратной цепи соответствовал меньший номер. Например:



Для алкенов и алкинов характерна изомерия двух видов:

- 1) изомерия углеродного скелета (рис. 2.4, а, б);
- 2) изомерия положения кратной связи (рис. 2.4, в, г).

Для этиленовых углеводородов возможна и пространственная изомерия (рис. 2.4, д).

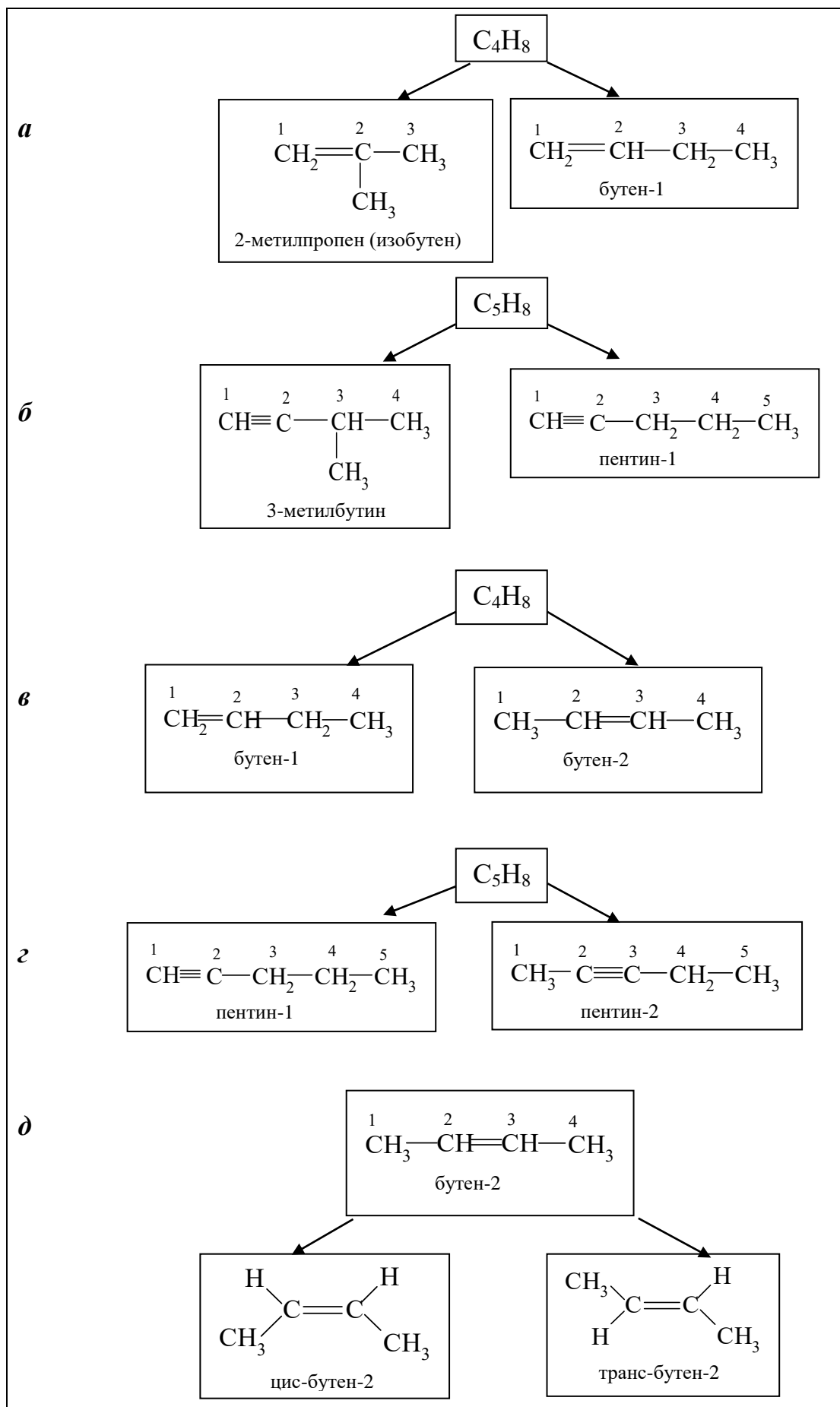


Рис. 2.4. Изомерия алкенов и алкинов

Строение молекул простейших непредельных углеводородов – этилена и ацетилена – представлено на рис. 2.5, 2.6.

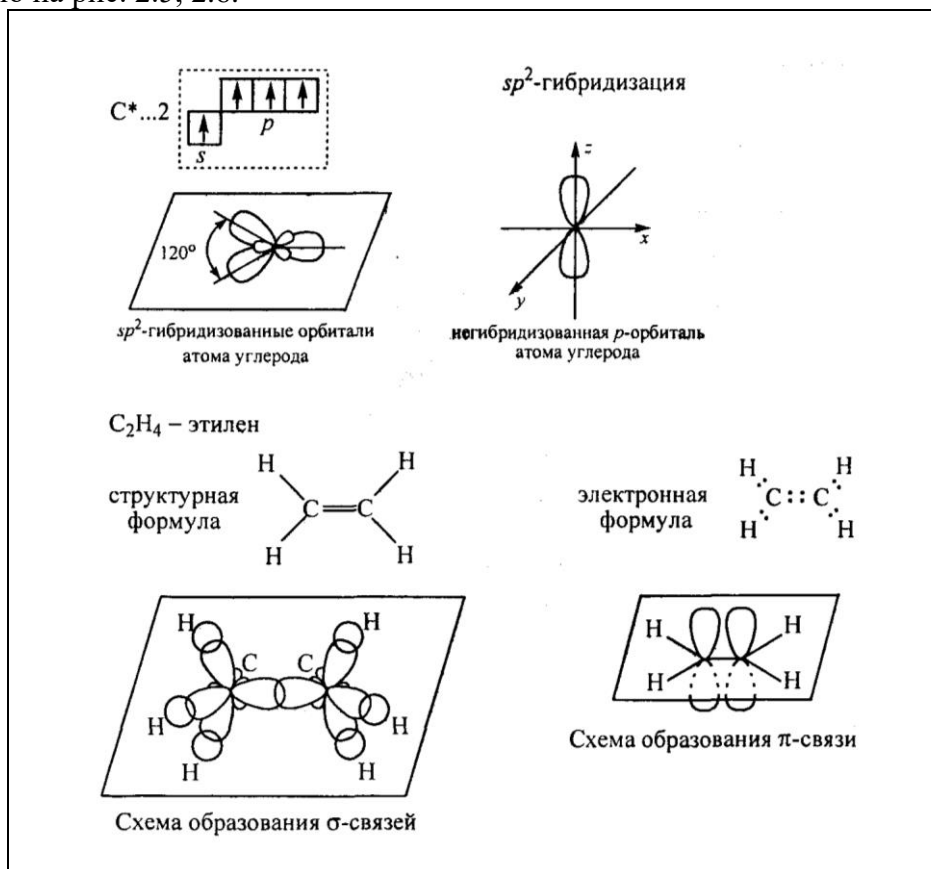


Рис. 2.5. Строение молекулы этилена, его электронная и структурная формулы и схемы образования σ - и π -связи

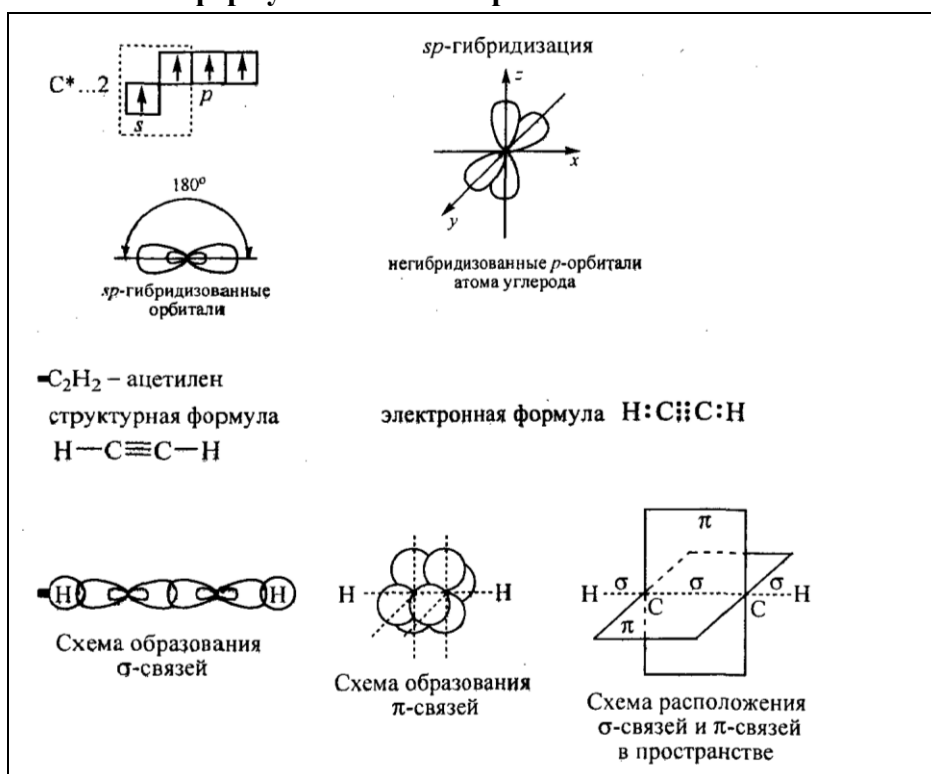


Рис. 2.6. Строение молекулы ацетилена, его электронная и структурная формулы и схемы образования σ - и π -связи

Как видно из рис. 2.5, в молекуле этилена между атомами углерода имеется одна σ -связь и одна π -связь. В молекуле ацетилена гибридные sp -орбитали каждого атома углерода образуют σ -связи с атомами углерода и водорода, а негибридные p -орбитали перекрываются во взаимно перпендикулярных плоскостях и образуют π -связи (рис. 2.6).

Характерные физические и химические свойства, способы получения и области применения алкенов и алкинов представлены в табл. 2.5.

Таблица 2.5

Свойства, способы получения и области применения алкенов и алкинов

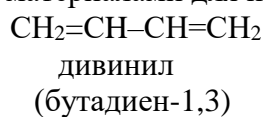
| Физические свойства | Химические свойства | Способы получения | Области применения |
|---|--|--|---|
| <p>Этилен (этен) первый член гомологического ряда без цвета имеющий слабый запах, легче воздуха и малорастворим в воде. Растворим в спирте и хорошо растворим в эфире. Температура самовоспламенения 540 °С. Алкены C_3H_6 и C_4H_8 – тоже газы.</p> <p>Алкены от C_5H_{10} до $C_{18}H_{36}$ – жидкости, а начиная $C_{19}H_{38}$ и далее – твердые продукты.</p> <p>Ацетилен (этин) – бесцветный газ, легче воздуха и малорастворим в воде, растворим в ацетоне. Температура самовоспламенения 335 °С.</p> | <p>1. Реакции присоединения:</p> <p>а) $CH_2=CH_2 + Br_2 \rightarrow CH_2Br-CH_2Br$ 1,2-дибромэтан</p> <p>б) $CH_2=CH_2 + H_2 \xrightarrow{кат., t} CH_3-CH_3$ этан</p> <p>в) $CH \equiv CH \xrightarrow{+Cl_2} CHCl=CHCl \xrightarrow{+Cl_2} CHCl_2-CHCl_2$</p> <p>г) $CH \equiv CH \xrightarrow{+H_2, кат., t} CH_2=CH_2 \xrightarrow{+H_2, кат., t} CH_3-CH_3$</p> <p>2. Качественная реакция на алкены и алкины (реакция с бромной водой)</p> <p>а) $CH_2=CH_2 + Br_2 \xrightarrow{+H_2O} CH_2Br-CH_2Br$</p> <p>б) $CH \equiv CH + 2Br_2 \xrightarrow{+H_2O} CBrBr_2-CHBrBr_2$</p> <p>В процессе обеих реакций происходит обесцвечивание бромной воды.</p> <p>3. Реакции присоединения галогенводородов (гидрогалогенирование):</p> <p>а) $CH_2=CH_2 + HCl \rightarrow CH_3-CH_2Cl$ хлорэтан</p> <p>б) $CH \equiv CH \xrightarrow{HCl} CH_2=CHCl \xrightarrow{HCl} CH_3-CH_2Cl_2$ 1,1-дихлорэтан</p> <p>4. Реакции гидратации (присоединения воды):</p> <p>а) $CH_2=CH_2 + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4, кат} CH_3-CH_2-OH$ этанол</p> <p>б) $CH \equiv CH + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4, HgSO_4} [CH_2=CH-OH] \rightarrow$ виниловый спирт</p> <p>$\rightarrow CH_3-C \begin{matrix} O \\ // \\ H \end{matrix}$ уксусный альдегид</p> | <p><i>В промышленности:</i></p> <p>1. При крекинге нефти и нефтепродуктов</p> <p>а) $C_8H_{18} \xrightarrow{кат., t} C_4H_{10} + C_4H_8$</p> <p>б) $C_4H_{10} \xrightarrow{кат., t} C_2H_6 + C_2H_4$</p> <p>2. При дегидрировании алканов:</p> <p>а) $CH_3-CH_3 \xrightarrow{Ni, t} CH_2=CH_2 + H_2$</p> <p>б) $CH_2=CH_2 \xrightarrow{Ni, t} CH \equiv CH + H_2$</p> <p>3. При взаимодействии карбида кальция с водой:</p> $CaC_2 + 2H_2O \rightarrow CH \equiv CH + Ca(OH)_2$ <p>4. Термическим разложением метана:</p> $2CH_4 \xrightarrow{1500C^0} CH \equiv CH + 3H_2$ $2CH_4 \xrightarrow{1000C^0} CH_2=CH_2 + 2H_2$ <p><i>В лаборатории:</i></p> <p>1. Отщепление воды от спиртов (дегидратация спиртов):</p> <p>а) $CH_3-CH_2-OH \xrightarrow{H_2SO_4, t} CH_2=CH_2 + H_2O$</p> <p>2. Отщепление галогена от галогенпроизводных углеводородов (реакции дегалогенирования):</p> <p>а) $CH_2-CH_2 + Zn \rightarrow CH_2=CH_2 + ZnBr_2$ $\begin{matrix} & \\ Br & Br \end{matrix}$</p> <p>б) $CHBr_2-CHBr_2 + 2Zn \rightarrow CH \equiv CH + 2ZnBr_2$</p> | <p>1. В производстве пластмасс и каучуков (полиэтилен, полипропилен, этиленпропиленовый каучук).</p> <p>2. Для получения спиртов (из этилена получают этанол).</p> <p>3. Для получения этиленгликоля (из этилена).</p> <p>4. Этилен применяют для ускорения созревания плодов, для получения окиси этилена, этанола, этилбензола, винилхлорида, дихлорэтана.</p> <p>5. Ацетилен используется для получения ацетальдегида и уксусной кислоты, синтеза акрилонитрила, винилацетата, хлорпрена, тетрафторэтана и винилхлорида, а также для сварки и резки метал-</p> |

| Физические свойства | Химические свойства | Способы получения | Области применения |
|---------------------|--|---|---|
| | <p>Эта реакция получения из ацетиленового альдегида известна как реакция Кучерова.</p> <p>5. Реакции окисления с перманганатом калия (качественная реакция на алкены и алкины):</p> <p>а) $3\text{CH}_2=\text{CH}_2 + 2\text{KMnO}_4 + 4\text{H}_2\text{O} \longrightarrow$ $\longrightarrow 3 \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array} + 2\text{MnO}_2 + 2\text{KOH}$ этиленгликоль</p> <p>б) $3\text{CH}\equiv\text{CH} + 8\text{KMnO}_4 + 4\text{H}_2\text{O} \longrightarrow$ $\longrightarrow 3 \begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{C} - \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array} + 8\text{MnO}_2 + 8\text{KOH}$ щавелевая кислота</p> <p>6. Реакции горения:</p> <p>а) $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + 3\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$</p> <p>б) $2\text{CH}\equiv\text{CH} + 5\text{O}_2 \longrightarrow 4\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$</p> | <p>3. Реакции дегидрогалогенирования:</p> <p>а) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} + \text{NaOH} \xrightarrow{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \longrightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$</p> <p>б) $\text{CH}_3-\text{CHCl}_2 + 2\text{NaOH} \xrightarrow{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \longrightarrow \text{CH}\equiv\text{CH} + 2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$</p> <p>в) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br} + \text{KOH} \longrightarrow \longrightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{KBr} + \text{H}_2\text{O}$</p> | <p>6. Этилен, ацетилен и их гомологи используют как химическое сырье для синтеза многих органических веществ, а продукт присоединения хлора к ацетилену – тетрагидроэтан $\text{CHCl}_2-\text{CHCl}_2$ служит хорошим растворителем жиров и многих органических веществ, являясь при этом безопасным в пожарном отношении.</p> |

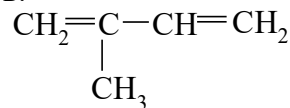
2.4. ДИЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (АЛКАДИЕНЫ)

Диеновые углеводороды – это углеводороды с двумя двойными связями в молекуле.

Общая формула диеновых углеводородов $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$. Наибольший практический интерес из диеновых углеводородов представляют дивинил (I) и изопропен (II), являющиеся исходными материалами для получения каучуков:



(I)

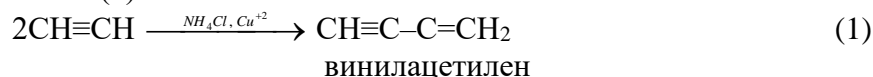


изопропен (2-метилбутадиен-1,3)

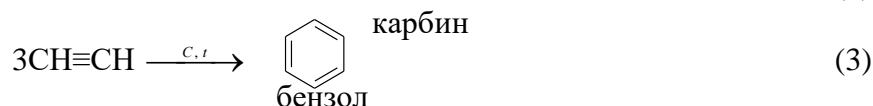
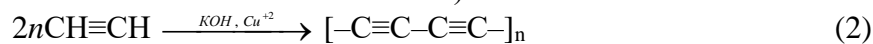
(II)

Названия диеновых углеводородов производят от предельных углеводородов, в которых последняя буква заменяется окончанием *диен*, а цифрами указывается место расположения двойных связей в цепи. Международное название – алкадиены.

Отдельно следует отметить реакции получения из ацетиленового альдегида (1), карбина (2) и бензола (3):



(Группа атомов $\text{CH}_2=\text{CH}-$ называется винилом)



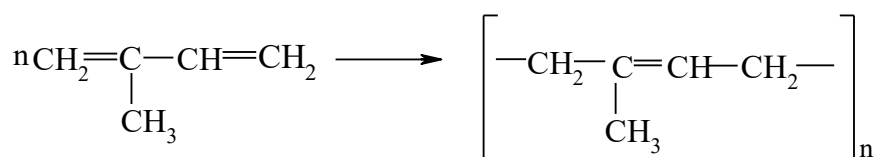
В табл. 2.6 приведены основные свойства, способы получения и области применения диеновых углеводородов. Как видно из табл. 2.6, диеновые углеводороды являются сырьем для получения синтетического каучука и резины. Остановимся кратко на характеристике этих материалов.

Таблица 2.6

Свойства, способы получения и области применения диеновых углеводородов

| Химические свойства | Способы получения | Физические свойства и области применения |
|---|--|--|
| <p>1. Реакции присоединения</p> <p>а) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{Br}_2} \begin{cases} \text{CH}_2\text{Br}-\text{CHBr}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Br} \end{cases} \xrightarrow{\text{Br}_2} \text{CH}_2\text{Br}-\text{CHBr}-\text{CHBr}-\text{CH}_2\text{Br}$</p> <p>б) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{H}_2, \text{кат}} \begin{cases} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3 \end{cases} \xrightarrow{\text{H}_2} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$</p> <p>2. Реакции полимеризации:</p> <p>а) $n \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{кат}, t} \begin{matrix} \text{бутадиен} \\ \text{полибутадиен} \end{matrix} \longrightarrow [-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-]_n$</p> <p>б) $n \text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{кат}, t} \longrightarrow \left[-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_2- \right]_n$ полиизопрен</p> | <p>1. Каталитическое дегидрирование бутана и пентана:</p> <p>а) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \xrightarrow{\text{кат}, t} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 + 2\text{H}_2$</p> <p>б) $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \xrightarrow{\text{кат}, t} \text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2 + 2\text{H}_2$</p> <p>2. Из этилового спирта (способ русского ученого С. В. Лебедева): $2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow{\text{Al}_2\text{O}_3, \text{ZnO}, t} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$</p> <p>3. Из ацетилена: $2\text{CH}\equiv\text{CH} \xrightarrow{\text{Cu}^{+2}, \text{NH}_4\text{Cl}} \text{CH}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH} \xrightarrow{\text{H}_2, \text{кат}} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$</p> <p>4. В промышленности изопрен получают конденсацией изобутилена и формальдегида в присутствии серной кислоты: $\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{O} \xrightarrow{\text{H}^+} \text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$</p> <p>5. Метод Фаворского: $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O} + \text{CH}\equiv\text{CH} \longrightarrow (\text{CH}_3)_2\underset{\text{OH}}{\text{C}}-\text{C}\equiv\text{CH} \xrightarrow{\text{H}_2, \text{кат}} (\text{CH}_3)_2\underset{\text{OH}}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{кат}, t} (\text{CH}_3)_2\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$</p> | <p>Бутадиен-1,3 (дивинил) – газ, сжижающийся при температуре $-4,5^\circ\text{C}$, тяжелее воздуха и с неприятным запахом. Растворим в эфире и бензоле, плохо растворим в спирте и нерастворим в воде. 2-метилбутадиен-1,3 (изопрен) – бесцветная жидкость с характерным запахом и $t_{\text{кип}} = 34^\circ\text{C}$; хорошо растворим в органических растворителях, нерастворим в воде. Основная область применения – получение синтетического каучука (бутадиенового каучука из бутадиена-1,3 и изопренового каучука из изопрена).</p> |

Каучук. Различают природный (натуральный) каучук и синтетический. Природный каучук представляет собой полимер, имеющий формулу $(C_5H_8)_n$, где $n = 2000-4000$. Установлено, что природный каучук является полимером изопрена:



Натуральный каучук получают из сока каучуковых растений, например из гевеи (Бразилия).

Синтетический каучук впервые был получен в 1926 г. русским ученым С. В. Лебедевым из дивинила $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ (бутадиен-1,3). В настоящее время находит широкое применение множество различных синтетических каучуков, которые являются сополимерами, например бутадиен-стирольный и этилен-пропиленовый каучуки. Изопреновый каучук определенного (стереорегулярного) строения аналогичен по структуре натуральному каучуку и близок к нему по своим свойствам.

Резина. Каучуки в чистом виде имеют весьма ограниченное применение. Для улучшения потребительских свойств каучуков их подвергают процессу вулканизации – нагревание каучука с серой с добавлением таких наполнителей, как сажа, мел, глина и др. В процессе вулканизации атомы серы соединяют молекулы каучука в местах двойных связей и получается упругий эластичный продукт, называемый резиной (при небольшом содержании серы) или эбонитом (содержание серы в каучуке составляет 25–30 % по массе).

В настоящее время разработаны способы получения износостойкой, температуро- и вакуумостойкой резины, которая, являясь прочной, эластичной, нерастворимой в большинстве растворителей массой, используется для изготовления различных шин, камер, лодок, шлангов, обуви, одежды, широкой номенклатуры медицинских изделий, предметов домашнего обихода и т. п.

Эбонит получил свое признание как хороший изоляционный материал.

2.5. АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

(АРЕНЫ)

Ароматические углеводороды – это углеводороды, в молекулах которых содержится одно или несколько бензольных колец, представляющих собой циклическую группу из шести атомов углерода с особым характером связи.

Название ароматические углеводороды получили из-за приятного запаха ароматных бальзамов, из которых они были впервые получены.

Классификация ароматических углеводородов (аренов) представлена на рис. 2.7, а изомерия, номенклатура гомологов и строение простейшего арена бензола – на рис. 2.8, 2.9; свойства, способы получения и области применения представлены в табл. 2.7.

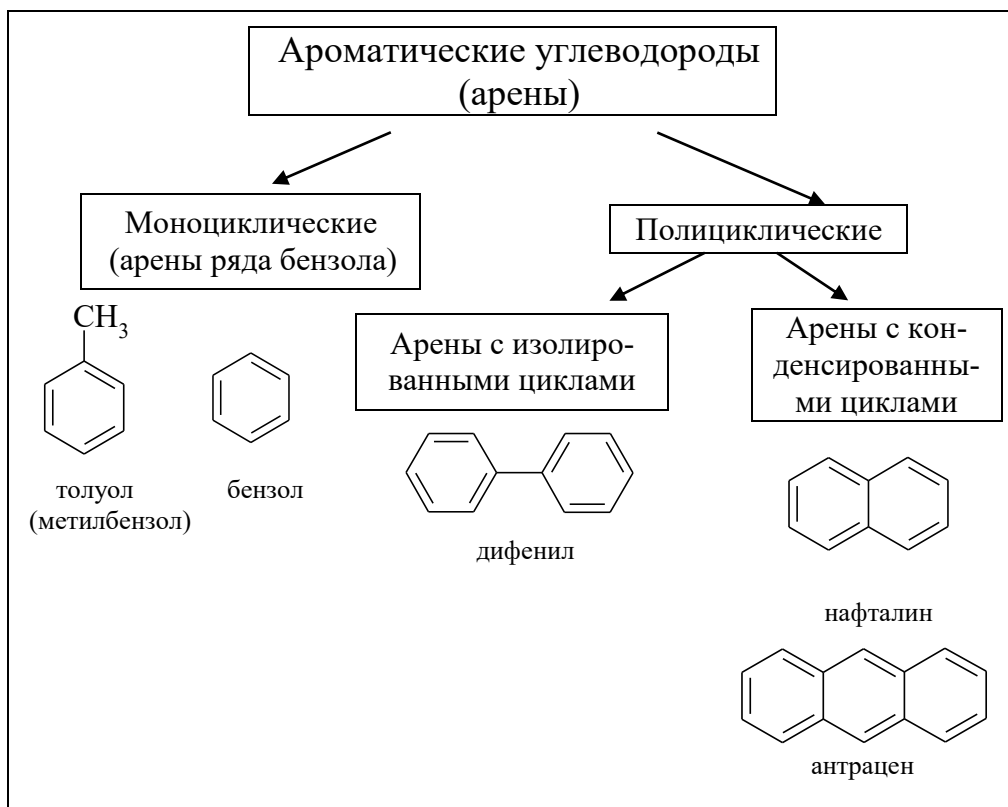


Рис. 2.7. Классификация ароматических углеводородов

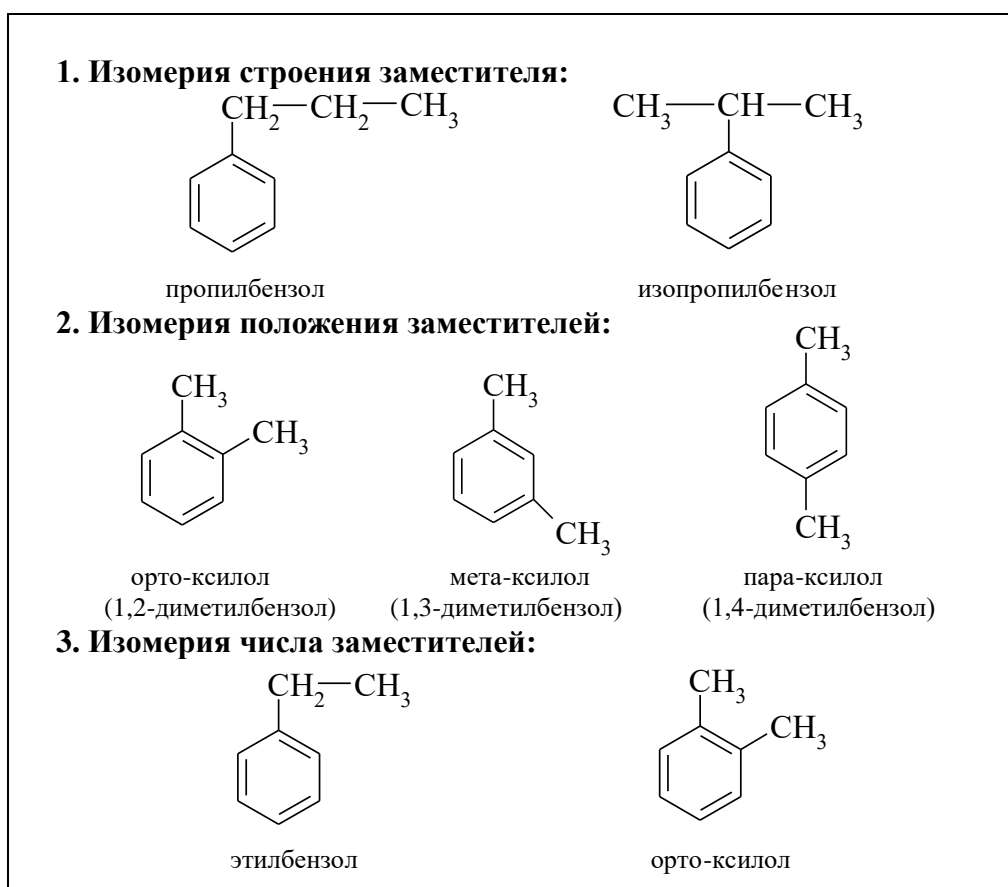


Рис. 2.8. Изомерия и номенклатура гомологов бензола

Свойства, способы получения и области применения аренов

| Физические свойства | Химические свойства | Способы получения | Области применения |
|--|--|---|--|
| <p>Бензол – это бесцветная, летучая жидкость с характерным запахом и нерастворимая в воде, но сам бензол является прекрасным растворителем многих органических веществ. Плотность 0,88г/см³, t_{кип} = 80,1°С, t_{пл} = 5,5°С. С увеличением относительных молекулярных масс аренов температуры их кипения повышаются. Все арены – жидкости или твердые вещества. Многие арены токсичны, а некоторые – канцерогены.</p> | <p>1. Реакции замещения:</p> <p>а) Галогенирование:</p> $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{Br}_2 \xrightarrow{\text{FeBr}_3} \text{C}_6\text{H}_5\text{Br} + \text{HBr}$ <p style="text-align: center;">бромбензол</p> <p>б) Сульфирование:</p> $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц}) \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O}$ <p style="text-align: center;">бензолсульфокислота</p> <p>в) Нитрование:</p> $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{HNO}_3 \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ <p style="text-align: center;">нитробензол</p> <p>г) Алкилирование по Фриделю – Крафтсу</p> $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{CH}_3\text{Cl} \xrightarrow{\text{AlCl}_3} \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + \text{HCl}$ <p style="text-align: center;">метилбензол (толуол)</p> <p>д) Ацилирование по Фриделю – Крафтсу:</p> $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{R-COCl} \xrightarrow{\text{AlCl}_3} \text{C}_6\text{H}_5\text{COR} + \text{HCl}$ <p>2. Реакции присоединения:</p> <p>а) Хлорирование на свету:</p> $\text{C}_6\text{H}_6 + 2\text{Cl}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$ <p style="text-align: center;">гексахлорциклогексан</p> <p>б) Каталитическое гидрирование:</p> $\text{C}_6\text{H}_6 + 3\text{H}_2 \xrightarrow{\text{Ni}, t} \text{C}_6\text{H}_{12}$ <p style="text-align: center;">циклогексан</p> <p>Бензол устойчив к окислителям и в отличие от непредельных углеводородов (алкенов и алкинов) он не обесцвечивает бромную воду и раствор KMnO₄.</p> <p>3. Реакция горения бензола на воздухе:</p> $2\text{C}_6\text{H}_6 + 15\text{O}_2 \longrightarrow 12\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ | <p><i>В промышленности:</i></p> <p>1. Из продуктов пиролиза каменного угля.</p> <p>2. Процесс ароматизации нефти, содержащей алканы и циклоалканы:</p> <p>а) Реакции дегидроциклизации алканов:</p> $\text{C}_6\text{H}_{14} \xrightarrow{\text{Cr}_2\text{O}_3, t} \text{C}_6\text{H}_6 + 4\text{H}_2$ <p>б) Реакции дегидрирования циклоалканов:</p> $\text{C}_6\text{H}_{12} \xrightarrow{\text{Pt}, 300^\circ\text{C}} \text{C}_6\text{H}_6 + 3\text{H}_2$ <p><i>В лаборатории:</i></p> <p>1. Пропускание ацетиленов через нагретую до 600° трубку, заполненную активированным углем:</p> $3\text{CH}\equiv\text{CH} \xrightarrow{\text{C}, t} \text{C}_6\text{H}_6$ <p>2. Реакция соли ароматической кислоты со щелочью:</p> $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa} + \text{NaOH} \xrightarrow{t} \text{C}_6\text{H}_6 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ <p>3. Десульфирование бензолсульфокислоты:</p> $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{t} \text{C}_6\text{H}_6 + \text{H}_2\text{SO}_4$ | <p>Бензол и его производные используются в качестве растворителей, для получения красителей, взрывчатых веществ, ядохимикатов. В частности, гексахлорциклогексан (гексахлоран) C₆H₆Cl₆ применяется для борьбы с насекомыми, C₆H₅Cl – растворитель, тринитротолуол – взрывчатое вещество, ксилол – растворитель для лакокрасочной промышленности, этилбензол – растворитель и сырье для синтеза стирола, который используется для получения полистирола и бутадиенстирольного каучука. Бензол применяется также для получения фенола, анилина, α-капролактама, нитробензола, циклогексана и гексахлорциклогексана.</p> |

