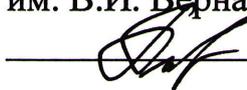


МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«КРЫМСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ В.И. ВЕРНАДСКОГО»
(ФГАОУ ВО «КФУ ИМ. В.И. ВЕРНАДСКОГО»)

**Бахчисарайский колледж строительства,
архитектуры и дизайна (филиал)
ФГАОУ ВО «КФУ им. В.И. Вернадского»**

Утверждаю
Директор Бахчисарайского
колледжа строительства,
архитектуры и дизайна
(филиал) ФГАОУ ВО «КФУ
им. В.И. Вернадского»
 Г.П. Пехарь

**Учебно-методическое пособие
по органической химии**

для обучающихся по специальностям:

- 08.02.01 Строительство и эксплуатация зданий и сооружений
- 08.02.08 Монтаж и эксплуатация оборудования и систем газоснабжения
- 54.02.01 Дизайн (по отраслям)
- 07.02.01 Архитектура
- 35.02.12 Садово-парковое и ландшафтное строительство

г. Бахчисарай
2016 г.

Рассмотрено и одобрено на заседании
методического совета,
протокол № «10» от «21» июня 2016 г.

Введено в действие
приказом директора
от «22» июня 2016 г. № 125

Составитель:

Асанова Э.Э. Учебно-методическое пособие по органической химии для обучающихся по специальностям: 08.02.01 Строительство и эксплуатация зданий и сооружений, 08.02.08 Монтаж и эксплуатация оборудования и систем газоснабжения, 54.02.01 Дизайн (по отраслям), 07.02.01 Архитектура, 35.02.12 Садово-парковое и ландшафтное строительство. – Бахчисарай, БКСАиД (филиал) ФГАОУ КФУ «им. В.И. Вернадского», 2016. – 235с.

Учебно-методическое пособие является частью учебно-методического комплекса дисциплины «Химия» по разделу «Органическая химия». Пособие предназначено для организации самостоятельной работы обучающихся при подготовке к лекционным, практическим занятиям, промежуточному, итоговому контролю и выполнению домашних заданий и контрольных работ по органической химии.

Рассмотрены и утверждены на заседании цикловой комиссии № 1
Общеобразовательных дисциплин математического и естественнонаучного
цикла

26.05.2016 г.

Протокол № 9

Председатель ЦК _____ Е.А. Боровская

Пояснительная записка

Основной учебной целью предлагаемого пособия является формирование прочных знаний по органической химии. Одновременно продолжается развитие умений самостоятельно работать с литературой, систематически заниматься решением задач, работать с тестами различных типов.

Полученные знания закрепляются серией упражнений, задач, тестов. Тесты и задания, выполненные в ходе самостоятельной работы, вопросы, возникшие при этом, могут обсуждаться на занятиях.

Имеющиеся в пособии схемы, таблицы и иллюстрации могут быть использованы многократно и при изучении и усвоении нового материала, и при повторении и обобщении уже изученного.

Теоретическую основу органической химии составляет теория строения в ее классическом понимании — зависимости свойств веществ от их химического строения, т. е. от расположения атомов в молекулах органических соединений согласно валентности.

Логическим продолжением ведущей идеи о взаимосвязи (состав — строение — свойства) веществ является тема «Химические реакции в органической химии», которая знакомит учащихся с классификацией реакций в органической химии и дает представление о некоторых механизмах их протекания. Полученные в первых темах теоретические знания обучающихся затем закрепляются и развиваются на богатом фактическом материале химии классов органических соединений, которые рассматриваются в порядке усложнения от более простых (углеводородов) до наиболее сложных (биополимеров). Такое построение материала позволяет усилить дедуктивный подход к изучению органической химии.

Данное пособие позволит сформировать у обучающихся общеучебные умения и навыки, универсальные способы деятельности и ключевые компетенции при изучении органических соединений; поможет подвести обучающихся к пониманию материальности и познаваемости мира веществ, причин его многообразия, всеобщей связи явлений; усвоить химическое содержание и понимание роли химии в системе наук о природе, путем использования логических операций мышления: анализ и синтез, сравнение и аналогию, систематизацию и обобщение.

Содержание

Теоретические основы органической химии	6
Введение	6
1.1. Органические соединения	7
Контрольные вопросы	8
2. ОСНОВЫ ТЕОРИИ СТРОЕНИЯ	9
2.1. Основные положения теории химического строения А.М.Бутлерова	9
2.2. Электронные представления в органической химии	11
2.3. Контрольные вопросы	16
3. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ	18
4. ПРИРОДА КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗИ	23
Контрольные вопросы	37
5. КЛАССИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	40
6. ТИПЫ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ	43
Углеводороды	57
2.АЛКАНЫ (предельные углеводороды, парафины)	60
Контрольные вопросы	81
4. АЛКЕНЫ	90
Контрольные вопросы	103
5. АЛКАДИЕНЫ	105
Контрольные вопросы	112
6. АЛКИНЫ	113
Контрольные вопросы	121
7. АРЕНЫ (ароматические углеводороды)	122
Контрольные вопросы	135
8. Генетическая связь между углеводородами	137
Кислородсодержащие органические соединения	139
1.1. Строение кислорода	140
2. ГИДРОКСИСОЕДИНЕНИЯ	142
2.1. Спирты	142
2.2. Фенолы	145
2.3. Строение гидроксильной группы	145
2.4. Водородные связи и физические свойства	146
2.5. Химические свойства гидроксисоединений	147
2.6. Получение спиртов и фенолов	155
2.7. Применение гидроксисоединений	155
2.8. Контрольные вопросы	156
3. АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ	157
Контрольные вопросы	166
4. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ	166
4.1. Классификация карбоновых кислот	167
4.2. Номенклатура карбоновых кислот	167
4.3. Изомерия карбоновых кислот	167
4.4. Строение карбоксильной группы	169
4.5. Функциональные производные карбоновых кислот	169
4.6. Сложные эфиры	170
4.7. Жиры	171
4.8. Контрольные вопросы	172
5. УГЛЕВОДЫ	173
5.1. Моносахариды	174
5.2. Дисахариды	176

Контрольные вопросы	176
Азотсодержащие органические соединения	
1.1. Строение азота	177
1.2. Химические связи азота	178
2. АМИНЫ	179
2.1. Номенклатура аминов	180
2.2. Изомерия аминов	180
2.3. Свойства аминов	181
2.4. Анилин	185
2.5. Получение аминов	186
Контрольные вопросы	187
3. ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ	188
Контрольные вопросы	194
4. АМИНОКИСЛОТЫ	195
4.1. Номенклатура аминокислот	196
4.2. Изомерия аминокислот	197
4.3. Свойства аминокислот	198
4.4. Получение аминокислот	199
4.5. Контрольные вопросы	199
Высокомолекулярные соединения	201
Контрольные вопросы	207
4. ОТЛИЧИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ	211
Контрольные вопросы	215
5. СПОСОБЫ ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ	216
Контрольные вопросы	222
6. ПРИРОДНЫЕ ПОЛИМЕРЫ	224
6.5. Контрольные вопросы	234
Литература	235

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

1. ВВЕДЕНИЕ

- **Органическая химия** - это раздел химической науки, в котором изучаются **соединения углерода** - их строение, свойства, способы получения и практического использования.
- Соединения, в состав которых входит **углерод**, называются **органическими**.

Кроме углерода, они почти всегда содержат водород, довольно часто - кислород, азот и галогены, реже - фосфор, серу и другие элементы. Однако сам углерод и некоторые простейшие его соединения, такие как оксид углерода (II), оксид углерода (IV), угольная кислота, карбонаты, карбиды и т.п., по характеру свойств относятся к неорганическим соединениям. Поэтому часто используется и другое определение:

- **Органические соединения** - это **углеводороды** (соединения углерода с водородом) и **их производные**.

Благодаря особым свойствам элемента углерода, органические соединения очень многочисленны. Сейчас известно свыше 10 миллионов синтетических и природных органических веществ, и их число постоянно возрастает.

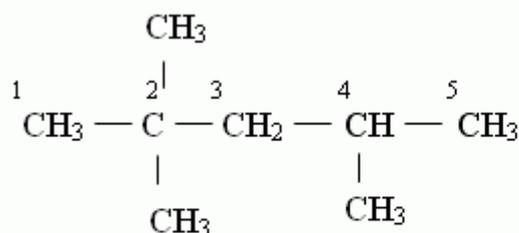
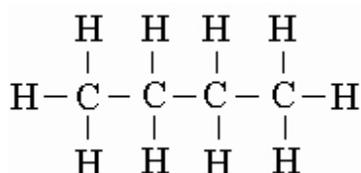
1.1. Углерод

Символ **C**, элемент IVA группы 2-го периода Периодической системы элементов); порядковый номер 6; атомная масса 12,01115.

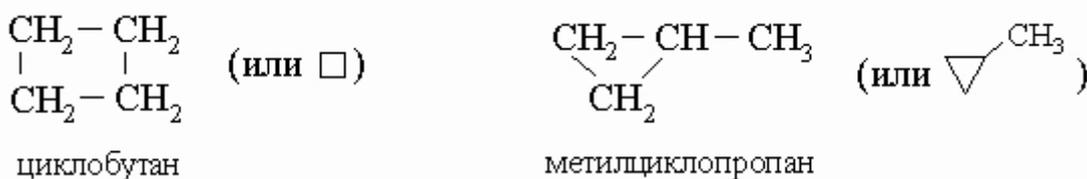
Электронная конфигурация в основном состоянии $1s^2 2s^2 2p^2$.

Углерод - особый элемент. Ни один другой химический элемент не способен образовывать такое многообразие соединений. Причина этого многообразия в том, что атомы углерода способны:

1) соединяться друг с другом в цепи различного строения: открытые (неразветвленные, разветвленные), замкнутые:



(2,2,4 –триметилпентан)



2) образовывать не только простые (одинарные), но и кратные (двойные, тройные) связи:
 $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$ $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$

3) образовывать прочные связи почти с любым другим элементом.

Эти уникальные свойства углерода объясняются сочетанием двух факторов:

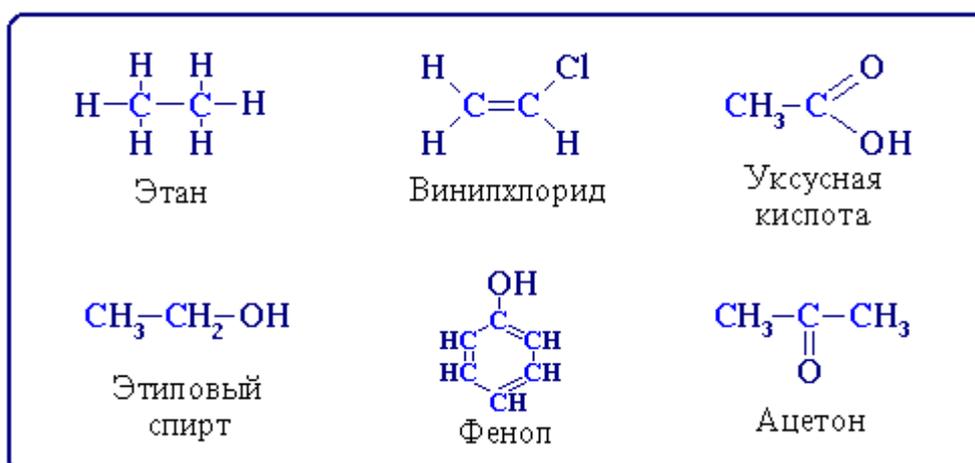
- наличие на внешнем энергетическом уровне ($2s$ и $2p$) четырех электронов (поэтому атом углерода не склонен ни терять, ни приобретать свободные электроны с образованием ионов);
- малый размер атома (в сравнении с другими элементами IV группы).

Вследствие этого углерод образует главным образом ковалентные, а не ионные связи, и проявляет валентность, равную 4.

1.2. Органические соединения

Критерием деления соединений на органические и неорганические служит их **элементный состав**.

К органическим соединениям относятся химические вещества, содержащие в своем составе **углерод**, например:



Органические соединения отличаются от неорганических рядом характерных **особенностей**:

- почти все органические вещества горят или легко разрушаются при нагревании с окислителями, выделяя CO_2 (по этому признаку можно установить принадлежность исследуемого вещества к органическим соединениям);
- в молекулах органических соединений углерод может быть соединен почти с любым элементом Периодической системы;

- органические молекулы могут содержать последовательность атомов углерода, соединенных в цепи (открытые или замкнутые);
- молекулы большинства органических соединений не диссоциирует на достаточно устойчивые ионы;
- реакции органических соединений протекают значительно медленнее и в большинстве случаев не доходят до конца;
- среди органических соединений широко распространено явление **изомерии** ;
- органические вещества имеют более низкие температуры фазовых переходов (т.кип., т.пл.).
- **1.3. Значение органической химии**
- Органическая химия имеет исключительно важное познавательное и народнохозяйственное значение.
- **Природные** органические вещества и их превращения лежат в основе явлений Жизни. Поэтому органическая химия является химическим фундаментом биологической химии и молекулярной биологии - наук, изучающих процессы, происходящие в клетках организмов на молекулярном уровне. Исследования в этой области позволяют глубже понять суть явлений живой природы.
- Множество **синтетических** органических соединений производится промышленностью для использования в самых разных отраслях человеческой деятельности.
Это - нефтепродукты, горючее для различных двигателей, полимерные материалы (каучуки, пластмассы, волокна, пленки, лаки, клеи и т.д.), поверхностно-активные вещества, красители, средства защиты растений, лекарственные препараты, вкусовые и парфюмерные вещества и т.п. Без знания основ органической химии современный человек не способен экологически грамотно использовать все эти продукты цивилизации.
- Сырьевыми источниками органических соединений служат: нефть и природный газ, каменный и бурый угли, горючие сланцы, торф, продукты сельского и лесного хозяйства.
- **1.4. Контрольные вопросы**
- Для закрепления и осмысления учебного материала попытайтесь ответить на следующие вопросы :
- **1. Какие из приведенных соединений относятся к органическим ?**
а) CO_2 б) CH_3COONa в) CH_3NHCH_3 г) $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$
- д) CH_3CN е) Na_2CO_3 ж) CS_2 з) CaC_2
- Варианты ответов (выберите правильный):
[Ответ 1](#) : все приведенные соединения
[Ответ 2](#) : б, в, г, д
[Ответ 3](#) : б, в, д, е, ж
[Ответ 4](#) : все, кроме "е" и "з"
- **2. Что является критерием деления веществ на органические и неорганические?**
[Ответ 1](#) : происхождение вещества
[Ответ 2](#) : элементный состав соединения
[Ответ 3](#) : способ получения
[Ответ 4](#) : способность к горению
[Ответ 5](#) : способность к диссоциации
[Ответ 6](#) : молекулярная масса
[Ответ 7](#) : температуры кипения и плавления

2. ОСНОВЫ ТЕОРИИ СТРОЕНИЯ

Основой современной органической химии является ТЕОРИЯ СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, созданная на базе теории химического строения [А.М. Бутлерова](#) и электронных (квантовохимических) представлений о строении атома и природе химической связи.

Современная теория строения позволяет предсказывать основные химические и физические свойства органических соединений, исходя из их химического, пространственного и электронного строения.

Теория строения играет ключевую роль в изучении и систематизации огромного фактического материала органической химии.

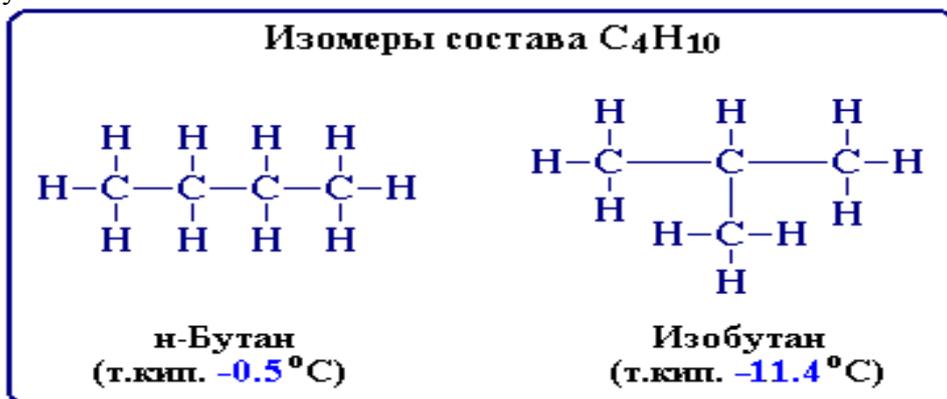
2.1. Основные положения теории химического строения [А.М.Бутлерова](#)

1. Атомы в молекулах соединены друг с другом в определенной последовательности согласно их валентностям. Последовательность межатомных связей в молекуле называется ее *химическим строением* и отражается одной структурной формулой (формулой строения).
2. Химическое строение можно устанавливать химическими методами. (В настоящее время используются также современные физические методы).
3. Свойства веществ зависят от их химического строения.
4. По свойствам данного вещества можно определить строение его молекулы, а по строению молекулы - предвидеть свойства.
5. Атомы и группы атомов в молекуле оказывают взаимное влияние друг на друга.

Теория Бутлерова явилась научным фундаментом органической химии и способствовала быстрому ее развитию. Опираясь на положения теории, А.М. Бутлеров дал объяснение явлению **изомерии**, предсказал существование различных изомеров и впервые получил некоторые из них.

2.1.1. Формулы строения

Формула строения (структурная формула) описывает порядок соединения атомов в молекуле, т.е. ее химическое строение. Химические связи в структурной формуле изображают черточками. Связь между водородом и другими атомами обычно не указывается.



Структурные формулы отличаются от молекулярных (брутто) формул, которые показывают только, какие элементы и в каком соотношении входят в состав вещества (т.е. качественный и количественный элементный состав), но не отражают порядка связывания

атомов.

Например, *n*-бутан и изобутан имеют одну молекулярную формулу C_4H_{10} , но разную последовательность связей.

Таким образом, различие веществ обусловлено не только разным качественным и количественным элементарным составом, но и **разным химическим строением**, которое можно отразить лишь структурными формулами.

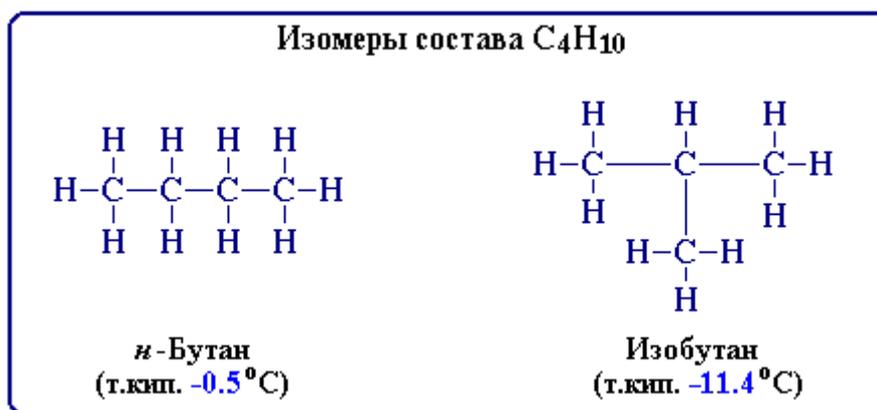
2.1.2. Понятие о изомерии

Еще до создания теории строения были известны вещества одинакового элементарного состава, но с разными свойствами. Такие вещества были названы *изомерами*, а само это явление - *изомерией*.

В основе изомерии, как показал [А.М. Бутлеров](#), лежит *различие в строении* молекул, состоящих из одинакового набора атомов. Таким образом,

- изомерия - это явление существования соединений, имеющих одинаковый качественный и количественный состав, но различное строение и, следовательно, разные свойства.

Например, при содержании в молекуле 4-х атомов углерода и 10-ти атомов водорода возможно существование 2-х изомерных соединений:

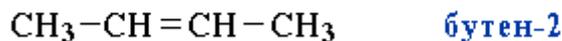
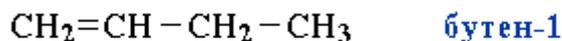


В зависимости от характера отличий в строении изомеров различают **структурную** и **пространственную** изомерию.

2.1.2.1. Структурные изомеры

Структурные изомеры - соединения одинакового качественного и количественного состава, отличающиеся порядком связывания атомов, т.е. химическим строением.

Структурные изомеры C₄H₈



2.1.2.2. Stereoisomers

Пространственные изомеры (стереоизомеры) при одинаковом составе и одинаковом химическом строении различаются пространственным расположением атомов в молекуле.

Пространственными изомерами являются *оптические* (зеркальные) и *цис-транс* изомеры (шарики разного цвета обозначают разные атомы или атомные группы):

Молекулы таких изомеров несовместимы в пространстве.

Стереоизомерия играет важную роль в органической химии. Подробнее эти вопросы будут рассматриваться при изучении соединений отдельных классов.

2.2. Электронные представления в органической химии

Применение электронной теории строения атома и химической связи в органической химии явилось одним из важнейших этапов развития теории строения органических соединений. Понятие о химическом строении как последовательности связей между атомами (А.М. Бутлеров) электронная теория дополнила представлениями об *электронном и пространственном строении* и их влиянии на свойства органических соединений. Именно эти представления дают возможность понять способы передачи взаимного влияния атомов в молекулах (электронные и пространственные эффекты) и поведение молекул в химических реакциях.

Согласно современным представлениям свойства органических соединений определяются:

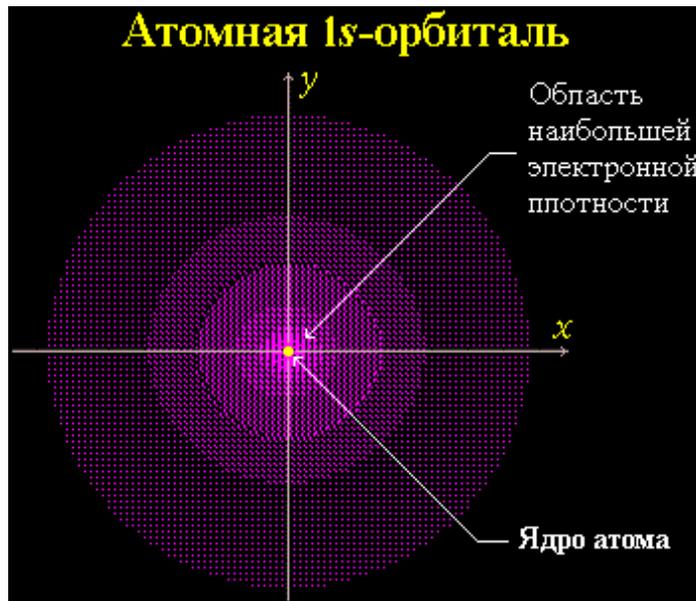
- природой и электронным строением атомов;
- типом атомных орбиталей и характером их взаимодействия;
- типом химических связей;
- химическим, электронным и пространственным строением молекул.

2.2.1. Свойства электрона

Электрон имеет двойственную природу. В разных экспериментах он может проявлять свойства как частицы, так и волны. Движение электрона подчиняется законам квантовой механики.

Положение и скорость электрона невозможно одновременно измерить с абсолютной точностью (принцип неопределенности Гейзенберга). Поэтому движение электрона в атоме или в молекуле нельзя описать с помощью траектории. Электрон может находиться в любой точке пространства, но с разной **вероятностью**.

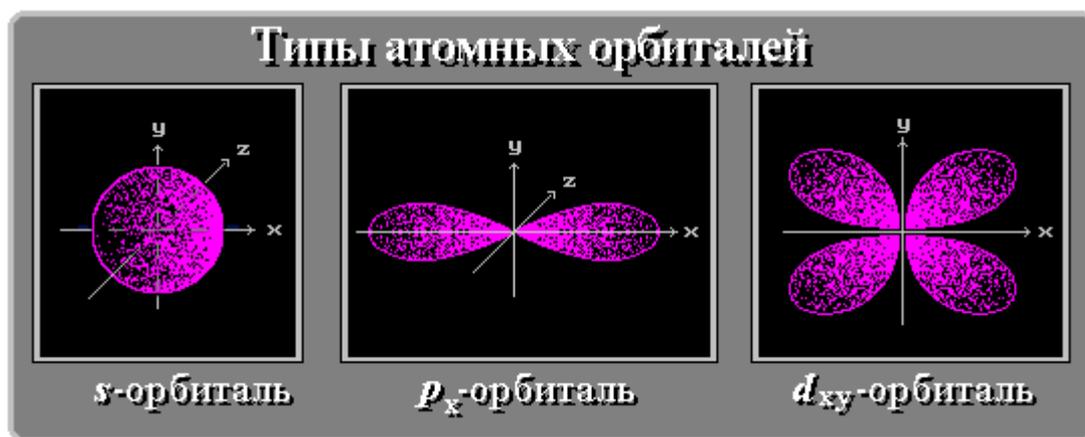
Часть пространства, в котором велика вероятность нахождения электрона, называют **орбиталью** или электронным облаком. Например:



2.2.2. Атомные орбитали

- Атомная орбиталь (АО) - область наиболее вероятного пребывания электрона (электронное облако) в электрическом поле ядра атома.

Положение элемента в Периодической системе определяет тип орбиталей его атомов (s -, p -, d -, f -АО и т.д.), различающихся энергией, формой, размерами и пространственной направленностью.



Для элементов 1-го периода (H, He) характерна одна АО - $1s$.

В [элементах 2-го периода](#) электроны занимают пять АО на двух энергетических уровнях: первый уровень $1s$; второй уровень - $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$. (цифры обозначают номер энергетического уровня, буквы - форму орбитали).

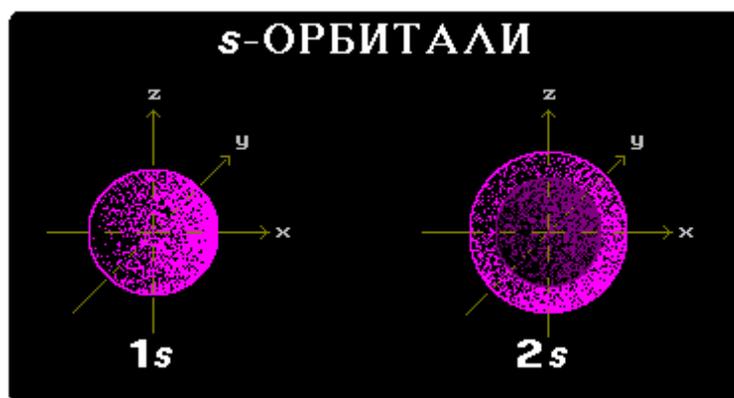
Состояние электрона в атоме полностью описывают квантовые числа.

2.2.3. Форма и энергия атомных орбиталей

Атомные орбитали (АО) разных типов отличаются друг от друга формой и энергией и обозначаются символами: s , p , d , f и т.д.

Органические вещества состоят в основном из элементов 2-го и 3-го периодов, валентные электроны которых находятся на s - и p -АО.

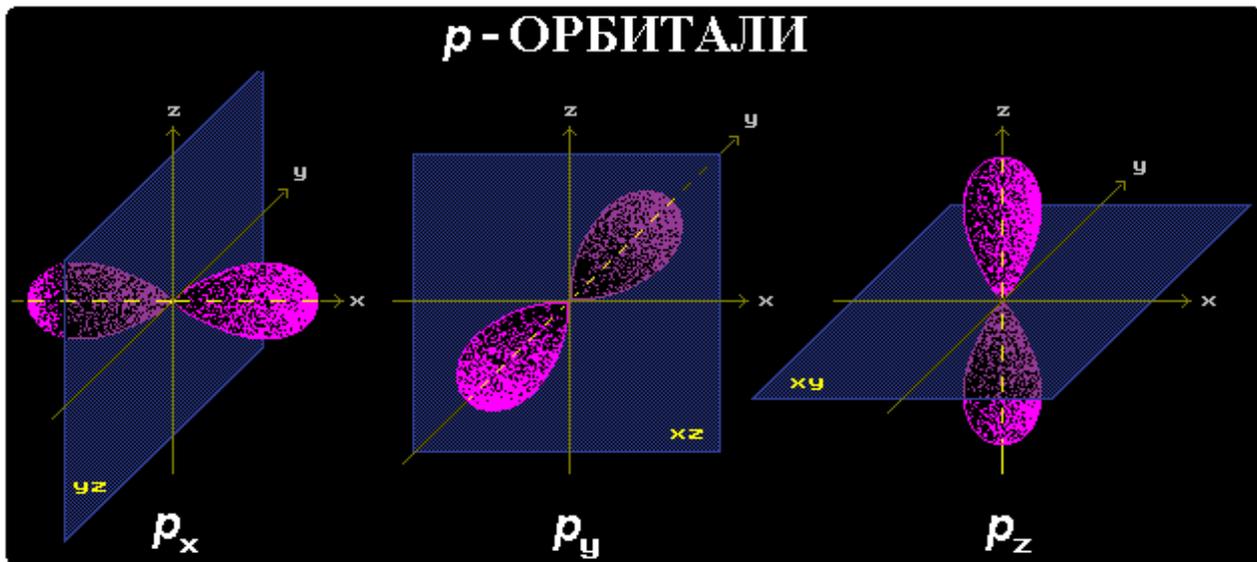
Атомные орбитали s -типа имеют форму сферы:



Объем сферы увеличивается с ростом энергетического уровня:

$$1s < 2s < 3s \text{ и т.д.}$$

p -АО имеют форму объемной восьмерки (гантели), направленной по оси x , y или z .



Размеры p -АО также увеличиваются с повышением энергетического уровня:

$$2p < 3p < 4p \text{ и т.д.}$$

Энергия орбитали возрастает по мере удаления электрона от ядра атома (т.е. с увеличением номера электронного уровня).

Так, энергия s -АО увеличивается в ряду: $1s < 2s < 3s$ и т.д. Аналогично изменяется энергия p -АО: $2p < 3p < 4p$ и т.д.

Внутри одного энергетического уровня энергия АО возрастает от s -АО к p -АО:

$$2s < 2p; 3s < 3p.$$

2.2.4. Заполнение атомных орбиталей электронами

При заполнении атомных орбиталей электронами соблюдаются **три** основные правила.

Принцип устойчивости. АО заполняются электронами в порядке повышения их энергетических уровней:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d \dots$$

Принцип Паули. На одной АО могут находиться не более двух электронов с противоположными спинами.

Правило Хунда. На АО с одинаковой энергией, так называемых вырожденных орбиталях, электроны стремятся расположиться по одному с параллельными спинами.

Разрешенные и неразрешенные электронные конфигурации

Разрешенная конфигурация

Принцип Паули

Правило Хунда
(на примере атома углерода)

Неразрешенные конфигурации

Электронные конфигурации

В химических превращениях принимают участие электроны внешнего электронного уровня - валентные электроны. Наиболее распространенные в органических соединениях элементы (элементы-органогены) относятся в основном ко 2-му (C, N, O) и 3-му (P, S, Cl) периодам Периодической системы. Валентными электронами этих элементов являются $2s$ -, $2p$ - и $3s$ -, $3p$ -электроны, соответственно.

Заполнение орбиталей двух энергетических уровней

Основной энергетический уровень n	Максимальное число электронов $2n^2$	Символы орбиталей	
1	2	1s	
2	8	2s	$2p_x, 2p_y, 2p_z$

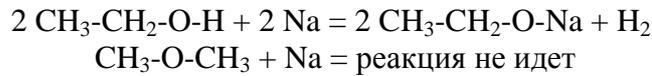
Электронная конфигурация элементов-органогенов

Элемент	Атомный номер	Заполнение орбиталей					Электронная конфигурация
		1s	2s	2p	3s	3p	
H	1	1					$1s^1$
C	6	2	2	2			$1s^2 2s^2 2p^2$
N	7	2	2	3			$1s^2 2s^2 2p^3$
O	8	2	2	4			$1s^2 2s^2 2p^4$
P	15	2	2	6	2	3	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$
S	16	2	2	6	2	4	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$

Валентные электроны элементов-органогенов

Контрольные вопросы

1. Какое из положений теории А.М. Бутлерова объясняет различие в реакциях соединений одинакового состава:



Ответ 1 : Атомы в молекулах соединены друг с другом в определенной последовательности согласно их валентности.

Ответ 2 : Химическое строение можно устанавливать химическими методами.

Ответ 3 : По свойствам данного вещества можно определить строение его молекул, а по строению молекул - предсказать свойства.

Ответ 4 : Атомы и группы атомов в молекуле оказывают друг на друга взаимное влияние.

2. Изомерами называются . . .

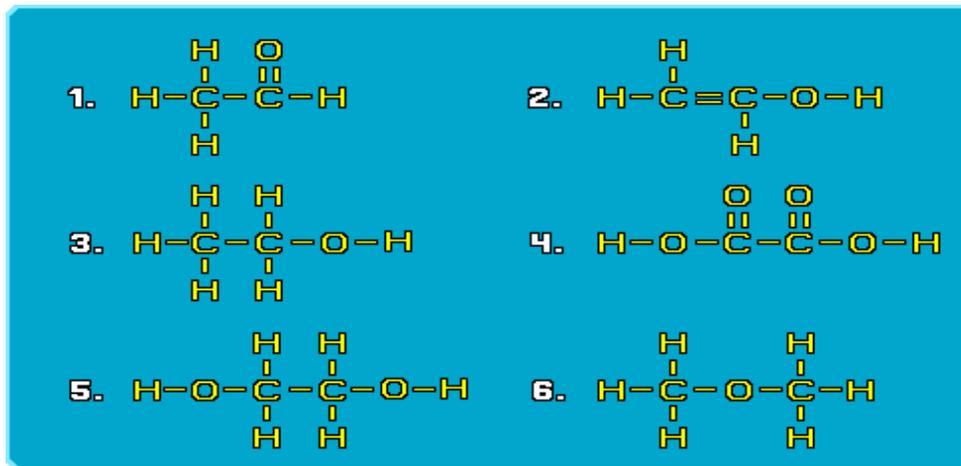
Ответ 1 : вещества, имеющие сходное строение и сходные химические свойства, но разный количественный состав

Ответ 2 : вещества, имеющие одинаковый качественный состав, но различные свойства

Ответ 3 : вещества, имеющие одинаковый качественный и количественный состав, но различное строение молекул

Ответ 4 : вещества, молекулы которых содержат одинаковое количество атомов углерода, но разное количество атомов других элементов

3. Какие из представленных на рисунке соединений являются изомерами?



Ответ 1 : 1, 2 и 1, 5

Ответ 2 : 1, 2 и 3, 6

Ответ 3 : 3, 6 и 1, 5

Ответ 4 : 2, 3 и 1, 5

4. Что такое атомная орбиталь?

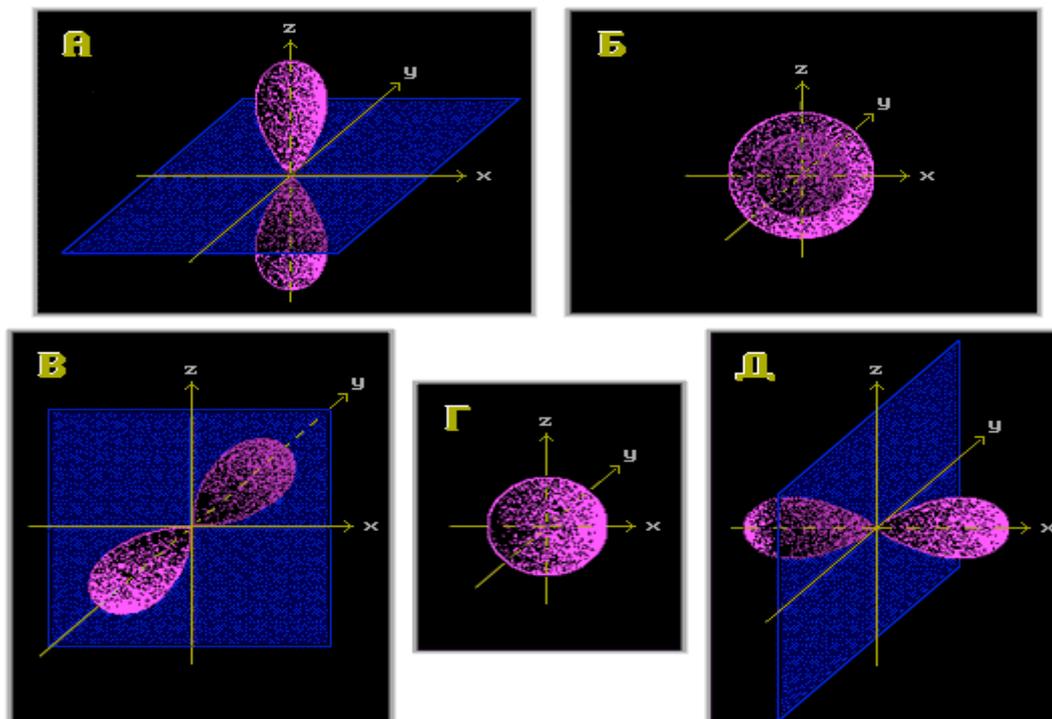
Ответ 1 : Орбита, по которой движется электрон в поле ядра атома.

Ответ 2 : Часть пространства, в котором вероятность нахождения электрона минимальна.

Ответ 3 : Область наиболее вероятного пребывания электрона в поле ядер атомов, составляющих молекулу.

Ответ 4 : Область наиболее вероятного пребывания электрона в электрическом поле ядра атома.

Укажите типы орбиталей “А” и “Г”:



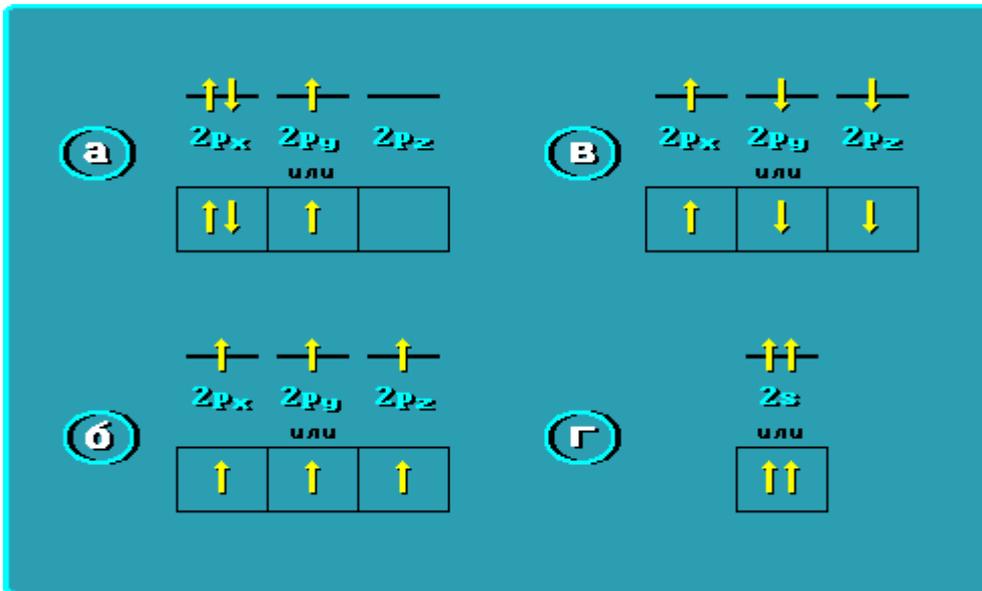
Ответ 1 : “А” - p_z ; “Г” - s

Ответ 2 : “А” - s ; “Г” - p

Ответ 3 : “А” - p_z ; “Г” - p_x

Ответ 4 : “А” - p_y ; “Г” - s

6. Неправильное заполнение атомных орбиталей электронами выражено схемой . . .



Ответ 1 : а, в, г

Ответ 2 : в, г

Ответ 3 : а, г

Ответ 4 : г

3. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Связь между атомами химических элементов (химическая связь) имеет электростатическую природу и осуществляется взаимодействием внешних (валентных) электронов, в большей или меньшей степени удерживаемых положительно заряженными ядрами связываемых атомов.

- Тип и свойства химической связи определяются *электроотрицательностью* элементов, участвующих в ее образовании.

Представление о строении и особенностях химических связей между различными атомами необходимо для понимания того, как построены химические соединения и какие свойства (химические, физические) они проявляют.

3.1. Электроотрицательность элементов

- Электроотрицательность - способность атома удерживать внешние (валентные) электроны. Она определяется степенью притяжения этих электронов к положительно заряженному ядру.

Это свойство проявляется в химических связях как **смещение электронов связи в сторону более электроотрицательного атома**.

Электроотрицательность атомов, участвующих в образовании химической связи - один из главных факторов, который определяет не только ТИП, но и СВОЙСТВА этой связи, и тем самым влияет на характер взаимодействия между атомами при протекании химической реакции.

В [шкале](#) относительных электроотрицательностей элементов [Л.Полинга](#) (рассчитанных на основании зависимости энергий связей от различий в электроотрицательностях, связываемых атомов) металлы и элементы-органогены располагаются в следующий ряд:

Элемент	K	Na	Li	Mg	H	S	C	J	Br	Cl	N	O	F
□	0.8	0.9	1.0	1.2	2.1	2.5	2.5	2.5	2.8	3.0	3.0	3.5	4.0

Электроотрицательность элементов растет слева направо вдоль периода и снизу вверх в группах Периодической системы Д.И. Менделеева

3.2. Основные типы химических связей

Основными типами химических связей, отличающихся друг от друга электронным строением и механизмом взаимодействия связываемых атомов, являются **ковалентная** и **ионная** связи.

Тип связи в значительной степени определяется разностью электроотрицательностей элементов, участвующих в ее образовании:



3.2.1. Ионная связь

- Химическая связь, основанная на электростатическом притяжении ионов, называется *ионной связью*

Такая связь возникает при большой разнице в электроотрицательностях связываемых атомов (> 2), когда менее электроотрицательный атом почти полностью отдает свои валентные электроны и превращается в катион, а другой, более электроотрицательный атом, эти электроны присоединяет и становится анионом.

Например, в хлориде натрия NaCl разность электроотрицательностей атомов равна:

Атом Na (1 электрон на внешнем уровне) и атом Cl (7 внешних электронов) превращаются в ионы Na^+ и Cl^- с завершенными внешними электронными оболочками (по 8 электронов), между которыми возникает электростатическое притяжение, т.е. ионная связь.

Ионная связь не имеет пространственной направленности, так как каждый ион связан с определенным числом противоионов. Поэтому ионно-связанные соединения не имеют молекулярного строения и представляют собой твердые вещества, образующие ионные кристаллические решетки, с высокими температурами плавления и кипения, они высокополярны, часто солеобразны, в водных растворах электропроводны. Соединений с чисто ионными связями практически не существует.

В органических соединениях ионные связи встречаются довольно редко, т.к. атом углерода не склонен ни терять, ни приобретать электроны с образованием ионов.

3.2.2. Ковалентная связь

В органических соединениях этот тип связи является основным. Ковалентная связь возникает между атомами с относительно малыми различиями в электроотрицательностях (< 2), например, C и H, C и O, C и N, C и Cl, N и O и т.п., которые образуют химическую связь за счет общей электронной пары:



- Связь, образованная путем обобществления пары электронов связываемых атомов, называется *ковалентной*

Эта связь может рассматриваться как электростатическое притяжение ядер двух атомов к общей электронной паре. Ковалентная связь, в отличие от ионной, обладает определенной направленностью (от атома к атому), и ее обозначают валентной чертой, символизирующей эту направленность: Cl - Cl, H - CH₃.

Ионная связь точнее отражается знаками зарядов ионов: $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$.

Для ковалентных соединений характерно молекулярное строение (молекулярные кристаллические решетки), они имеют относительно низкие температуры плавления и кипения. Такие соединения мало полярны, плохо растворимы в воде, их растворы не проводят электрический ток.

3.2.2.1. Свойства ковалентной связи

Характерные свойства ковалентной связи - направленность, насыщенность, полярность, поляризуемость - определяют химические и физические свойства органических соединений.

Направленность связи обуславливает молекулярное строение органических веществ и геометрическую форму их молекул. Углы между двумя связями называют валентными.

Насыщенность - способность атомов образовывать ограниченное число ковалентных связей. Количество связей, образуемых атомом, ограничено числом его внешних атомных орбиталей.

Полярность связи обусловлена неравномерным распределением электронной плотности вследствие различий в электроотрицательностях атомов. По этому признаку ковалентные связи подразделяются на *неполярные* и *полярные*.

Поляризуемость связи выражается в смещении электронов связи под влиянием внешнего электрического поля, в том числе и другой реагирующей частицы. Поляризуемость определяется подвижностью электронов. Электроны тем подвижнее, чем дальше они находятся от ядер.

Полярность и поляризуемость ковалентных связей определяет реакционную способность молекул по отношению к полярным реагентам.

3.2.2.2. Характеристики ковалентной связи

Важными количественными характеристиками ковалентной связи являются *энергия связи*, ее *длина* и *дипольный момент*.

- *Энергия связи* - энергия, выделяющаяся при ее образовании, или необходимая для разъединения двух связанных атомов. Энергия связи характеризует ее прочность.
- *Длина связи* - расстояние между центрами связанных атомов. Чем меньше длина, тем прочнее химическая связь.
- *Дипольный момент связи* - векторная величина, характеризующая полярность связи.

Длина вектора равна произведению длины связи l на эффективный заряд q , который приобретают атомы при смещении электронной плотности. Вектор дипольного момента направлен от положительного заряда к отрицательному. При векторном сложении дипольных моментов всех связей получают дипольный момент молекулы.

Чем выше полярность связи, тем больше ее энергия и меньше длина. На характеристики связей влияет их кратность:

- энергия связи увеличивается в ряду: $C-C < C=C < C\equiv C$;
- длина связи растет в обратном порядке: $C\equiv C < C=C < C-C$.

Характеристики некоторых ковалентных связей представлены в таблице:

Основные характеристики некоторых ковалентных связей

Связь	Тип гибридизации атома углерода	Энергия, кДж/моль	Длина связи, нм	Дипольный момент, Д
C-C	sp ³	348	0,154	0
C=C	sp ²	620	0,133	0
C≡C	sp	814	0,120	0
C-H	sp ³	414	0,110	0,40
C-H	sp	435	0,107	—
C-O	sp ³	344	0,143	0,70
C=O	sp ²	708	0,121	2,40
C-Cl	sp ³	331	0,176	1,47
C-Br	sp ³	277	0,194	1,42
C-N	sp ³	293	0,147	0,45
O-H	—	460	0,096	1,51
N-H	—	390	0,101	1,31

3.2.2.3. неполярная ковалентная связь

Неполярная (симметричная) ковалентная связь - связь между атомами с практически равной электроотрицательностью и, следовательно, равномерным распределением электронной плотности между ядрами атомов.

Дипольный момент таких связей равен 0.

Следует отметить, что

в *непредельных* углеводородах (CH₂=CH₂, CH≡CH, RC≡CH и т.п.) электроотрицательность углерода выше и связь C-H более полярна (особенно, если атом H связан с углеродом, имеющим тройную связь: H-C≡C-H, RC≡C-H).

3.2.2.4. Полярная ковалентная связь

Полярная (несимметричная) ковалентная связь - связь между атомами с различной электроотрицательностью ($2 > \chi > 0.5$) и несимметричным распределением общей электронной пары.

Чем больше различие в электроотрицательности связываемых атомов, тем выше полярность связи и больше ее дипольный момент. Между противоположными по знаку частичными зарядами действуют дополнительные силы притяжения. Поэтому, чем полярнее связь, тем она прочнее.

4. ПРИРОДА КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗИ

Как же происходит *обобществление электронов* при образовании ковалентной связи?

Электронная пара становится общей для связываемых атомов и притягивает их ядра при взаимном *объемном перекрывании атомных орбиталей* этих атомов. Поэтому более полным определением понятия ковалентной связи является следующее:

- Связь, образованная путем обобществления пары электронов в результате перекрывания атомных орбиталей связываемых атомов, называется *ковалентной*.

4.1. Как взаимодействуют атомные орбитали при образовании молекул?

- I. При взаимодействии (перекрывании) атомных орбиталей, принадлежащих ДВУМ (или более) атомам, образуются *молекулярные орбитали* (МО). Причем их число равно числу исходных АО:

$$n \text{ АО} = n \text{ МО.}$$

Молекулярные орбитали заселяются обобществленными электронами и таким образом осуществляют ковалентную связь.

- II. Образованию молекулярных орбиталей может предшествовать взаимодействие атомных орбиталей ОДНОГО атома, приводящее к *гибридизации* (смешению) этих орбиталей и возникновению гибридных АО. Гибридные орбитали в свою очередь могут участвовать в образовании молекулярных орбиталей, перекрываясь с атомными орбиталями других атомов.
Гибридизация атомных орбиталей возможна лишь для атомов, образующих химические связи, но не для свободных атомов!

4.2. Молекулярные орбитали

Взаимодействие (перекрывание) АО двух (или более) атомов приводит к образованию молекулярных орбиталей (МО), которые заселяются обобществленными электронами, связывающими ядра атомов в молекуле.

- *Молекулярная орбиталь - область наиболее вероятного пребывания электрона в электрическом поле двух (или более) ядер атомов, составляющих молекулу.*

Заселение МО электронами происходит по тем же правилам, что и атомных орбиталей

4.3. Гибридизация атомных орбиталей

1. Для объяснения фактов, когда атом образует большее число связей, чем число неспаренных электронов в его основном состоянии (например, атом углерода), используется постулат о гибридизации близких по энергии атомных орбиталей. Гибридизация АО происходит *при образовании ковалентной связи*, если при этом достигается более эффективное перекрывание орбиталей. Гибридизация атома углерода сопровождается его возбуждением и переносом электрона с $2s$ - на $2p$ -АО.

4.3.1. sp^3 -Гибридизация (тетраэдрическая)

Одна s- и три p-орбитали смешиваются, и образуются *четыре* равноценные по форме и энергии sp^3 -гибридные орбитали.

Для атома углерода и других элементов 2-го периода этот процесс происходит по схеме:

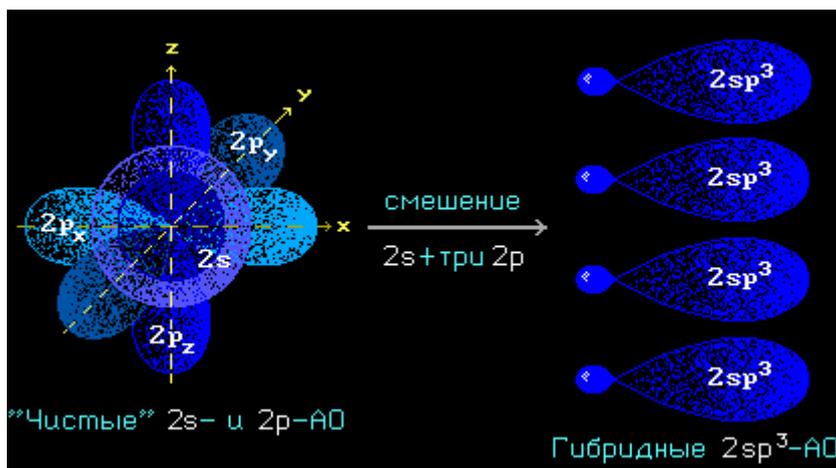
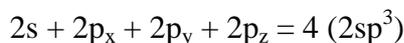
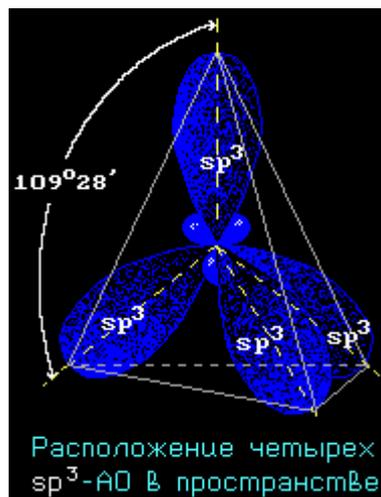


Схема sp^3 -гибридизации атомных орбиталей.



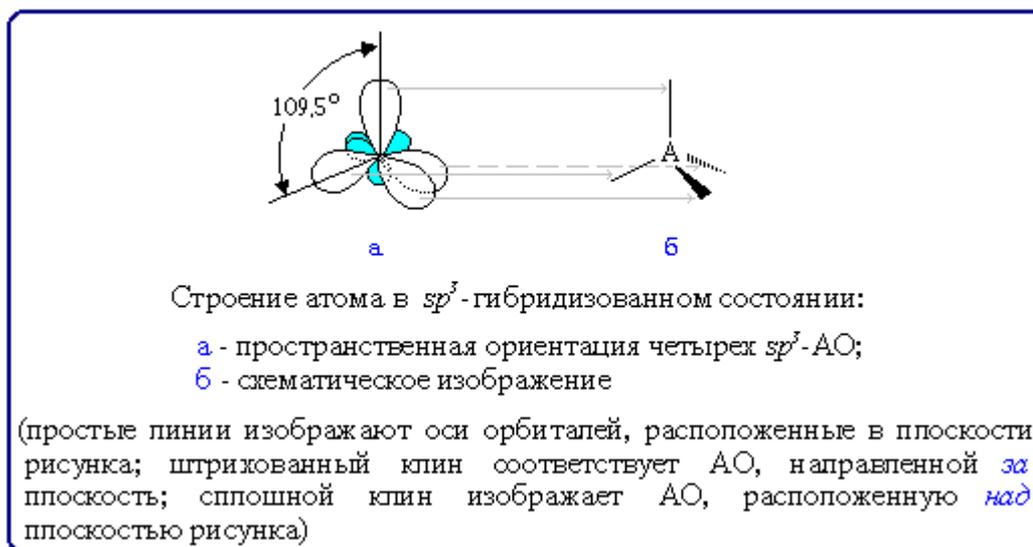
Оси sp^3 -гибридных орбиталей направлены к вершинам правильного тетраэдра. Тетраэдрический угол между ними равен $109^\circ 28'$, что соответствует наименьшей энергии отталкивания электронов.

Впервые идею о направленности единиц сродства (валентностей) атома углерода по углам тетраэдра независимо друг от друга выдвинули в 1874 г. [Вант-Гофф](#) и [Ле-Бель](#).

sp^3 -Орбитали могут образовывать четыре связи с другими атомами или заполняться неподеленными парами электронов.

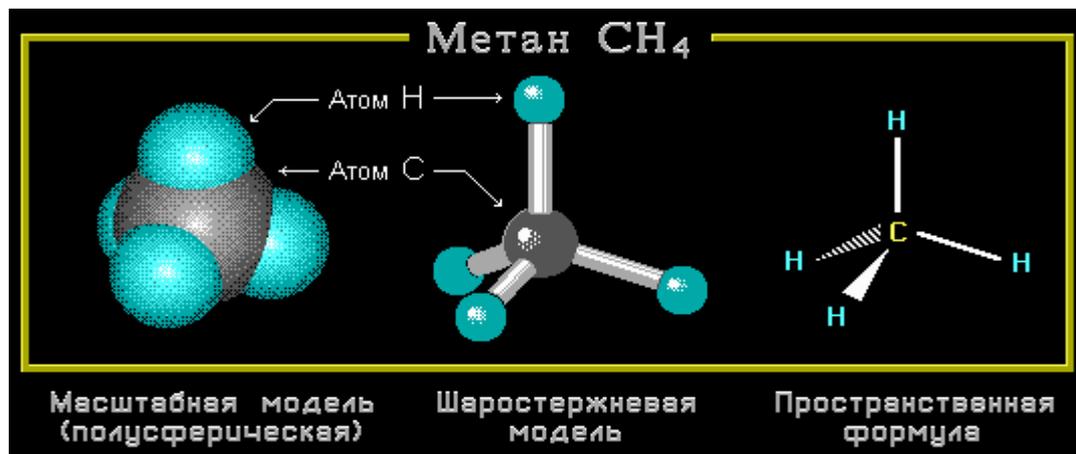
А как наглядно изобразить пространственное строение атома в sp^3 -состоянии на рисунке?

В этом случае sp^3 -гибридные орбитали изображают не электронными облаками, а прямыми линиями или клиньями в зависимости от пространственной ориентации орбитали. Такое схематическое изображение используется при написании стереохимических (пространственных) формул молекул.



Переход от орбитальной модели (а) к пространственной формуле (б).

На примере молекулы метана показаны объемные модели и пространственная (стереохимическая) формула молекулы с sp^3 -углеродным атомом.



sp^3 -Гибризованное состояние свойственно атому, если сумма числа связанных с ним атомов и числа его неподеленных электронных пар равна четырем.

Углерод в sp^3 -гибридном состоянии встречается в простом веществе - [алмазе](#).

4.3.2. sp^2 -Гибридизация (плоскостно-тригональная)

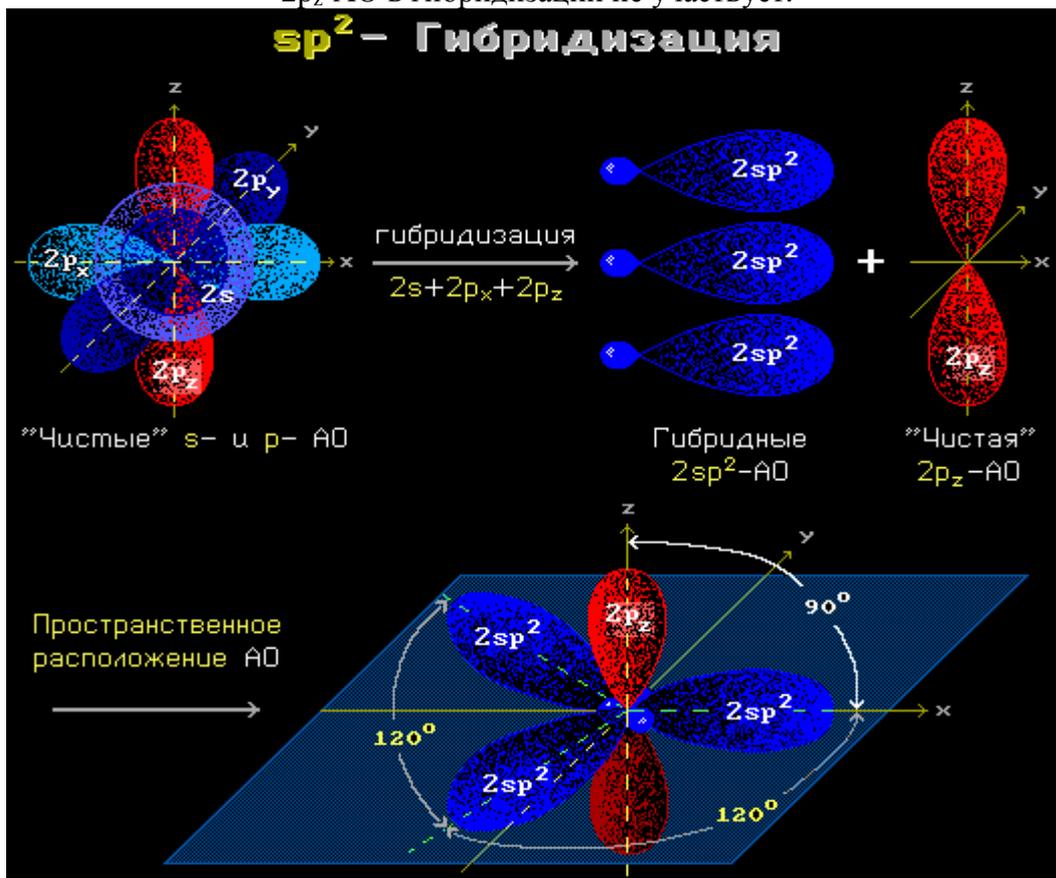
Одна s - и две p -орбитали смешиваются, и образуются *три* равноценные sp^2 -гибридные орбитали, расположенные в одной плоскости под углом 120° (выделены синим цветом). Они могут образовывать три связи. Третья p -орбиталь остается негибризованной и ориентируется перпендикулярно плоскости расположения гибридных орбиталей.

Для элементов 2-го периода процесс sp^2 -гибридизации происходит по схеме:

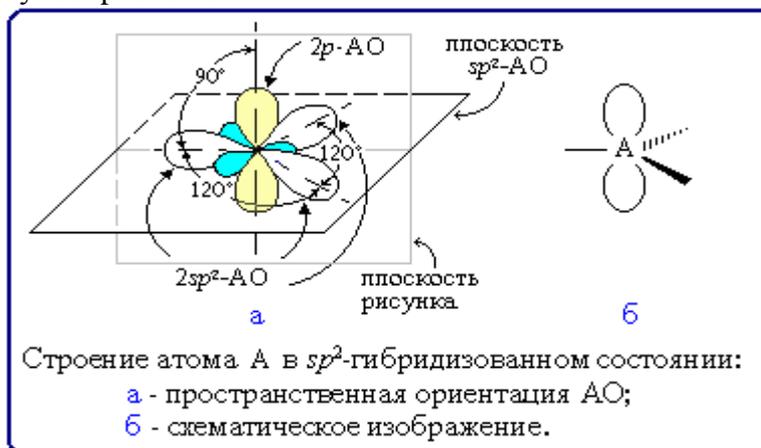
$$2s + 2p_x + 2p_y = 3(2sp^2)$$

$2p_z$ -АО в гибридизации не участвует.

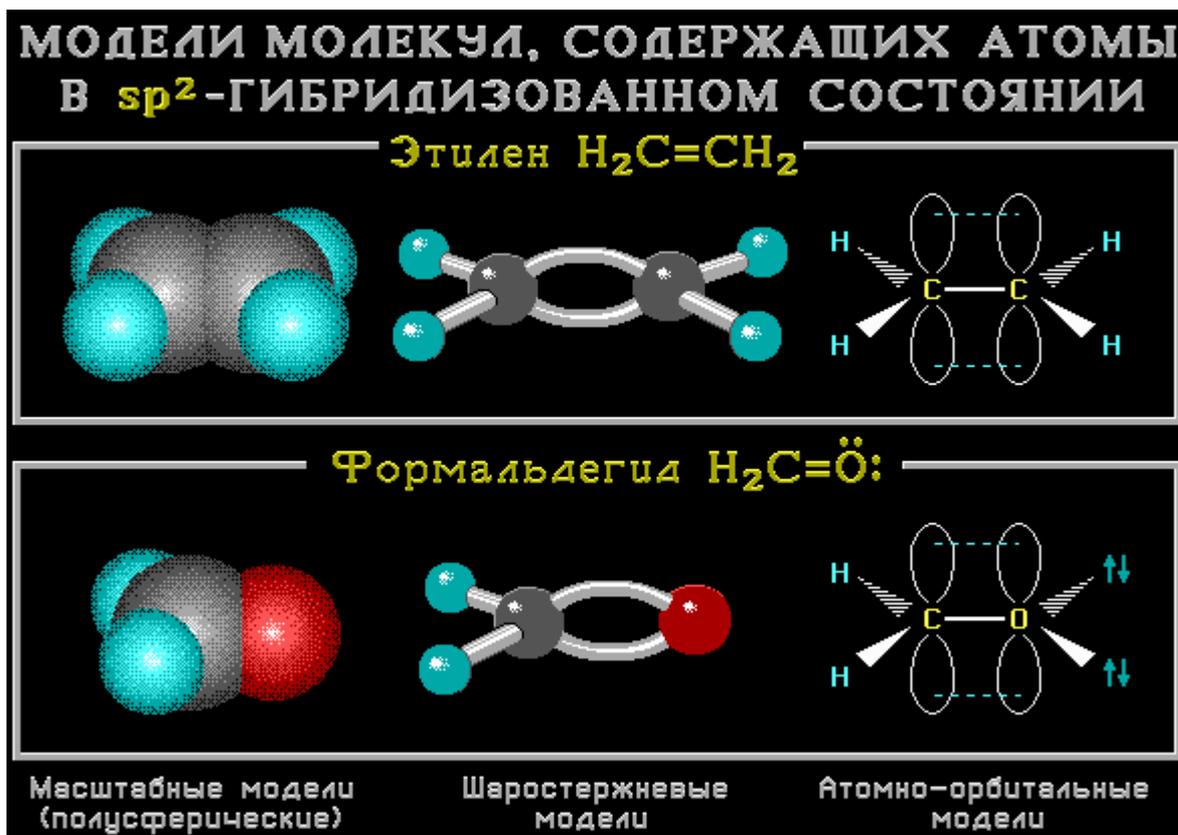
sp^2 – Гибридизация



Для изображения пространственного строения атомов в sp^2 -состоянии используются те же приемы, что и в случае sp^3 -атомов:



Переход от орбитальной модели атома в sp^2 -гибридизованном состоянии (а) к пространственной формуле (б).