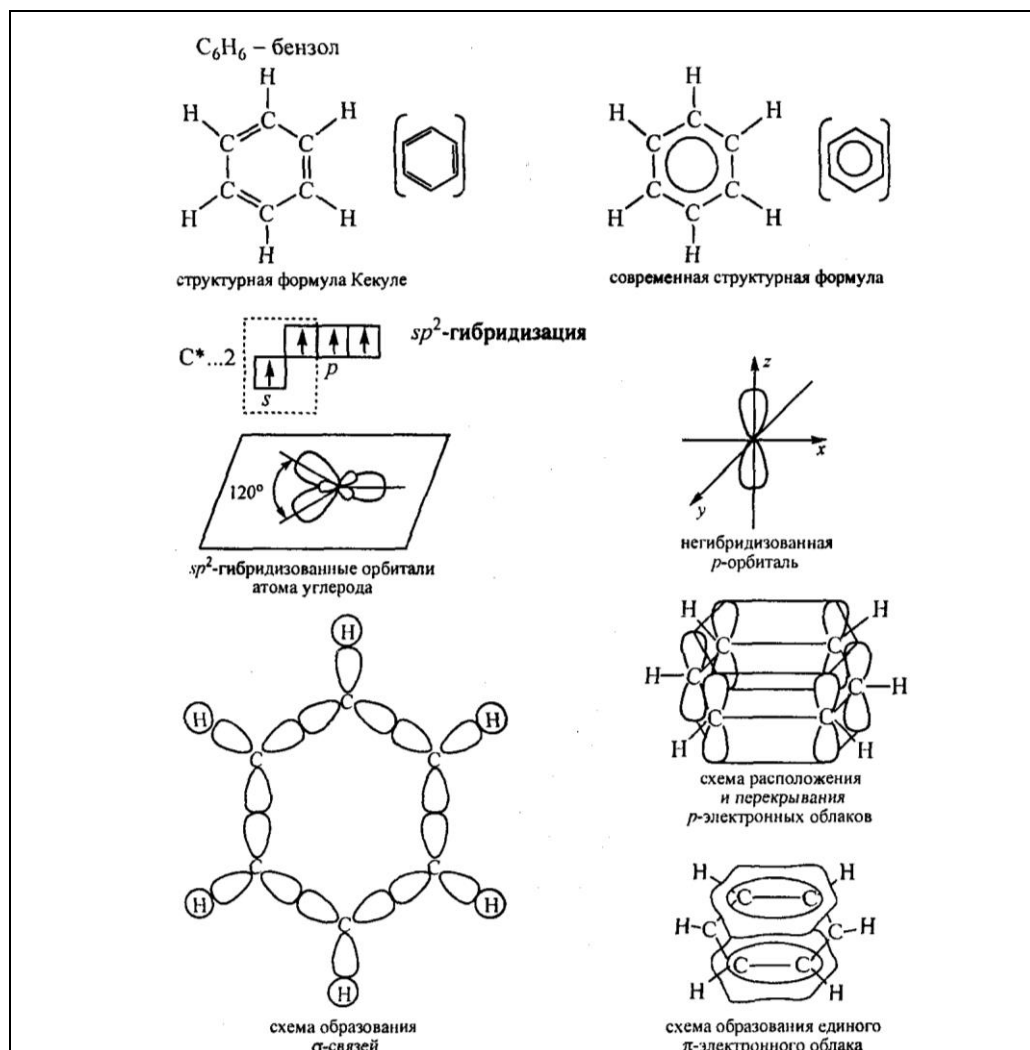
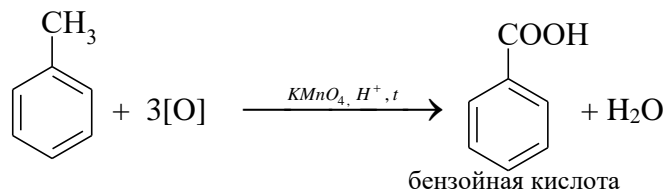
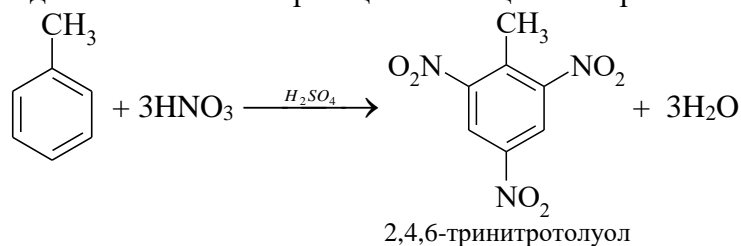


Рис. 2.9. Строение молекулы бензола и его структурная формула

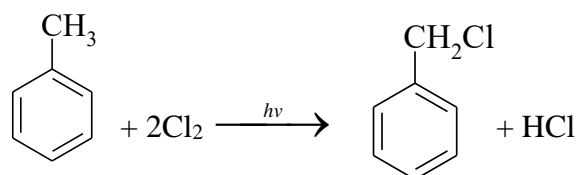
Гомологи бензола по химическим свойствам сходны с бензолом, но имеют некоторые свои особенности, обусловленные взаимным влиянием бензольного кольца и заместителя. Например, благодаря взаимному влиянию атомов в молекуле толуола атомы водорода метильной группы – CH_3 становятся гораздо более подвижными, чем атомы водорода аналогичной группы в алканах. В связи с этим толуол легко окисляется раствором $KMnO_4$ в кислой среде:



По этой же причине атомы водорода в *орто*- и *пара*-положениях ароматического кольца толуола становятся более подвижными, чем в молекуле бензола, вследствие чего толуол гораздо более активен в реакциях замещения в ароматическом ядре, чем бензол:



Кроме того, в толуоле реакция замещения может идти путем замещения водорода в алкильной группе в отличие от бензола, в котором замещение происходит в бензольном кольце:



2.6. ОСНОВНОЕ СЫРЬЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

2.6.1. НЕФТЬ И ПРИРОДНЫЕ ГАЗЫ

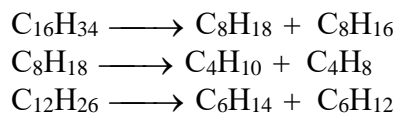
Основными сырьевыми материалами для получения углеводородов являются нефть и природные газы. В природе залежи нефти находятся на разной глубине в недрах Земли. Россия по запасам нефти занимает первое место в мире.

Нефть – это маслянистая жидкость от светло-коричневого до темно-бурого цвета (плотность 0,70–0,97 г/см³) с характерным запахом и нерастворимая в воде. По составу нефть – это смесь различных углеводородов, вид и содержание которых зависят от ее месторождения: бакинская нефть богата циклоалканами (с пяти- и шестичленными кольцами), грозненская нефть содержит больше предельных углеводородов, уральская – ароматических. В нефти содержатся также примеси кислородных, сернистых и азотистых органических соединений. Сырая нефть, как правило, не используется в хозяйственных нуждах, а подвергается первичной и вторичной переработке для получения ценных продуктов – бензина, керосина, различных масел и т. п.

Первичной переработкой нефти является перегонка, производимая на нефтеперерабатывающих заводах и позволяющая получать следующие продукты: бензин ($t_{\text{кип}}=40\text{--}200^\circ\text{C}$), состоящий из углеводородов, содержащих от 5 до 12 атомов углерода ($\text{C}_5\text{--}\text{C}_{12}$), лигроин ($t_{\text{кип}} = 120\text{--}240^\circ\text{C}$), включающий углеводороды $\text{C}_8\text{--}\text{C}_{14}$; керосин ($t_{\text{кип}} 150\text{--}300^\circ\text{C}$), преимущественно включающий углеводороды $\text{C}_9\text{--}\text{C}_{16}$; газойль ($t_{\text{кип}} = 200\text{--}500^\circ\text{C}$), включающий углеводороды $\text{C}_{12}\text{--}\text{C}_{35}$. Газойль подразделяется на две фракции: легкий газойль ($t_{\text{кип}} = 200\text{--}360^\circ\text{C}$) и тяжелый газойль ($t_{\text{кип}} = 360\text{--}500^\circ\text{C}$), который отгоняется при пониженном давлении. В остатке остается мазут – черная вязкая жидкость. Мазут перегоняют под пониженным давлением и выделяют из него смазочные масла (машинное, веретенное и др.), вазелин – смесь жидких и твердых углеводородов, парафин. В остатке после перегонки мазута получают гудрон – темную нелетучую массу.

Полученные при первичной переработке продукты используют следующим образом: бензин – в авиационном и автомобильном транспорте, лигроин – топливо в дизельных двигателях и растворитель лаков и красок, керосин – горючее для тракторов, реактивных двигателей и бытовых нужд, легкий газойль – дизельное топливо, смазочные масла, получаемые из газойля и мазута, – для смазки различных механизмов, вазелин – для защиты металлов от коррозии и в медицине, парафин – в производстве свечей, спичек, для получения высших карбоновых кислот и др., гудрон – для получения асфальта, мазут и тяжелый газойль – жидкое котельное топливо.

Среди вторичных методов переработки нефти, приводящих к изменению структуры углеводородов, входящих в ее состав, наибольшее значение имеет термический крекинг углеводородов нефти. Сущность термического крекинга, открытого русским инженером В. Г. Шуховым в 1891 г., заключается в нагревании исходного сырья (мазута и др.) до температуры 450–550°C при давлении 2–7 МПа (20–70 ат) с целью увеличения выхода бензиновой фракции. При крекинге углеводороды с большим числом атомов углерода расщепляются на более мелкие молекулы предельных и непредельных углеводородов. Например:



Термическим крекингом достигают повышения выхода бензина. Помимо термического крекинга существует еще и каталитический крекинг, идущий в присутствии катализаторов (алюмосиликатов) при 450°C и атмосферном давлении. Каталитическому крекингу подвергаются керосиновая и газойлевая фракции нефти.

Природный газ содержит примерно 85-95 % метана, 2–10 % его гомологов (этана, пропана, бутана) и малые примеси (CO₂, N₂, H₂S, H₂O).

К природным газам относят также и попутные газы, выделяемые при добыче нефти. Главное назначение природного газа – дешевое топливо и сырье для химической промышленности. Различают природные газы, добываемые из чисто газовых месторождений, не содержащих нефти, и газы, растворенные в нефти или существующие в виде газоконденсатных месторождений, залегающих в пластах горных пород.

2.6.2. КАМЕННЫЙ УГОЛЬ, ТОРФ И СЛАНЦЫ

Как нефть и природные газы, так и каменный уголь, торф и сланцы являются ценным химическим сырьем и источником энергии. Из каменного угля методом коксования (сухая перегонка) путем нагрева до 1000-1200°C без доступа воздуха получают такие продукты, как кокс, каменноугольная смола, аммиачная вода, коксовый газ состава (% объёмн.): 60 – водород, 25 – метан, 5 – CO, 4 – азот, 2 – CO₂, 2 – этилен, 2 – прочие газы. Основное применение коксового газа – топливо для промышленных печей и источник водорода для синтеза аммиака. Каменноугольную смолу подвергают перегонке и получают бензол и другие ароматические углеводороды. После перегонки каменноугольной смолы остается густая черная масса, называемая пеком, который используется для изготовления графитированных изделий и получения пекового кокса.

Торф – это осадочная порода растительного происхождения, образовавшаяся в результате отложения на дне болот остатков отмерших растений и продуктов их разложения под действием микроорганизмов в условиях повышенной влажности и затрудненного доступа воздуха.

Торф применяется в основном как топливо, антисептический подстилочный материал на животноводческих и птицеводческих фермах, как удобрение, а также для химической переработки полукоксованием.

Сланцы – это горные породы, отличающиеся ориентированным расположением породообразующих минералов и способностью раскалываться на плоские пластины. Различают горючие, битумные, углистые и другие сланцы. Существует сланцевая промышленность, являющаяся отраслью топливной промышленности, которая занимается добычей, обогащением и переработкой горючих сланцев. В России добыча горючих сланцев в 1984 г. составляла 10,5 млн.т условного топлива.

ГЛАВА 3

Кислородсодержащие органические соединения

Кислородсодержащие органические соединения – это соединения, молекулы которых состоят из атомов углерода, водорода и кислорода.

К таким соединениям относятся спирты, фенолы, альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты, ангидриды карбоновых кислот, простые и сложные эфиры, углеводы.

3.1. СПИРТЫ

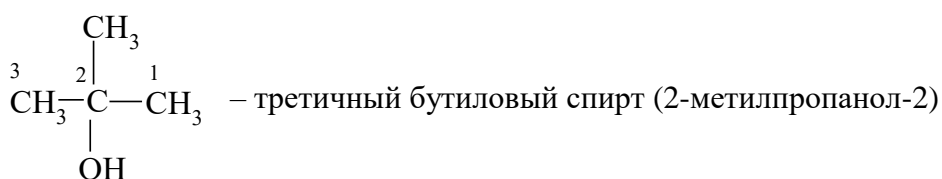
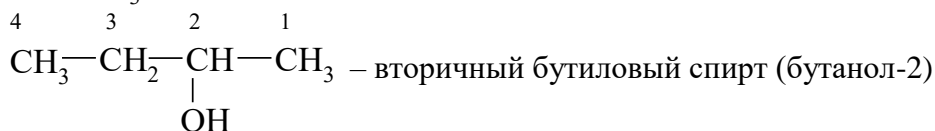
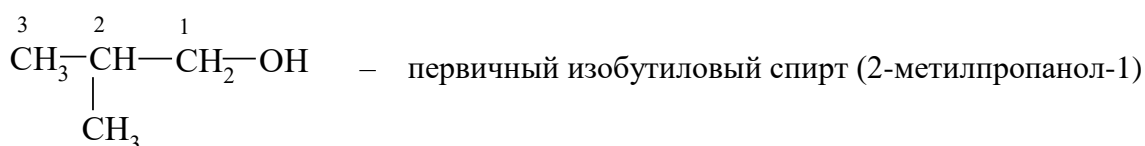
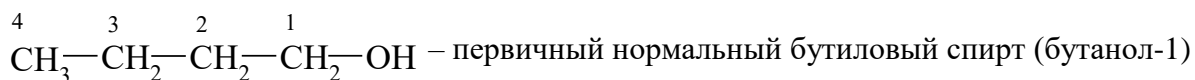
Спирты – это органические соединения (производные углеводов), в молекулах которых содержится одна (одноатомные спирты), или несколько (многоатомные спирты) функциональных гидроксильных групп –ОН, соединенных с углеводородным радикалом.

Общая формула спиртов $R(OH)_n$, где $n \geq 1$, R – углеводородный радикал.

3.1.1. ОДНОАТОМНЫЕ СПИРТЫ

В табл. 3.1 и 3.2 приведены классификация и гомологический ряд одноатомных спиртов (алканолов).

Изомерия одноатомных спиртов зависит от строения углеводородного радикала и от места расположения гидроксильной группы –ОН. Например:



Числительные «первичный», «вторичный» и «третичный» определяют характер замещения углеродного атома при гидроксильной группе.

Различают изомерию углеродного скелета спиртов (рис. 3.1, а) и изомерию положения функциональной группы (рис. 3.1, б).

Атомы углерода в молекуле спирта находятся в состоянии sp^3 -гибридизации. В табл. 3.3 приведены физические и химические свойства, способы получения и области применения одноатомных спиртов на примере метанола, этанола, а также пропанола и бутанола.

Классификация спиртов

| Признак классификации | Название класса спиртов | Примеры |
|---|-------------------------------------|--|
| Строение углеводородного радикала | Предельные (алканолаы) | $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH}$ пропанол-1 (<i>n</i> -пропиловый спирт) |
| | Непредельные (алкенолаы, алкинолаы) | $\text{CH}_2=\text{CH—CH}_2\text{—OH}$ пропен-2-ол-1 (аллиловый спирт) $\text{CH}\equiv\text{C—CH}_2\text{—OH}$ пропин-2-ол-1 (пропаргиловый спирт) |
| | Ароматические (арилалканолаы) |  фенилметанол (бензиловый спирт) |
| Число –ОН | Одноатомные | $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—OH}$ этанол (этиловый спирт) |
| | Двухатомные | $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—CH}_2 \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$ этандиол-1, 2 (этиленгликоль) |
| | Трехатомные | $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—CH—CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$ пропантриол- 1,2,3 (глицерин) |
| Характер замещения углеродного атома при –ОН группе (для одноатомных спиртов) | Первичные | $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH}$ бутанол-1 (<i>n</i> -бутиловый спирт) |
| | Вторичные | $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH—CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$ бутанол-2 (<i>втор</i> -бутиловый спирт) |
| | Третичные | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{—C—CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$ 2-метилпропанол-2 (<i>трет</i> -бутиловый спирт) |
| Число атомов углерода | Низшие (до C_{15}) | $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ пентанол-1 (<i>n</i> -амиловый спирт) |
| | Высшие (от C_{15}) | $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{OH}$ октадеканол-1 (стеариловый спирт) |

Гомологический ряд предельных одноатомных спиртов

| Формулы спиртов | Названия | |
|---------------------------------------|-----------------------|----------------------------|
| | по номенклатуре ИЮПАК | тривиальные |
| CH_3OH | метанол | метиловый спирт |
| $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ | этанол | этиловый спирт |
| $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ | пропанол-1 | <i>n</i> -пропиловый спирт |
| $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ | бутанол-1 | <i>n</i> -бутиловый спирт |
| $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{OH}$ | пентанол-1 | <i>n</i> -амиловый спирт |
| $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{OH}$ | гексанол-1 | <i>n</i> -гексиловый спирт |
| $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{OH}$ | гептанол-1 | <i>n</i> -гептиловый спирт |
| $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{OH}$ | октанол-1 | <i>n</i> -октиловый спирт |
| $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{OH}$ | нонанол-1 | <i>n</i> -нониловый спирт |
| $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{OH}$ | деканол-1 | <i>n</i> -дециловый спирт |

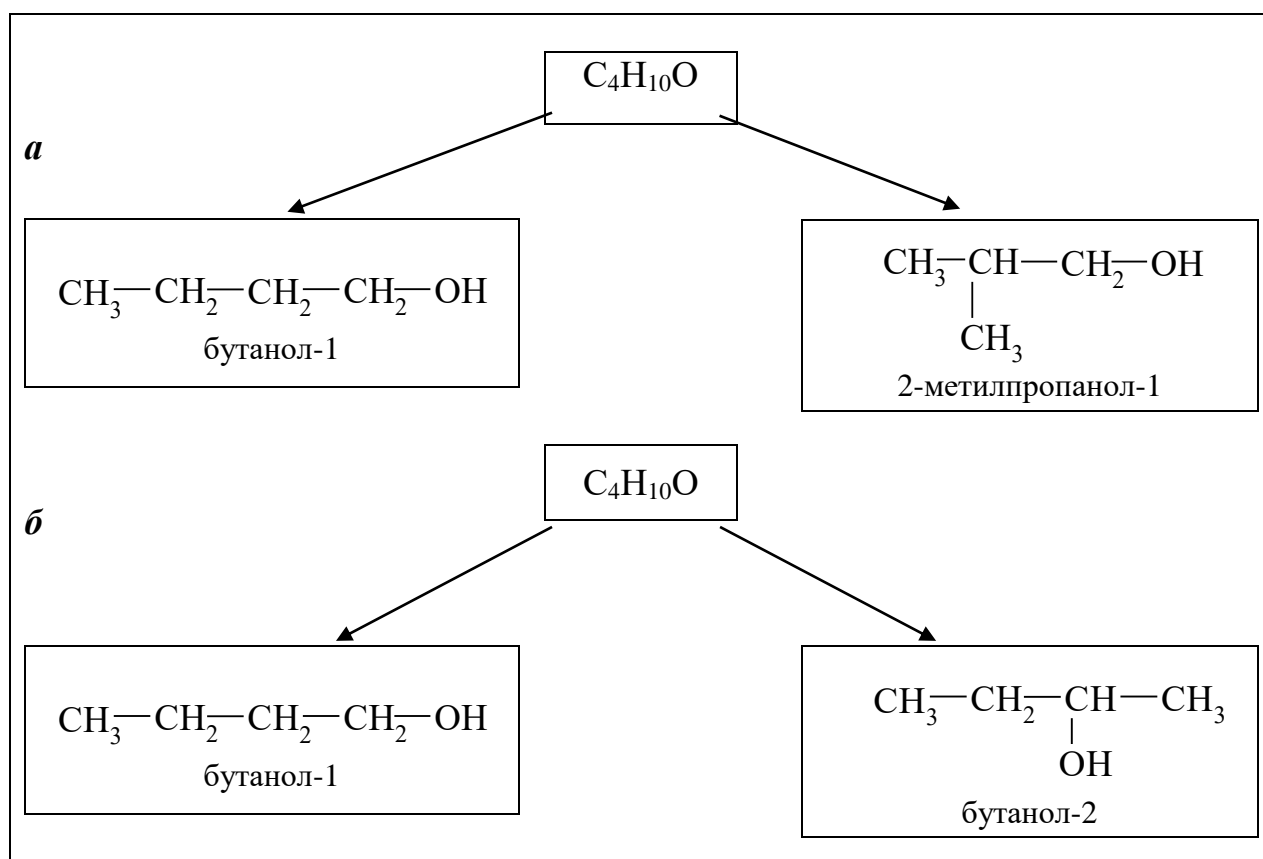


Рис. 3.1. Примеры изомерии одноатомных спиртов

a - изомерия углеродного скелета; *б* - изомерия положения функциональной группы

Свойства, способы получения и области применения одноатомных спиртов

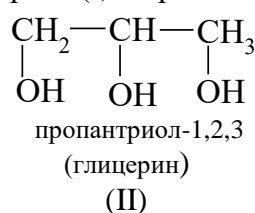
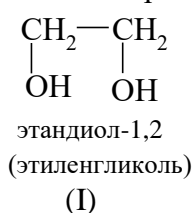
| Физические свойства | Химические свойства | Способы получения | Области применения |
|---|--|--|---|
| <p>Все одноатомные первичные спирты с числом углеродных атомов меньше 12 – жидкости, легче воды. Первые члены ряда $C_1 \div C_3$, и $(CH_3)_3C-OH$ растворимы в воде неограниченно, растворимость остальных спиртов резко падает по мере роста их молекулярной массы.</p> <p>Спирты с числом углеродных атомов больше 12 – твердые вещества.</p> <p>Имеющие наибольшее промышленное значение метиловый (метанол) CH_3OH и этиловый (этанол) C_2H_5OH спирты – жидкости со специфическим запахом алкоголя.</p> <p>Температура кипения метилового спирта $64,5^\circ C$, он ядовит и его попадание в организм человека в относительно небольших дозах вызывает слепоту и даже смерть.</p> | <p>1. Взаимодействие со щелочными металлами:</p> <p>а) $2C_2H_5OH + 2Na \longrightarrow 2C_2H_5-O-Na + H_2$ метилат натрия</p> <p>б) $2C_2H_5OH + 2Na \longrightarrow 2C_2H_5-O-Na + H_2$ этилат натрия</p> <p>В воде алкоголяты гидролизуются:</p> $C_2H_5-O-Na + H_2O \longrightarrow C_2H_5OH + NaOH$ <p>этанол</p> <p>2. Реакции с галогенводородами:</p> $C_2H_5OH + HCl \longrightarrow C_2H_5Cl + H_2O$ <p>хлорэтан</p> <p>3. Взаимодействие с минеральными кислотами:</p> $C_2H_5OH + H-O-NO_2 \longrightarrow C_2H_5-O-NO_2 + H_2O$ <p>этилнитрат</p> <p>4. Взаимодействие с аммиаком:</p> <p>а) $C_2H_5OH + NH_3 \xrightarrow{Al_2O_3, t} C_2H_5NH_2 + H_2O$ этиламин</p> <p>б) $2C_2H_5OH + NH_3 \xrightarrow{Al_2O_3, t} C_2H_5-NH-C_2H_5 + 2H_2O$ диэтиламин</p> <p>в) $3C_2H_5OH + NH_3 \longrightarrow (C_2H_5)_3N + 3H_2O$ триэтиламин</p> <p>5. Реакции с карбоновыми кислотами (реакции этерификации):</p> $CH_3OH + \begin{array}{c} O \\ \\ HO-C-CH_3 \\ \text{уксусная кислота} \end{array} \rightleftharpoons \begin{array}{c} O \\ \\ CH_3-O-C-CH_3 \\ \text{метилацетат} \end{array}$ | <p>1. Гидратация алкенов:</p> $CH_2=CH_2 + H_2O \xrightarrow{H_3PO_4, t} CH_3CH_2OH$ <p>(это промышленный способ получения этанола)</p> <p>2. Гидролиз галогеналканов:</p> <p>а) В щелочном растворе:</p> $C_2H_5Br + NaOH_{(водн.)} \xrightarrow{t} C_2H_5OH + NaBr$ <p>б) В воде:</p> $(CH_3)_3C-Br + H_2O \xrightarrow{t} (CH_3)_3C-OH + HBr$ <p>3. Гидрирование альдегидов и кетонов:</p> $CH_3-C \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow H \end{array} + H_2 \xrightarrow{Ni, Pt} CH_3-CH_2-OH$ <p>ацетальдегид</p> <p>б)</p> $CH_3-C \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow \end{array} -CH_3 + H_2 \xrightarrow{Ni, Pt} \begin{array}{c} CH_3-CH-CH_3 \\ \\ OH \end{array}$ <p>ацетон</p> <p>4. Реакция промышленного получения метанола:</p> $CO + 2H_2 \xrightarrow{кат, p, t} CH_3-OH$ <p>(Ранее метанол получали из продуктов гидролиза древесины, отсюда и название "древесный спирт")</p> <p>5. Получение этанола расщеплением углеводов (брожение сахаристых веществ):</p> $C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{ферменты} 2C_2H_5OH + 2CO_2$ <p>Этанол можно получить из крахмалсодержащих продуктов. Гидратацией алкенов (непредельных углеводов) можно получить вторичные и третичные спирты:</p> | <p>Метиловый спирт применяется в качестве растворителя формальдегида, фотореактивов, красителей, фармацевтических препаратов, а также как химический реактив и сырье для получения других органических веществ.</p> <p>Этиловый спирт является хорошим растворителем для лаков и сырьем для получения различных медицинских препаратов, пищевой уксусной кислоты, эфиров, пластмасс. Кроме того, этанол широко используется в медицине как дезинфицирующий препарат, а также для производства многократной алкогольной продукции. Пропанол применяют как растворитель восков, природных и синтетических смол,</p> |

| | | | |
|---|---|---|--|
| <p>Температура кипения этилового спирта 78,4°C. Высокие температуры кипения метанола и этанола связаны с тем, что их молекулы имеют структурное сходство с молекулой воды и также образуют межмолекулярные водородные связи, хотя и менее прочные, чем в случае H₂O (t_{кип} = 100°C). Они неограниченно растворимы в воде и образуют межмолекулярные водородные связи с молекулами H₂O</p> | <p>6. Реакции межмолекулярной дегидратации с водоотнимающим средством: $\text{CH}_3\text{OH} + \text{HOCH}_3 \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4, 140^\circ\text{C}} \text{CH}_3\text{—O—CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ диметилловый эфир</p> <p>7. Реакции окисления: $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—OH} + [\text{O}] \xrightarrow{\text{KMnO}_4} \text{CH}_3\text{—C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{array} + \text{H}_2\text{O}$ уксусный альдегид (этаналь)</p> <p>8. Реакция внутримолекулярной дегидратации (отщепление воды): $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—OH} \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4, 140^\circ\text{C}} \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ этилен</p> <p>9. Реакции дегидрирования (отщепление водорода): а) $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—OH} \xrightarrow{\text{Cu}, t} \text{CH}_3\text{—C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{array} + \text{H}_2$ ацетальдегид б) $\text{CH}_3\text{—CH}(\text{OH})\text{—CH}_3 \xrightarrow{\text{Cu}, t} \text{CH}_3\text{—C}(\text{O})\text{—CH}_3 + \text{H}_2$ пропанон (ацетон)</p> <p>10. Реакции горения: а) $2\text{CH}_3\text{OH} + 3\text{O}_2 \xrightarrow{t} 2\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ б) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{O}_2 \xrightarrow{t} 2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$</p> | <p>а) $\text{CH}_3\text{—CH}=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{H}_3\text{PO}_4, t} \text{CH}_3\text{—CH}(\text{OH})\text{—CH}_3$ пропанол-2 (изопропиловый спирт)</p> <p>б) $\text{CH}_3\text{—C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{H}_3\text{PO}_4, t} \text{CH}_3\text{—C}(\text{CH}_3)(\text{OH})\text{—CH}_3$ 2-метилпропанол-2 (трет-бутиловый спирт)</p> <p>6. $\text{R—COOH} + 2\text{H}_2 \xrightarrow{\text{кат.}, t} \text{R—CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ карбоновая кислота первичный спирт</p> <p>7. $\text{R—CHO} + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{кат.}, t} \text{R—CH}_2\text{OH}$ альдегид первичный спирт</p> <p>8. $\text{R—C}(\text{O})\text{—R}' + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{кат.}, t} \text{R—CH}(\text{OH})\text{—R}'$ кетон вторичный спирт</p> | <p>в производстве полиэтилена низкого давления. Амиловый спирт – растворитель для производства порохов и валериановой кислоты</p> |
|---|---|---|--|

3.1.2. МНОГОАТОМНЫЕ СПИРТЫ (ПОЛИОЛЫ)

Как уже отмечалось, многоатомные спирты отличаются наличием в их молекулах нескольких гидроксогрупп –ОН, соединенных с углеродным радикалом.

В табл. 3.4 приведены свойства, методы получения и области применения первых членов гомологического ряда двухатомных спиртов (I) и трехатомных спиртов (II)



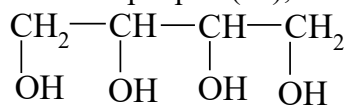
Свойства, способы получения и области применения многоатомных спиртов

| Физические свойства | Химические свойства | Способы получения | Области применения |
|---|--|--|---|
| <p>Этиленгликоль и глицерин – это бесцветные, со сладковатым вкусом жидкости, хорошо растворимые в воде и этаноле. Температура кипения этиленгликоля 197,6°C, а глицерина - 290 °С.</p> <p>Этиленгликоль очень ядовитое вещество; глицерин не ядовит. Глицерин хорошо растворяет многие вещества. Плотность глицерина 1,26 г/см³. Температура самовоспламенения 362°C.</p> <p>Этиленгликоль и глицерин не имеют запаха и являются весьма гигроскопичными жидкостями.</p> | <p>1. Взаимодействие с активными металлами:</p> <p>а) $\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array} + 2\text{Na} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{ONa} \quad \text{ONa} \end{array} + \text{H}_2$ <small>гликолят натрия</small></p> <p>б) $\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array} + 3\text{Na} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{ONa} \quad \text{ONa} \quad \text{ONa} \end{array} + \frac{3}{2}\text{H}_2$ <small>глицерат натрия</small></p> <p>2. Взаимодействие с едкими щелочами:</p> <p>$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array} + 2\text{NaOH} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{ONa} \quad \text{ONa} \end{array} + 2\text{H}_2\text{O}$</p> <p>3. Реакция с минеральными кислотами:</p> <p>а) $\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array} + 3\text{HCl} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array} + 3\text{H}_2\text{O}$ <small>1,2,3-трихлорпропан</small></p> <p>б) $\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array} + 3\text{HONO}_2 \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{ONO}_2 \quad \text{ONO}_2 \quad \text{ONO}_2 \end{array} + 3\text{H}_2\text{O}$ <small>нитроглицерин (тринитрат глицерина)</small></p> <p>4. Взаимодействие с гидроксидом меди (II) (качественная реакция на многоатомные спирты):</p> | <p>1. Окисление непредельных углеводов (алкенов):</p> <p>$\text{CH}_2=\text{CH}_2 + [\text{O}] + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{KMnO}_4} \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$</p> <p>2. Гидратация галогенпроизводных углеводов:</p> <p>$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array} + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array} + 2\text{HCl}$</p> <p>3. Гидролиз жиров (метод Э. Шевреля, 1779 г.):</p> <p>$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{O} - \text{C} - \text{R}' \\ \quad \quad \\ \text{CH} - \text{O} - \text{C} - \text{R}'' \\ \quad \quad \\ \text{CH}_2 - \text{O} - \text{C} - \text{R}''' \\ \\ \text{O} \end{array} + 3\text{OH}-\text{H} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{OH} \\ \\ \text{CH} - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{OH} \end{array} + \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}' - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{O} \\ \text{R}'' - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{O} \\ \text{R}''' - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{O} \end{array}$</p> <p>4. $\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array} + 2\text{NaOH} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array} + 2\text{NaCl}$</p> <p>5. Промышленное производство глицерина реализовано из пропилена (газа крекинга нефти) по схеме:</p> <p>$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3 \xrightarrow{\text{Cl}_2, 500^\circ \text{C}} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl} \xrightarrow{\text{NaOH}} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}_2, \text{кат}} \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$</p> | <p>Этиленгликоль применяется для производства антифризов (незамерзающие жидкости), которые используются в радиаторах автомобилей и тракторов в зимнее время; для синтеза лавсана (полиэтилентерефталат), целлофана, полиуретанов, в производстве взрывчатых веществ. Глицерин применяют для получения нитроглицерина и динамита (взрывчатые вещества), в парфюмерии и медицине для изготовления различных</p> |

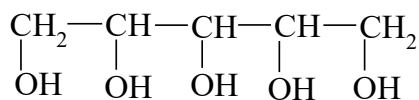
| | | |
|--|--|---|
| <p>Глицерин легко усваивается человеческим организмом. В природе глицерин содержится в природных жирах и маслах в виде триглицеридов карбоновых кислот</p> | $ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—OH} \\ \\ 2 \text{ CH—OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{—OH} \end{array} + \text{Cu(OH)}_2 \longrightarrow $ $ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—O} \quad \quad \quad \text{O—CH}_2 \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{CH—O} \quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{O—CH} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{CH}_2\text{—OH} \quad \quad \quad \text{HO—CH}_2 \end{array} + 2\text{H}_2\text{O} $ <p style="text-align: center;">глицерат меди (II) раствор темно-синего цвета</p> <p>5. Взаимодействие с уксусной кислотой:</p> $ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—OH} \\ \\ \text{CH—OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{—OH} \end{array} + 3\text{H}_3\text{C—C(=O)—OH} \longrightarrow $ $ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—O—C(=O)—CH}_3 \\ \\ \text{CH—O—C(=O)—CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{—O—C(=O)—CH}_3 \end{array} + 3\text{H}_2\text{O} $ <p>6. Дегидратация глицерина:</p> $ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—CH—CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array} \longrightarrow $ $ \longrightarrow \text{CH}_2\text{=CH—CHO} + 2\text{H}_2\text{O} $ <p style="text-align: center;">акролеин (непредельный альдегид)</p> | <p>мазей, в кожевенном производстве и в текстильной промышленности (для придания мягкости, эластичности тканям, коже, бумаге), а также для получения алкидных смол, полиуретанов, акролеина, мыл и клеев, ликеров и кондитерских изделий. Как компонент эмульгаторов, антифризов; смазок и кремов для обуви. Однопроцентный спиртовой раствор нитроглицерина расширяет кровеносные сосуды</p> |
|--|--|---|

По сравнению с одноатомными спиртами в многоатомных спиртах усиливаются кислотные свойства в результате увеличения полярности связей O–H, вызванного взаимным влиянием гидроксогрупп.

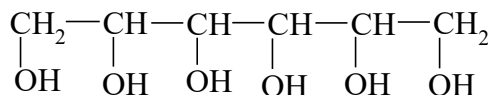
К многоатомным спиртам (полиолам) наряду с этиленгликолем и глицерином относятся также эритрит (III), ксилит (IV) и сорбит (V):



эритрит
(бутантетрол-1,2,3,4)
(III)

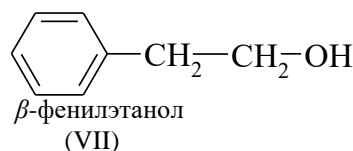
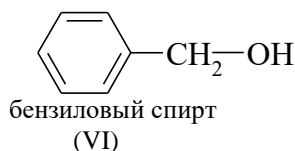


ксилит
(пентанпентол-1,2,3,4,5)
(IV)



сорбит
(гексангексол-1,2,3,4,5,6)
(V)

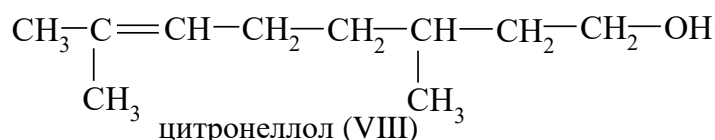
К ароматическим спиртам относятся бензиловый спирт (VI) и β -фенилэтанол (VII):



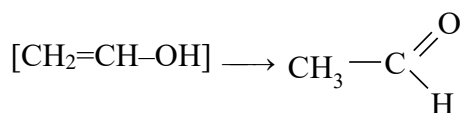
Бензиловый спирт – душистое вещество, содержащееся во многих эфирных маслах и природных бальзамах. Применяется как сырье для производства душистых веществ в парфюмерии; растворитель красителей, чернильных паст, сложных эфиров целлюлозы, казеина и восков.

Ароматический спирт β -фенилэтанол представляет собой бесцветную жидкость с запахом роз; содержится в розовом масле и некоторых других эфирных маслах. Широко применяется в парфюмерии при изготовлении душистых веществ.

В качестве наиболее известных представителей непредельных спиртов можно отметить гипотетический виниловый спирт [$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OH}$], аллиловый спирт $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$, а также спирты более сложного строения:

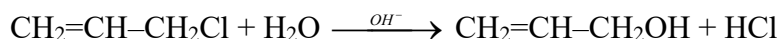


Виниловый спирт в свободном состоянии не существует, так как моментально изомеризуется в ацетальдегид:



Известны только многочисленные производные винилового спирта – простые и сложные эфиры и полимерный поливиниловый спирт [$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-$] $_n$ и соответствующие эфиры поливинилового спирта, например поливинилацетат.

Аллиловый спирт может быть получен гидролизом хлористого аллила:



Аллиловый спирт применяется в производстве глицерина, акролеина и аллиловых эфиров, а цитронеллол – в парфюмерии для производства душистых веществ.

3.2. ФЕНОЛЫ

Фенолы – это органические соединения, в молекулах которых гидроксильные группы связаны с бензольным (ароматическим) ядром.

Фенолы являются производными бензола. На рис. 3.2 приведена классификация фенолов, из которой видно, что в зависимости от числа гидроксильных групп фенолы могут быть одно-, двух- и трехатомными и могут включать одно или несколько бензольных ядер.

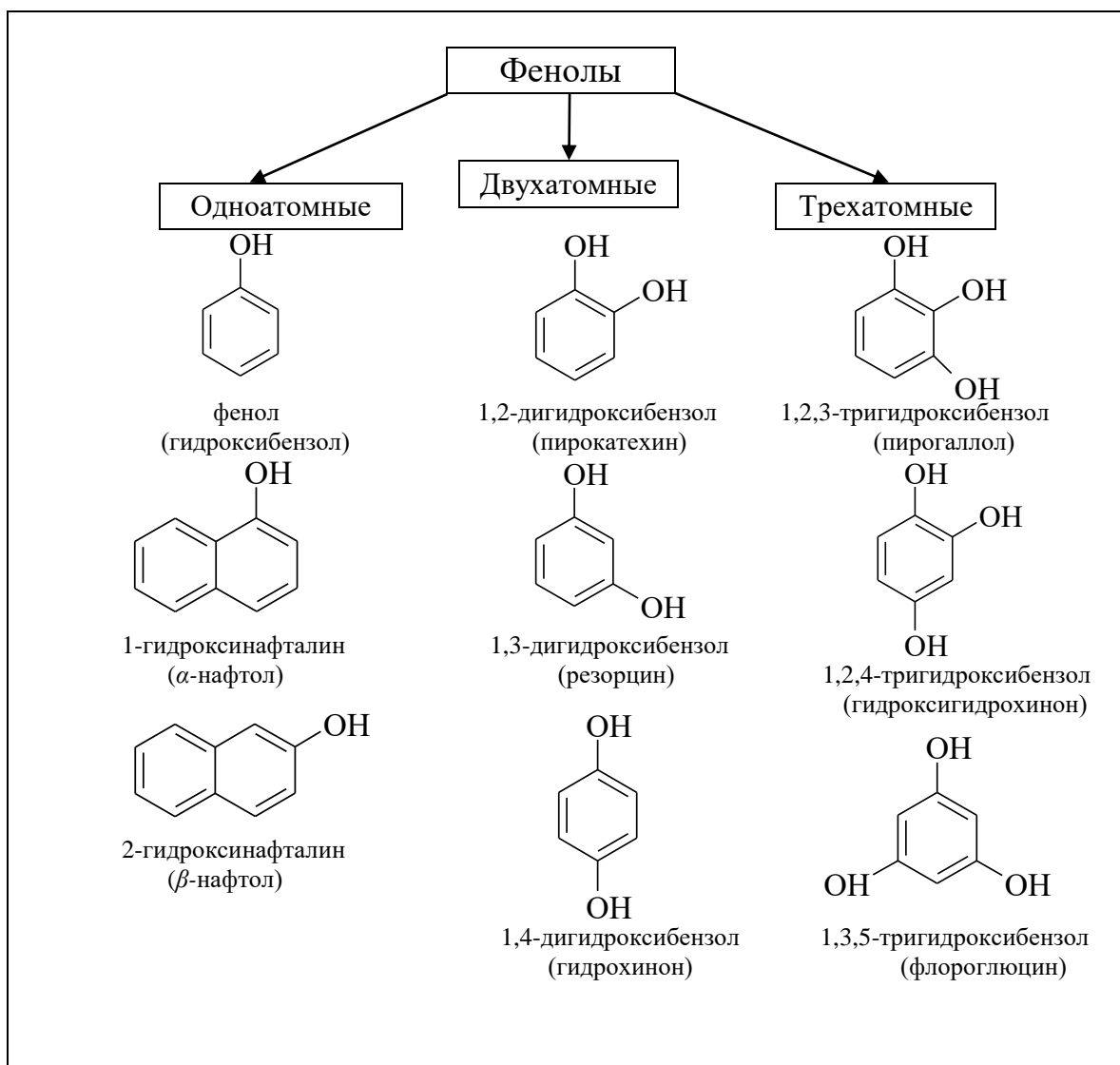


Рис. 3.2 Классификация фенолов

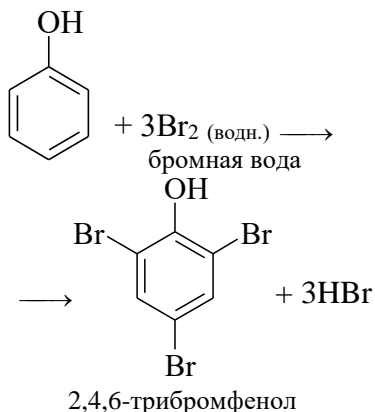
Для фенолов характерны два вида изомерии: изомерия положения заместителей в бензольном кольце и изомерия алкильных радикалов.

Простейшим представителем фенолов является вещество, состав которого отвечает формуле C_6H_5OH (фенол, гидроксibenзол, карболовая кислота). На рис. 3.3 показано строение молекулы фенола, а в табл. 3.5 – его свойства, способы получения и области применения. В молекуле фенола атомы углерода находятся в состоянии sp^2 -гибридизации, валентные углы равны 120° .

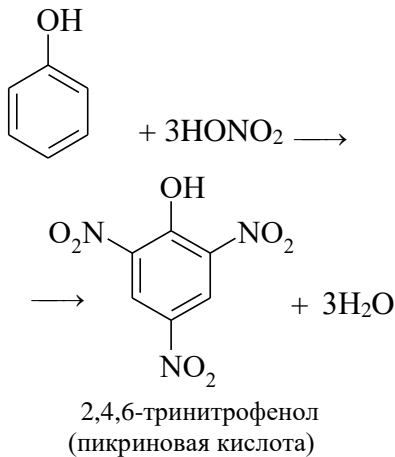
температуры его растворимость в воде растет. Хорошо растворим в спирте, эфире, бензоле, ацетоне, хлороформе, сероуглероде (CS₂).

Фенол ядовит, на теле человека вызывает ожоги, хороший антисептик

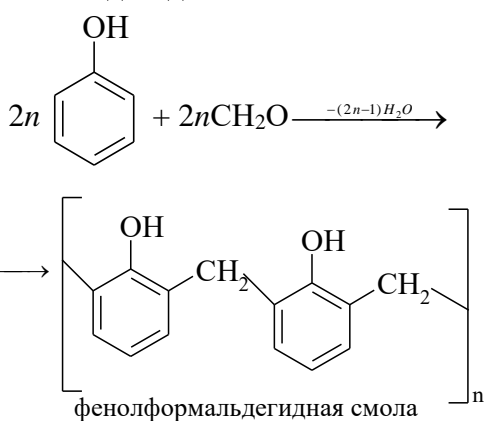
а) реакция бромирования:



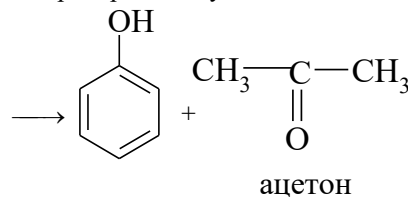
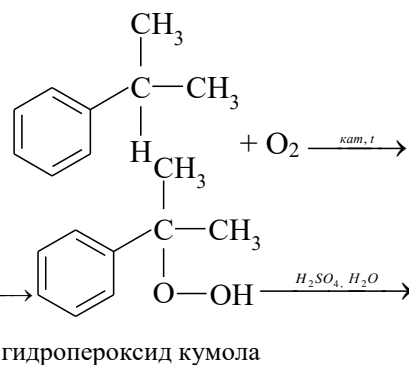
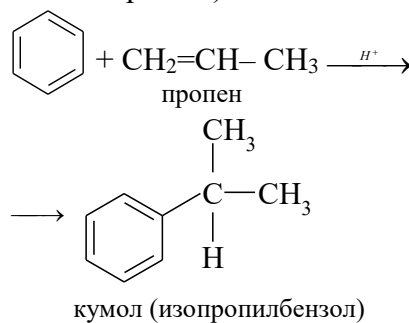
б) реакция нитрования:



7. Взаимодействие фенола с формальдегидом:



5. Кумольный способ (способ П.Г. Сергеева)



фотографических проявителей, фенолоальдегидных смол. Производное фенола – тринитрофенол (пикриновая кислота) применяется в производстве красителей, хлорпикрина, взрывчатых веществ

3.3. АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

3.3.1. АЛЬДЕГИДЫ

Альдегиды – это органические соединения, в молекулах которых содержится функциональная альдегидная группа $\text{—C} \begin{matrix} \text{=O} \\ \text{H} \end{matrix}$

Общая формула альдегидов, $\text{R—C} \begin{matrix} \text{=O} \\ \text{H} \end{matrix}$ где R – углеводородный радикал.

Классификация альдегидов приведена на рис. 3.4, строение молекулы алканаля показано на рис. 3.5, а гомологический ряд предельных алифатических альдегидов (алканалялей) представлен в табл. 3.6.

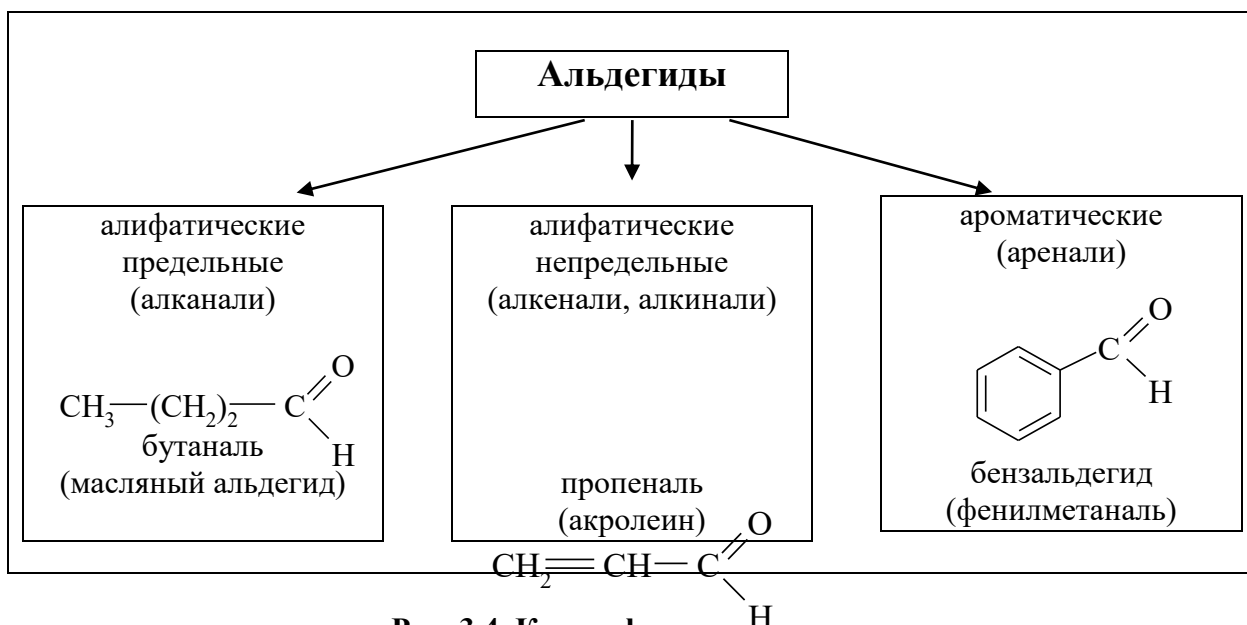


Рис. 3.4. Классификация альдегидов

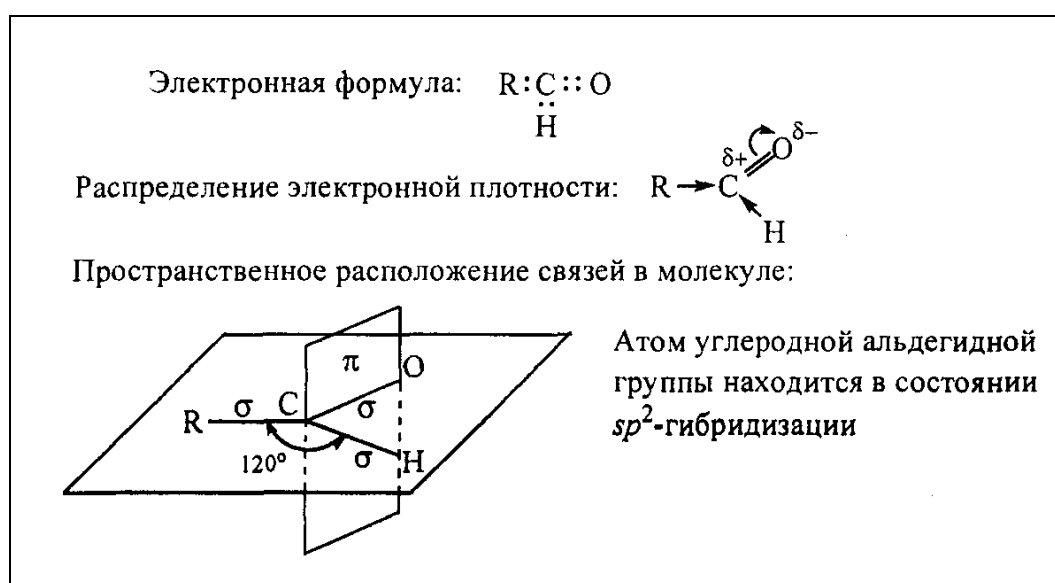
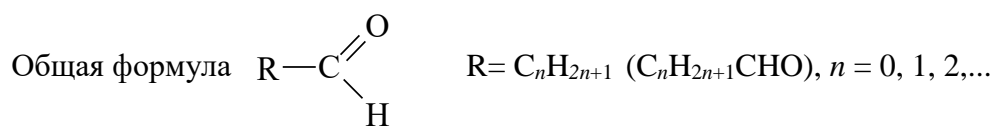


Рис. 3.5. Строение алканаля, электронная формула и распределение электронной плотности

**Гомологический ряд предельных алифатических альдегидов
(алканалей)**



| Формулы | Названия | |
|--|-----------------------|-----------------------------------|
| | по номенклатуре ИЮПАК | тривиальные |
| HCHO | метаналь | муравьиный альдегид, формальдегид |
| CH_3CHO | этаналь | уксусный альдегид, ацетальдегид |
| $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ | пропаналь | пропионовый альдегид |
| $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{CHO}$ | бутаналь | масляный альдегид |
| $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CHO}$ | пентаналь | валериановый альдегид |
| $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CHO}$ | гексаналь | капроновый альдегид |

У алканалей различают изомерию углеродного скелета (рис. 3.6, а) и изомеры в классе кетонов (рис. 3.6, б).

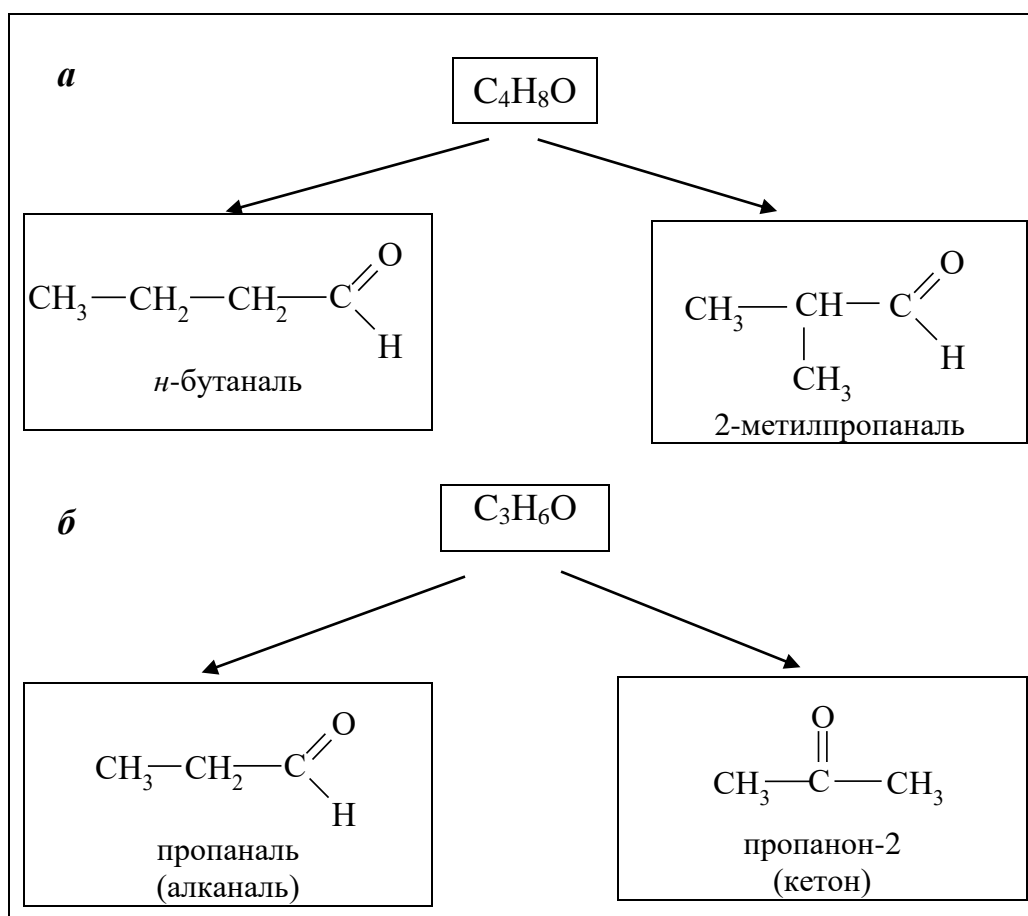


Рис. 3.6. Изомерия алканалей

а- углеродного скелета; *б*- изомерия в классе кетонов

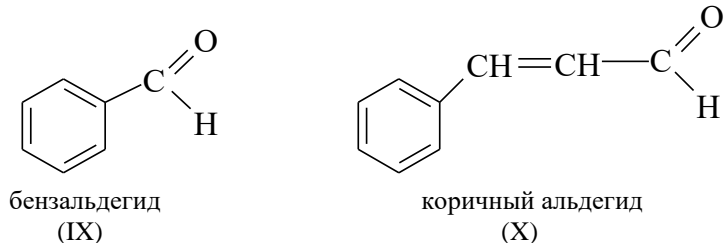
Физические и химические свойства, способы получения и области применения альдегидов представлены в табл. 3.7.

Свойства, способы получения и области применения альдегидов

| Физические свойства | Химические свойства | Способы получения | Области применения |
|---|--|---|--|
| <p>Формальдегид (муравьиный альдегид, метаналь) – бесцветный газ с резким запахом, хорошо растворим в воде, его 40%-й водный раствор называют формалином. Ацетальдегид (уксусный альдегид) – бесцветная с резким запахом жидкость с температурой кипения 21⁰С, неограниченно растворимая в воде. Альдегиды С₃÷С₁₂ – жидкости, растворимость которых в воде резко понижается с ростом молекулярной массы. Высшие алканыли – твердые вещества,</p> | <p>1. Реакции окисления:</p> <p>а)</p> $\text{H}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{matrix} + \text{Ag}_2\text{O} \xrightarrow{\text{NH}_4\text{OH}, t} \text{H}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{matrix} + 2\text{Ag}\downarrow$ <p>метаналь муравьиная кислота</p> <p>б)</p> $\text{CH}_3-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{matrix} + \text{Ag}_2\text{O} \xrightarrow{\text{NH}_4\text{OH}, t} \text{CH}_3-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{matrix} + 2\text{Ag}\downarrow$ <p>этаналь уксусная кислота</p> <p>а) и б) – это реакции "серебряного зеркала" – качественные реакции на альдегиды.</p> <p>в)</p> $\text{R}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{matrix} + 2\text{Cu}(\text{OH})_2 \xrightarrow{t} \text{R}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{matrix} + 2\text{CuOH} + \text{H}_2\text{O}$ $2\text{CuOH} \longrightarrow \text{Cu}_2\text{O}\downarrow + \text{H}_2\text{O}$ <p>красный осадок это тоже качественная реакция на альдегиды.</p> <p>2. Реакции присоединения (гидрирования):</p> <p>а)</p> $\text{H}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{matrix} + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{кат}, t} \text{CH}_3-\text{OH}$ <p>метанол</p> <p>б)</p> $\text{CH}_3-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{matrix} + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{кат}, t} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$ <p>этанол</p> | <p>1. Реакции окисления:</p> <p>а)</p> $\text{CH}_4 + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{кат}, t} \text{H}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{matrix} + \text{H}_2\text{O}$ <p>б)</p> $2\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{кат}, t} 2\text{CH}_3-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{matrix}$ <p>2. Гидратация ацетилена (реакция Кучерова):</p> $\text{CH}\equiv\text{CH} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{Hg}^{+2}} \text{CH}_3-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{matrix}$ <p>3. Гидролиз 1,1-дигалогеналканов:</p> $\text{RCHCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{R}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{matrix} + 2\text{HCl}$ <p>4. В лаборатории формальдегид получают из метанола, пропуская его пары над медным катализатором:</p> $2\text{CH}_3\text{OH} + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{Cu}, 300^0\text{C}} 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{matrix}$ <p>5. Окисление первичных спиртов:</p> $\text{R}-\text{CH}_2-\text{OH} + [\text{O}] \xrightarrow{\text{кат}} \text{R}-\text{CH}(\text{OH})-\text{OH} \longrightarrow \text{R}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{matrix} + \text{H}_2\text{O}$ <p>Такая реакция может идти в биологических процессах, где катализаторами являются ферменты.</p> | <p>Формальдегид применяют для получения полимеров: фенолформальдегидных, мочевиноформальдегидных и меламиноформальдегидных смол. Формальдегид служит также сырьем для получения изопрена и бутадиена, лекарств и др., а формалин используют при выделке кожи и для протравливания семян. Ацетальдегид применяют для получения уксусной кислоты и ее производных, в органическом синтезе.</p> |

| | | | |
|--|---|--|--|
| <p>практически нерастворимые в воде. Альдегиды C₇÷C₁₆ характеризуются приятным запахом</p> | <p>3. Реакции со спиртами</p> $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \leftrightarrow$ $\leftrightarrow \text{CH}_3-\overset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{OC}_2\text{H}_5$ <p style="text-align: center;">полуацеталь</p> $\text{CH}_3-\overset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{OC}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \leftrightarrow$ $\leftrightarrow \text{CH}_3-\overset{\text{OC}_2\text{H}_5}{\text{CH}}-\text{OC}_2\text{H}_5$ <p style="text-align: center;">ацеталь</p> <p>4. Реакции с циановодородом:</p> $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H} + \text{HCN} \longrightarrow$ $\longrightarrow \text{CH}_3-\overset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CN}$ <p style="text-align: center;">α-гидроксинитрил (циангидрин)</p> <p>5. Реакции с гидросульфитом натрия:</p> $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H} + \text{NaHSO}_3 \longrightarrow$ $\longrightarrow \text{CH}_3-\overset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{SO}_3\text{Na}$ <p>6. Реакции полимеризации:</p> $n \text{ H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H} \xrightarrow{\text{кат., t}} (-\text{CH}_2-\text{O}-)_n$ <p style="text-align: center;">полиоксиметилен, полиформальдегид</p> <p>7. Реакции поликонденсации:</p> $n \text{ H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H} + n \text{ C}_6\text{H}_4\text{OH} \xrightarrow{\text{кат., t}}$ $\longrightarrow \left[\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{CH}_2) \right]_n + (n-1)\text{H}_2\text{O}$ <p style="text-align: center;">фенолформальдегидная смола</p> | <p>6. Дегидрирование первичных спиртов:</p> $\text{R}-\text{CH}_2-\text{OH} \xrightarrow{\text{Cu, t}}$ $\longrightarrow \text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H} + \text{H}_2$ | <p>Альдегиды C₇÷C₁₆ применяются в парфюмерии (из-за их приятного запаха)</p> |
|--|---|--|--|

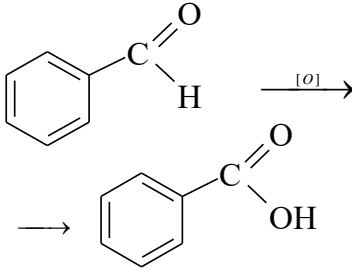
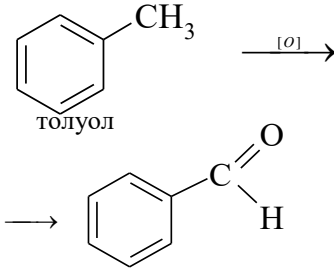
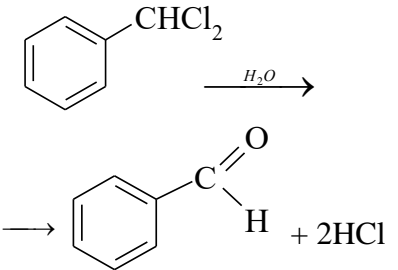
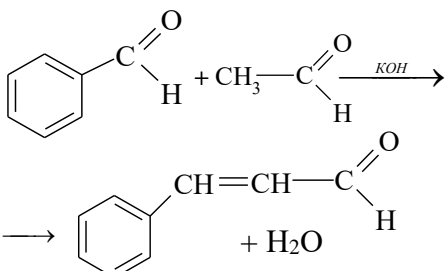
К наиболее известным представителям ароматических альдегидов можно отнести бензальдегид (IX) и коричный альдегид (X):



В табл. 3.8 приведены свойства, способы получения и области применения этих представителей ароматических альдегидов.

Таблица 3.8

Свойства, способы получения и области применения ароматических альдегидов

| Физические свойства | Химические свойства | Способы получения | Области применения |
|-----------------------------------|--|--|---|
| Бензальдегид (бензойный альдегид) | <p>1. Окисление кислородом</p>  <p style="text-align: center;">бензойная кислота</p> <p>2. Проявляет свойства альдегидов и ароматических соединений с электроноакцепторной группой. Неограниченно растворим в этаноле, плохо растворим в воде.</p> | <p>1. Окисление толуола:</p>  <p style="text-align: center;">бензальдегид</p> <p>2. Гидролиз дихлорметилбензола:</p>  | <p>В парфюмерии (имеет запах горького миндаля), пищевой промышленности, сырье для арилметановых красителей, получение коричневого альдегида</p> |
| Коричный альдегид | <p>Проявляет свойства альдегидов. Хорошо растворим в этаноле и нерастворим в воде</p> | <p>Конденсация бензальдегида и уксусного альдегида в присутствии щелочи:</p>  | <p>В парфюмерии (имеет запах корицы) и пищевой промышленности; сырье для получения коричневого спирта</p> |

3.3.2. КЕТОНЫ

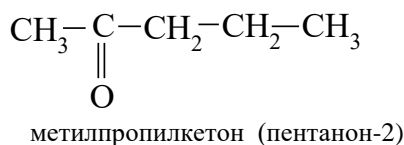
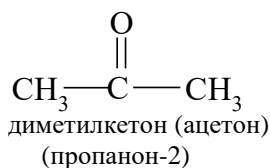
Кетоны – это органические соединения, в молекулах которых содержится

карбонильная группа >C=O , связанная с двумя углеводородными радикалами.

Общая формула кетонов:



По рациональной номенклатуре названия кетонов образуются от названия соответствующих углеводородных радикалов с прибавлением слова "кетон", а по номенклатуре ИЮПАК – от названия соответствующего углеводорода с суффиксом "он" и указанием положения карбонильной группы. Например:



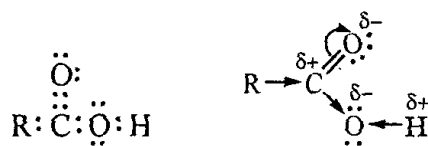
Простейшим кетоном является диметилкетон (ацетон). Основные свойства, способы получения и области применения ацетона приведены в табл. 3.9.