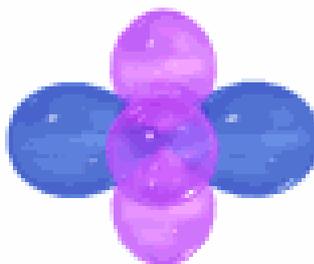


4.3.3. sp -Гибридизация (линейная)

Одна s - и одна p -орбиталь смешиваются, образуя две равноценные sp -орбитали, расположенные под углом 180 градусов, т.е. на одной оси.



Гибридные sp -орбитали участвуют в образовании двух связей. Две p -орбитали не гибридизованы и расположены во взаимно перпендикулярных плоскостях:



p -Орбитали образуют в соединениях две связи.

Для элементов 2-го периода sp -гибридизация происходит по схеме:

$$2s + 2p_x = 2(2sp)$$

$2p_y$ - и $2p_z$ -АО не изменяются.

sp – Гибридизация

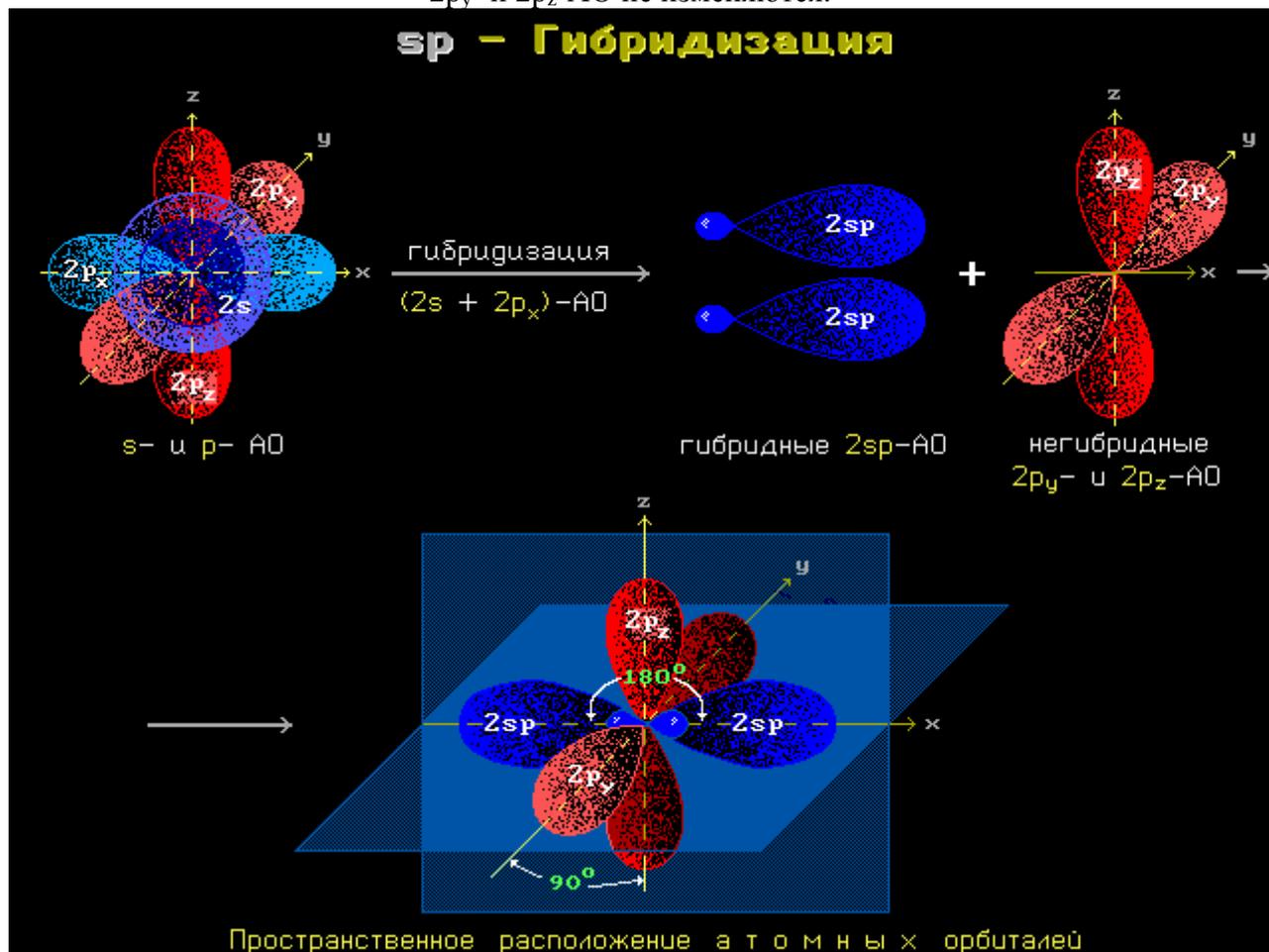
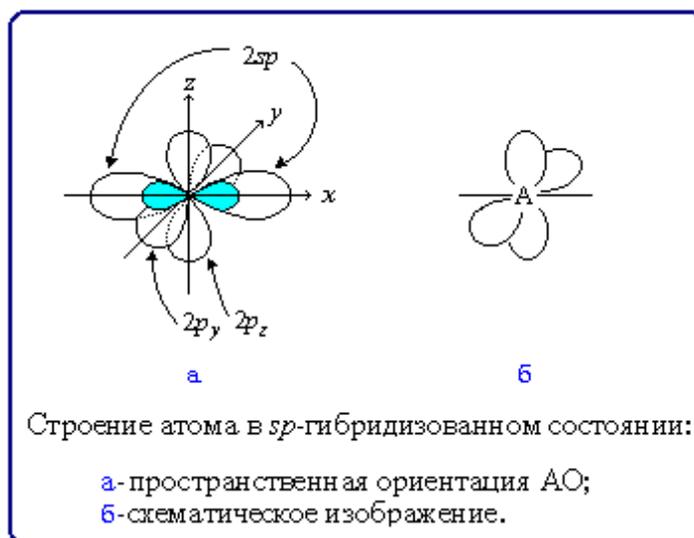
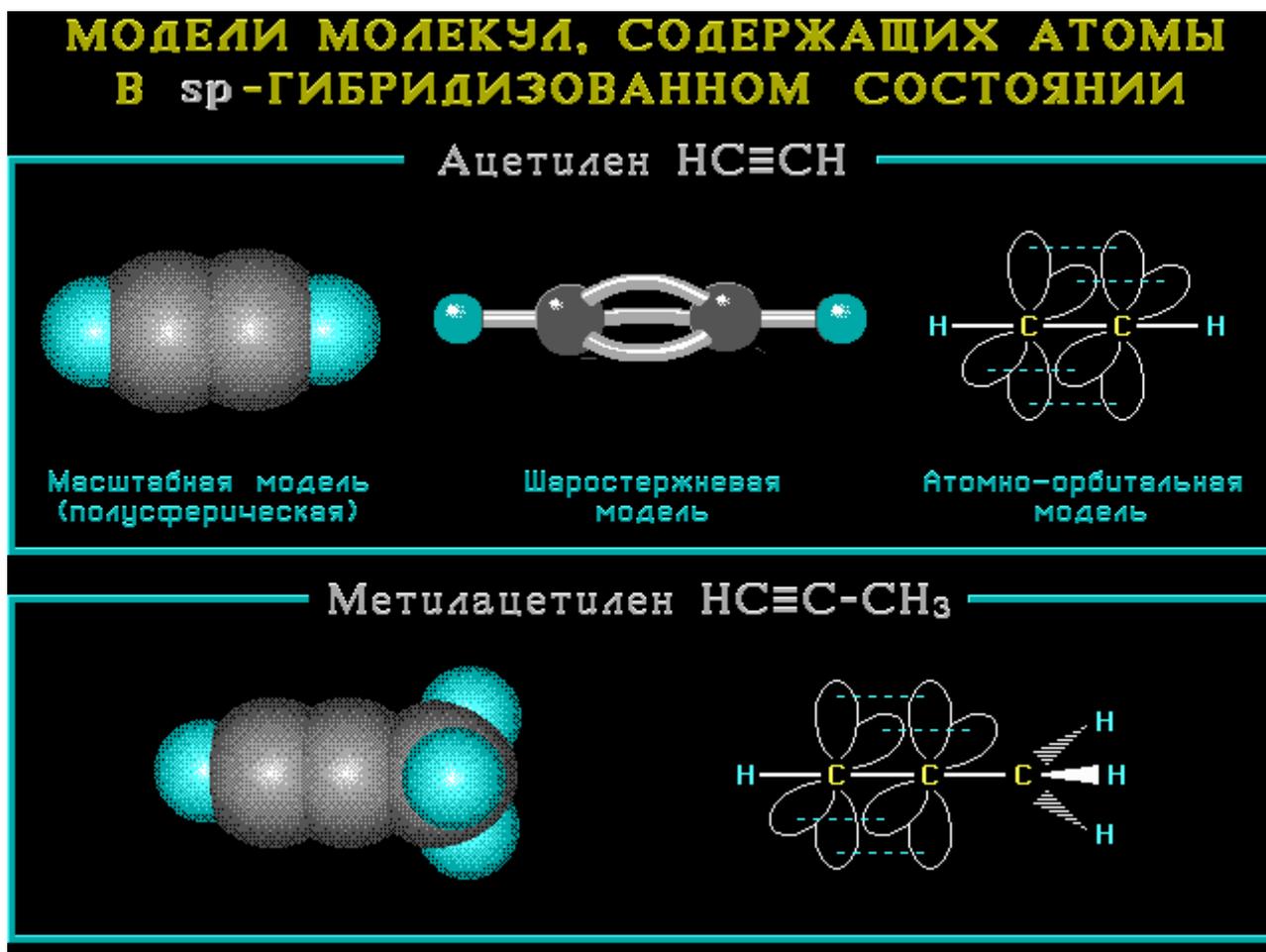


Схема sp -гибридизации

Для простоты изображения пространственного строения sp -атома обычно рисуют p -орбитали в форме электронных облаков, а гибридные орбитали изображают прямыми линиями:



Строение молекул с sp -атомами отражают их модели:



sp -Гибридное состояние свойственно атому, если сумма числа связанных с ним атомов и числа его неподеленных электронных пар равна 2

Углерод в sp -гибридном состоянии присутствует:

- в соединениях с тройной связью $HC\equiv CH$, $RC\equiv CR$, $RC\equiv N$;
- в соединениях типа $R_2C=C=CR_2$;
- в простом веществе - карбине строение которого представляют формулами:

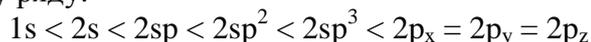


4.3.4. Энергия гибридных атомных орбиталей

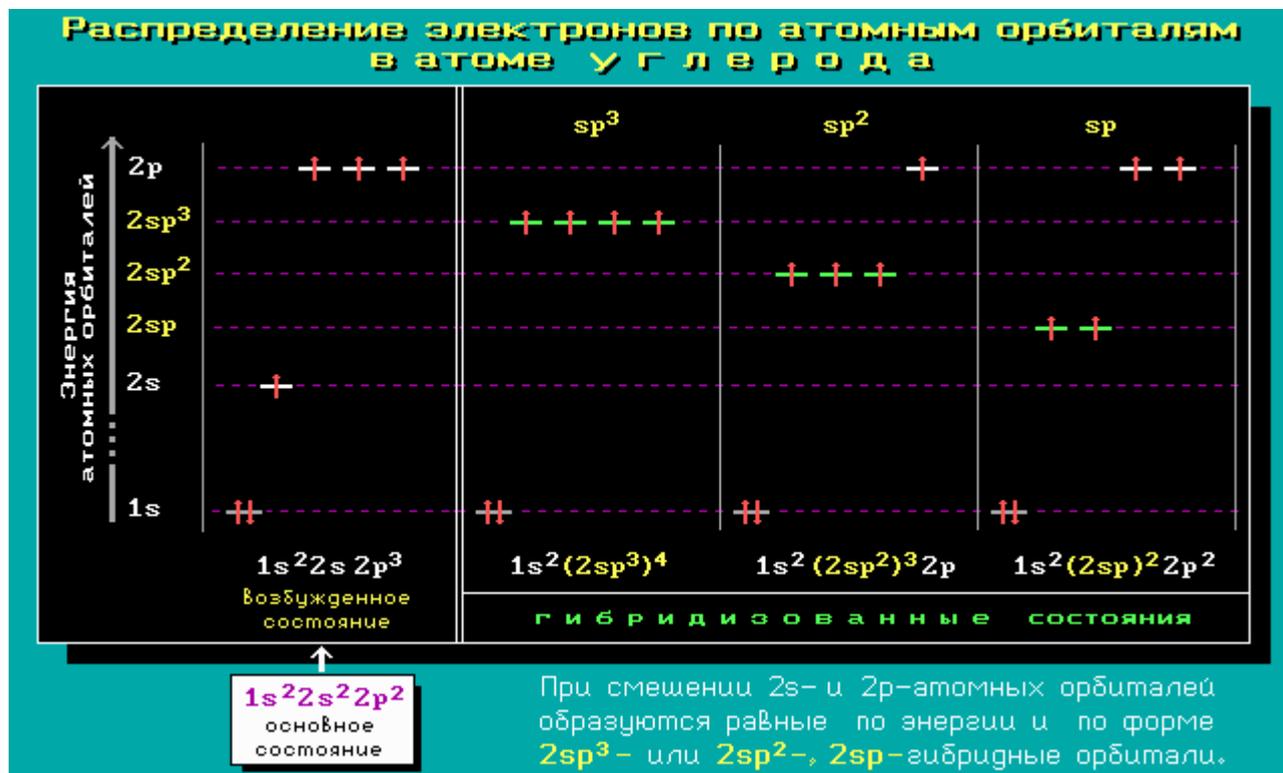
Энергия орбитали возрастает по мере удаления электрона от ядра атома (т.е. с увеличением номера электронного уровня). Кроме того, в пределах одного уровня s -электроны находятся ближе к ядру, чем p -электроны. Поэтому для разного типа гибридных АО энергия уменьшается с увеличением вклада s -АО в гибридное состояние:

$$sp^3 (25\% s\text{-АО}) > sp^2 (33,3\% s\text{-АО}) > sp (50\% s\text{-АО})$$

Сравнение энергии негибридных и гибридных АО на примере элементов 2-го периода приводит к следующему ряду:



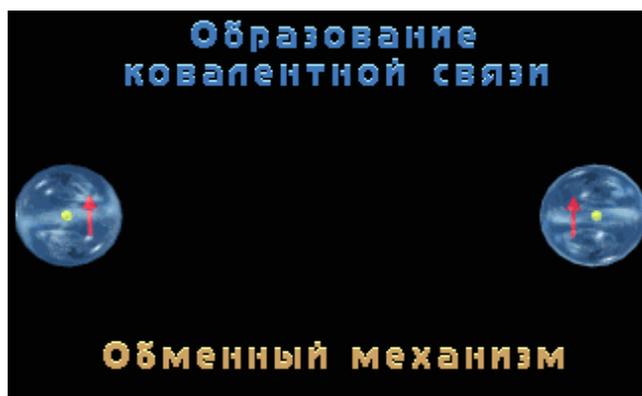
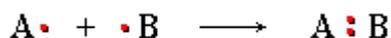
Ниже показаны относительные уровни энергии атомных орбиталей и распределение на них электронов для атома углерода в основном и гибридных состояниях:



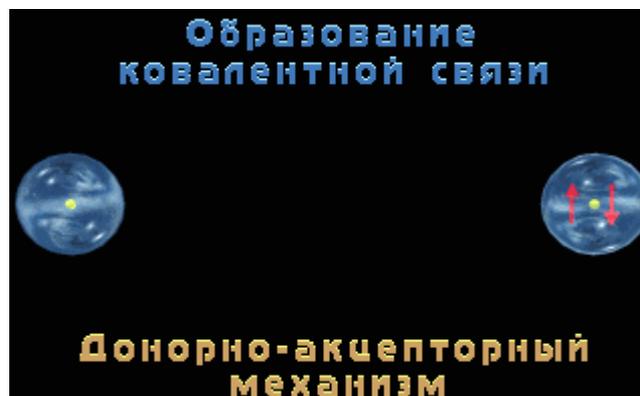
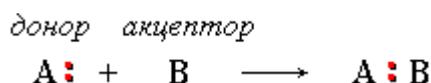
4.4. Механизмы образования ковалентной связи

Связь между атомами возникает при перекрывании их атомных орбиталей с образованием молекулярных орбиталей (МО). Различают два механизма образования ковалентной связи.

- **ОБМЕННЫЙ МЕХАНИЗМ** - в образовании связи участвуют одноэлектронные атомные орбитали, т.е. каждый из атомов предоставляет в общее пользование по одному электрону:



- **ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫЙ МЕХАНИЗМ** - образование связи происходит за счет пары электронов атома-донора и вакантной орбитали атома-акцептора:

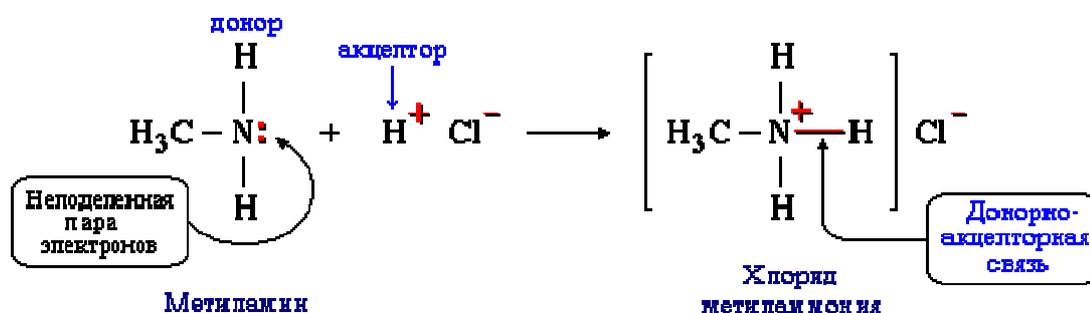


Характеристики ковалентной связи не зависят от механизма ее образования.

4.5. Донорно-акцепторные связи

- Ковалентная связь, образуемая за счет пары электронов одного из атомов, т.е. по донорно-акцепторному механизму, называется *донорно-акцепторной*.

Например, такая связь образуется между атомом азота в молекуле метиламина CH_3NH_2 и протоном H^+ кислоты HCl :

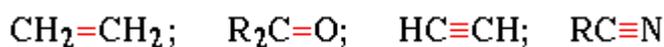


Атом азота отдает свою электронную пару на образование связи и выступает в роли донора, а протон предоставляет вакантную орбиталь, играя роль акцептора. Атом-донор при этом приобретает положительный заряд.

Донорно-акцепторная связь отличается только способом образования; по свойствам она одинакова с остальными ковалентными связями.

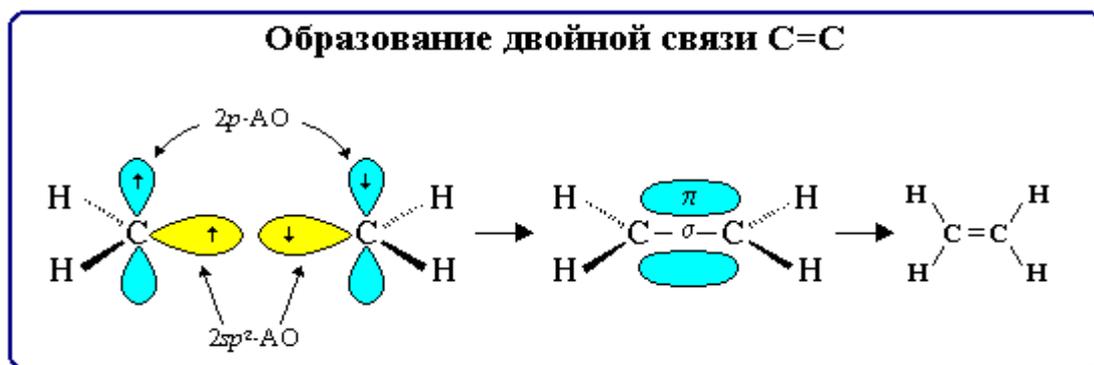
4.6. Кратные связи

Встречающиеся в органических соединениях кратные связи (двойные или тройные):

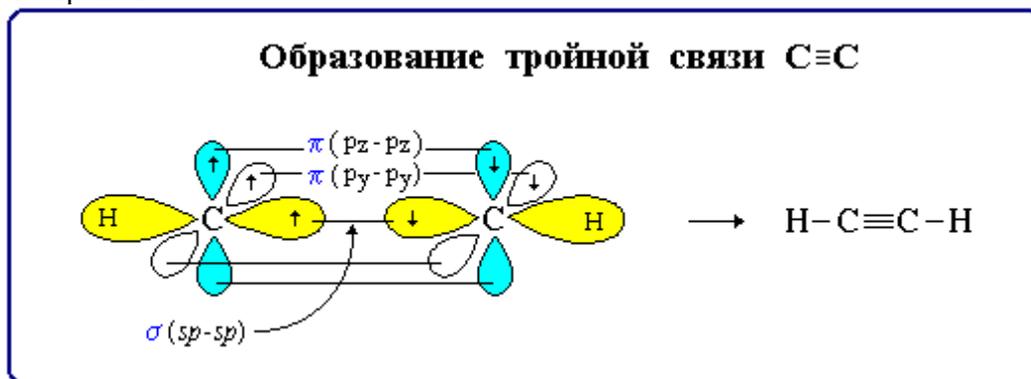


образуются при обобществлении двумя атомами более чем одной пары электронов:

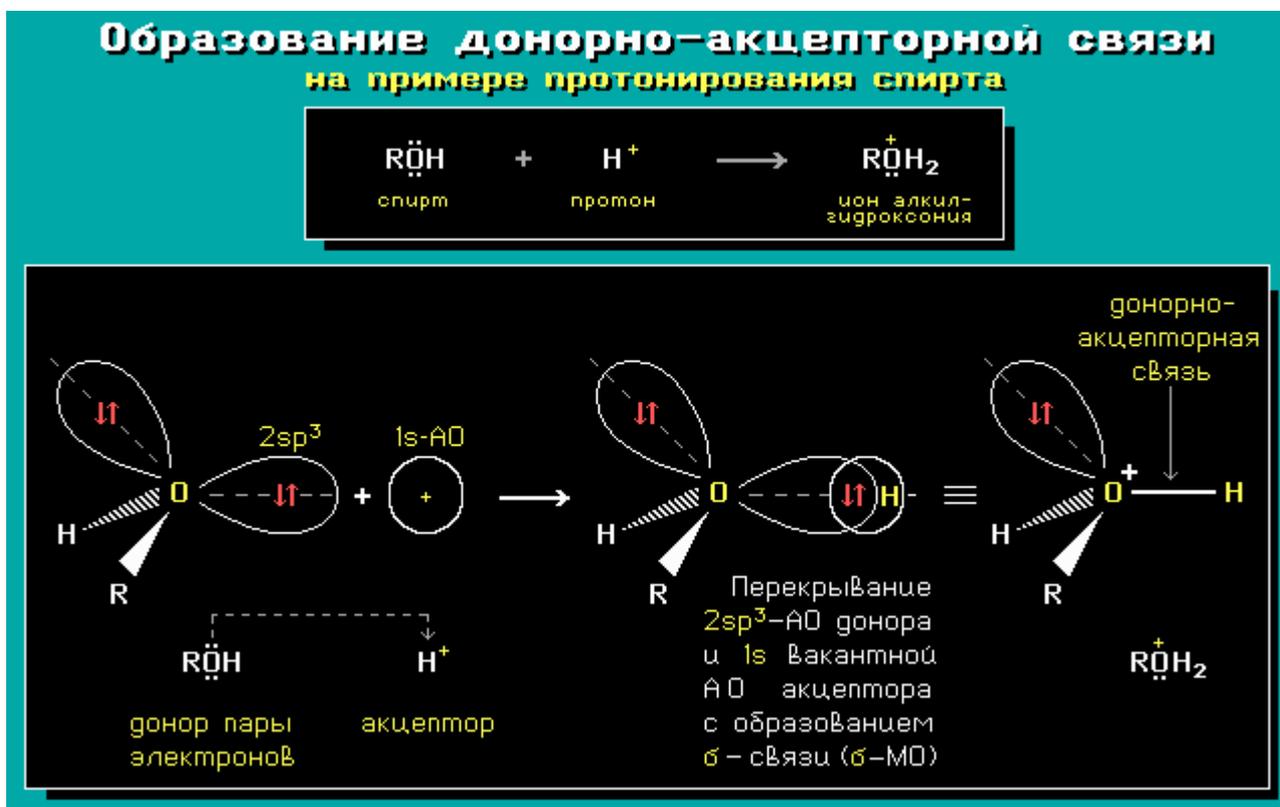




Тройная связь является комбинацией из одной сигма- и двух пи-связей и включает в себя шесть электронов.



- Число электронных пар, участвующих в образовании ковалентной связи называется *порядком связи*. Таким образом, порядок простой связи равен 1, двойной - 2, тройной - 3.



4.7. Электронные формулы молекул

Для изображения электронного строения молекул, ионов или радикалов используются электронные формулы (структуры [Льюиса](#), октетные формулы). При написании электронной формулы должно выполняться *правило октета*, согласно которому атом, участвуя в образовании химической связи (отдавая или принимая электроны), стремится приобрести электронную конфигурацию инертного газа - октет (восемь) валентных электронов (рис. 4.8.1 и 4.8.2). Исключение составляет атом водорода, для которого устойчивой является конфигурация гелия, т.е. 2 валентных электрона.



Рис. 4.8.1. Электронные формулы органических соединений

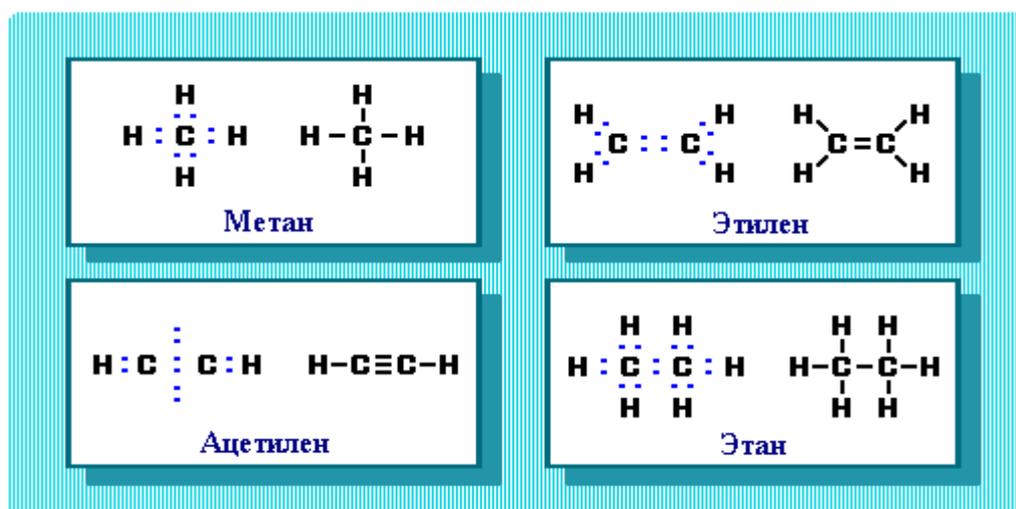


Рис. 4.8.2. Примеры электронных формул

Электронные формулы молекул (а также ионов и свободных радикалов) нашли широкое применение в органической химии. Однако они не отражают пространственного строения молекул. Поэтому в тех случаях, когда необходимо иметь представление не только о распределении электронов, но и о пространственном строении органических соединений,

используются *атомно-орбитальные модели*, которые служат основой для построения стереохимических (пространственных) формул молекул.

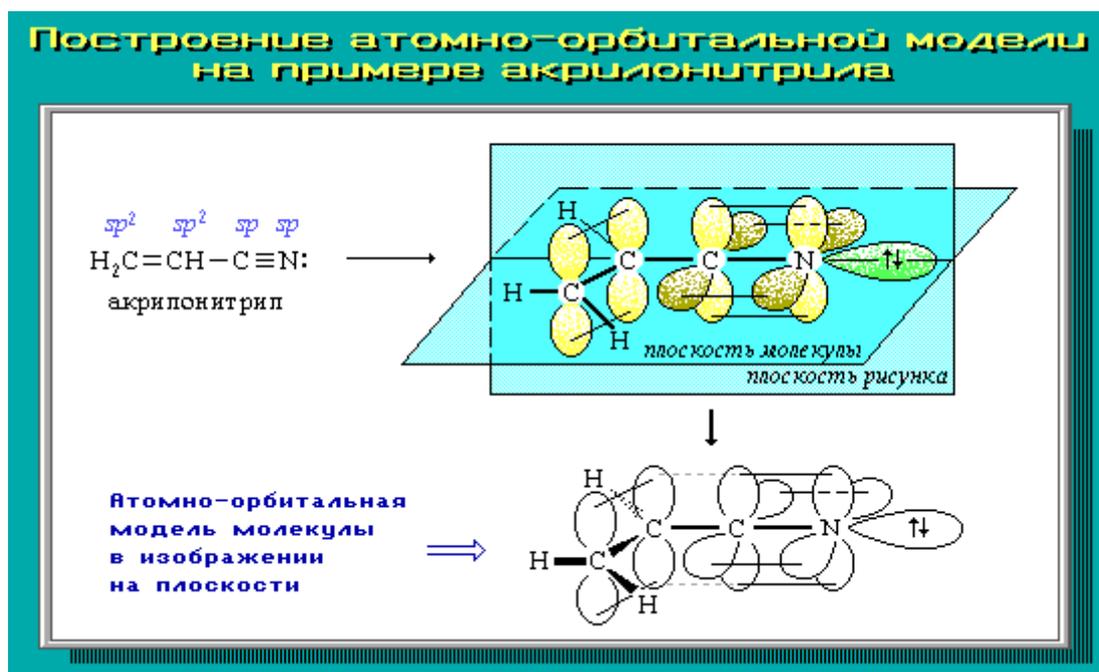
4.8. Атомно-орбитальные модели

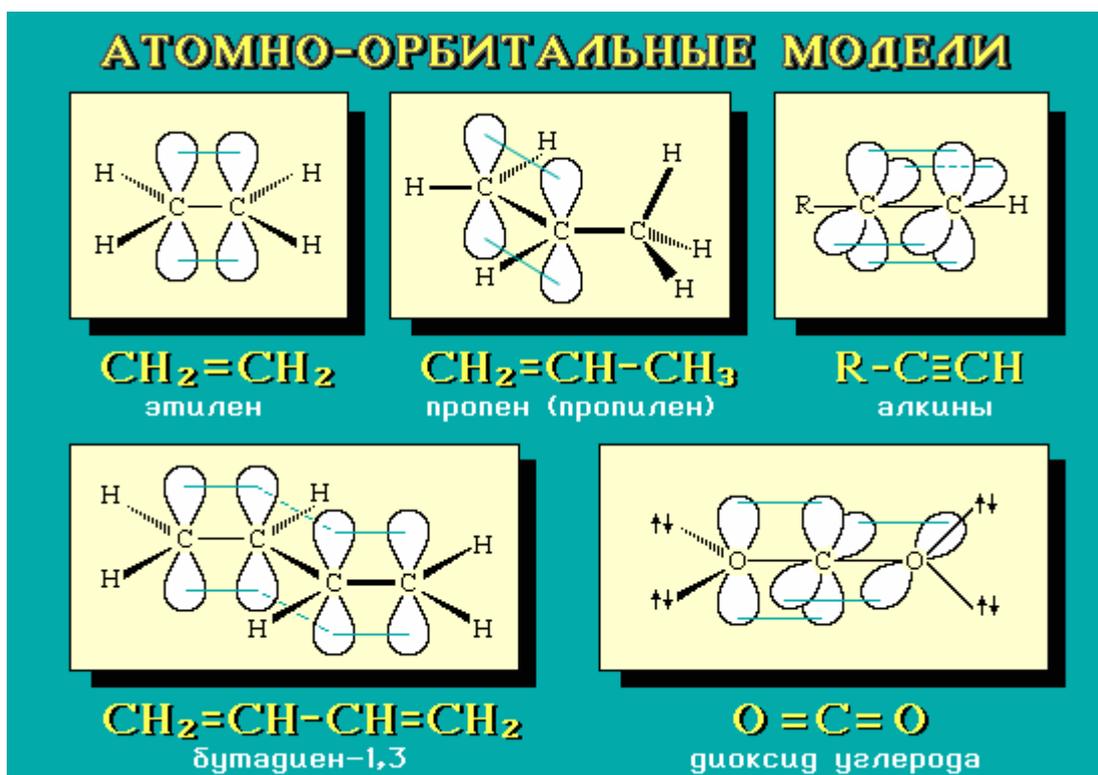
Для наглядного изображения пространственного и электронного строения молекул, ионов, свободных радикалов удобно использовать атомно-орбитальные модели, отражающие на основе электронных представлений взаимное расположение атомных орбиталей разного типа:

- участвующих в образовании ковалентных связей;
- с неспаренным электроном;
- с неподеленной электронной парой;
- вакантных (например, в карбокатионах).

Простая линия (валентная черта) изображает оси орбиталей, лежащие в **плоскости** рисунка; сплошной клин соответствует АО, расположенной *над* плоскостью рисунка; штрихованный клин изображает АО, направленную *за* эту плоскость.

Для построения АО-моделей сначала следует определить тип гибридизации каждого атома и затем последовательно в порядке химического связывания атомов изобразить их атомные орбитали с учетом образуемых углов.





Умение представить молекулу в виде атомно-орбитальной модели помогает понять не только особенности ее электронного и пространственного строения, но и механизмы передачи взаимного влияния атомов (электронные и пространственные эффекты), которые определяют поведение органических соединений в химических реакциях.

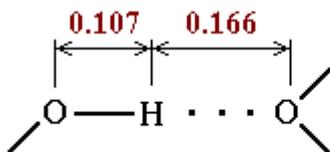
4.9. Водородные связи (Н-связи)

Атом водорода, связанный с сильно электроотрицательным элементом (азотом, кислородом, фтором и др.), испытывает недостаток электронов и поэтому способен взаимодействовать с неподеленной парой электронов другого электроотрицательного атома этой же или другой молекулы. В результате возникает *водородная связь*, которая графически обозначается тремя точками:



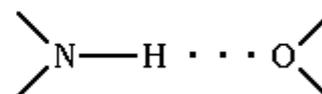
Эта связь значительно слабее других химических связей (энергия ее образования 10-40 кДж/моль) и в основном определяется электростатическим и донорно-акцепторным взаимодействиями.

Длина связи, нм:



Энергия связи:

25 кДж/моль



10 кДж/моль

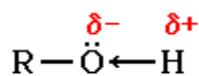
Н-связи влияют на физические и химические свойства вещества.

Почему связи типа водородных не образуют атомы других элементов?

Это объясняется тем, силы электростатического притяжения разноименных концов диполей полярных связей (О-Н, N-Н и т.п.) довольно слабы и действуют лишь на малых расстояниях. Водород, обладая наименьшим атомным радиусом, позволяет сблизиться таким диполям настолько, что силы притяжения становятся заметными. Никакой другой элемент с большим атомным радиусом не способен к образованию подобных связей.

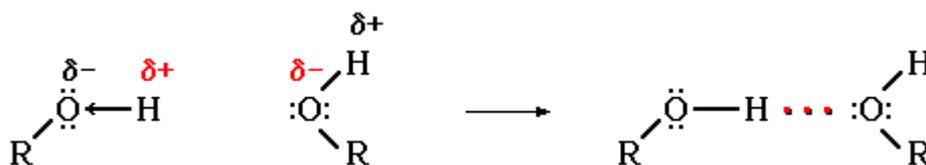
4.9 1. Образование водородных связей (на примере спиртов)

В молекуле спирта R-O-H химическая связь между атомом водорода и более электроотрицательным атомом кислорода весьма полярна. Водород имеет частичный положительный заряд (δ^+), а кислород - частичный отрицательный (δ^-):

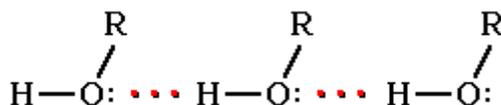


R - углеводородный радикал (CH₃, C₂H₅ и т.п.)

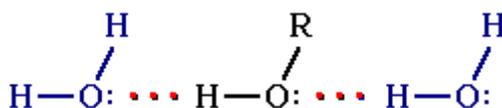
Следовательно, возможно образование водородных связей между молекулами спирта:



Это приводит к ассоциации молекул и объясняет относительно высокую т.кип. спиртов.



В присутствии воды возникают водородные связи между молекулами спирта и воды:



Поэтому низшие спирты хорошо растворимы в воде.

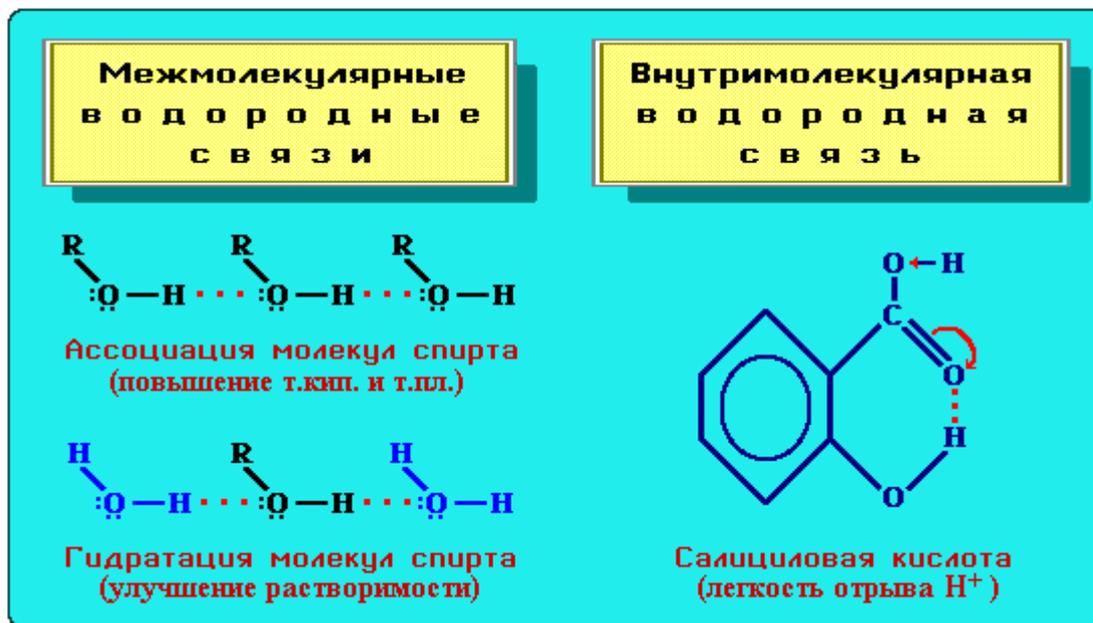
4.9.2. Влияние водородных связей на свойства веществ

Водородные связи влияют на физические (т.кип. и т.пл., летучесть, вязкость, спектральные характеристики) и химические (кислотно-основные) свойства соединений.

Межмолекулярные водородные связи обуславливают ассоциацию молекул, что приводит к повышению температур кипения и плавления вещества. Например, этиловый спирт C₂H₅OH, способный к ассоциации, кипит при +78,3°C, а диметилвый эфир CH₃OCH₃, не образующий водородных связей, лишь при 24°C (молекулярная формула обоих веществ C₂H₆O).

Образование Н-связей с молекулами растворителя способствует улучшению растворимости. Так, метиловый и этиловый спирты (CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), образуя Н-связи с молекулами воды, неограниченно в ней растворяются.

Внутримолекулярная водородная связь образуется при благоприятном пространственном расположении в молекуле соответствующих групп атомов и специфически влияет на свойства. Например, Н-связь внутри молекул салициловой кислоты повышает ее кислотность.



Водородные связи и их влияние на свойства веществ

Контрольные вопросы

1. Ковалентная связь образуется . . .

Ответ 1 : парой электронов, предоставляемых атомом.

Ответ 2 : за счет обобществления пары электронов при перекрывании атомных орбиталей двух (или более) атомов.

Ответ 3 : за счет электростатического притяжения между заряженными частицами с завершенными внешними электронными оболочками.

2. Что такое молекулярная орбиталь?

Ответ 1 : область наиболее вероятного пребывания электрона в поле ядер атомов, составляющих молекулу.

Ответ 2 : область наиболее вероятного пребывания электрона в поле ядра атома, входящего в состав молекулы.

Ответ 3 : орбита, по которой движется электрон в поле ядра атома

Ответ 4 : электронная орбиталь атома в молекуле.

3. Гибридизация атомных орбиталей - это . . .

Ответ 1 : взаимодействие атомных орбиталей разных атомов с образованием гибридных орбиталей.

Ответ 2 : взаимодействие разных по типу, но близких по энергии атомных орбиталей данного атома с образованием гибридных орбиталей одинаковой формы и энергии.

Ответ 3 : взаимодействие одинаковых по типу, но разных по энергии атомных орбиталей данного атома с образованием гибридных орбиталей одинаковой формы и энергии.

4. Что представляет собой sp^3 -гибридизация для элементов 2-го периода?

Ответ 1 : взаимодействие s- и p-АО с образованием двух sp^3 -гибридных АО.

Ответ 2 : взаимодействие 2s- и двух 2p-АО с образованием трех sp^3 -АО.

Ответ 3 : взаимодействие трех 2p-АО с образованием $2sp^3$ -АО.

Ответ 4 : взаимодействие 2s- и трех 2p-АО с образованием четырех равноценных по энергии и форме $2sp^3$ -АО.

5. Какая схема соответствует sp^2 -гибридизации углерода?

Ответ 1 : $2s + 2p_x + 2p_y + 2p_z = 4(2sp^2)$

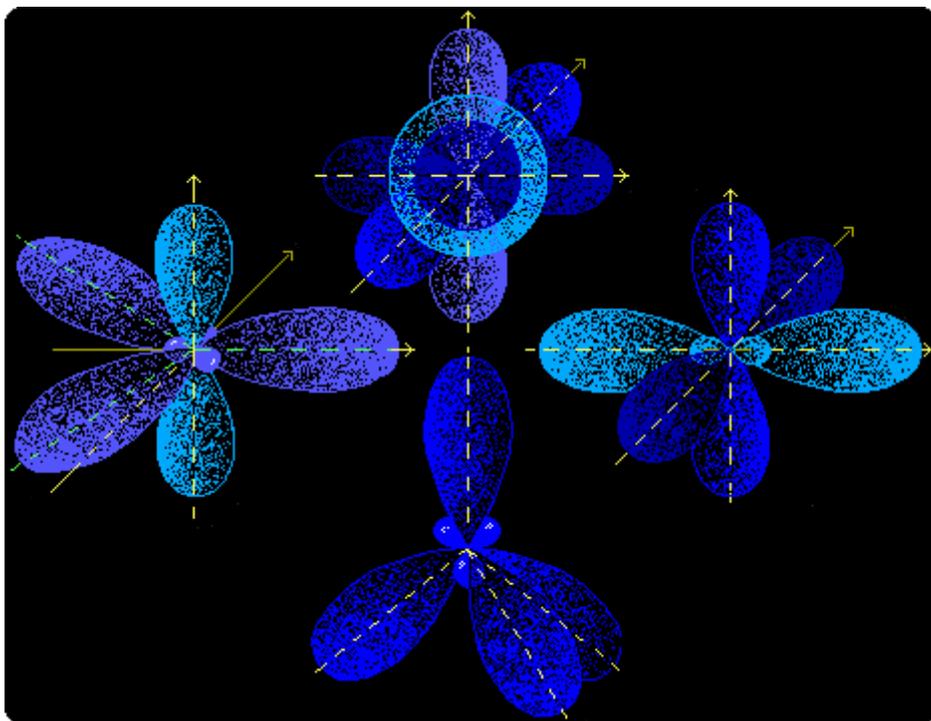
Ответ 2 : $s + p_x + p_y + p_z = 4sp^2$

Ответ 3 : $2s + 2p_x + 2p_y = 3(2sp^2)$

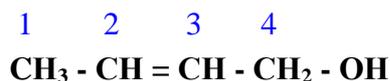
Ответ 4 : $2s + 2p_x = 2(2sp^2)$

Ответ 5 : $1s + p_x + p_y = 3(sp^2)$

6. Какая модель соответствует sp-гибризованному состоянию атома?



7. Укажите тип гибридизации атомов углерода в молекуле:



Ответ 1 : 1 - sp^2 , 2 - sp, 3 - sp, 4 - sp^2

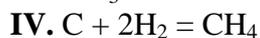
Ответ 2 : 1 - sp^3 , 2 - sp^2 , 3 - sp, 4 - sp^3

Ответ 3 : 1 - sp^3 , 2 - sp^2 , 3 - sp^2 , 4 - sp^3

Ответ 4 : 1 - sp^2 , 2 - sp^2 , 3 - sp^2 , 4 - негибридизованный

8 В каких случаях ковалентная связь образуется:

- а) по донорно-акцепторному механизму;
 б) по обменному механизму?



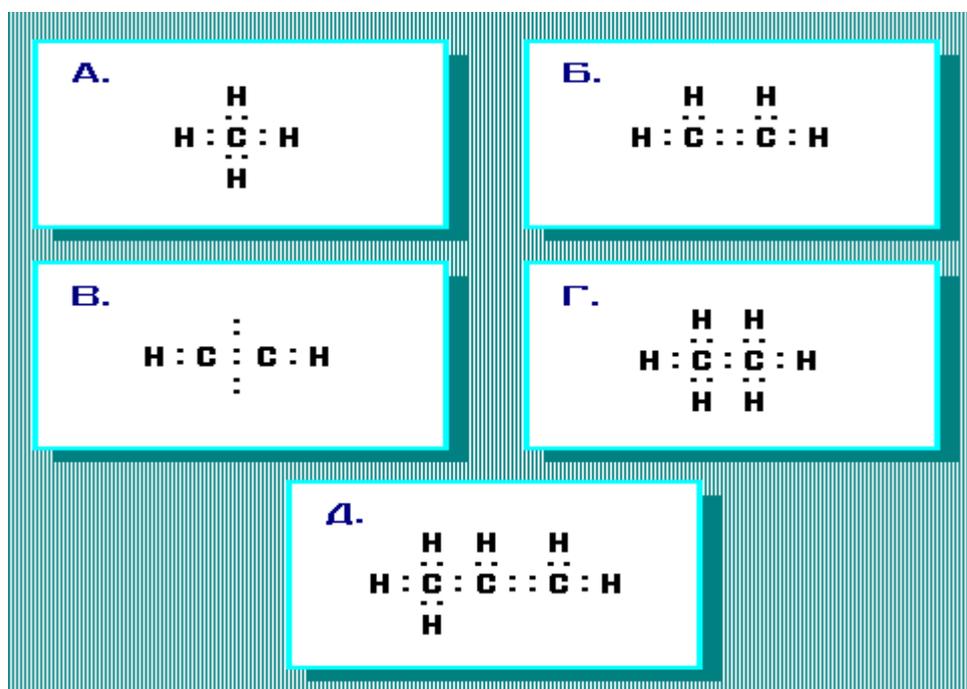
Ответ 1 : а) II, III; б) I, IV

Ответ 2 : а) I, IV; б) II, III

Ответ 3 : а) II, III, IV; б) I

Ответ 4 : а) II; б) I, III, IV

9. Какие электронные формулы соответствуют соединениям с кратными связями?



Ответ 1 : А, Г

Ответ 2 : А, Б

Ответ 3 : Б, В, Г, Д

Ответ 4 : Б, В, Д

10. Укажите соединения, в которых есть атомы водорода, способные к образованию водородной связи:

- а) $\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$
- б) $\text{CH}_3\text{-NH}_2$
- в) $\text{CH}_3\text{-CH}_3$
- г) $\text{CH}_3\text{-OH}$

Ответ 1 : а, г

Ответ 2 : б, г

Ответ 3 : а, б, г

Ответ 4 : б, в, г

5. КЛАССИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Органические соединения отличаются своей многочисленностью и разнообразием. Поэтому необходима их систематизация. Органические соединения классифицируют, учитывая два основных структурных признака:

- строение углеродной цепи (углеродного скелета);
- наличие и строение функциональных групп.

1. *Углеродный скелет (углеродная цепь)* - последовательность химически связанных между собой атомов углерода.
2. *Функциональная группа* - атом или группа атомов, определяющие принадлежность соединения к определенному классу и ответственные за его химические свойства.

5.1. Классификация соединений по строению углеродной цепи

В зависимости от строения углеродной цепи органические соединения делят на *ациклические* и *циклические*.



- *Ациклические соединения* - соединения с открытой (незамкнутой) углеродной цепью. Эти соединения называются также алифатическими.

Среди ациклических соединений различают *предельные* (насыщенные), содержащие в скелете только одинарные связи С-С и *непредельные* (ненасыщенные), включающие кратные связи С=C и С≡С.

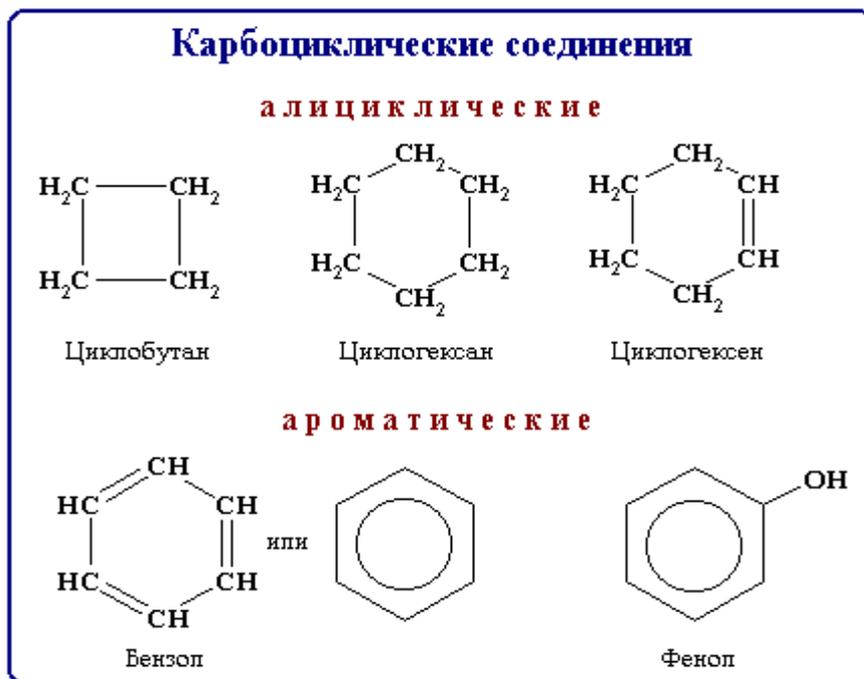


Ациклические соединения подразделяют также на соединения с *неразветвленной* и *разветвленной цепью*. В этом случае учитывается число связей атома углерода с другими углеродными атомами.

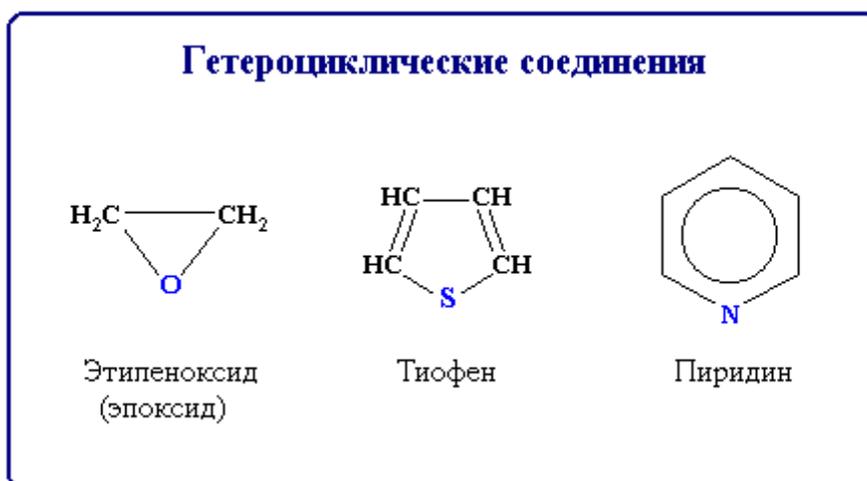
- *Циклические соединения* - соединения с замкнутой углеродной цепью.

В зависимости от природы атомов, составляющих цикл, различают карбоциклические и гетероциклические соединения.

Карбоциклические соединения содержат в цикле только атомы углерода. Они делятся на две существенно различающихся по химическим свойствам группы: алифатические циклические - сокращенно *алициклические* - и *ароматические* соединения.



Гетероциклические соединения содержат в цикле, кроме атомов углерода, один или несколько атомов других элементов - *гетероатомов* (от греч. *heteros* - другой, иной) - кислород, азот, серу и др.



5.2. Классификация соединений по функциональным группам

Соединения, в состав которых входят только углерод и водород, называются *углеводородами*. Другие, более многочисленные, органические соединения можно рассматривать как производные углеводородов, которые образуются при введении в углеводороды *функциональных групп*, содержащих другие элементы. В зависимости от природы функциональных групп органические соединения делят на *классы*. Некоторые наиболее характерные функциональные группы и соответствующие им классы соединений приведены в таблице:

Классы органических соединений

Функциональная группа	Название группы	Классы соединений	Общая формула	Пример
-OH	Гидроксип	Спирты	R-OH	C_2H_5OH этиловый спирт
		Фенолы		 фенол
>C=O	Карбонил	Альдегиды	$R-\overset{H}{\underset{H}{C}}=O$	CH_3CHO уксусный альдегид
		Кетоны	$R-\overset{R}{\underset{R}{C}}=O$	CH_3COCH_3 ацетон
$-\overset{O}{\underset{OH}{C}}$	Карбоксип	Карбоновые кислоты	$R-\overset{O}{\underset{OH}{C}}$	CH_3COOH уксусная кислота
-NO ₂	Нитрогруппа	Нитро-соединения	R-NO ₂	CH_3NO_2 нитрометан
-NH ₂	Аминогруппа	Амины	R-NH ₂	 анилин
-F, -Cl, -Br, -I (Hal)	Фтор, хлор, бром, иод (галоген)	Галогено-производные	R-Hal	CH_3Cl хлористый метил

Примечание: к функциональным группам иногда относят двойную и тройную связи.

В состав молекул органических соединений могут входить две или более одинаковых или различных функциональных групп.
Например:



Все классы органических соединений взаимосвязаны. Переход от одних классов соединений к другим осуществляется в основном за счет превращения функциональных групп без изменения углеродного скелета. Соединения каждого класса составляют гомологический ряд.

6. ТИПЫ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Реакции органических соединений (органические реакции) подчиняются общим закономерностям протекания химических реакций. Однако их ход часто более сложен, чем в случае взаимодействия неорганических соединений. Поэтому в органической химии большое внимание уделяется изучению механизмов реакций. Тем более, что общее число органических реакций очень велико, а число механизмов их протекания значительно меньше. Представления о механизмах реакций позволяют систематизировать огромный фактический материал, а при изучении органической химии помогают легче преодолеть трудности ее усвоения.

Для более глубокого понимания сути реакций органических соединений необходимо вспомнить основные понятия общей химии, которые изучаются в 8-9 классах:

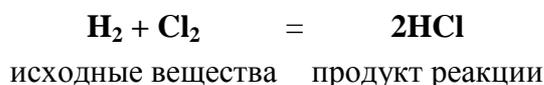
- химическая реакция;
- скорость химической реакции;
- энергия активации;
- тепловой эффект реакции;
- химическое равновесие;
- катализ.

6.1. Основные понятия. Химическая реакция

- Процесс превращения веществ, сопровождающийся изменением их состава и (или) строения, называется химической реакцией.

Суть этого процесса заключается в разрыве химических связей в исходных веществах и образовании новых связей в продуктах реакции. Реакция считается законченной, если вещественный состав реакционной смеси больше не изменяется.

Химическая реакция записывается в виде уравнения, например:



В уравнениях реакций с участием органических соединений (*органических реакциях*) знак равенства заменяется стрелкой (т.к. символ равенства "=" совпадает с символом двойной связи):

6.1.1. Скорость реакции

- *Скорость химической реакции* - скорость изменения количества (молярной концентрации) одного из реагирующих веществ.

Скорость реакции определяется изменением количества вещества в единице объема за единицу времени, т.е. изменением концентрации дельта с вещества за единицу времени дельта t

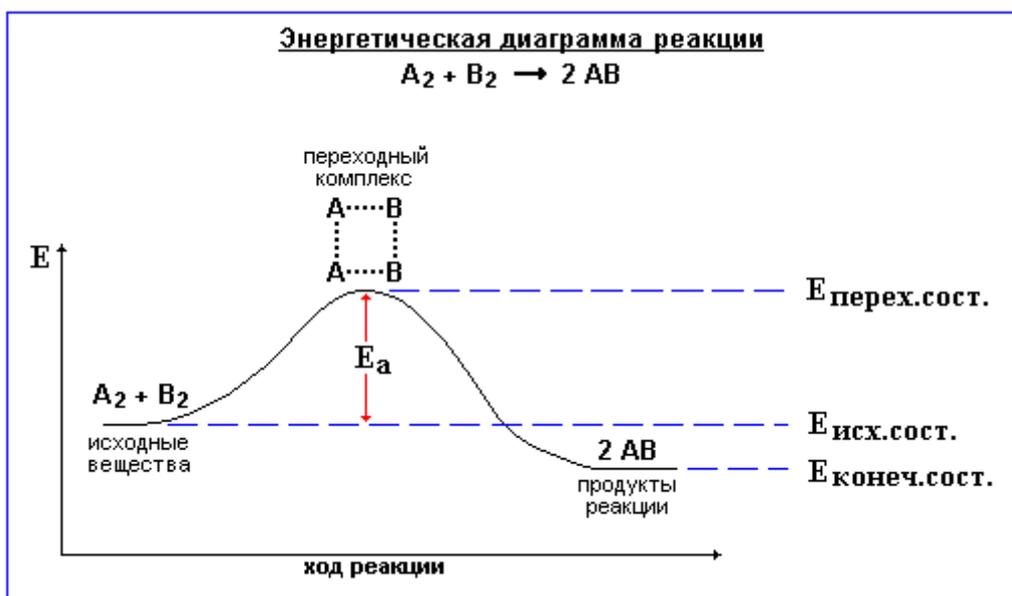
На скорость химической реакции влияют следующие факторы:

- концентрация реагирующих веществ ([закон действующих масс](#));
- температура ([правило Вант-Гоффа](#));
- давление (для реакций в газовой фазе);
- наличие [катализатора](#), его природа и концентрация.

6.1.2. Энергия активации

Скорость химической реакции зависит от энергии ее активации. Эта энергия необходима для эффективного соударения молекул (частиц), приводящего к их взаимодействию.

- *Энергия активации* (E_a) - энергия, необходимая для достижения системой переходного состояния, называемого активированным (или переходным) комплексом, который превращается в продукты реакции уже самопроизвольно .



Энергия активации E_a равна разности энергий переходного и исходного состояний:

$$E_a = E_{\text{перех.сост.}} - E_{\text{исх.сост.}}$$

Чем меньше энергия активации реакции, тем выше ее скорость. Эта зависимость выражается уравнением Аррениуса, которое связывает константу скорости реакции **k** с **E_a**:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}},$$

где **k** - константа скорости реакции;
e - основание натурального логарифма;
E_a - энергия активации;
R - универсальная газовая постоянная;
T - температура по шкале Кельвина;
A - коэффициент пропорциональности.

6.1.3. Тепловой эффект реакции

В ходе реакции происходит разрыв связей в исходных веществах и образование новых связей в продуктах реакции. Поскольку образование связи идет с выделением, а ее разрыв - с поглощением энергии, то химические реакции сопровождаются энергетическими эффектами. Энергия выделяется, если рвущиеся связи в исходных веществах менее прочны, чем связи, образующиеся в продуктах реакции, в противном случае - энергия поглощается. Обычно энергия выделяется и поглощается в форме теплоты, т.е. химическая форма энергии преобразуется в тепловую. Таким образом, химические реакции сопровождаются *тепловыми эффектами*.

- *Тепловой эффект* - количество теплоты, выделившееся или поглощенное химической системой при протекании в ней химической реакции.

Тепловой эффект обозначается символами Q

Реакции, протекающие с выделением теплоты, проявляют положительный тепловой эффект (Q>0,) и называются *экзотермическими*.

Реакции, которые идут с поглощением теплоты из окружающей среды (Q<0), т.е. с отрицательным тепловым эффектом, являются *эндотермическими*.

6.1.4. Химическое равновесие

Состояние равновесия характерно для обратимых химических реакций.

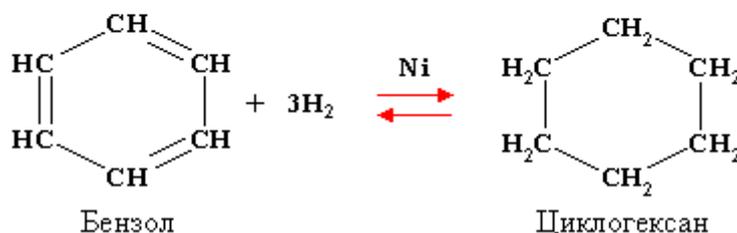
- **Обратимая реакция** - химическая реакция, которая при одних и тех же условиях может идти в прямом и в обратном направлениях.
- **Необратимой** называется реакция, которая идет практически до конца в одном направлении.

Необратимая реакция



Горение метана

Обратимая реакция



- **Химическое равновесие** - состояние системы, в котором скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции.

Концентрации всех веществ в состоянии равновесия (равновесные концентрации) постоянны. Химическое равновесие имеет *динамический* характер. Это значит, что и прямая и обратная реакции при равновесии не прекращаются.

Динамический характер химического равновесия

Для обратимой химической реакции типа $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ выражения для скоростей прямой V_1 и обратной V_2 реакций имеют вид:

$$V_1 = k_1[A]^a[B]^b \quad \text{и} \quad V_2 = k_2[C]^c[D]^d,$$

где $[A], [B], [C], [D]$ - равновесные концентрации веществ А, В, С и D; k_1 и k_2 - коэффициенты пропорциональности, называемые **константами скоростей**.

Из условия равновесия $V_1 = V_2$ следует:

$$k_1[A]^a[B]^b = k_2[C]^c[D]^d$$

Отсюда получаем выражение для константы равновесия K_p :

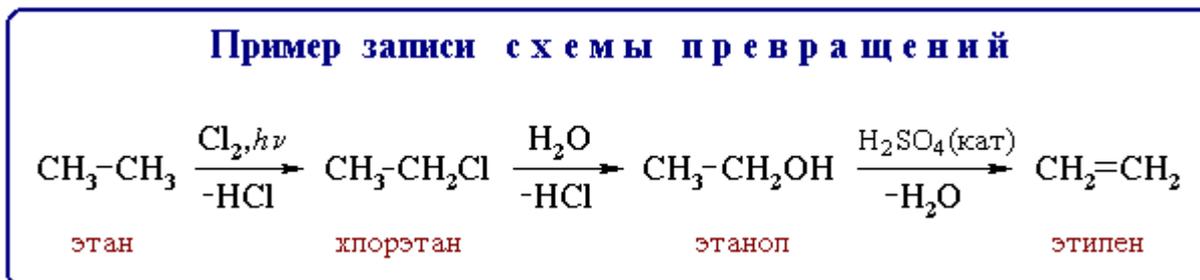
$$K_p = k_1/k_2 = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$$

Чем выше величина K_p , тем больше в равновесной смеси продуктов прямой реакции.

Смещение равновесия в нужном направлении достигается изменением условий реакции ([принцип Ле-Шателье](#)).

5. Большинство органических реакций протекают значительно медленнее реакций неорганических веществ и обычно не завершаются полностью вследствие их обратимости.
6. Многие органические реакции включают несколько элементарных стадий.

Примечание: последовательность нескольких реакций принято изображать в виде *схемы превращений*, в которой действующий на органическое соединение реагент записывается над стрелкой, а выделяющийся побочный продукт - под стрелкой со знаком “минус”:



6.3. Понятие о механизме химической реакции

Механизм реакции - детальное ее описание с учетом всех промежуточных стадий и промежуточных веществ, природы взаимодействия реагирующих частиц, характера разрыва связей, изменения энергии химической системы на всем пути ее перехода из исходного в конечное состояние. Цель изучения механизма реакции - возможность управлять ходом реакции, ее направлением и эффективностью.

Реакции, протекающие в одну стадию, называют *простыми (элементарными) реакциями*, а реакции, включающие несколько стадий - *сложными*. Энергетическая диаграмма простой реакции приведена на рис. 6.3 (а), сложной (двухстадийной) - на рис. 6.3 (б).

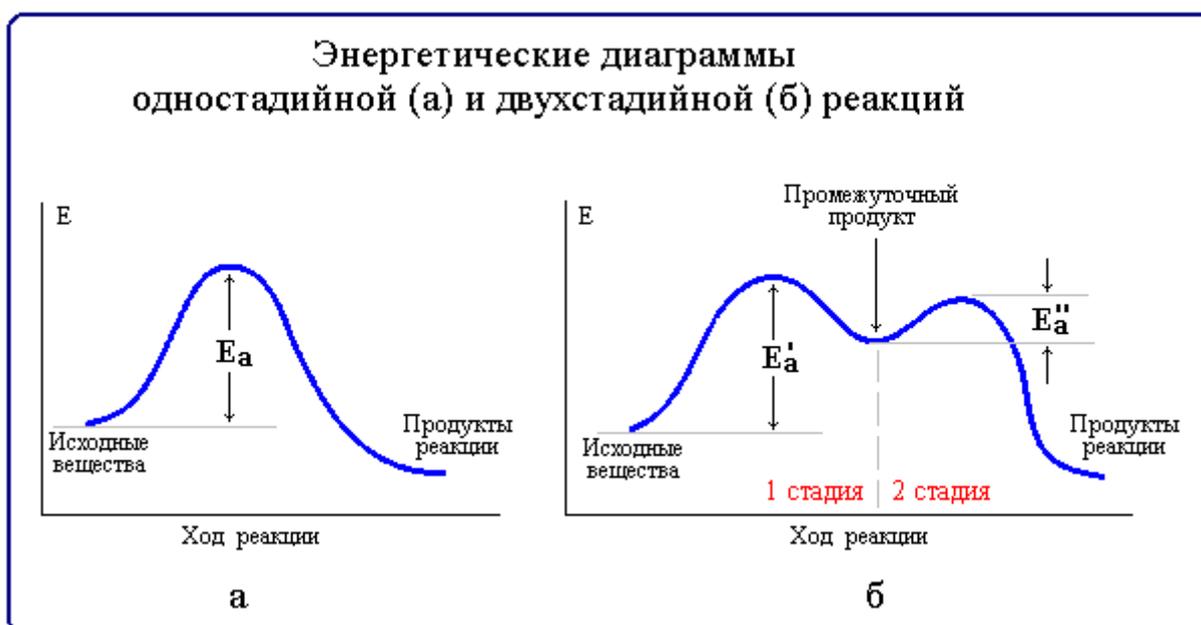


Рис. 6.3. Энергетические диаграммы

Многие органические реакции являются сложными и идут в несколько элементарных стадий (последовательных или параллельных). Общая скорость сложной

химической реакции определяется скоростью ее наиболее медленной (лимитирующей) стадии. Например, в приведенной на рис. 6.3,б диаграмме лимитирующей является стадия 1 с более высокой энергией активации E_a' .

В случае сложных реакций на некоторых стадиях образуются нестабильные *промежуточные частицы* - органические ионы или свободные радикалы. Их относительная устойчивость и, следовательно, вероятность образования растут с увеличением возможности *делокализации* (рассредоточения) заряда в ионе или неспаренного электрона в радикале.

6.4. Классификация органических реакций

Классификацию органических реакций проводят на основе общих для всех реакций признаков: строение и состав исходных и конечных продуктов; изменение степеней окисления реагирующих частиц; тепловой эффект реакции; ее обратимость и т.п.

Наиболее часто органические реакции классифицируют по следующим признакам:

- по конечному результату реакции (на основе сопоставления строения исходных и конечных продуктов);
- по минимальному числу частиц, участвующих в элементарной реакции;
- по механизму разрыва ковалентных связей в реагирующих молекулах.

Тип многостадийных реакций определяют по самой медленной (лимитирующей) стадии. Различные способы классификации часто сочетаются друг с другом.

6.4.1. Классификация реакций по конечному результату

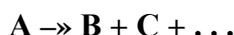
В основе этой классификации лежит сопоставление числа, состава и строения исходных и конечных продуктов *по уравнению реакции*. В соответствии с конечным результатом различают следующие типы органических реакций:

- разложение;
- соединение;
- замещение;
- перегруппировки (изомеризация).

Если процесс сопровождается изменением *степени окисления атома углерода* в органическом соединении, то выделяют также реакции окисления и восстановления. Окисление и восстановление органических веществ может проходить по какому-либо из названных выше типов реакций.

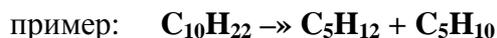
Реакции разложения

В результате реакции разложения из молекулы сложного органического вещества образуется несколько менее сложных или простых веществ:



К этому типу реакций относятся:

- реакции *крекинга* - расщепление углеродного скелета крупных молекул при нагревании и в присутствии катализаторов (реакции разложения при высокой температуре называют *пиролизом*);



- реакции *отщепления* (элиминирования) - отрыв от молекулы исходного органического соединения отдельных атомных групп при сохранении ее углеродного скелета.

Например:



Реакции соединения

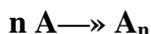
Молекула органического соединения и молекула простого или сложного вещества соединяются в новую молекулу, при этом другие продукты реакции не образуются:



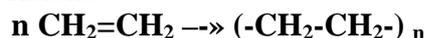
Такие реакции в органической химии обычно называют реакциями *присоединения*.



К реакциям присоединения относятся также реакции *полимеризации*:

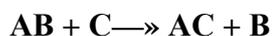


Например, образование полиэтилена:



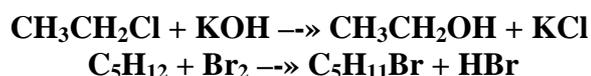
Реакции замещения

Атом или атомная группировка в молекуле органического соединения замещается на другой атом (или атомную группировку):



Реакции этого типа можно рассматривать как реакции обмена, но в органической химии предпочтительней термин "замещение", поскольку в обмене участвует (замещается) лишь меньшая часть органической молекулы.

Примеры:

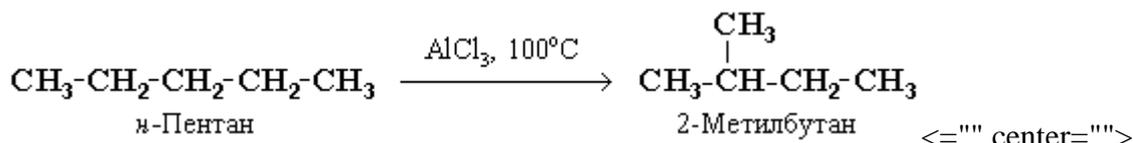


Реакции изомеризации или перегруппировки

В органическом соединении происходит переход (миграция) отдельных атомов или групп атомов от одного участка молекулы к другому без изменения ее качественного и количественного состава: $A \rightarrow B$

В этом случае исходное вещество и продукт реакции являются *изомерами* (структурными или пространственными).

Например, в результате перегруппировки может изменяться углеродный скелет молекулы:



Реакции окисления и восстановления

Окислительно-восстановительные реакции - реакции, в ходе которых меняется степень окисления атомов, входящих в молекулу. Для органических реакций этого типа применимы те же законы, что и для неорганических. Отличием является то, что в органической химии окислительно-восстановительные процессы рассматриваются прежде всего по отношению к органическому веществу и связываются с *изменением степени окисления углерода*, являющегося реакционным центром молекулы. Эти реакции могут проходить по типу реакций *присоединения, отщепления, замещения* и т.п.

Если атом углерода в органической молекуле окисляется (отдает электроны более электроотрицательному атому), то этот процесс относят к реакциям окисления, т.к. продукт восстановления окислителя (обычно неорганическое вещество) не является конечной целью данной реакции. И наоборот, реакцией восстановления считают процесс восстановления атома углерода в органическом веществе.

Часто в органической химии ограничиваются рассмотрением реакций окисления и восстановления как реакций, связанных с потерей и приобретением атомов водорода и кислорода.

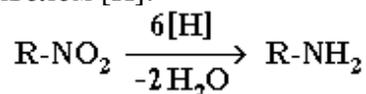
Вещество окисляется, если оно теряет атомы Н и (или) приобретает атомы О.

Кислородсодержащий окислитель обозначают символом [O]:



Вещество восстанавливается, если оно приобретает атомы Н и (или) теряет атомы О.

Восстановитель обозначают символом [H]:



Степень окисления углерода в его соединениях изменяется в диапазоне от -4 (например, в метане CH_4) до +4 (в CO_2). В органических соединениях атомы углерода в одной и той же молекуле могут иметь разные степени окисления:



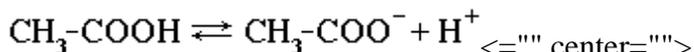
6.4.2. Классификация реакций по числу частиц, участвующих в элементарной стадии

По этому признаку все реакции можно разделить на диссоциативные (мономолекулярные) и ассоциативные (бимолекулярные, тримолекулярные и т.д.).

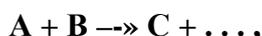
Мономолекулярные реакции - реакции, в которых участвует только одна молекула (частица):



К этому типу относятся реакции распада и изомеризации. Процессы электролитической диссоциации также соответствуют этому типу, например:



Бимолекулярные реакции - реакции типа



в которых происходит столкновение двух молекул (частиц). Это самый распространенный тип элементарных реакций.

Тримолекулярные реакции - реакции типа



в которых происходит столкновение трех молекул.

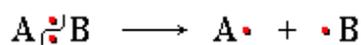
Тримолекулярные реакции встречаются довольно редко. Одновременное соударение большего числа частиц маловероятно.

6.4.3. Классификация реакций по механизму разрыва связей

В зависимости от способа разрыва ковалентной связи в реагирующей молекуле органические реакции подразделяются на *радикальные* и *ионные реакции*. Ионные реакции в свою очередь делятся по характеру реагента, действующего на молекулу, на *электрофильные* и *нуклеофильные*.

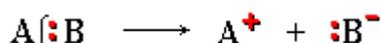
Разрыв ковалентной связи может происходить двумя способами, обратными механизмам ее образования

1. Разрыв связи, при котором каждый атом получает по одному электрону из общей пары, называется *гомолитическим*:



В результате гомолитического разрыва образуются сходные по электронному строению частицы, каждая из которых имеет неспаренный электрон. Такие частицы называются *свободными радикалами*.

2. Если при разрыве связи общая электронная пара остается у одного атома, то такой разрыв называется *гетеролитическим*:



В результате образуются разноименно заряженные ионы - *катион* и *анион*. Если заряд иона сосредоточен на атоме углерода, то катион называют *карбокатионом*, а анион - *карбанионом*.



Схема разрыва связи:



Гомолитический разрыв более характерен для неполярных и слабополярных связей, а гетеролитический - для полярных.

Органические ионы и радикалы

Органические катионы, анионы и свободные радикалы являются неустойчивыми промежуточными частицами. Они возникают при разрыве ковалентных связей на некоторых стадиях в сложных реакциях и сразу же вступают в дальнейшие превращения. Относительная устойчивость и, следовательно, вероятность образования той или иной частицы определяются возможностью рассредоточения (делокализации) заряда в ионе или неспаренного электрона в радикале. Чем больше рассредоточен заряд в ионе или неспаренный электрон в радикале, тем меньшим запасом энергии обладают эти частицы и тем они стабильнее. Возможность делокализации электронов в ионе или радикале зависит от их

строения и определяется влиянием атомов и атомных групп (электронными эффектами заместителей), связанных с атомом, несущим заряд или неспаренный электрон.

От устойчивости промежуточных частиц зависит *направление реакции*. Чем ниже энергия промежуточной частицы (т.е. больше устойчивость), тем меньше энергия активации ее образования. Это в значительной степени определяет направление реакции в соответствии с правилом:

реакция идет через образование наиболее устойчивых промежуточных частиц.

Пример:



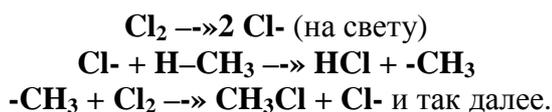
Радикальные реакции

- Реакции, в которых происходит *гомолитический* разрыв связей и образуются свободно-радикальные промежуточные частицы, называются *радикальными реакциями*.

Пример - реакция *радикального замещения* при хлорировании метана:

Общая схема реакции: $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$

Стадии процесса:



Механизм радикального замещения обозначается символом S_R (по первым буквам английских терминов: S – substitution [замещение], R – radical [радикал]).

Реакции с участием свободных радикалов характерны для соединений с неполярными и слабополярными связями.

Такие связи (например, C–C, C–H, Cl–Cl, O–O и т.п.) склонны к гомолитическому разрыву.

Условия проведения радикальных реакций:

- повышенная температура (часто реакцию проводят в газовой фазе),
- действие света или радиоактивного излучения,
- присутствие соединений - источников свободных радикалов (инициаторов),
- неполярные растворители.

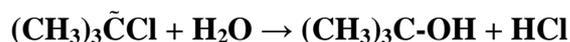
Ионные реакции

- Реакции, в которых происходит *гетеролитический* разрыв связей и образуются промежуточные частицы ионного типа, называются *ионными реакциями*.

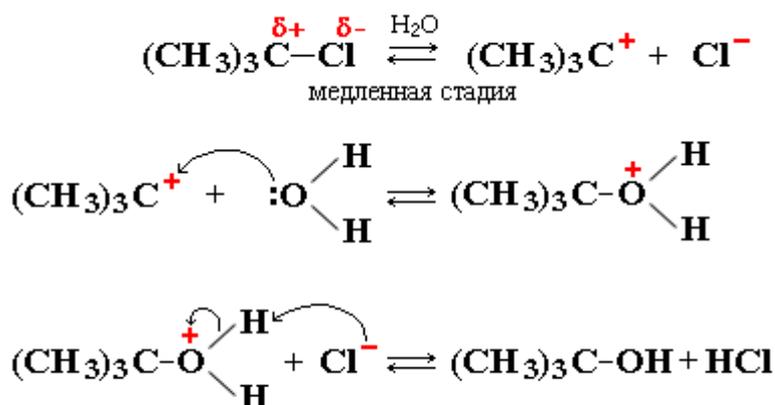
Такие реакции характерны для соединений с полярными связями (C-O, C-N, C-Cl) и связями с высокой поляризуемостью (C=C, C=C=C=C, C=O и т.п.), благодаря их склонности к гетеролитическому разрыву.

Пример ионной реакции - гидролиз 2-метил-2-хлорпропана (триметилхлорметана, *трет*-бутилхлорида)

Общая схема реакции:



Стадии процесса:



Органические катионы и анионы - неустойчивые промежуточные частицы. В отличие от неорганических ионов, постоянно присутствующих в водных растворах, они возникают только в момент реакции и сразу же вступают в дальнейшие превращения.

Условия ионных реакций:

- невысокая температура;
- полярные растворители, способные к сольватации образующихся ионов.

Действие света или радиоактивного излучения не влияет на скорость ионных реакций.

По характеру реагента, действующего на молекулу, ионные реакции делятся на *электрофильные* и *нуклеофильные*.

Электрофильные реакции

Электрофильной называется реакция, в которой молекула органического вещества подвергается действию **электрофильного реагента**.

Электрофильные ("любящие электроны") реагенты или **электрофилы** - это частицы (катионы или молекулы), имеющие свободную орбиталь на внешнем электронном уровне.

Примеры электрофильных частиц:

H^+ , CH_3^+ и другие карбокатионы, NO_2^+ , ZnCl_2 , AlCl_3 . Незаполненность внешнего электронного уровня в электрофиле показана [на примере \$\text{AlCl}_3\$](#) .

Электрофильное присоединение:

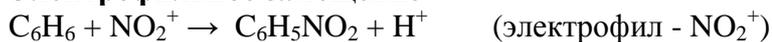


Стадии:



Механизм электрофильного присоединения обозначается символом A_E (по первым буквам английских терминов: A – addition [присоединение], E – electrophile [электрофил]).

Электрофильное замещение:



Катион NO_2^+ образуется в смеси конц. кислот HNO_3 и H_2SO_4 .

Обозначение механизма - S_E (S – substitution [замещение]).

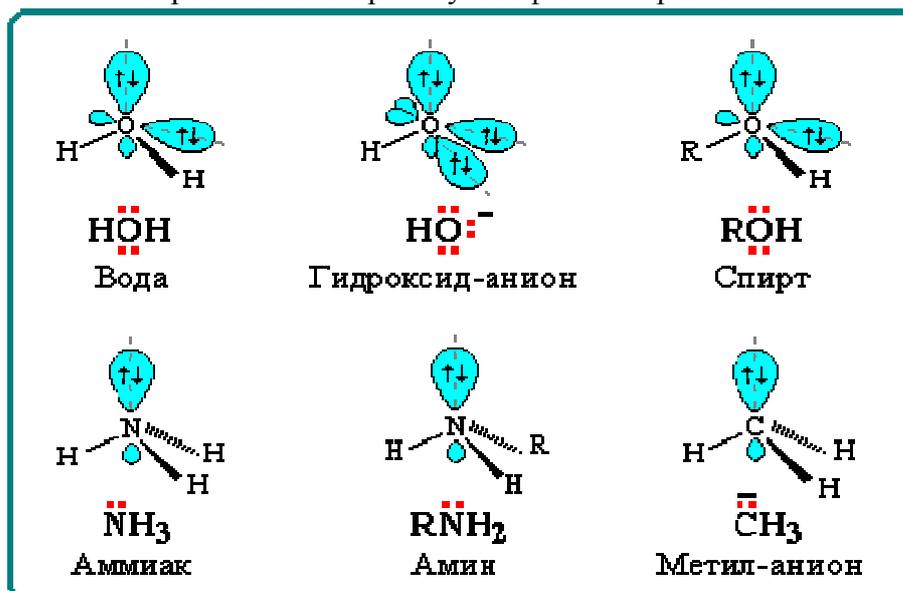
Нуклеофильные реакции

Нуклеофильной называется реакция, в которой молекула органического вещества подвергается действию **нуклеофильного реагента**.

Нуклеофильные ("любящие ядро") реагенты, или **нуклеофилы** - это частицы (анионы или молекулы), имеющие неподеленную пару электронов на внешнем электронном уровне.

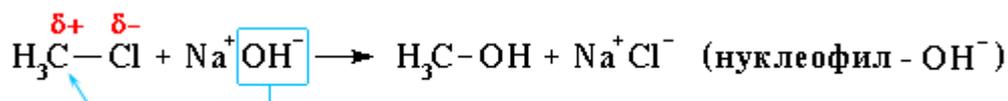
Примеры нуклеофильных частиц:

OH⁻, Cl⁻, Br⁻, CN⁻, H₂O, CH₃OH, NH₃.
Строение некоторых нуклеофильных реагентов



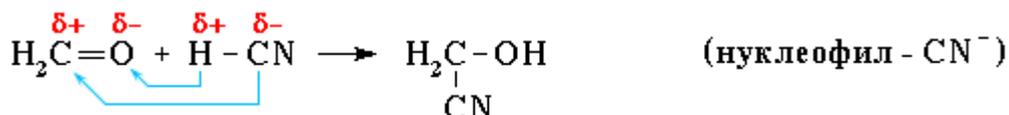
Примеры нуклеофильных реакций

Нуклеофильное замещение:



Механизм нуклеофильного замещения обозначается символом S_N (по первым буквам английских терминов: S – substitution [замещение], N – nucleophile [нуклеофил]).

Нуклеофильное присоединение:



Обозначение механизма - A_N (A – addition [присоединение]).

УГЛЕВОДОРОДЫ

Углеводороды - органические соединения, в состав которых входят только два элемента: углерод и водород.

Например: CH₄, C₂H₆, C₃H₆, C₆H₆, C₈H₁₀ и т.п.

В общем виде - C_xH_y.

Углеводороды имеют важное научное и практическое значение. Во-первых, представления о строении и свойствах этих веществ служат основой для изучения органических соединений других классов, т.к. молекулы любых органических веществ содержат углеводородные фрагменты. Во-вторых, знание свойств углеводородов

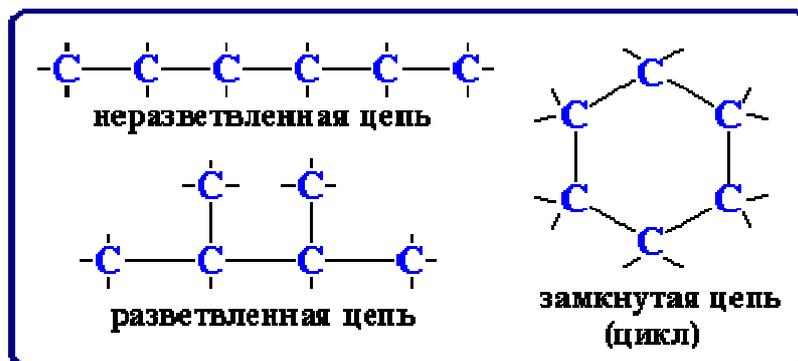
позволяет понять исключительную ценность этих соединений как исходного сырья для синтеза самых разнообразных органических веществ, широко используемых человеком.

Углеводороды содержатся в земной коре в составе нефти, каменного и бурого углей, природного и попутного газов, сланцев и торфа. Запасы этих полезных ископаемых на Земле не безграничны. Однако до настоящего времени они расходуются главным образом в качестве топлива (двигатели внутреннего сгорания, тепловые электростанции, котельные) и лишь незначительная часть используется как сырье в химической промышленности. Так, до 85% всей добываемой **нефти** идет на получение горюче-смазочных материалов и лишь около 15% применяется как химическое сырье. Поэтому важнейшей задачей является поиск и разработка альтернативных источников энергии, которые позволят более рационально использовать углеводородное сырье.

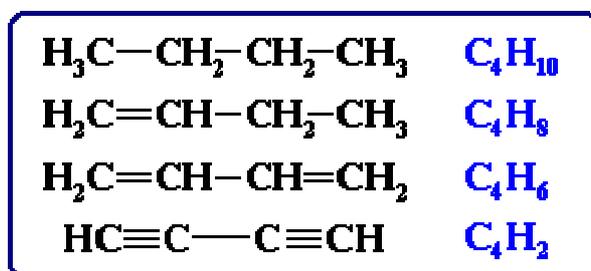
1.1. Многообразие углеводородов

В силу особенностей строения и свойств углерода его соединения с водородом весьма многочисленны и разнообразны. Это обусловлено рядом структурных факторов:

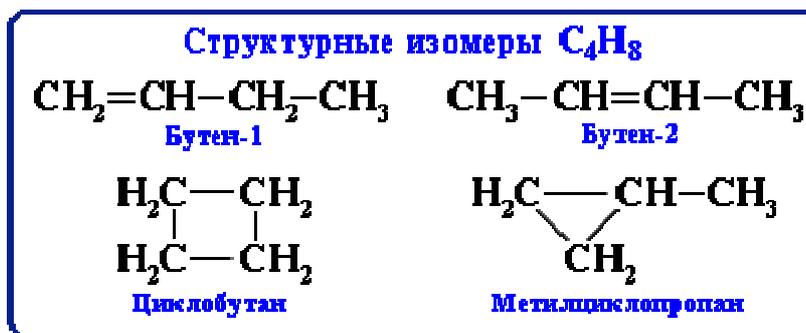
- атомы углерода способны соединяться между собой в цепи различного строения:



- даже при одинаковом количестве атомов углерода в молекулах углеводороды могут отличаться числом атомов водорода, например: C_6H_{14} , C_6H_{12} , C_6H_{10} , C_6H_8 , C_6H_6 ; или другой пример: молекулы с 4-мя атомами углерода могут содержать от 10-ти до 2-х атомов водорода:



- одному и тому же элементному составу молекул (одной молекулярной формуле) может соответствовать несколько различных веществ – **изомеров**. Например:



Многочисленность и разнообразие углеводородов требуют их классификации.

1.2. Классификация углеводородов

Классификацию углеводородов проводят по следующим структурным признакам, определяющим свойства этих соединений:

1. строение углеродной цепи (углеродного скелета);
2. наличие в цепи кратных связей $C=C$ и $C\equiv C$ (степень насыщенности).

1. В зависимости от строения углеродной цепи углеводороды подразделяют на две группы:

- **ациклические** или **алифатические**, т.е. "жирные" (от греческого слова "алеифар" – "жир", т.к. впервые структуры с длинными углеродными цепями были обнаружены в составе жиров);
- **циклические**.



Открытая (незамкнутая) цепь алифатических углеводородов может быть *неразветвленной* или *разветвленной*. Углеводороды с неразветвленной углеродной цепью называют нормальными (*n*-) углеводородами.

Среди циклических углеводородов выделяют:

- алициклические** (т.е. алифатические циклические);
- ароматические** (*арены*).

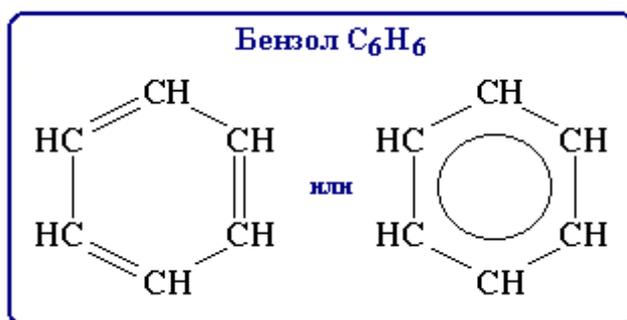
В этом случае классификационным признаком служит строение цикла.

К ароматическим углеводородам относят соединения, содержащие один или несколько циклов C_6H_6 (структура бензола).

2. По степени насыщенности различают:

- **насыщенные** (предельные) углеводороды (*алканы* и *циклоалканы*), в которых имеются только простые связи С-С и отсутствуют кратные связи;
- **ненасыщенные** (непредельные), содержащие наряду с одинарными связями С-С двойные и/или тройные связи (*алкены*, *алкадиены*, *алкины*, *циклоалкены*, *циклоалкины*).

Следует заметить, что хотя по составу бензол C_6H_6 формально соответствует ненасыщенным циклическим углеводородам (его молекулу часто изображают как шестичленный цикл с тремя двойными связями), по свойствам это соединение



резко отличается от ненасыщенных веществ из-за делокализации кратных связей. Поэтому соединения ряда бензола относят к самостоятельной группе **ароматических углеводородов** (*аренов*).

2.АЛКАНЫ (предельные углеводороды, парафины)

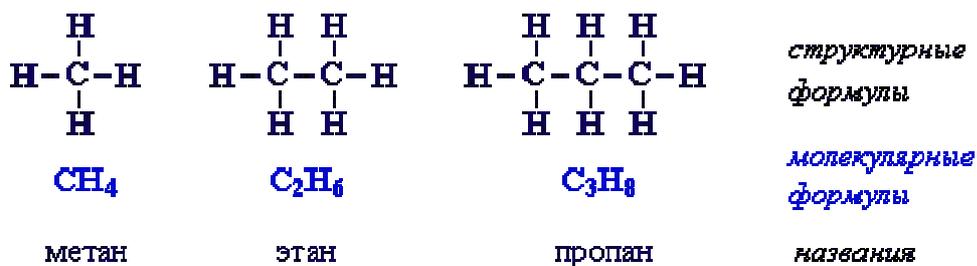
- **Алканы** – алифатические (ациклические) предельные углеводороды, в которых атомы углерода связаны между собой простыми (одинарными) связями в неразветвленные или разветвленные цепи.

Алканы – название предельных углеводородов по международной номенклатуре.

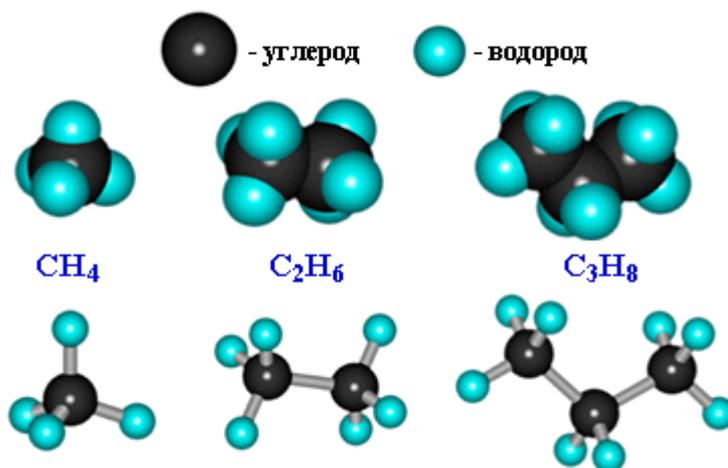
Парафины – исторически сложившееся название, отражающее свойства этих соединений (от лат. *parum affinis* – имеющий мало сродства, малоактивный).

Предельными, или *насыщенными*, эти углеводороды называют в связи с полным насыщением углеродной цепи атомами водорода.

Простейшие представители алканов:



Модели молекул:



При сравнении этих соединений видно, что они отличаются друг от друга на группу $-\text{CH}_2-$ (*метилен*). Добавляя к пропану еще одну группу $-\text{CH}_2-$, получим бутан C_4H_{10} , затем алканы C_5H_{12} , C_6H_{14} и т.д.

Теперь можно вывести общую формулу алканов. Число атомов углерода в ряду алканов примем за n , тогда число атомов водорода составит величину $2n+2$. Следовательно, состав алканов соответствует общей формуле $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$.

Поэтому часто используется такое определение:

- **Алканы** - углеводороды, состав которых выражается общей формулой $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, где n – число атомов углерода.

2.1. Гомологический ряд алканов

Алканы, имея общую формулу $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, представляют собой ряд родственных соединений с однотипной структурой, в котором каждый последующий член отличается от предыдущего на постоянную группу атомов ($-\text{CH}_2-$). Такая последовательность соединений называется *гомологическим рядом* (от греч. *homolog* - сходный), отдельные члены этого ряда – *гомологами*, а группа атомов, на которую различаются соседние гомологи, – *гомологической разностью*.

Гомологический ряд алканов легко составить, прибавляя каждый раз к предыдущей цепочке новый атом углерода и дополняя его оставшиеся валентности до 4-х атомами водорода. Другой вариант – добавление в цепь группы $-\text{CH}_2-$

CH_4 или $\text{H}-\text{CH}_2-\text{H}$ – первый член гомологического ряда – *метан* (содержит 1 атом С);

CH_3-CH_3 или $\text{H}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{H}$ – 2-й гомолог – *этан* (2 атома С);

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ или $\text{H-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-H}$ – 3-й гомолог – *пропан* (3 атома С);

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ или $\text{H-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-H}$ – *бутан* (4 атома С).

Суффикс **-ан** является характерным для названия всех алканов. Начиная с пятого гомолога, название алкана образуется из греческого числительного, указывающего число атомов углерода в молекуле, и суффикса **-ан**: пентан C_5H_{12} , гексан C_6H_{14} , гептан C_7H_{16} , октан C_8H_{18} , нонан C_9H_{20} , декан $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ и т.д.

Гомологи отличаются молекулярной массой, и следовательно, физическими характеристиками. С увеличением числа углеродных атомов в молекуле алкана (с ростом молекулярной массы) в гомологическом ряду наблюдается *закономерное изменение физических свойств гомологов* (переход количества в качество): повышаются температуры кипения и плавления, увеличивается плотность. Алканы от CH_4 до C_4H_{10} – газы, от C_5H_{12} до $\text{C}_{17}\text{H}_{36}$ – жидкости, далее – твердые вещества.

Имея одинаковый качественный состав и однотипные химические связи, гомологи обладают *сходными химическими свойствами*. Поэтому, зная химические свойства одного из членов гомологического ряда, можно предсказать химическое поведение и других членов этого ряда.

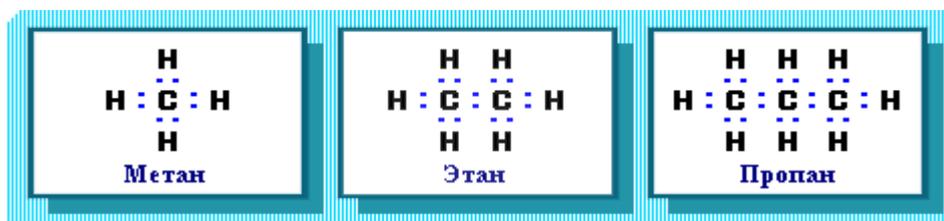
Для получения гомологов используются *общие методы синтеза*.

2.2. Строение алканов

Химическое строение (порядок соединения атомов в молекулах) простейших алканов – метана, этана и пропана – показывают их структурные формулы, приведенные в разделе 2. Из этих формул видно, что в алканах имеются два типа химических связей:

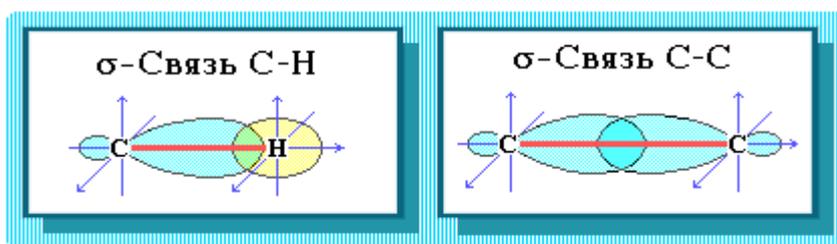
С–С и С–Н.

Связь С–С является ковалентной неполярной. Связь С–Н – ковалентная слабополярная, т.к. углерод и водород близки по электроотрицательности (2.5 – для углерода и 2.1 – для водорода). Образование ковалентных связей в алканах за счет общих электронных пар атомов углерода и водорода можно показать с помощью электронных формул:

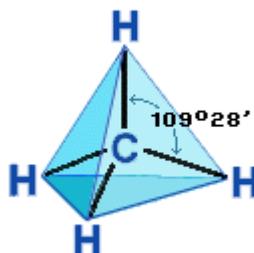


Электронные и структурные формулы отражают *химическое строение*, но не дают представления о *пространственном строении молекул*, которое существенно влияет на свойства вещества.

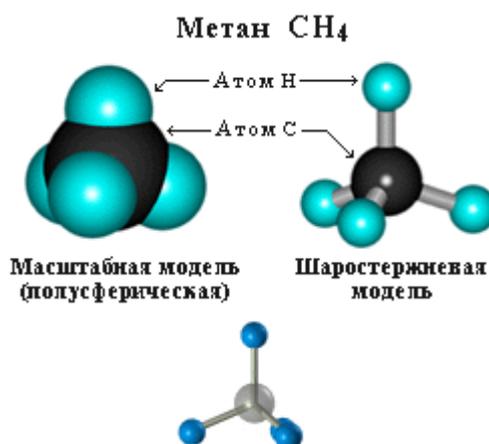
Пространственное строение, т.е. взаимное расположение атомов молекулы в пространстве, зависит от направленности атомных орбиталей (АО) этих атомов. В углеводородах главную роль играет пространственная ориентация атомных орбиталей углерода, поскольку сферическая $1s$ -АО атома водорода лишена определенной направленности.



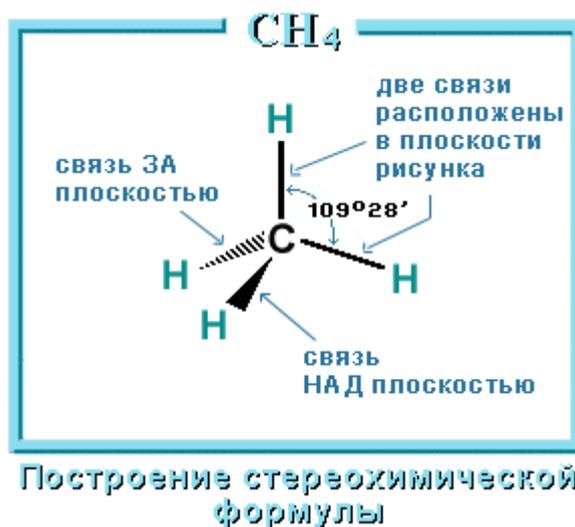
Четыре связи углерода направлены в пространстве под тетраэдрическим углом $109^{\circ}28'$. Поэтому молекула простейшего представителя алканов – метана CH_4 – имеет форму тетраэдра, в центре которого находится атом углерода, а в вершинах – атомы водорода:



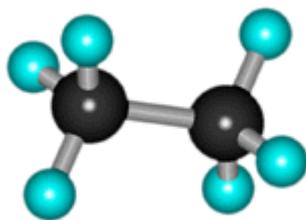
Валентный угол Н-С-Н равен $109^{\circ}28'$. Пространственное строение метана можно показать с помощью объемных (масштабных) и шаростержневых моделей.



Для записи удобно использовать пространственную (стереохимическую) формулу.

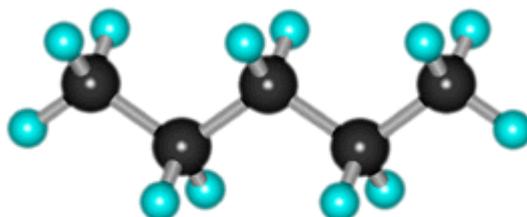


В молекуле следующего гомолога – этана C_2H_6 – два тетраэдрических sp^3 - атома углерода образуют более сложную пространственную конструкцию:

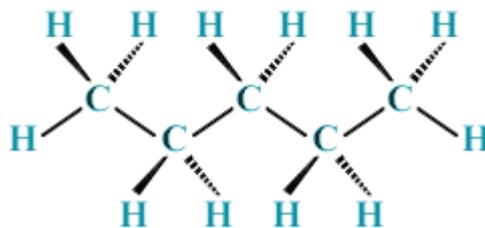


Для молекул алканов, содержащих свыше 2-х атомов углерода, характерны изогнутые формы. Это можно показать на примере *n*-бутана

Пентан C_5H_{12}



Модель молекулы



Стереохимическая формула

2.3. Изомерия алканов

- Изомерия – явление существования соединений, которые имеют одинаковый состав (одинаковую молекулярную формулу), но разное строение. Такие соединения называются *изомерами*.

Различия в порядке соединения атомов в молекулах (т.е. в химическом строении) приводят к *структурной изомерии*. Строение структурных изомеров отражается структурными формулами. В ряду алканов структурная изомерия проявляется при содержании в цепи 4-х и более атомов углерода, т.е. начиная с бутана C_4H_{10} . Если в молекулах одинакового состава и одинакового химического строения возможно различное взаимное расположение атомов в пространстве, то наблюдается *пространственная изомерия (стереоизомерия)*. В этом случае использование структурных формул недостаточно и следует применять модели молекул или пространственные (стереохимические) формулы.

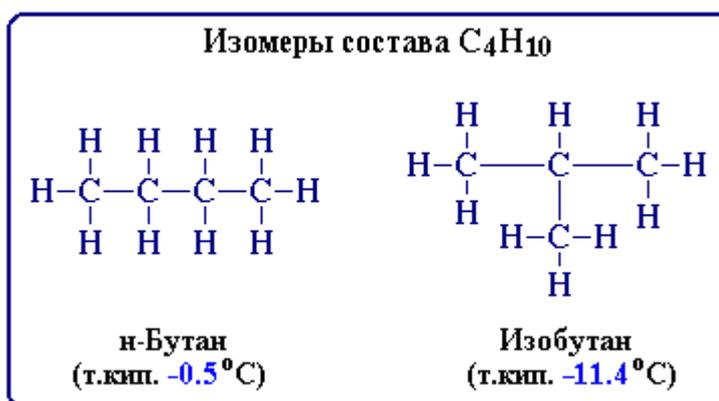
Алканы, начиная с этана C_2H_6 , существуют в различных пространственных формах, обусловленных внутримолекулярным вращением по связям C–C, и проявляют так называемую *поворотную изомерию*.

Кроме того, при наличии в молекуле 7-ми и более углеродных атомов, возможен еще один вид пространственной изомерии, когда два изомера относятся друг к другу как предмет и его зеркальное изображение (подобно тому, как левая рука относится к правой). Такие различия в строении молекул называют *зеркальной*, или *оптической*, изомерией.

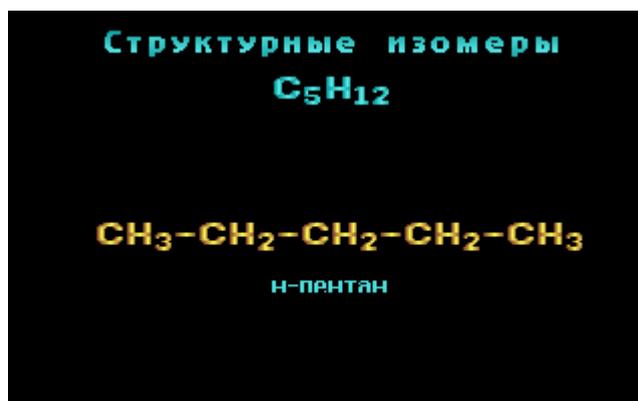
2.3.1. Структурная изомерия алканов

Причиной проявления структурной изомерии в ряду алканов является способность атомов углерода образовывать цепи различного строения. Этот вид структурной изомерии называется *изомерией углеродного скелета*.

Например, алкан состава C_4H_{10} может существовать в виде *двух* структурных изомеров:



а алкан C_5H_{12} – в виде *трех* структурных изомеров, отличающихся строением углеродной цепи:



С увеличением числа атомов углерода в составе молекул увеличиваются возможности для разветвления цепи, т.е. количество изомеров растет с ростом числа углеродных атомов.

Число изомеров в ряду алканов

Молекулярная формула	Число структурных изомеров
CH_4	1
C_2H_6	1
C_3H_8	1
C_4H_{10}	2
C_5H_{12}	3
C_6H_{14}	5
C_7H_{16}	9
C_8H_{18}	18
C_9H_{20}	35
$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	75
$\text{C}_{15}\text{H}_{32}$	4347

Структурные изомеры отличаются физическими свойствами. Алканы с разветвленным строением из-за менее плотной упаковки молекул и, соответственно, меньших межмолекулярных взаимодействий, кипят при более низкой температуре, чем их неразветвленные изомеры.

При выводе структурных формул изом в используют следующие приемы.

2.3.2. Поворотная изомерия алканов

Характерной особенностью σ -связей является то, что электронная плотность в них распределена симметрично относительно оси, соединяющей ядра связываемых атомов (цилиндрическая или вращательная симметрия). В результате внутримолекулярного вращения по связям С–С молекулы алканов, начиная с этана C_2H_6 , могут принимать разные геометрические формы.

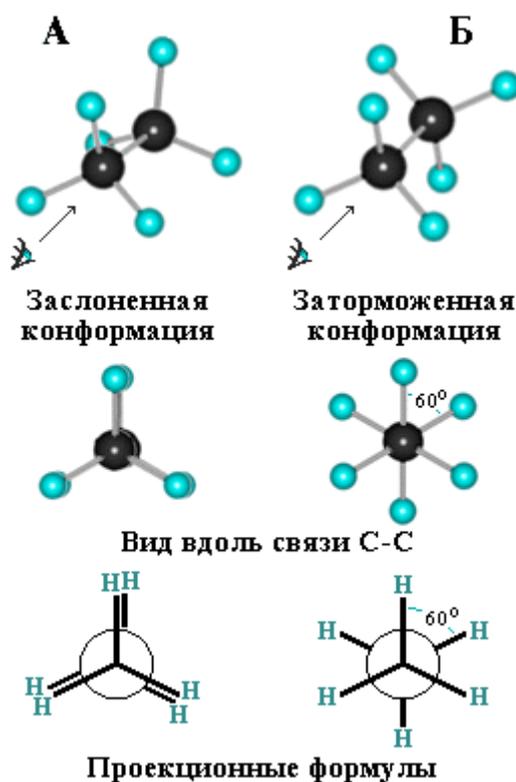
Различные пространственные формы молекулы, переходящие друг в друга путем вращения вокруг связей С–С, называют конформациями или *поворотными изомерами* (конформерами).

Поворотные изомеры молекулы представляют собой энергетически неравноценные ее состояния. Их взаимопревращение происходит быстро и постоянно в результате теплового движения. Поэтому поворотные изомеры не удается выделить в индивидуальном виде, но их существование доказано физическими методами. Некоторые конформации более устойчивы (энергетически выгодны) и молекула пребывает в таких состояниях более длительное время.

Рассмотрим поворотные изомеры на примере этана $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$:

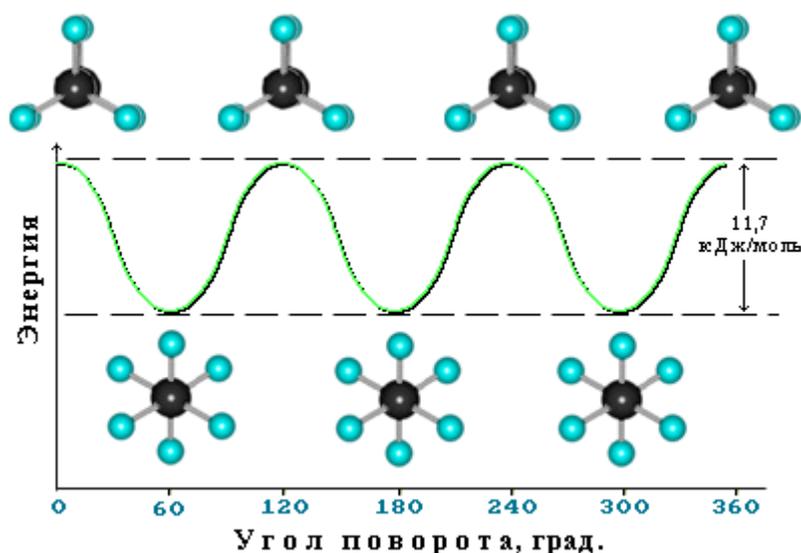


При вращении одной группы CH_3 относительно другой возникает множество неодинаковых форм молекулы, среди которых выделяют две характерные конформации (А и Б), отличающиеся поворотом на 60° :

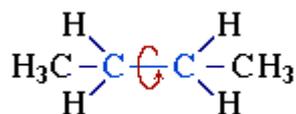


Эти поворотные изомеры этана отличаются расстояниями между атомами водорода, соединенными с разными атомами углерода. В конформации А атомы водорода сближены (заслоняют друг друга), их отталкивание велико, энергия молекулы максимальна. Такая конформация называется "заслоненной", она энергетически невыгодна и молекула переходит в конформацию Б, где расстояния между атомами Н у разных атомов углерода наибольшее и, соответственно, отталкивание минимально. Эта конформация называется "заторможенной", т.к. она энергетически более выгодна и молекула находится в этой форме больше времени.

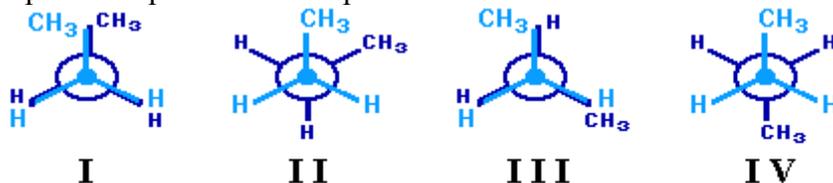
Энергия поворотных изомеров этана



С удлинением углеродной цепи число различных конформаций увеличивается. Так, вращение по центральной связи в *n*-бутане



приводит к четырем поворотным изомерам :

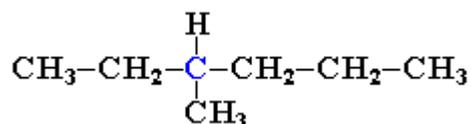


Конформации *n*-бутана

Наиболее устойчивым из них является конформер IV, в котором группы CH₃ максимально удалены друг от друга.

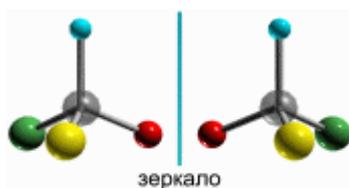
2.3.3. Зеркальная (оптическая) изомерия

Если атом углерода в молекуле связан с четырьмя различными атомами или атомными группами, например:



то возможно существование двух соединений с одинаковой структурной формулой, но отличающихся пространственным строением. Молекулы таких соединений относятся друг к другу как предмет и его зеркальное изображение и являются пространственными изомерами.

Изомерия этого вида называется оптической или зеркальной, изомеры – зеркальными изомерами или оптическими антиподами:



Молекулы оптических изомеров несовместимы в пространстве (как левая и правая руки), в них отсутствует плоскость симметрии.

Таким образом, **оптическими изомерами** называются пространственные изомеры, молекулы которых относятся между собой как предмет и несовместимое с ним зеркальное изображение.

Оптические изомеры имеют одинаковые физические и химические свойства, но различаются отношением к поляризованному свету. Такие изомеры обладают оптической активностью (один из них вращает плоскость поляризованного света влево, а другой - на

такой же угол вправо). Различия в химических свойствах наблюдаются только в реакциях с оптически активными реагентами.

Оптическая изомерия проявляется в органических веществах различных классов и играет очень важную роль в химии природных соединений.

2.4. Номенклатура

- Номенклатура органических соединений – система правил, позволяющих дать однозначное название каждому индивидуальному веществу.

Это язык химии, который используется для передачи в названиях соединений их строения. Соединению определенного строения соответствует одно систематическое название, и по этому названию можно представить строение соединения (его структурную формулу).

В настоящее время общепринятой является систематическая номенклатура ИЮПАК (IUPAC – *International Union of the Pure and Applied Chemistry* – Международный союз теоретической и прикладной химии).

Наряду с систематическими названиями используются также тривиальные (обыденные) названия, которые связаны с характерным свойством вещества, способом его получения, природным источником, областью применения и т.д., но не отражают его строения.

Для применения номенклатуры ИЮПАК необходимо знать названия и строение определенных фрагментов молекул – органических радикалов.

Термин "органический радикал" является структурным понятием и его не следует путать с термином "свободный радикал", который характеризует атом или группу атомов с неспаренным электроном.

2.4.1. Радикалы в ряду алканов

Если от молекулы алкана "отнять" один атом водорода, то образуется одновалентный "остаток" – углеводородный радикал ($R\cdot$).

Общее название одновалентных радикалов алканов – *алкилы* – образовано заменой суффикса *-ан* на *-ил*:

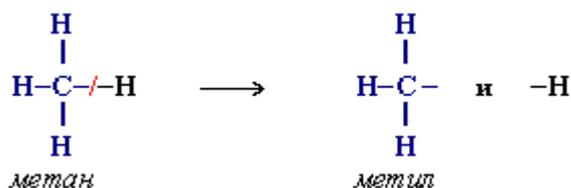
метан – *метил*, этан – *этил*, пропан – *пропил* и т.д.

Одновалентные радикалы выражаются общей формулой C_nH_{2n+1} .

Двухвалентный радикал получается, если удалить из молекулы 2 атома водорода. Например, из метана можно образовать двухвалентный радикал $-CH_2-$ *метилен*. В названиях таких радикалов используется суффикс *-илен*.

Названия радикалов, особенно одновалентных, используются при образовании названий разветвленных алканов и других соединений. Такие радикалы можно рассматривать как составные части молекул, их конструкционные детали. Чтобы дать название соединению необходимо представить, из каких "деталей"-радикалов составлена его молекула.

Метану CH_4 соответствует один одновалентный радикал *метил* CH_3 .



От этана C_2H_6 можно произвести также только один радикал – *этил*- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ (или C_2H_5).

Пропану $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ соответствуют два изомерных радикала $\text{-C}_3\text{H}_7$:



Радикалы подразделяются на *первичные*, *вторичные* и *третичные* в зависимости от того, у какого атома углерода (первичного, вторичного или третичного) находится свободная валентность. По этому признаку *n-пропил* относится к первичным радикалам, а *изопропил* – к вторичным.

Двум алканам C_4H_{10} (*n*-бутан и изобутан) соответствует 4 одновалентных радикала $\text{-C}_4\text{H}_9$:

Алкан	Радикал	Название радикала
$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-CH}_3$ <i>n</i> -бутан	$\text{-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-CH}_3$	<i>n</i> -бутил
	$\begin{array}{c} \text{-CH-CH}_2\text{-CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	<i>втор</i> -бутил
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ <i>изобутан</i>	$\text{-CH}_2\text{-CH-CH}_3$ $\quad $ $\quad \text{CH}_3$	изобутил
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{-C-CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	<i>трет</i> -бутил

- от *n*-бутана производятся *n*-бутил (первичный радикал) и *втор*-бутил (вторичный радикал), - от изобутана – *изобутил* (первичный радикал) и *трет*-бутил (третичный радикал).

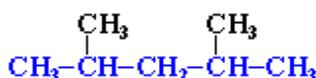
Таким образом, в ряду радикалов также наблюдается явление изомерии, но при этом число изомеров больше, чем у соответствующих алканов.

Одновалентные радикалы – фрагменты "конструкций" молекул различных органических соединений.

2.4.2. Правила построения названий алканов по систематической международной номенклатуре ИЮПАК

1. Для простейших алканов (C₁-C₄) приняты тривиальные названия: метан, этан, пропан, бутан, изобутан.
2. Начиная с пятого гомолога, названия *нормальных* (неразветвленных) алканов строят в соответствии с числом атомов углерода, используя греческие числительные и суффикс *-ан*: пентан, гексан, гептан, октан, нонан, декан и т.д.
3. В основе названия *разветвленного* алкана лежит название входящего в его конструкцию нормального алкана с наиболее длинной углеродной цепью. При этом углеводород с разветвленной цепью рассматривают как продукт замещения атомов водорода в нормальном алкане углеводородными радикалами.

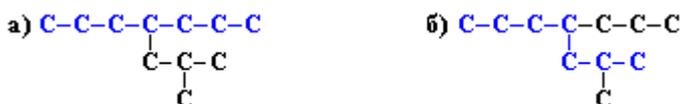
Например, алкан



рассматривается как замещенный *пентан*, в котором два атома водорода замещены на радикалы $-\text{CH}_3$ (*метил*).

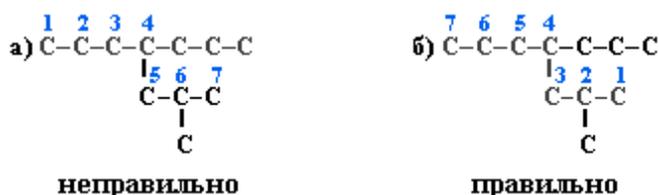
Порядок построения названия разветвленного алкана

1. Выбрать в молекуле главную углеродную цепь. Во-первых, она должна быть самой длинной. Во-вторых, если имеются две или более одинаковые по длине цепи, то из них выбирается наиболее разветвленная. Например, в молекуле есть 2 цепи с одинаковым числом (7) атомов C (выделены цветом):



В случае (а) цепь имеет 1 заместитель, а в (б) – 2. Поэтому следует выбрать вариант (б).

2. Пронумеровать атомы углерода в главной цепи так, чтобы атомы C, связанные с заместителями, получили возможно меньшие номера. Поэтому нумерацию начинают с ближайшего к ответвлению конца цепи. Например:



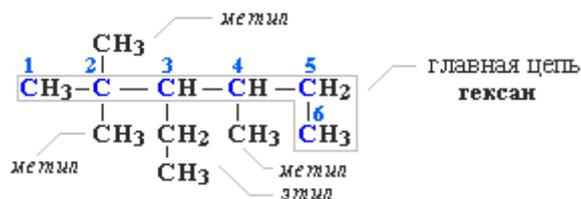
3. Назвать все радикалы (заместители), указав впереди цифры, обозначающие их местоположение в главной цепи. Если есть несколько одинаковых заместителей, то для каждого из них через запятую записывается цифра (местоположение), а их количество указывается приставками *ди-*, *три-*, *тетра-*, *пента-* и т.д. (например, *2,2-диметил* или *2,3,3,5-тетраметил*).
4. Названия всех заместителей расположить в алфавитном порядке (так установлено последними правилами ИЮПАК).

5. Назвать главную цепь углеродных атомов, т.е. соответствующий нормальный алкан.

Таким образом, в названии разветвленного алкана

корень+суффикс – название нормального алкана
(греч. числительное+суффикс "ан"),
приставки – цифры и названия углеводородных радикалов.

Пример построения названия:



2.5. Химические свойства алканов

- Химические свойства любого соединения определяются его строением, т.е. природой входящих в его состав атомов и характером связей между ними.

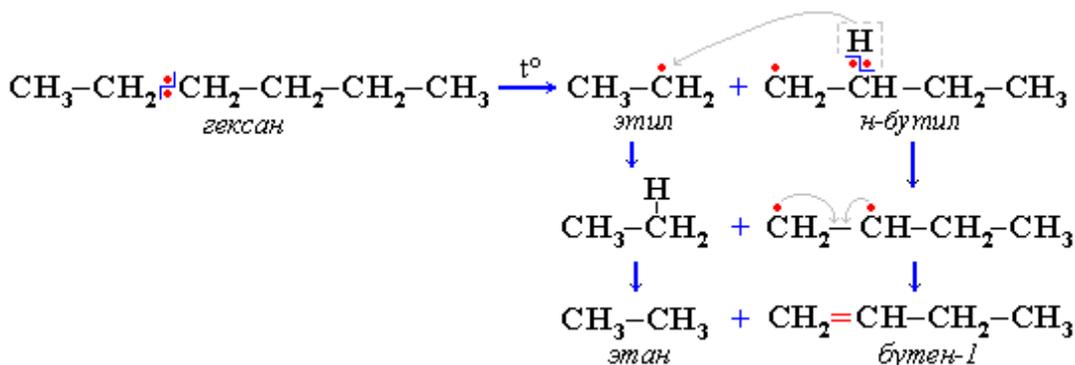
Исходя из этого положения и справочных данных о связях С–С и С–Н, попробуем предсказать, какие реакции характерны для алканов.

Характеристики связей в алканах

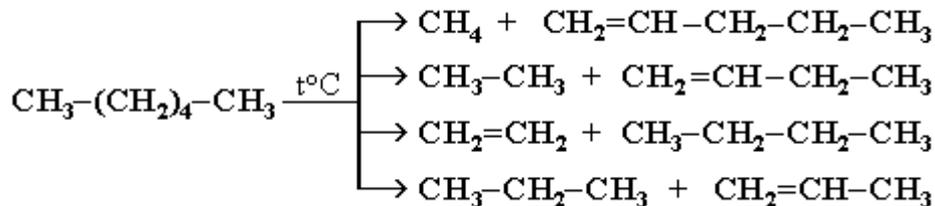
Связь	Энергия связи, кДж/моль	Длина связи, нм	Дипольный момент, Д
С–С	348	0,154	0
С–Н	414	0,110	0,40

Во-первых, предельная насыщенность алканов не допускает реакций присоединения, но не препятствует реакциям разложения, изомеризации и замещения. Во-вторых, симметричность неполярных С–С и слабополярных С–Н ковалентных связей (см. значения дипольных моментов в табл. 2.5.1) предполагает их гомолитический (симметричный) разрыв на свободные радикалы. Следовательно, для реакций алканов характерен *радикальный механизм*.

Поскольку гетеролитический разрыв связей С–С и С–Н в обычных условиях не происходит, то в ионные реакции алканы практически не вступают. Это проявляется в их устойчивости к действию полярных реагентов (кислот, щелочей, окислителей ионного типа: KMnO_4 ,



Разрыв C–C-связи возможен в любом случайном месте молекулы. Поэтому образуется смесь алканов и алкенов с меньшей, чем у исходного алкана, молекулярной массой.



В общем виде этот процесс можно выразить схемой:



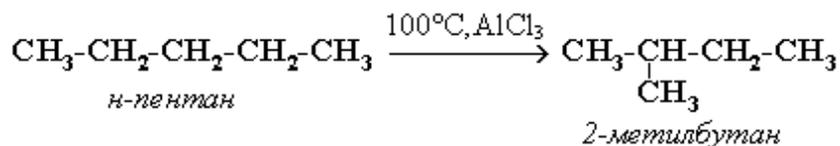
При более высокой температуре (свыше 1000 °C) происходит разрыв не только связей C–C, но и более прочных связей C–H. Например, термический крекинг метана используется для получения сажи (чистый углерод) и водорода:



2.5.2. Изомеризация алканов

Алканы нормального строения под влиянием катализаторов и при нагревании способны превращаться в разветвленные алканы без изменения состава молекул, т.е. вступать в реакции изомеризации. В этих реакциях участвуют алканы, молекулы которых содержат не менее 4-х углеродных атомов.

Например, изомеризация н-пентана в изопентан (2-метилбутан) происходит при 100°C в присутствии катализатора хлорида алюминия:

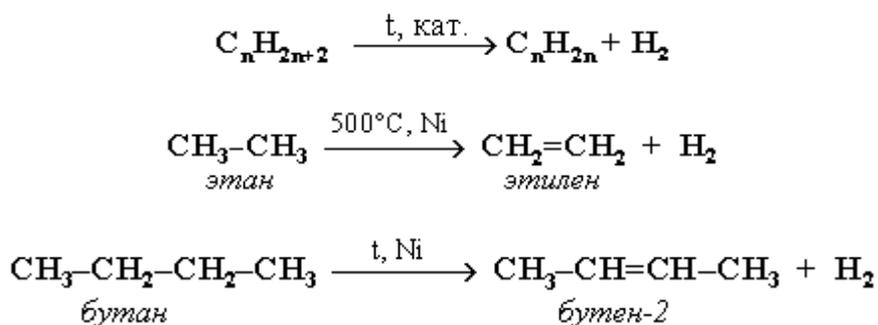


Исходное вещество и продукт реакции изомеризации имеют одинаковые молекулярные формулы и являются структурными изомерами (изомерия углеродного скелета).

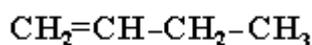
2.5.3. Дегидрирование алканов

При нагревании алканов в присутствии катализаторов происходит их *каталитическое дегидрирование* за счет разрыва связей C–H и отщепления атомов водорода от соседних

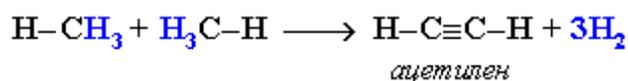
углеродных атомов. При этом алкан превращается в алкен с тем же числом углеродных атомов в молекуле:



Наряду с бутеном-2 в этой реакции образуется также бутен-1.



При $t = 1500^\circ C$ происходит межмолекулярное дегидрирование *метана* по схеме:



Эта реакция используется для промышленного получения ацетилена.