Таблица 3.9

Свойства, способы получения и области применения ацетона

| Физические свойства | Химические свойства | Способы получения | Области применения |
|--|---|---|--|
| <p>Ацетон – горючая бесцветная жидкость с характерным запахом. Плотность ацетона $0,796 \text{ г/см}^3$, а температура кипения $56,1 \text{ }^\circ\text{C}$. Он хорошо растворим в воде, спирте, эфире и сам является прекрасным растворителем жиров, смол и других органических соединений</p> | <p>1. Реакция восстановления водородом:</p> $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3 + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{Ni, t}}$ $\longrightarrow \text{CH}_3-\overset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_3$ <p>пропанол-2</p> <p>2. Реакция окисления (только сильными окислителями):</p> $\text{CH}_3-\overset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_3 + 3[\text{O}] \longrightarrow$ $\longrightarrow \text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH} + \text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$ <p>уксусная кислота муравьиная кислота</p> <p>3. Ацетон не полимеризуется и не дает реакции "серебряного зеркала" (в отличие от альдегидов).</p> <p>4. Реакция горения:</p> $(\text{CH}_3)_2\text{C=O} + 4\text{O}_2 \xrightarrow{\text{t}} 3\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ | <p>1. Сухая перегонка дерева.</p> <p>2. "Кумольный способ" (см. табл. 3.5).</p> <p>3. Гидратация ацетиленовым паром:</p> $\text{CH}\equiv\text{CH} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{кат, t}}$ $\longrightarrow \text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2$ <p>4. Дегидрирование вторичного пропилового спирта:</p> $\text{CH}_3-\overset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_3 \xrightarrow{\text{Cu/ZnO}}$ $\longrightarrow \text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3 + \text{H}_2$ | <p>1. Основное применение ацетона – растворитель лаков и смол.</p> <p>2. Получение хлороформа, йодоформа.</p> <p>3. В производстве бездымного пороха, искусственного шелка, лекарств.</p> <p>4. В производстве метилметакрилата, метилизобутилкетона, метакриловой кислоты</p> |

Электронную формулу карбоновой кислоты и распределение электронной плотности в ее молекуле можно представить следующим образом:



Атом углерода карбоксильной группы находится в состоянии sp^2 -гибридизации. Поскольку карбоксильная группа содержит два атома кислорода, то полярность связи O–H в кислотах больше, чем в спиртах, т. е. усиливаются кислотные свойства.

3.4.1. МОНОКАРБОНОВЫЕ ОДНООСНОВНЫЕ ПРЕДЕЛЬНЫЕ КИСЛОТЫ

Общая формула предельных монокарбоновых кислот $C_nH_{2n+1}COOH$, где $n = 0, 1, 2, 3, \dots$. В табл. 3.11 представлен гомологический ряд предельных монокарбоновых кислот.

Таблица 3.11

Гомологический ряд предельных монокарбоновых кислот

| Формула кислоты | Название | | Кислотный остаток $R-COO^-$ (карбоксилат) |
|-----------------------|-----------------------|---------------|---|
| | по номенклатуре ИЮПАК | тривиальные | |
| $HCOOH$ | метановая | муравьиная | $HCOO^-$ – метаноат (формиат) |
| CH_3COOH | этановая | уксусная | CH_3COO^- – этаноат (ацетат) |
| CH_3CH_2COOH | пропановая | пропионовая | $CH_3CH_2COO^-$ – пропионат |
| $CH_3(CH_2)_2COOH$ | бутановая | масляная | $CH_3(CH_2)_2COO^-$ – бутират |
| $CH_3(CH_2)_3COOH$ | пентановая | валериановая | $CH_3(CH_2)_3COO^-$ – валерат |
| $CH_3(CH_2)_4COOH$ | гексановая | капроновая | $CH_3(CH_2)_4COO^-$ – капронат |
| $CH_3(CH_2)_{14}COOH$ | гексадекановая | пальмитиновая | $CH_3(CH_2)_{14}COO^-$ – пальмитат |
| $CH_3(CH_2)_{15}COOH$ | гептадекановая | маргариновая | $CH_3(CH_2)_{15}COO^-$ – маргарат |
| $CH_3(CH_2)_{16}COOH$ | октадекановая | стеариновая | $CH_3(CH_2)_{16}COO^-$ – стеарат |

Для предельных монокарбоновых кислот характерны два типа изомерии: изомерия углеродной цепи (рис. 3.7, а) и изомерия в классах кислородсодержащих соединений: сложных эфиров, альдегидоспиртов и кетоспиртов (рис. 3.7, б).

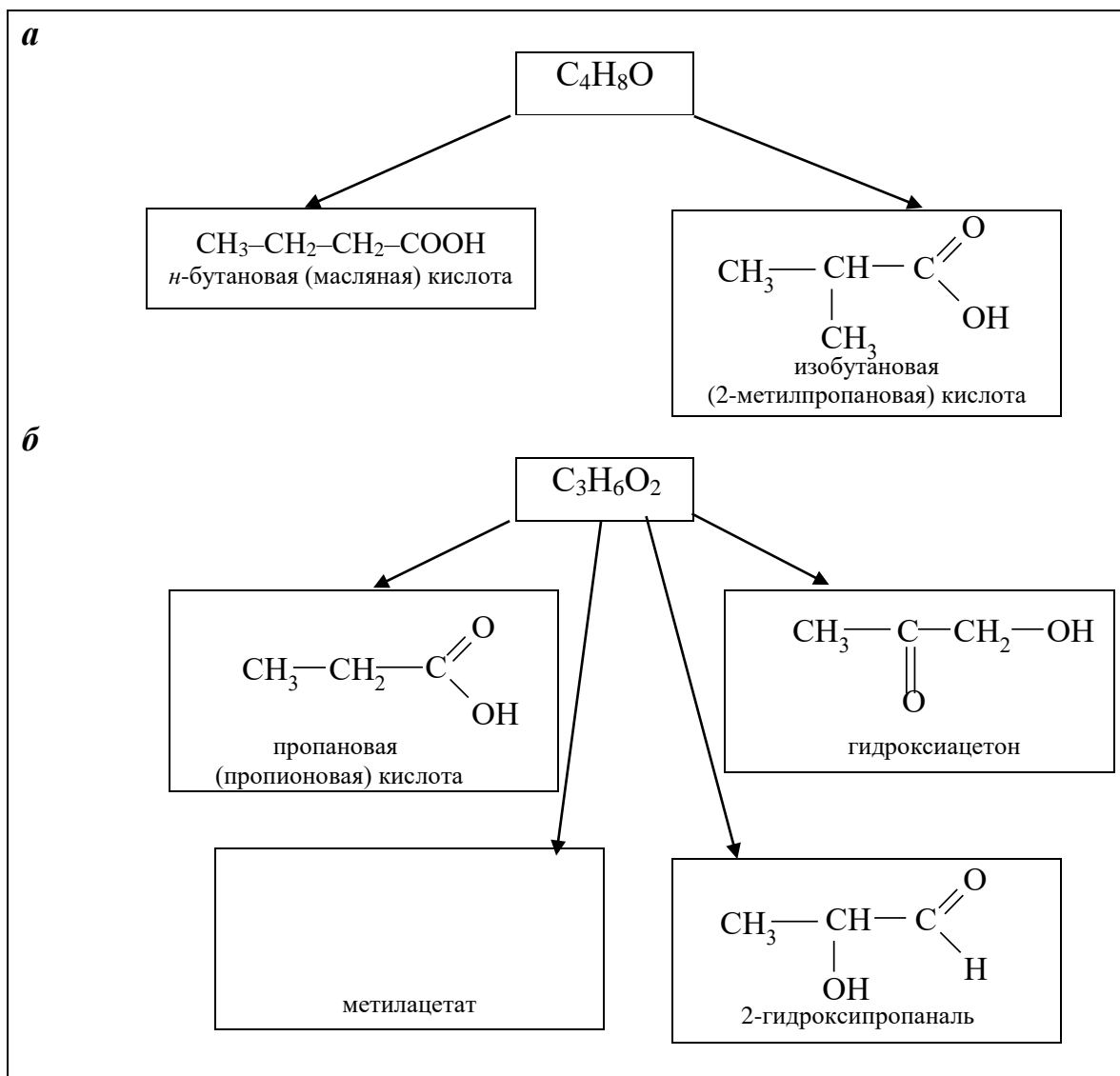


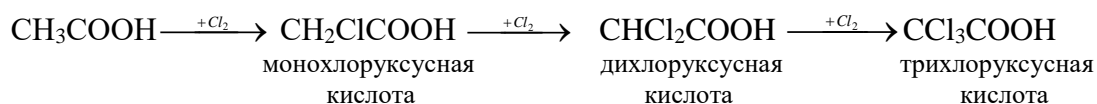
Рис. 3.7. Изомерия предельных монокарбоновых кислот:

a – изомерия углеродной цепи;

б – изомерия в классе кислородсодержащих соединений

Свойства, способы получения и области применения предельных монокарбоновых кислот приведены в табл. 3.12.

При взаимодействии уксусной кислоты с хлором при нагревании последовательно образуются монохлоруксусная, дихлоруксусная и трихлоруксусная кислоты:



Сила этих кислот увеличивается в ряду:



**Свойства, способы получения и области применения
предельных монокарбоновых кислот**

| Физические свойства | Химические свойства | Способы получения | Области применения |
|---|--|---|--|
| <p>Муравьиная кислота – бесцветная жидкость с резким запахом и температурой кипения 101°C. В воде растворяется в любых количествах. На коже человека вызывает ожоги. В природе содержится в железах муравьев и в листьях крапивы. Уксусная кислота – бесцветная с резким запахом жидкость, кристаллизуется при +16,6°C в массу, похожую на лед (ледяная уксусная кислота). Водный раствор уксусной кислоты концентрацией 3-9 % называют уксусом и употребляют</p> | <p>1. Наиболее химически активна из всех карбоновых кислот муравьиная кислота. Она обладает свойствами альдегида (из-за наличия в молекуле кислоты альдегидной группы) и дает реакцию "серебряного зеркала":</p> $\text{H}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{matrix} + \text{Ag}_2\text{O} \xrightarrow{\text{NH}_4\text{OH}, t} \longrightarrow 2\text{Ag}\downarrow + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$ <p>2. Окисление муравьиной кислоты</p> <p>а)</p> $\text{H}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{matrix} + [\text{O}] \longrightarrow \longrightarrow [\text{H}_2\text{CO}_3] \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$ <p align="center">угольная кислота</p> <p>б)</p> $\text{H}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{matrix} + 2\text{Cu}(\text{OH})_2 \longrightarrow \longrightarrow \text{Cu}_2\text{O}\downarrow + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$ <p align="center">красный осадок</p> <p>3. Разложение муравьиной кислоты при нагревании:</p> $\text{HCOOH} \xrightarrow{t} \text{CO}\uparrow + \text{H}_2\text{O}$ <p>4. Уксусная кислота по химическим свойствам похожа на минеральные кислоты: она в водных растворах диссоциирует на ионы:</p> $\text{CH}_3\text{COOH} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$ <p>и взаимодействует с активными металлами, их оксидами, основаниями и солями слабых минеральных кислот:</p> <p>а) $2\text{CH}_3\text{COOH} + \text{Ca} \longrightarrow \longrightarrow (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca} + \text{H}_2$ ацетат кальция</p> | <p>1. "Вымачивание" муравьев в воде с последующей перегонкой раствора.</p> <p>2. Взаимодействие оксида углерода (II) с гидроксидом натрия:</p> $\text{CO} + \text{NaOH} \xrightarrow{p, t} \text{H}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{ONa} \end{matrix}$ $\text{H}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{ONa} \end{matrix} \xrightarrow{+\text{H}_2\text{SO}_4} \longrightarrow \text{H}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{matrix} + \text{NaHSO}_4$ <p>3. Синтез уксусной кислоты из ацетилена по реакции М.Г.Кучерова (промышленный способ):</p> $\text{CH}\equiv\text{CH} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4, \text{HgSO}_4} \longrightarrow \text{CH}_3-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{matrix} \xrightarrow{[\text{O}]} \longrightarrow \text{CH}_3-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{matrix}$ <p>4. Окисление кислородом воздуха бутана:</p> $2\text{C}_4\text{H}_{10} + 5\text{O}_2 \xrightarrow{\text{кат}} \longrightarrow 4\text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O}$ <p>5. Окисление альдегидов и первичных спиртов:</p> <p>а)</p> $\text{CH}_3-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{matrix} \xrightarrow{[\text{O}]} \longrightarrow \text{CH}_3-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{matrix}$ <p>б) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH} + 2[\text{O}] \longrightarrow \longrightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$</p> <p>6. Реакция метанола с оксидом углерода (II):</p> $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO} \xrightarrow{\text{кат}, t} \text{CH}_3\text{COOH}$ <p align="center">уксусная кислота</p> | <p>Муравьиная кислота применяется при синтезе органических веществ, как дезинфицирующее и консервирующее средство в пищевой промышленности, при крашении тканей в текстильной промышленности и в медицине при ревматизме. Сложные эфиры муравьиной кислоты используются в качестве душистых веществ. Уксусная кислота применяется для изготовления красителей, уксусного ангидрида, этилацетата, винилацетата, аспирина, производства ацетатного волокна</p> |

| | | | |
|---|---|--|--|
| <p>в качестве пищевой приправы и консерванта. Уксусная кислота концентрации 70-80% называется уксусной эссенцией. В виде сложных эфиров или в свободном состоянии низшие карбоновые кислоты содержатся в растениях, а высшие карбоновые кислоты входят в состав животных жиров и растительных масел</p> | <p>б) $2\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CaO} \longrightarrow (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$ в) $2\text{CH}_3\text{COOH} + \text{Ca}(\text{OH})_2 \longrightarrow (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$ г) $2\text{CH}_3\text{COOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \longrightarrow 2\text{CH}_3\text{COONa} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$</p> <p>5. Взаимодействие уксусной кислоты с аммиаком: $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_3 \longrightarrow \text{CH}_3\text{COONH}_4 \xrightarrow{t} \text{CH}_3\text{—C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{=} \\ \text{NH}_2 \end{array} + \text{H}_2\text{O}$ амид уксусной кислоты</p> <p>6. Реакция этерификации $\text{CH}_3\text{—C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{=} \\ \text{OH} \end{array} + \text{CH}_3\text{OH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{—C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{=} \\ \text{O—CH}_3 \end{array} + \text{H}_2\text{O}$</p> <p>7. Реакция межмолекулярной дегидратации: $\text{CH}_3\text{—C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{=} \\ \text{OH} \end{array} + \text{HO—C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{=} \\ \text{CH}_3 \end{array} \xrightarrow{\text{P}_2\text{O}_5, t} \text{CH}_3\text{—C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{=} \\ \text{O} \end{array} \text{—C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{=} \\ \text{CH}_3 \end{array} + \text{H}_2\text{O}$ уксусный ангидрид</p> | <p>7. Гидролиз сложных эфиров: $\text{CH}_3\text{—C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{=} \\ \text{O—C}_2\text{H}_5 \end{array} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{H}^+} \text{CH}_3\text{—C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{=} \\ \text{OH} \end{array} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$</p> <p>8. Декарбоксилирование щавелевой кислоты: $\text{HOOC—COOH} \longrightarrow \text{HCOOH} + \text{CO}_2$</p> <p>9. Реакции брожения (получение пищевой уксусной кислоты): $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{ферменты}} \text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$</p> | <p>(триацетилцеллюлозы). В качестве протравы для крашения тканей используют соли уксусной кислоты (алюминиевые, хромовые, железные). Эти же соли применяют в борьбе с вредителями сельского хозяйства. В пищевой промышленности как вкусовое и консервирующее средство и др.</p> |
|---|---|--|--|

3.4.2. НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Непредельные карбоновые кислоты – это карбоновые кислоты, содержащие одну или несколько двойных углерод-углеродных связей.

За счет кратной связи непредельные карбоновые кислоты могут участвовать в реакциях ионного присоединения, а за счет карбоксильной группы идут реакции замещения с образованием солей и сложных эфиров.

Основные свойства, способы получения и области применения некоторых представителей непредельных карбоновых кислот приведены в табл. 3.13.

3.4.3. ДИКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Дикарбоновые (двухосновные) кислоты – это карбоновые кислоты, в состав которых входят две карбоксильные группы.

Названия дикарбоновых кислот, как правило, тривиальные, а по номенклатуре ИЮПАК они строятся по общим правилам.

Например, глутаровую кислоту $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_3-\text{COOH}$ можно назвать пентандиовой кислотой, а пимелиновую $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_5-\text{COOH}$ – гептандиовой кислотой.

Химические свойства, способы получения и области применения основных насыщенных, ароматических и ненасыщенных дикарбоновых кислот представлены в табл. 3.14.

Таблица 3.13

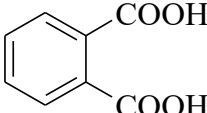
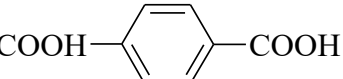
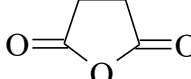
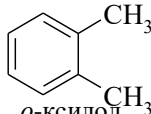
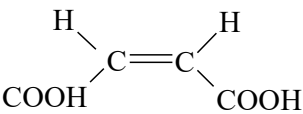
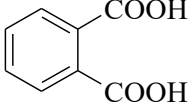
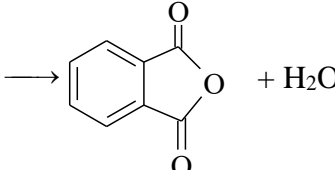
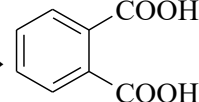
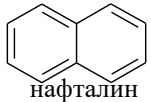
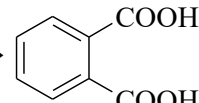
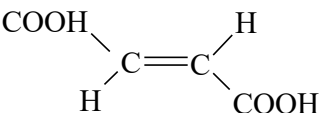
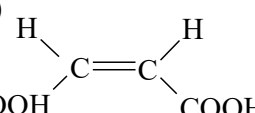
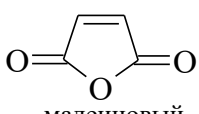
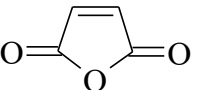
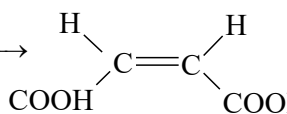
**Свойства, способы получения и области применения
непредельных карбоновых кислот**

| Название и химическая формула кислоты | Химические свойства | Способы получения | Области применения |
|---|--|---|---|
| Акриловая $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ Метакриловая $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$ Сорбиновая $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ Винилуксусная $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ Коричная $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ Олеиновая $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ Линолевая $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH})_2(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ Линоленовая $\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH})_3(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ | 1. Реакции присоединения: а) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH} \xrightarrow{\text{Br}_2} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\underset{\text{Br}}{\text{CH}}-\underset{\text{Br}}{\text{CH}}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ б) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH} \xrightarrow{\text{HBr}} \text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ (Присоединение HBr идет против правила Марковникова) в) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH} \xrightarrow{\text{HCN}} \text{N}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ г) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH} + \text{CH}_3\text{NH}_2 \longrightarrow \text{CH}_3-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ 2. Реакции замещения: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \xrightarrow{\text{H}^+} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$ | 1. Отщепление воды от оксикарбоновых кислот: $\text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{COOH} \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} \text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ 2. Отщепление галогеноводорода от производных карбоновых кислот: $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\underset{\text{Br}}{\text{CH}}-\text{COOH} \xrightarrow{-\text{HBr}} \text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ 3. Гидролиз нитрилов непредельных карбоновых кислот: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CN} \xrightarrow{+\text{H}_2\text{O}, \text{H}^+} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ | Особо широкое применение имеют акриловая и метакриловая кислоты и их производные, которые используются в реакциях полимеризации и при синтезе каучуков, органического стекла, синтетических волокон |

Таблица 3.14

**Свойства, способы получения и области применения
дикарбоновых кислот**

| Название и химическая формула кислоты | Химические свойства | Способы получения | Области применения |
|---|--|---|--|
| Щавелевая (этандиовая) $\text{HOOC}-\text{COOH}$ Малоновая (пропандиовая) $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ Глутаровая (пентандиовая) $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_3-\text{COOH}$ Пимелиновая (гептандиовая) $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_5-\text{COOH}$ | Все дикарбоновые кислоты – бесцветные кристаллические вещества, заметно растворимые в воде и обладающие кислотными свойствами. По сравнению с монокрбоновыми кислотами кислотные свойства дикарбоновых кислот выражены сильнее. При нагревании кислоты с короткой цепью (C_2-C_3) образуют продукты декарбоксилирования (монокрбоновые кислоты), а кислоты с более длинной цепью (от C_4) – продукты дегидратации (ангидриды дикарбоновых кислот): | 1. Общие методы синтеза карбоновых кислот: а) Окисление двухатомных первичных спиртов и диальдегидов: $\text{HOCH}_2-\text{R}-\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow{[\text{O}]} \text{HOOC}-\text{R}-\text{COOH}$ $\text{O}=\text{C}-\text{R}-\text{C}=\text{O} \xrightarrow{[\text{O}]} \text{HOOC}-\text{R}-\text{COOH}$ б) гидролиз динитрилов и нитрилов дикарбоновых кислот: | 1. В промышленности многие дикарбоновые кислоты используют для получения полимерных материалов (полиэфирные волокна, алкидные смолы, полиамидные волокна). 2. Синтез первичных аминов с использованием фталимида калия. |

| | | | |
|---|--|---|---|
| <p>Фталевая</p>  | <p>а) $\text{HOOC-COOH} \xrightarrow{t} \text{HCOOH} + \text{CO}_2$</p> <p>б) $\text{HOOC-CH}_2\text{-COOH} \xrightarrow{t} \text{CH}_3\text{COOH} + \text{CO}_2$</p> <p>в) $\text{HOOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH} \xrightarrow{t}$ янтарная кислота</p> | <p>$\text{NC-R-CN} \xrightarrow{+2\text{H}_2\text{O}} \text{NC-R-COOH} \xrightarrow{+2\text{H}_2\text{O}} \text{HOOC-R-COOH}$</p> <p>$\xrightarrow{-\text{NH}_3}$</p> <p>2. Окисление <i>o</i>- и <i>p</i>-ксилолов и нафталина:</p> | <p>3. Ангидрид малеиновой кислоты широко применяется в синтезе полиэфирных смол</p> |
| <p>Терефталевая</p>  | <p>\rightarrow  + H₂O янтарный ангидрид</p> | <p>а)  $\xrightarrow{[O]}$ <i>o</i>-ксилол</p> | |
| <p>Малеиновая (<i>цис</i>-изомер)</p>  | <p>г)  \xrightarrow{t} фталевая кислота</p> <p>\rightarrow  + H₂O фталевый ангидрид</p> | <p>\rightarrow  фталевая кислота</p> <p>б)  $\xrightarrow{[O]}$ нафталин</p> <p>\rightarrow  фталевая кислота</p> | |
| <p>Фумаровая (<i>транс</i>-изомер)</p>  | <p>д)  \xrightarrow{t} малеиновая кислота</p> <p>\rightarrow  + H₂O малеиновый ангидрид</p> | <p>3. Взаимодействие ангидрида с водой:</p> <p> $\xrightarrow{\text{H}_2\text{O}}$ малеиновый ангидрид</p> <p>\rightarrow  малеиновая кислота</p> | |

3.4.4. АРОМАТИЧЕСКИЕ КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

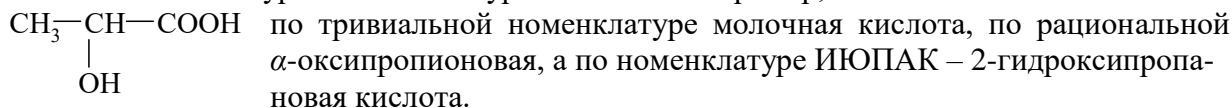
Ароматические карбоновые кислоты – это органические кислоты, содержащие в молекуле бензольное (ароматическое) кольцо. Название связано с тем, что первые открытые ароматические соединения обладали приятным запахом.

В табл. 3.15 приведены свойства, способы получения и области применения некоторых представителей ароматических карбоновых кислот.

3.4.5. ОКСИКИСЛОТЫ

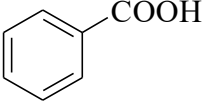
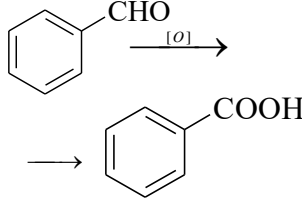
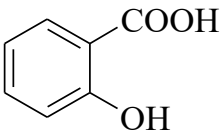
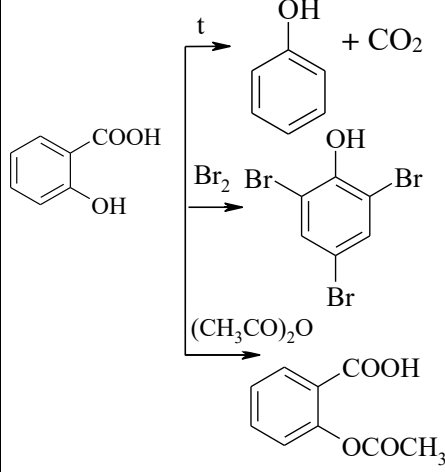
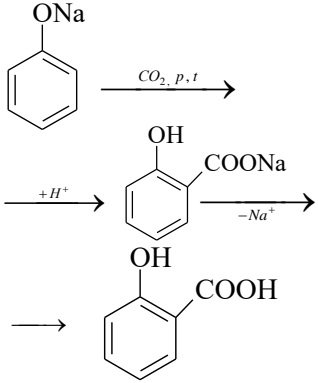
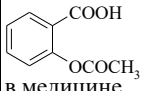
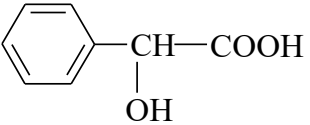
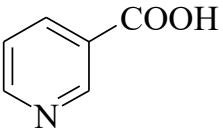
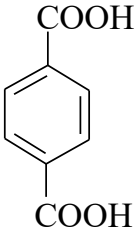
Оксикислоты (гидроксикислоты) – это органические соединения, в состав которых входят гидроксильные –ОН и карбоксильные –СООН группы.

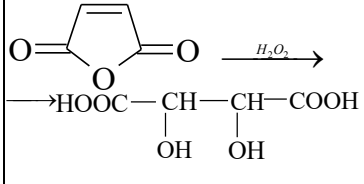
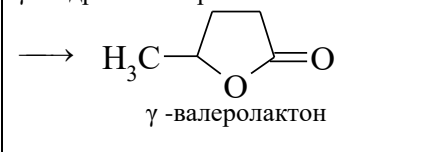
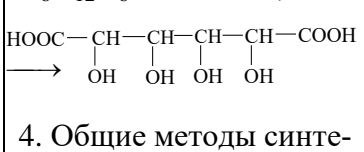
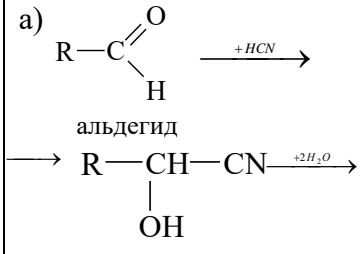
Для обозначения оксикислот используют тривиальные названия, названия по рациональной номенклатуре и номенклатуре ИЮПАК. Например, название кислоты



Основные свойства, способы получения и области применения некоторых оксикислот приведены в табл. 3.16.

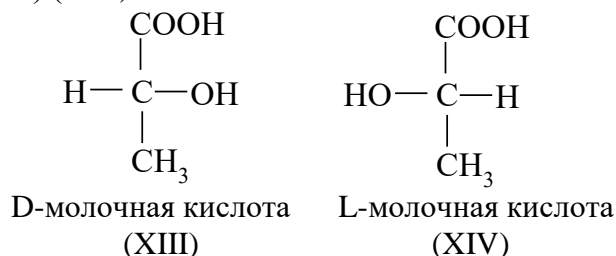
**Свойства, способы получения и области применения
ароматических карбоновых кислот**

| Название и химическая формула кислоты | Химические свойства | Способы получения | Области применения |
|---|---|--|--|
| Бензойная  | Хорошо растворима в спирте, эфире, бензоле и плохо – в воде. Проявляет химические свойства, характерные для монокарбоновых кислот | 1. Окисление бензальдегида:  | Сама кислота и ее соль C_6H_5COONa хорошие консерванты; производство красителей |
| Салициловая (2-гидрокси-бензойная)  | Растворимые в воде кристаллы:  | Карбоксилирование фенолята натрия CO_2 под давлением:  | Сама кислота – консервант в пищевой промышленности, а ее уксуснокислый эфир (аспирин) –  в медицине как лекарственное средство, для изготовления душистых веществ, в аналитической химии |
| Миндальная  | Молекула миндальной кислоты оптически активна – имеет асимметрический атом углерода и существует в виде двух энантиомеров | | |
| Никотиновая  | Плохо растворимые в воде кристаллы, является биологически активным веществом, содержится в животных тканях | 1. Синтезируется в живом организме из триптофана 2. Из цианпиридина или β -алкилзамещенных пиридина или хинолина | В медицине (относится к витаминам группы В) |
| Терефталевая (пара-фталевая)  | Проявляет химические свойства, характерные для дикарбоновых кислот (см. табл. 3.14). Плохо растворяется в горячем спирте, ацетоне, воде, хлороформе, уксусной кислоте, растворяется в горячей H_2SO_4 , пиридине. Соли и эфиры кислоты называются терефталатами | 1. Окисление <i>n</i> -ксилола кислородом воздуха (катализаторы Co, Mn). 2. Гидролиз гексахлор- <i>n</i> -ксилола водой (катализатор $FeCl_3$) | Производство полиэтилентерефталата, терефталоглихорида, диметилтерефталата, дихлордиметилтерефталата |

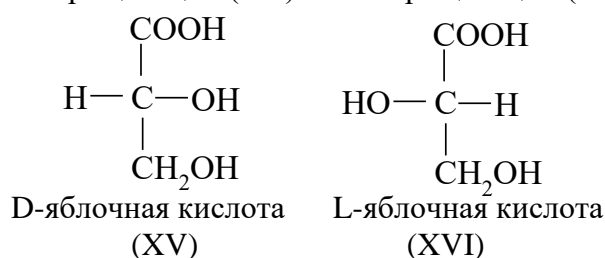
| | | | |
|---|--|---|---|
| <p>Яблочная $\text{HOOC}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{COOH}$</p> | <p>в) При нагревании образуются непредельные кислоты: $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH} \xrightarrow{t} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$</p> | <p>Содержится в плодах рябины, яблоках, малине. Синтезируют восстановлением винной кислоты HI при температуре 130°C; гидратацией фумаровой и малеиновой кислот.</p> | <p>Производство вина, фруктовых вод, кондитерских изделий, лекарственных средств.</p> |
| <p>Винная $\text{HOOC}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{COOH}$</p> | <p>г) $\text{R}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{COOH} + \text{PCl}_5 \longrightarrow \text{R}-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-\text{COCl} + \text{POCl}_3$</p> <p>д) При отщеплении воды от γ-оксикислот образуются внутримолекулярные сложные эфиры – лактоны:</p> | <p>2. Взаимодействие малеинового ангидрида с H_2O_2:</p>  | <p>Сама кислота и ее соли в производстве напитков из фруктовых эссенций, при выпечении, в производстве серебряных зеркал, при окраске фарфора и фаянса.</p> |
| <p>Сахарная $\text{HOOC}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{COOH}$</p> | <p>$\text{CH}_3\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH} \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}}$</p> <p>$\gamma$-гидроксивалериановая кислота</p>  <p>γ-валеролактон</p> | <p>3. Окисление сахарозы или глюкозы азотной кислотой HNO_3:</p> $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \xrightarrow{\text{HNO}_3, \text{H}_2\text{O}}$  | <p>Является реагентом для идентификации моно- и полисахаридов.</p> |
| <p>Лимонная $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\underset{\text{COOH}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{COOH}$</p> | <p>е) образование сложных эфиров: $\text{R}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{COOH} + \text{CH}_3\text{OH} \xrightarrow{+\text{H}^+} \text{R}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{COOCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$</p> | <p>4. Общие методы синтеза α-оксикислот</p> <p>а)</p>  <p>альдегид</p> <p>α-гидроксинитрил</p> | <p>Является реагентом для идентификации моно- и полисахаридов.</p> |
| <p>α-Гидроксимасляная (2-гидроксипропановая) $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{COOH}$</p> | <p>$\xrightarrow{-\text{NH}_3} \text{R}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{COOH}$</p> | <p>б) $\text{R}-\text{CH}_2-\text{COOH} \xrightarrow{\text{PBr}_5} \text{R}-\underset{\text{Br}}{\text{CH}}-\text{COOH} \xrightarrow{+\text{H}_2\text{O}} \text{R}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{COOH}$</p> <p>$\xrightarrow{-\text{HBr}} \text{R}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{COOH}$</p> | <p>Производство ароматизирующих веществ для пищевых продуктов, растворителей, душистых веществ для парфюмерии</p> |
| <p>β-Гидроксимасляная (3-гидроксипропановая) $\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{COOH}$</p> <p>$\gamma$-Гидроксимасляная (4-гидроксипропановая) $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$</p> | | | |

Некоторые особенности в строении молочной, яблочной и винной кислот

Молочная кислота является простейшим оптически активным соединением и может существовать в виде двух оптических изомеров – **энантиомеров** (оптические антиподы, изомеры, которые относятся друг к другу как несимметричный предмет к своему зеркальному отображению): правовращающая (D-молочная кислота) (XIII) и левовращающая (L-молочная кислота) (XIV):



Яблочная кислота по своей оптической активности аналогична молочной кислоте и также имеет правовращающий (XV) и левовращающий (XVI) оптические изомеры:



Винная кислота, в отличие от молочной и яблочной кислот, помимо правовращающего (XVII) и левовращающего (XVIII) изомеров имеет еще и оптически неактивный изомер – мезовинную кислоту (XIX):



Следует отметить, что эквимольная смесь двух оптических изомеров (D и L) оптически неактивна. Такая смесь называется **рацемической смесью**, или **рацематом**.