2.5.4. Реакции окисления алканов

В органической химии реакции окисления и восстановления рассматриваются как реакции, связанные с потерей и приобретением органическим соединением атомов водорода и кислорода. Эти процессы, естественно, сопровождаются изменением степеней окисления атомов

Окисление органического вещества – введение в его состав кислорода и (или) отщепление водорода. Восстановление – обратный процесс (введение водорода и отщепление кислорода). Учитывая состав алканов ($C_n H_{2n+2}$), можно сделать вывод о их неспособности вступать в реакции восстановления, но возможности участвовать в реакциях окисления.

Алканы – соединения с низкими степенями окисления углерода (рис. 2.5.4.1) и в зависимости от условий реакции они могут окисляться с образованием различных соединений.

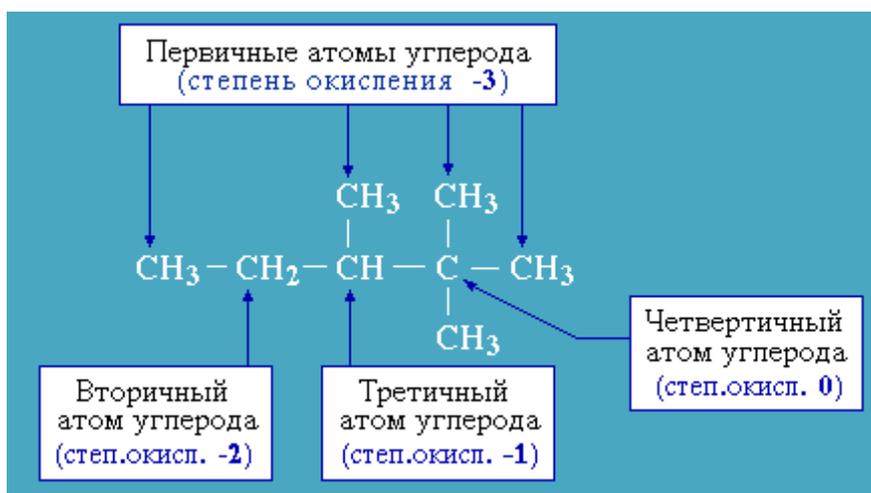
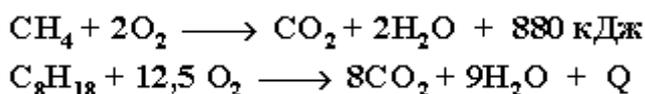


Рис. 2.5.4.1. Степени окисления атомов углерода

При обычной температуре алканы не вступают в реакции даже с сильными окислителями ($\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4 и т.п.). При внесении в открытое пламя алканы горят. При этом в избытке кислорода происходит их полное окисление до CO_2 , где углерод имеет высшую степень окисления +4, и воды. Горение углеводородов приводит к разрыву всех связей C–C и C–H и сопровождается выделением большого количества тепла (экзотермическая реакция).

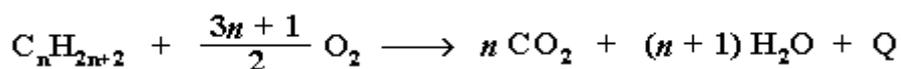
Примеры:



Низшие гомологи (метан, этан, пропан, бутан) образуют с воздухом взрывоопасные смеси, что необходимо учитывать при их использовании.

Процесс горения углеводородов широко используется для получения энергии (в двигателях внутреннего сгорания, в тепловых электростанциях и т.п.).

Уравнение реакции горения алканов в общем виде:

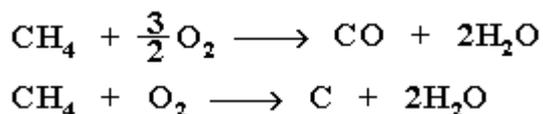


Из этого уравнения следует, что с увеличением числа углеродных атомов (n) в алкане увеличивается количество кислорода, необходимого для его полного окисления. При горении высших алканов ($n \gg 1$) кислорода, содержащегося в воздухе, может оказаться недостаточно для их полного окисления до CO_2 . Тогда образуются продукты частичного окисления:

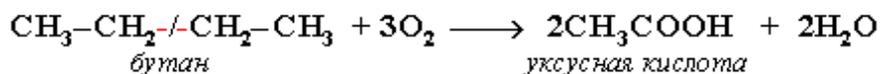
угарный газ CO (степень окисления углерода +2),

сажа (мелкодисперсный углерод, нулевая степень окисления). Поэтому высшие алканы горят на воздухе коптящим пламенем, а выделяющийся попутно токсичный угарный газ (без запаха и цвета) представляет опасность для человека.

Горение метана при недостатке кислорода происходит по уравнениям:

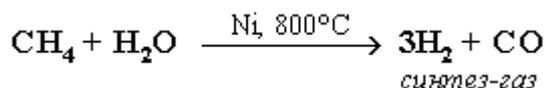


Последняя реакция используется в промышленности для получения сажи из природного газа, содержащего 80-97% метана. Частичное окисление алканов при относительно невысокой температуре и с применением катализаторов сопровождается разрывом только части связей С-С и С-Н и используется для получения ценных продуктов: карбоновых кислот, кетонов, альдегидов, спиртов. Например, при неполном окислении бутана (разрыв связи С₂-С₃) получают уксусную кислоту:



Высшие алканы ($n > 25$) под действием кислорода воздуха в жидкой фазе в присутствии солей марганца превращаются в смесь карбоновых кислот со средней длиной цепи С₁₂-С₁₈, которые используются для получения моющих средств и поверхностно-активных веществ.

Важное значение имеет реакция взаимодействия метана с водяным паром, в результате которой образуется смесь оксида углерода (II) с водородом – "синтез-газ":



Эта реакция используется для получения водорода. Синтез-газ служит сырьем для получения различных углеводородов.

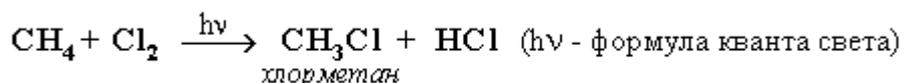
2.5.5. Реакции замещения

В молекулах алканов связи С-Н пространственно более доступны для атаки другими частицами, чем менее прочные связи С-С. В определенных условиях происходит разрыв именно С-Н-связей и осуществляется замена атомов водорода на другие атомы или группы атомов.

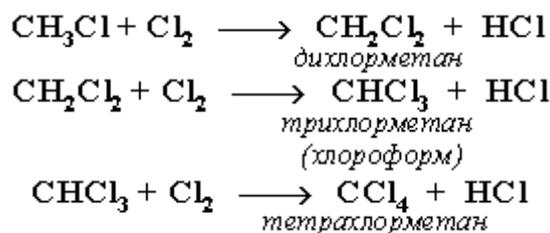
1. Галогенирование

Галогенирование алканов – реакция замещения одного или более атомов водорода в молекуле алкана на галоген. Продукты реакции называют галогеналканами или галогенопроизводными алканов. Реакция алканов с хлором и бромом идет на свету или при нагревании.

Хлорирование метана:



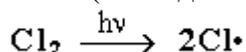
При достаточном количестве хлора реакция продолжается дальше и приводит к образованию смеси продуктов замещения 2-х, 3-х и 4-х атомов водорода:



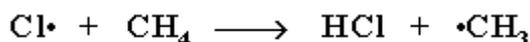
Реакция галогенирования алканов протекает по радикальному цепному механизму, т.е. как цепь последовательных превращений с участием свободно-радикальных частиц.

Механизм радикального замещения (символ S_R):

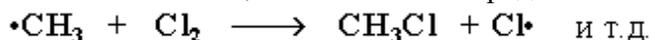
1 стадия – *зарождение цепи* - появление в зоне реакции свободных радикалов. Под действием световой энергии гомолитически разрушается связь в молекуле Cl_2 на два атома хлора с неспаренными электронами (свободные радикалы) $\text{Cl}\cdot$:



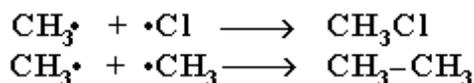
2 стадия – *рост (развитие) цепи*. Свободные радикалы, взаимодействуя с молекулами, порождают новые радикалы и развивают цепь превращений:



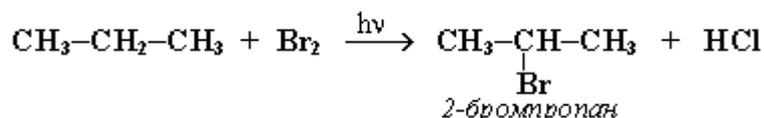
(Реакция $\text{Cl}\cdot + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{H}\cdot$ не идет, т.к. энергия атомарного водорода $\text{H}\cdot$ значительно выше, чем метильного радикала $\cdot\text{CH}_3$).



3 стадия – *обрыв цепи*. Радикалы, соединяясь друг с другом, образуют молекулы и обрывают цепь превращений:



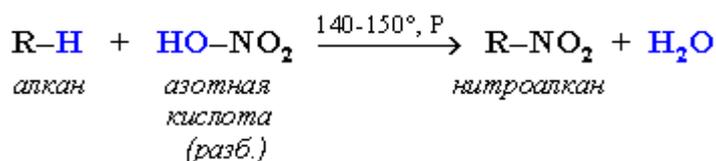
При хлорировании или бромировании алкана с вторичными или третичными атомами углерода легче всего идет замещение водорода у третичного атома, труднее у вторичного и еще труднее у первичного. Это объясняется большей устойчивостью третичных и вторичных углеводородных радикалов по сравнению с первичными вследствие делокализации неспаренного электрона. Поэтому, например, при бромировании пропана основным продуктом реакции является 2-бромпропан:



2. Нитрование алканов (реакция [Коновалова](#))

На алканы действует разбавленная азотная кислота при нагревании и давлении. В результате происходит замещение атома водорода на остаток азотной кислоты – нитрогруппу NO_2 . Эту реакцию называют реакцией нитрования, а продукты реакции – нитросоединениями.

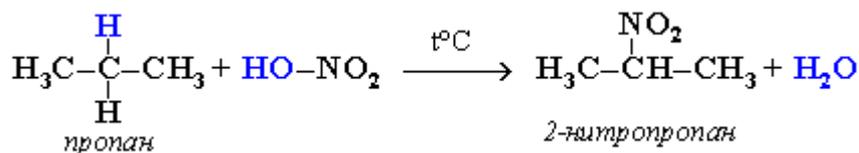
Схема реакции:



При нитровании алканов также соблюдается порядок реакционной способности С-Н связей, характерный для реакций радикального замещения:



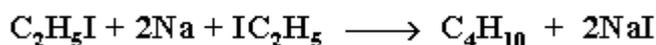
Например:



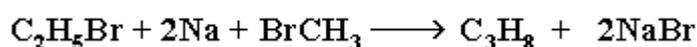
2.6. Галогеналканы

Галогенопроизводные алканов (галогеналканы) имеют очень важное значение для синтеза многих соединений. Замена атомов водорода на галоген делает соединение химически активным, т.к. связь углерода с более электроотрицательным атомом галогена является полярной и довольно реакционноспособной в реакциях ионного типа. Полярность ковалентной связи, например С-Cl, приводит к смещению электронной плотности соседних связей в молекуле ([индуктивный эффект](#)).

Галогенопроизводные алканов широко применяются для синтеза алканов с заданным строением молекул. Для этого используется реакция взаимодействия их с активными металлами (реакция [Вюрца](#)):



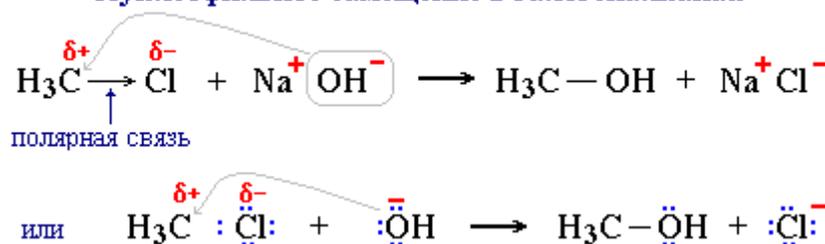
Если в реакции использовать разные галогенопроизводные, то получается смесь трех продуктов. Например:



Кроме пропана образуются бутан C_4H_{10} (из 2-х молекул $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$) и этан C_2H_6 (из 2-х молекул CH_3Br).

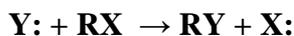
Для галогенпроизводных характерно **замещение галогена** на другие группы атомов при действии воды, оснований и солей. Эти реакции протекают по механизму **нуклеофильного замещения** (S_N), т.к. положительно заряженный углеродный атом, связанный с галогеном, является центром атаки [нуклеофильными частицами](#).

Нуклеофильное замещение в галогеналканах



Под действием нуклеофильного реагента (донора пары электронов) **ОН** происходит гетеролитический разрыв полярной связи C-Cl. Электронная пара этой связи отходит к более электроотрицательному атому Cl, который превращается в анион Cl⁻

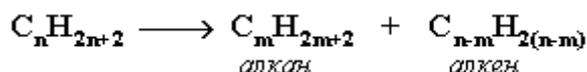
Нуклеофильное замещение в общем виде



2.7. Получение алканов

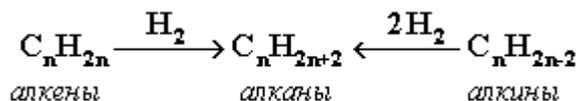
Алканы выделяют из природных источников (природный и попутный газы, нефть, каменный уголь). Используются также синтетические методы.

1. Крекинг нефти (промышленный способ)

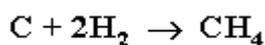


При крекинге алканы получают вместе с непредельными соединениями (алкенами). Этот способ важен тем, что при разрыве молекул высших алканов получается очень ценное сырье для органического синтеза: пропан, бутан, изобутан, изопентан и др.

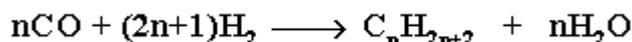
2. Гидрирование непредельных углеводородов:



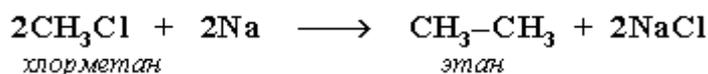
3. Газификация твердого топлива (при повышенной температуре и давлении, катализатор Ni):



4. Из синтез-газа (CO + H₂) получают смесь алканов:



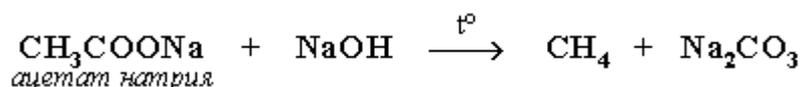
5. Синтез более сложных алканов из галогенопроизводных с меньшим числом атомов углерода:



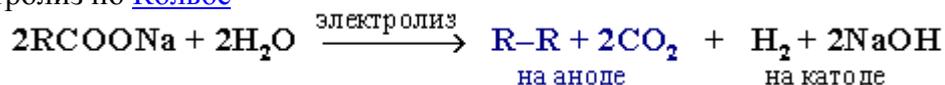
(реакция [Вюрца](#))

6. Из солей карбоновых кислот:

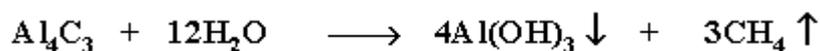
а) сплавление со щелочью (реакция [Дюма](#))



б) электролиз по [Кольбе](#)



7. Разложение карбидов металлов (метанидов) водой:



2.8. Применение алканов

Предельные углеводороды находят широкое применение в самых разнообразных сферах жизни и деятельности человека.

Газообразные алканы (метан и пропан-бутановая смесь) используются в качестве ценного топлива. Жидкие углеводороды составляют значительную долю в моторных и ракетных топливах и используются в качестве растворителей. Вазелиновое масло (смесь жидких углеводородов с числом атомов углерода до 15) - прозрачная жидкость без запаха и вкуса, используется в медицине, парфюмерии и косметике. Вазелин (смесь жидких и твердых предельных углеводородов с числом углеродных атомов до 25) применяется для приготовления мазей, используемых в медицине. Парафин (смесь твердых углеводородов C_{19} - C_{35}) - белая твердая масса без запаха и вкуса ($t_{\text{пл}} = 50$ - 70°C) - применяется для изготовления свечей, пропитки спичек и упаковочной бумаги, для тепловых процедур в медицине и т.д. В современной нефтехимической промышленности предельные углеводороды являются базой для получения разнообразных органических соединений, важным сырьем в процессах получения полупродуктов для производства пластмасс, каучуков, синтетических волокон, моющих средств и многих других веществ. Нормальные предельные углеводороды средней молекулярной массы используются как питательный субстрат в микробиологическом синтезе белка из нефти. Большое значение имеют галогенопроизводные алканов, которые используются как растворители, хладагенты и сырье для дальнейших синтезов.

2.9. Контрольные вопросы

1. Состав алканов отражает общая формула . . .

- а) C_nH_{2n} б) $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ в) $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ г) $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$

Варианты ответов (выберите правильный):

[Ответ 1](#): формула а

[Ответ 2](#): формула б

[Ответ 3](#): формула в

[Ответ 4](#): формула г

2. Какие соединения относятся к гомологическому ряду метана:

- а) C_2H_4 б) C_3H_8 в) C_4H_{10} г) C_5H_{12} д) C_7H_{14} ?

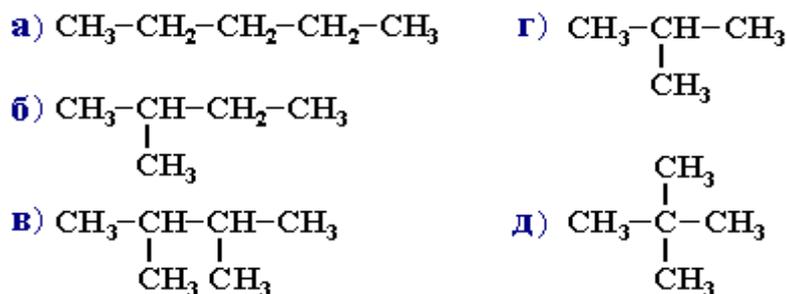
Ответ 1: соединения а, в, г

Ответ 2: соединения б, г, д

Ответ 3: соединения б, в, г

Ответ 4: соединения г, д

3. Какие из представленных соединений являются структурными изомерами ?



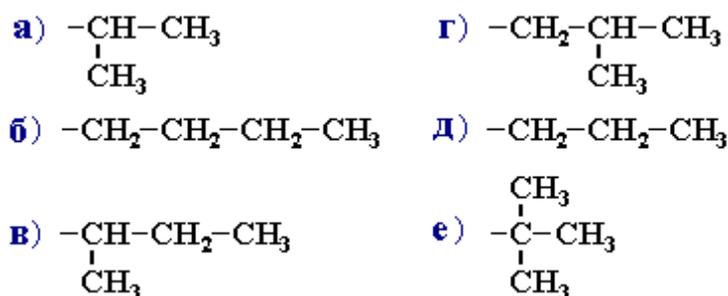
Ответ 1: соединения а, в, г

Ответ 2: соединения б, г, д

Ответ 3: соединения б, в, г

Ответ 4: соединения а, б, д

4. Укажите названия углеводородных радикалов:



Ответ 1: а - н-пропил; б - н-бутил; в - изобутил;

г - втор-бутил; д - изопропил; е - трет-бутил.

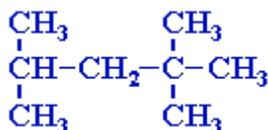
Ответ 2: а - изопропил; б - н-бутил; в - втор-бутил;

г - изобутил; д - н-пропил; е - трет-бутил.

Ответ 3: а - изопропил; б - н-пропил; в - изобутил;

г - трет-бутил; д - н-бутил; е - втор-бутил.

5. Назовите по систематической номенклатуре "изооктан" (стандарт моторного топлива с октановым числом 100):



Ответ 1: 1,1,3,3-тетраметилбутан

Ответ 2: 2,2,4-метилпентан

Ответ 3: 2,4,4-триметилпентан

Ответ 4: 2,2,4-триметилпентан

6. С какими реагентами могут взаимодействовать алканы:

- а) Br₂ (р-р); б) Br₂, t; в) H₂SO₄;
г) HNO₃ (разб), t; д) KMnO₄; е) NaOH ?

Ответ 1: а, б, г, д

Ответ 2: б, в, е

Ответ 3: а, д

Ответ 4: б, г

Ответ 5: б, г, д, е

7. Какой галогеналкан нужен для получения 2,5-диметилгексана по реакции Вюрца без побочных продуктов?

Ответ 1: 2-бром-2-метилпропан

Ответ 2: 2-бромпропан + 1-бром-3-метилбутан

Ответ 3: 1-бром-2-метилпропан

Ответ 4: бромэтан + 1-бромбутан

8. Укажите наиболее вероятный продукт монобромирования 2,2,3-триметилбутана.

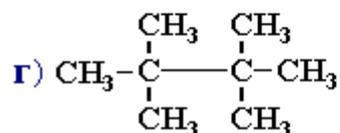
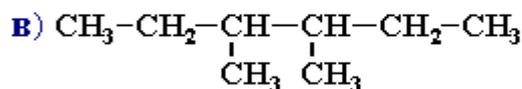
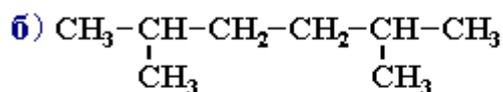
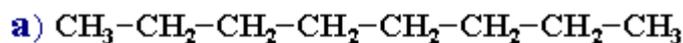
Ответ 1: 2-бром-2,3,3-триметилбутан

Ответ 2: 1-бром-2,2,3-триметилбутан

Ответ 3: 1-бром-2,3,3-триметилбутан

Ответ 4: 2-бром-2,2,3-триметилбутан

9. Какова структурная формула углеводорода C₈H₁₈, если он может быть получен по реакции Вюрца из первичного галогеналкана в качестве единственного продукта реакции, а при его мононитровании образуется третичное нитросоединение?



Ответ 1: формула а

Ответ 2: формула б

Ответ 3: формула в

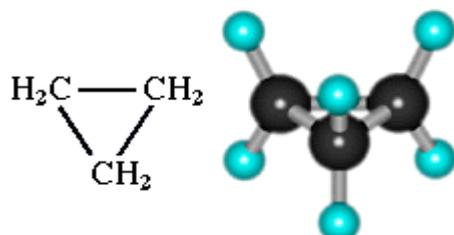
Ответ 4: формула г

3. ЦИКЛОАЛКАНЫ

- Циклоалканы (циклопарафины, нафтены, цикланы, полиметилены) – предельные углеводороды с замкнутой (циклической) углеродной цепью.

Атомы углерода в циклоалканах, как и в алканах, находятся в sp^3 -гибризованном состоянии и все их валентности полностью насыщены.

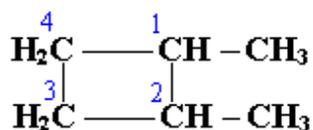
Простейший циклоалкан – циклопропан C_3H_6 – представляет собой плоский трехчленный карбоцикл.



Остальные циклы имеют неплоское строение вследствие стремления атомов углерода к образованию тетраэдрических валентных углов.



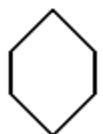
По правилам международной номенклатуры в циклоалканах главной считается цепь углеродных атомов, образующих цикл. Название строится по названию этой замкнутой цепи с добавлением приставки "цикло" (циклопропан, циклобутан, циклопентан, циклогексан и т.д.). При наличии в цикле заместителей нумерацию атомов углерода в кольце проводят так, чтобы ответвления получили возможно меньшие номера. Так, соединение



следует назвать 1,2-диметилциклобутан, а не 2,3-диметилциклобутан, или 3,4-диметилциклобутан.

Молекулы циклоалканов содержат на два атома водорода меньше, чем соответствующие алканы. Например, бутан имеет формулу C_4H_{10} , а циклобутан – C_4H_8 . Поэтому общая формула циклоалканов C_nH_{2n} . Структурные формулы циклоалканов обычно изображаются сокращенно в виде правильных многоугольников с числом углов, соответствующих числу атомов углерода в цикле.

Циклоалканы C₃ - C₆

Структурные формулы		Название
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array}$		циклопропан
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array}$		циклобутан
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array}$		циклопентан
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \end{array}$		циклогексан

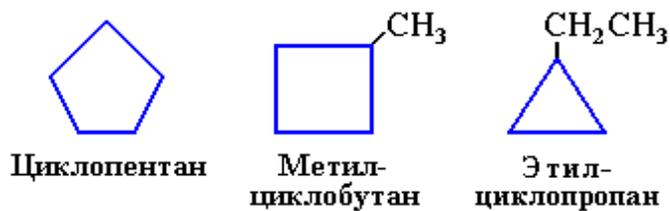
3.1. Изомерия циклоалканов

Для циклоалканов характерны как структурная, так и пространственная изомерия.

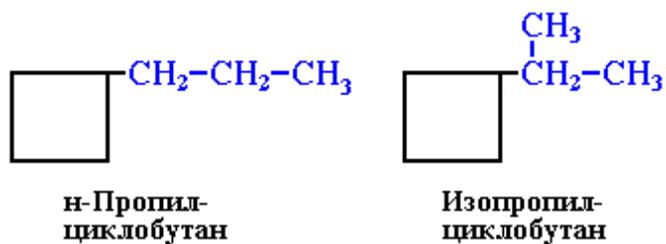
Структурная изомерия

1. Изомерия углеродного скелета:

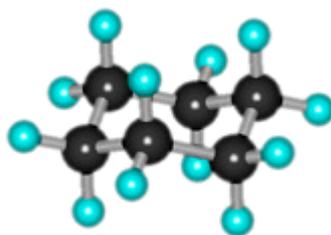
а) кольца



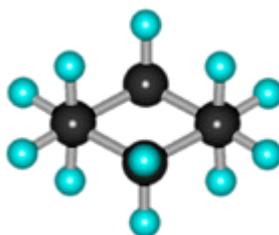
б) боковых цепей



2. Изомерия положения заместителей в кольце:



В этой пространственной форме отсутствует угловое напряжение, т.к. все валентные углы имеют нормальные для sp^3 -гибридизованных атомов значения $109^{\circ}28'$.

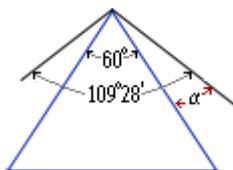


3.2. Свойства циклоалканов

Физические свойства циклоалканов закономерно изменяются с ростом их молекулярной массы. При нормальных условиях циклопропан и циклобутан – газы, циклоалканы $C_5 - C_{16}$ – жидкости, начиная с C_{17} , – твердые вещества. Температуры кипения циклоалканов выше, чем у соответствующих алканов. Это связано с более плотной упаковкой и более сильными межмолекулярными взаимодействиями циклических структур.

Химические свойства циклоалканов сильно зависят от размера цикла, определяющего его устойчивость. Трех- и четырехчленные циклы (*малые циклы*), являясь насыщенными, тем не менее, резко отличаются от всех остальных предельных углеводородов. Валентные углы в циклопропане и циклобутане значительно меньше нормального тетраэдрического угла $109^{\circ}28'$, свойственного sp^3 -гибридизованному атому углерода.

Угловое напряжение в циклопропане



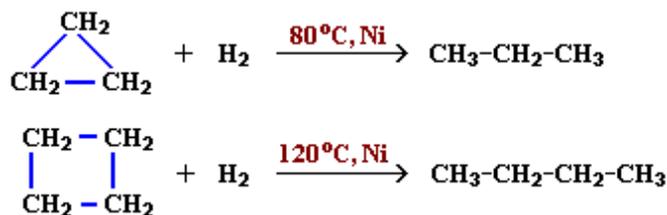
$$\alpha = \frac{109^{\circ}28' - 60^{\circ}}{2} = 24^{\circ}44'$$

Это приводит к большой напряженности таких циклов и их стремлению к раскрытию под действием реагентов. Поэтому циклопропан, циклобутан и их производные вступают в *реакции присоединения*, проявляя характер ненасыщенных соединений. Легкость реакций присоединения уменьшается с уменьшением напряженности цикла в ряду:

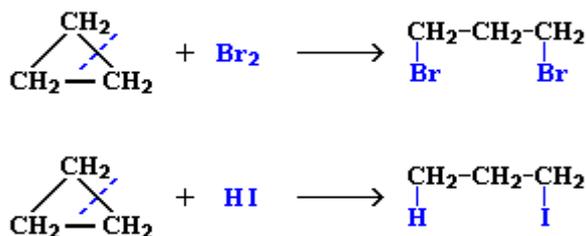
циклопропан > циклобутан >> циклопентан.

Наиболее устойчивыми являются 6-членные циклы, в которых отсутствуют угловое и другие виды напряжения.

Малые циклы ($C_3 - C_4$) довольно легко вступают в реакции гидрирования:

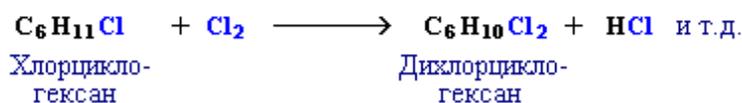
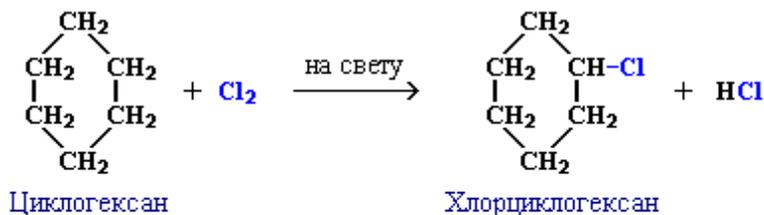


Циклопропан и его производные присоединяют галогены и галогеноводороды:



В других циклах (начиная с C_5) угловое напряжение снимается благодаря неплоскому строению молекул. Поэтому для циклоалканов (C_5 и выше) вследствие их устойчивости характерны реакции, в которых сохраняется циклическая структура, т.е. *реакции замещения*.

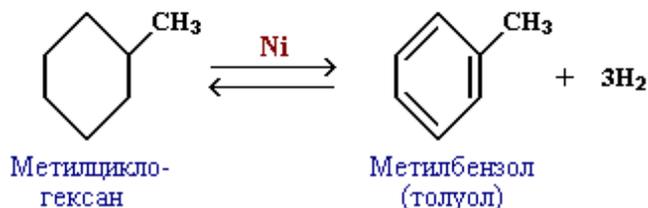
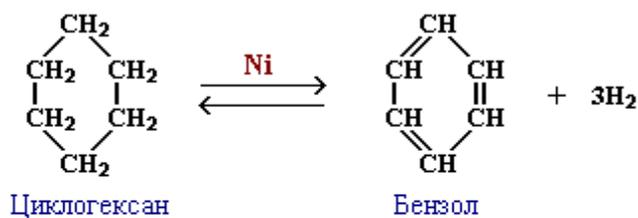
Хлорирование циклогексана



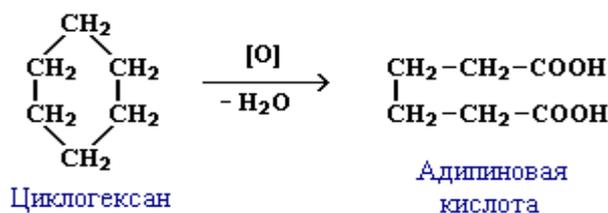
Реакция идет по цепному радикальному механизму (подобно замещению в алканах).

Эти соединения, подобно алканам, вступают также в реакции дегидрирования, окисления в присутствии катализатора и др.

Дегидрирование циклогексана и его алкильных производных



Окисление циклогексана

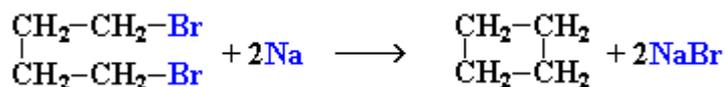


Столь резкое отличие в свойствах циклоалканов в зависимости от размеров цикла приводит к необходимости рассматривать не общий гомологический ряд циклоалканов, а отдельные их ряды по размерам цикла. Например, в гомологический ряд циклопропана входят: циклопропан C_3H_6 , метилциклопропан C_4H_8 , этилциклопропан C_5H_{10} и т.д.

3.3. Получение циклоалканов

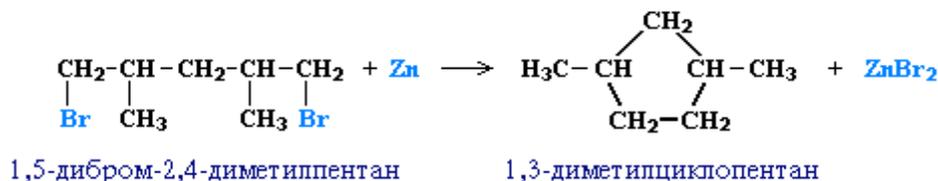
1. Циклоалканы содержатся в значительных количествах в нефтях некоторых месторождений (отсюда произошло одно из их названий – *нафтенны*). При переработке нефти выделяют главным образом циклоалканы $\text{C}_5 - \text{C}_7$.

2. Действие активных металлов на дигалогензамещенные алканы (реакция Вюрца) приводит к образованию различных циклоалканов:



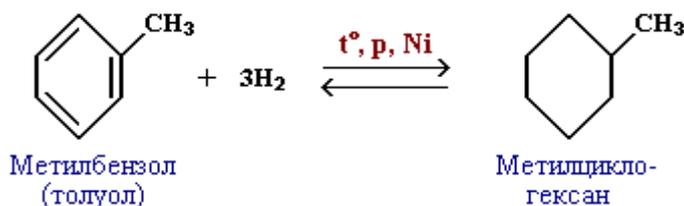
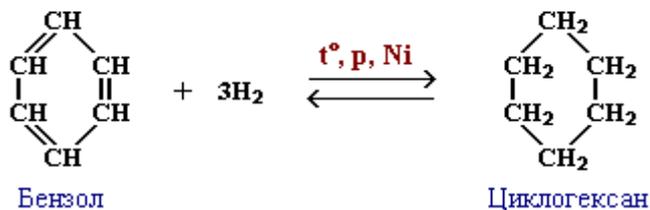
(вместо металлического натрия используется также порошкообразный цинк).

Строение образующегося циклоалкана определяется структурой исходного дигалогеналкана. Этим путем можно получать циклоалканы заданного строения. Например, для синтеза 1,3-диметилциклопентана следует использовать 1,5-дигалоген-2,4-диметилпентан:



Существуют и другие методы получения циклоалканов. Так, например, циклогексан и его алкильные производные получают гидрированием бензола и его гомологов, являющихся продуктами нефтепереработки.

Гидрирование бензола и его гомологов



3.4. Контрольные вопросы

1. Состав циклоалканов отражает общая формула . . .

- а) $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$; б) $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$; в) C_nH_{2n} ; г) $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$

Ответ 1: формула а

Ответ 2: формула б

Ответ 3: формула в

Ответ 4: формула г

2. Сколько структурных изомеров циклоалканов соответствует молекулярной формуле C_5H_{10} ?

Ответ 1: три

Ответ 2: четыре

Ответ 3: пять

Ответ 4: шесть

3. Сколько пространственных изомеров имеет 1,2-диметилциклопропан?

Ответ 1: четыре

Ответ 2: три

Ответ 3: два

Ответ 4: пространственных изомеров нет

4. С какими реагентами взаимодействуют:

- а) циклопропан; б) циклогексан?

I. Br_2 ; II. Br_2 (вода); III. HCl ; IV. KMnO_4 (водн. р-р).

- Ответ 1: а – I; б – I.
Ответ 2: а – III, IV; б – II, III, IV.
Ответ 3: а – I, II, III, IV; б – I, II.
Ответ 4: а – I, II, III; б – I.

5. Какие соединения образуются в реакции хлорирования:

а) циклопропана; б) циклогексана?

- Ответ 1: а – 1,2-дихлорпропан; б – 1,6-дихлоргексан
Ответ 2: а – 1,3-дихлорпропан; б – 1,6-дихлоргексан
Ответ 3: а – хлорциклопропан; б – хлорциклогексан
Ответ 4: а – 1,3-дихлорпропан; б – хлорциклогексан

6. Какие соединения образуются при действии металлического натрия на следующие вещества:

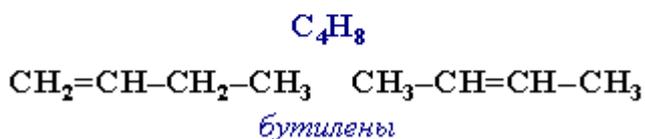
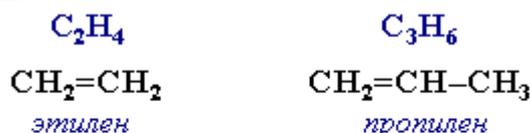
а) 1,4-дихлорпентан; б) 2,4-дибром-3-метилпентан?

- Ответ 1: а – циклопентан; б – метилциклобутан
Ответ 2: а – метилциклобутан; б – 1,2,3-триметилциклопропан
Ответ 3: а – этилциклопропан; б – 1,3-диметилциклобутан
Ответ 4: а – метилциклобутан; б – 1,2-диметилциклопропан

4. АЛКЕНЫ

- Алкены (этиленовые углеводороды, олефины) - непредельные алифатические углеводороды, молекулы которых содержат двойную связь. Общая формула ряда алкенов - C_nH_{2n} .

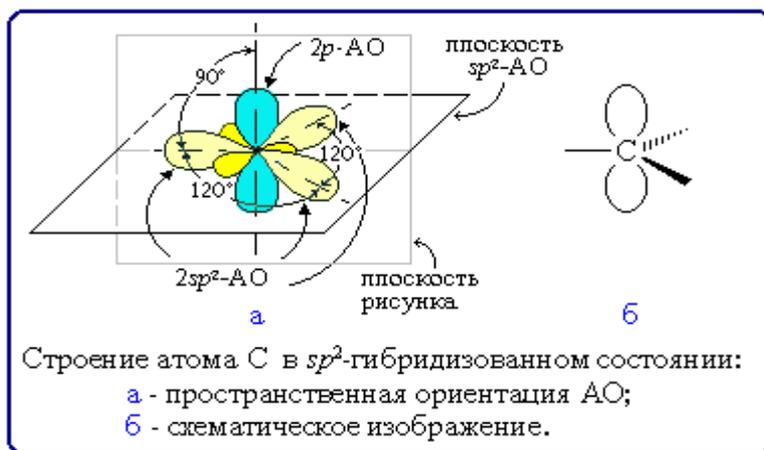
Простейшие представители:



В отличие от предельных углеводородов, алкены содержат двойную связь $C=C$, которая осуществляется 4-мя общими электронами:

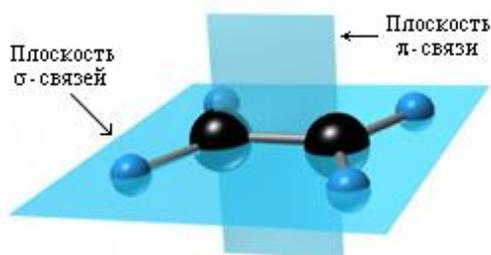
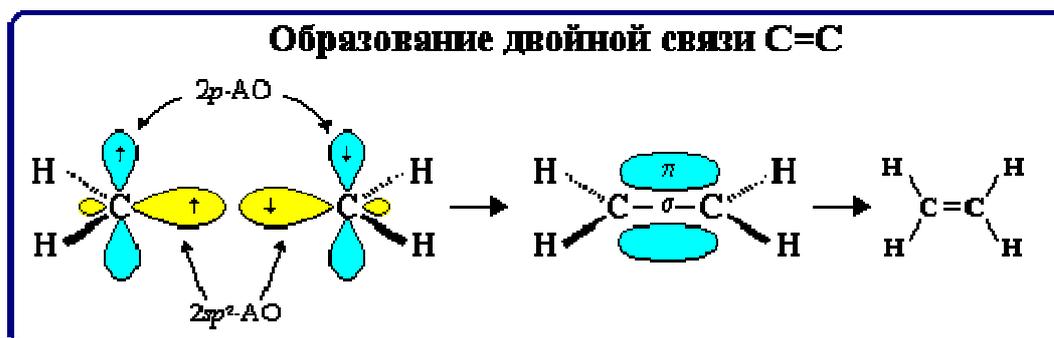


В образовании такой связи участвуют атомы углерода в sp^2 -гибризованном состоянии). Каждый из них имеет по три $2sp^2$ -гибридных орбитали, направленных друг к другу под углом 120° , и одну негибризованную $2p$ -орбиталь, расположенную под углом 90° к плоскости гибридных АО.



4.1. Строение двойной связи C=C

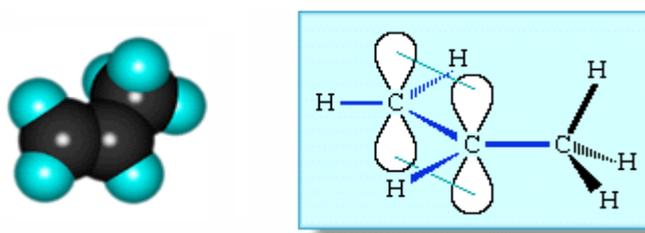
Двойная связь является сочетанием сигма - и пи-связей (хотя она изображается двумя одинаковыми черточками, всегда следует учитывать их неравноценность). Сигма-связь возникает при осевом перекрывании sp^2 -гибридных орбиталей, а пи-связь – при боковом перекрывании р-орбиталей соседних sp^2 -гибризованных атомов углерода. Образование связей в молекуле этилена можно изобразить следующей схемой:



Модели молекулы этилена



В молекуле пропилена $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$ в одной плоскости лежат 6 атомов: два sp^2 -атома углерода и четыре связанные с ними атома (3 атома H и атом C группы CH_3). Вне этой плоскости находятся атомы водорода в метильной группе CH_3 , имеющей тетраэдрическое строение, т.к. этот атом углерода sp^3 -гибридизован.



Аналогичное строение имеют другие алкены.

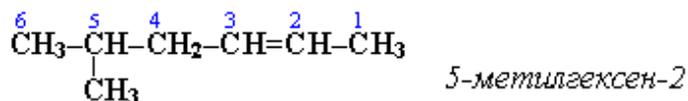
4.2. Номенклатура алкенов

По систематической номенклатуре названия алкенов производят от названий соответствующих алканов (с тем же числом атомов углерода) путем замены суффикса –*ан* на –*ен*:

Главная цепь выбирается таким образом, чтобы она обязательно включала в себя двойную связь (т.е. она может быть не самой длинной).

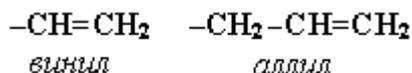
Нумерацию углеродных атомов начинают с ближнего к двойной связи конца цепи. Цифра, обозначающая положение двойной связи, ставится обычно после суффикса –*ен*.

Например:



Для простейших алкенов применяются также исторически сложившиеся названия: *этилен* (этен), *пропилен* (пропен), *бутилен* (бутен-1), *изобутилен* (2-метилпропен) и т.п.

В номенклатуре различных классов органических соединений наиболее часто используются следующие одновалентные радикалы алкенов:



4.3. Изомерия алкенов

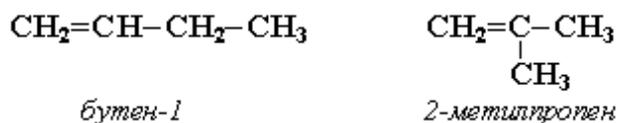
Алкенам свойственна изомерия различных типов. Если алкан C_4H_{10} имеет 2 изомера, то алкену с тем же числом углеродных атомов формулы C_4H_8 соответствует уже 5 изомерных соединений (4 алкена и один циклоалкан).

Такое многообразие изомеров объясняется тем, что наряду со **структурной изомерией углеродного скелета** для алкенов характерны, во-первых, другие разновидности структурной изомерии - **изомерия положения кратной связи** и **межклассовая изомерия**.

Во-вторых, в ряду алкенов проявляется **пространственная изомерия**, связанная с различным положением заместителей относительно двойной связи, вокруг которой невозможно внутримолекулярное вращение.

4.3.1. Структурная изомерия алкенов

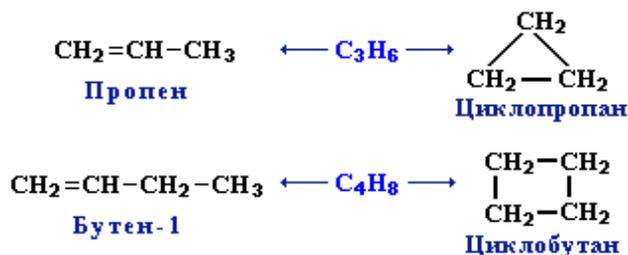
1. Изомерия углеродного скелета (начиная с C_4H_8):



2. Изомерия положения двойной связи (начиная с C_4H_8):



3. Межклассовая изомерия с циклоалканами, начиная с C_3H_6 :

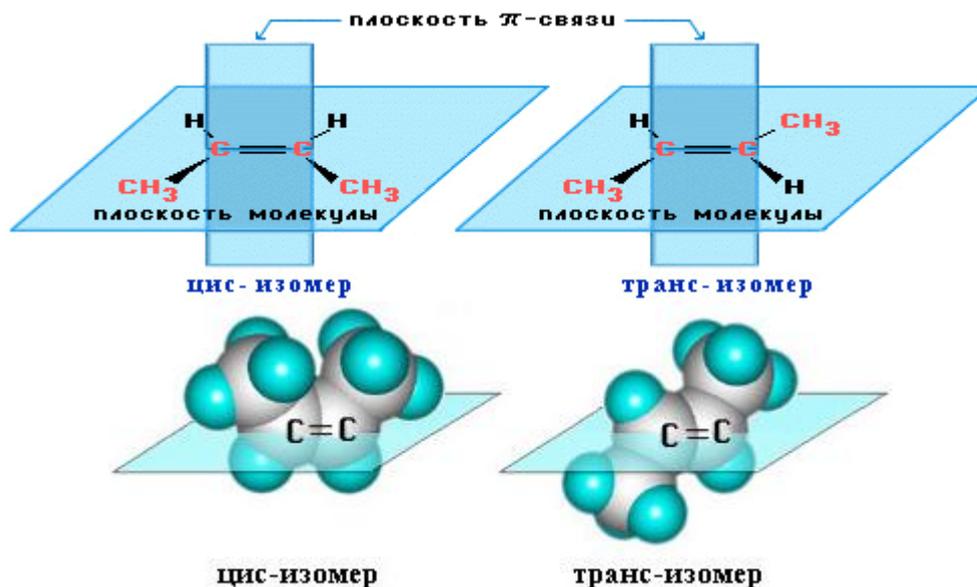


4.3.2. Пространственная изомерия алкенов

Вращение атомов вокруг двойной связи невозможно без ее разрыва. Это обусловлено особенностями строения π -связи (π -электронное облако сосредоточено над и под плоскостью молекулы). Вследствие жесткой закрепленности атомов поворотная изомерия относительно двойной связи не проявляется. Но становится возможной *цис-транс*-изомерия.

Алкены, имеющие у каждого из двух атомов углерода при двойной связи различные заместители, могут существовать в виде двух пространственных изомеров, отличающихся расположением заместителей относительно плоскости π -связи.

Так, в молекуле бутена-2 $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ группы CH_3 могут находиться либо по одну сторону от двойной связи в *цис*-изомере, либо по разные стороны в *транс*-изомере:



цис-транс-Изомерия не проявляется, если хотя бы один из атомов С при двойной связи имеет 2 одинаковых заместителя.

Например, бутен-1 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ не имеет *цис*- и *транс*-изомеров, т.к. 1-й атом С связан с двумя одинаковыми атомами Н.

Изомеры *цис*- и *транс*- отличаются не только физическими, но и химическими свойствами, т.к. сближение или удаление частей молекулы друг от друга в пространстве способствует или препятствует химическому взаимодействию.

Иногда *цис-транс*-изомерию не совсем точно называют *геометрической изомерией*. Неточность состоит в том, что *все* пространственные изомеры различаются своей геометрией, а не только *цис*- и *транс*-.

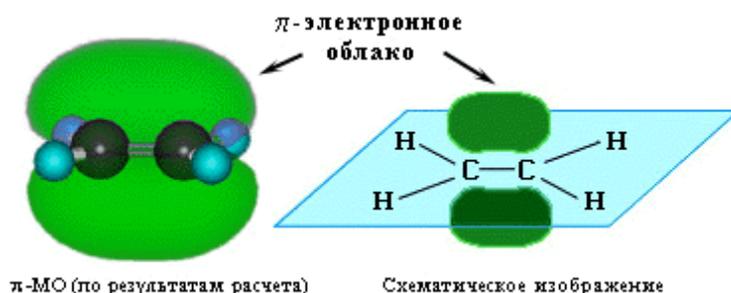
4.4. Свойства алкенов

Физические свойства алкенов закономерно изменяются в гомологическом ряду: от C_2H_4 до C_4H_8 – газы, начиная с C_5H_{10} – жидкости, с $\text{C}_{18}\text{H}_{36}$ – твердые вещества. Алкены практически нерастворимы в воде, но хорошо растворяются в органических растворителях.

Химические свойства алкенов определяются строением и свойствами двойной связи $\text{C}=\text{C}$, которая значительно активнее других связей в молекулах этих соединений. Алкены химически более активны, чем алканы.

По какому механизму идут реакции присоединения к алкенам?

1. За счет электронов π -связи в молекулах алкенов имеется область повышенной электронной плотности (облако π -электронов над и под плоскостью молекулы):



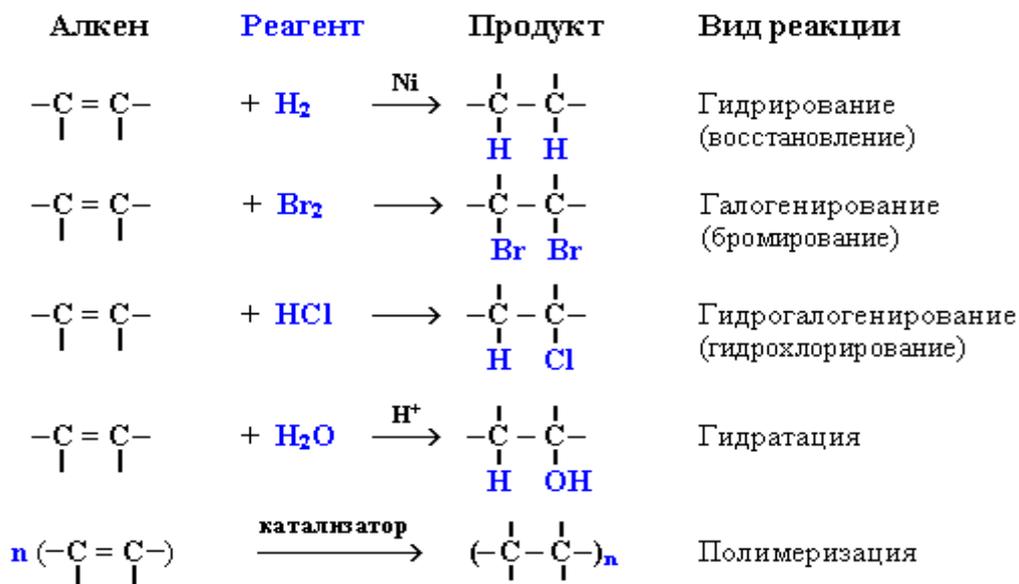
Поэтому двойная связь склонна подвергаться атаке электрофильным (электрондефицитным) реагентом. В этом случае будет происходить гетеролический разрыв связей и реакция пойдет по *ионному* механизму как электрофильное присоединение.

Механизм электрофильного присоединения обозначается символом A_E (по первым буквам английских терминов: A – addition [присоединение], E – electrophile [электрофил]).

Кроме того, алкенам свойственны реакции *изомеризации* и *окисления* (в том числе реакция *горения*, характерная для всех углеводородов)

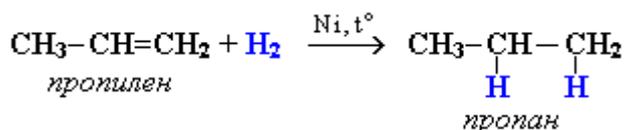
4.4.1 Реакции присоединения к алкенам

Алкены вступают в разнообразные реакции присоединения.

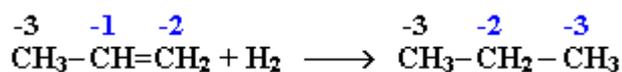


4.4.1.1. Гидрирование (присоединение водорода)

Алкены взаимодействуют с водородом при нагревании в присутствии металлов Pt, Pd или Ni:



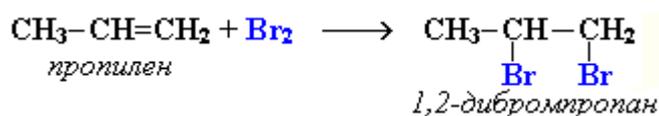
Присоединение водорода к атомам углерода в алкенах приводит к понижению степени их окисления:



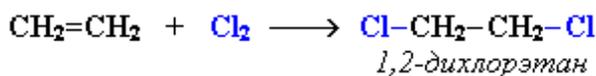
Поэтому гидрирование алкенов относят к реакциям восстановления. Эта реакция используется в промышленности для получения высокооктанового топлива.

4.4.1.2. Галогенирование (присоединение галогенов)

Присоединение галогенов по двойной связи C=C происходит легко в обычных условиях (при комнатной температуре, без катализатора). Например, быстрое обесцвечивание красно-бурой окраски раствора брома в воде (бромной воды) служит качественной реакцией на наличие двойной связи:

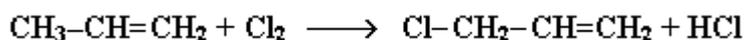


Еще легче происходит присоединение хлора:

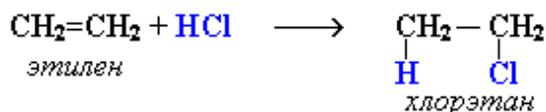


Эти реакции протекают по механизму [электрофильного присоединения](#) с гетеролитическим разрывом связей в молекуле галогена.

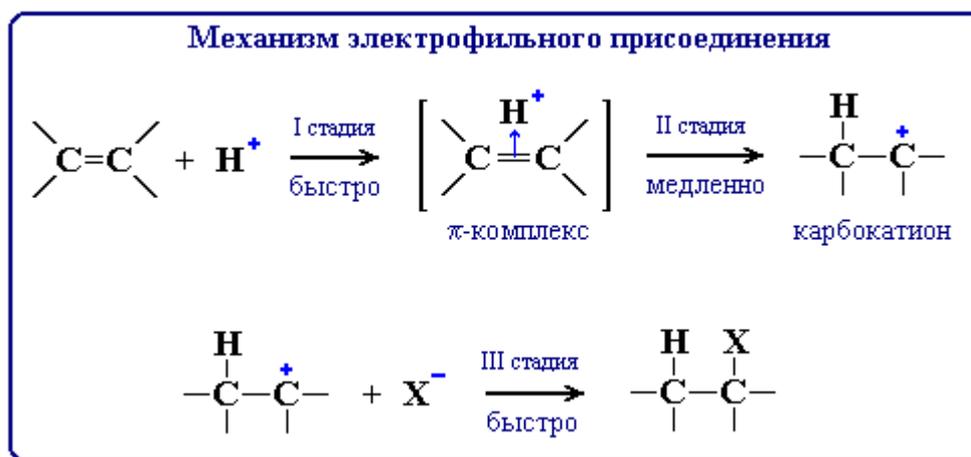
При нагревании до 500°C возможно радикальное замещение атома водорода при соседнем к двойной связи атоме углерода:



4.4.1.3. Гидрогалогенирование (присоединение галогеноводородов)



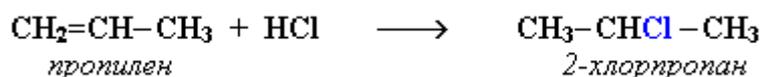
Реакция идет по механизму [электрофильного присоединения](#) с гетеролитическим разрывом связей. Электрофилом является протон H⁺ в составе молекулы галогеноводорода HX (X - галоген).



Направление реакции присоединения галогеноводородов к алкенам несимметричного строения (например, к пропилену $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$) определяется правилом [Марковникова](#):

В реакциях присоединения полярных молекул типа HX к несимметричным алкенам водород присоединяется к более гидрогенизированному атому углерода при двойной связи (т.е. атому углерода, связанному с наибольшим числом атомов водорода).

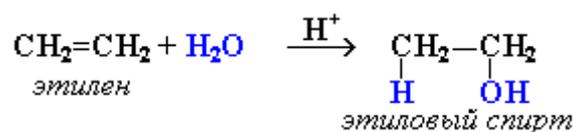
Так, в реакции HCl с пропиленом из двух возможных структурных изомеров 1-хлорпропана и 2-хлорпропана, образуется последний:



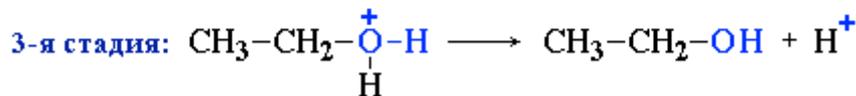
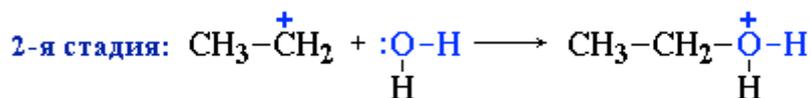
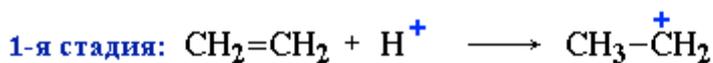
Эта закономерность была первоначально установлена эмпирически. В современной органической химии дано теоретическое [обоснование](#) правила Марковникова на основе положения о влиянии электронного строения молекул на их реакционную способность.

Следует отметить, что правило Марковникова в его классической формулировке соблюдается только для электрофильных реакций самих алкенов. В случае некоторых производных алкенов или при изменении механизма реакции идут [против правила](#) Марковникова.

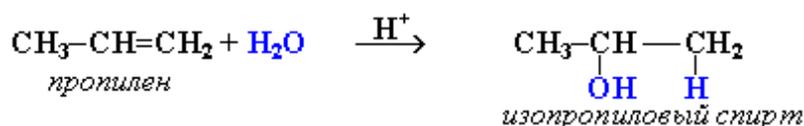
4.4.1.4. Гидратация (присоединение воды)



Гидратация происходит в присутствии минеральных кислот по механизму электрофильного присоединения:

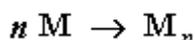


В реакциях несимметричных алкенов соблюдается правило Марковникова.

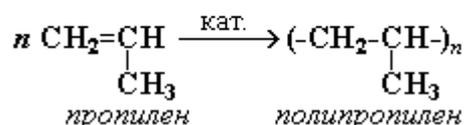
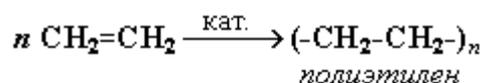


4.4.1.5. Полимеризация алкенов

1. *Полимеризация* – реакция образования высокомолекулярного соединения (полимера) путем последовательного присоединения молекул низкомолекулярного вещества (мономера) по схеме:

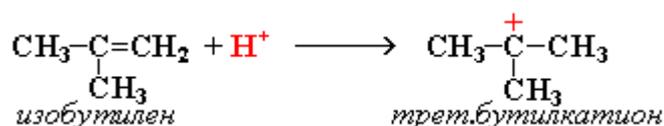


Число n называется степенью полимеризации. Реакции полимеризации алкенов идут в результате присоединения по кратным связям:

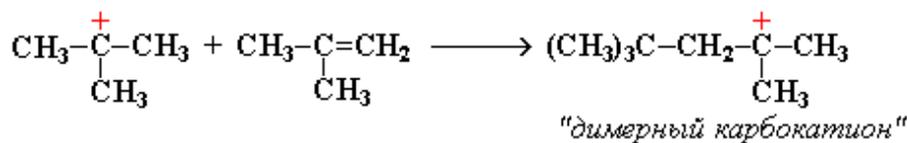


Подробнее процесс полимеризации и понятие о полимерах, имеющих исключительно важное практическое значение, рассматриваются в *части VI "Высокомолекулярные соединения"*.

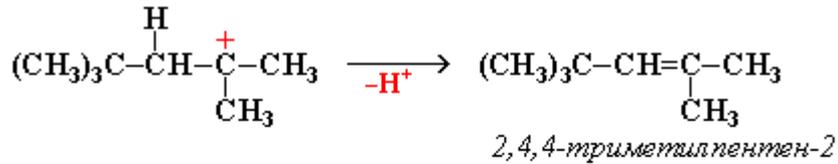
2. *Димеризация* алкенов – образование димера (удвоенной молекулы) в результате реакции присоединения. В присутствии минеральной кислоты (донора протона H^+) происходит присоединение протона по двойной связи молекулы алкена. При этом образуется карбокатион:



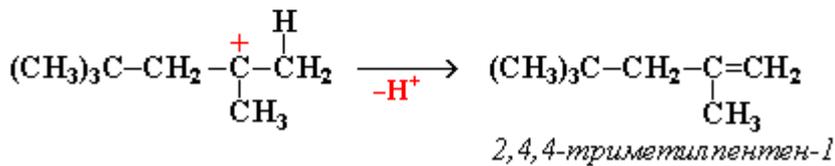
Этот карбокатион присоединяется к следующей молекуле алкена с образованием "димерного карбокатиона":



"Димерный карбокатион" стабилизируется путем выброса протона, что приводит к продуктам димеризации алкена – смеси изомерных диизобутиленов (2,4,4-триметилпентена-2 и 2,4,4-триметилпентена-1):



и



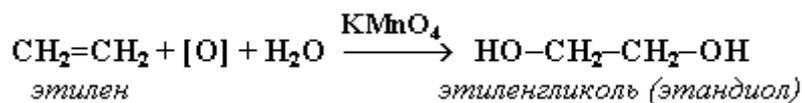
Этот процесс протекает при обработке изобутилена (2-метилпропена) 60% серной кислотой при температуре 70°C. Образовавшаяся в результате смесь диизобутиленов подвергается гидрированию с целью получения "изооктана" (2,2,4-триметилпентана), который применяется для улучшения антидетонационной способности бензина ("изооктан" – стандарт моторного топлива с октановым числом 100).

Подобно реакции димеризации алкенов происходит их полимеризация, только процесс не останавливается на стадии образования димера, а идет дальше и включает в себя множество стадий присоединения молекул алкена к растущему карбокатиону.

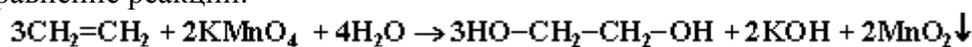
4.4.2. Реакции окисления алкенов

Строение продуктов окисления алкенов зависит от условий реакции и природы окислителя.

1. Мягкое окисление алкенов водным раствором перманганата калия приводит к образованию двухатомных спиртов (реакция *Вагнера*):



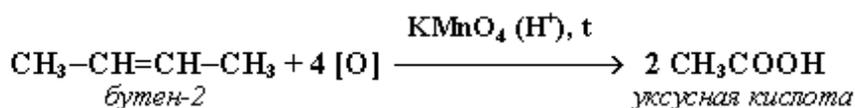
Полное уравнение реакции:



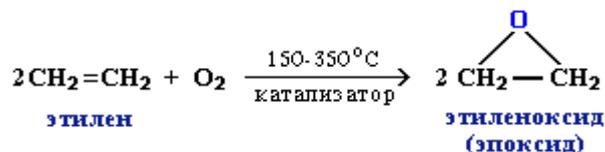
(см. схему [электронного баланса](#) этой реакции).

В ходе этой реакции происходит обесцвечивание фиолетовой окраски водного раствора KMnO_4 . Поэтому она используется как *качественная реакция* на алкены.