3.5. ЭФИРЫ. ЖИРЫ

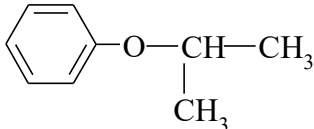

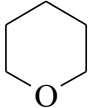
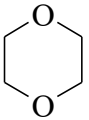
3.5.1. ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ

Простые эфиры – это органические соединения, в которых два органических радикала связаны атомом кислорода.

При этом органические радикалы могут быть одинаковыми (R–O–R) и разными (R–O–R₁) – алифатическими, карбоциклическими, гетероциклическими.

Характеристика наиболее известных простых эфиров представлена, табл. 3.17.

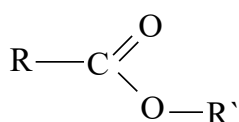
Химические свойства, способы получения и области применения простых эфиров

| Название и химическая формула эфира | Физические и химические свойства | Способы получения и области применения |
|---|---|--|
| Метилэтиловый $\text{CH}_3\text{—O—CH}_2\text{—CH}_3$ Диэтиловый (этоксидан) $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—O—CH}_2\text{—CH}_3$ Метилвиниловый $\text{CH}_2=\text{CH—O—CH}_3$ Фенилизопропиловый (2-феноксипропан)  Дифениловый $\text{C}_6\text{H}_5\text{—O—C}_6\text{H}_5$ Тетрагидрофуран  Тетрагидропиран  Диоксан  | <p>Простые эфиры – легкоподвижные жидкости с приятным запахом и низкой температурой кипения (ниже $t_{\text{кип}}$ изомерных им спиртов), мало растворимы в воде и хорошо растворимы в органических растворителях. Химическая инертность высокая; связь С–О–С устойчива к действию окислителей, восстановителей и оснований, но расщепляется при действии сильных кислот (HI, HBr, HCl). На воздухе легко окисляются при участии света по связи Н–СО с образованием взрывоопасных гидроперекисей:</p> $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—O—CH}_2\text{—CH}_3 \xrightarrow{\text{O}_2} \text{CH}_3\text{—CH—O—CH}_2\text{—CH}_3$ <p style="text-align: center;"> ООН</p> <p>Удаляются гидроперекиси обработкой эфиров NaOH или Na_2SO_3, FeSO_4, Cu_2Cl_2. Обнаружить гидроперекиси в простых эфирах можно по изменению окраски йодкрахмальной бумажки</p> | <p>1. Лабораторный способ – взаимодействие алкоголятов металлов с алкилгалогенидами (синтез Вильямсона):</p> $\text{R—X} + \text{R}_1\text{—O—Na} \longrightarrow \text{R—O—R}_1 + \text{NaX}$ <p style="text-align: right;">(X = I, Br, Cl)</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{—C—ONa} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br} \longrightarrow$ $\longrightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{—C—O—CH}_2\text{—CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} + \text{NaBr}$ <p style="text-align: center;">этил-трет-бутиловый эфир</p> <p>2. Промышленный способ – каталитическая межмолекулярная дегидратация спиртов:</p> <p>а) $\text{ROH} \xrightarrow{\text{кат., } t} \text{R—O—R} + \text{H}_2\text{O}$ б) $\text{ROH} + \text{R}'\text{OH} \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} \text{R—O—R}' + \text{R}'\text{—O—R}'$</p> <p>3. $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} \xrightarrow{t, \text{Cu}} \text{C}_6\text{H}_5\text{—O—C}_6\text{H}_5 + \text{HCl}$</p> <p>Основная область применения – в качестве растворителей. Диэтиловый эфир – как анестезирующее средство в медицине; дифениловый эфир, обладая запахом герани, применяется в парфюмерии для отдушки туалетного мыла и в синтезе ПАВ</p> |

3.5.2. СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ

Сложные эфиры – это органические соединения, являющиеся производными карбоновых кислот и полученные замещением гидроксильной группы –ОН в карбоксиле кислоты спиртовым остатком –OR (алкоксильная группа).

Общая формула сложных эфиров:



где R и R' – углеводородные радикалы.

Основные свойства, способы получения и области применения сложных эфиров представлены в табл. 3.18.

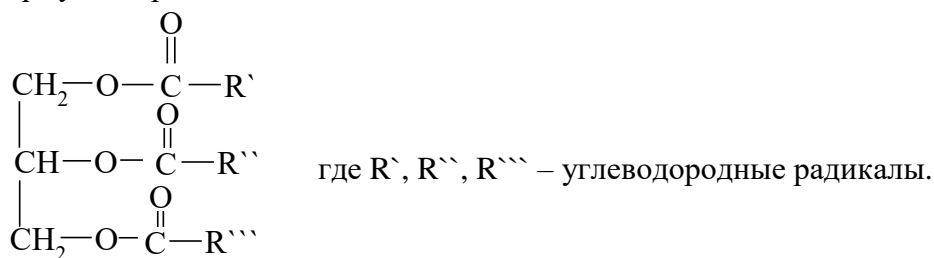
Таблица 3.18

Свойства, способы получения и области применения сложных эфиров

| Физические свойства и нахождение в природе | Химические свойства | Способы получения | Области применения |
|---|--|---|---|
| <p>Сложные эфиры простейших одноосновных кислот и спиртов являются летучими жидкостями, легче воды и обладают, как правило, приятным запахом. Высшие сложные эфиры – воскообразные вещества, не имеющие запаха. Все сложные эфиры в воде малорастворимы, но растворимы в органических растворителях. В природе содержатся в цветах, фруктах, ягодах</p> | <p>1. Взаимодействие с водой (гидролиз, омыление):</p> <p>а) обратимая реакция гидролиза:</p> $\text{R}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{OR}_1 \end{matrix} + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{\text{H}^+, t} \text{R}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{matrix} + \text{R}_1\text{OH}$ <p>б) необратимая реакция гидролиза (омыление):</p> $\text{R}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{OR}_1 \end{matrix} + \text{NaOH} \longrightarrow \text{R}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{ONa} \end{matrix} + \text{R}_1\text{OH}$ <p>2. Взаимодействие со спиртами в кислотной или щелочной среде (переэтерификация):</p> $\text{R}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{OR}_1 \end{matrix} + \text{R}_2\text{OH} \xrightleftharpoons{\text{H}^+, t} \text{R}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{OR}_2 \end{matrix} + \text{R}_1\text{OH}$ <p>3. Взаимодействие с аммиаком и аминами (аммонолиз):</p> $\text{R}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{OR}_1 \end{matrix} + \text{NH}_3 \longrightarrow \text{R}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{NH}_2 \end{matrix} + \text{R}_1\text{OH}$ | <p>1. Реакция этерификации (реакции со спиртами):</p> <p>а) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{HONO}_2 \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{C}_2\text{H}_5\text{-O-NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ азотноэтиловый эфир (этилнитрат)</p> <p>б)</p> $\text{H}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{matrix} + \text{HO-C}_2\text{H}_5 \xrightleftharpoons{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{H}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{O-C}_2\text{H}_5 \end{matrix} + \text{H}_2\text{O}$ <p>муравьиноэтиловый эфир (этилформиат)</p> <p>в)</p> $\text{CH}_3-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{matrix} + \text{HO-C}_2\text{H}_5 \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4, t} \text{CH}_3-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{O-C}_2\text{H}_5 \end{matrix} + \text{H}_2\text{O}$ <p>этиловый эфир уксусной кислоты</p> | <p>1. Растворители органических веществ.</p> <p>2. Для приготовления фруктовых эссенций.</p> <p>3. В производстве пластмасс (эфиры акриловой и метакриловой кислот).</p> <p>4. В медицине этилнитрит и изоамилнитрит для расширения кровеносных сосудов.</p> <p>5. В парфюмерии для создания нужного запаха</p> |

3.5.3. ЖИРЫ

Жиры – это сложные эфиры глицерина и высших монокарбоновых кислот.
Общая формула жиров:



Жиры являются природными веществами и по своему происхождению могут быть разделены на животные, образованные предельными карбоновыми кислотами, и на растительные жиры (масла), образованные непредельными карбоновыми кислотами. На рис. 3.8 приведена классификация жиров, в табл. 3.19 представлены названия и структурные формулы жирных кислот, входящих в состав жиров, а в табл. 3.20 – основные свойства, способы получения и области применения жиров.

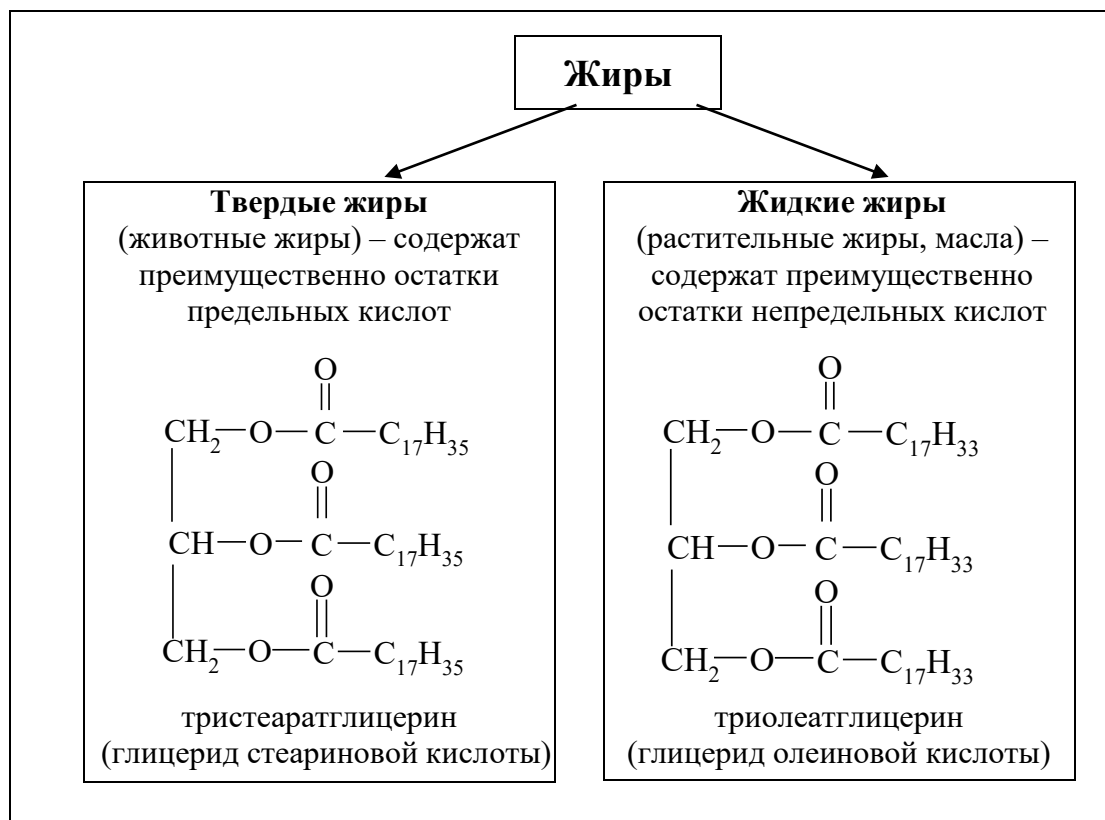
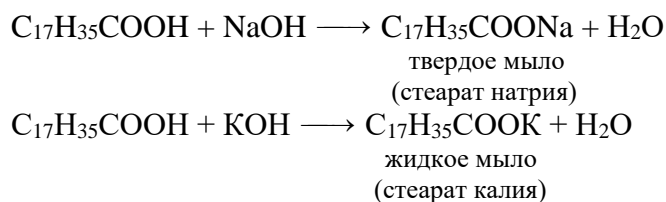


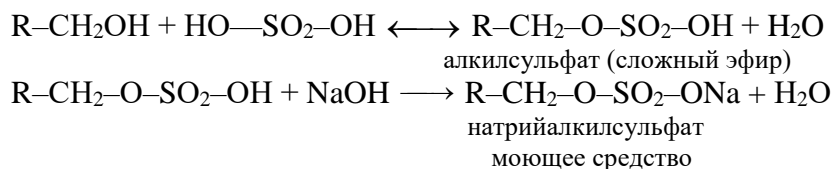
Рис. 3.8. Классификация жиров

Природные жиры представляют собой смесь различных глицеридов. В состав молекул глицеридов могут входить разнородные кислотные радикалы, но составной частью всех жиров всегда является остаток глицерина.

Рассматривая тему "жиры", целесообразно остановиться на использовании жиров для получения моющих средств более подробно. Твердое и жидкое мыло, как известно, получают путем воздействия едких щелочей NaOH и KOH на высшие карбоновые кислоты, выделяемые при крекинге нефти и окислении нефтепродуктов или при гидролизе жиров:



В настоящее время, кроме мыла, производится большой ассортимент других моющих (синтетических) средств, некоторые из которых можно получить по следующей схеме:



Соль $\text{R-CH}_2\text{-O-SO}_2\text{-ONa}$, содержащая от 12 до 14 углеродных атомов, обладает очень хорошими моющими свойствами. В то же время кальциевые и магниевые соли таких кислот хорошо растворимы в воде, вследствие чего синтетические моющие средства (СМС) не утрачивают своего моющего действия в жесткой воде.

Таблица 3.19

Некоторые высшие жирные кислоты, входящие в состав жиров

| Тривиальные названия и формулы | Структурная формула | Природные продукты содержащие кислоту |
|--|---|--|
| Предельные кислоты | | |
| Пальмитиновая $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$ | $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{14}\text{-COOH}$ | Жир сливочного масла, пальмовое масло |
| Стеариновая $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ | $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{16}\text{-COOH}$ | Говяжий или бараний жир |
| Непредельные кислоты | | |
| Олеиновая $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$ | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{-CH=CH-(CH}_2\text{)}_7\text{-COOH}$ | Свиное сало, говяжий или бараний жир, кукурузное и оливковое масла |
| Линолевая $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$ | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{-CH=CH-CH}_2\text{-CH=CH-(CH}_2\text{)}_7\text{-COOH}$ | Кукурузное, хлопковое и маковое масла |
| Линоленовая $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{COOH}$ | $\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{-CH=CH)}_3(\text{CH}_2)_7\text{-COOH}$ | Льняное и конопляное масла |

Свойства, способы получения и области применения жиров

| Физические свойства | Химические свойства | Способы получения | Области применения |
|---|---|---|---|
| <p>Животные жиры – это твердые вещества, исключение составляет рыбий жир, являющийся жидкостью. Растительные жиры, как правило, жидкие вещества, но известен и твердый растительный жир – кокосовое масло. Жиры растворяются в органических растворителях, но не растворяются в воде. Плотность всех жиров меньше единицы</p> | <p>1. Реакции гидролиза (омыления):</p> <p>а)</p> $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_2\text{—O—C—R} \\ \\ \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH—O—C—R} \\ \\ \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_2\text{—O—C—R} \end{array} + 3\text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{\text{кат., t}} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—OH} \\ \\ \text{CH—OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{—OH} \end{array} + 3\text{R—C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{array}$ <p>б)</p> $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_2\text{—O—C—R} \\ \\ \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH—O—C—R} \\ \\ \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_2\text{—O—C—R} \end{array} + 3\text{NaOH} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—OH} \\ \\ \text{CH—OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{—OH} \end{array} + 3\text{R—C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{ONa} \end{array}$ <p>2. Реакции гидрирования:</p> $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_2\text{—O—C—C}_{17}\text{H}_{33} \\ \\ \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH—O—C—C}_{17}\text{H}_{33} \\ \\ \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_2\text{—O—C—C}_{17}\text{H}_{33} \end{array} + 3\text{H}_2 \xrightarrow{\text{Ni, t, p}} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_2\text{—O—C—C}_{17}\text{H}_{35} \\ \\ \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH—O—C—C}_{17}\text{H}_{35} \\ \\ \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_2\text{—O—C—C}_{17}\text{H}_{35} \end{array}$ | <p>1. Взаимодействие глицерина с высшими жирными кислотами, например:</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—OH} \\ \\ \text{CH—OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{—OH} \end{array} + \begin{array}{c} \text{HO—CO—C}_{17}\text{H}_{35} \\ \text{HO—CO—C}_{17}\text{H}_{35} \\ \text{HO—CO—C}_{17}\text{H}_{35} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_2\text{—O—C—C}_{17}\text{H}_{35} \\ \\ \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH—O—C—C}_{17}\text{H}_{35} \\ \\ \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_2\text{—O—C—C}_{17}\text{H}_{35} \end{array} + 3\text{H}_2\text{O}$ <p>глицерин стеариновая кислота глицерид стеариновой кислоты</p> <p>2. Растительные жиры выделяют из растительных масел, получаемых из масличных культур (подсолнечник, хлопок, лен).</p> <p>3. Животные жиры выделяют из жировых тканей некоторых животных</p> | <p>1. В качестве пищевого продукта (например, говяжий жир) и сырья для производства маргарина.</p> <p>2. В медицине (например, жир печени тресковых рыб и подкожный жир китов, богатые витаминами).</p> <p>3. Производство мыла, смазочных материалов, глицерина, свечей, косметических средств, олиф и алкидных смол</p> |

ГЛАВА 4

Углеводы

Углеводы – это класс органических соединений состава $C_n(H_2O)_m$. Они входят в состав физиологически активных гликозидов, нуклеиновых кислот, гликолипидов и гликопротеинов, им принадлежит важная роль в биоэнергетике клетки.

Это самая распространенная группа природных органических соединений, составляющих 80% сухого веса растений и 2% – животных организмов.

Углеводы образуются в растениях из углекислого газа и воды в процессе реакций фотосинтеза, осуществляемых за счет солнечной энергии с участием зеленого пигмента растений – хлорофилла.

4.1. КЛАССИФИКАЦИЯ УГЛЕВОДОВ

Классификация углеводов представлена на схеме (рис. 4.1).

Углеводы (сахара) подразделяются на две большие группы:

- 1) моносахариды (простые углеводы), или монозы (глюкоза, фруктоза), не способные гидролизаться;
- 2) полисахариды (сложные углеводы), или полиозы, состоящие из различного числа остатков простых углеводов (крахмал, клетчатка и др.), подвергающиеся гидролизу

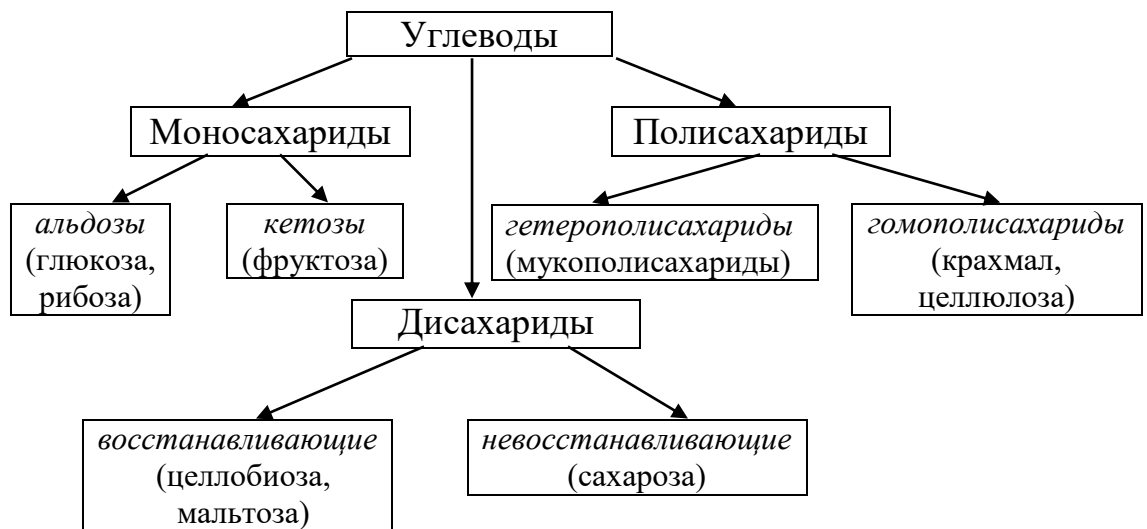


Рис. 4.1. Классификация углеводов

4.2. МОНОСАХАРИДЫ

Простыми углеводами (**моносахаридами**) называют сахара, которые не способны гидролизаться с образованием более простых углеводов. Их классификация на альдозы и кетозы определяется наличием в молекуле, соответственно, альдегидной или кетонной группы. В зависимости от числа углеродных атомов монозы делятся на триозы, тетразы, пентозы, гексозы и т.д.

Классификация моносахаридов представлена в табл. 4.1, а строение глюкозы, фруктозы, рибозы и дезоксирибозы – на рис. 4.2, 4.3, 4.4.

Характерные физические и химические свойства, способы получения и области применения моносахаридов на примере самого распространенного из них в природе, глюкозы, представлены в табл. 4.2.

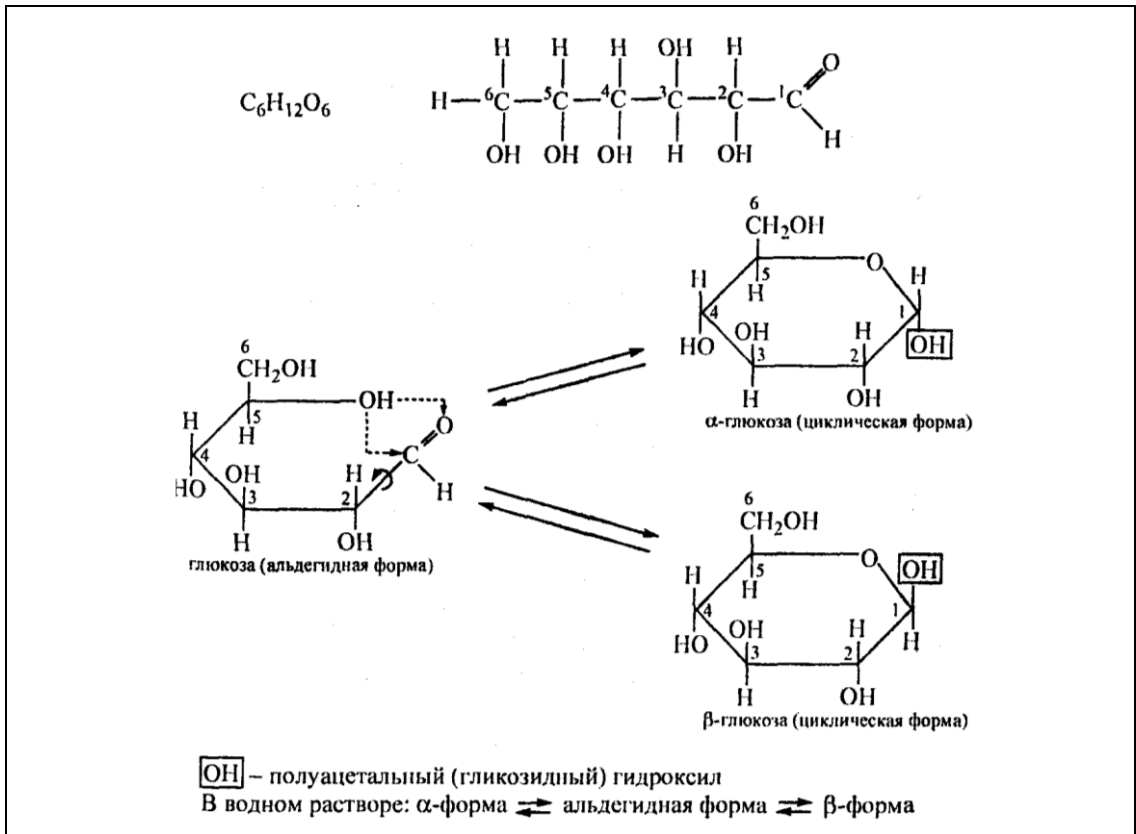


Рис. 4.2. Структура молекулы D-глюкозы

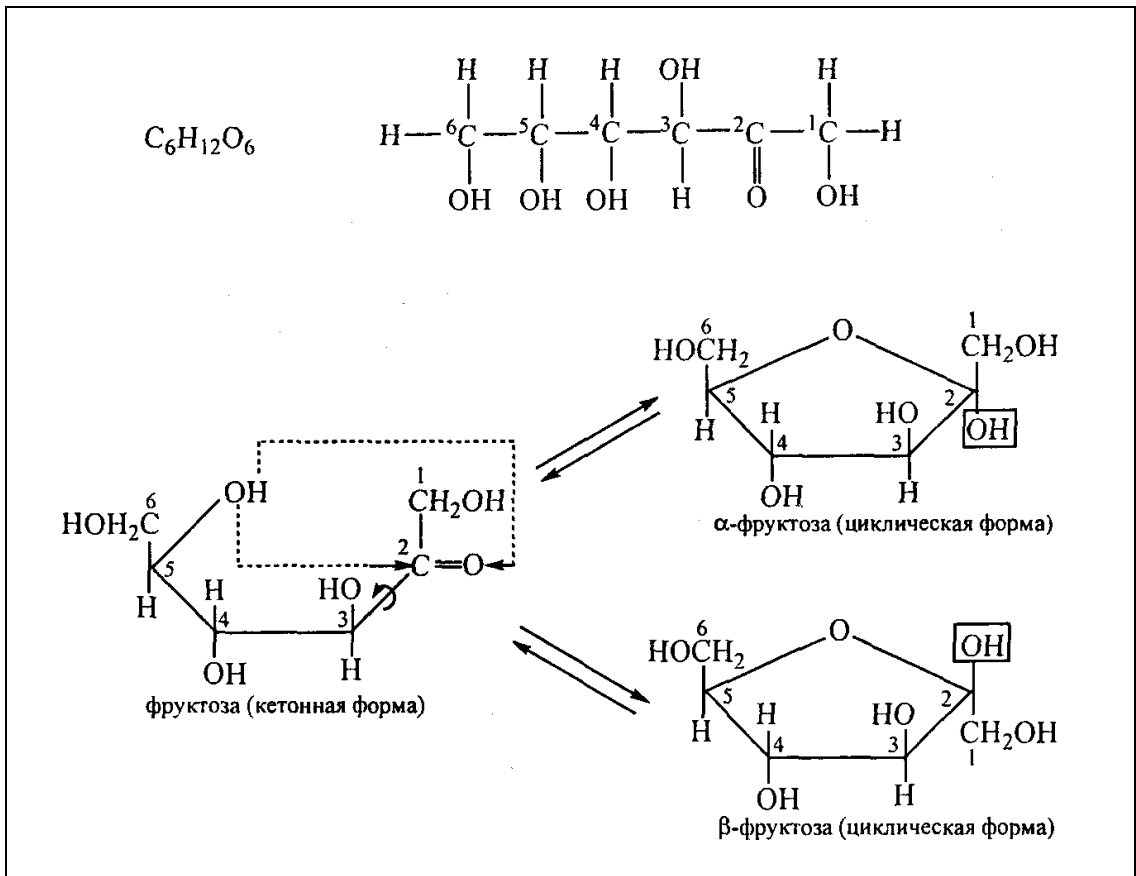


Рис. 4.3. Структура молекулы D-фруктозы

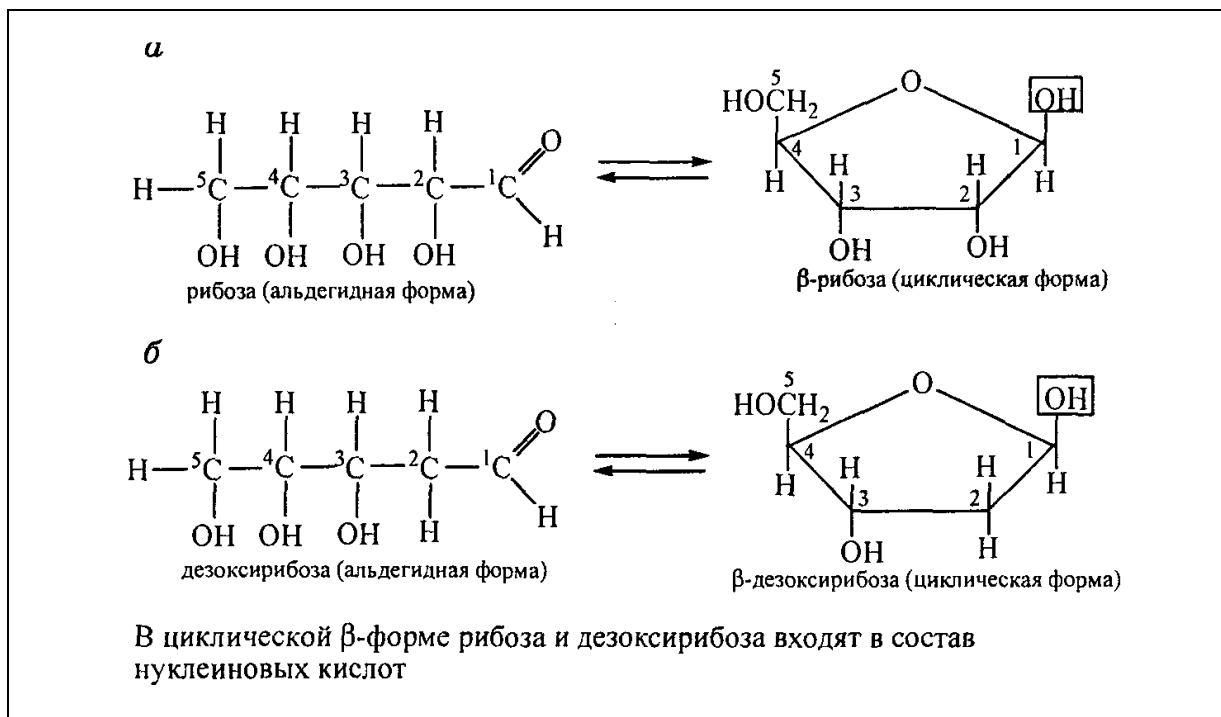


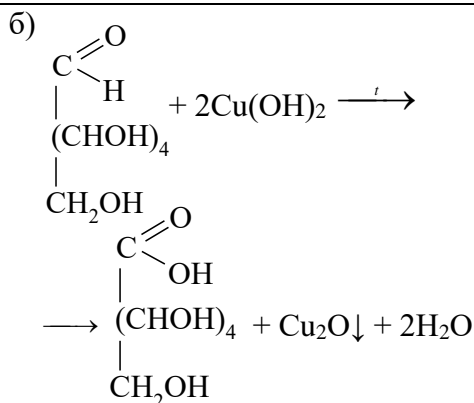
Рис. 4.4. Структура молекулы D-рибозы (а) и D-дезоксирибозы (б)

Таблица 4.2

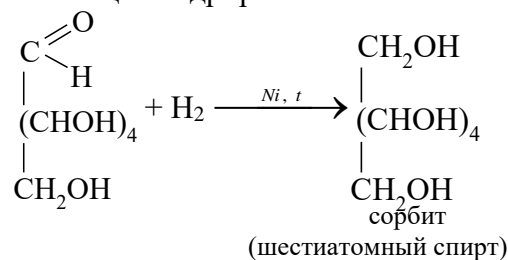
Свойства, способы получения и области применения глюкозы

| Физические свойства | Химические свойства | Способы получения | Области применения |
|---|---|---|--|
| Бесцветное кристаллическое вещество, сладкое на вкус и хорошо растворимое в воде. При кристаллизации из водного раствора выделяется в виде кристаллогидрата (моногидрата) $C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O$ | <p>1. Реакции с участием альдегидной группы (качественные реакции "серебряного зеркала" и с $Cu(OH)_2$):</p> <p>а)</p> $\begin{array}{c} \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H} \\ \\ (\text{CHOH})_4 \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} + \text{Ag}_2\text{O} \xrightarrow{\text{NH}_4\text{OH}}$ <p>глюкоза</p> $\begin{array}{c} \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{OH} \\ \\ (\text{CHOH})_4 \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} + 2\text{Ag}\downarrow$ <p>глюконовая кислота</p> | <p>1. Реакция фотосинтеза в растениях:</p> $6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{h\nu} \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{O}_2$ <p>глюкоза</p> <p>2. Промышленное получение глюкозы осуществляется гидролизом крахмала под действием минеральных кислот в качестве катализаторов:</p> $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n + (n-1)\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{H}^+} n\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ <p>крахмал глюкоза</p> | <p>1. Сырье для производства витамина С и глюконата кальция.</p> <p>2. В кондитерской промышленности для изготовления карамели, пряников, мармелада и др.; входит в состав различных напитков.</p> |

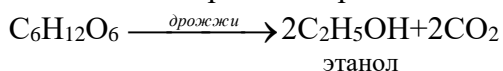
В природе встречается в растительных и животных организмах, в ягодах, фруктах, очень много в винограде и меде. В крови человека содержится глюкозы составляет 85-110 мг на 100 мл крови



2. Реакция гидрирования:



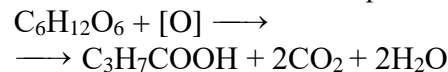
3. Реакция спиртового брожения:



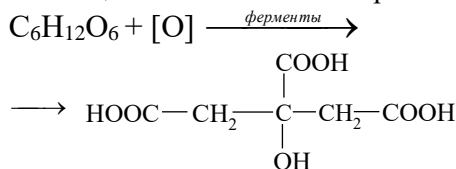
4. Реакция молочнокислого брожения:



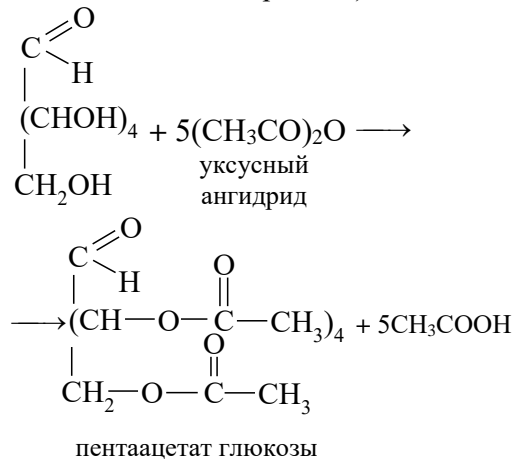
5. Реакция маслянокислого брожения:



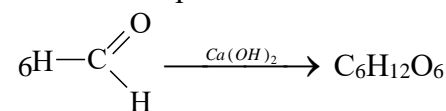
6. Реакция лимоннокислого брожения:



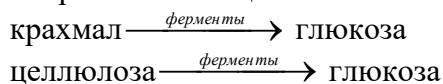
7. Реакции с участием гидроксильных групп (реакции с карбоновыми кислотами и их ангидридами):



3. Впервые углевод состава $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ был синтезирован А.М. Бутлеровым в 1861 г. из формальдегида в присутствии гидроксида кальция:



4. Ферментативный гидролиз крахмала или целлюлозы:

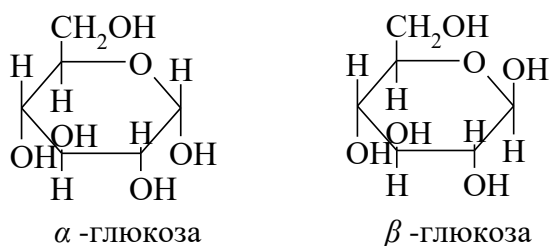


3. В легкой промышленности (при крашении тканей и выделке кожи).