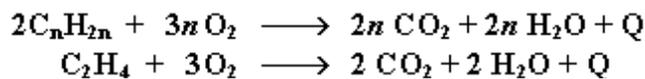
2. При жестком окислении алкенов кипящим раствором KMnO_4 в кислой среде происходит полный разрыв двойной связи:



3. Промышленное значение имеет частичное окисление алкенов с образованием циклических оксидов, которые широко используются в органическом синтезе:



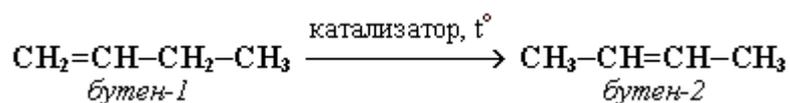
4. Полное окисление (горение):



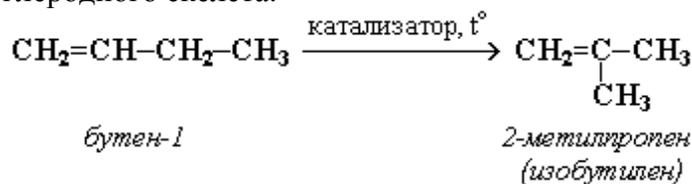
Газообразные гомологи алкенов образуют с воздухом взрывчатые смеси.

4.4.3. Изомеризация алкенов

Алкены вступают в реакцию изомеризации при нагревании в присутствии катализаторов (Al_2O_3).



или к перестройке углеродного скелета:



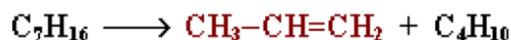
4.5. Получение алкенов

В природе алкены встречаются в значительно меньшей степени, чем предельные углеводороды, по-видимому, вследствие своей высокой реакционной способности. Поэтому их получают с использованием различных реакций.

I. Крекинг алканов:

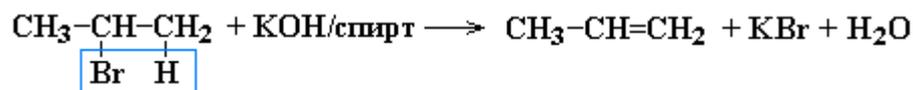


Например:

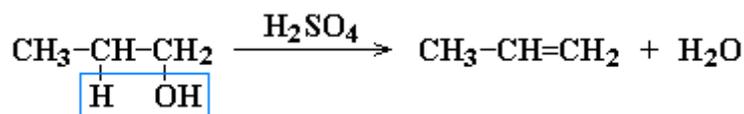


II. Отщепление (элиминирование) двух атомов или групп атомов от соседних атомов углерода с образованием между ними \square -связи.

1. Дегидрогалогенирование моногалогеналканов при действии [спиртового раствора](#) щелочи



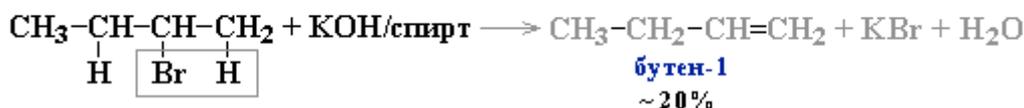
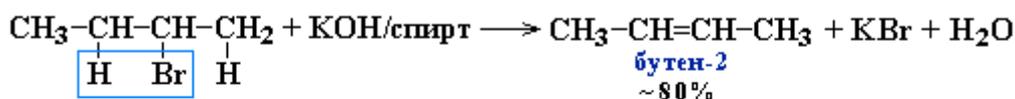
2. Дегидратация спиртов при температуре менее 150°C в присутствии водоотнимающих реагентов



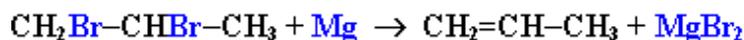
Реакции элиминирования идут в соответствии с **правилом Зайцева**: Отщепление атома водорода в реакциях дегалогенирования и дегидратации происходит преимущественно от наименее гидрогенизированного атома углерода.

Современная формулировка: реакции отщепления идут с образованием более замещенных при двойной связи алкенов.

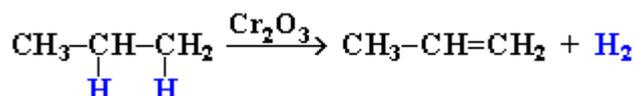
Такие алкены обладают более низкой энергией.



3. Дегалогенирование дигалогеналканов, имеющих атомы галогена у соседних атомов углерода, при действии активных металлов :



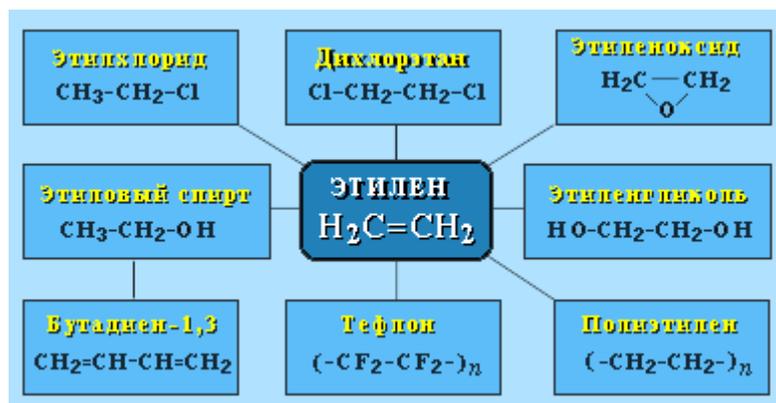
4. Дегидрирование алканов при 500°C :



4.6. Применение алкенов

Алкены применяются в качестве исходных продуктов в производстве полимерных материалов (пластмасс, каучуков, пленок) и других органических веществ.

Этилен (этен) $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ используется для получения полиэтилена, политетрафторэтилена (тефлона), этилового спирта, уксусного альдегида, галогенопроизводных и многих других органических соединений.



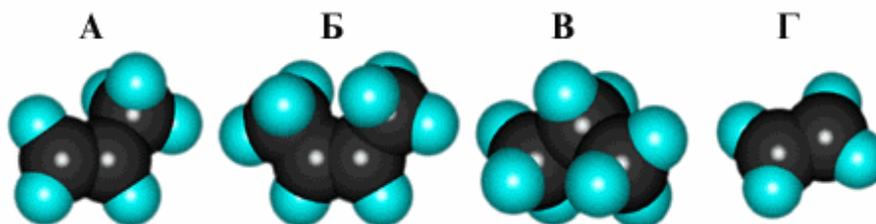
Применяется как средство для ускоренного созревания фруктов.

Пропилен (пропен) $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2\text{-CH}_3$ и *бутилены* (бутен-1 и бутен-2) используются для получения спиртов и полимеров.

Изобутилен (2-метилпропен) $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ применяется в производстве синтетического каучука.

4.7. Контрольные вопросы

1. Какие модели соответствуют молекулам алкенов?

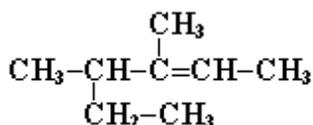


Ответ 1: А, Г

Ответ 2: Б, В

Ответ 3: Г

Ответ 4: А, Б, Г



2. Назовите соединение:

Ответ 1: 3-метил-4-этилпентен-2

Ответ 2: 3-метил-2-этилпентен-3

Ответ 3: 3,4-диметилгексен-2

Ответ 4: 2-этил-3-метилпентен-2

3. Сколько изомерных алкенов соответствует формуле C_4H_8 ?

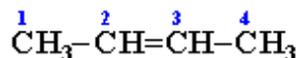
Ответ 1: изомеров нет

Ответ 2: два

Ответ 3: три

Ответ 4: четыре

4. Какова гибридизация атомов углерода в молекуле алкена:



Ответ 1: 1 и 4 – sp^2 , 2 и 3 – sp^3

Ответ 2: 1 и 4 – sp^3 , 2 и 3 – sp^2

Ответ 3: 1 и 4 – sp^3 , 2 и 3 – sp

Ответ 4: 1 и 4 – не гибридизованы, 2 и 3 – sp^2

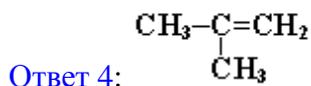
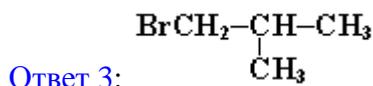
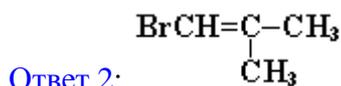
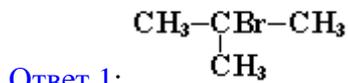
5. Наиболее характерными реакциями алкенов являются . . .

Ответ 1: реакции замещения

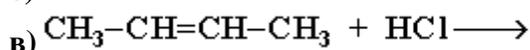
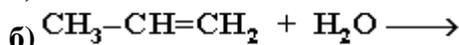
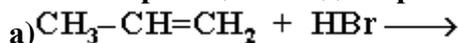
Ответ 2: реакции присоединения

Ответ 3: реакции разложения

6. Какой продукт преимущественно образуется при взаимодействии бромоводорода с 2-метилпропеном?



7. Какая реакция пойдет против правила Марковникова:



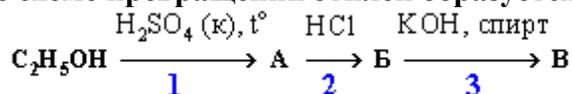
Ответ 1: а и б

Ответ 2: б и в

Ответ 3: в

Ответ 4: г

8. В приведенной ниже схеме превращений этилен образуется в реакциях:



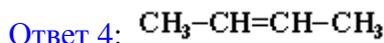
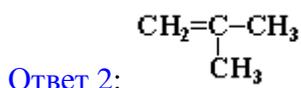
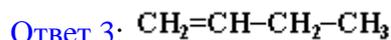
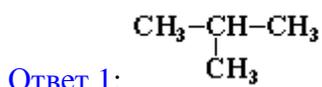
Ответ 1: 1 и 2

Ответ 2: 1 и 3

Ответ 3: 2 и 3

Ответ 4: этилен не образуется ни в одной реакции

9. Какой продукт преимущественно образуется при дегидратации изобутилового спирта $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{OH}$?



5. АЛКАДИЕНЫ

- Алкадиены (диены) – непредельные алифатические углеводороды, молекулы которых содержат две двойные связи.
Общая формула алкадиенов $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$.

Свойства алкадиенов в значительной степени зависят от взаимного расположения двойных связей в их молекулах. По этому признаку различают три типа двойных связей в диенах.

1. *Изолированные* двойные связи разделены в цепи двумя или более \square -связями: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$

Разделенные sp^3 -атомами углерода, такие двойные связи не оказывают друг на друга взаимного влияния и вступают в те же реакции, что и двойная связь в алкенах. Таким образом, алкадиены этого типа проявляют химические свойства, характерные для алкенов.

2. *Кумулированные* двойные связи расположены у одного атома углерода: $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$ (*аллен*)
Подобные диены (*аллены*) относятся к довольно редкому типу соединений.

3. *Сопряженные* двойные связи разделены одной сигма-связью:



Сопряженные диены представляют наибольший интерес. Они отличаются характерными свойствами, обусловленными электронным строением молекул, а именно, непрерывной последовательностью 4-х sp^2 -атомов углерода.

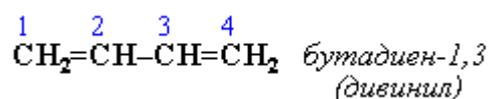
Отдельные представители этих диенов широко используются в производстве синтетических каучуков и различных органических веществ.

5.1. Номенклатура алкадиенов

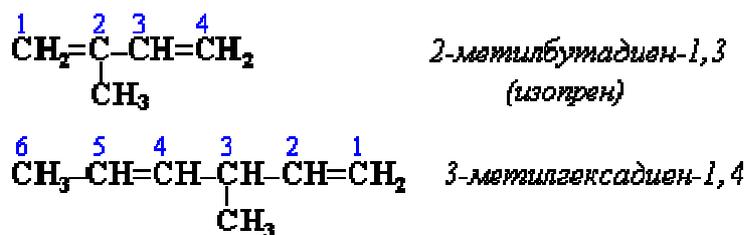
По правилам IUPAC главная цепь молекулы алкадиена должна включать обе двойные связи. Нумерация атомов углерода в цепи проводится так, чтобы двойные связи получили наименьшие номера. Названия алкадиенов производят от названий соответствующих алканов (с тем же числом атомов углерода), в которых последняя буква заменяется окончанием –*диен*.

Местоположение двойных связей указывается в конце названия, а заместителей – в начале названия.

Например:



Название "дивинил" происходит от названия радикала $-\text{CH}=\text{CH}_2$ "винил".



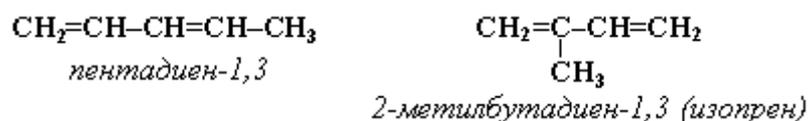
5.2. Изомерия сопряженных диенов

Структурная изомерия

1. Изомерия положения сопряженных двойных связей:

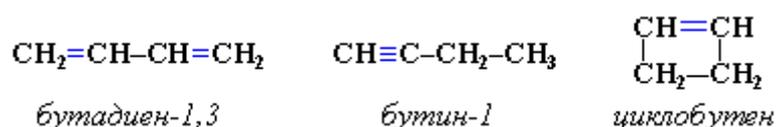


2. Изомерия углеродного скелета:



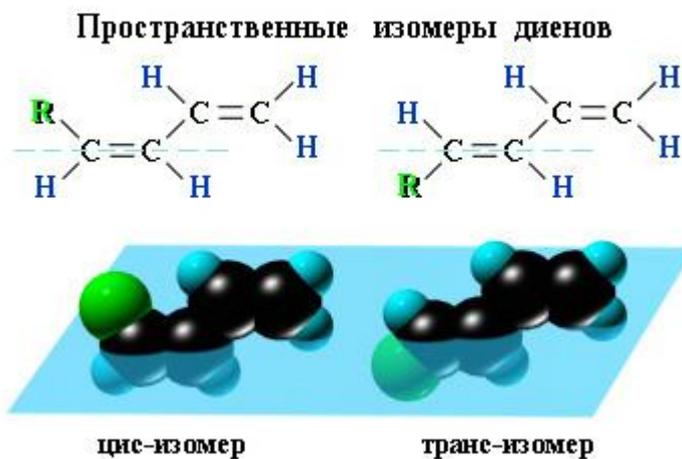
3. Межклассовая изомерия с алкинами и циклоалкенами.

Например, формуле C_4H_6 соответствуют следующие соединения:



Пространственная изомерия

Диены, имеющие различные заместители при углеродных атомах у двойных связей, подобно алкенам, проявляют *цис-транс*-изомерию.



5.3. Свойства сопряженных алкадиенов

Наибольшее практическое значение имеют *дивинил* или бутадиен-1,3 (легко сжижающийся газ, $t_{\text{кип}} = -4,5$ градусов) и *изопрен* или 2-метилбутадиен-1,3 (жидкость с $t_{\text{кип}} = 34$ С).

По химическим свойствам диеновые углеводороды подобны алкенам. Они легко окисляются и вступают в *реакции присоединения*.

Молекула бутадиена-1,3 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ содержит четыре атома углерода в sp^2 -гибризованном состоянии и имеет плоское строение.



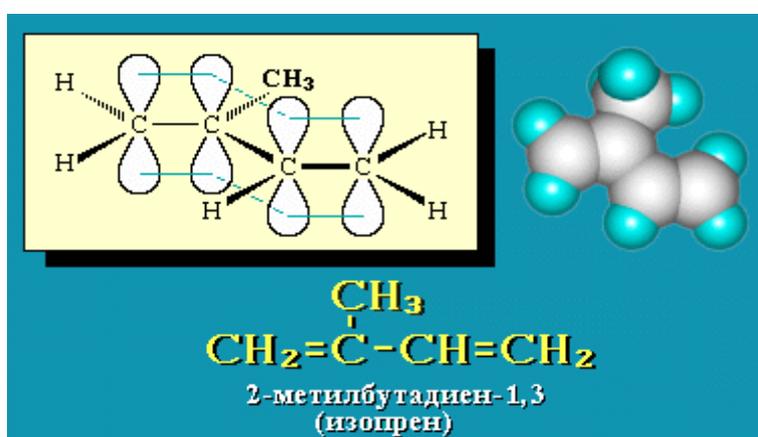
Электроны двойных связей образуют единое электронное облако (сопряженную систему) и делокализованы между всеми атомами углерода.



Порядок связей (число общих электронных пар) между атомами углерода имеет промежуточное значение между 1 и 2, т.е. нет чисто одинарной и чисто двойных связей. Строение бутадиена более точно отражает формула с делокализованными связями.

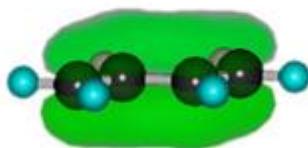


Аналогично построены молекулы изопрена:



Образование единого π -электронного облака, охватывающего 4 атома углерода:

π -Электронное облако
в молекуле диена

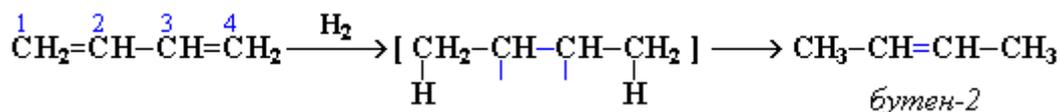


приводит к возможности присоединения реагента по концам этой системы, т.е. к атомам C_1 и C_4 . Поэтому дивинил и изопрен наряду с присоединением 1 моля реагента по одной из двойных связей (1,2- или 3,4-) вступают в реакции *1,4-присоединения*. Соотношение продуктов 1,2- и 1,4- присоединения зависит от условий реакции (с повышением температуры обычно увеличивается вероятность 1,4-присоединения).

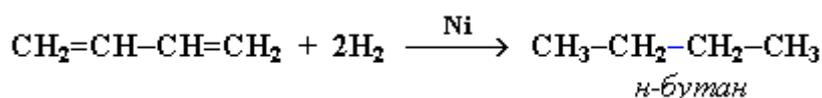
5.3.1. Реакции присоединения к сопряженным диенам

1. Гидрирование

При гидрировании бутадиена-1,3 получается бутен-2, т.е. происходит 1,4-присоединение. При этом двойные связи разрываются, к крайним атомам углерода C₁ и C₄ присоединяются атомы водорода, а свободные валентности образуют двойную связь между атомами C₂ и C₃:

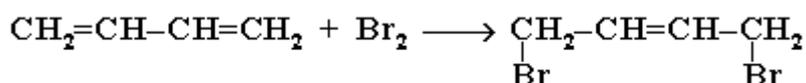


В присутствии катализатора Ni получается продукт полного гидрирования:

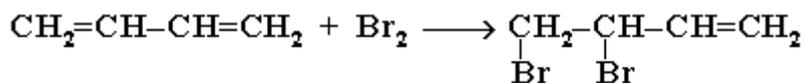


2. Галогенирование

1,4-присоединение:



1,2-присоединение:



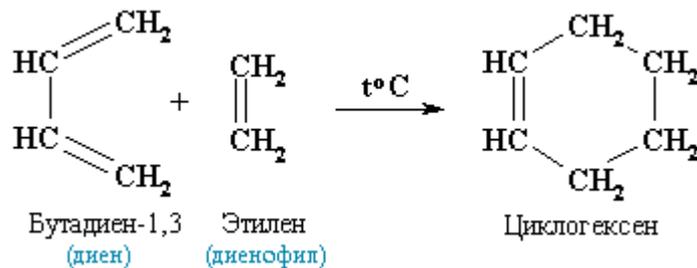
При избытке брома присоединяется еще одна его молекула по месту оставшейся двойной связи с образованием 1,2,3,4-тетрабромбутана.

Присоединение галогенов, галогеноводородов, воды и других полярных реагентов происходит по электрофильному механизму (как в алкенах).

К реакциям присоединения относятся реакции *полимеризации*, характерные для диенов. Этот процесс имеет важное значение в производстве синтетических каучуков.

3. Диеновый синтез (реакция Дильса-Альдера)

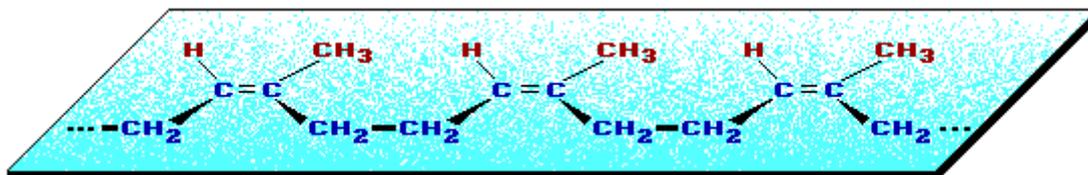
В органическом синтезе широко применяется реакция присоединения к сопряженным диенам соединений, содержащих кратные связи (так называемых диенофилов). Реакция идет как 1,4-присоединение и приводит к образованию циклических продуктов:



5.3.2. Полимеризация сопряженных диенов. Каучуки

Дивинил и изопрен вступают в полимеризацию и сополимеризацию (т.е. совместную полимеризацию) с другими непредельными соединениями, образуя каучуки. Каучуки – это эластичные высокомолекулярные материалы (эластомеры), из которых методом вулканизации (нагреванием с серой) получают резину.

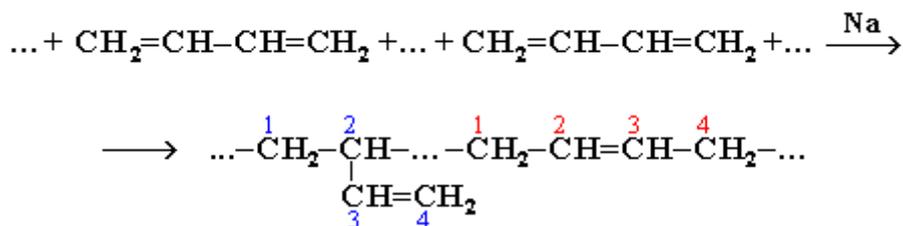
Натуральный каучук – природный высокомолекулярный непредельный углеводород состава $(\text{C}_5\text{H}_8)_n$, где n составляет 1000-3000 единиц. Установлено, что этот полимер состоит из повторяющихся звеньев 1,4-*цис*-изопрена и имеет стереорегулярное строение:



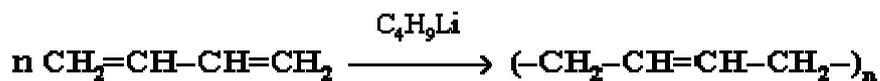
В природных условиях натуральный каучук образуется не путем полимеризации изопрена, а другим, более сложным способом.

Полимеризация 1,3-диенов может протекать либо по типу 1,4-присоединения, либо по смешанному типу 1,2- и 1,4-присоединения. Направление присоединения зависит от условий проведения реакции.

Первый синтетический каучук, полученный по методу [С.В. Лебедева](#) при полимеризации дивинила под действием металлического натрия, представлял собой полимер нерегулярного строения со смешанным типом звеньев 1,2- и 1,4-присоединения:



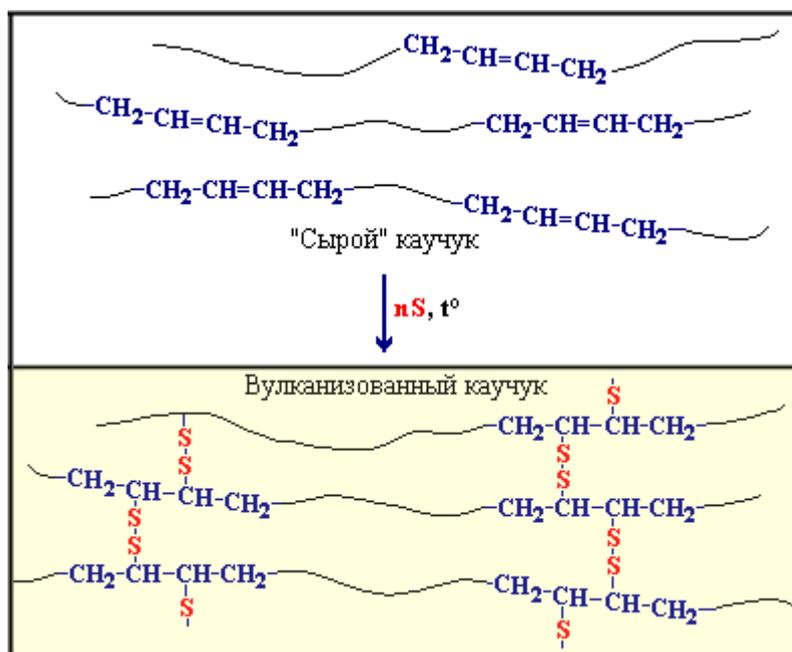
В присутствии органических пероксидов (радикальная полимеризация) также образуется полимер нерегулярного строения со звеньями 1,2- и 1,4- присоединения. Каучуки нерегулярного строения характеризуются невысоким качеством при эксплуатации. Избирательное 1,4-присоединение происходит при использовании металлорганических катализаторов (например, бутиллития $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$, который не только инициирует полимеризацию, но и определенным образом координирует в пространстве присоединяющиеся молекулы диена):



Таким способом получен стереорегулярный 1,4-*цис*-полиизопрен – синтетический аналог натурального каучука. Данный процесс идет как ионная полимеризация.

Для практического использования каучуки превращают в резину.

Резина – это вулканизованный каучук с наполнителем (сажа). Суть процесса вулканизации заключается в том, что нагревание смеси каучука и серы приводит к образованию трехмерной сетчатой структуры из линейных макромолекул каучука, придавая ему повышенную прочность. Атомы серы присоединяются по двойным связям макромолекул и образуют между ними сшивающие дисульфидные мостики:



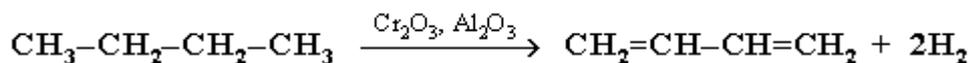
Сетчатый полимер более прочен и проявляет повышенную упругость – высокоэластичность (способность к высоким обратимым деформациям).

В зависимости от количества сшивающего агента (серы) можно получать сетки с различной частотой сшивки. Предельно сшитый натуральный каучук – *эбонит* – не обладает эластичностью и представляет собой твердый материал.

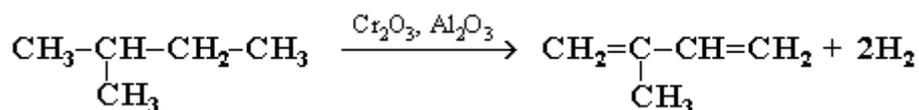
5.4. Получение алкадиенов

Общие способы получения диенов аналогичны способам получения алкенов.

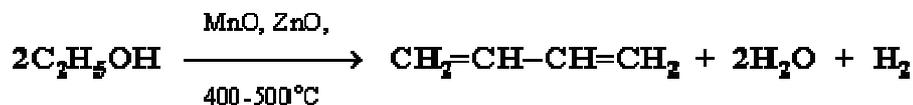
1. Каталитическое двухстадийное дегидрирование алканов (через стадию образования алкенов). Этим путем получают в промышленности дивинил из бутана, содержащегося в газах нефтепереработки и в попутных газах:



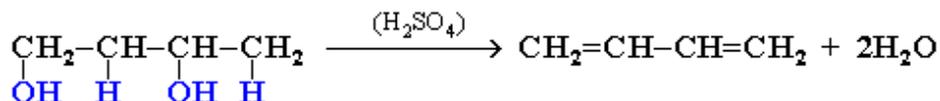
Каталитическим дегидрированием изопентана (2-метилбутана) получают изопрен:



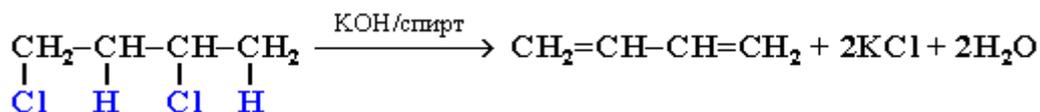
2. Синтез дивинила по Лебедеву:



3. Дегидратация гликолей (двухатомных спиртов, или алкандиолов):

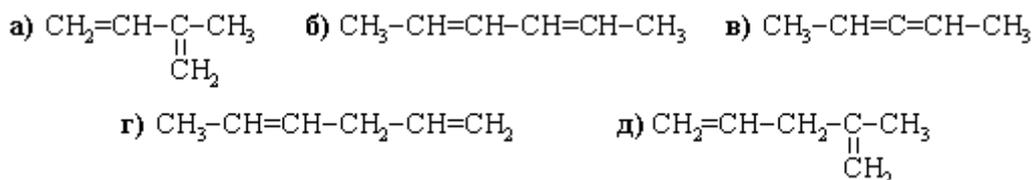


4. Действие спиртового раствора щелочи на дигалогеналканы:



5.5. Контрольные вопросы

1. Какие из приведенных структур относятся к сопряженным диенам:



Ответ 1: а) и б)

Ответ 2: а) и в)

Ответ 3: б) и д)

Ответ 4: в) и д)

2. Какие из перечисленных диенов могут существовать в виде *цис*- и *транс*-изомеров:

- а) бутадиен-1,3;
- б) 2-метилбутадиен-1,3;
- в) пентадиен-1,3;
- г) гексадиен-2,4;
- д) 2,3-диметилбутадиен-1,3 ?

Ответ 1: а) и б)

Ответ 2: а) и д)

Ответ 3: в) и г)

Ответ 4: б) и д)

3. Изопрен можно получить двухстадийным дегидрированием . . .

Ответ 1: н-бутана

Ответ 2: изобутана

Ответ 3: 2,3-диметилбутана

Ответ 4: 2-метилбутана

4. Какое соединение является продуктом неполного бромирования бутадиена-1,3?

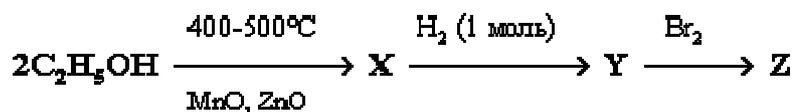
Ответ 1: 1,2-дибромбутен-2

Ответ 2: 3,4-дибромбутен-1

Ответ 3: 1,4-дибромбутен-2

Ответ 4: 2,3-дибромбутен-1

5. Назовите вещество Z, образующееся в схеме превращений:



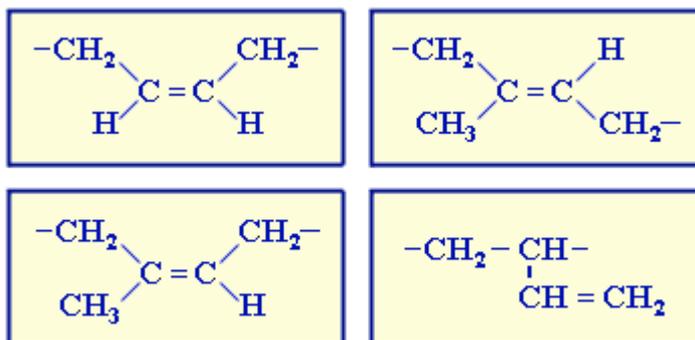
Ответ 1: 1,2-дибромбутан

Ответ 2: 1,4-дибромбутан

Ответ 3: 1,2-дибромэтан

Ответ 4: 2,3-дибромбутан

6. Какое строение имеет структурное звено натурального каучука? (щелкните левой кнопкой мыши на выбранной формуле)

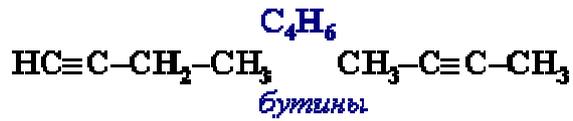
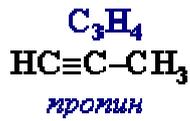


6. АЛКИНЫ

- Алкены (ацетиленовые углеводороды) – непредельные алифатические углеводороды, молекулы которых содержат одну тройную связь.

Общая формула алкинов $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$.

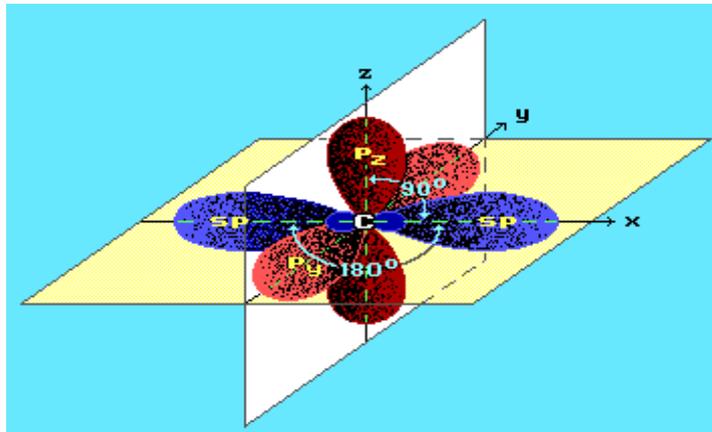
Простейшие представители:



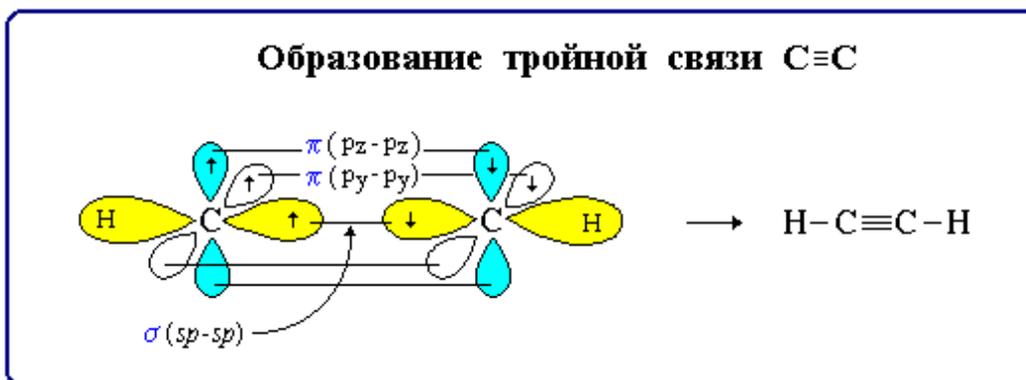
Тройную связь $\text{C}\equiv\text{C}$ осуществляют 6 общих электронов: $\text{C}:::\text{C}$.



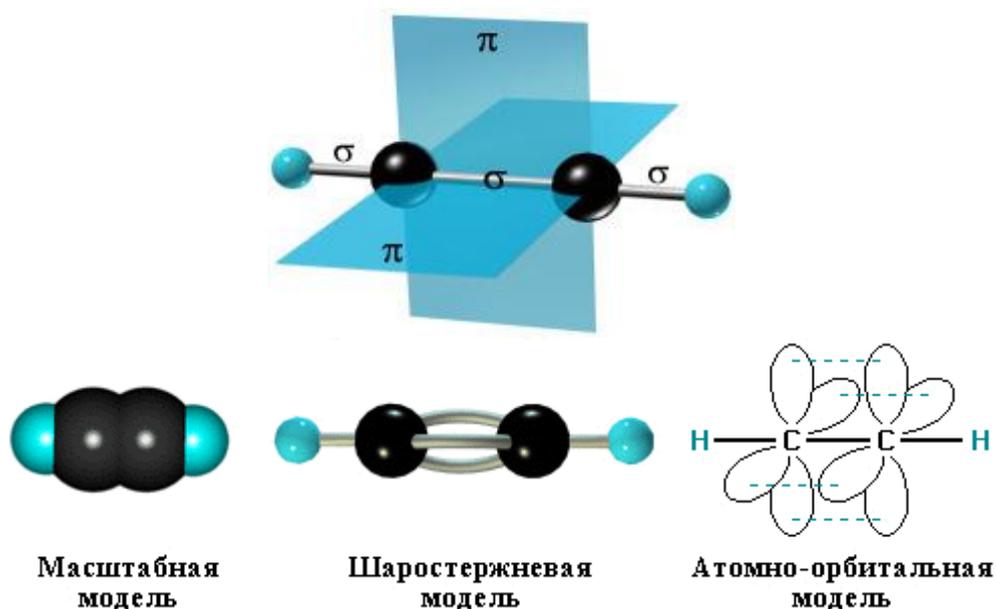
В образовании такой связи участвуют атомы углерода в sp -гибризованном состоянии. Каждый из них имеет по две sp -гибридных орбитали, направленных друг к другу под углом 180 градусов, и две негибридных p -орбитали, расположенных под углом 90 по отношению друг к другу и к sp -гибридным орбиталям:



6.1. Строение тройной связи $\text{C}\equiv\text{C}$



Связи располагаются во взаимно перпендикулярных плоскостях.

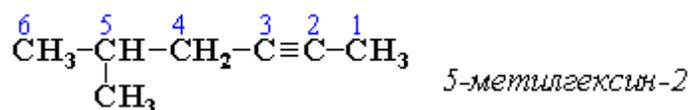


6.2. Номенклатура алкинов

По систематической номенклатуре названия ацетиленовых углеводородов производят от названий соответствующих алканов (с тем же числом атомов углерода) путем замены суффикса *-ан* на *-ин*.

Главная цепь выбирается таким образом, чтобы она обязательно включала в себя тройную связь (т.е. она может быть не самой длинной).

Нумерацию углеродных атомов начинают с ближнего к тройной связи конца цепи. Цифра, обозначающая положение тройной связи, ставится обычно после суффикса *-ин*.
Например:



Для простейших алкинов применяются также исторически сложившиеся названия: *ацетилен* (этин), *аллилен* (пропин), *кротонилен* (бутин-1), *валерилен* (пентин-1).

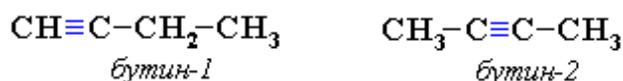
В номенклатуре различных классов органических соединений наиболее часто используются следующие одновалентные радикалы алкинов:



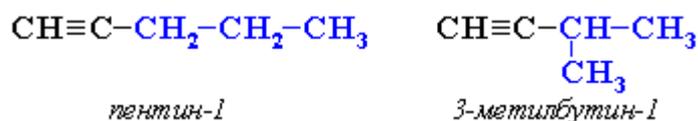
6.3. Изомерия алкинов

Структурная изомерия

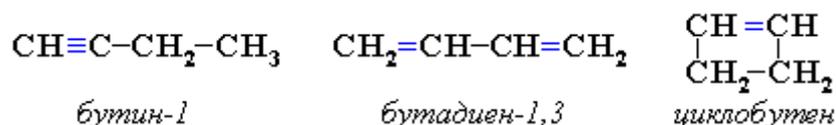
1. Изомерия положения тройной связи (начиная с C_4H_6):



2. 2. Изомерия углеродного скелета (начиная с C_5H_8):



3. Межклассовая изомерия с алкадиенами и циклоалкенами, начиная с C_4H_6 :



Пространственная изомерия относительно тройной связи в алкинах не проявляется, т.к. заместители могут располагаться только одним способом вдоль линии связи.

6.4. Свойства алкинов

Физические свойства. Температуры кипения и плавления ацетиленовых углеводородов увеличиваются с ростом их молекулярной массы. При обычных условиях алкины C_2H_2 - C_4H_6 – газы, C_5H_8 - $C_{16}H_{30}$ – жидкости, с $C_{17}H_{32}$ – твердые вещества. Температуры кипения и плавления алкинов выше, чем у соответствующих алкенов (табл.6.4.1).

Таблица 6.4.1. Физические свойства алкенов и алкинов

Название	Формула	Т. пл., °C	Т. кип., °C
Этилен	$CH_2=CH_2$	-16	-104
Ацетилен	$CH\equiv CH$	-82	-75
Пропилен	$CH_2=CH-CH_3$	-185	-48
Пропин	$CH\equiv C-CH_3$	-101,5	-22

Алкины плохо растворимы в воде, лучше – в органических растворителях.

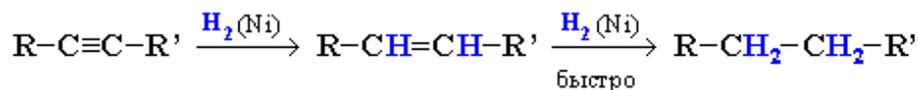
Химические свойства алкинов сходны с алкенами, что обусловлено их ненасыщенностью. Характеристики связей в алкинах:

Связь	Энергия, кДж/моль	Длина связи, нм
$C\equiv C$	814	0,120
$C-H$	435	0,107

6.4.1. Реакции присоединения к алкинам

1. Гидрирование

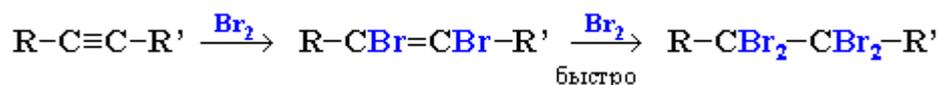
В присутствии металлических катализаторов (Pt, Ni) алкины присоединяют водород с образованием алкенов



При использовании менее активного катализатора [Pd/CaCO₃/Pb(CH₃COO)₂] гидрирование останавливается на стадии образования алкенов.

2. Галогенирование

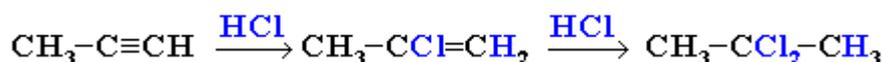
Электрофильное присоединение галогенов к алкинам протекает медленнее, чем для алкенов



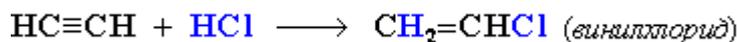
Алкины обесцвечивают бромную воду (качественная реакция).

3. Гидрогалогенирование

Присоединение галогеноводородов также идет по электрофильному механизму. Продукты присоединения к несимметричным алкинам определяются правилом [Марковникова](#):



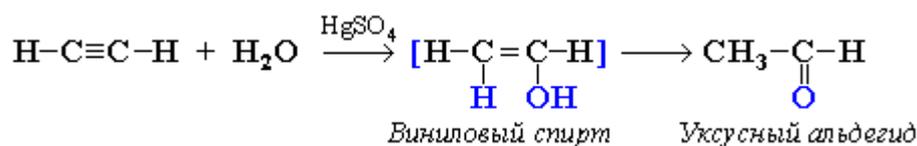
Гидрохлорирование ацетилена используется в одном из промышленных способов получения винилхлорида:



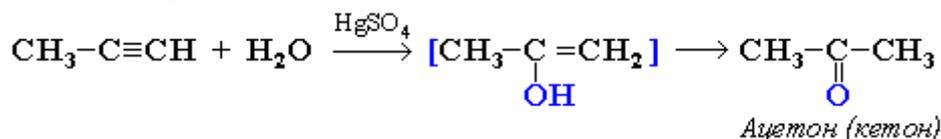
Винилхлорид является исходным веществом (мономером) в производстве поливинилхлорида (ПВХ).

4. Гидратация (реакция [Кучерова](#))

Присоединение воды происходит в присутствии катализатора соли ртути (II) и идет через образование неустойчивого непредельного спирта, который изомеризуется в уксусный альдегид (в случае ацетилена):

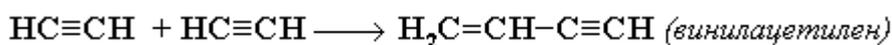


или в кетон (в случае других алкинов):

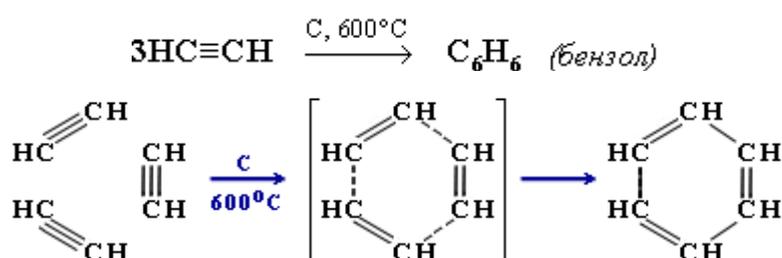


5. Полимеризация

1. Димеризация под действием водно-аммиачного раствора CuCl:



2. Тримеризация ацетилена над активированным углем приводит к образованию бензола (реакция [Зелинского](#)):

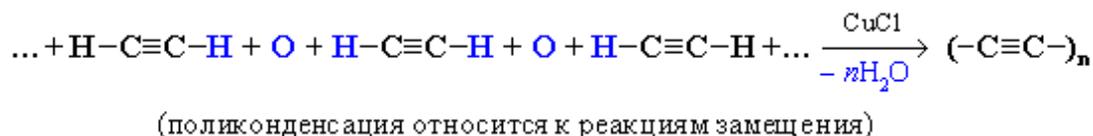


Возможно образование молекул, содержащих большее число звеньев ацетилена, как циклического, так и линейного строения



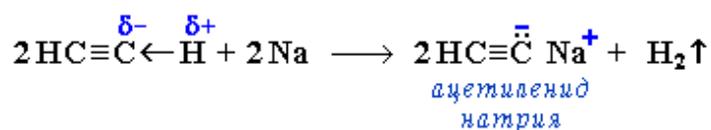
(такие полимеры обладают полупроводниковыми свойствами).

Следует также отметить, что высокомолекулярное вещество – *карбин* (третья аллотропная модификация углерода) – образуется не в результате полимеризации ацетилена, а при окислительной поликонденсации ацетилена в присутствии CuCl:



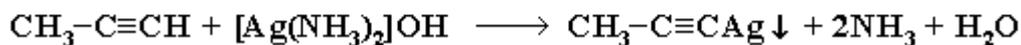
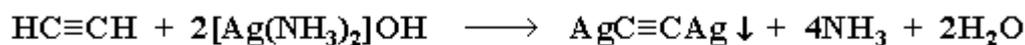
6.4.2. Образование солей

Ацетилен и его гомологи с концевой тройной связью $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ (алкины-1) вследствие полярности связи $\text{C}(\text{sp})-\text{H}$ проявляют слабые кислотные свойства: атомы водорода могут замещаться атомами металла. При этом образуются соли – *ацетилениды* :



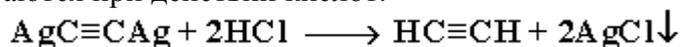
Ацетилениды щелочных и щелочноземельных металлов используются для получения гомологов ацетилена

При взаимодействии ацетилена (или $R-C\equiv C-H$) с аммиачными растворами оксида серебра или хлорида меди (I) выпадают осадки нерастворимых ацетиленидов:



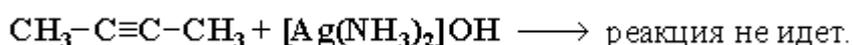
Образование белого осадка ацетиленида серебра (или красно-коричневого – ацетиленида меди $RC\equiv CCu$) служит *качественной реакцией* на концевую тройную связь.

Ацетилениды разлагаются при действии кислот:



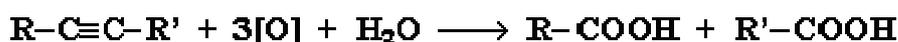
В сухом состоянии ацетилениды тяжелых металлов чувствительны к ударам и легко взрываются.

Если тройная связь находится не на конце цепи, то кислотные свойства отсутствуют (нет подвижного атома водорода) и ацетилениды не образуются:



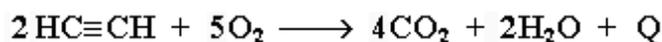
6.4.3. Окисление алкинов

Ацетилен и его гомологи окисляются перманганатом калия с расщеплением тройной связи и образованием карбоновых кислот:



Алкины обесцвечивают раствор $KMnO_4$, что используется для их качественного определения.

При сгорании (полном окислении) ацетилена выделяется большое количества тепла:

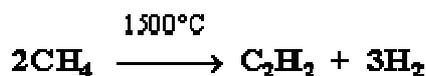


Температура ацетиленово-кислородного пламени достигает 2800- 3000 $^{\circ}$ C. На этом основано применение ацетилена для сварки и резки металла. Ацетилен образует с воздухом и кислородом взрывоопасные смеси. В сжатом, и особенно в сжиженном, состоянии он способен взрываться от удара. Поэтому ацетилен хранится в стальных баллонах в виде растворов в ацетоне, которым пропитывают асбест или кизельгур.

6.5. Получение алкинов

Ацетилен получают в промышленности двумя способами.

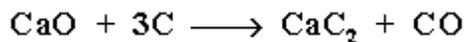
1. Термический крекинг метана:



2. Гидролиз карбида кальция:



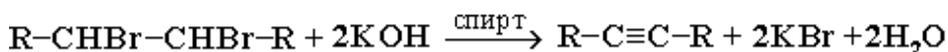
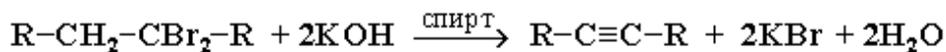
Карбид кальция образуется при нагревании смеси оксида кальция CaO (жженой извести) и кокса до 2500С:



Вследствие большой энергоемкости этот метод экономически менее выгоден.

Для синтеза гомологов ацетилена применяют следующие методы.

1. Дегидрогалогенирование дигалогеналканов спиртовым раствором щелочи (щелочь и спирт берутся в избытке):



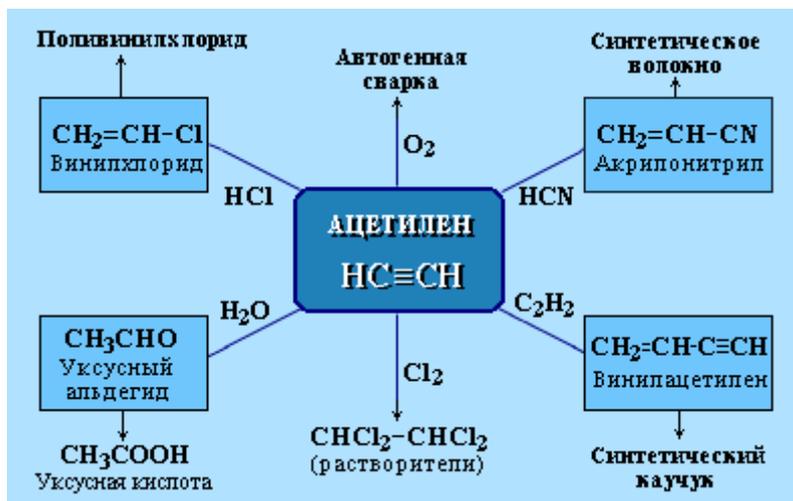
2. Удлинение цепи (алкилирование ацетиленидов) при действии на ацетилениды алкилгалогенидами:



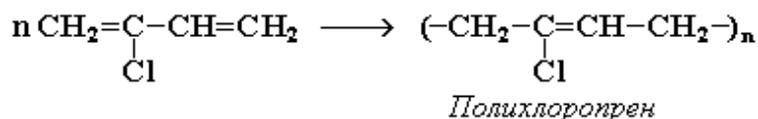
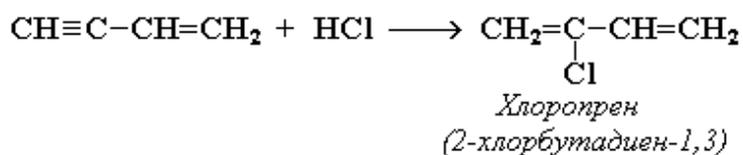
6.6. Применение алкинов

Наибольшее практическое значение имеют ацетилен $\text{HC}\equiv\text{CH}$ и вилацетилен $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$ (бутен-3-ин-1).

Ацетилен используется для получения самых разнообразных веществ:



Винилацетилен является важным промежуточным продуктом в производстве масло- и бензостойкого синтетического хлоропренового каучука:



6.7. Контрольные вопросы

1. Какие из приведенных соединений относятся к алкинам:

- | | |
|---|---|
| а) $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ | г) $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ |
| б) $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$ | $\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$ |
| в) $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ | |
| | д) CH_2-CH_2 |

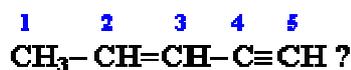
Ответ 1 : а, б, в

Ответ 2 : б, в, г

Ответ 3 : а, в, д

Ответ 4 : а, в

2. Какова гибридизация атомов углерода в следующей молекуле:



Ответ 1 : 1 – sp^3 , 2 – sp^2 , 3 – sp^2 , 4 – sp , 5 – sp

Ответ 2 : 1 – sp , 2 – sp^2 , 3 – sp^2 , 4 – sp , 5 – sp^3

Ответ 3 : 1 – sp^3 , 2 – sp , 3 – sp , 4 – sp^2 , 5 – sp^2

Ответ 4 : 1 – sp^2 , 2 – sp^3 , 3 – sp^3 , 4 – sp , 5 – sp

3. Изомерами 3-метилпентина-1 являются . . .

- | | | |
|---|---|---|
| $\text{HC}\equiv\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
а) | $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3$
б) | $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3$
в) |
| $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{CH}_2}$
г) | $\text{HC}\equiv\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3$
д) | $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{C}_2\text{H}_5$
е) |

Ответ 1 : а, в

Ответ 2 : б, в

Ответ 3 : г, д

Ответ 4 : д, е

4. Взрывчатое вещество образуется в реакции . . .

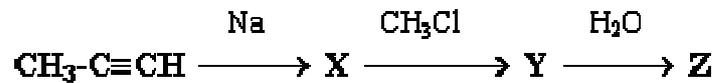
Ответ 1 : $\text{HC}\equiv\text{CH} + \text{Br}_2 \longrightarrow$

Ответ 2 : $\text{HC}\equiv\text{CH} + 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH} \longrightarrow$

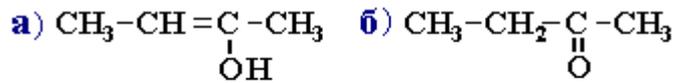
[Ответ 3](#) : $\text{HC}\equiv\text{CH} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow$

[Ответ 4](#) : $\text{HC}\equiv\text{CH} + \text{HCl} \longrightarrow$

5. В схеме превращений



продукт Z имеет формулу



[Ответ 1](#) : а

[Ответ 2](#) : б

[Ответ 3](#) : в

[Ответ 4](#) : г

6. Из технического карбида кальция массой 1 кг получен ацетилен объемом 260 л (н.у.). Массовая доля примесей (в %), содержащихся в образце карбида кальция равна:

[Ответ 1](#) : 32,5

[Ответ 2](#) : 21,2

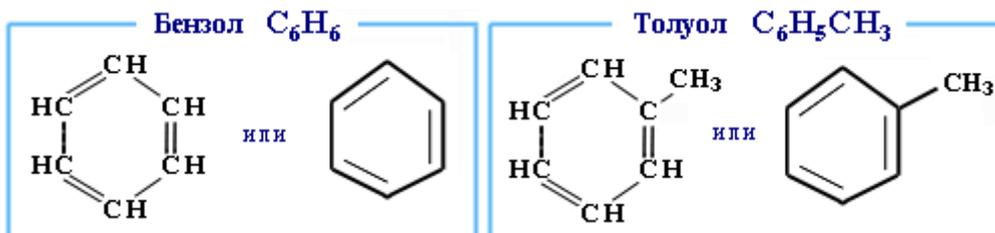
[Ответ 3](#) : 25,7

[Ответ 4](#) : 41,3

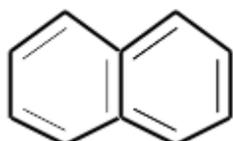
7. АРЕНЫ (ароматические углеводороды)

- Арены или ароматические углеводороды – это соединения, молекулы которых содержат устойчивые циклические группы атомов (бензольные ядра) с особым характером химических связей.

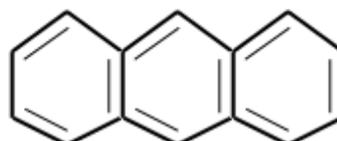
Простейшие представители (одноядерные арены):



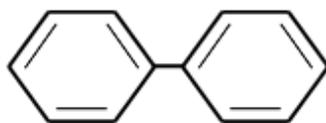
Многоядерные арены: нафталин C_{10}H_8 , антрацен $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ и др.



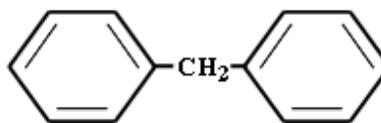
Нафталин



Антрацен



Дифенил



Дифенилметан

Термин "ароматические соединения" возник давно в связи с тем, что некоторые представители этого ряда веществ имеют приятный запах. Однако в настоящее время в понятие "ароматичность" вкладывается совершенно иной смысл.

Ароматичность молекулы означает ее повышенную устойчивость, обусловленную делокализацией π -электронов в циклической системе.

Критерии ароматичности аренов:

1. Атомы углерода в sp^2 -гибризованном состоянии образуют циклическую систему.
2. Атомы углерода располагаются в одной плоскости (цикл имеет плоское строение).
3. Замкнутая система сопряженных связей содержит $4n+2$ π -электронов (n – целое число).

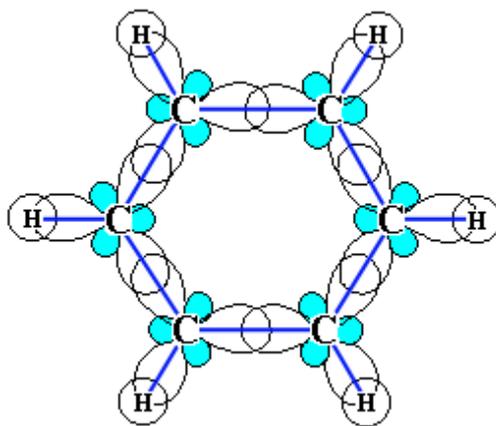
Этим критериям полностью соответствует молекула бензола C_6H_6 .

7.1. Строение бензола



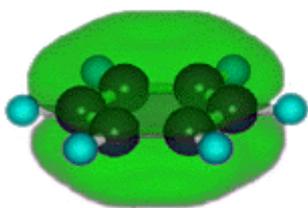
Бензол C_6H_6 – родоначальник ароматических углеводородов.

Каждый из шести атомов углерода в его молекуле находится в состоянии sp^2 -гибридизации и связан с двумя соседними атомами углерода и атомом водорода тремя сигма-связями. Валентные углы между каждой парой сигма-связей равны 120° . Таким образом, скелет сигма-связей представляет собой правильный шестиугольник, в котором все атомы углерода и все сигма-связи С-С и С-Н лежат в одной плоскости:

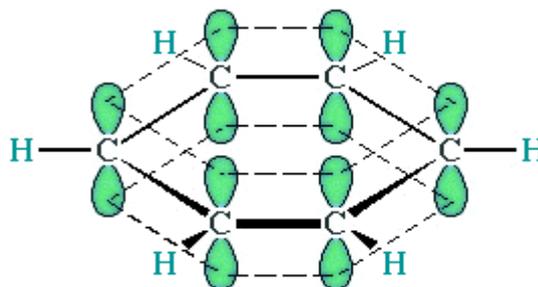


p-Электроны всех атомов углерода взаимодействуют между собой путем бокового перекрывания соседних 2p-АО, расположенных перпендикулярно плоскости сигма-скелета бензольного кольца. Они образуют единое циклическое пи-электронное облако, сосредоточенное над и под плоскостью кольца.

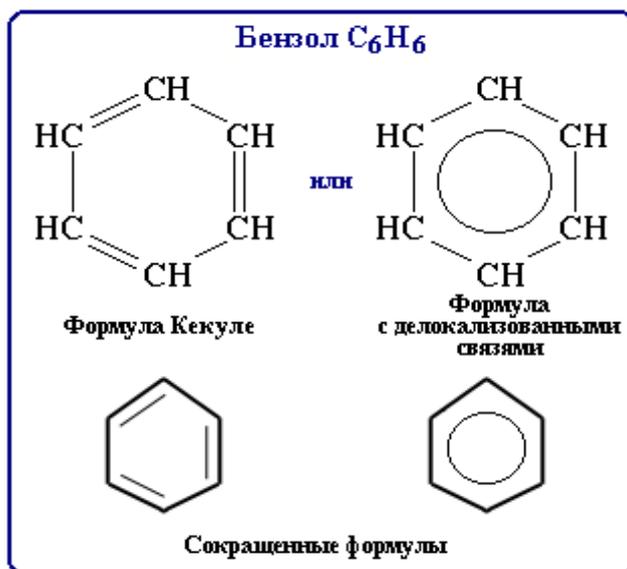
**π-Электронное облако
в молекуле бензола**



**Схема делокализации
π-электронов**



Все связи С-С в бензоле равноценны, их длина равна 0,140 нм, что соответствует промежуточному значению между длиной простой связи (0,154 нм) и двойной (0,134 нм). Это означает, что в молекуле бензола между углеродными атомами нет чисто простых и двойных связей (как в формуле, предложенной в 1865 г. немецким химиком [Ф.Кекуле](#)), а все они выровнены. Поэтому структурную формулу бензола изображают в виде правильного шестиугольника:



Формула Кекуле также нередко используется, но при этом учитывается, что она лишь условно передает строение молекулы.

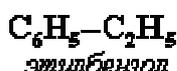
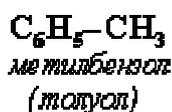
7.2. Гомологи бензола. Номенклатура и изомерия

Гомологи бензола – соединения, образованные заменой одного или нескольких атомов водорода в молекуле бензола на углеводородные радикалы (R):

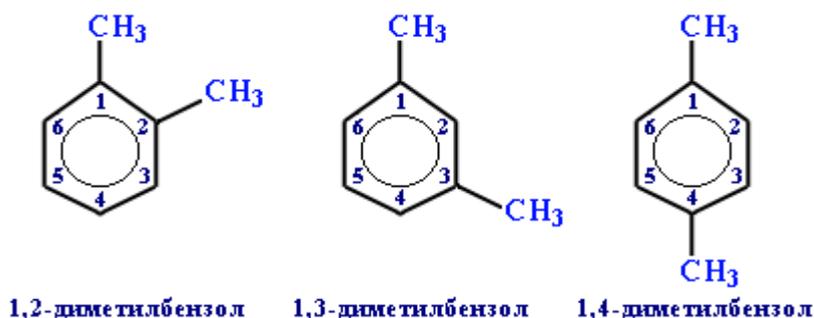


Общая формула гомологического ряда бензола $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$ ($n \geq 6$).

Номенклатура. Широко используются тривиальные названия (толуол, ксилол, кумол и т.п.). Систематические названия строят из названия углеводородного радикала (приставка) и слова *бензол* (корень):



Если радикалов два или более, их положение указывается номерами атомов углерода в кольце, с которыми они связаны. Нумерацию кольца проводят так, чтобы номера радикалов были наименьшими. Например:

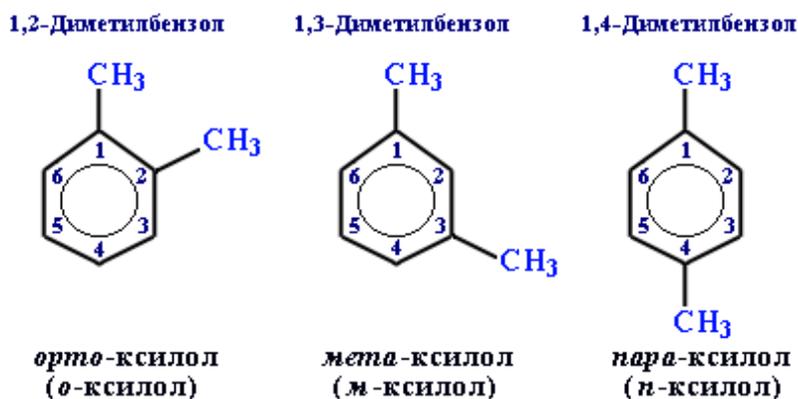


Для дизамещенных бензолов $\text{R-C}_6\text{H}_4\text{-R}$ используется также и другой способ построения названий, при котором положение заместителей указывают перед тривиальным названием соединения приставками:

орто- (*o-*) заместители у соседних атомов углерода кольца, т.е. 1,2-;

мета- (*m-*) заместители через один атом углерода (1,3-);

пара- (*p-*) заместители на противоположных сторонах кольца (1,4-).