4. При производстве пива (используется реакция спиртового брожения глюкозы).

5. В медицине как питательное вещество и компонент кровезаменителей

Циклические формы глюкозы не содержат альдегидной группы и отличаются друг от друга пространственным расположением атома Н и группы –ОН у атома углерода С₁:



4.3. ДИСАХАРИДЫ

К дисахаридам С₁₂Н₂₂О₁₁ относятся сахароза (свекловичный или тростниковый сахар), мальтоза (солодовый сахар) и целлобиоза. Строение молекул этих дисахаридов показано на рис. 4.5. Как видно из рис. 4.5, дисахариды являются продуктами конденсации двух моносахаридов, находящихся в циклической форме: мальтоза состоит из двух остатков α -глюкозы, сахароза – из остатка α -глюкозы и остатка β -фруктозы, целлобиоза – из двух остатков β -глюкозы.

Среди группы дисахаридов наибольшее значение имеет сахароза. В табл. 4.3 приведены физические и химические свойства, нахождение в природе, способы получения и области применения сахарозы.

Мальтоза и целлобиоза могут существовать в α -, β - и в открытой альдегидной форме (рис. 4.6).

4.4. ПОЛИСАХАРИДЫ

Полисахариды – это органические вещества, в молекулах которых содержится более 10 моносахаридных остатков, связанных О-гликозидными связями и образующих линейные и разветвленные цепи.

К наиболее важным полисахаридам относятся природные высокомолекулярные соединения: крахмал, гликоген, целлюлоза. Крахмал и целлюлоза являются полисахаридами с общей формулой (С₆Н₁₀О₅)_{*n*}. Степень полимеризации крахмала *n* составляет 1000-6000, а целлюлозы 10000-14000. Наиболее распространенным в природе полисахаридом является целлюлоза, содержащаяся в древесине. Строение целлюлозы и крахмала показано на рис. 4.7 и 4.8. Свойства, способы получения и области применения крахмала приведены в табл. 4.4.

Нахождение в природе, физические и химические свойства, способы получения и области применения целлюлозы и ее производной – ацетатного волокна приведены в табл. 4.5.

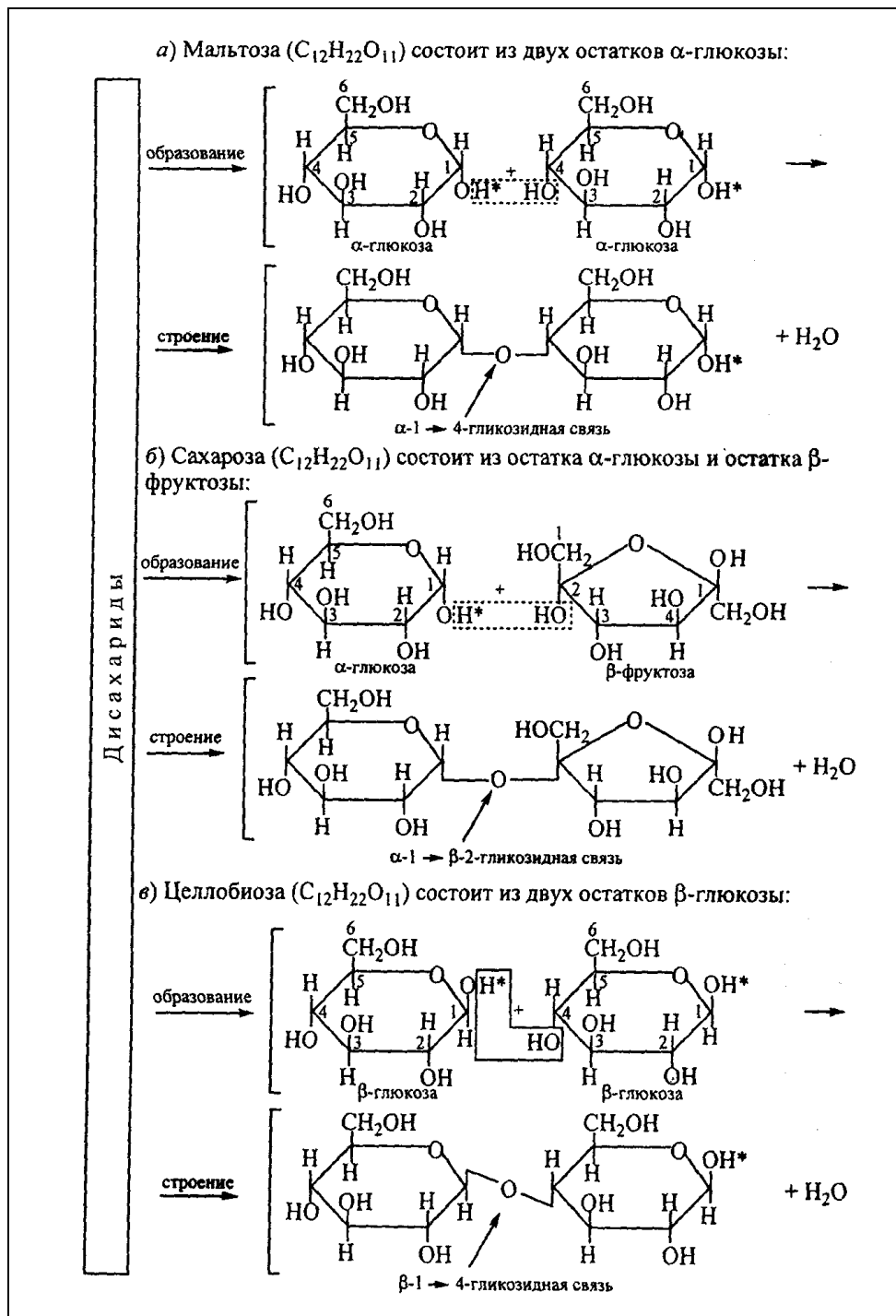


Рис. 4.5. Образование и строение молекул дисахаридов

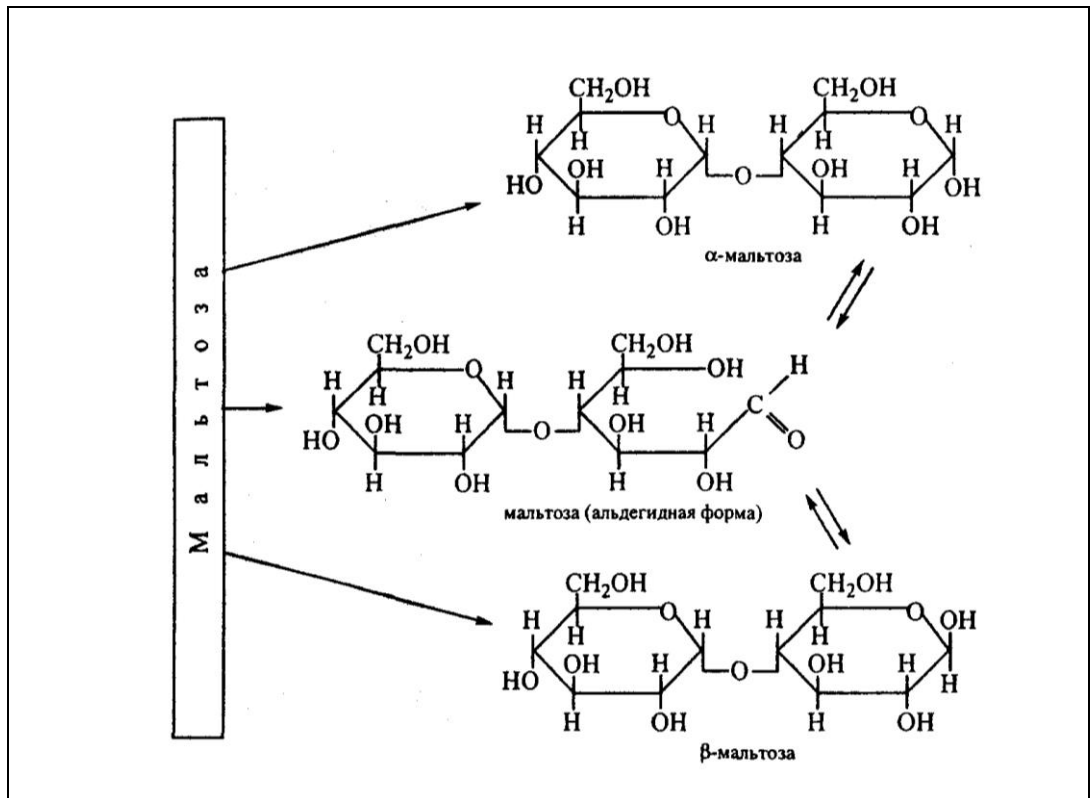


Рис. 4.6. Формы существования мальтозы

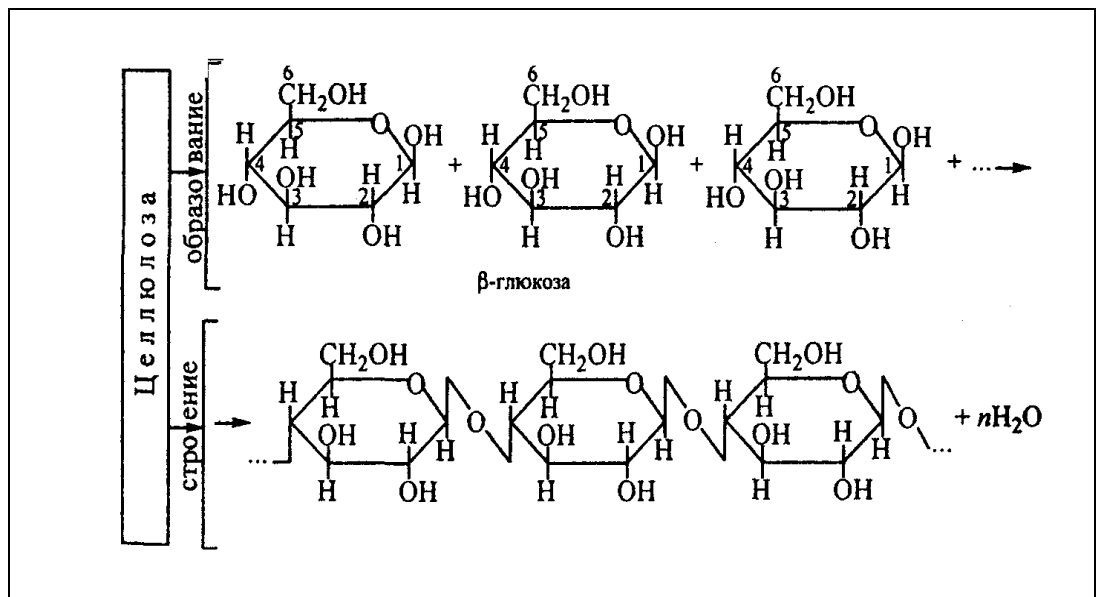
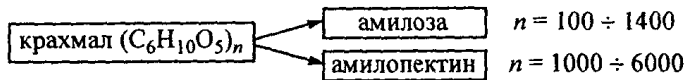
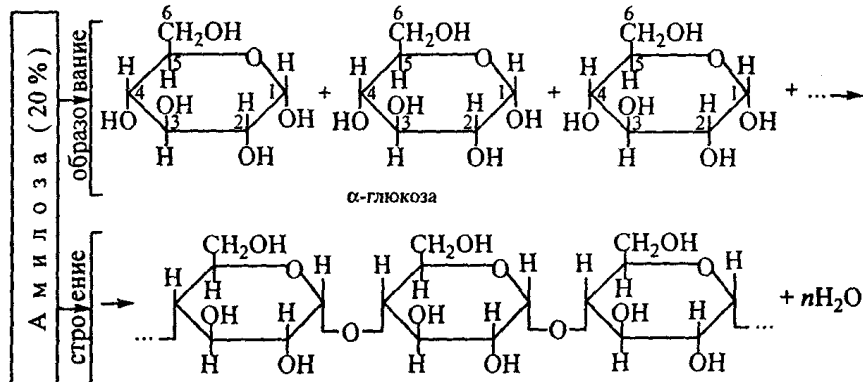


Рис. 4.7. Образование и строение целлюлозы (клетчатки)



где n – степень полимеризации

а) Амилоза состоит из остатков α -глюкозы, соединенных в линейные цепи α -1 \rightarrow 4-гликозидными связями:



б) Амилопектин состоит из остатков α -глюкозы, соединенных между собой в разветвленные цепи α -1 \rightarrow 4 и α -1 \rightarrow 6-гликозидными связями:

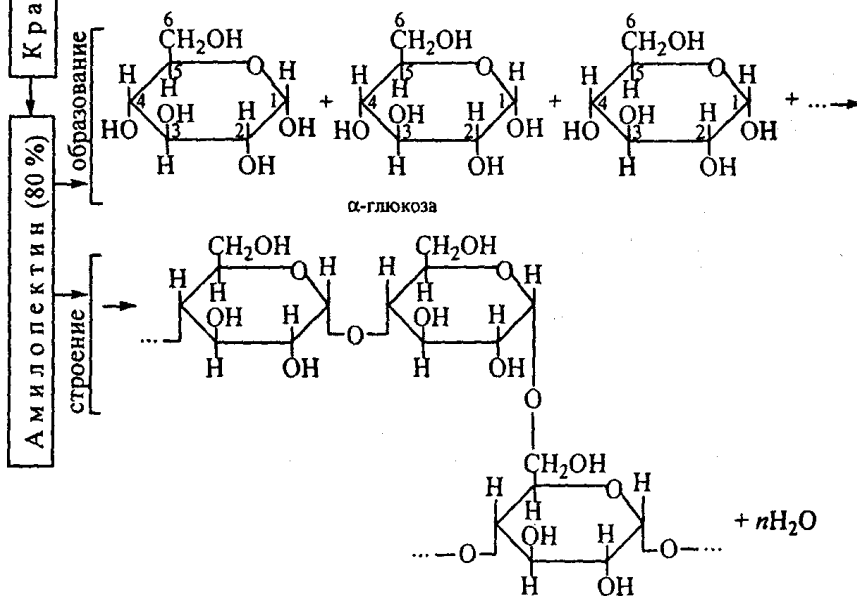


Рис. 4.8. Образование и строение крахмала

Таблица 4.3

Свойства, нахождение в природе, способы получения и области применения сахарозы

| Физические свойства и нахождение в природе | Химические свойства | Способы получения | Области применения |
|--|---|--|---|
| Сахароза – белое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде, сладкое на вкус. В природе содержится в соке сахарной свеклы (16-20 %) и сахарного тростника (до 26%), а также в малых количествах в плодах и листьях растений | <p>1. Реакции с участием гидроксильных групп:</p> $C_{12}H_{20}O_9 \begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{---} \quad \text{---} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array} + \begin{array}{c} \text{---} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{---} \quad \text{---} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \end{array} \text{Cu} \longrightarrow$ <p align="center">сахароза</p> $\longrightarrow C_{12}H_{20}O_9 \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{---} \quad \text{---} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} \text{Cu} + 2H_2O$ <p align="center">сахарат меди (II)</p> <p>2. Реакция гидролиза:</p> $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4, t} C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$ <p align="center">α-глюкоза β-фруктоза</p> <p>Гидролиз сахарозы может идти и под воздействием ферментов.</p> <p>3. В молекуле сахарозы нет альдегидной группы, и поэтому она не дает реакцию "серебряного зеркала" и не восстанавливает $Cu(OH)_2$ до Cu_2O</p> | <p>1. В промышленности сахарозу получают из сахарной свеклы или сахарного тростника с выделением раствора сахарата кальция, через который пропускают газ CO_2:</p> $C_{12}H_{20}O_9 \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{---} \quad \text{---} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} \text{Ca} + CO_2 + H_2O \longrightarrow$ <p align="center">сахарат кальция</p> $\longrightarrow CaCO_3 + C_{12}H_{22}O_{11}$ <p align="center">сахароза</p> <p>По окончании реакции отделяют раствор сахарозы от $CaCO_3$ и из раствора выпаривают воду, получая при этом кристаллическую сахарозу.</p> <p>2. Реакция межмолекулярной дегидратации моносахаридов (рис. 4.5)</p> | <p>1. Пищевая промышленность.</p> <p>2. Сырье для производства поверхностно-активных веществ (ПАВ) (эфиры сахарозы и высших жирных кислот).</p> <p>3. Фармацевтическая промышленность</p> |

Таблица 4.4

Свойства, нахождение в природе, способы получения и области применения крахмала

| Физические свойства | Химические свойства | Способы получения | Области применения |
|--|---|--|---|
| Белый, аморфный порошок, без запаха и вкуса, в холодной воде не растворяется, а в горячей – набухает и образует клейстер | <p>1. Реакция гидролиза:</p> $\text{крахмал} \longrightarrow \text{декстрин} \longrightarrow$ $\longrightarrow \text{мальтоза} \longrightarrow \alpha\text{-глюкоза},$ $[C_6H_{10}O_5]_n \longrightarrow [C_6H_{10}O_5]_x \longrightarrow$ $\longrightarrow C_{12}H_{22}O_{11} \longrightarrow C_6H_{12}O_6,$ <p>где $n > x$</p> <p>Реакцию превращения крахмала в глюкозу с участием катализатора H_2SO_4 открыл К. Кирхгоф в 1811 г.:</p> $[C_6H_{10}O_5]_n + nH_2O \xrightarrow{H_2SO_4, t} n[C_6H_{12}O_6]$ <p align="center">глюкоза</p> <p>2. При добавлении раствора йода к крахмалу появляется синее окрашивание – это качественная реакция на крахмал</p> | <p>1. Наиболее распространенный способ получения – из картофеля (путем его измельчения, промывки водой, отстаивания и сушки)</p> <p>2. Крахмал можно получить также из других растительных культур: пшеницы, кукурузы и риса</p> | <p>1. Ценный питательный продукт.</p> <p>2. Сырье для получения патоки и глюкозы.</p> <p>3. Получение бумаги, лекарств, накрахмаливание белья</p> |

Свойства, нахождение в природе, способы получения и области применения целлюлозы

| Физические свойства | Химические свойства | Способы получения | Области применения |
|--|--|--|--|
| <p>Составная часть оболочек растительных клеток: 50% в составе древесины и до 98 % в составе хлопка, в вате и в фильтровальной бумаге. Выделенная из природных материалов целлюлоза – это твердое волокнистое вещество, не растворяющееся ни в воде, ни в обычных органических растворителях. Растворяется только в аммиачном растворе гидроксида меди(II)</p> | <p>1. Гидролиз целлюлозы: $[C_6H_{10}O_5]_n + (n-1)H_2O \xrightarrow{H_2SO_4 (конц.)} n[C_6H_{12}O_6]$ $\beta\text{-глюкоза}$</p> <p>2. Нитрование целлюлозы: $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n + 3nHNO_3 \xrightarrow{H_2SO_4 (конц.)} [C_6H_7O_2(ONO_2)_3]_n + 3nH_2O$ тринитрат целлюлозы (пироксилин – взрывчатое вещество)</p> <p>3. Взаимодействие с уксусной кислотой: $\left[\begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \\ C_6H_7O_2 \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array} \right]_n + 3n \text{HO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3 \xrightarrow{H_2SO_4 (конц.)} \left[\begin{array}{c} \text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3 \\ \diagup \\ C_6H_7O_2 \\ \diagdown \\ \text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3 \\ \text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3 \end{array} \right]_n + 3nH_2O$ триацетат целлюлозы (сложный эфир)</p> | <p>1. Выделение из природных материалов путем сульфатной варки (обработка водным раствором NaOH и Na₂SO₃) и сульфитной варки (обработка водным раствором гидросульфита Ca, Mg, Na или NH₄, содержащим SO₂). Оба эти способа наиболее распространены при производстве древесной целлюлозы. При выделении целлюлозы из хлопка применяют щелочную варку (обработка водным раствором NaOH с последующим отбеливанием).</p> <p>2. Ацетатное волокно получают растворением триацетата целлюлозы в смеси CH₂Cl₂ и C₂H₅OH и образовавшийся при этом вязкий раствор продавливают через фильеры на устройстве. Растворитель испаряется и триацетат целлюлозы образует тонкие длинные волокна, которые скручиваются в нити и идут на дальнейшую переработку</p> | <p>1. В составе древесины используется в строительстве и производстве мебели.</p> <p>2. В виде волокнистых материалов (хлопка и льна) применяется для изготовления нитей, тканей, канатов.</p> <p>3. Выделенная из древесины целлюлоза используется для изготовления бумаги.</p> <p>4. Эфиры целлюлозы идут на изготовление киноплёнки, нитролаков, искусственного волокна.</p> <p>5. Производство бездымного пороха</p> |

ГЛАВА 5

Азотсодержащие органические соединения

5.1. АМИНЫ

Амины – это органические соединения, производные аммиака, в молекулах которых один или несколько атомов водорода замещены углеводородными радикалами.

Классификация и номенклатура аминов приведены в табл. 5.1 и 5.2, а изомерия и строение алкиламинов показаны на рис. 5.1 и 5.2.

Таблица 5.1

Классификация аминов

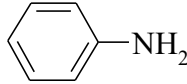
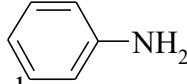
| Признак классификации | Название класса аминов | Примеры |
|--|---|---|
| Число атомов водорода, замещенных углеводородными радикалами | Первичные $R-NH_2$ | CH_3-NH_2 метиламин |
| | Вторичные R_1-NH-R_2 | $CH_3-NH-CH_2-CH_3$ метилэтиламин |
| | Третичные $\begin{matrix} R_1-N-R_2 \\ \\ R_3 \end{matrix}$ | $\begin{matrix} H_3C-N-CH_2CH_3 \\ \\ CH_2CH_2CH_3 \end{matrix}$ метилэтилпропиламин |
| Строение углеводородного радикала | Предельные (алкиламины) | $CH_3CH_2-NH_2$ этиламин |
| | Ароматические (ариламины) |  анилин (фениламин, аминобензол) |

Таблица 5.2

Номенклатура аминов

| Признак классификации | Название класса аминов | Примеры |
|-----------------------|--|--|
| Рациональная | Названия радикалов + «амин» | CH_3-NH_2 метиламин $C_2H_5-NH-C_2H_5$ диэтиламин  фениламин |
| ЮПАК | Название углеводорода с приставкой "амино". Цифра перед приставкой указывает положение аминогруппы | CH_3-NH_2 аминометан $\begin{matrix} 4 & 3 & 2 & 1 \\ CH_3-CH_2-CH-CH_3 \\ \\ NH_2 \end{matrix}$ 2-аминобутан |

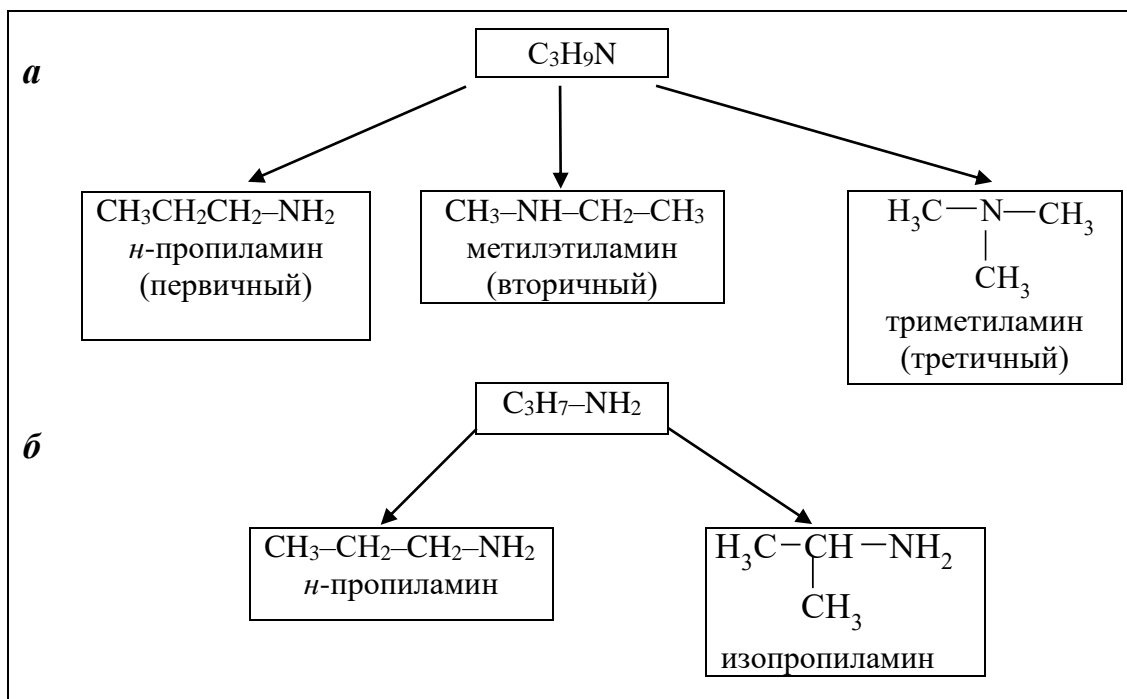


Рис. 5.1. Типы изомерии аминов:

а – изомерия числа заместителей при атоме азота (метамерия);

б – изомерия углеродного скелета

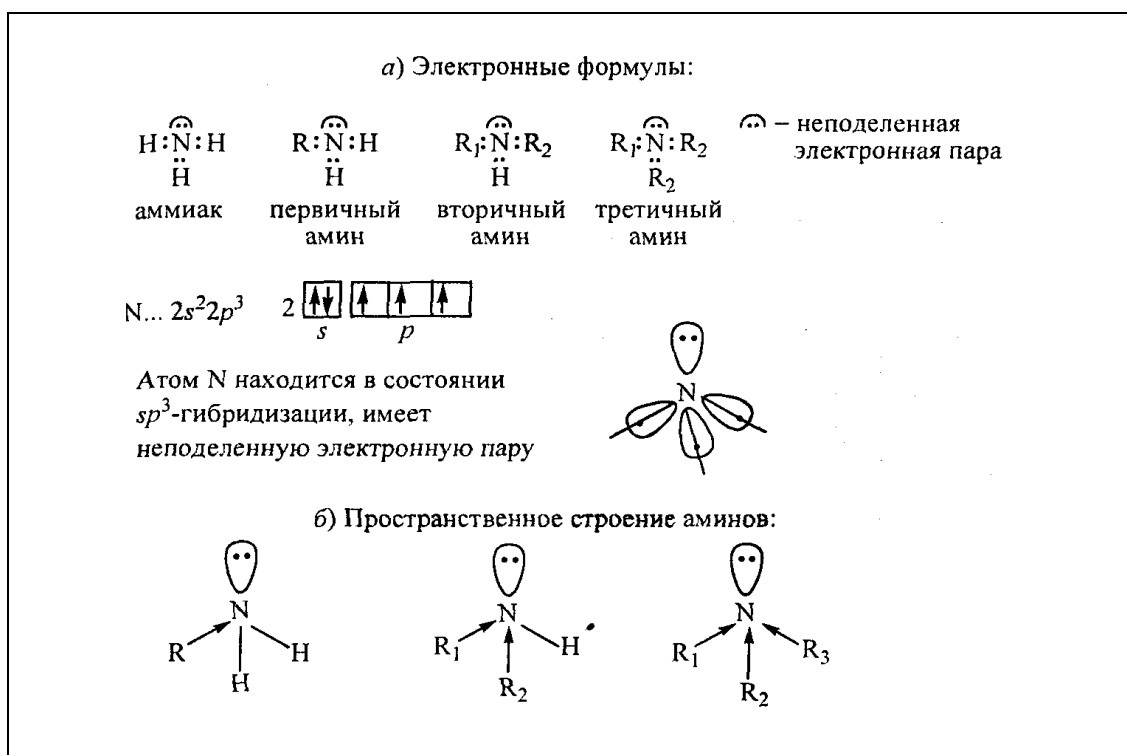


Рис. 5.2. Электронные формулы и пространственное строение алкиламинов:

а – электронные формулы; б – пространственное строение

Как видно из рис. 5.2, электронное строение аминов близко к строению аммиака: в обоих случаях атом азота содержит неподеленную пару электронов, а состояние его гибридизации – sp^3 .

Свойства, нахождение в природе, способы получения и области применения аминов приведены в табл. 5.3.

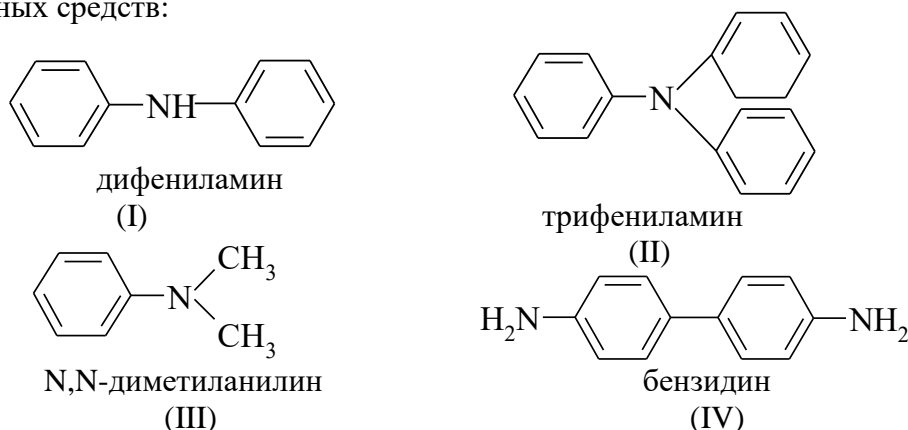
Свойства, способы получения и области применения аминов

| Физические свойства | Химические свойства | Способы получения | Области применения |
|--|---|---|---|
| <p>Метиламин, диметиламин и триметиламин в обычных условиях – газы с резким неприятным запахом, хорошо растворимы в воде с образованием оснований.</p> <p>Средние члены гомологического ряда аминов – жидкости с запахом несвежей рыбы, а высшие амины – твердые вещества, не имеющие запаха и нерастворимые в воде. В природе амины образуются при гниении органических соединений, содержащих белковые вещества. Простейшим представителем ароматических аминов является анилин $C_6H_5NH_2$ – бесцветная маслянистая жидкость с характерным запахом. Анилин немного тяжелее воды и слабо в ней растворим, но хорошо растворим в спирте, эфире, бензоле</p> | <p>1. Растворение в воде: $R-NH_2 + HON \rightleftharpoons [RNH_3]^+ + OH^-$ Водные растворы аминов дают щелочную реакцию: а) $CH_3NH_2 + H_2O \rightleftharpoons [CH_3NH_3]OH$ гидроксид метиламмония б) $(CH_3)_2NH + H_2O \rightleftharpoons [(CH_3)_2NH_2]OH$ гидроксид диметиламмония в) $(CH_3)_3N + H_2O \rightleftharpoons [(CH_3)_3NH]OH$ гидроксид триметиламмония</p> <p>2. Реакция с кислотами: $R-NH_2 + HCl \longrightarrow [R-NH_3]^+Cl^-$ амин $[RNH_3]^+OH^- + HCl \longrightarrow [R-NH_3]^+Cl^- + H_2O$ водный раствор амина</p> <p>$CH_3NH_2 + HCl \longrightarrow [CH_3NH_3]Cl$ $(CH_3)_2NH + HCl \longrightarrow [(CH_3)_2NH_2]Cl$ хлорид диметиламмония $(CH_3)_3N + HCl \longrightarrow [(CH_3)_3NH]Cl$ хлорид триметиламмония</p> <p>3. Реакция алкилирования галогеналканами: $R-NH_2 + R-Cl \xrightarrow{Na_2CO_3} [R_2NH_2]Cl \xrightarrow{-HCl} R_2NH$</p> <p>4. Реакция горения на воздухе: $4CH_3NH_2 + 9O_2 \xrightarrow{t} 4CO_2 + 10H_2O + 2N_2$</p> <p>5. Реакция с азотистой кислотой (отличие первичных аминов от вторичных и третичных): Под действием HNO_2 первичные амины превращаются в спирты с выделением азота $C_2H_5NH_2 + HNO_2 \longrightarrow C_2H_5OH + N_2 + H_2O$</p> | <p>1. Взаимодействие аммиака с парами спирта: $R-OH + H-NH_2 \xrightarrow{Al_2O_3} R-NH_2 + H_2O$ $CH_3-OH + H-NH_2 \xrightarrow{Al_2O_3} CH_3-NH_2 + H_2O$</p> <p>2. Восстановление нитроалканов: $R-NO_2 + 6[H] \longrightarrow R-NH_2 + 2H_2O$ нитроалкан $CH_3NO_2 + 6[H] \longrightarrow CH_3-NH_2 + 2H_2O$ нитрометан метиламин</p> <p>3. Алкилирование аммиака и аминов галогеналканами: $NH_3 + CH_3I \longrightarrow [CH_3NH_3]I \xrightarrow{Na_2CO_3} CH_3NH_2$ $-HI$ $CH_3NH_2 + CH_3I \longrightarrow [(CH_3)_2NH_2]I \xrightarrow{Na_2CO_3} (CH_3)_2NH$ $-HI$ $(CH_3)_2NH + CH_3I \longrightarrow [(CH_3)_3NH]I \xrightarrow{Na_2CO_3} (CH_3)_3N$ $-HI$ $(CH_3)_3N + CH_3I \longrightarrow [(CH_3)_4N]I$</p> <p>4. Восстановление нитрилов: $R-CN + H_2 \xrightarrow{кат} R-CH_2-NH_2$</p> | <p>1. В производстве инсектицидов, фунгицидов, ускорителей вулканизации, поверхностно-активных веществ (ПАВ), дубильных веществ, лекарств, ракетных топлив, растворителей, красителей, моющих средств, кормовых добавок для сельскохозяйственных животных.</p> <p>2. Из ароматических аминов наиболее широко применяется анилин: в производстве красителей, взрывчатых веществ, полимеров, анилинформальдегидных смол</p> |

5.2. АРОМАТИЧЕСКИЕ АМИНЫ

К простейшим представителям ароматических аминов относится анилин $C_6H_5-NH_2$, который можно рассматривать как производное бензола, в молекуле которого атом водорода замещен аминогруппой. Строение молекулы анилина показано на рис. 5.3.

Свойства, способы получения и области применения ароматических аминов на примере анилина представлены в табл. 5.4. Кроме аминобензола (анилина) и таких ароматических аминов, как дифениламин (I) и трифениламин (II), к ароматическим аминам можно отнести также N,N-диметиланилин (III) и бензидин (IV), имеющие большое практическое значение как исходные вещества для синтеза полимерных материалов, красителей, лекарственных средств:



В качестве производных анилина, содержащих группу SO_2NH_2 , следует отметить красный стрептоцид (V) и белый стрептоцид (VI):

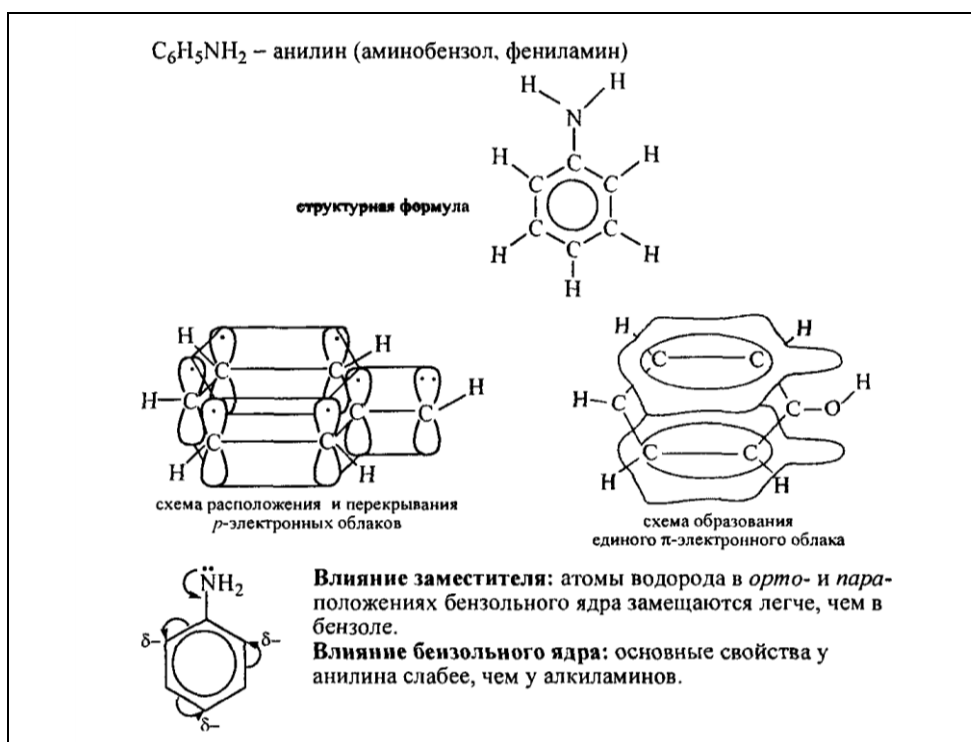
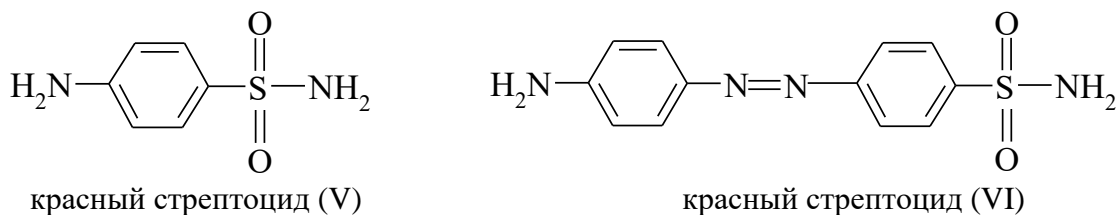


Рис. 5.3. Структурная формула и строение молекулы анилина

Свойства, способы получения и области применения анилина

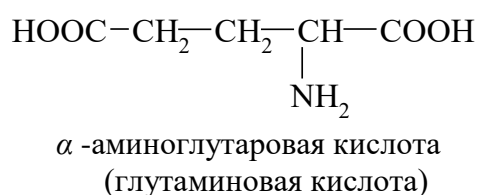
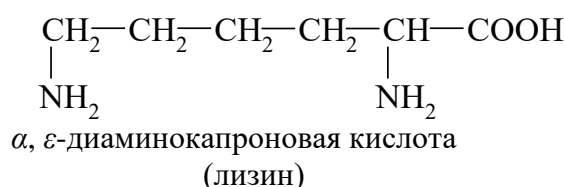
| Физические свойства | Химические свойства | Способы получения | Области применения |
|--|---|--|--|
| <p>Анилин – бесцветная, ядовитая, маслянистая жидкость с характерным слабым запахом, тяжелее воды; в воде мало растворим, но хорошо растворяется в спирте, бензоле, эфире. Высшие ароматические амины – твердые вещества. Температура кипения анилина 184°C. На воздухе анилин быстро окисляется и приобретает бурую окраску</p> | <p>1. Реакции с участием аминогруппы ($-\text{NH}_2$):</p> <p>а) реакции с кислотами:</p> $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{HCl} \longrightarrow \left[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3 \right]^+ \text{Cl}^-$ <p>хлорид фениламмония</p> <p>б) реакции с галогеналканами:</p> $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{CH}_3\text{I} \xrightarrow{-\text{HI}} \text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_3$ <p>N-метиламин</p> <p>2. Реакции с участием бензольного ядра:</p> <p>а) галогенирование (в отличие от бензола не требуется катализатор):</p> $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + 3\text{Br}_2 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_2(\text{NH}_2)\text{Br}_3 + 3\text{HBr}$ <p>2,4,6-триброманилин</p> <p>б) сульфирование:</p> $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} \text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)\text{SO}_3\text{H} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_3^+)\text{SO}_3^-$ <p>(внутренняя соль) n-аминобензолсульфокислота</p> | <p>1. Реакция Н.Н.Зинина – восстановление нитробензола</p> $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + 3(\text{NH}_4)_2\text{S} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + 3\text{S} + 6\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ <p>2. Промышленный способ (восстановление нитробензола чугунными стружками в присутствии кислоты HCl):</p> $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + 2\text{Fe} + 6\text{HCl} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + 2\text{FeCl}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ <p>3. Восстановление нитробензола водородом:</p> $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + 3\text{H}_2 \xrightarrow[\text{Cu, } 300^\circ\text{C}]{} \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ <p>4. Действие аммиака на фенол:</p> $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{NH}_2 + \text{NH}_3 \xrightarrow[\text{кат., t, p}]{} \text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ | <p>1. Получение анилиновых красителей, лекарств, полимеров (анилиноформальдегидные смолы), ускорителей вулканизации каучука.</p> <p>2. В производстве N,N-диметиланилина, гидрохлорида анилина. Применяется также в производстве красителя анилиновый черный для хлопчатобумажных тканей</p> |

| | | | |
|--|---|--|--|
| | <p>3. Реакции окисления: разные окислители и условия окисления дают разные продукты окисления. Например, при окислении на воздухе анилин меняет свою окраску на бурый цвет, при взаимодействии с хлорной известью появляется фиолетовое окрашивание, это качественная реакция на анилин. При взаимодействии анилина с хромовой смесью он окисляется с образованием черного осадка, называемого "анилиновый черный", который применяется как черный устойчивый краситель</p> | | |
|--|---|--|--|

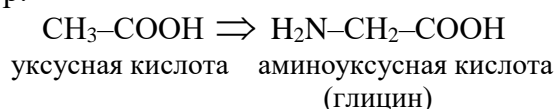
5.3. АМИНОКИСЛОТЫ

Аминокислоты – это органические соединения, молекулы которых содержат одновременно аминогруппу ($-\text{NH}_2$) и карбоксильную группу ($-\text{COOH}$).

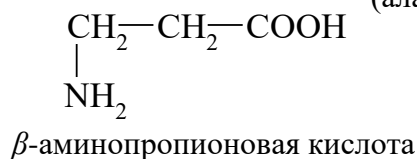
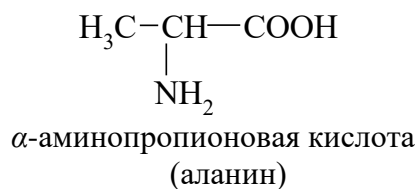
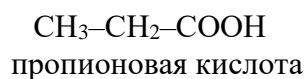
В состав аминокислот может входить несколько амино- и карбоксильных групп. Например:



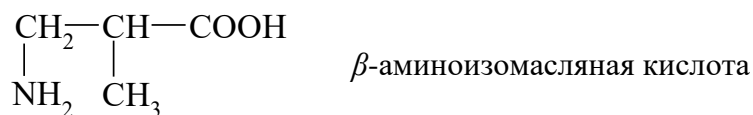
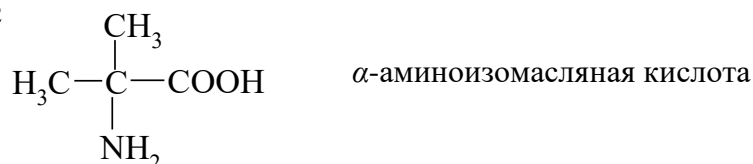
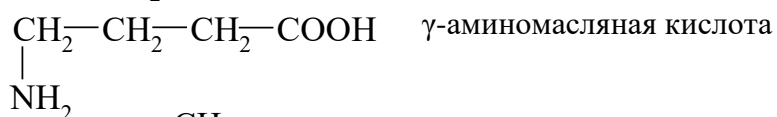
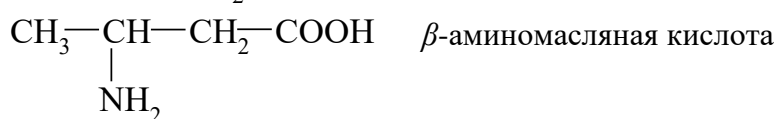
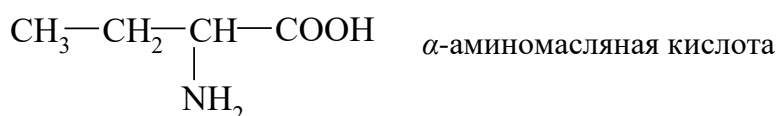
Названия аминокислот производят от названия соответствующих карбоновых кислот, в которых один или несколько атомов водорода в углеводородном радикале замещены аминогруппами. Например:



Изомерия аминокислот определяется расположением аминогруппы и строением углеводородного радикала. Различают α -аминокислоты (аминогруппа находится у первого атома углерода, считая от карбоксильной группы), β -аминокислоты (аминогруппа находится у второго атома углерода), γ -аминокислоты (аминогруппа находится у третьего атома углерода). Например:

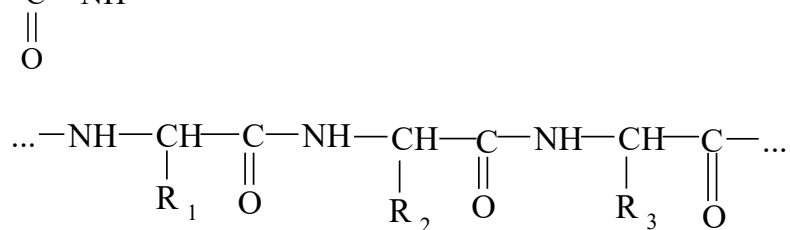


Изомерию аминокислот, обусловленную положением группы —NH_2 и разветвлением углеводородного радикала, покажем на примере аминокислоты состава $\text{C}_3\text{H}_6(\text{NH}_2)\text{COOH}$:



Наиболее важное значение имеют α -аминокислоты, которые широко распространены в природе и из которых построены белки.

В молекуле белка остатки α -аминокислот соединены между собой пептидными (амидными) связями C—NH :



Группировки атомов —NH—CH—C— называются остатками аминокислот, а

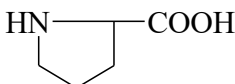
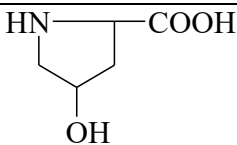
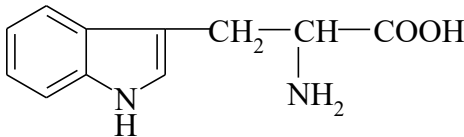
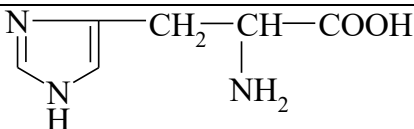
$$\begin{array}{c} | \quad \parallel \\ \text{R}_1 \quad \text{O} \end{array}$$

группировки атомов —C—NH— — пептидными группами (не путать с пептидными связями).

$$\begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} \end{array}$$

Важнейшие α -аминокислоты представлены в табл. 5.5.

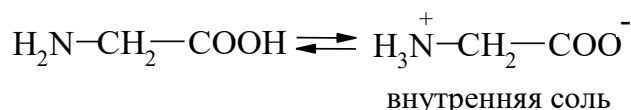
Важнейшие α -аминокислоты

| Формула аминокислоты | Название |
|--|-----------------------|
| $\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{--COOH}$ | Глицин (гликокол) |
| $\text{CH}_3\text{--CH}(\text{NH}_2)\text{--COOH}$ | Аланин |
| $\text{CH}_3\text{--CH}(\text{CH}_3)\text{--CH}(\text{NH}_2)\text{--COOH}$ | Валин |
| $\text{CH}_3\text{--CH}(\text{CH}_3)\text{--CH}_2\text{--CH}(\text{NH}_2)\text{--COOH}$ | Лейцин |
| $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH}(\text{CH}_3)\text{--CH}(\text{NH}_2)\text{--COOH}$ | Изолейцин |
| $\text{CH}_2(\text{OH})\text{--CH}(\text{NH}_2)\text{--COOH}$ | Серин |
| $\text{CH}_3\text{--CH}(\text{OH})\text{--CH}(\text{NH}_2)\text{--COOH}$ | Треонин |
| $\text{CH}_2(\text{SH})\text{--CH}(\text{NH}_2)\text{--COOH}$ | Цистеин |
| $\begin{array}{c} \text{HOOC--CH}(\text{NH}_2)\text{--CH}_2\text{--S} \\ \\ \text{HOOC--CH}(\text{NH}_2)\text{--CH}_2\text{--S} \end{array}$ | Цистин |
| $\text{CH}_2(\text{SCH}_3)\text{--CH}_2\text{--CH}(\text{NH}_2)\text{--COOH}$ | Метионин |
| $\text{HOOC--CH}_2\text{--CH}(\text{NH}_2)\text{--COOH}$ | Аспарагиновая кислота |
| $\text{H}_2\text{N}(\text{O})\text{C--CH}_2\text{--CH}(\text{NH}_2)\text{--COOH}$ | Аспарагин |
| $\text{HOOC--}(\text{CH}_2)_2\text{--CH}(\text{NH}_2)\text{--COOH}$ | Глутаминовая кислота |
| $\text{H}_2\text{N}(\text{O})\text{C--}(\text{CH}_2)_2\text{--CH}(\text{NH}_2)\text{--COOH}$ | Глутамин |
| $\text{H}_2\text{N--}(\text{CH}_2)_4\text{--CH}(\text{NH}_2)\text{--COOH}$ | Лизин |
| $\text{H}_2\text{N--C(=NH)--NH--}(\text{CH}_2)_3\text{--CH}(\text{NH}_2)\text{--COOH}$ | Аргинин |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{--CH}_2\text{--CH}(\text{NH}_2)\text{--COOH}$ | Фенилаланин |
| $n\text{-HO--C}_6\text{H}_4\text{--CH}_2\text{--CH}(\text{NH}_2)\text{--COOH}$ | Тирозин |
|  | Пролин |
|  | Гидроксипролин |
|  | Триптофан |
|  | Гистидин |

| | | | |
|--|--|---|---|
| | $\text{H}_2\text{N}-\underset{\text{R}_1}{\text{CH}}-\text{COOH} + \text{H}_2\text{N}-\underset{\text{R}_2}{\text{CH}}-\text{COOH} \xrightarrow{\quad} \text{H}_2\text{N}-\underset{\text{R}_1}{\text{CH}}-\text{CO}-\text{NH}-\underset{\text{R}_2}{\text{CH}}-\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$ <p style="text-align: center;">дипептид</p> <p>б) внутримолекулярная циклизация:</p> $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagdown \\ (\text{CH}_2)_5 \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{array} \xrightarrow{t} \begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagdown \\ (\text{CH}_2)_5 \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{NH} \end{array} + \text{H}_2\text{O}$ <p style="text-align: center;">ε-капролактам</p> <p>5. Реакции с металлами и их оксидами:</p> $2\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH} + 2\text{Na} \longrightarrow 2\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COONa} + \text{H}_2\uparrow$ $2\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH} + \text{Na}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COONa} + \text{H}_2\text{O}$ | <p>4. Взаимодействие фталимида калия с галогензамещенными карбоновыми кислотами:</p> $\text{R}-\underset{\text{Br}}{\text{CH}}-\text{COOH} + \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{NK} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{N}-\underset{\text{R}}{\text{CH}}-\text{COOH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \xrightarrow{-\text{KBr}} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{N}-\underset{\text{R}}{\text{CH}}-\text{COOH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \xrightarrow{2\text{H}_2\text{O}} \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{COOH} \end{array} + \begin{array}{c} \text{R}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$ <p>5. Циангидринный метод:</p> $\text{R}-\text{CHO} \xrightarrow{+\text{HCN}} \text{R}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CN} \xrightarrow{+\text{NH}_3} \text{R}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{CN} \xrightarrow{\text{H}_3\text{O}^+} \text{R}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$ <p>6. Присоединение аммиака к непредельным карбоновым кислотам:</p> $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH} \xrightarrow{+\text{NH}_3} \text{R}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ | <p>5. В медицине: <i>p</i>-аминобензойная кислота – для получения анестезина и новокаина, глутаминовая кислота – для лечения заболеваний нервной системы; цистеин – для лечения глазных болезней; гистидин – для лечения заболеваний печени и т. д.</p> |
|--|--|---|---|

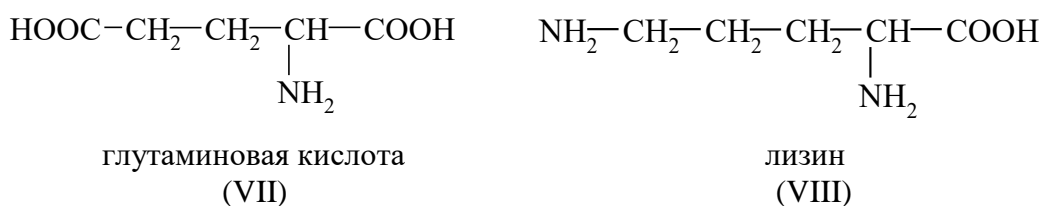
В табл. 5.6 приведены свойства, способы получения и области применения аминокислот.

Как видно из табл. 5.6, аминокислоты можно отнести к своеобразным амфотерным соединениям, амфотерные свойства которых объясняются взаимодействием аминной и карбоксильной групп в молекуле аминокислоты. Это взаимодействие заключается в следующем: карбоксильная группа аминокислоты отщепляет ион водорода, который присоединяется к аминогруппе той же молекулы по месту неподеленной пары электронов азота (см. образование ковалентной связи по донорно-акцепторному механизму):

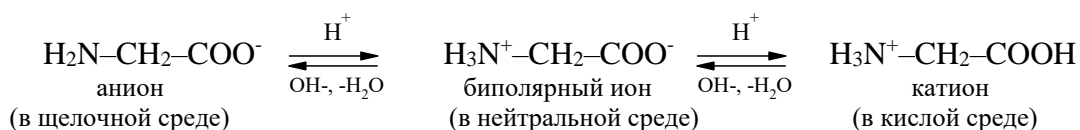


В результате такого взаимодействия функциональных групп образуется так называемая внутренняя соль, а в растворе нет избытка ионов H^+ или OH^- ; такой раствор не действует на индикатор (например, фенолфталеин или лакмус).

При содержании в аминокислоте неравного числа амино- и карбоксильных групп на их водные растворы действует индикатор. Например, водный раствор глутаминовой кислоты (VII), в котором преобладают карбоксильные группы, имеет слабокислую реакцию, а водный раствор лизина (VIII), в котором преобладают аминогруппы, имеет слабощелочную реакцию:



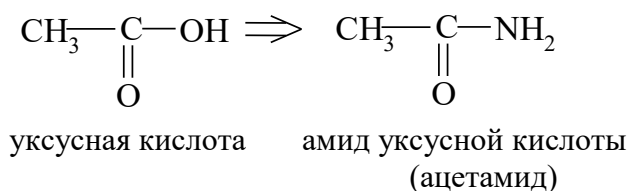
Амфотерный характер аминокислот подтверждается взаимодействием их с кислотами и щелочами с образованием солей (см. табл. 5.7): при повышении концентрации ионов OH^- в растворе аминокислоты она реагирует как кислота (в форме аниона), а при повышении концентрации ионов H^+ – как основание (в форме катиона):



5.4. АМИДЫ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Амиды карбоновых кислот – это производные этих кислот, в которых гидроксил в карбоксильной группе замещен на аминогруппу.

Например:



Общая формула амидов $\text{R}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{NH}_2$, функциональная группа $-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{NH}_2$.

Название амидов производят от названия кислот, из которых они образовались. Свойства, способы получения и области применения амидов приведены в табл. 5.7.

**Свойства, способы получения и области применения
амидов карбоновых кислот**

| Физические свойства | Химические свойства | Способы получения и применение |
|--|---|--|
| <p>Амид муравьиной кислоты – это жидкость, а амиды всех остальных кислот – белые кристаллические вещества.</p> <p>Низшие амиды хорошо растворимы в воде.</p> <p>Карбамид (мочевина) – белое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде, спиртах, водном растворе аммиака, плохо растворимо в эфире и нерастворимо в хлороформе.</p> <p>Температура плавления карбамида 132,7 °С</p> | <p>1. Взаимодействие с сильными кислотами:</p> $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{NH}_2 \end{matrix} + \text{HNO}_3 \longrightarrow \text{H}_3\text{C}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{NH}_3^+\cdot\text{NO}_3^- \end{matrix}$ <p>2. Гидролиз в присутствии кислот и щелочей:</p> $\text{R}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{NH}_2 \end{matrix} + \text{HOH} \longrightarrow \text{R}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{matrix} + \text{NH}_3\uparrow$ <p>К амидам кислот относится мочеви́на, которую можно рассматривать как амид угольной кислоты:</p> $\text{O}=\text{C}\begin{matrix} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{matrix} \rightleftharpoons \text{O}=\text{C}\begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$ <p align="center">угольная кислота мочеви́на (амид угольной кислоты или карбамид)</p> <p>3. При щелочном гидролизе мочевины образуется соль угольной кислоты и аммиак:</p> $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2 + 2\text{NaOH} \longrightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{NH}_3\uparrow$ <p>4. Гидролиз мочевины при нагревании с растворами кислот:</p> $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{HCl} \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow + 2\text{NH}_4\text{Cl}$ <p>5. При нагревании мочевины образуется биурет и выделяется аммиак:</p> $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2 + \text{H}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}_2 + \text{NH}_3\uparrow$ <p align="center">биурет</p> <p>В щелочном растворе биурет дает фиолетовую окраску – биуретовая реакция</p> | <p>1. Нагревание аммонийных солей карбоновых кислот:</p> $\text{R}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{ONH}_4 \end{matrix} \xrightarrow{t} \text{R}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{NH}_2 \end{matrix} + \text{H}_2\text{O}$ <p>2. Действие аммиака на сложные эфиры:</p> $\text{R}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OR}_1 \end{matrix} + \text{NH}_3 \longrightarrow \text{R}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{NH}_2 \end{matrix} + \text{R}_1\text{OH}$ <p>3. Мочевину получают в промышленности из CO₂ и NH₃ при давлении 200 ат и температуре 190–200 °С:</p> $\text{CO}_2 + 2\text{NH}_3 \longrightarrow \text{H}_2\text{N}-\text{COONH}_4$ $\text{H}_2\text{N}-\text{COONH}_4 \xrightarrow{t} \text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ <p align="center">мочеви́на</p> <p>Из амидов наиболее широкое применение получила мочеви́на:</p> <p>а) азотное удобрение;</p> <p>б) сырье для получения мочевино-формальдегидных смол, меланина, биурета, лекарственных средств, циануровой кислоты, косметических препаратов</p> |

ГЛАВА 6

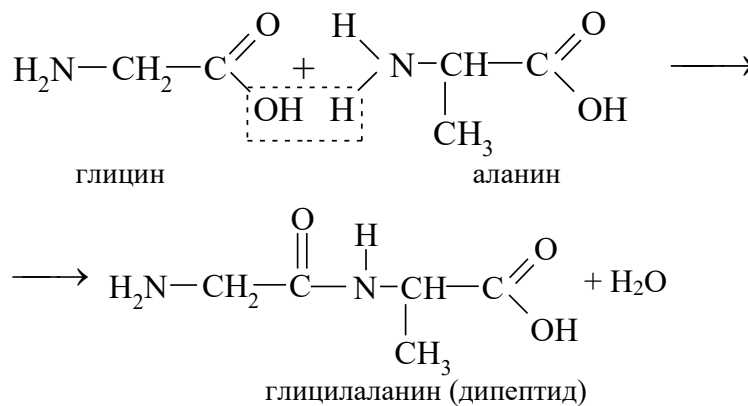
Белки и пептиды

Белки – это органические соединения (биополимеры), которые состоят из остатков α -аминокислот, связанных пептидными связями (CO–NH).

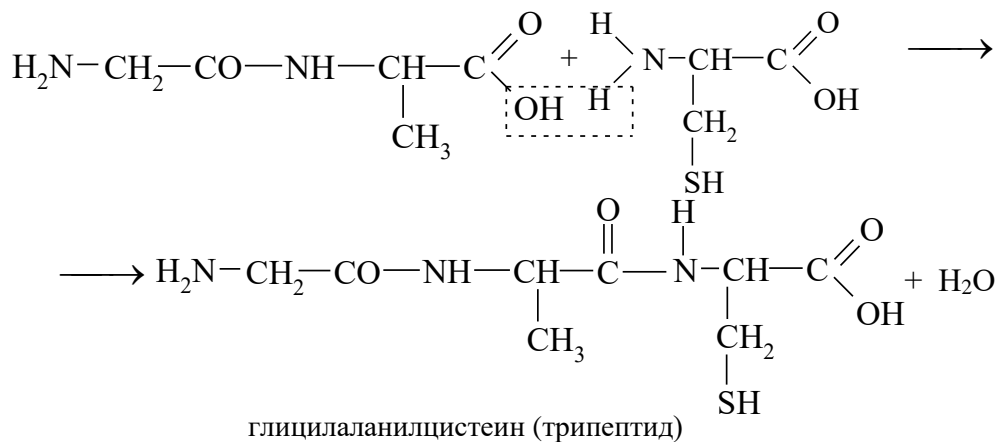
В качестве основных химических элементов белки содержат углерод, водород, кислород, азот и серу. Белки более сложного состава – протеиды – содержат фосфор (липопротеиды, нуклеопротеиды, фосфопротеиды) и железо (гемоглобин). Белки являются основой всего живого, они входят в состав клеток и тканей живых организмов, являются составной частью пищи человека и играют главную роль в реализации генетической информации и катализе почти всех химических реакций, идущих в живых организмах; на долю белков приходится большая часть массы живых организмов.

Различают **простые белки**, молекулы которых построены только из остатков аминокислот, и **сложные**, представляющие собой биологически активные комплексы белков с небелковыми веществами (протеиды).

В белках аминокислоты соединены между собой пептидными связями (CO–NH), образование которых происходит в результате взаимодействия карбоксила одной аминокислоты с аминогруппой другой. Например:



У образовавшегося дипептида на концах молекулы находятся те же функциональные группы, что и в каждой аминокислоте, и поэтому дипептид может одним из его концов вступать в реакцию с третьей аминокислотой:



Структура макромолекул белков показана на рис. 6.1, а в табл. 6.1 приведены характеристика свойств, способы получения и области применения белков.

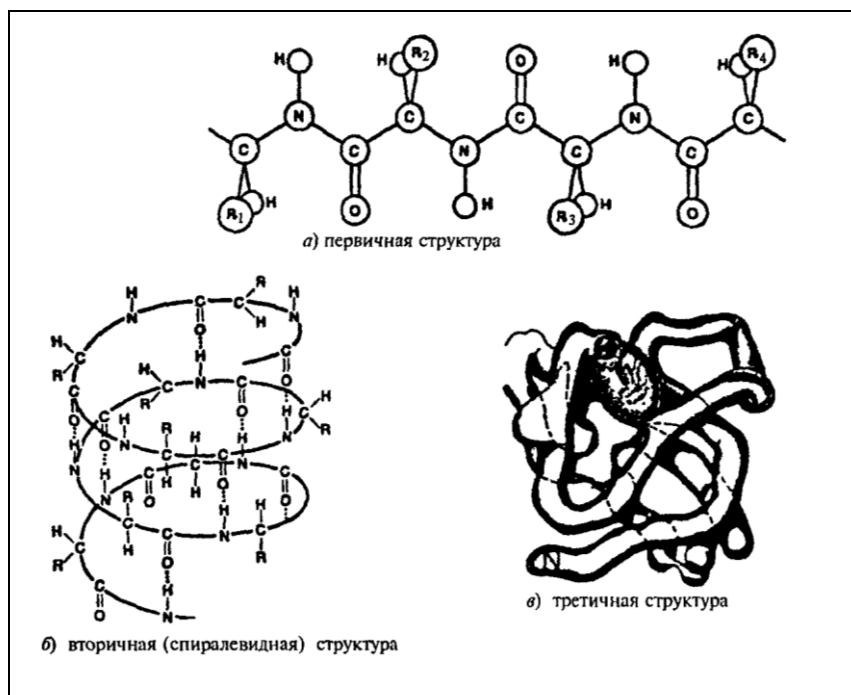


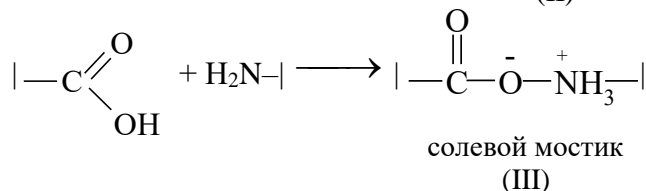
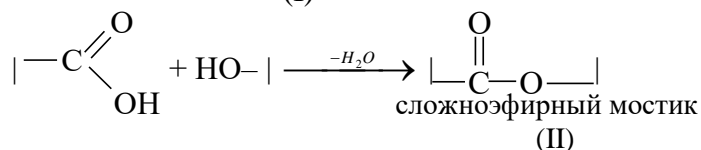
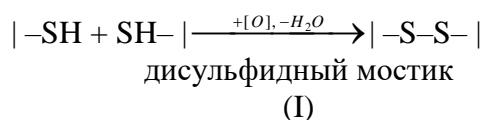
Рис. 6.1. Структура белков

Первичная структура молекулы белка представлена соединением аминокислотных звеньев в определенной последовательности; R₁, R₂, R₃, R₄ – аминокислотные остатки.