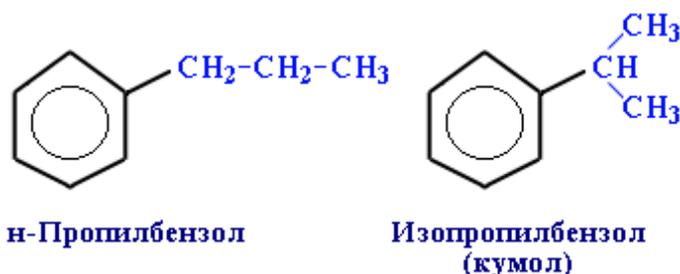
Ароматические одновалентные радикалы имеют общее название "арил".

Из них наиболее распространены в номенклатуре органических соединений два: C_6H_5- (фенил) и $C_6H_5CH_2-$ (бензил).

Изомерия (структурная):

1) положения заместителей для *ди*-, *три*- и *тетра*-замещенных бензолов (например, *о*-, *м*- и *п*-ксилолы);

2) углеродного скелета в боковой цепи, содержащей не менее 3-х атомов углерода:



3) изомерия заместителей R, начиная с R = C₂H₅.

Например, молекулярной формуле C₈H₁₀ соответствует 4 изомера:

три ксилола CH₃-C₆H₄-CH₃ (*о*-, *м*-, *п*-) и этилбензол C₆H₅-C₂H₅.

Пространственная изомерия относительно бензольного кольца в алкилбензолах отсутствует.

7.3. Свойства аренов

Физические свойства. Бензол и его ближайшие гомологи – бесцветные жидкие вещества (табл. 7.3.1), нерастворимые в воде, но хорошо растворяющиеся во многих органических жидкостях. Легче воды. Огнеопасны. Бензол токсичен (вызывает заболевание крови – лейкомию).

Таблица 7.3.1. Физические свойства аренов

Название	Формула	Т.пл., °С	Т.кип., °С
Бензол	C ₆ H ₆	5,5	80
Толуол	C ₆ H ₅ CH ₃	-95	111
Этилбензол	C ₆ H ₅ C ₂ H ₅	-95	136
Изопропилбензол (кумол)	C ₆ H ₅ CH(CH ₃) ₂	-96	152
Стирол	C ₆ H ₅ CH=CH ₂	-31	145

По химическим свойствам арены отличаются от предельных и непредельных углеводородов. Это объясняется особенностями строения бензольного кольца. Делокализация шести электронов в циклической системе понижает энергию молекулы, что обуславливает повышенную устойчивость (ароматичность) бензола и его гомологов.

Поэтому арены не склонны вступать в реакции присоединения или окисления, которые ведут к нарушению ароматичности.

Для них наиболее характерны реакции, идущие с сохранением ароматической системы, а именно, реакции замещения атомов водорода, связанных с циклом.

Наличие областей повышенной электронной плотности с двух сторон плоского ароматического цикла ведет к тому, что бензольное кольцо является нуклеофилом и в связи с этим склонно подвергаться атаке электрофильным реагентом. Таким образом, для ароматических соединений наиболее типичны реакции *электрофильного замещения*.

Механизм электрофильного замещения обозначается символом S_E (по первым буквам английских терминов: S – substitution [замещение], E – electrophil [электрофил]).

Другие реакции (присоединение, окисление) идут с трудом.

7.3.1. Реакции замещения в бензольном кольце

Механизм реакций – [электрофильное замещение](#).

1. Галогенирование

Замещение атома водорода в бензольном кольце на галоген происходит в присутствии катализаторов ([кислот Льюиса](#)):

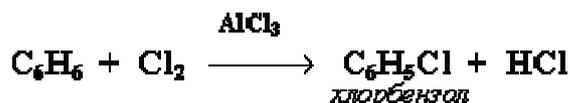
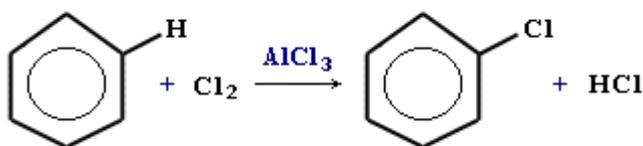
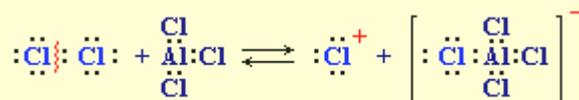


Схема реакции хлорирования бензола



Роль катализатора – образование электрофила Cl^+ :



3. Титрование

Бензол реагирует с нитрующей смесью (смесью концентрированных азотной и серной кислот):

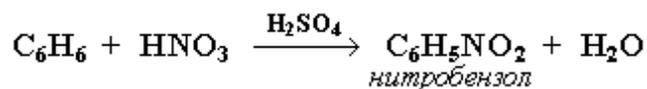
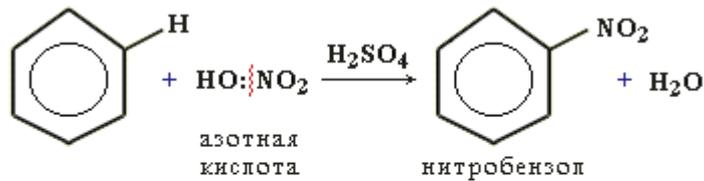
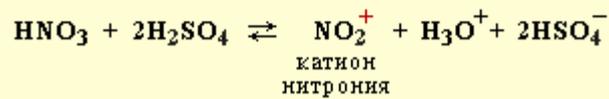


Схема реакции нитрования бензола



Роль серной кислоты - образование электрофила NO_2^+



3. Алкилирование (реакция Фриделя-Крафтса)

Замещение атома водорода в бензольном кольце на алкильную группу (алкилирование) происходит под действием алкилгалогенидов или алкенов в присутствии катализаторов (кислот Льюиса):

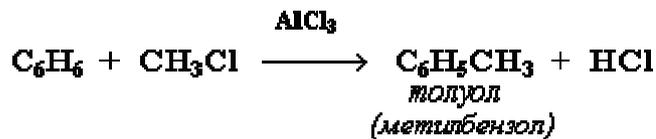
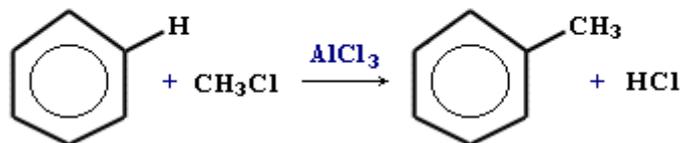
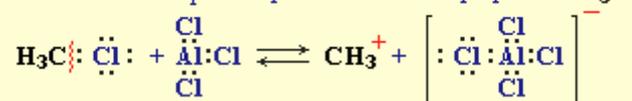


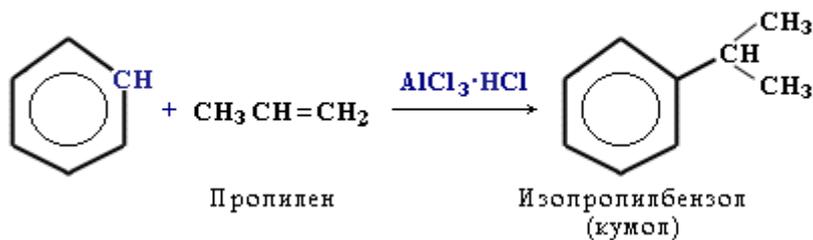
Схема реакции алкилирования бензола



Роль катализатора - образование электрофила CH_3^+ :



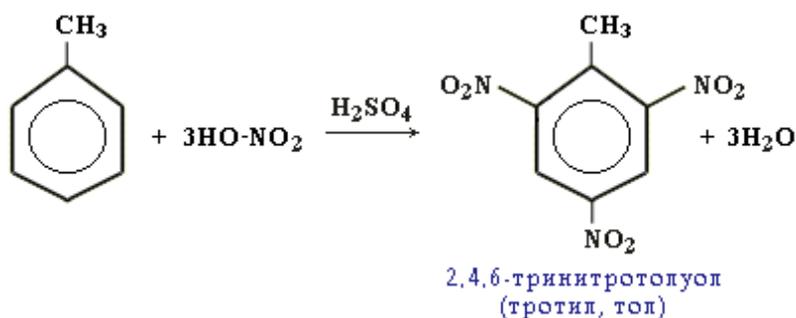
Алкилирование бензола алкенами



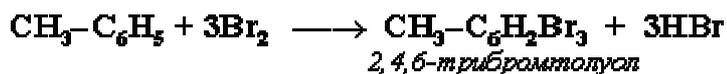
7.3.2. Замещение в алкилбензолах

Гомологи бензола (алкилбензолы) $\text{C}_6\text{H}_5\text{-R}$ более активно вступают в реакции замещения по сравнению с бензолом.

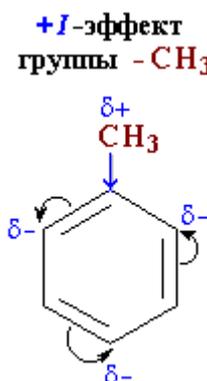
Например, при нитровании толуола $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ (70С) происходит замещение не одного, а трех атомов водорода с образованием 2,4,6-тринитротолуола:



При бромировании толуола также замещаются три атома водорода:



Здесь ярко проявляется **взаимное влияние атомов в молекуле** на реакционную способность вещества. С одной стороны, метильная группа CH_3 (за счет $+I$ -эффекта) повышает электронную плотность в бензольном кольце в положениях 2, 4 и 6:

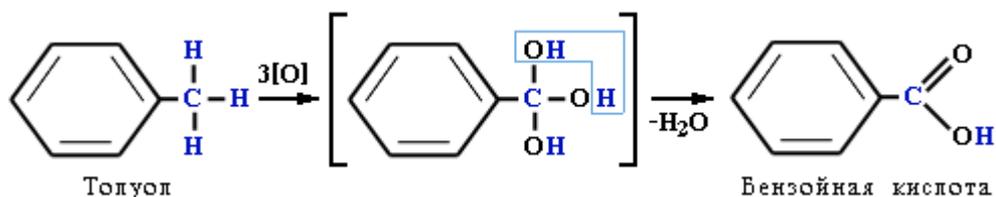


и облегчает замещение именно в этих положениях.

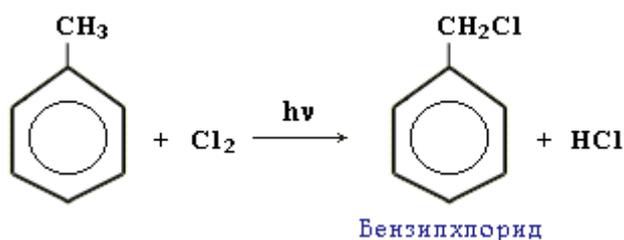
Взаимное влияние атомов определяет направление реакций электрофильного замещения в гомологах бензола и его производных – [правила ориентации](#).

С другой стороны, под влиянием бензольного кольца метильная группа CH_3 в толуоле становится более активной в реакциях окисления и радикального замещения по сравнению с метаном CH_4

Толуол, в отличие от метана, окисляется в мягких условиях (обесцвечивает подкисленный раствор KMnO_4 при нагревании):



Легче, чем в алканах, протекают реакции радикального замещения в *боковой цепи* алкилбензолов:



Это объясняется тем, что на лимитирующей стадии легко (при невысокой энергии активации) образуется радикал *бензил* $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$. Он более стабилен, чем алкильные свободные радикалы ($-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{R}$), т.к. его неспаренный электрон делокализован за счет взаимодействия с пи-электронной системой бензольного кольца.

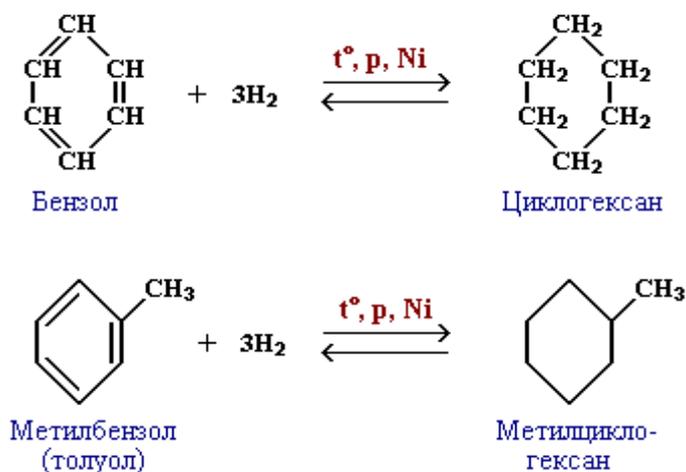
7.3.3. Реакции присоединения к аренам

В реакции присоединения, приводящие к разрушению ароматической структуры бензольного кольца, арены могут вступать с большим трудом.

1. Гидрирование

Присоединение водорода к бензолу и его гомологам происходит при повышенной температуре и давлении в присутствии металлических катализаторов.

Гидрирование бензола и его гомологов

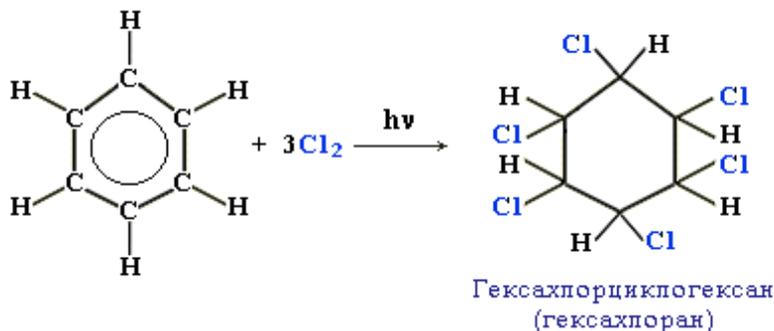


Эта реакция является обратной образованию бензола при дегидрировании циклогексана

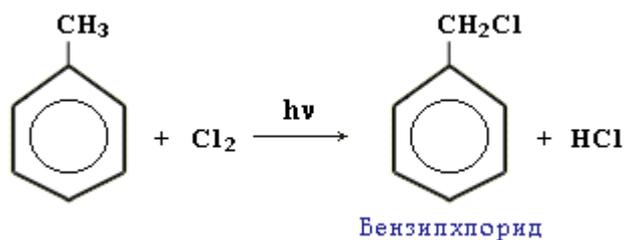
2. Радикальное хлорирование

В условиях радикальных реакций (ультрафиолетовый свет, повышенная температура) возможно присоединение галогенов к ароматическим соединениям. Практическое значение имеет радикальное хлорирование бензола для получения "гексахлорана" (средство борьбы с вредными насекомыми).

Радикальное хлорирование на свету



В случае гомологов бензола более легко происходит реакция радикального замещения атомов водорода в *боковой цепи* :

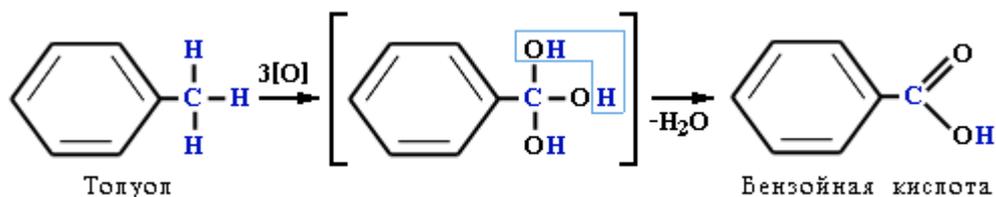
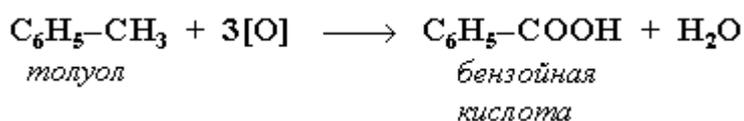


7.3.4. Реакции окисления аренов

Бензол не окисляется даже под действием сильных окислителей (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и т.п.). Поэтому он часто используется как инертный растворитель при проведении реакций окисления других органических соединений.

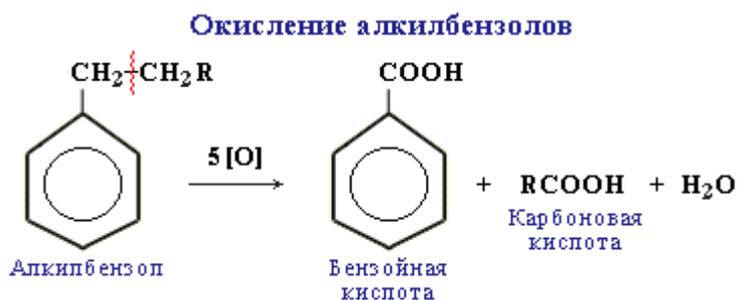
В отличие от бензола его гомологи окисляются довольно легко.

1. При действии раствора KMnO_4 и нагревании в гомологах бензола окислению подвергаются только боковые цепи:



Толуол обесцвечивает раствор $\text{KMnO}_4(\text{H}^+)$ при нагревании.

Окисление других гомологов (этилбензол, пропилбензол и т.д.) также приводит к образованию бензойной кислоты. Разрыв связи при этом происходит между двумя ближайшими к кольцу атомами углерода в боковой цепи.



Алкильные группы в алкилбензолах окисляются легче, чем алканы. Это объясняется влиянием бензольного кольца на атомы в боковой цепи.

- Бензол и его гомологи на воздухе горят коптящим пламенем, что обусловлено высоким содержанием углерода в их молекулах:



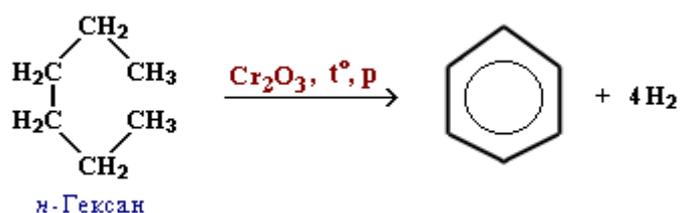
Бензол и его летучие гомологи образуют с воздухом и кислородом взрывоопасные смеси.

7.4. Получение ароматических углеводородов

Основными природными источниками ароматических углеводородов являются каменный уголь и нефть.

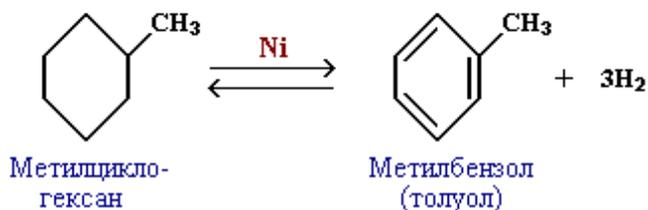
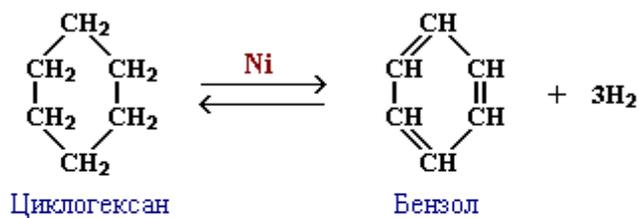
- При коксовании каменного угля образуется каменноугольная смола, из которой выделяют бензол, толуол, ксилолы, нафталин и многие другие органические соединения.
- Ароматизация нефти:

а) дегидроциклизация (дегидрирование и циклизация) алканов в присутствии катализатора

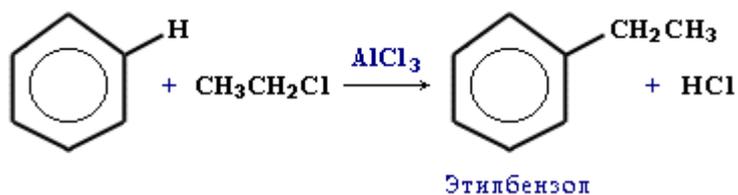


б) дегидрирование циклоалканов

Дегидрирование циклогексана и его алкильных производных



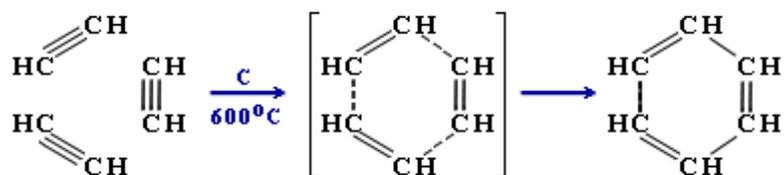
3. Алкилирование бензола галогеналканами или алкенами в присутствии безводного хлорида алюминия:



При дегидрировании этилбензола образуется производное бензола с непредельной боковой цепью – винилбензол (стирол)

$C_6H_5CH=CH_2$ (исходное вещество для получения ценного полимера *полистирола*).

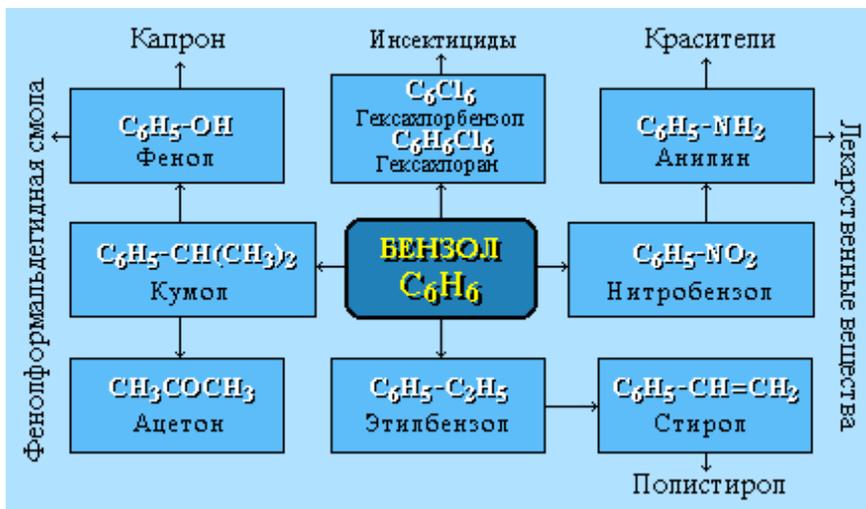
4. Тримеризация алкинов над активированным углем (реакция [Зелинского](#)):



Реакции получения аренов указывают на взаимосвязь между различными группами углеводородов и на возможность их превращения друг в друга.

7.5. Применение ароматических углеводородов

Бензол C_6H_6 используется как исходный продукт для получения различных ароматических соединений – нитробензола, хлорбензола, анилина, фенола, стирола и т.д., применяемых в производстве лекарств, пластмасс, красителей, ядохимикатов и многих других органических веществ.

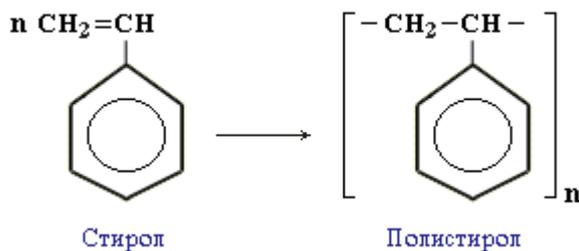


Толуол $C_6H_5-CH_3$ применяется в производстве красителей, лекарственных и взрывчатых веществ (тротил, тол).

Ксилолы $C_6H_4(CH_3)_2$ в виде смеси трех изомеров (*орто*-, *мета*- и *пара*-ксилолов) – технический ксилол – применяется как растворитель и исходный продукт для синтеза многих органических соединений.

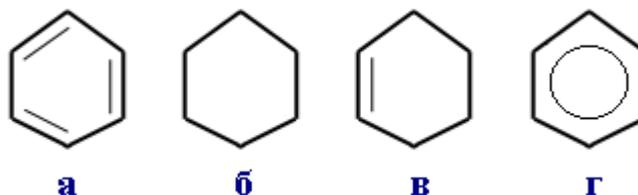
Изопропилбензол (кумол) $C_6H_4CH(CH_3)_2$ – исходное вещество для получения фенола и ацетона.

Винилбензол (стирол) $C_6H_5CH=CH_2$ используется для получения ценного полимерного материала *полистирола*.



7.6. Контрольные вопросы

1. Какие из приведенных на рисунке структур соответствуют бензолу?



Ответ 1: а, б

Ответ 2: г

Ответ 3: а, в

Ответ 4: а, г

2. Какой тип гибридизации характерен для атомов углерода в молекуле бензола?

Ответ 1: sp^3

Ответ 2: sp

Ответ 3: sp^3d

Ответ 4: sp^2

3. Какие арены изомерны друг другу:

а) *орто*-ксилол; б) этилбензол; в) метилбензол;

г) 1-метил-3-этилбензол;

д) *мета*-ксилол;

е) изопропилбензол ?

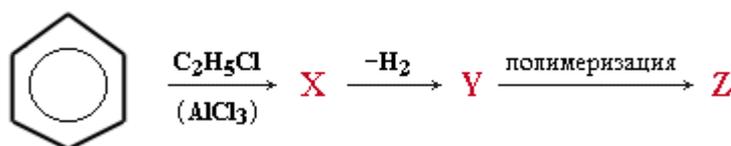
Ответ 1: а, б, д

Ответ 2: а, г, е

Ответ 3: б, в, г

Ответ 4: а, в, е

4. В цепи превращений веществом Z является ...



Ответ 1: полипропилен

Ответ 2: полистирол

Ответ 3: поливинилхлорид

Ответ 4: натуральный каучук

5. При взаимодействии толуола (1 моль) с бромом (1 моль) образуются:

- а) *орто*-бромтолуол; б) *мета*-бромтолуол;
в) *пара*-бромтолуол; г) 2,3,5-трибромтолуол;

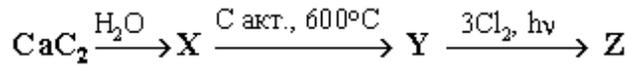
Ответ 1: а, б

Ответ 2: а, в

Ответ 3: г

Ответ 4: б

6. Какое вещество из образующихся в приведенной схеме превращений (X, Y или Z) используется как средство борьбы с вредными насекомыми?



Назовите это соединение.

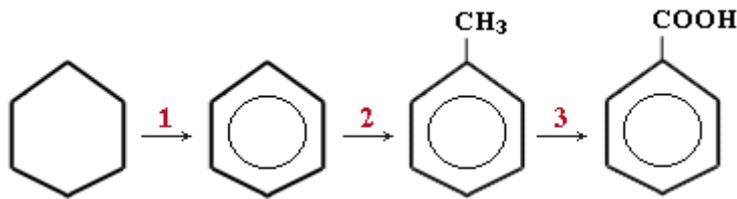
Ответ 1: X – уксусная кислота

Ответ 2: Y – бензол

Ответ 3: Z – гексахлорциклогексан

Ответ 4: Z – гексахлорбензол

7. Укажите, какие реагенты необходимы для осуществления следующих превращений :



Ответ 1: 1 – H₂SO₄ (конц.); 2 – CH₃Cl, AlCl₃; 3 – KOH, спирт.

Ответ 2: 1 – Pt, t□; 2 – CH₃Cl, AlCl₃; 3 – KMnO₄ (H⁺).

Ответ 3: 1 – Pt, t□; 2 – CH₂=CH₂, AlCl₃; 3 – KMnO₄ (H⁺).

Ответ 4: 1 – H₂, Pt; 2 – CH₃Cl, H₂SO₄; 3 – KMnO₄ (H⁺).

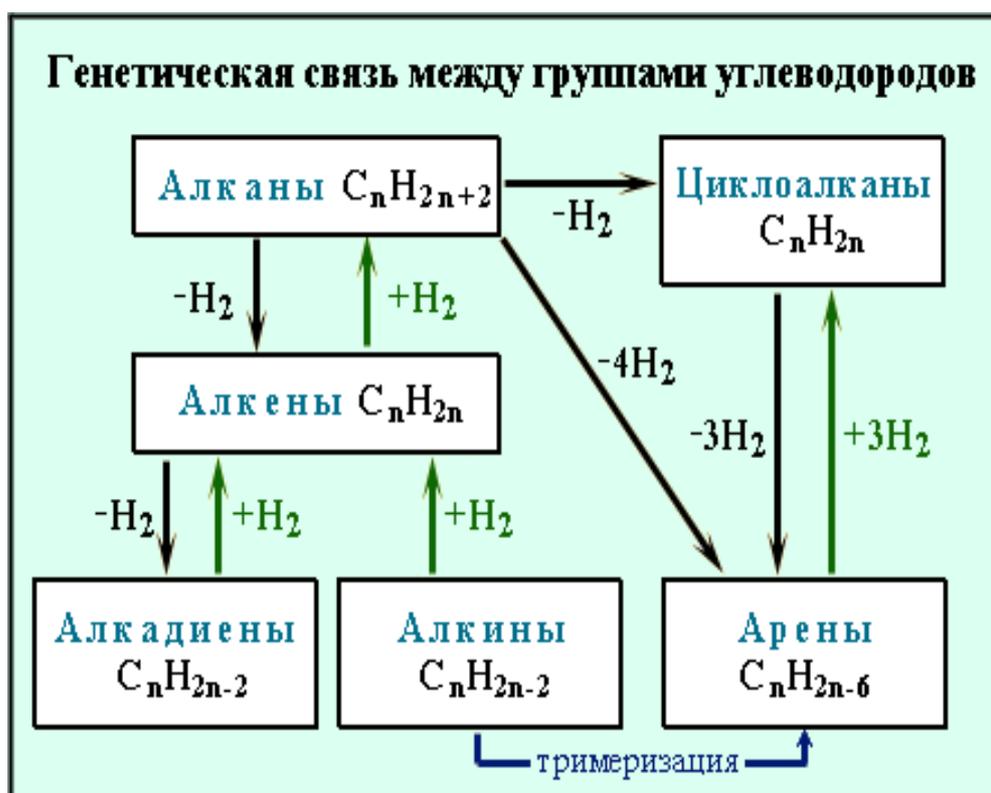
8. Массовая доля выхода бензола при тримеризации ацетилена составляет 42%. Чему равна масса ацетилена, необходимого для получения бензола количеством вещества 1 моль?

Ответ 1: 120,3 г

Ответ 2: 202,4 г

Ответ 3: 185,7 г

Ответ 4: 360,5 г

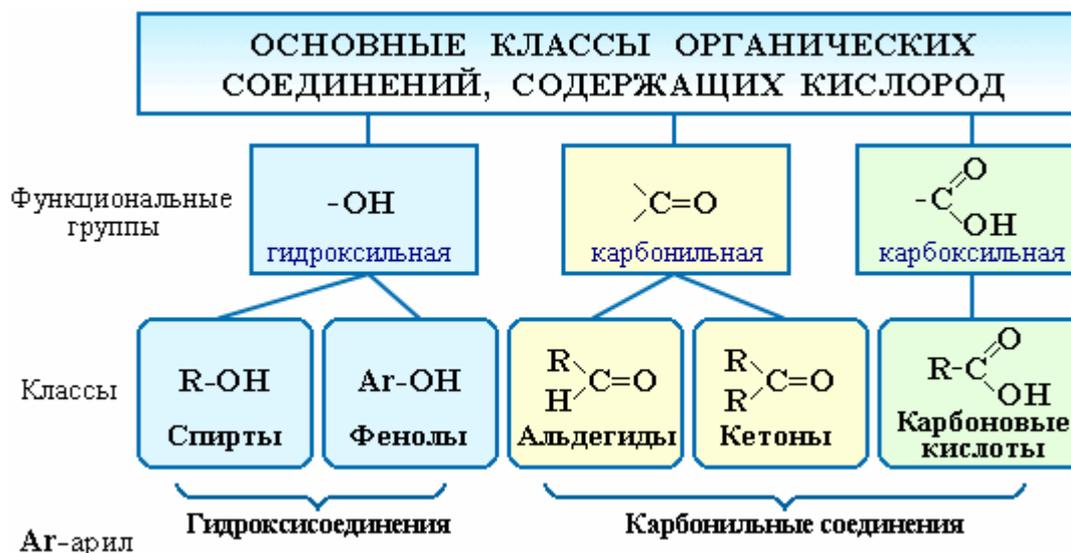


Это позволяет осуществлять целенаправленный синтез заданных соединений, используя ряд необходимых химических реакций (цепь превращений).

Кислородосодержащие органические соединения

1. ВВЕДЕНИЕ

Существует огромное число органических соединений, в состав которых наряду с углеродом и водородом входит кислород. Атом кислорода содержится в различных функциональных группах, определяющих принадлежность соединения к определенному классу.



Соединения каждого класса образуют различные **производные**. Например, к производным спиртов относятся *простые эфиры* ROR' , к производным карбоновых кислот – *сложные эфиры* RCOOR' , *амиды* RCONH_2 , *ангидриды* $(\text{RCO})_2\text{O}$, *хлорангидриды* RCOCl и т.д. Кроме того, большую группу составляют **гетерофункциональные соединения**, содержащие различные функциональные группы:

- гидроксиальдегиды* HO-R-CHO ,
- гидроксикетоны* $\text{HO-R-CO-R}'$,
- гидроксикислоты* HO-R-COOH и т.п.

К важнейшим гетерофункциональным кислородсодержащим соединениям относятся **углеводы** $\text{C}_x(\text{H}_2\text{O})_y$, молекулы которых включают гидроксильные, карбонильные и производные от них группы.

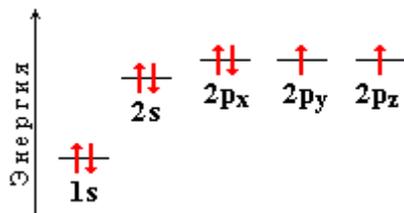
Чтобы лучше понять строение и свойства этих соединений, необходимо вспомнить электронное строение атома кислорода и дать характеристики его химическим связям с другими атомами.

Для иллюстрации строения молекул используются их модели, в которых принято следующее изображение атомов:

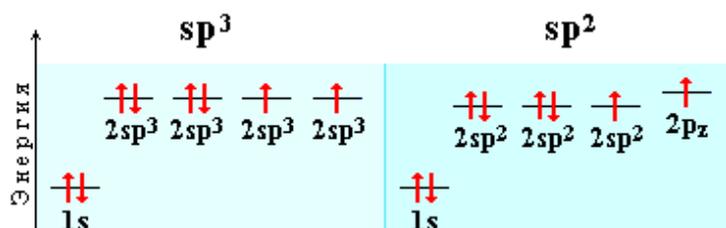


1.1. Строение кислорода

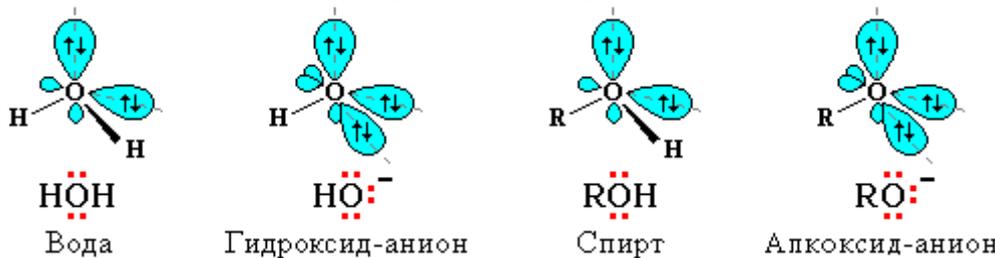
Кислород – элемент VI А группы 2-го периода [Периодической системы элементов](#) порядковый номер 8; атомная масса 16; электроотрицательность 3,5. Электронная конфигурация в основном состоянии $1s^2 2s^2 2p^4$:



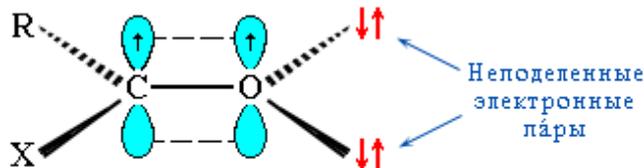
В различных соединениях кислород может находиться в состояниях sp^3 и sp^2 -гибридизации.



Соединения, содержащие атом кислорода в sp^3 -гибридизованном состоянии:

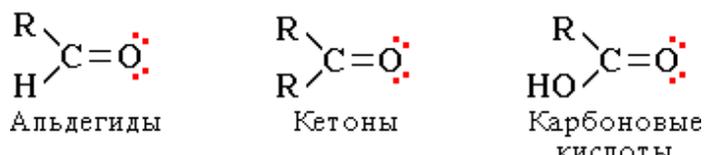


sp^2 -Гибридный атом кислорода присутствует в соединениях с карбонильной группой C=O:

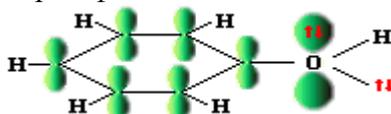


где X = H, R, OH, OR, NH₂, Cl, OCOR и др.

Например:

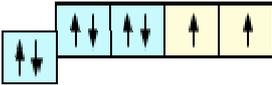
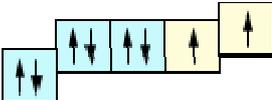


Кроме того, кислород в sp^2 -состоянии может быть и в группах OH или OR, если они связаны с sp^2 -атомом C. Например, в феноле:



1.2. Химические связи кислорода

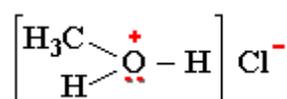
Строение и, следовательно, свойства соединений кислорода определяются характером его химических связей и типом гибридизации, влияющей на форму молекулы.

Тип гибридизации кислорода	Электронная конфигурация	Число гибридных орбиталей	Валентный угол
sp^3	$1s^2 (2sp^3)^6$ 	4	105
sp^2	$1s^2 (2sp^2)^5 2p^1$ 	3	120

За счет двух одноэлектронных АО кислород способен к образованию двух ковалентных связей с другими атомами по обменному механизму. В этом случае кислород проявляет валентность 2 и имеет две неподеленные электронные пары. Такой атом кислорода может выступать донором пары электронов, образуя третью связь по донорно-акцепторному механизму. При этом кислород приобретает валентность 3 и заряд +1 (например, в ионе гидроксония H_3O^+ или алкилгидроксония RH_2O^+).

Такое взаимодействие кислородсодержащих соединений играет важную роль при проведении реакций в присутствии сильных минеральных кислот в качестве катализаторов (кислотный катализ).

Положительно заряженный атом кислорода может участвовать в образовании ионной связи. Например, в хлориде метилгидроксония:



Электроотрицательности кислорода, водорода, углерода, соответственно, равны 3,5, 2,1 и 2,5. Поэтому связи кислорода с H или C являются ковалентными полярными. В этих связях электронная плотность смещена к более электроотрицательному атому кислорода, создавая на нем частичный отрицательный заряд, а на углероде или водороде - частичный положительный.



Распределение электронной плотности на атомах молекулы определяет ее реакционную способность: полярный характер связей кислорода с водородом и углеродом способствует **гетеролитическому** их разрыву и протеканию реакций по **ионному механизму**.

2. ГИДРОКСИСОЕДИНЕНИЯ

К органическим гидроксисоединениям относятся вещества, содержащие одну или более гидроксильных групп $-OH$, связанных с углеводородным радикалом.

В зависимости от характера углеводородного радикала эти соединения подразделяют на две большие группы:

- **спирты $R-OH$**
- **фенолы $Ar-OH$** ,

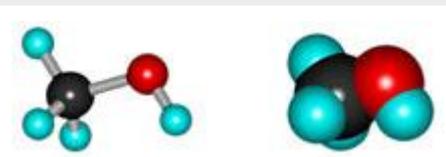
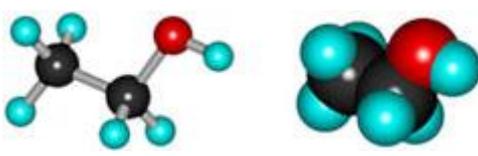
где **R** – алкил (алифатический углеводородный радикал);

Ar – арил (ароматический радикал, свободная валентность которого принадлежит атому углерода бензольного кольца, например, радикал фенил C_6H_5-).

Радикал бензил $C_6H_5-CH_2-$ является **арилалкилом** (свободная валентность находится при насыщенном атоме углерода), поэтому соединение $C_6H_5-CH_2-OH$ относится к спиртам.

2.1. Спирты

Спирты - соединения алифатического ряда, содержащие одну или несколько гидроксильных групп. Общая формула спиртов с одной гидроксигруппой **$R-OH$** .

Простейшие спирты		
Название	Формула	Модели
Метиловый спирт (метанол)	CH_3-OH	
Этиловый спирт (этанол)	CH_3CH_2-OH	

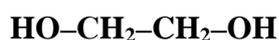
2.1.1. Классификация спиртов

Спирты классифицируют по различным структурным признакам.

1. По числу гидроксильных групп спирты подразделяются на
 - **одноатомные** (одна группа $-OH$),
 - **многоатомные** (две и более групп $-OH$).

Современное название многоатомных спиртов - **полиолы** (диолы, триолы и т.д).
Примеры:

- двухатомный спирт – этиленгликоль (этандиол)



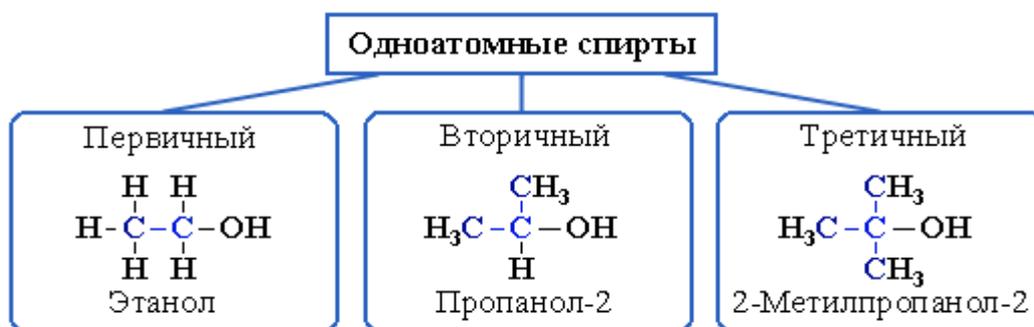
- трехатомный спирт – [глицерин](#) (пропантриол-1,2,3)



Двухатомные спирты с двумя OH-группами при одном и том же атоме углерода $\text{R}-\text{CH}(\text{OH})_2$ неустойчивы и, отщепляя воду, сразу же превращаются в альдегиды $\text{R}-\text{CH}=\text{O}$. Спирты $\text{R}-\text{C}(\text{OH})_3$ не существуют.

2. В зависимости от того, с каким атомом углерода ([первичным, вторичным или третичным](#)) связана гидроксигруппа, различают спирты
- **первичные** $\text{R}-\text{CH}_2-\text{OH}$
 - ,
 - **вторичные** $\text{R}_2\text{CH}-\text{OH}$
 - ,
 - **третичные** $\text{R}_3\text{C}-\text{OH}$.

Например:



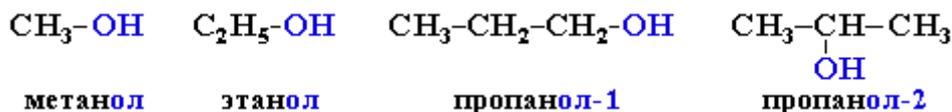
В многоатомных спиртах различают первично-, вторично- и третичноспиртовые группы. Например, молекула трехатомного спирта глицерина содержит две первичноспиртовые ($\text{HO}-\text{CH}_2-$) и одну вторичноспиртовую ($-\text{CH}(\text{OH})-$) группы.

3. По строению радикалов, связанных с атомом кислорода, спирты подразделяются на
- **предельные**, или алканолаы (например, $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{OH}$)
 - **непредельные**, или алкенолаы ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$)
 - **ароматические** ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-\text{OH}$).

Непредельные спирты с OH-группой при атоме углерода, соединенном с другим атомом двойной связью, очень неустойчивы и сразу же изомеризуются в альдегиды или кетоны. Например, виниловый спирт $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OH}$ превращается в уксусный альдегид $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{O}$

2.1.2. Номенклатура спиртов

Систематические названия даются по названию углеводорода с добавлением суффикса -ол и цифры, указывающей положение гидроксигруппы (если это необходимо). Например:



Нумерация ведется от ближайшего к OH-группе конца цепи.

Цифра, отражающая местоположение OH-группы, в русском языке обычно ставится после суффикса "ол". Это разгружает словесную часть названия от цифр (например, 2-метилбутанол-1). В англоязычной литературе цифру ставят перед названием главной цепи: 2-метил-2-бутанол. Правила IUPAC разрешают учитывать особенности национального языка.

По другому способу ([радикально-функциональная номенклатура](#)) названия спиртов производят от названий радикалов с добавлением слова "спирт". В соответствии с этим способом приведенные выше соединения называют: метиловый спирт, этиловый спирт, *n*-пропиловый спирт, изопропиловый спирт.

2.1.3. Изомерия спиртов

Для спиртов характерна **структурная изомерия**:

- изомерия положения OH-группы (начиная с C_3);
например:



- углеродного скелета (начиная с C_4);
например, формуле $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ соответствует 4 структурных изомера:



- межклассовая изомерия с простыми эфирами
(например, этиловый спирт $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-OH}$ и диметиловый эфир $\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$).

Возможна также **пространственная изомерия** - оптическая (зеркальная) .
 Например, бутанол-2 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$, в молекуле которого второй атом углерода (выделен цветом) связан с четырьмя различными заместителями, существует в форме двух зеркальных изомеров. Таким образом, формуле $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ соответствует 5 изомерных спиртов (4 структурных изомера и один из них - бутанол-2 - в виде двух зеркальных изомеров).

2.2. Фенолы

Фенолы – гидроксисоединения, в молекулах которых OH-группы связаны непосредственно с бензольным ядром.



В зависимости от числа OH-групп различают **одноатомные** фенолы (например, вышеприведенные фенол и крезолы) и **многоатомные**. Среди многоатомных фенолов наиболее распространены двухатомные:

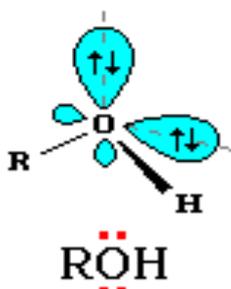
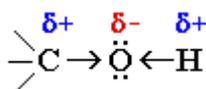


Как видно из приведенных примеров, фенолам свойственна **структурная изомерия** (изомерия положения гидроксигруппы).

2.3. Строение гидроксильной группы

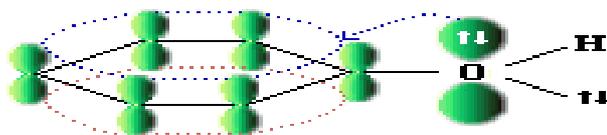
Свойства спиртов и фенолов определяются строением гидроксильной группы, характером ее химических связей, строением углеводородных радикалов и их взаимным влиянием.

Связи O–H и C–O - полярные ковалентные. Это следует из различий в электроотрицательности кислорода (3,5), водорода (2,1) и углерода (2,4). Электронная плотность обеих связей смещена к более электроотрицательному атому кислорода:



Дипольный момент связи C–O составляет $0,70D$, а связи O–H - $1,51D$. Разрыв таких связей происходит преимущественно **гетеролитически** (по ионному механизму). Атому кислорода в **спиртах** свойственна sp^3 -гибридизация. В образовании его связей с атомами C и H участвуют две $2sp^3$ -атомные орбитали, валентный угол C–O–H близок к тетраэдрическому (около 105°). Каждая из двух других $2sp^3$ -АО кислорода занята неподеленной парой электронов.

В **фенолах** под влиянием π -электронной системы бензольного кольца для атома кислорода предпочтительней sp^2 -гибридизация. При этом одна из неподеленных электронных пар находится на негибридной p -орбитали и может участвовать в сопряжении с ароматической π -системой.



Электронные эффекты OH-группы. Гидроксигруппа проявляет отрицательный [индуктивный эффект](#) ($-I$ -эффект) по отношению к углеводородному радикалу и в **спиртах** выступает как **электроноакцепторный заместитель**. В фенолах, где OH-группа находится при sp^2 -атоме углерода, кроме того, она проявляет положительный [мезомерный эффект](#) ($+M$), предоставляя неподеленную электронную пару кислорода в π -систему сопряжения бензольного кольца ([аним.2.3.1](#), 6228 байт). Вследствие большей подвижности π -электронов $+M$ -эффект сильнее, чем $-I$ -эффект, т.е. гидроксигруппа в **фенолах** является **электронодонорным заместителем** (отрицательный заряд на атоме кислорода в феноле ниже, чем в предельных одноатомных спиртах). Сравните распределение электронной плотности ([зарядов на атомах](#)) в молекулах метанола и фенола.

2.4. Водородные связи и физические свойства

Следствием полярности связи O–H и наличия неподеленных пар электронов на атоме кислорода является способность гидроксисоединений к образованию **водородных связей**



Это объясняет, почему даже низшие спирты - жидкости с относительно высокой температурой кипения (т.кип. метанола $+64,5^\circ\text{C}$). При переходе от одноатомных к многоатомным спиртам или фенолам температуры кипения и плавления резко возрастают.

Название	Формула	Т. пл., $^\circ\text{C}$	Т. кип., $^\circ\text{C}$
Метанол	CH_3OH	-98	64,5
Этанол	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	-114	78,4
Этиленгликоль	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	-12	197
Глицерин	$\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$	17	290
Фенол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	43	182

Образование водородных связей с молекулами воды способствует растворимости гидроксисоединений в воде:



Способность растворяться в воде уменьшается с увеличением углеводородного радикала и от многоатомных гидроксисоединений к одноатомным. Метанол, этанол, пропанол, изопропанол, этиленгликоль и глицерин смешиваются с водой в любых соотношениях. Растворимость фенола в воде ограничена.

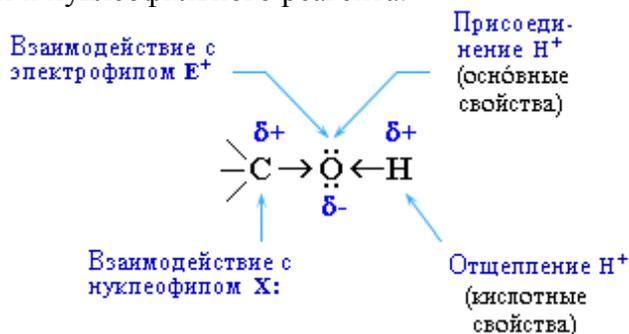
2.5. Химические свойства гидроксисоединений

В химических реакциях гидроксисоединений возможно разрушение одной из двух связей:

- C–OH с отщеплением OH-группы
- O–H с отщеплением водорода.

Это могут быть реакции **замещения**, в которых происходит замена OH или H, или реакция **отщепления** (элиминирования), когда образуется двойная связь.

Полярный характер связей C–O и O–H способствует гетеролитическому их разрыву и протеканию реакций по **ионному** механизму. При разрыве связи O–H с отщеплением протона H^+ проявляются кислотные свойства гидроксисоединения, а при разрыве связи C–O – свойства основания и нуклеофильного реагента.



Таким образом, гидроксисоединения могут вступать в многочисленные реакции, давая различные классы соединений. Вследствие доступности гидроксисоединений, в особенности спиртов, каждая из этих реакций является одним из лучших способов получения определенных соединений.

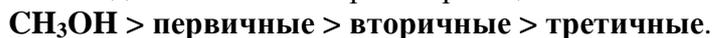
2.5.1. Реакции по связи O–H

К наиболее характерным реакциям гидроксисоединений, идущим с разрывом связи O–H, относятся:

- реакции **замещения** атома водорода на металл (кислотные свойства);
- реакции **замещения** атома водорода на остаток кислоты (образование сложных эфиров);
- реакции **отщепления** водорода при окислении и дегидрировании.

Легкость этих реакций и строение образующихся продуктов зависят от строения углеводородного радикала и взаимного влияния атомов.

Реакционная способность **одноатомных** спиртов в реакциях по связи О–Н:



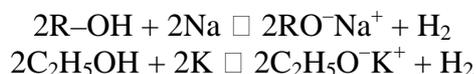
Если в **многоатомных** спиртах ОН-группы находятся при соседних атомах углерода, то вследствие взаимного влияния этих групп (*-I*-эффект одной ОН-группы по отношению к другой), разрыв связи О–Н происходит легче, чем в одноатомных спиртах.

Многоатомные спирты с несоседними ОН-группами подобны по свойствам одноатомным спиртам (не проявляется взаимное влияние групп ОН).

Фенолы в большинстве реакций по связи О–Н активнее спиртов, поскольку эта связь более полярна за счет смещения электронной плотности от атома кислорода в сторону бензольного кольца (участие неподеленной электронной пары атома кислорода в системе π -сопряжения).

2.5.1.1. Кислотные свойства гидроксисоединений

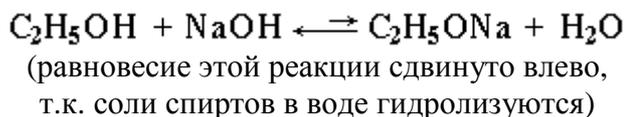
Одноатомные спирты реагируют с активными металлами (Na, K, Mg, Al и др), образуя соли - алкоголяты (алкоксиды):



Алкоголяты под действием воды полностью гидролизуются с выделением спирта и гидроксида металла:



Спирты – более слабые кислоты, чем вода, т.к. алкильный радикал, проявляя *+I*-эффект, повышает электронную плотность на атоме кислорода и уменьшает полярность связи О–Н. Поэтому при взаимодействии спиртов со щелочами алкоголяты практически не образуются:



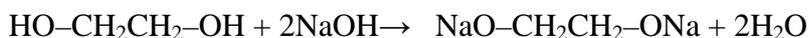
Кроме того, спирты способны вытеснять углеводороды, которые можно рассматривать как еще более слабые кислоты, из их солей (например, из *реактивов Гриньяра* RMgHal):



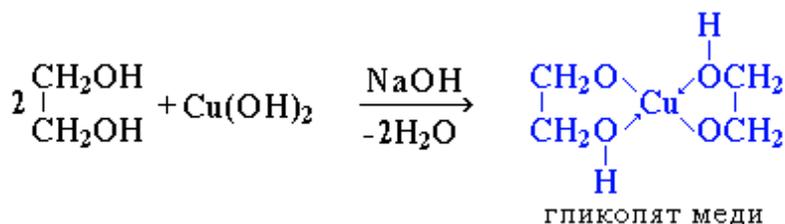
Кислотность одноатомных спиртов убывает в ряду:



Многоатомные спирты с ОН-группами у соседних атомов углерода (этиленгликоль, глицерин и т.п.) вследствие взаимного влияния атомов (*-I*-эффект ОН-групп) являются более сильными кислотами, чем одноатомные спирты. Они образуют соли не только в реакциях с активными металлами, но и под действием их гидроксидов:



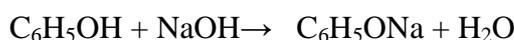
Такие спирты, в отличие от одноатомных, взаимодействуют с раствором гидроксида меди (II), образуя комплексные соединения, окрашивающие раствор в ярко-синий цвет (качественная реакция):



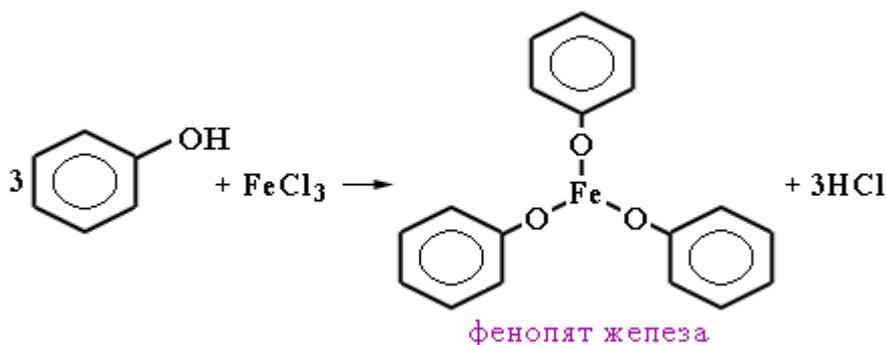
Многоатомные спирты с несоседними OH-группами подобны по свойствам одноатомным спиртам (не проявляется взаимное влияние групп OH).

Фенолы являются более сильными кислотами, чем спирты и вода, т.к. за счет участия неподеленной электронной пары кислорода в сопряжении с π -электронной системой бензольного кольца полярность связи O–H увеличивается.

Фенолы реагируют с гидроксидами щелочных и щелочноземельных металлов, образуя соли – феноляты:

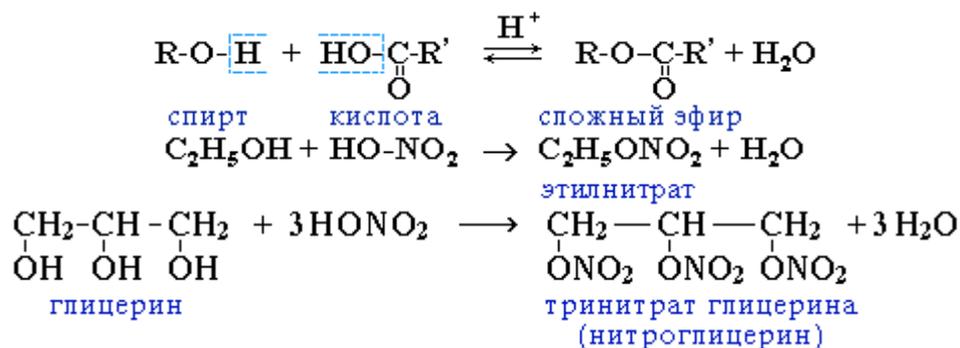


Образование фенолята железа под действием раствора хлорида железа (III) является качественной реакцией на фенолы (раствор приобретает коричнево-фиолетовую окраску).



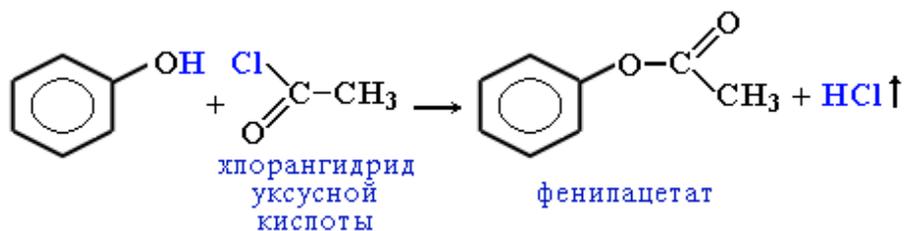
2.5.1.2. Образование сложных эфиров

Спирты вступают в реакции с минеральными и органическими кислотами, образуя сложные эфиры. Реакция обратима (обратный процесс – гидролиз сложных эфиров).



Реакционная способность одноатомных спиртов в этих реакциях убывает от первичных к третичным.

Фенолы не образуют сложные эфиры в реакциях с кислотами. Для этого используются более реакционноспособные производные кислот (ангидриды, хлорангидриды).

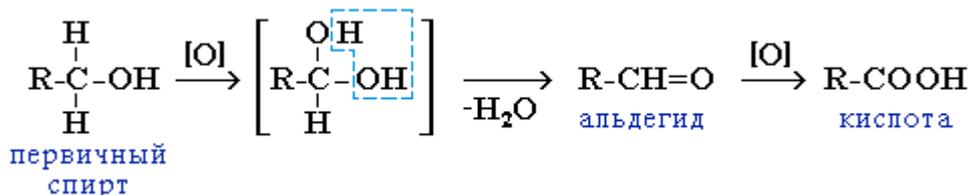


2.5.1.3. Окисление

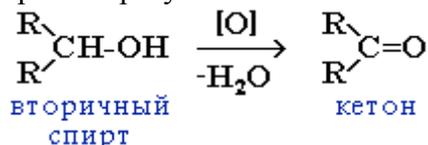
Окислители - KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$, O_2 + катализатор. Легкость окисления спиртов уменьшается в ряду:

первичные > вторичные > третичные.

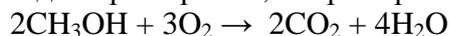
Первичные спирты при окислении образуют альдегиды, которые затем легко окисляются до карбоновых кислот.



При окислении вторичных спиртов образуются кетоны.



Предельное окисление происходит при горении, например:



2.5.2. Реакции по связи С–О

Наиболее характерные реакции гидроксисоединений, происходящие с разрывом связи С–О:

- реакция **замещения** ОН-группы на галоген или другую нуклеофильную группу (RO^- , NH_2^- и т.п.), идущая по механизму нуклеофильного замещения S_N ;
- реакция **отщепления** (элиминирования) ОН и Н от соседних атомов углерода (внутримолекулярная дегидратация спиртов – образование алкенов);
- реакция **замещения** группы ОН при разрыве связи С–О в одной молекуле и замещения атома Н с разрывом связи О–Н - в другой молекуле гидроксисоединения (межмолекулярная дегидратация – образование простых эфиров).

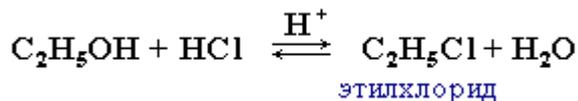
Реакционная способность спиртов в реакциях по связи С-О:

третичные > вторичные > первичные > CH_3OH

Для **фенолов** реакции этого типа не характерны, поскольку атом кислорода прочно связан с атомом углерода бензольного кольца за счет участия своей неподеленной электронной пары в системе сопряжения.

2.5.2.1. Реакции замещения OH-группы

Замещение гидроксила OH на галоген происходит в реакции спиртов с галогеноводородами в присутствии катализатора – сильной минеральной кислоты (например, конц. H₂SO₄). При этом спирты проявляют свойства слабых оснований.

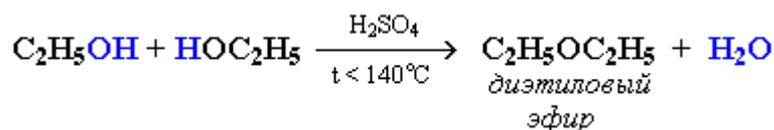


Механизм реакции - [нуклеофильное замещение](#) S_N.

Нуклеофил – хлорид-анион Cl⁻ – замещает группу HO⁻

Данная реакция является одним из способов получения галогенуглеводородов.

При межмолекулярной дегидратации спиртов также происходит нуклеофильное замещение: OH-группа в одной молекуле спирта замещается на группу OR другой молекулы.

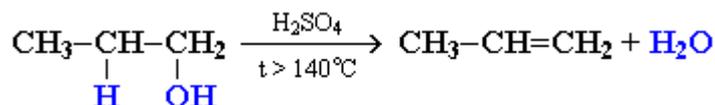


2.5.2.2. Реакции дегидратации спиртов

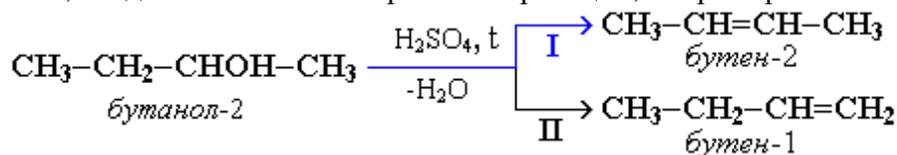
Отщепление воды от молекул спирта (дегидратация спиртов) в зависимости от условий происходит как **внутримолекулярная** или **межмолекулярная** реакция.

1. Внутримолекулярная дегидратация спиртов с образованием алкенов идет в присутствии концентрированной серной кислоты при нагревании выше 140 °С.

Например:

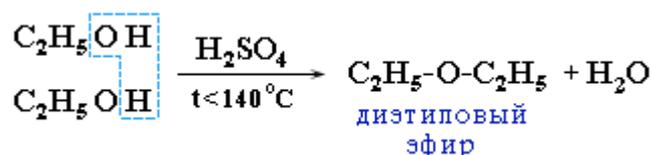


В тех случаях, когда возможны 2 направления реакции, например:



дегидратация идет преимущественно в направлении I, т.е. по [правилу Зайцева](#) – с образованием более замещенного алкена (водород отщепляется от менее гидрогенизированного атома углерода).

2. Межмолекулярная дегидратация спиртов происходит при температуре ниже 140 °С с образованием простых эфиров:

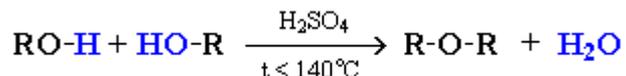


2.5.3. Простые эфиры

Простыми эфирами называют органические вещества, молекулы которых состоят из углеводородных радикалов, соединенных атомом кислорода: $R'-O-R''$, где R' и R'' - различные или одинаковые радикалы.

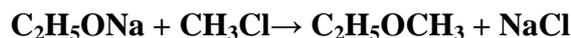
Простые эфиры рассматриваются как производные спиртов. Названия этих соединений строятся из названий радикалов (в порядке возрастания молекулярной массы) и слова "эфир". Например, CH_3OCH_3 - диметиловый эфир; $C_2H_5OCH_3$ - метилэтиловый эфир.

Симметричные простые эфиры $R-O-R$ получают при межмолекулярной дегидратации спиртов.



При этом в одной молекуле спирта разрывается связь O-H, а в другой - связь C-O. Реакцию можно рассматривать как нуклеофильное замещение группы HO^- (в одной молекуле спирта) на группу RO^- (от другой молекулы).

Эфиры несимметричного строения $R-O-R'$ образуются при взаимодействии алкоголята и галогенуглеводорода (синтез Вильямсона). Например, метилэтиловый эфир можно получить из этилата натрия и хлорметана:

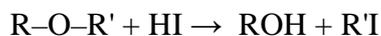


В этой реакции происходит нуклеофильное замещение галогена (Cl^-) на алкоксигруппу (CH_3O^-)

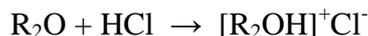
Простые эфиры имеют более низкие температуры кипения и плавления, чем изомерные им спирты. Эфиры практически не смешиваются с водой. Это объясняется тем, что простые эфиры не образуют водородных связей, т.к. в их молекулах отсутствуют полярные связи O-H.

Простые эфиры - малоактивные соединения, они значительно менее реакционноспособны, чем спирты. Хорошо растворяют многие органические вещества и поэтому часто используются как растворители. Наиболее характерные реакции простых эфиров:

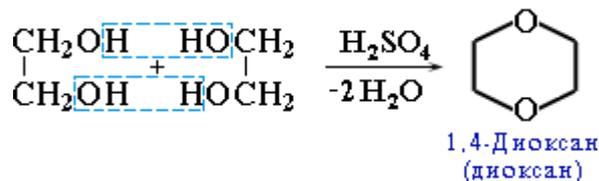
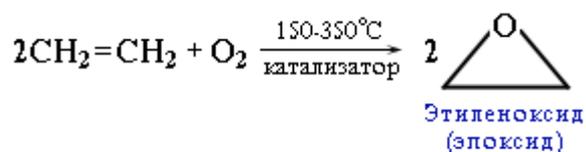
- разложение под действием концентрированных иодоводородной или бромоводородной кислот



- образование нестойких солей оксония (подобных солям аммония) в результате взаимодействия с сильными кислотами



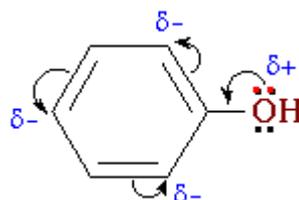
К важнейшим простым эфирам относятся и гетероциклические кислородсодержащие соединения - этиленоксид (эпоксид) и диоксан.



Диоксан (т. кип. 101°C) - хороший растворитель, смешивается как с водой, так и с углеводородами. За эти качества его назвали "органической водой". Достаточно токсичен. Значительно более опасны галогенсодержащие дибензопроизводные диоксана. Например, печально известный [диоксин](#) (2,3,7,8-тетрахлордibenзо-*p*-диоксин).

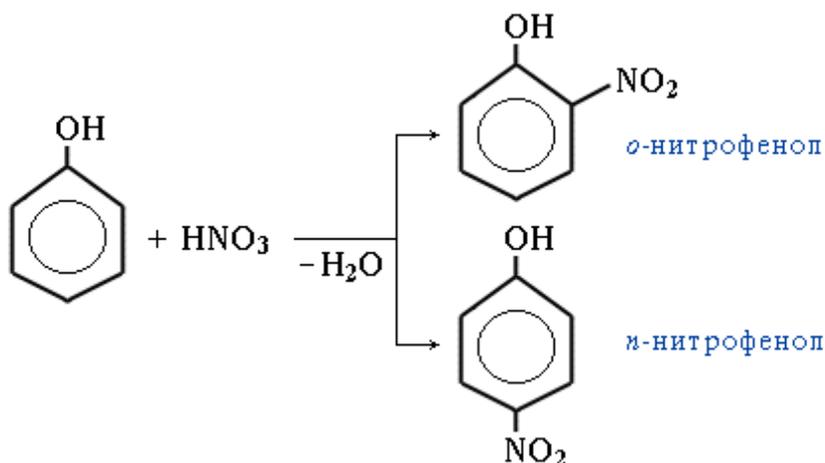
2.5.4. Реакции фенола по бензольному кольцу

Взаимное влияние атомов в молекуле фенола проявляется не только в особенностях поведения гидроксигруппы (см. выше), но и в большей реакционной способности бензольного ядра. Гидроксильная группа повышает электронную плотность в бензольном кольце, особенно, в орто- и пара-положениях (+*M*-эффект OH-группы):

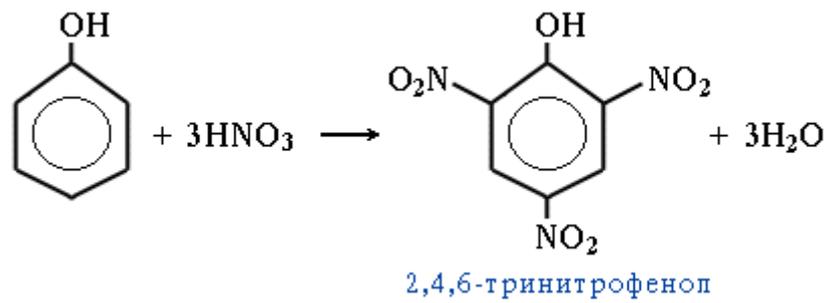


Поэтому фенол значительно активнее бензола вступает в реакции электрофильного замещения (S_E) в ароматическом кольце.

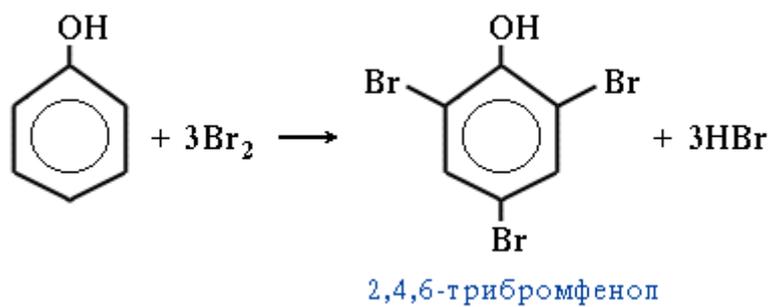
- **Нитрование.** Под действием 20% азотной кислоты HNO_3 фенол легко превращается в смесь орто- и пара-нитрофенолов



При использовании концентрированной HNO_3 образуется 2,4,6- тринитрофенол (пикриновая кислота)

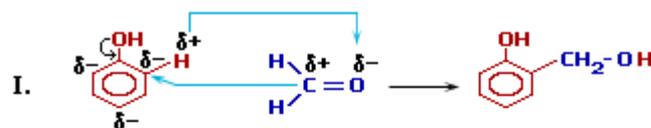


□ **Галогенирование.** Фенол легко при комнатной температуре взаимодействует с бромной водой с образованием белого осадка 2,4,6-tribромфенола (качественная реакция на фенол)

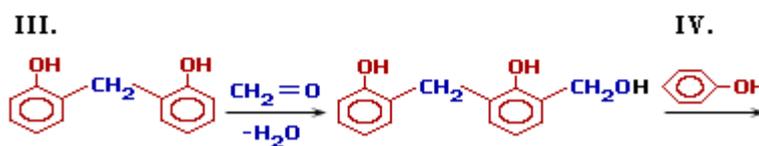
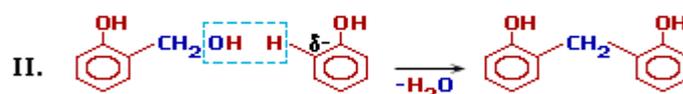


□ **Конденсация с альдегидами.** Например:

Конденсация фенола с формальдегидом



Для фенола реакция I - электрофильное замещение (S_E), для формальдегида - нуклеофильное присоединение (A_N).

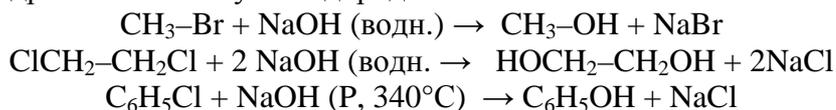


и так далее ...

Данная реакция имеет большое практическое значение и используется при получении [фенолформальдегидных смол](#).

2.6. Получение спиртов и фенолов

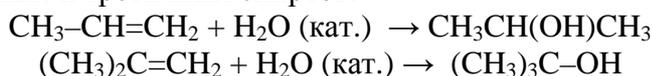
1. Щелочной гидролиз галогенуглеводородов:



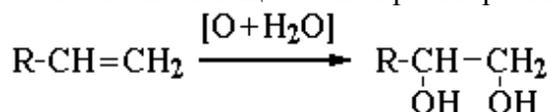
2. Гидратация алкенов:



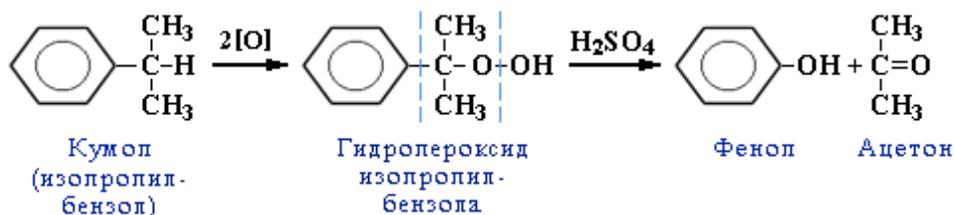
Присоединение воды к несимметричным алкенам идет по [правилу Марковникова](#) с образованием вторичных и третичных спиртов:



3. Гликоли получают окислением алкенов щелочным раствором KMnO_4 :



4. Кумольный способ получения фенола (СССР, Сергеев П.Г., Удрис Р.Ю., Кружалов Б.Д., 1949 г.). Преимущества метода: безотходная технология (выход полезных продуктов > 99%) и экономичность. В настоящее время кумольный способ используется как основной в мировом производстве фенола.



2.7. Применение гидроксисоединений

Метанол (метиловый спирт) CH_3OH

- производство формальдегида, муравьиной кислоты;
- растворитель.

Этанол (этиловый спирт) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

- производство ацетальдегида, уксусной кислоты, бутадиена, простых и сложных эфиров;
- растворитель для красителей, лекарственных и парфюмерных средств;
- производство ликеро-водочных изделий;
- дезинфицирующее средство в медицине;
- горючее для двигателей, добавка к моторным топливам.

Этиленгликоль $\text{HOCH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$

- производство пластмасс;
- компонент антифризов;
- сырье в органическом синтезе.

Глицерин $\text{HOCH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2\text{OH}$

- фармацевтическая и парфюмерная промышленность;
- смягчитель кожи и тканей;
- производство взрывчатых веществ.

Фенол $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$

- производство фенолформальдегидных смол;
- полупродукт в органическом синтезе.

2.8. Контрольные вопросы

1. Соединение $\text{CH}_3\text{—CHON—CH}_2\text{—CH}_3$ относится к классу:

[Ответ 1](#) : алканов

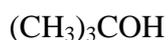
[Ответ 2](#) : алкенов

[Ответ 3](#) : алканолов

[Ответ 4](#) : фенолов

[Ответ 5](#) : алкандиолов

2. Сколько первичных, вторичных и третичных спиртов приведено ниже?



[Ответ 1](#) : первичных - 3, вторичных - 1, третичных - 1

[Ответ 2](#) : первичных - 2, вторичных - 2, третичных - 2

[Ответ 3](#) : первичных - 4, вторичных - 1, третичных - 1

[Ответ 4](#) : первичных - 3, вторичных - 2, третичных - 1

3. Какой вид химической связи определяет отсутствие среди гидроксисоединений газообразных веществ (при обычных условиях)?

[Ответ 1](#) : ионная

[Ответ 2](#) : ковалентная

[Ответ 3](#) : донорно-акцепторная

[Ответ 4](#) : водородная

4. Какое вещество образуется при нагревании этилового спирта до температуры ниже 140°C в присутствии концентрированной серной кислоты?

[Ответ 1](#) : уксусный альдегид

[Ответ 2](#) : диметиловый эфир

[Ответ 3](#) : этилен

[Ответ 4](#) : ацетон

5. Водород выделяется в реакции ...

[Ответ 1](#) : этанол + уксусная кислота

[Ответ 2](#) : этанол + Na металлический

[Ответ 3](#) : этанол + водный раствор NaOH

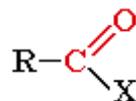
[Ответ 4](#) : этанол + уксусный альдегид

3. АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

Альдегиды и кетоны относятся к **карбонильным** органическим соединениям.

Карбонильными соединениями называют органические вещества, в молекулах которых имеется группа $>C=O$ (карбонил или оксогруппа).

Общая формула карбонильных соединений:

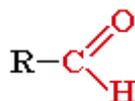


В зависимости от типа заместителя X эти соединения подразделяют на:

- альдегиды ($X = H$);
- кетоны ($X = R, R'$);
- карбоновые кислоты ($X = OH$)
и их производные ($X = OR, NH_2, NHR, Hal$ и т.д.).

Альдегиды - органические соединения, в молекулах которых атом углерода карбонильной группы (карбонильный углерод) связан с атомом водорода.

Общая формула: $R-CH=O$ или

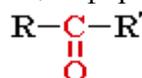


R = H, алкил, арил

Функциональная группа $-CH=O$ называется альдегидной.

Кетоны - органические вещества, молекулы которых содержат карбонильную группу, соединенную с двумя углеводородными радикалами.

Общие формулы: $R_2C=O$, $R-CO-R'$ или



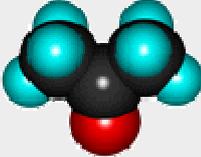
R, R' = алкил, арил

Примеры:

Альдегиды		Кетоны	
$\begin{array}{c} H-C=O \\ \\ H \end{array}$ <p>формальдегид (метаналь)</p>	$\begin{array}{c} CH_3-C=O \\ \\ H \end{array}$ <p>ацетальдегид (этаналь)</p>	$\begin{array}{c} CH_3-C=O \\ \\ CH_3 \end{array}$ <p>ацетон (пропанон)</p>	$\begin{array}{c} C_6H_5-C=O \\ \\ CH_3 \end{array}$ <p>ацетофенон (метилфенилкетон)</p>

Модели простейших карбонильных соединений

Название	Формула	Модель
Формальдегид (метаналь)	$H_2C=O$	

Ацетальдегид (этаналь)	$\text{CH}_3\text{-CH=O}$	
Ацетон (пропанон)	$(\text{CH}_3)_2\text{C=O}$	

Для перехода к виртуальной (VRML) модели щелкните на нужной картинке.

3.1. Номенклатура альдегидов и кетонов

Систематические названия **альдегидов** строят по названию соответствующего углеводорода и добавлением суффикса **-аль**. Нумерацию цепи начинают с карбонильного атома углерода.

Тривиальные названия производят от тривиальных названий тех кислот, в которые альдегиды превращаются при окислении.

Формула	Название	
	систематическое	тривиальное
$\text{H}_2\text{C=O}$	метаналь	муравьиный альдегид (формальдегид)
$\text{CH}_3\text{CH=O}$	этаналь	уксусный альдегид (ацетальдегид)
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH=O}$	2-метил-пропаналь	изомасляный альдегид
$\text{CH}_3\text{CH=CHCH=O}$	бутен-2-аль	кетоновый альдегид

Систематические названия **кетонов** несложного строения производят от названий радикалов (в порядке увеличения) с добавлением слова **кетон** ([радикально-функциональная номенклатура](#) ИЮПАК). Например:

$\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$ - диметил**кетон** (ацетон);
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-CO-CH}_3$ - метилпропил**кетон**.

В более общем случае название кетона строится по названию соответствующего углеводорода и суффикса **-он**; нумерацию цепи начинают от конца цепи, ближайшего к карбонильной группе (заместительная номенклатура ИЮПАК). Примеры:

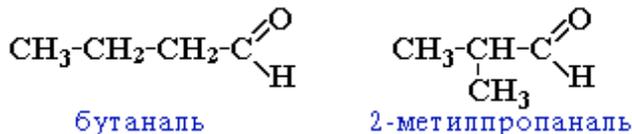
$\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$ - пропан**он** (ацетон);
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-CO-CH}_3$ - пентан**он**-2;
 $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-CO-CH}_3$ - пентен-4-**он**-2.

3.2. Изомерия альдегидов и кетонов

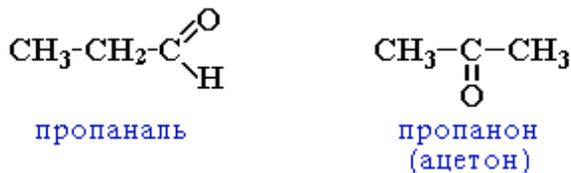
Для альдегидов и кетонов характерна **структурная изомерия**.

Изомерия **альдегидов**:

- изомерия углеродного скелета, начиная с C₄



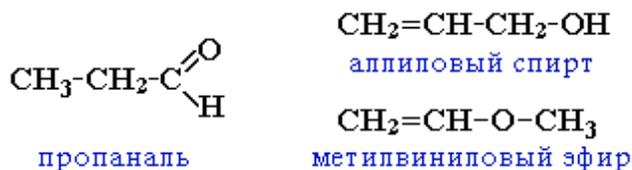
- межклассовая изомерия с кетонами, начиная с C₃



циклическими оксидами (с C₂)



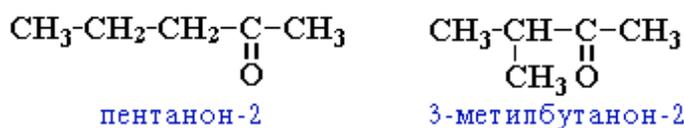
непредельными спиртами и простыми эфирами (с C₃)



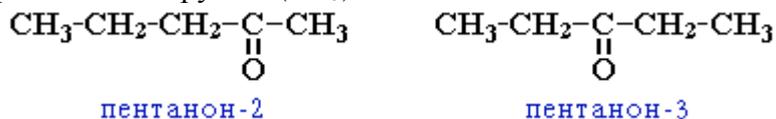
См. [пример](#) - изомеры C₄H₈O, содержащие группу C=O.

Изомерия **кетонов**:

- углеродного скелета (с C₅)



- положения карбонильной группы (с C₅)



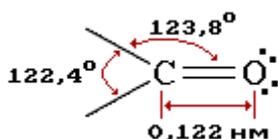
- межклассовая изомерия (аналогично альдегидам).

3.3. Строение карбонильной группы C=O

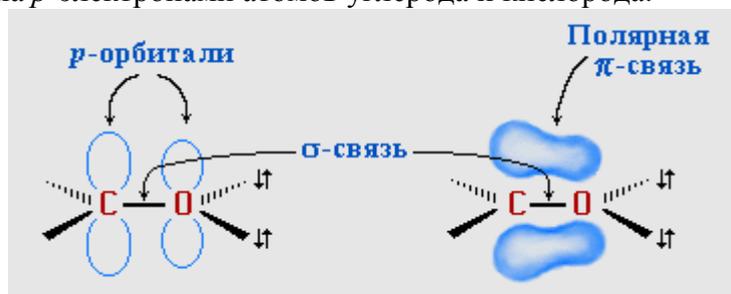
Свойства альдегидов и кетонов определяются строением карбонильной группы >C=O.

Атомы углерода и кислорода в карбонильной группе находятся в состоянии sp²-гибридизации. Углерод своими sp²-гибридными орбиталями образует 3 σ-связи (одна из них - связь C-O), которые располагаются в одной плоскости под углом около 120° друг к

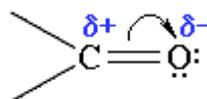
другу. Одна из трех sp^2 -орбиталей кислорода участвует в σ -связи C–O, две другие содержат неподеленные электронные пары.



σ -Связь образована p -электронами атомов углерода и кислорода.



Связь C=O сильно полярна. Ее дипольный момент (2,6-2,8D) значительно выше, чем у связи C–O в спиртах (0,70D). Электроны кратной связи C=O, в особенности более подвижные π -электроны, смещены к электроотрицательному атому кислорода, что приводит к появлению на нем частичного отрицательного заряда. Карбонильный углерод приобретает частичный положительный заряд (см. [распределение зарядов](#)).



Поэтому углерод подвергается атаке [нуклеофильными](#) реагентами, а кислород - [электрофильными](#), в том числе H^+ .

В молекулах альдегидов и кетонов отсутствуют атомы водорода, способные к образованию водородных связей. Поэтому их температуры кипения ниже, чем у соответствующих спиртов. Метаналь (формальдегид) - газ, альдегиды C_2-C_5 и кетоны C_3-C_4 - жидкости, высшие - твердые вещества. Низшие гомологи растворимы в воде, благодаря образованию водородных связей между атомами водорода молекул воды и карбонильными атомами кислорода. С увеличением углеводородного радикала растворимость в воде падает.

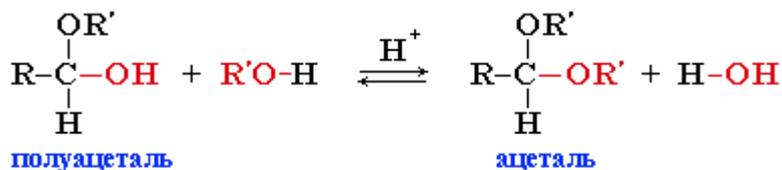
3.4. Реакции альдегидов и кетонов

Для карбонильных соединений характерны реакции различных типов:

- присоединение по карбонильной группе;
- полимеризация;
- конденсация;
- восстановление и окисление.

Большинство реакций альдегидов и кетонов протекает по механизму нуклеофильного присоединения (A_N) по связи C=O.

Реакционная способность в таких реакциях уменьшается от альдегидов к кетонам:



Ацетали - соединения, в которых атом углерода связан с двумя алкоксильными (-OR) группами.

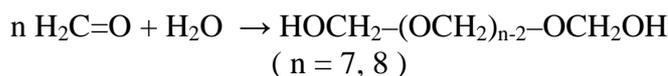
Образование ацеталей из полуацеталей подобно реакции получения простых эфиров при межмолекулярной дегидратации спиртов (*раздел 2.5.2.2, п.2*).

Реакции карбонильных соединений со спиртами играют важную роль в химии углеводов (*раздел 5*).

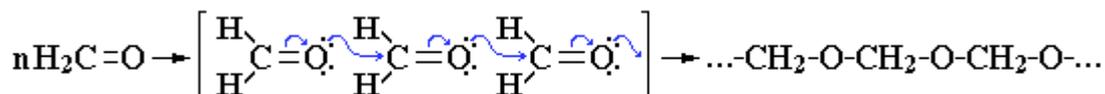
3. [Присоединение реактива Гриньяра](#) (R-MgHal) с образованием спиртов.
4. [Взаимодействие с аммиаком и его производными](#).

3.4.2. Реакции полимеризации карбонильных соединений

Полимеризация - частный случай реакций присоединения - характерна в основном для альдегидов. Например, при стоянии 40% водного раствора формальдегида (*формалина*), в виде белого осадка образуется полимер формальдегида с невысокой молекулярной массой - *параформ*:

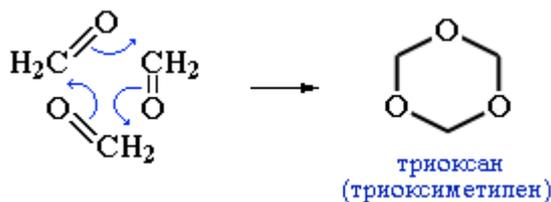


Образование полимеров можно рассматривать как результат нуклеофильной атаки атомом кислорода одной молекулы альдегида карбонильного атома углерода другой молекулы.



Полимеры альдегидов довольно неустойчивы: в кислой среде они гидролизуются с образованием исходных продуктов.

При взаимодействии молекул альдегидов возможно также образование циклических соединений. Например, тримеризация формальдегида приводит к образованию триоксана (триоксиметилена):



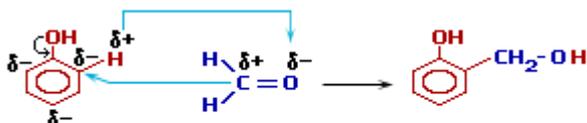
Триоксан используется для получения полиформальдегида (полиоксиметилена) с высокой молекулярной массой, обладающего повышенной стабильностью и механической прочностью.

3.4.3. Реакции конденсации карбонильных соединений

Конденсацией называется реакция, приводящая к усложнению углеродного скелета и возникновению новой углеродной связи, причем из двух или более относительно простых молекул образуется новая, более сложная молекула. Обычно в результате реакции конденсации выделяется молекула воды или другого вещества.

Конденсация, приводящая к образованию высокомолекулярных соединений, называется реакцией поликонденсации

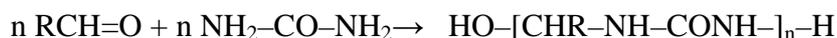
Конденсация с фенолами. Практическое значение имеет реакция формальдегида с фенолом (катализаторы - кислоты или основания):



Для фенола - это реакция электрофильного замещения (S_E),
а для формальдегида - нуклеофильное присоединение (A_N).

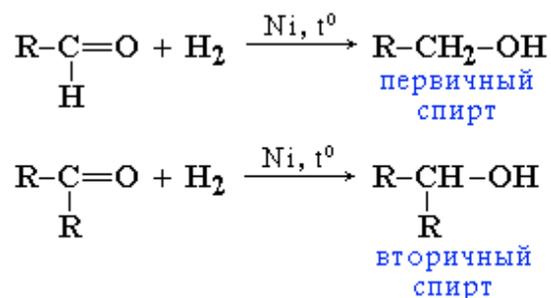
Дальнейшее взаимодействие с другими молекулами формальдегида и фенола приводит к образованию [фенолформальдегидных смол](#).

1. Конденсация альдегидов с карбамидом (мочевинной) используется для получения карбамидных (мочевиноальдегидных) смол:



3.4.4. Реакции восстановления альдегидов и кетонов

Альдегиды при взаимодействии с водородом в присутствии Ni-катализатора образуют первичные спирты, кетоны - вторичные:

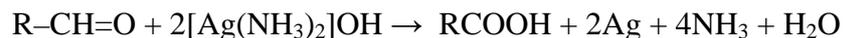


В лабораторных условиях для восстановления альдегидов и кетонов используется алюмогидрид лития LiAlH_4

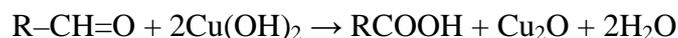
3.4.5. Реакции окисления альдегидов и кетонов

Альдегиды очень легко окисляются в соответствующие карбоновые кислоты под действием таких мягких окислителей, как оксид серебра и гидроксид меди (II):

а) реакция "серебряного зеркала" - окисление аммиачным раствором оксида серебра:



б) окисление гидроксидом меди (II) с образованием красно-кирпичного осадка Cu_2O :



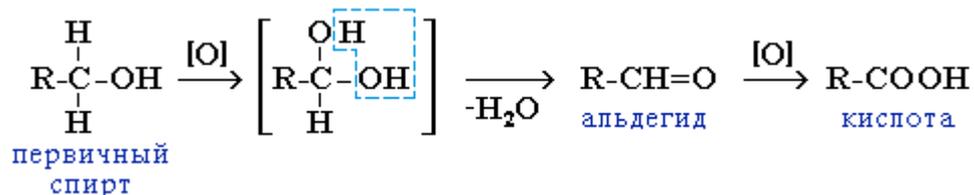
Данные реакции являются качественными на альдегидную группу.

Кетоны не вступают в реакцию "серебряного зеркала". Они окисляются с трудом лишь при действии более сильных окислителей и повышенной температуре. При этом происходит разрыв C-C-связей (соседних с карбонилем) и образование смеси карбоновых кислот меньшей молекулярной массы.

3.5. Получение альдегидов и кетонов

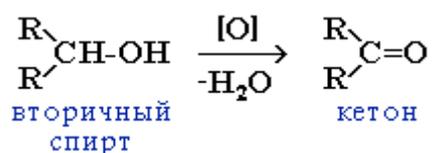
1. Окисление спиртов

Первичные спирты при окислении образуют альдегиды, которые затем легко окисляются до карбоновых кислот.



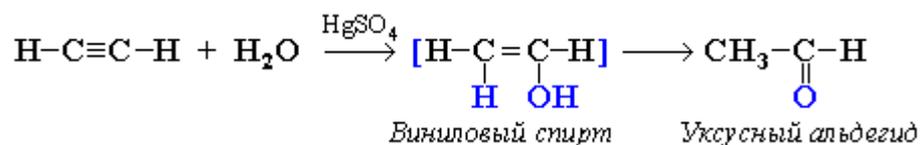
Чтобы предотвратить превращение альдегида в кислоту, его отгоняют в ходе реакции (т.кип. альдегида < т.кип. кислоты)

При окислении вторичных спиртов образуются кетоны.

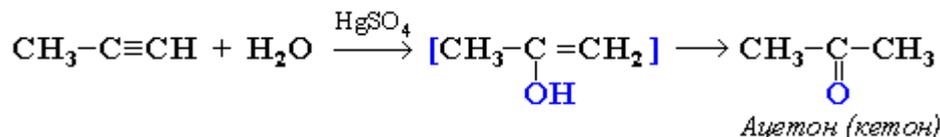


2. Гидратация алкинов (реакция Кучерова)

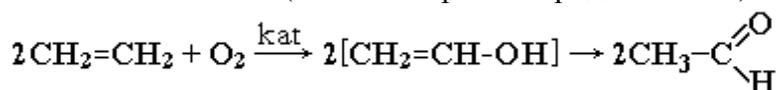
Присоединение воды к ацетилену в присутствии солей ртути (II) приводит к образованию ацетальдегида:



Кетоны получают при гидратации других гомологов ряда алкинов:

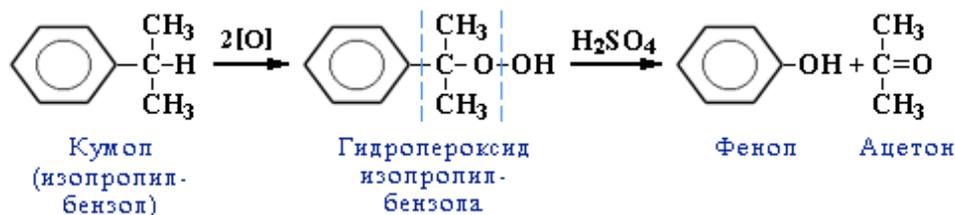


3. Окисление алкенов (катализаторы - хлориды Pd и Cu)



Этот способ более перспективен, чем гидратация алкинов, при которой используются токсичные ртутные катализаторы.

4. Кумольный способ получения ацетона (наряду с фенолом).



3.6. Применение альдегидов и кетонов

Метаналь (муравьиный альдегид) $\text{CH}_2=\text{O}$

- получение фенолформальдегидных смол;
- получение мочевино-формальдегидных (карбамидных) смол;
- полиоксиметиленовые полимеры;
- синтез лекарственных средств (уротропин);
- дезинфицирующее средство;
- консервант биологических препаратов (благодаря способности свертывать белок).

Этаналь (уксусный альдегид, ацетальдегид) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{O}$

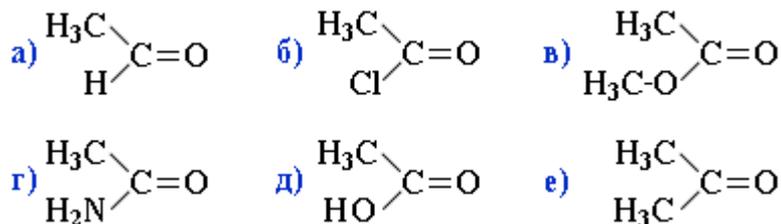
- производство уксусной кислоты;
- органический синтез.

Ацетон $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$

- растворитель лаков, красок, ацетатов целлюлозы;
- сырье для синтеза различных органических веществ.

3.7. Контрольные вопросы

1. Какие из представленных структур относятся к альдегидам и кетонам?



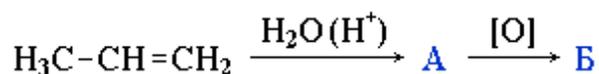
[Ответ 1](#) : а - альдегид; в - кетон

[Ответ 2](#) : а - альдегид; е - кетон

[Ответ 3](#) : г - альдегид; д - кетон

[Ответ 4](#) : в - альдегид; г - кетон

2. Веществом Б в схеме превращений



является ...

[Ответ 1](#) : первичный спирт

[Ответ 2](#) : вторичный спирт

[Ответ 3](#) : альдегид

[Ответ 4](#) : кетон

3. Из 92 г этанола получили 70 г этаналь. Какова массовая доля выхода продукта в % от теоретически возможного?

[Ответ 1](#) : 30%

[Ответ 2](#) : 56%

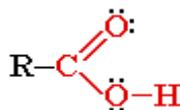
[Ответ 3](#) : 79%

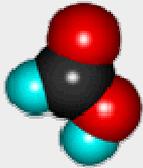
[Ответ 4](#) : 92%

4. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Карбоновые кислоты - органические соединения, содержащие одну или несколько карбоксильных групп $-\text{COOH}$, связанных с углеводородным радикалом.

Карбоксильная группа содержит две функциональные группы - карбонил $>\text{C}=\text{O}$ и гидроксил $-\text{OH}$, непосредственно связанные друг с другом:



Простейшие карбоновые кислоты		
Название	Формула	Модель
Муравьиная кислота (метановая)	$\text{H}-\text{C}\begin{matrix} \text{=O} \\ \text{/} \\ \text{OH} \end{matrix}$	
Уксусная кислота (этановая)	$\text{CH}_3-\text{C}\begin{matrix} \text{=O} \\ \text{/} \\ \text{OH} \end{matrix}$	
Пропионовая кислота (пропановая)	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}\begin{matrix} \text{=O} \\ \text{/} \\ \text{OH} \end{matrix}$	

4.1. Классификация карбоновых кислот

Карбоновые кислоты классифицируют по двум структурным признакам.

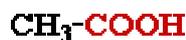
1. По числу карбоксильных групп кислоты подразделяются на:

- одноосновные (монокарбоновые)

Например:



Муравьиная
кислота

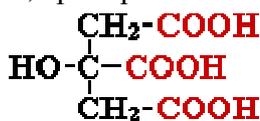


Уксусная
кислота

- многоосновные (дикарбоновые, трикарбоновые и т.д.).



Малоновая
кислота



Лимонная
кислота

2. По характеру углеводородного радикала различают кислоты:

- предельные (например, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$);
- непредельные ($\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{COOH}$);
- и ароматические ($\text{RC}_6\text{H}_4\text{COOH}$).

4.2. Номенклатура карбоновых кислот

Систематические названия кислот даются по названию соответствующего углеводорода с добавлением суффикса **-овая** и слова **кислота**.

Часто используются также тривиальные названия.

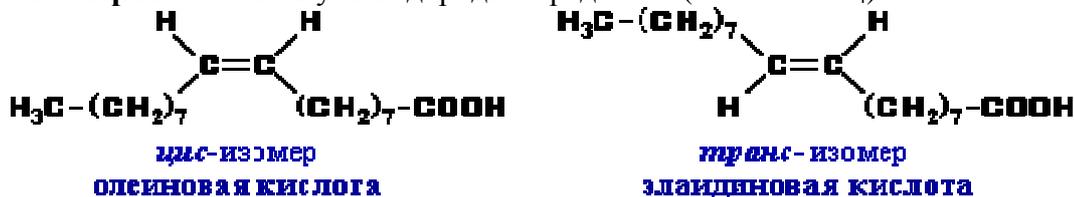
Некоторые предельные одноосновные кислоты

Формула	Название	
	систематическое	тривиальное
HCOOH	метановая	муравьиная
CH_3COOH	этановая	уксусная
$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$	пропановая	пропионовая
$\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$	бутановая	масляная
$\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}$	пентановая	валерьяновая
$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOH}$	гексановая	капроновая
$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$	пентадекановая	пальмитиновая
$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$	гептадекановая	стеариновая

4.3. Изомерия карбоновых кислот

□ Структурная изомерия

- **изомерия скелета** в углеводородном радикале (начиная с C_4).



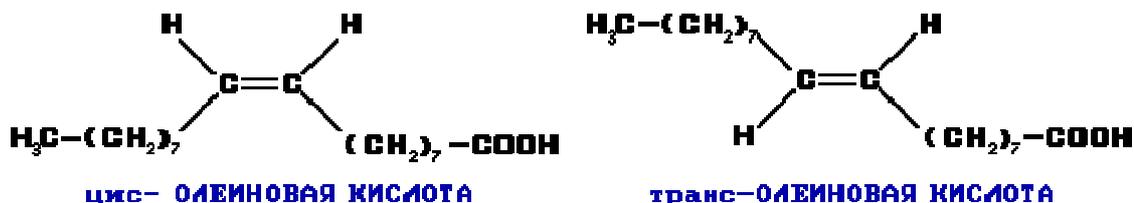
- **межклассовая изомерия**, начиная с C_2 .

Например, формуле $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ соответствуют 3 изомера, относящиеся к различным классам органических соединений.



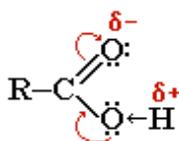
□ Пространственная изомерия

Возможна **цис-транс изомерия** в случае непредельных карбоновых кислот. Например:



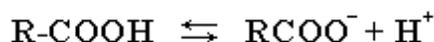
4.4. Строение карбоксильной группы

Карбоксильная группа сочетает в себе две функциональные группы - карбонил и гидроксил, взаимно влияющие друг на друга:



Кислотные свойства карбоновых кислот обусловлены смещением электронной плотности к карбонильному кислороду и вызванной этим дополнительной (по сравнению со спиртами) поляризации связи O-H.

В водном растворе карбоновые кислоты диссоциируют на ионы:



Растворимость в воде и высокие температуры кипения кислот обусловлены образованием межмолекулярных водородных связей.



С увеличением молекулярной массы растворимость кислот в воде уменьшается.

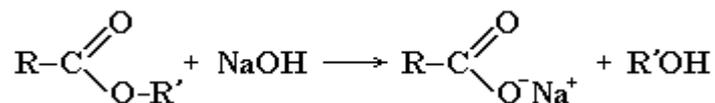
4.5. Функциональные производные карбоновых кислот

Карбоновые кислоты проявляют высокую реакционную способность. Они вступают в реакции с различными веществами и образуют разнообразные соединения, среди которых большое значение имеют **функциональные производные**, т.е. соединения, полученные в результате реакций по карбоксильной группе.

1. Образование солей

а) при взаимодействии с металлами:

Данная реакция обратима. Обратный процесс - расщепление сложного эфира при действии воды с образованием карбоновой кислоты и спирта - называют гидролизом сложного эфира. Гидролиз в присутствии щелочи протекает необратимо (т.к. образующийся отрицательно заряженный карбоксилат-анион RCOO^- не вступает в реакцию с нуклеофильным реагентом - спиртом).



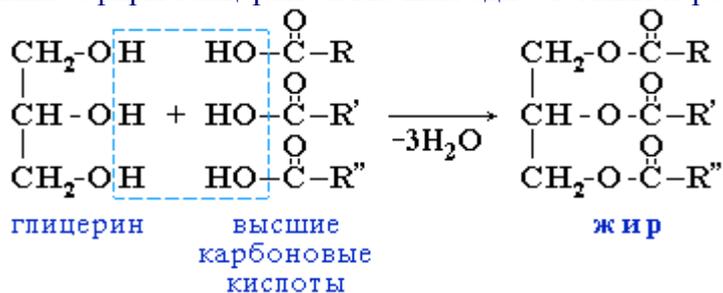
Эта реакция называется *омылением* сложного эфира.

Эфиры низших карбоновых кислот и низших одноатомных спиртов имеют приятный запах цветов, ягод и фруктов. Эфиры высших одноосновных кислот и высших одноатомных спиртов - основа природных восков. Например, пчелиный воск содержит сложный эфир пальмитиновой кислоты и мирицилового спирта (мирицилпальмитат)



4.7. Жиры

Жиры - сложные эфиры глицерина и высших одноатомных карбоновых кислот.



Общее название таких соединений - триглицериды или триацилглицерины, где ацил - остаток карбоновой кислоты $-\text{C}(\text{O})\text{R}$.

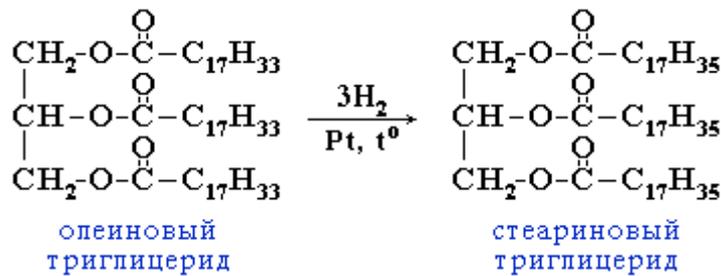
В состав природных триглицеридов входят остатки насыщенных кислот (пальмитиновой $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$, стеариновой $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$) и ненасыщенных (олеиновой $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$, линолевой $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{COOH}$).

Жиры содержатся во всех растениях и животных.

Животные жиры (бараний, свиной, говяжий и т.п.), как правило, являются твердыми веществами с невысокой температурой плавления (исключение - рыбий жир). Жиры состоят главным образом из триглицеридов предельных кислот.

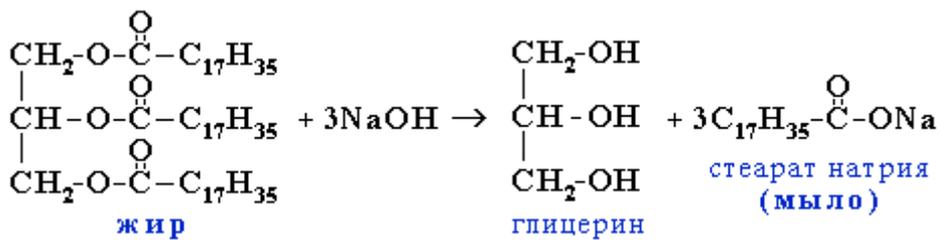
Растительные жиры - масла (подсолнечное, соевое, хлопковое и др.) - жидкости (исключение - кокосовое масло). В состав триглицеридов масел входят остатки непредельных кислот.

Жидкие жиры превращают в твердые путем реакции гидрогенизации (гидрирования). При этом водород присоединяется по двойной связи, содержащейся в углеводородном радикале молекул масел.



Продукт гидрогенизации масел - твердый жир (искусственное сало, *саломас*). *Маргарин* - пищевой жир, состоит из смеси гидрогенизированных масел (подсолнечного, кукурузного, хлопкового и др.), животных жиров, молока и вкусовых добавок (соли, сахара, витаминов и др.).

Жирам как сложным эфирам свойственна обратимая реакция гидролиза, катализируемая минеральными кислотами. При участии щелочей гидролиз жиров происходит необратимо. Продуктами в этом случае являются **мыла** - соли высших карбоновых кислот и щелочных металлов.



Натриевые соли - твердые мыла, калиевые - жидкие. Реакция щелочного гидролиза жиров, и вообще всех сложных эфиров, называется также *омылением*.

Контрольные вопросы

1. Функциональную группу -COOH содержат молекулы . . .

Ответ 1 : сложных эфиров

Ответ 2 : простых эфиров

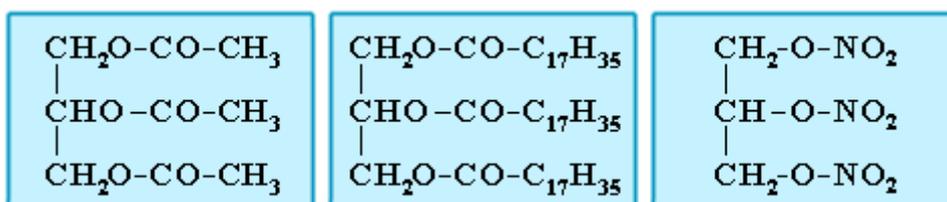
Ответ 3 : спиртов

Ответ 4 : альдегидов

Ответ 5 : кетонов

Ответ 6 : карбоновых кислот

2. Какая из приведенных структур соответствует молекуле жира?



3. Какое вещество образуется при окислении пропаналя?

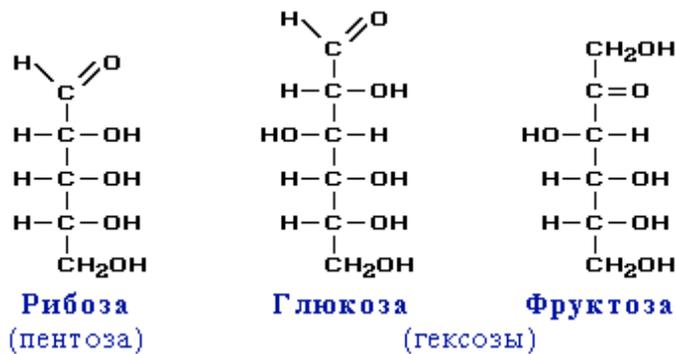
Ответ 1 : пропанол

Ответ 2 : пропиловый эфир уксусной кислоты

рибоза $C_5H_{10}O_5$

5.1. Моносахариды

В природе наиболее распространены моносахариды, в молекулах которых содержится пять углеродных атомов (пентозы) или шесть (гексозы). Моносахариды - гетерофункциональные соединения, в состав их молекул входит одна карбонильная группа (альдегидная или кетонная) и несколько гидроксильных. Например:



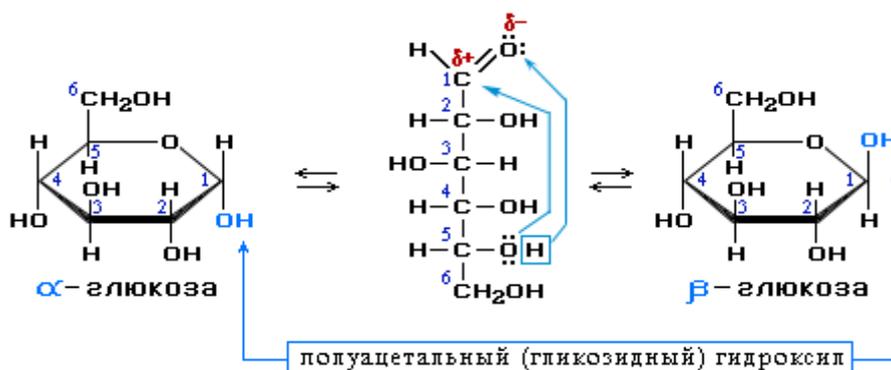
Таким образом, моносахариды - это полигидроксиальдегиды (рибоза, глюкоза) или полигидроксикетоны (фруктоза).

Однако не все свойства моносахаридов согласуются с таким строением. Так, моносахариды не участвуют в некоторых реакциях, типичных для карбонильной группы. Одна из гидроксигрупп отличается повышенной реакционной способностью и ее замещение на группу -OR приводит к исчезновению свойств альдегида (или кетона).

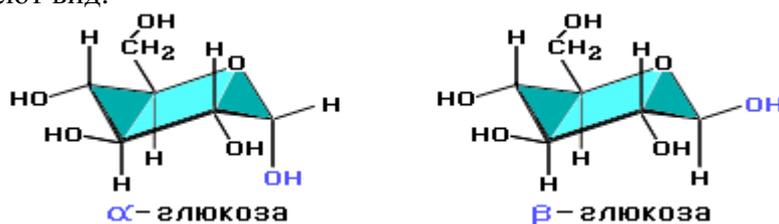
Это приводит к выводу, что моносахаридам, кроме приведенных формул, свойственна также иная структура, возникающая в результате внутримолекулярной реакции между карбонильной группой с одним из спиртовых гидроксидов.

Известно, что наиболее устойчивыми являются 5-ти и 6-ти членные циклы. Поэтому, как правило, происходит взаимодействие карбонильной группы с гидроксидом при 4-м или 5-м углеродном атоме (нумерация начинается с карбонильного углерода или ближайшего к нему конца цепи).

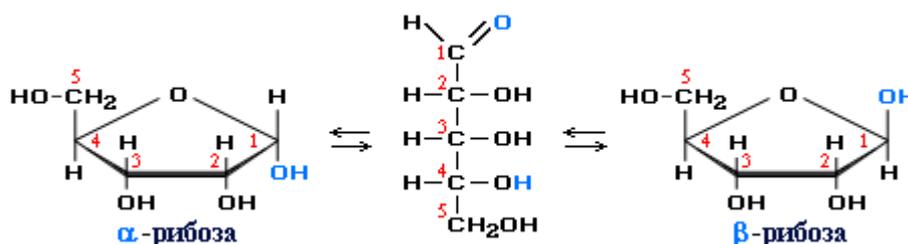
Таким образом, в результате взаимодействия карбонильной группы с одной из гидроксильных моносахариды могут существовать в двух формах: линейной (оксо-форме) и циклической (полуацетальной). В растворах моносахаридов эти формы находятся в равновесии друг с другом. Например, в водном растворе глюкозы существуют следующие структуры:



С учетом пространственного строения шестичленного цикла формулы этих изомеров имеют вид:



Аналогичные процессы происходят и в растворе рибозы:



В кристаллическом состоянии моносахариды имеют циклическое строение.

Химические свойства моносахаридов обусловлены наличием в молекуле функциональных групп двух видов. Например, глюкоза как многоатомный спирт образует простые и сложные эфиры, комплексное соединение с гидроксидом меди (II), как альдегид она окисляется аммиачным раствором оксида серебра в глюконовую кислоту и восстанавливается водородом в шестиатомный спирт - сорбит. В полуацетальной форме глюкоза способна к нуклеофильному замещению полуацетального гидроксила на группу -OR (образование гликозидов, олиго- и полисахаридов).

Практическое значение имеет реакция *брожения* - расщепление глюкозы под действием различных микроорганизмов:

а) спиртовое брожение



б) молочнокислое брожение

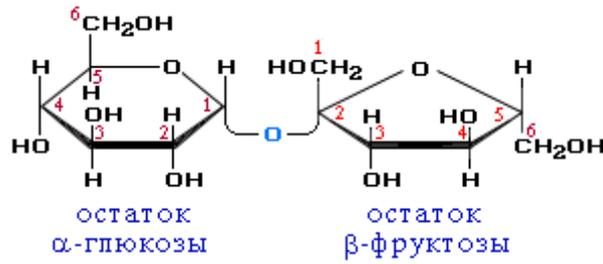


Аналогично ведут себя в химических реакциях и другие моносахариды.

5.2. Дисахариды

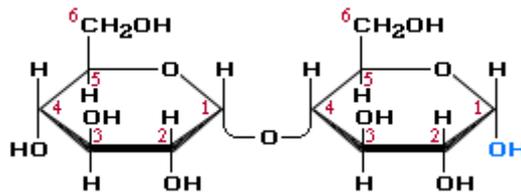
Дисахариды - это углеводы, молекулы которых состоят из двух остатков моносахаридов, соединенных друг с другом за счет взаимодействия гидроксильных групп (двух полуацетальных или одной полуацетальной и одной спиртовой).

Примером наиболее распространенных в природе дисахаридов является сахароза (свекловичный или тростниковый сахар). Молекула сахарозы состоит из остатков глюкозы и фруктозы, соединенных друг с другом за счет взаимодействия полуацетальных гидроксильных групп.

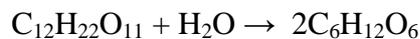


Сахароза, находясь в растворе, не вступает в реакцию "серебряного зеркала", так как не способна образовывать открытую форму. Подобные дисахариды называются *невосстанавливающими*, т.е. не способными окисляться.

Существуют дисахариды, в молекулах которых имеется свободный полуацетальный гидроксил, в водных растворах таких сахаров существуют равновесие между открытой и циклической формами молекул. Такие дисахариды легко окисляются, т.е. являются *восстанавливающими*, например, мальтоза.

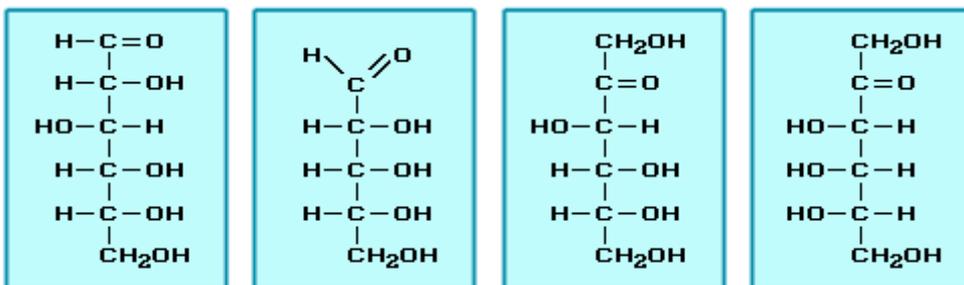


Для дисахаридов характерна реакция гидролиза, в результате которой образуются две молекулы моносахаридов:



5.3. Контрольные вопросы

1. Какая формула соответствует фруктозе?



2. Какие вещества образуются при гидролизе сахарозы?

[Ответ 1](#) : глюкоза и фруктоза

[Ответ 2](#) : крахмал

[Ответ 3](#) : глюкоза и этанол

[Ответ 4](#) : целлюлоза

3. Водные растворы сахарозы и глюкозы можно различить с помощью . . .

[Ответ 1](#) : активного металла

[Ответ 2](#) : бромной воды

[Ответ 3](#) : гидроксида натрия

[Ответ 4](#) : аммиачного раствора оксида серебра

4. Несколько функциональных групп -ОН содержат молекулы . . .

Ответ 1 : глицерина и фенола

Ответ 2 : глицерина и глюкозы

Ответ 3 : фенола и формальдегида

Ответ 4 : сахарозы и формальдегида

5. Какова масса глюкозы, при брожении которой получится 276 г этанола при выходе 80%?

Ответ 1 : 345 г

Ответ 2 : 432 г

Ответ 3 : 540 г

Ответ 4 : 675 г

Азотсодержащие органические соединения

1. ВВЕДЕНИЕ

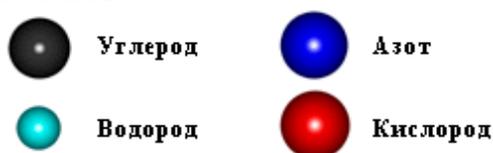
Известно множество природных и синтетических органических соединений, содержащих в своем составе атомы азота. Некоторые из таких соединений уже встречались нам в предыдущих частях учебника:

- нитросоединения $R-NO_2$;
- нитраты $R-O-NO_2$;
- амиды карбоновых кислот $R-CONH_2$;
- нитрилы $R-CN$.

В этой части мы рассмотрим другие важные азотсодержащие соединения: **амины** ($R-NH_2$), некоторые **азотистые гетероциклы** (гетероциклические амины) и **аминокислоты** ($NH_2-R-COOH$).

Чтобы лучше понять строение и свойства этих соединений, необходимо вспомнить электронное строение атома азота и дать характеристики его химическим связям с другими атомами (водородом, углеродом, кислородом).

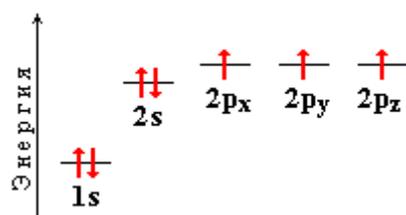
Для иллюстрации строения молекул используются их модели, в которых принято следующее изображение атомов:



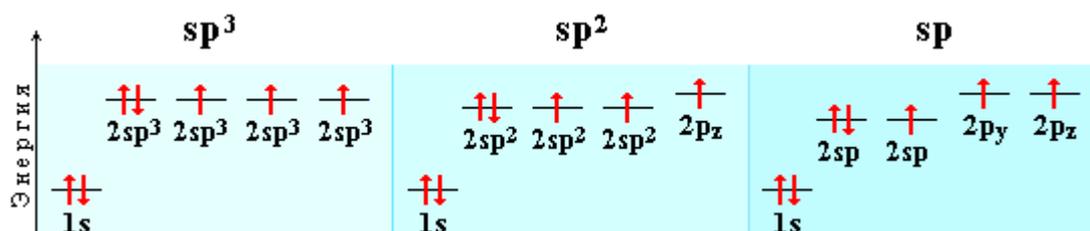
1.1. Строение азота

Азот – элемент VA группы 2-го периода Периодической системы элементов ; порядковый номер 7; атомная масса 14,01; электроотрицательность 3,0.

Электронная конфигурация в основном состоянии $1s^2 2s^2 2p^3$:



Подобно углероду, азот в различных соединениях может находиться в состояниях sp^3 , sp^2 или sp -гибридизации.



1.2. Химические связи азота

Строение и, следовательно, свойства соединений азота определяются характером его химических связей и типом гибридизации, влияющей на форму молекулы.

Тип гибридизации азота	Электронная конфигурация	Число гибридных орбиталей	Валентный угол
sp^3	$1s^2 (2sp^3)^5$	4	□ 107
sp^2	$1s^2 (2sp^2)^4 2p^1$	3	120
sp	$1s^2 (2sp)^3 2p^2$	2	180

За счет трех одноэлектронных АО азот способен к образованию трех ковалентных связей с другими атомами по обменному механизму. В этом случае азот проявляет валентность 3 и имеет неподеленную электронную пару. Такой атом азота может выступать донором пары электронов, образуя четвертую связь по донорно-акцепторному механизму. При этом азот приобретает максимальную валентность 4 (напомним, что максимальная валентность атома определяется числом его внешних атомных орбиталей; у азота их четыре - одна 2s и три 2p).

Четырехвалентный азот несет на себе положительный заряд и может участвовать в образовании ионной связи (подобно иону аммония $[\text{NH}_4]^+$).

Химические связи азота с другими атомами

Атом	Н	С		О
		3-х валентный атом N	4-х валентный атом N	
СВЯЗИ	$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \diagup \text{N} - \text{H} \\ \diagdown \\ \text{sp}^3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \diagup \text{N} - \text{C} \equiv \\ \diagdown \\ \text{sp}^3 \end{array}$	$\begin{array}{c} + \\ \equiv \text{N} - \text{C} \equiv \\ \text{sp}^3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \diagup \text{N} - \ddot{\text{O}} - \\ \diagdown \\ \text{sp}^3 \end{array}$
	$\begin{array}{c} + \\ \equiv \text{N} - \text{H} \\ \text{sp}^3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ - \ddot{\text{N}} = \text{C} < \\ \text{sp}^2 \end{array}$	$\begin{array}{c} + \\ < \text{N} = \text{C} < \\ \text{sp}^2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ - \ddot{\text{N}} = \ddot{\text{O}} : \\ \text{sp}^2 \end{array}$
	$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ = \ddot{\text{N}} - \text{H} \\ \text{sp}^2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \text{:N} \equiv \text{C} - \\ \text{sp} \end{array}$	$\begin{array}{c} + \\ - \text{N} \equiv \text{C} - \\ \text{sp} \end{array}$	$\begin{array}{c} -1/2 \quad + \quad -1/2 \\ \text{:O} \equiv \text{N} \equiv \text{O} : \\ \\ \text{sp}^2 \end{array}$
	-	$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \diagup \text{N} - \text{C} = \\ \diagdown \\ \text{sp}^3 \end{array}$	$\begin{array}{c} + \\ \equiv \text{N} - \text{C} = \\ \text{sp}^3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ = \ddot{\text{N}} - \ddot{\text{O}} : \\ \text{sp}^2 \end{array}$

Электроотрицательности азота, водорода, углерода и кислорода равны, соответственно, 3,0, 2,1, 2,5 и 3,5. Поэтому связи азота с Н, С или О являются ковалентными полярными. В связях трехвалентного азота с углеродом или водородом электронная плотность смещена к более электроотрицательному атому азота, создавая на нем частичный отрицательный заряд, а на углероде или водороде - частичный положительный. В связях азота с кислородом, напротив, электронная плотность смещена от атома азота к атому кислорода, электроотрицательность которого выше. Связи с четырехвалентным азотом, несущим положительный заряд, отличаются более высокой полярностью.

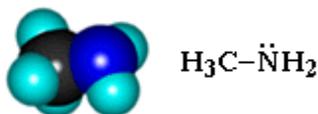
Распределение электронной плотности на атомах в молекуле определяет ее реакционную способность.

2. АМИНЫ

Амины – органические производные аммиака NH₃, в молекуле которого один, два или три атома водорода замещены на углеводородные радикалы:



Простейший представитель – метиламин:



Амины классифицируют по двум структурным признакам.

1. По количеству радикалов, связанных с атомом азота, различают первичные, вторичные и третичные амины.
2. По характеру углеводородного радикала амины подразделяются на алифатические (жирные), ароматические и смешанные (или жирноароматические).

АМИНЫ	Первичные	Вторичные	Третичные
Алифатические (жирные)	CH₃NH₂ Метиламин	(CH₃)₂NH Диметиламин	(CH₃)₃N Триметиламин
Ароматические	C₆H₅NH₂ Фениламин(анилин)	(C₆H₅)₂NH Дифениламин	(C₆H₅)₃N Трифениламин

Смешанные

-

 $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH-CH}_3$
 Метилфениламин

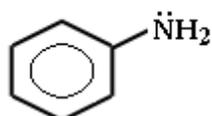
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{-N(CH}_3)_2$
 Диметилфениламин

Кроме того, к аминам относятся азотсодержащие циклы, в которых атом азота связан с углеродными атомами. Например, упоминавшийся в части IV (раздел 3.4.1, п.4) [уротропин](#) может рассматриваться как третичный амин. Обычно азотистые (и другие) гетероциклы изучаются в самостоятельном разделе органической химии, поскольку циклическое строение придает некоторые особые свойства.

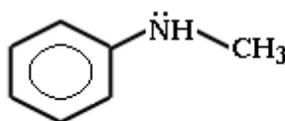
2.1. Номенклатура аминов

Названия большинства аминов образуются из названий углеводородного радикала (радикалов в порядке увеличения) и суффикса **-амин**.

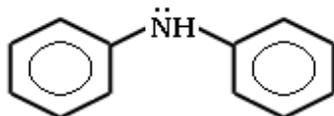
 $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$ Пропиламин

 $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-NH-CH}_3$ Метилэтиламин


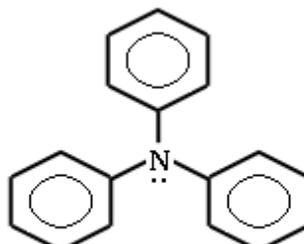
Фениламин
(анилин)



Метилфениламин
(N-метиланилин)



Дифениламин



Трифениламин

Первичные амины часто называют как производные углеводородов, в молекулах которых один или несколько атомов водорода замещены на аминогруппы NH_2 . Аминогруппа при этом рассматривается как заместитель, а ее местоположение указывается цифрой в начале названия. Например:

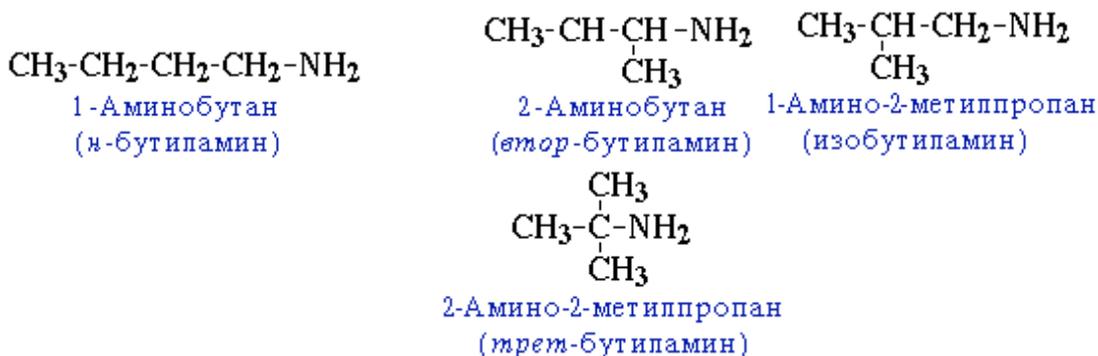
 $\text{H}_2\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$ 1,4-диаминобутан.