Вторичная (спиралевидная) структура молекулы белка характеризуется образо-

ванием спирали за счет водородных связей $\begin{matrix} \diagup & & \diagdown \\ & \text{C}=\text{O} \cdots \text{H}-\text{N} & \\ \diagdown & & \diagup \end{matrix}$ (полипептидная цепь со спиральной структурой).

Третичная структура возникает в процессе укладки в пространстве вторичной структуры и поддерживается взаимодействием между функциональными группами радикалов полипептидной цепи. Например, за счет образования дисульфидных мостиков (I), сложноэфирных мостиков (II) и солевых мостиков, возникающих при сближении карбоксильной и аминогруппы (III):



Белки играют особо важную роль в живом организме. В отличие от жиров и углеводов, которые служат главным образом поставщиками энергии живым организмам, белки можно рассматривать как строительный материал самого организма. В человеческом организме содержится несколько десятков тысяч различных белков, синтезируемых из соответствующих аминокислот.

Свойства, способы получения и области применения белков

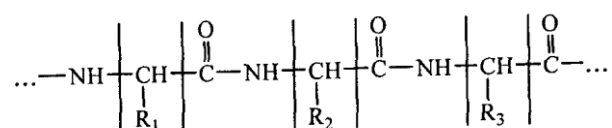
| Физические свойства и нахождение в | Химические свойства | Способы получения и области применения |
|--|---|--|
| <p>По агрегатному состоянию различают жидкие (студнеобразные белки), растворимые в воде, и твердые белки, нерастворимые в воде.</p> <p>Структурно различают фибриллярные белки (длинные нитевидные молекулы), нерастворимые в воде, и глобулярные (компактные структуры сферической формы), растворимые в воде.</p> <p>При растворении белков в воде образуется молекулярно-дисперсная система (раствор высокомолекулярного вещества). Белки содержатся в мясе, молоке, в зерновых и бобовых культурах, в рыбе и других продуктах моря</p> | <p>По составу белки делятся на две группы:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1) простые белки (протеины), распадающиеся при гидролизе на аминокислоты, 2) сложные белки (протеиды), образующие при гидролизе аминокислоты и вещества небелковой природы. <p>1. Реакции гидролиза белков при нагревании со щелочами или кислотами:</p> $\begin{array}{ccccccc} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{N}-\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{N}-\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\dots & + & n\text{H}_2\text{O} & \longrightarrow & \text{H}_2\text{N}-\underset{\text{R}_1}{\text{CH}}-\text{COOH} & + & \\ & & & & & & \\ \text{R}_1 & & & & \text{R}_1 & & \\ & & & & & & \\ & & & & \text{H}_2\text{N}-\underset{\text{R}_2}{\text{CH}}-\text{COOH} & + & \text{H}_2\text{N}-\underset{\text{R}_3}{\text{CH}}-\text{COOH} \\ & & & & & & \\ & & & & \text{R}_2 & & \text{R}_3 \end{array}$ <p>Такие реакции идут и под действием ферментов.</p> <p>2. Качественные реакции на белки:</p> <p>а) Биуретовая реакция: белок $\xrightarrow{\text{Cu}(\text{OH})_2, \text{NaOH}}$ комплексное соединение (ярко-фиолетовое окрашивание)</p> <p>б) Ксантопротеиновая реакция:</p> $\text{—} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{—OH} \xrightarrow[\text{-H}_2\text{O}]{\text{HNO}_3(\text{к})} \text{—} \langle \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2) \rangle \text{—OH}$ <p>(желтое окрашивание)</p> <p>Это цветная реакция на концевые ароматические группы аминокислотных остатков тирозина (приведенный пример) и триптофана.</p> <p>в) Цистиновая реакция – образование черного осадка PbS при кипячении белка, содержащего серу, со щелочью и ацетатом свинца.</p> <p>г) Миллонова реакция – образование красного осадка при кипячении белка с раствором нитрата ртути(II), содержащим азотистую кислоту.</p> <p>3. Денатурация белков – дезориентация конфигурации белковой молекулы (α-спираль превращается в разупорядоченную белковую цепь при воздействии сильных кислот и щелочей, нагревании, действии радиации, сильном встряхивании и т. п.)</p> | <p>1. Микробиологический синтез белков – культивирование дрожжей на продуктах гидролиза целлюлозы или углеводородах нефти.</p> <p>2. Принципиальная возможность химического синтеза белков показана на примере таких белков, как рибонуклеаза и инсулин.</p> <p>Белки – основа кожи, шерсти, шелка и других натуральных материалов; они являются важнейшими компонентами пищи человека и корма животных. В организме человека белки могут выполнять каталитическую (ферменты), регуляторную (гормоны), строительную (структурообразующие белки), двигательную (сократительные белки), транспортную (транспортные белки), защитную (антитела), энергетическую (белки, участвующие в энергетическом обмене) функции. Суточная потребность взрослого человека в белках – 70-80 г. Ресурсы пищевого и кормового белка можно увеличить путем добавления в них лизина, метионина и др.</p> |

Наличие в белках разнообразных функциональных групп не позволяет отнести их к какому-либо одному из известных классов органических соединений. По этой причине в белках объединяются признаки разных классов, определяющие в своем сочетании особое новое качество белков, позволяющее считать их высшей формой развития органических веществ.

Пептиды, как и белки, являются соединениями, построенными из остатков α -аминокислот. Обычно условно принято считать, что пептиды имеют в своем составе до 100 мономерных единиц, а белки – более 100.

Непосредственно сами полипептиды делят на олигопептиды, содержащие в своем составе до 10 структурных единиц, и полипептиды – до 100 единиц. Если же число фрагментарных структурных единиц, превышает 100, то понятия "белки" и "пептиды" считаются синонимами.

Строение полиамидной цепи для белков и полипептидов одинаково: цепь имеет линейное строение и состоит из остатков аминокислот ($-\text{NH}-\text{CHR}-\text{CO}-$), связанных амидными (пептидными) связями:



Таким образом, в структуре белковой цепи можно выделить чередующиеся пептидные группы $-\text{CO}-\text{NH}-$ и группы $-\text{CHR}-$.

Гетероциклические соединения

Гетероциклические органические соединения – это соединения, в состав которых входят циклы, содержащие один или несколько неуглеродных атомов (гетероатомов), например, атомы азота, кислорода, серы.

7.1. КЛАССИФИКАЦИЯ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Гетероциклические соединения можно классифицировать по числу членов и числу гетероатомов в гетероцикле. В качестве примера такой классификации на рис. 7.1 представлены гетероциклы с одним гетероатомом, а на рис. 7.2 (а, б) с двумя и более гетероатомами.

По характеру химической связи между атомами цикла различают предельные, непредельные и ароматические гетероциклические соединения (рис. 7.3).

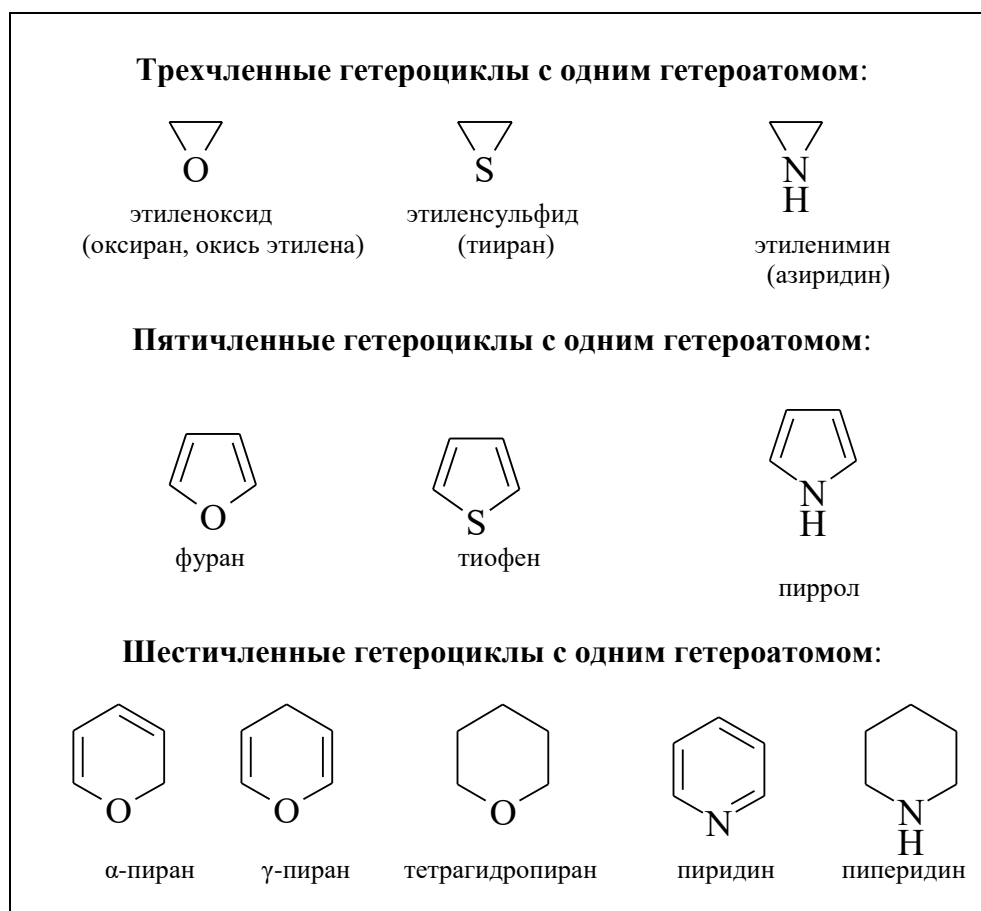


Рис. 7.1. Гетероциклические соединения с одним гетероатомом

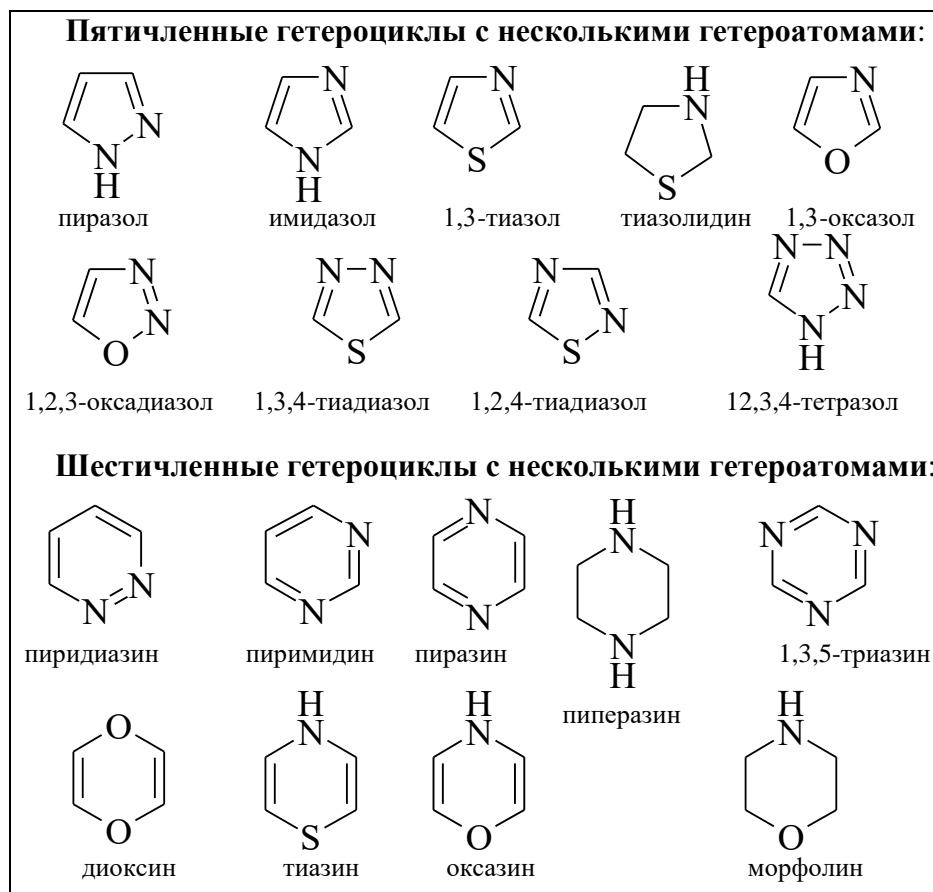


Рис. 7.2. Гетероциклические соединения с несколькими гетероатомами

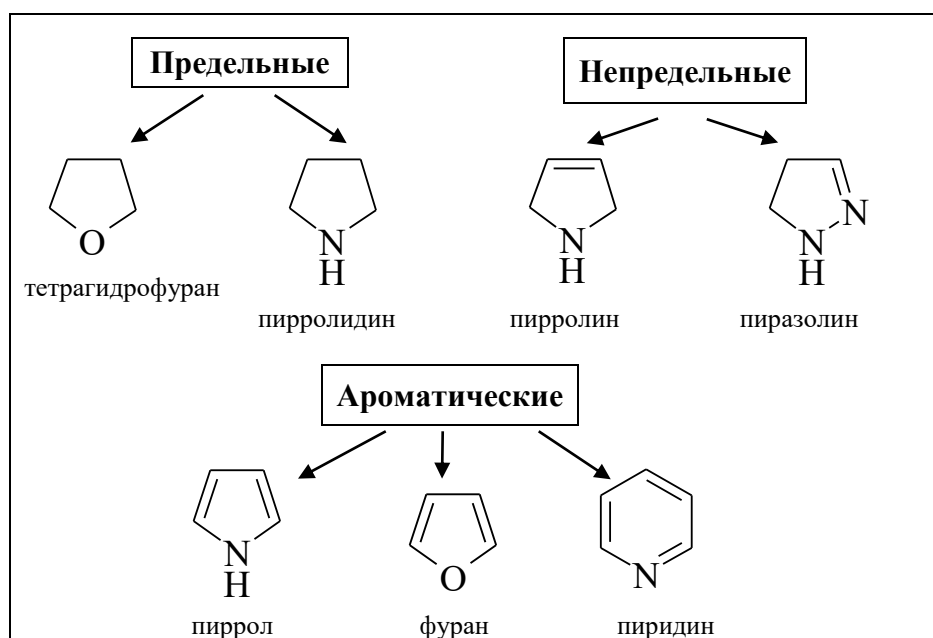
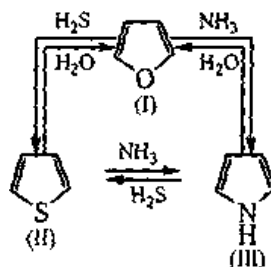


Рис. 7.3. Представители предельных, непредельных и ароматических гетероциклических соединений

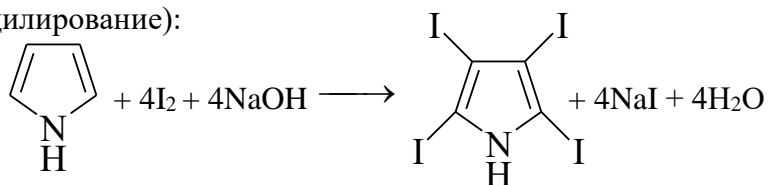
7.2. ПЯТИЧЛЕННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ С ОДНИМ ГЕТЕРОАТОМОМ

Наиболее важными представителями пятичленных гетероциклов с одним гетероатомом являются фуран (I), тиофен (II) и пиррол (III).

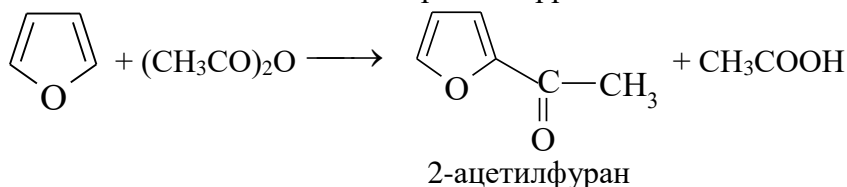
Эти соединения близки по строению и обладают способностью взаимопревращаться друг в друга



Пиррол, фуран и тиофен обладают химическими свойствами, характерными для ароматических соединений, и отличаются высокой реакционной способностью (по сравнению с бензолом). Для них характерны реакции электрофильного замещения (например, галогенирование и ацилирование):

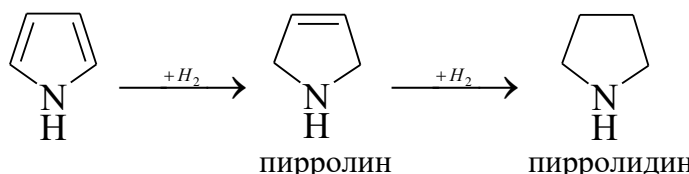


тетрайодпиррол



2-ацетилфуран

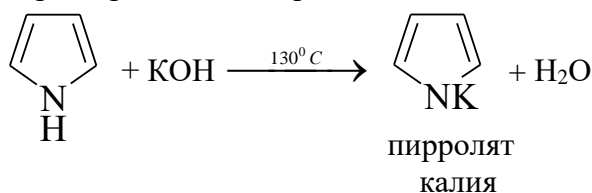
а также реакция гидрирования:



пирролин

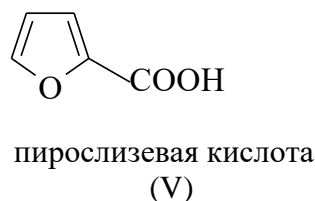
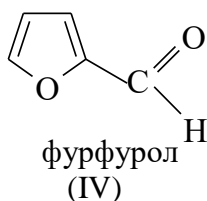
пирролидин

Для пиррола характерны слабо выраженные кислотные свойства:

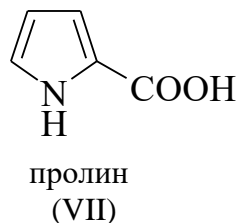
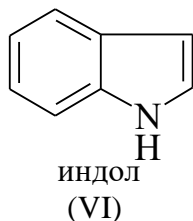


пирролят
калия

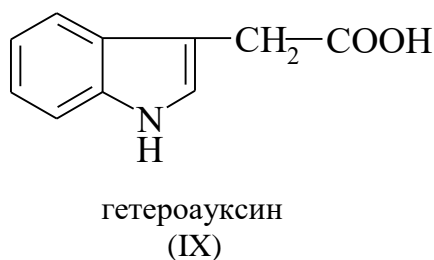
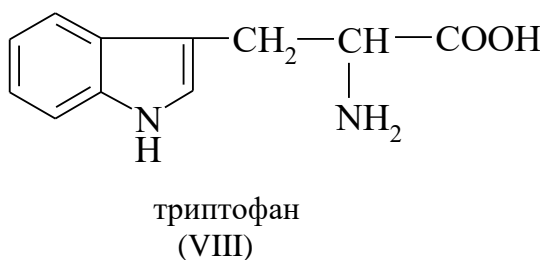
Наиболее важными производными фурана являются фурфурол (IV) и пироглизиновая кислота (V):



Производными пиррола являются индол (VI) и аминокислота пролин (VII):



В молекуле индола содержатся пиррольное и бензольное ядра. Производные индола являются красителями и стимуляторами роста растений. Наибольшее практическое значение среди производных индола имеют аминокислота триптофан (VIII) и гетероауксин (IX):



Из пятичленных гетероциклов с одним гетероатомом наиболее распространенным в природе является пиррол. Ядра пиррола входят в состав хлорофилла, в котором атомы азота пиррольных ядер связаны с магнием (рис. 7.4). Аналогичной структурой обладает небелковая составляющая гемоглобина – гем, в котором атомы азота пиррольных ядер связаны с атомом железа.

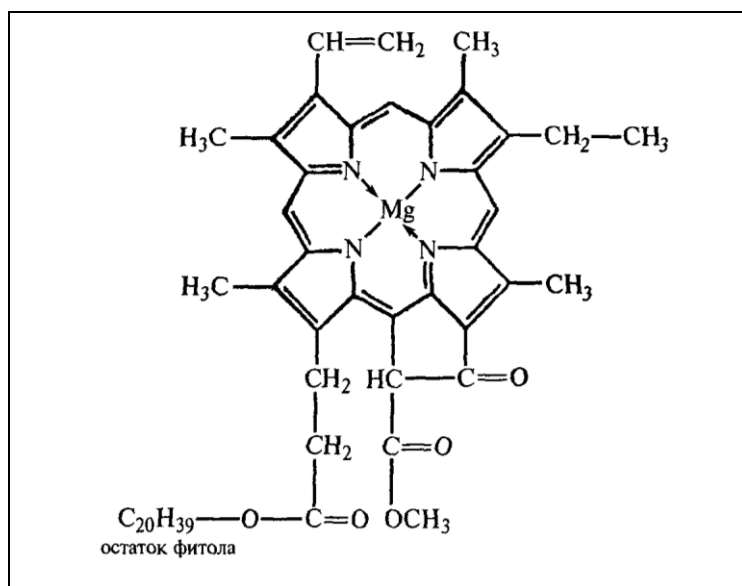
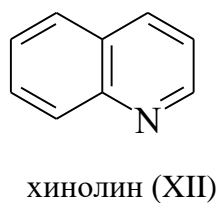
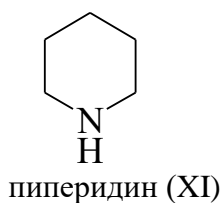
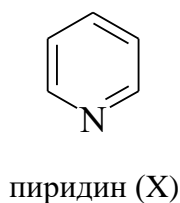


Рис. 7.4. Структура хлорофилла а

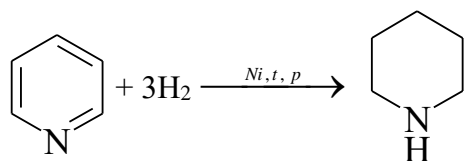
7.3. ШЕСТИЧЛЕННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ С ОДНИМ АТОМОМ АЗОТА

Наиболее важными шестичленными гетероциклами с одним атомом азота являются пиридин (X), пиперидин (XI) и хинолин (XII):

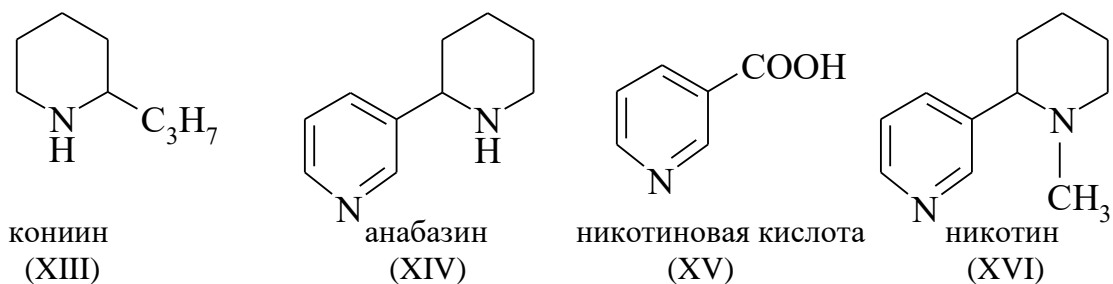


Пиридин проявляет основные свойства, а по своей реакционной способности аналогичен нитробензолу.

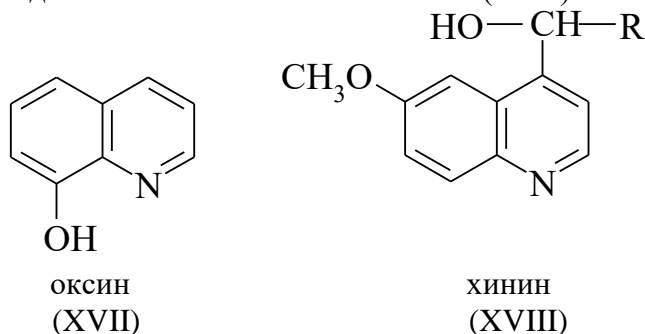
При каталитическом гидрировании пиридина образуется пиперидин:



Фрагменты пиридина и пиперидина входят в состав многих соединений. Например, фрагмент пиперидина входит в состав алкалоидов конииина (XIII) и анабазина (XIV), а фрагмент пиридина наблюдается в составе того же анабазина (XIV), никотиновой кислоты (XV) и никотина (XVI):

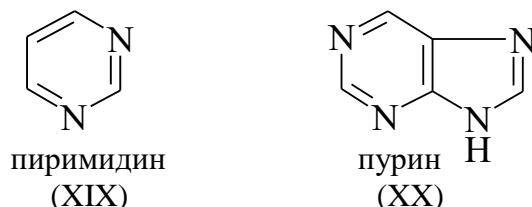


Хинолин содержит кольца бензола и пиридина и напоминает по своим свойствам пиридин. К производным хинолина относятся оксин (XVII) и алкалоид хинин (XVIII):



7.4. ШЕСТИЧЛЕННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ С ДВУМЯ АТОМАМИ АЗОТА И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

В настоящем пособии из шестичленных гетероциклов с двумя гетероатомами рассмотрим пиридин (XIX) и пурин (XX):



Оба гетероцикла представляют собой бесцветные кристаллические вещества. Пурин, в отличие от пиридина, является бициклическим гетероциклом, в молекуле которого соединены вместе циклические структуры пиридина и имидазола.

Среди производных пиридина особенно важными являются урацил, тимин, цитозин и барбитуровая кислота (рис. 7.5), а из пуриновых производных следует отметить особо аденин, гуанин, кофеин, мочевую кислоту (рис. 7.6).

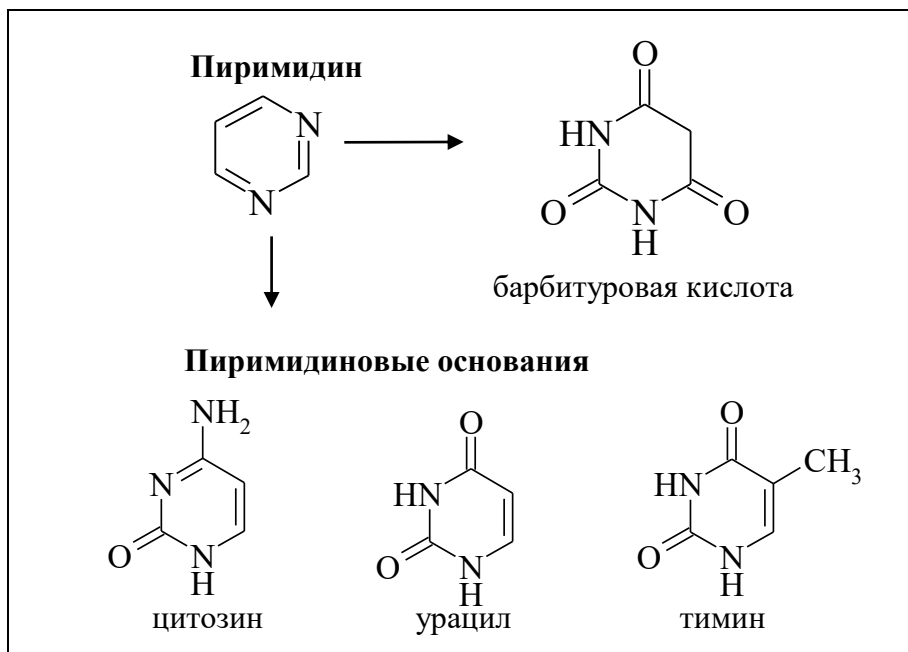


Рис. 7.5. Производные пиримидина – пиримидиновые основания: цитозин урацил (У) и тимин (Т) и барбитуровая кислота

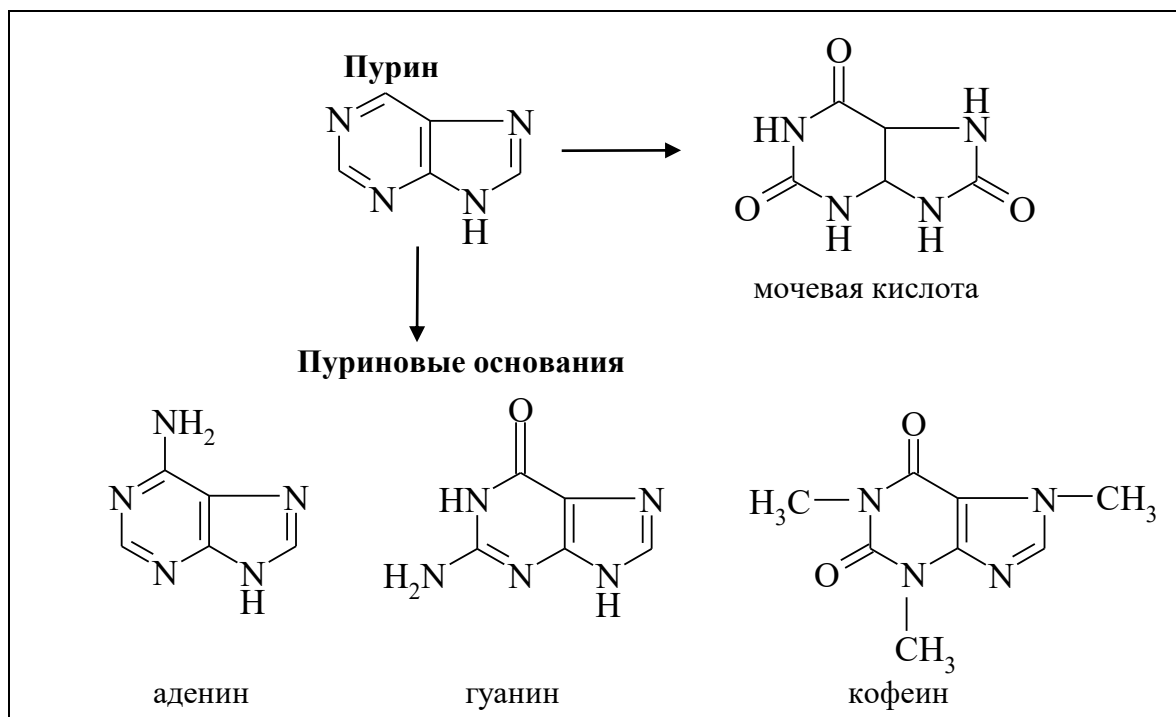
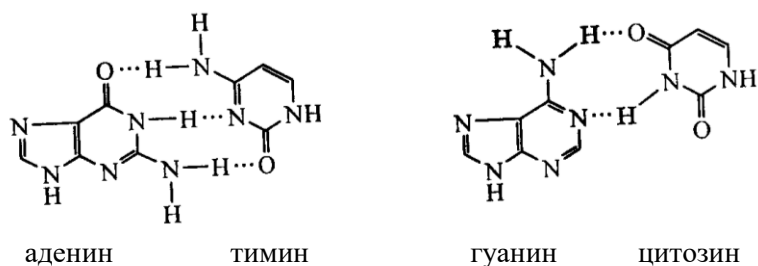


Рис. 7.6. Производные пурина – пуриновые основания: аденин (А), гуанин (Г) и кофеин и мочевая кислота

Производные пиримидина и пурина играют большую роль в жизнедеятельности живых организмов. Так, пиримидиновые и пуриновые основания: урацил, тимин, цитозин, аденин и гуанин, – входят в состав нуклеиновых кислот (ДНК и РНК). Производные барбитуровой кислоты – барбитураты – применяются как снотворные средства, мочевая кислота является конечным продуктом метаболизма пуриновых соединений в организме, а кофеин – эффективный стимулятор работы сердца и центральной нервной системы.

Пиримидиновые основания (рис. 7.5) имеют слабоосновные свойства за счет неподеленных электронных пар атомов азота. Пуриновые основания (рис. 7.6) обладают слабощелочными свойствами за счет неподеленных электронных пар атомов азота пиримидинового кольца и слабокислотными свойствами за счет группы NH пиразольного кольца.

Цитозин, урацил, тимин (пиримидиновые основания) и аденин, гуанин (пуриновые основания) входят в состав нуклеиновых кислот. Эти основания могут соединяться друг с другом за счет водородных связей по Принципу дополнения одного другим и обязательно пиримидинового с пуриновым и в обратном порядке. Например, тимин образует водородные связи с аденином, а цитозин с гуанином:



Такое явление образования водородной связи между строго определенными парами азотистых оснований (аденин – тимин; гуанин – цитозин) называют комплементарностью, а сами основания – комплементарными основаниями.

Комплементарность обеспечивает спаривание двух нитей ДНК, соединение фермента с субстратом, антигена с антителом. Образно говоря, комплементарные структуры подходят друг к другу "как ключ к замку".