Анилин (фениламин) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ в соответствии с этим способом называется **аминобензолом**.

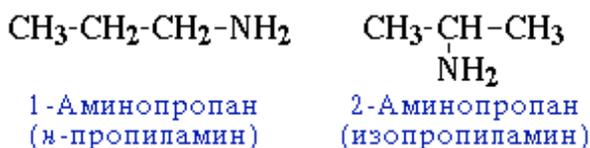
2.2. Изомерия аминов

Структурная изомерия

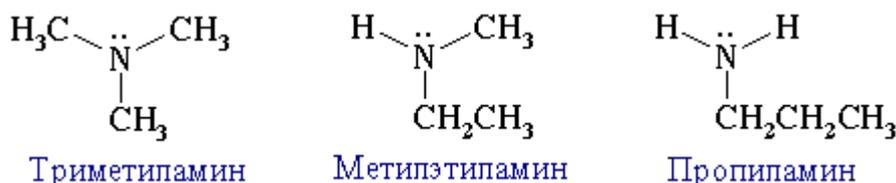
- углеродного скелета, начиная с $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$:



- положения аминогруппы, начиная с $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$:

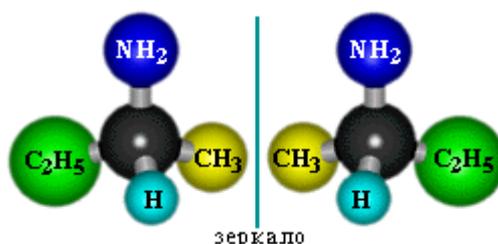


- изомерия аминогруппы, связанная с изменением степени замещенности атомов водорода при азоте:



Пространственная изомерия

Возможна [оптическая изомерия](#), начиная с $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$:

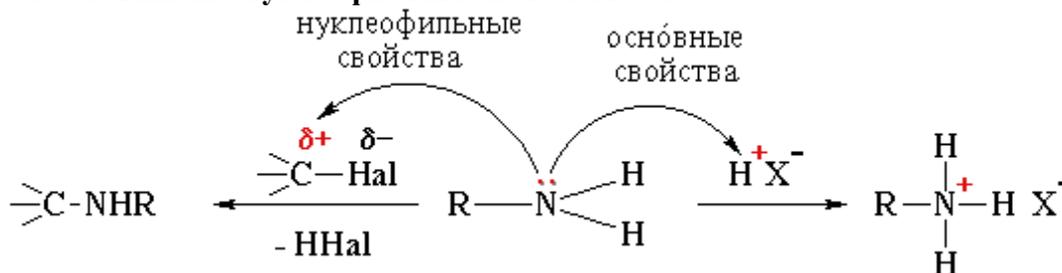


2.3. Свойства аминов

Изучая новый класс соединений - амины, попробуем предсказать их основные физические и химические свойства. Для этого следует рассмотреть следующие факторы:

- характер химических связей;
 - преимущественный тип разрыва связей;
 - реакционные центры молекулы;
 - характер взаимного влияния атомов на реакционную способность отдельных реакционных центров;
 - возможность межмолекулярных взаимодействий (диполь-дипольных, Н-связей и т.п.).
- В аминах имеются связи С-Н, а также связи Н-Н и Н-С. Связи азота с углеродом или водородом - полярные ковалентные. Разрыв полярных связей, как известно, происходит преимущественно гетеролитически. Следовательно, для реакций с участием этих связей характерен **ионный механизм**.

Исходя из распределения электронной плотности в молекуле и наличия неподеленной пары электронов на азоте, можно считать, что амины обладают **основными инуклеофильными** свойствами:

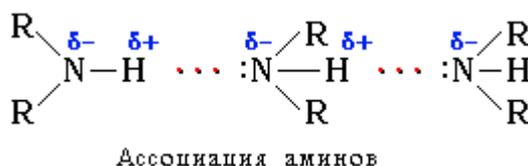


Нуклеофильность - способность частицы предоставить электронную пару на образование связи с углеродом.

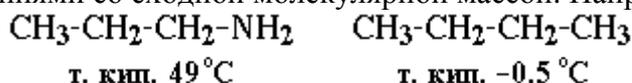
Кроме того, атомы азота в аминах имеют низкие степени окисления (<0). Поэтому амины легко **окисляются** с участием связей C–N и N–H.

2.3.1. Физические свойства аминов

Связь N–H является полярной, поэтому первичные и вторичные амины образуют межмолекулярные водородные связи (несколько более слабые, чем H-связи с участием группы O–H).

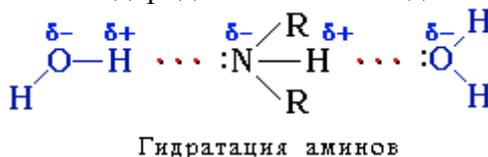


Это объясняет относительно высокую температуру кипения аминов по сравнению с неполярными соединениями со сходной молекулярной массой. Например:



При обычной температуре только низшие жирные амины CH_3NH_2 , $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$, $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ – газы (с запахом аммиака), средние амины – жидкости с резким запахом гниющей рыбы, высшие – твердые вещества без запаха.

Амины способны к образованию водородных связей с водой:

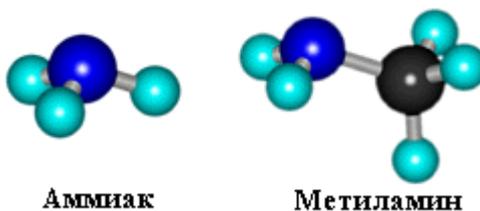


Поэтому низшие амины хорошо растворимы в воде. С увеличением числа и размеров углеводородных радикалов растворимость аминов в воде уменьшается, т.к. увеличиваются пространственные препятствия образованию водородных связей. Ароматические амины – бесцветные жидкости и твердые вещества с неприятным запахом, в воде практически не растворяются.

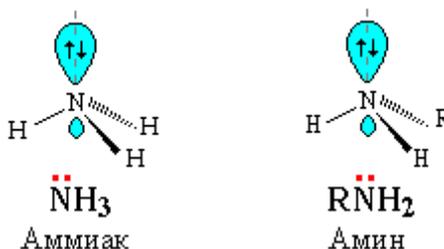
2.3.2. Химические свойства аминов

Амины, являясь производными аммиака, имеют сходное с ним строение и проявляют подобные ему свойства.

Модели молекул



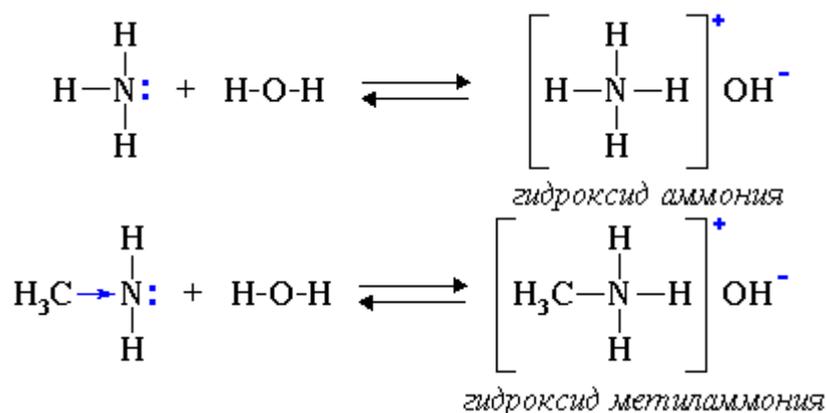
Как в аммиаке, так и в аминах атом азота имеет неподеленную пару электронов:



Поэтому амины подобно аммиаку проявляют свойства оснований.

I. Свойства аминов как оснований (акцепторов протонов)

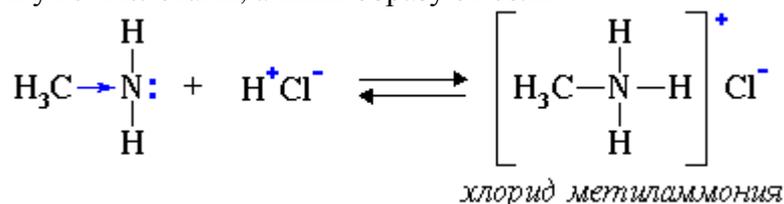
1. Водные растворы алифатических аминов проявляют щелочную реакцию, т.к. при их взаимодействии с водой образуются гидроксиды алкиламмония, аналогичные гидроксиду аммония:



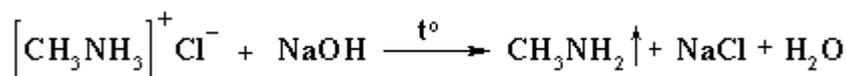
Связь протона с амином, как и с аммиаком, образуется по донорно-акцепторному механизму за счет неподеленной электронной пары атома азота.

Алифатические амины – более сильные основания, чем аммиак, т.к. алкильные радикалы увеличивают электронную плотность на атоме азота за счет $+I$ -эффекта. По этой причине электронная пара атома азота удерживается менее прочно и легче взаимодействует с протоном.

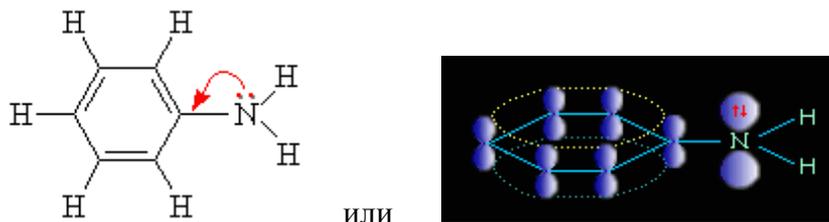
2. Взаимодействуя с кислотами, амины образуют соли:



Соли аминов – твердые вещества, хорошо растворимые в воде. При нагревании щелочи вытесняют из них амины:



Ароматические амины являются более слабыми основаниями, чем аммиак, поскольку неподеленная электронная пара атома азота смещается в сторону бензольного кольца, вступая в сопряжение с его π -электронами.



Уменьшение электронной плотности на атоме азота приводит к снижению способности отщеплять протоны от слабых кислот. Поэтому анилин взаимодействует лишь с сильными кислотами (HCl , H_2SO_4), а его водный раствор не окрашивает лакмус в синий цвет.

Таким образом, основные свойства изменяются в ряду:



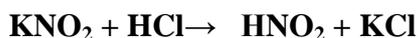
II. Окисление аминов

Амины, особенно ароматические, легко окисляются на воздухе. В отличие от аммиака, они способны воспламеняться от открытого пламени.



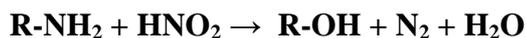
III. Взаимодействие с азотистой кислотой

Азотистая кислота HNO_2 – неустойчивое соединение. Поэтому она используется только в момент выделения. Образуется HNO_2 , как все слабые кислоты, действием на ее соль (нитрит) сильной кислотой:

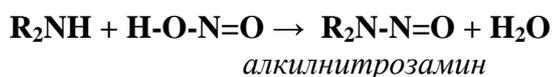


Строение продуктов реакции с азотистой кислотой зависит от характера амина. Поэтому данная реакция используется для различения первичных, вторичных и третичных аминов.

- Первичные алифатические амины с HNO_2 образуют спирты:



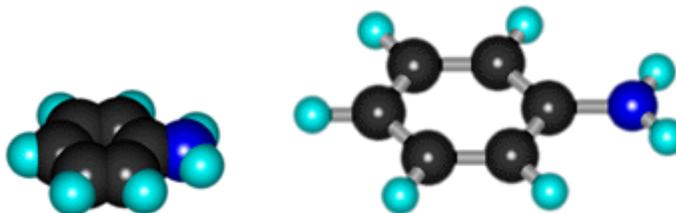
- Первичные ароматические амины при повышенной температуре реагируют аналогично, образуя фенолы. При низкой температуре (около 0 С) реакция идет иначе. Вторичные амины (алифатические и ароматические) под действием HNO_2 превращаются в нитрозосоединения (вещества с характерным запахом):



- Реакция с третичными аминами приводит к образованию неустойчивых солей и не имеет практического значения.

2.4. Анилин

Анилин (фениламин, аминобензол) $C_6H_5NH_2$ – важнейший из ароматических аминов:



Он находит широкое применение в качестве полупродукта в производстве красителей, взрывчатых веществ и лекарственных средств (сульфаниламидные препараты).

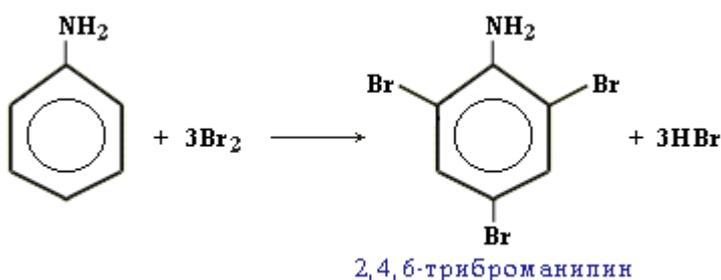
Анилин представляет собой бесцветную маслянистую жидкость с характерным запахом, т.кип. 184 С, т.пл. -6 С. Ядовит.

Для анилина характерны реакции как по аминогруппе, так и по бензольному кольцу. Особенности этих реакций обусловлены **взаимным влиянием** атомов.

С одной стороны, бензольное кольцо ослабляет основные свойства аминогруппы по сравнению алифатическими аминами и даже с аммиаком.

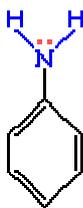
С другой стороны, бензольное кольцо под влиянием аминогруппы становится более активным в реакциях замещения, чем бензол.

Например, анилин энергично реагирует с бромной водой с образованием 2,4,6-триброманилина (белый осадок) :

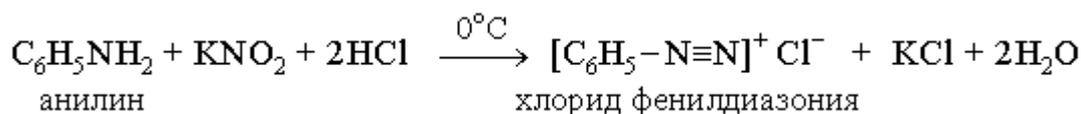


Аминогруппа - заместитель 1-го рода (активирующий *орто-пара*-ориентант в реакциях электрофильного замещения в ароматическом ядре).

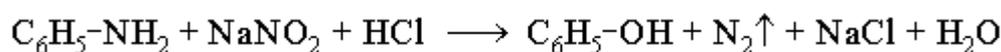
Такое взаимное влияние атомов в молекуле анилина объясняется сопряжением π -электронов бензольного кольца с неподеленной электронной парой атома азота (+M-эффект аминогруппы):



Практическое значение имеет реакция взаимодействия анилина с азотистой кислотой при пониженной температуре (около 0С). В результате этой реакции (реакции диазотирования) образуются соли диазония, которые используются в синтезе азокрасителей и ряда других соединений.



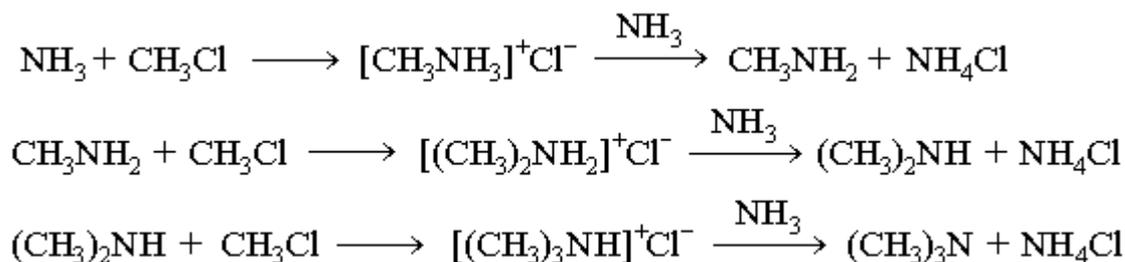
При более высокой температуре реакция идет с выделением азота и анилин превращается в фенол:



Подобно анилину реагируют с азотистой кислотой и другие первичные ароматические амины.

2.5. Получение аминов

1. Нагревание галогеналканов с аммиаком:

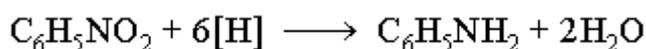


В основе этих превращений лежит реакция нуклеофильного замещения галогена в галогеналканах. Роль нуклеофила играют молекулы аммиака и аминов, имеющие неподеленную пару электронов на атоме азота.

2. Первичные амины получают восстановлением нитросоединений:



Важнейший ароматический амин – анилин – образуется при восстановлении нитробензола:



Эта реакция носит имя русского химика [Н.Н. Зинина](#), осуществившего ее впервые в 1842 г.

2.6. Контрольные вопросы

1. Вещество $\text{CH}_3\text{-NH-CH}(\text{CH}_3)_2$ относится к ряду ...

[Ответ 1](#) : фенолов

[Ответ 2](#) : ароматических аминов

[Ответ 3](#) : алифатических аминов

[Ответ 4](#) : нитросоединений

2. Вещество, формула которого имеет вид $\text{C}_6\text{H}_5\text{-N}(\text{CH}_3)_2$, называется ...

[Ответ 1](#) : анилин

[Ответ 2](#) : диметилфениламин

[Ответ 3](#) : диметилфенол

[Ответ 4](#) : диметилнитробензол

3. Какую реакцию на индикатор показывают амины жирного ряда?

[Ответ 1](#) : кислотную

[Ответ 2](#) : нейтральную

[Ответ 3](#) : щелочную

[Ответ 4](#) : не действуют на индикатор

4. Характерной химической реакцией аминов, обусловленной наличием в их молекулах аминогруппы, является ...

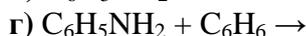
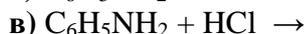
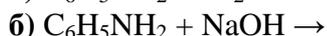
[Ответ 1](#) : радикальное замещение

[Ответ 2](#) : взаимодействие с кислотами с образованием солей

[Ответ 3](#) : электрофильное присоединение

[Ответ 4](#) : нуклеофильное присоединение

5. Какие реакции характерны для анилина?



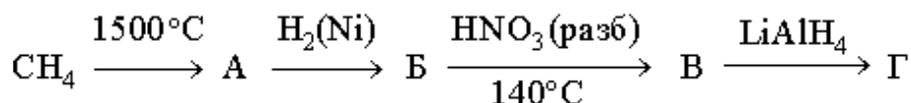
[Ответ 1](#) : б

[Ответ 2](#) : а, в

[Ответ 3](#) : б, г

[Ответ 4](#) : г

6. В приведенной схеме превращений соединением, относящимся к классу аминов, является ...



[Ответ 1](#) : А

[Ответ 2](#) : Б

[Ответ 3](#) : В

[Ответ 4](#) : Г

7. Определите массу хлорида фенилмония, если к анилину массой 13,95 г добавили хлороводород, выделившийся на первой стадии хлорирования метана объемом 5 л при н.у.

[Ответ 1](#) : 18,2 г

[Ответ 2](#) : 21,2 г

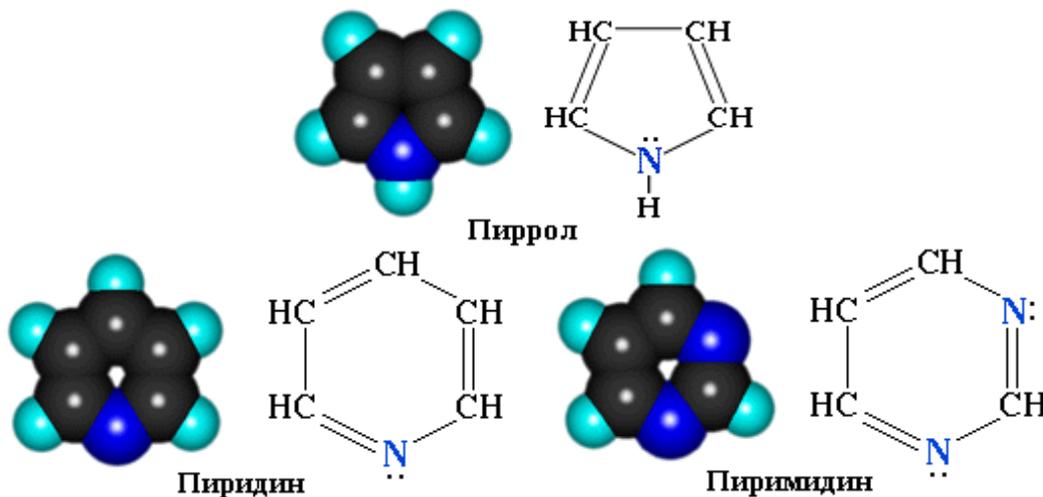
[Ответ 3](#) : 19,4 г

[Ответ 4](#) : 17,5 г

3. ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Гетероциклические соединения - это органические вещества, содержащие в своих молекулах циклы, в образовании которых кроме атомов углерода участвуют атомы других элементов (гетероатомы).

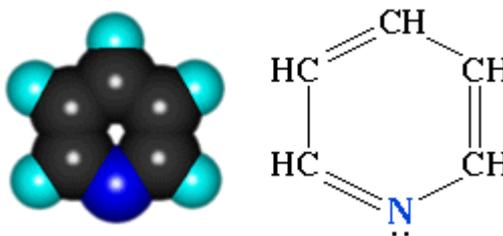
Наиболее распространены гетероциклы, в состав которых входят атомы азота, кислорода или серы. Примером кислородсодержащих гетероциклических соединений служат циклические формы моносахаридов (глюкозы, рибозы и т.п) Некоторые азотсодержащие гетероциклы играют важную роль в природе.



Атом азота в гетероциклах связан с углеродными атомами, поэтому такие соединения можно рассматривать как **циклические амины**.

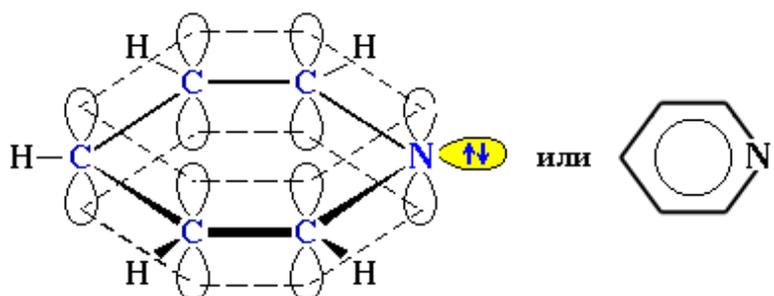
3.1. Пиридин

Пиридин C_5H_5N – шестичленный гетероцикл с одним атомом азота.

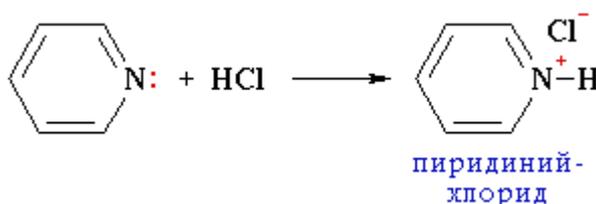


Это бесцветная жидкость с неприятным запахом, т. кип. 115С. Хорошо растворяется в воде и органических жидкостях. Ядовит.

Электронное строение молекулы пиридина сходно со строением бензола. Атомы углерода и азота находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. Все связи С–С, С–Н и С–N образованы гибридными орбиталями, углы между ними составляют примерно 120С. Поэтому цикл имеет плоское строение. Шесть электронов, находящихся на негибридных р-орбиталях, образуют пи-электронную ароматическую систему.

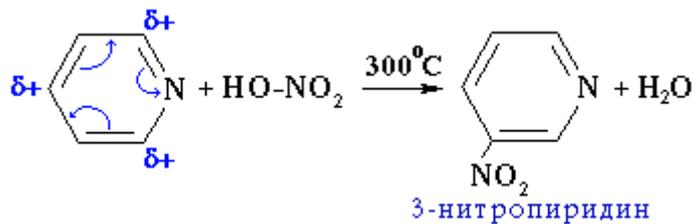


Из трех гибридных орбиталей атома азота две образуют связи С–N, а третья содержит неподеленную пару электронов, которые не участвуют в пи-электронной системе. Поэтому пиридин, подобно аминам, проявляет **свойства основания**. Его водный раствор окрашивает лакмус в синий цвет. При взаимодействии пиридина с сильными кислотами образуются соли пиридиния.

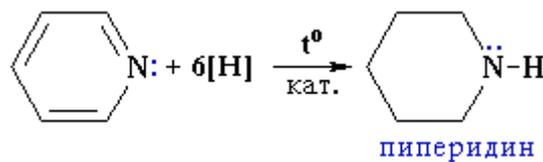


Наряду с основными свойствами пиридин проявляет **свойства ароматического соединения**. Однако его активность в реакциях электрофильного замещения ниже, чем у бензола. Это объясняется тем, что азот как более электроотрицательный элемент оттягивает электроны на себя и понижает плотность электронного облака в кольце, в особенности в положениях 2 и 4 (*орто*- и *пара*-положения).

Поэтому, например, реакция нитрования пиридина проходит в жестких условиях (при 300С) и с низким выходом. Ориентирующее влияние атома азота на вступление нового заместителя при электрофильном замещении в пиридине подобно влиянию нитрогруппы в нитробензоле) реакция идет в положение 3.



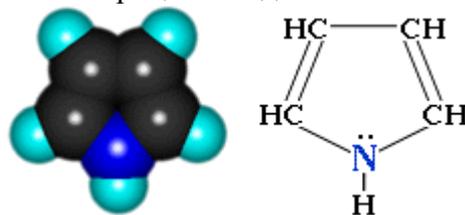
Как и бензол, пиридин может присоединять водород в присутствии катализатора с образованием насыщенного соединения *пиперидина*.



Пиперидин проявляет свойства вторичного амина (сильное основание).

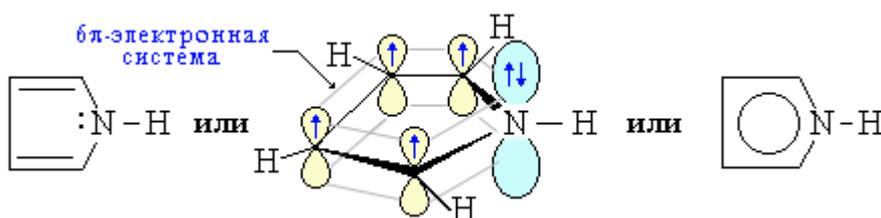
3.2. Пиррол

Пиррол C_4H_4NH – пятичленный гетероцикл с одним атомом азота.



Бесцветная жидкость с температурой кипения 130С, плохо растворимая в воде, на воздухе быстро окисляется и темнеет.

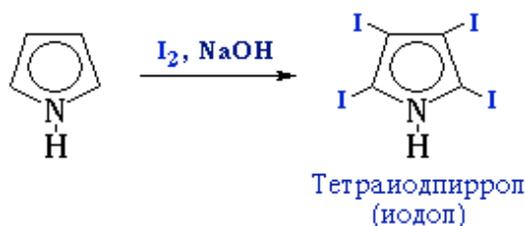
Электронное строение молекулы пиррола объясняет его свойства как слабой кислоты и ароматического соединения.



Атомы углерода и азота находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. Связи С–С, С–Н и С–N образованы гибридными орбиталями. Цикл имеет плоское строение. На негибридной р-орбитали азота находится неподеленная пара электронов, которые вступают в сопряжение с четырьмя р-электронами атомов углерода. Таким образом, в циклической системе сопряжения находится 6 электронов, что определяет **ароматические свойства** пиррола.

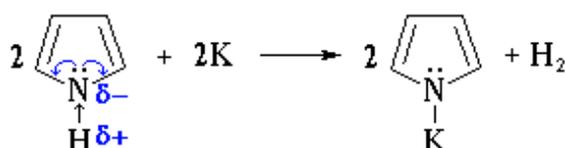
Пиррол значительно активнее бензола в реакциях электрофильного замещения, т.к. атом азота, предоставляя в систему сопряжения два электрона (+M-эффект), повышает электронную плотность в цикле.

Пример - замещение 4-х атомов водорода при иодировании:



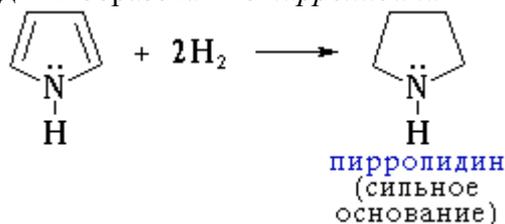
Устойчивость пиррола как ароматической структуры значительно меньше, чем бензола. Под действием сильных минеральных кислот электронная пара азота все же используется для солеобразования и свойства пиррола резко меняются: ароматичность исчезает (в системе сопряжения остается всего 4 электрона) и проявляются свойства диена, например, способность к полимеризации.

Связывание неподеленной электронной пары атома азота системой сопряжения приводит к резкому ослаблению основных и проявлению **кислотных свойств**. Как слабая кислота пиррол вступает в реакцию с металлическим калием, образуя соль – пиррол-калий:



Пиррол может участвовать в **реакциях присоединения**:

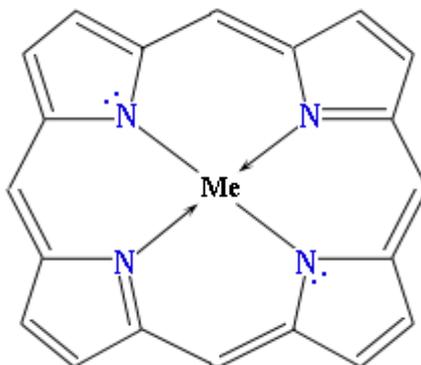
- гидрирование приводит к образованию *пирролидина*



- под действием сильных минеральных кислот пиррол вступает в реакции полимеризации.

Пиррол применяют для синтеза различных органических веществ.

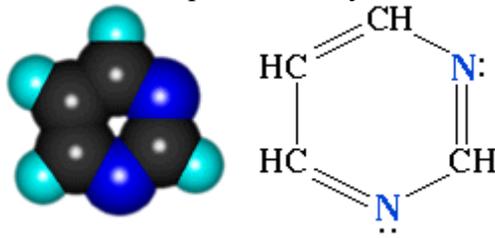
Пиррольные структуры содержатся в гемоглобине, [хлорофилле](#), витамине B₁₂ и некоторых других природных соединениях. В состав молекул этих сложных веществ входит тетрапиррольный фрагмент (*порфин*) в виде комплекса с металлом:



где Me - металл
(Fe в гемоглобине, Mg в хлорофилле, Co в витамине B₁₂).

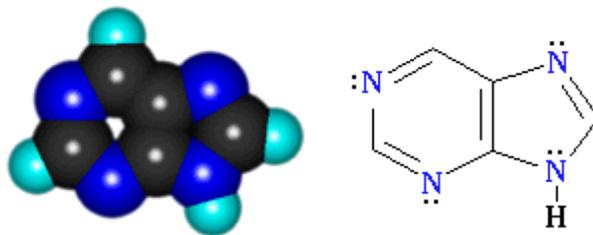
3.3. Пиримидин и пурин

Пиримидин $C_4H_4N_2$ - шестичленный гетероцикл с двумя атомами азота.



Проявляет свойства очень слабого основания, т.к. атомы азота в sp^2 -гибризованном состоянии довольно прочно удерживают неподеленную электронную пару.

Для пиримидина, подобно пиридину, характерна 6 пи-электронная ароматическая система. Поэтому его цикл обладает повышенной устойчивостью. Пурин $C_5H_4N_4$ – соединение, в молекуле которого сочетаются структуры шести- и пятичленного гетероциклов, содержащих по два атома азота.



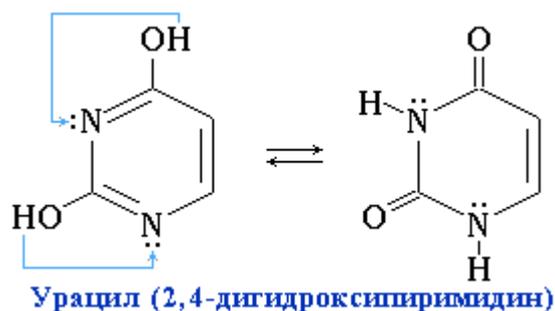
Проявляет амфотерные свойства. Слабые основные свойства связаны с атомами азота шестичленного (пиримидинового) цикла. Слабые кислотные свойства обусловлены группой N-H пятичленного цикла (по аналогии с пирролом).

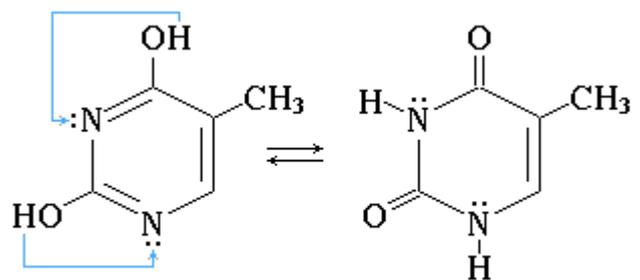
Эти соединения являются основой *пиримидиновых* и *пуриновых оснований*, входящих в состав природных высокомолекулярных веществ – нуклеиновых кислот.

3.3.1. Пиримидиновые основания

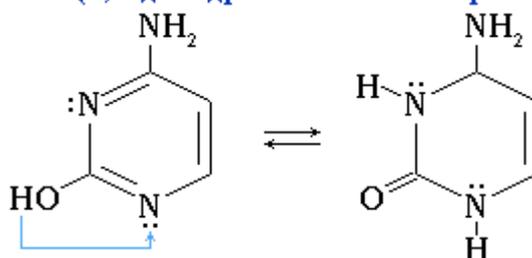
Пиримидиновые основания – производные пиримидина, входящие в состав нуклеиновых кислот: *урацил*, *тимин*, *цитозин*.

Для оснований, содержащих группу –ОН, характерно подвижное равновесие структурных изомеров, обусловленное переносом протона от кислорода к азоту и наоборот:





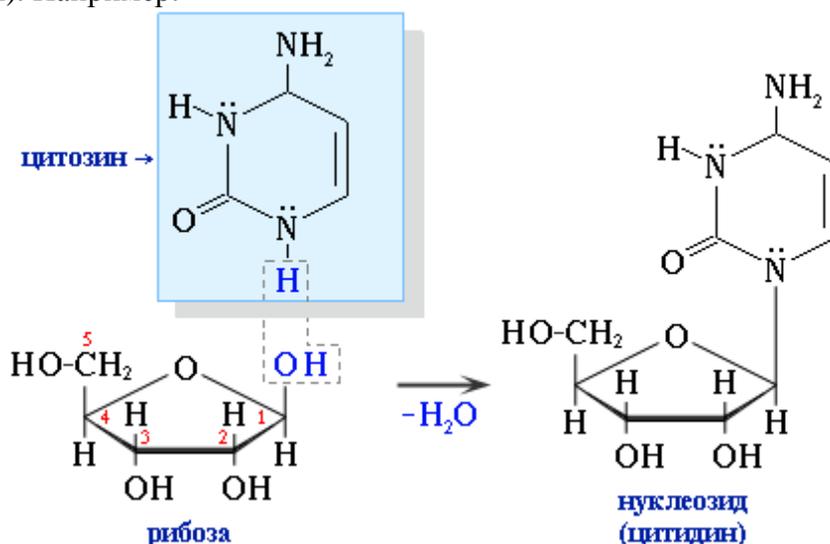
Тимин (2,4-дигидрокси-5-метилпиримидин)



Цитозин (4-амино-2-гидрокси-пиримидин)

Подобное динамическое равновесие структурных изомеров называют "таутомерией". Данный частный случай относят к *лактим-лактамно́й таутомерии*.

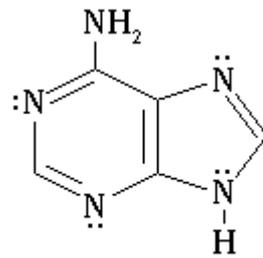
Пиримидиновые основания входят в состав *нуклеозидов* - структурных компонентов нуклеиновых кислот. Нуклеозиды образуются за счет отщепления водорода от N–H-связи в молекуле азотистого основания и гидроксила при C₁ в молекуле углевода рибозы (или 2-дезоксирибозы). Например:



Здесь проявляются кислотные свойства амина (группа N–H в азотистом гетероцикле) и способность к нуклеофильному замещению полуацетального гидроксила (при C₁) в молекуле углевода.

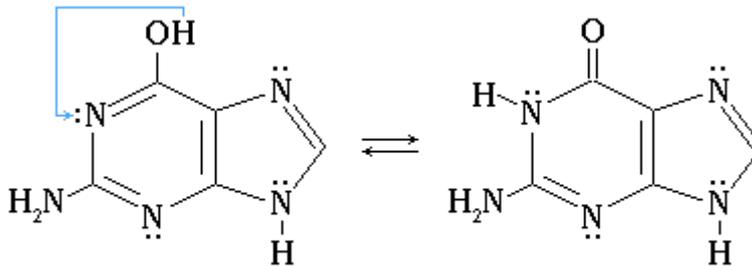
3.3.2. Пуриновые основания

Пуриновые основания - производные пурина, входящие в состав нуклеиновых кислот: *аденин, гуанин*.



Аденин (6-аминопурин)

Гуанин существует в виде двух структурных изомеров:

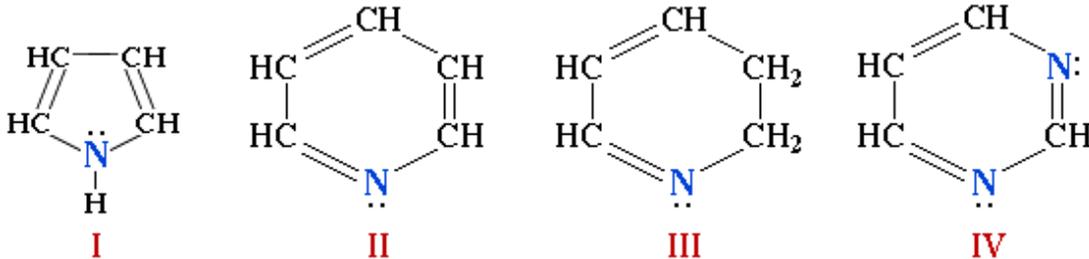


Гуанин (2-амино-6-гидроксипурин)

Образование нуклеозидов происходит, как и в случае пиримидиновых оснований, по связи N–H.

3.4. Контрольные вопросы

1. Какие гетероциклы являются ароматическими?



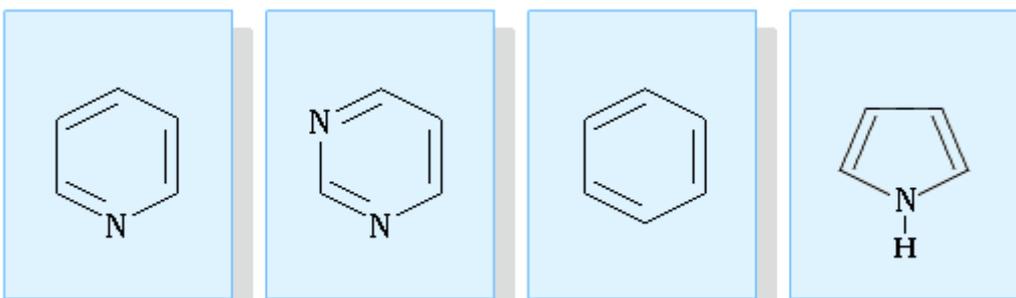
[Ответ 1](#) : I, II

[Ответ 2](#) : II

[Ответ 3](#) : I, II, IV

[Ответ 4](#) : II, III

2. Какая формула соответствует пиримидину?



3. Укажите правильный порядок увеличения свойств *основания* для следующих азотсодержащих соединений:

Ответ 1 : пиррол < пиридин < диметиламин < аммиак

Ответ 2 : аммиак < пиррол < пиридин < диметиламин

Ответ 3 : диметиламин < аммиак < пиридин < пиррол

Ответ 4 : пиррол < пиридин < аммиак < диметиламин

4. В каком порядке возрастает легкость реакций электрофильного замещения для следующих соединений?

Ответ 1 : пиридин < бензол < пиррол

Ответ 2 : пиррол < бензол < пиридин

Ответ 3 : бензол < пиридин < пиррол

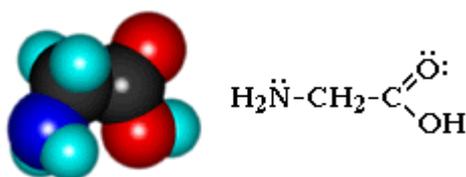
Ответ 4 : бензол < пиррол < пиридин

4. АМИНОКИСЛОТЫ

Аминокислоты – органические бифункциональные соединения, в состав которых входят карбоксильные группы –COOH и аминогруппы -NH₂.

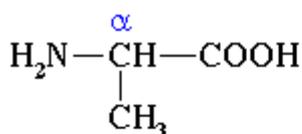
Это замещенные карбоновые кислоты, в молекулах которых один или несколько атомов водорода углеводородного радикала заменены аминогруппами.

Простейший представитель – аминокислота H₂N-CH₂-COOH (*глицин*)

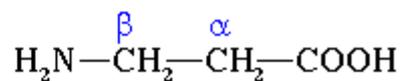


Аминокислоты классифицируют по двум структурным признакам.

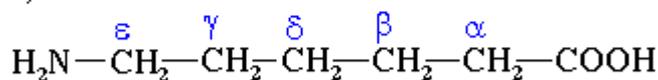
1. В зависимости от взаимного расположения амино- и карбоксильной групп аминокислоты подразделяют на:



2-аминопропановая кислота
(α-аминопропионовая,
аланин)

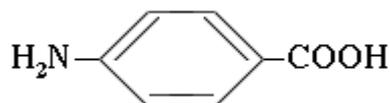


3-аминопропановая кислота
(β-аминопропионовая)



6-аминогексановая кислота
(ε-аминокапроновая)

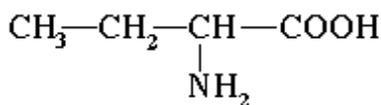
2. По характеру углеводородного радикала различают алифатические (жирные) и ароматические аминокислоты. Приведенные выше аминокислоты относятся к жирному ряду. Примером ароматической аминокислоты может служить *пара*-аминобензойная кислота:



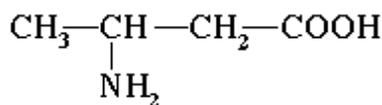
4.1. Номенклатура аминокислот

По систематической номенклатуре названия аминокислот образуются из названий соответствующих кислот прибавлением приставки **амино** и указанием места расположения аминогруппы по отношению к карбоксильной группе.

Например:

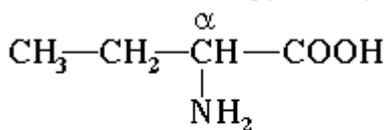


2-аминобутановая
кислота

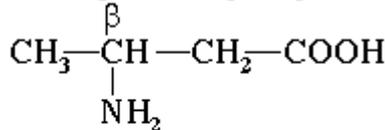


3-аминобутановая
кислота

Часто используется также другой способ построения названий аминокислот, согласно которому к тривиальному названию карбоновой кислоты добавляется приставка **амино** с указанием положения аминогруппы буквой греческого алфавита. Пример:



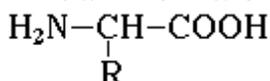
α -аминомасляная
кислота



β -аминомасляная
кислота

Для аминокислот, которые играют исключительно важную роль в процессах жизнедеятельности животных и растений, применяются тривиальные названия.

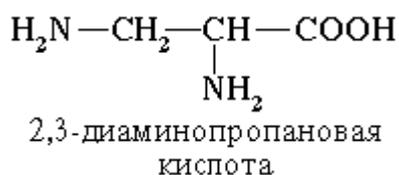
Некоторые важнейшие аминокислоты общей формулы



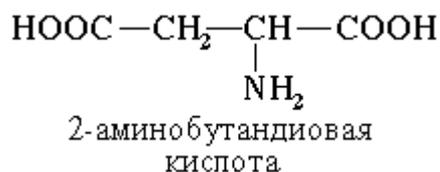
Аминокислота	Сокращенное обозначение	-R
Глицин	Gly	-H
Аланин	Ala	-CH ₃
Фенилаланин	Phe	-CH ₂ -C ₆ H ₅
Валин	Val	-CH(CH ₃) ₂
Лейцин	Leu	-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂
Серин	Ser	-CH ₂ OH

Если в молекуле аминокислоты содержится две аминогруппы, то в ее названии используется приставка **диамино**, три группы NH_2 – **триамино** и т.д.

Пример:

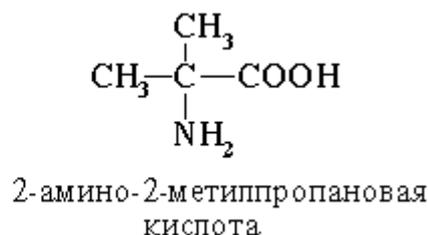
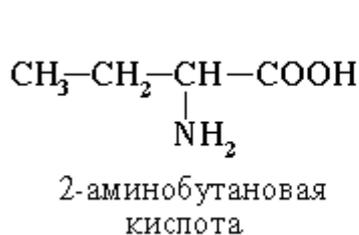


Наличие двух или трех карбоксильных групп отражается в названии суффиксом –**диовая** или –**триовая кислота**:

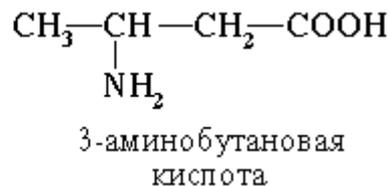
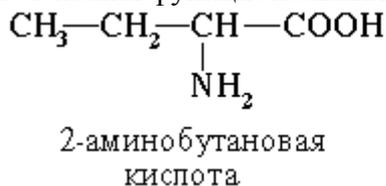


4.2. Изомерия аминокислот

1. Изомерия углеродного скелета



2. Изомерия положения функциональных групп



3. Оптическая изомерия

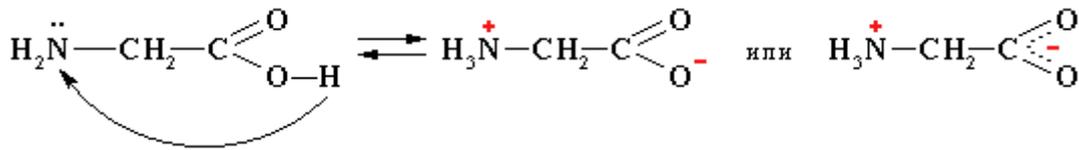
Все α -аминокислоты, кроме глицина $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$, содержат асимметрический атом углерода и могут существовать в виде оптических изомеров (зеркальных антиподов).



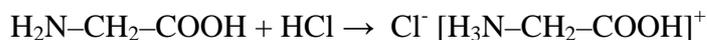
Оптическая изомерия природных аминокислот играет важную роль в процессах биосинтеза белка.

4.3. Свойства аминокислот

Физические свойства. Аминокислоты – твердые кристаллические вещества с высокой т.пл., при плавлении разлагаются. Хорошо растворимы в воде, водные растворы электропроводны. Эти свойства объясняются тем, что молекулы аминокислот существуют в виде внутренних солей, которые образуются за счет переноса протона от карбоксила к аминогруппе.



Химические свойства. Аминокислоты проявляют свойства оснований за счет аминогруппы и свойства кислот за счет карбоксильной группы, т.е. являются амфотерными соединениями. Подобно аминам, они реагируют с кислотами с образованием солей аммония:

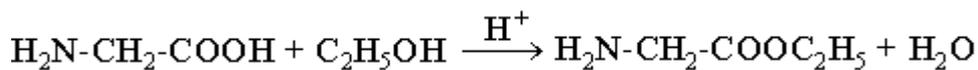


Как карбоновые кислоты они образуют функциональные производные:

а) соли

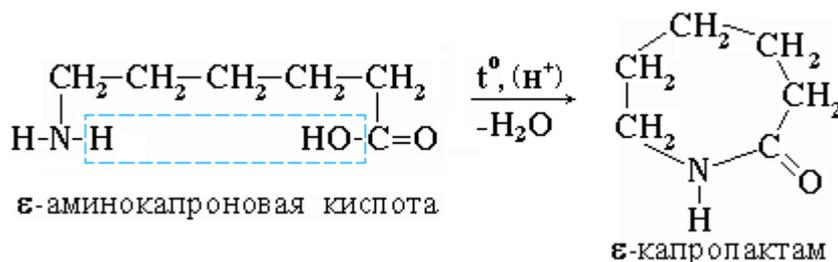


б) сложные эфиры

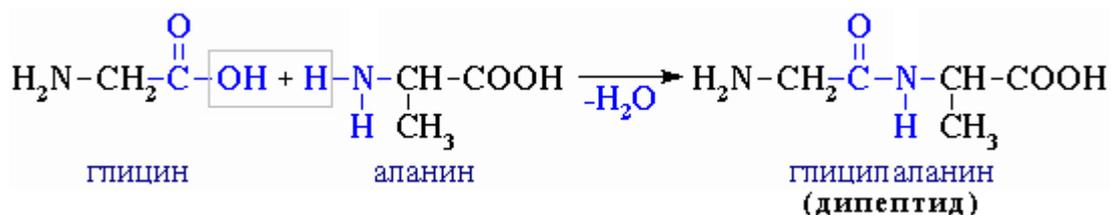


Кроме того, возможно взаимодействие amino- и карбоксильной групп как внутри одной молекулы (внутримолекулярная реакция), так и принадлежащих разным молекулам (межмолекулярная реакция).

Практическое значение имеет внутримолекулярное взаимодействие функциональных групп аминокaproновой кислоты, в результате которого образуется ϵ -капролактам (полупродукт для получения капрона):



Межмолекулярное взаимодействие α -аминокислот приводит к образованию пептидов. При взаимодействии двух α -аминокислот образуется дипептид.

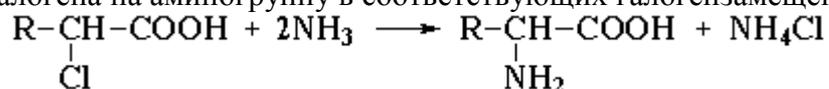


Межмолекулярное взаимодействие трех аминокислот приводит к образованию трипептида и т.д.

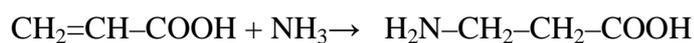
Фрагменты молекул аминокислот, образующие пептидную цепь, называются аминокислотными остатками, а связь CO–NH - пептидной связью.

4.4. Получение аминокислот

1. Замещение галогена на аминогруппу в соответствующих галогензамещенных кислотах:

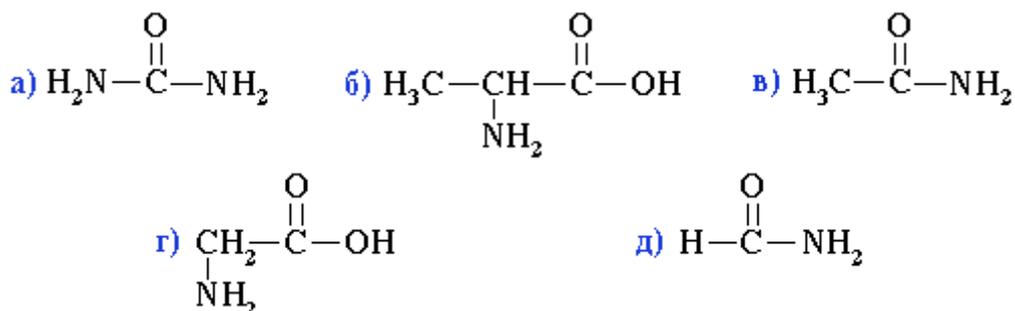


2. Присоединение аммиака к непредельным кислотам с образованием альфа -аминокислот:



4.5. Контрольные вопросы

1. Какие из приведенных формул органических веществ относятся к аминокислотам?



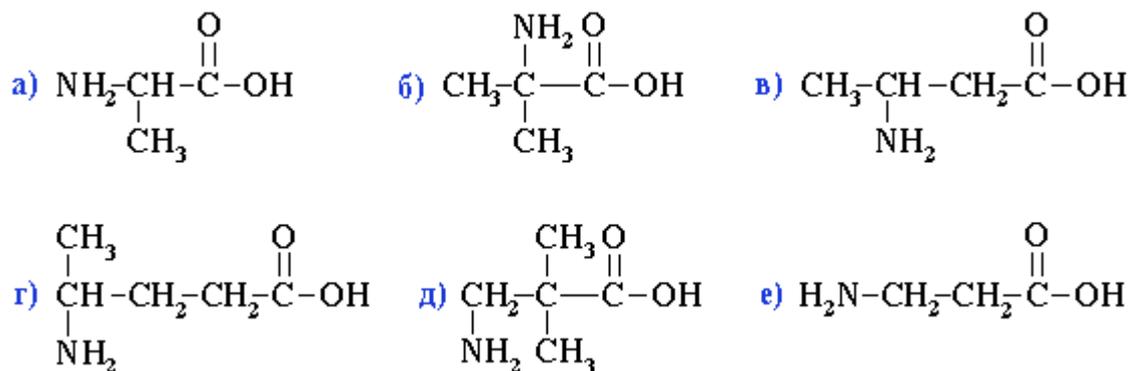
Ответ 1 : а, в

Ответ 2 : а, д

Ответ 3 : б, г

Ответ 4 : в, д

2. Укажите изомеры аминокислоты.



[Ответ 1](#) : а, г

[Ответ 2](#) : б, в

[Ответ 3](#) : г, д

[Ответ 4](#) : д, е

3. Аминокислоты не могут реагировать . . .

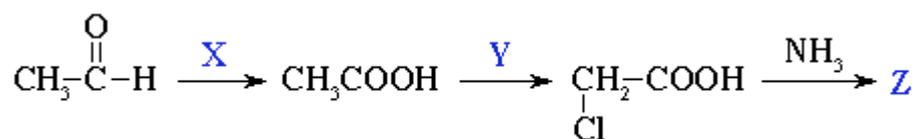
[Ответ 1](#) : с основаниями и кислотами

[Ответ 2](#) : с кислотами и спиртами

[Ответ 3](#) : с предельными углеводородами

[Ответ 4](#) : между собой

4. В схеме превращений



веществами X, Y и Z могут быть:

[Ответ 1](#) : X - [O]; Y - Cl₂; Z - аминоэтановая кислота

[Ответ 2](#) : X - H₂; Y - Cl₂; Z - аминоэтановая кислота

[Ответ 3](#) : X - [O]; Y - HCl; Z - амид уксусной кислоты

[Ответ 4](#) : X - H₂; Y - HCl; Z - амид уксусной кислоты

5. Сложный эфир образуется при взаимодействии аминокислоты . . .

[Ответ 1](#) : с гидроксидом натрия

[Ответ 2](#) : с раствором серной кислоты

[Ответ 3](#) : с аминокислотой

[Ответ 4](#) : с этанолом

6. Сколько потребуется уксусной кислоты (по массе) для получения 139,05 г этилового эфира аминокислоты при 90% выходе?

[Ответ 1](#) : 45 г

[Ответ 2](#) : 90 г

[Ответ 3](#) : 135 г

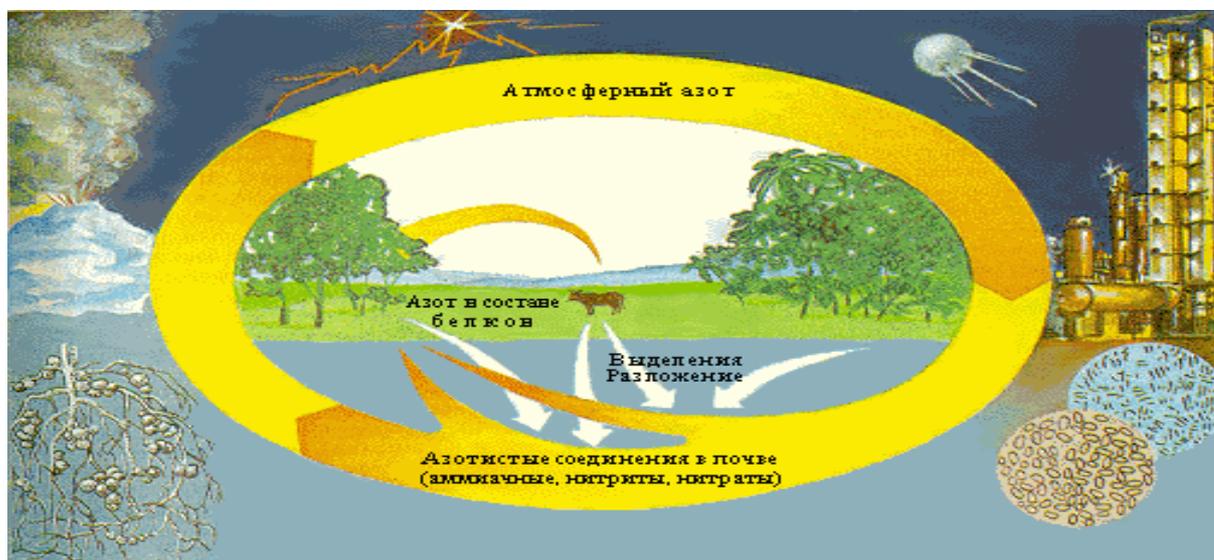
[Ответ 4](#) : 180 г

Известно, что азот - один из наиболее распространенных химических элементов. В атмосфере его содержание достигает 79%. Но как довольно инертный элемент, азот существует преимущественно в виде прочно связанных молекул N_2 и редко встречается в связанном с другими элементами состоянии.

Каким же образом азот входит в состав жизненно важных природных органических соединений - аминокислот, белков, нуклеиновых кислот? Главную роль здесь играют процессы азотфиксации, т.е. превращение азота в связанные формы (аммиак, соединения аммония), которые затем ассимилируются растениями. К этим процессам относятся (в порядке значимости):

- промышленная фиксация азота (производство аммиака, удобрений и др.);
- жизнедеятельность сине-зеленых водорослей и азотфиксирующих бактерий в клубеньках бобовых растений;
- ионизирующие факторы в атмосфере.

Биогеохимический цикл азота



ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

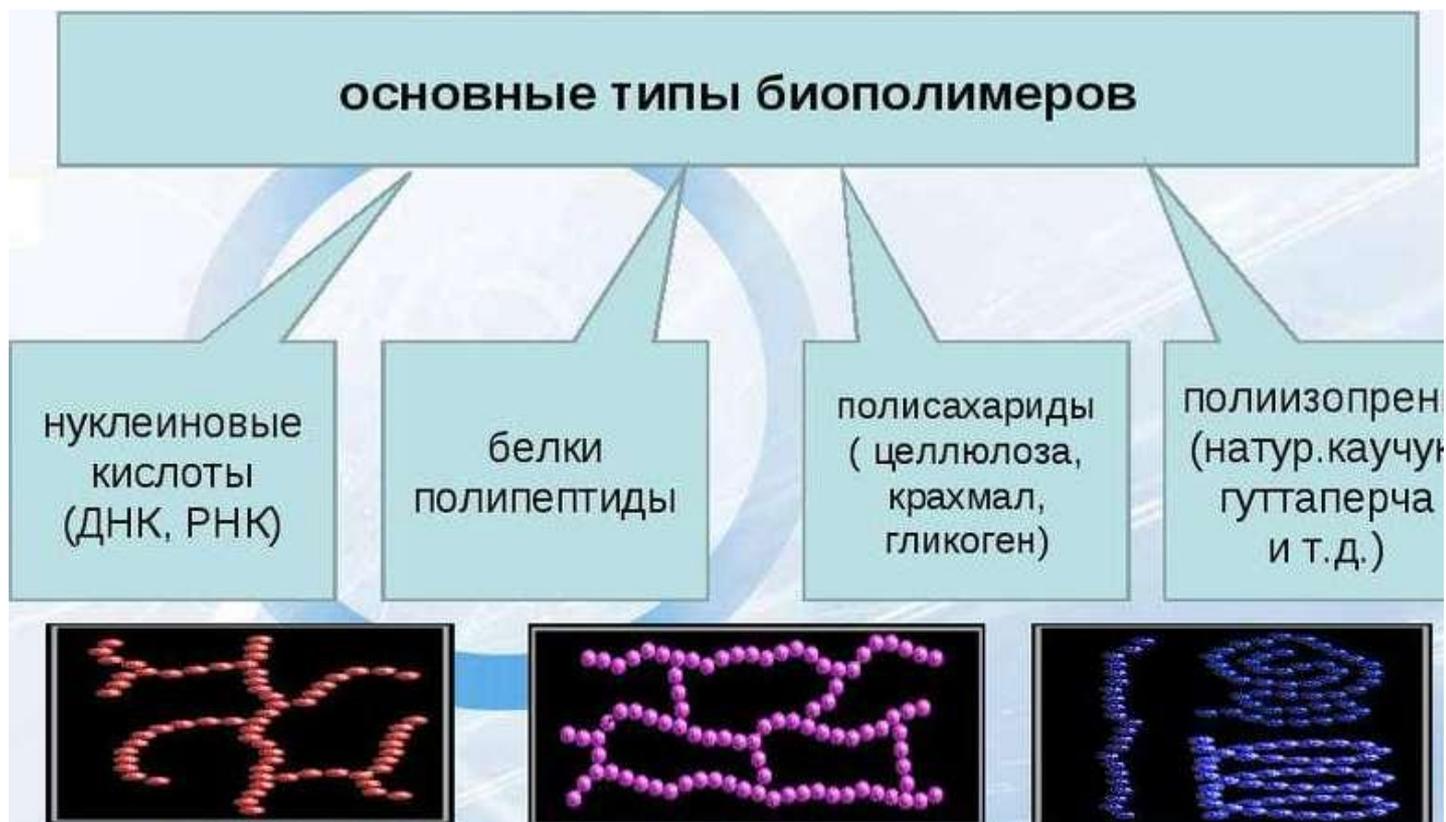
1. ВВЕДЕНИЕ

Особую, очень важную, группу органических веществ составляют **высокомолекулярные соединения (полимеры)**. Масса их молекул достигает нескольких десятков тысяч и даже миллионов.

Какова роль этих соединений?

Во-первых, полимерные вещества являются основой Жизни на Земле.

Органические природные полимеры – **биополимеры** – обеспечивают процессы жизнедеятельности всех животных и растительных организмов. Интересно, что из множества возможных вариантов Природа "выбрала" всего 4 типа полимеров:



Во-вторых, благодаря особым, только для них характерным свойствам, полимеры (синтетические, [искусственные](#) и некоторые природные) широко используются при изготовлении самых разнообразных материалов:



Полимеры применяются для получения [композиционных материалов](#), [ионообменных смол](#) (полиэлектролитов) и т.д.

2. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Для характеристики высокомолекулярных соединений необходимо рассмотреть следующие понятия:

- полимер
- макромолекула
- мономер
- структурное звено макромолекулы
- степень полимеризации макромолекулы
- молекулярная масса макромолекулы
- молекулярная масса полимера
- геометрические формы макромолекул



2.1. Полимер, макромолекула

Высокомолекулярные вещества, состоящие из больших молекул цепного строения, называются **полимерами** (от греч. "поли" - много, "мерос" - часть).

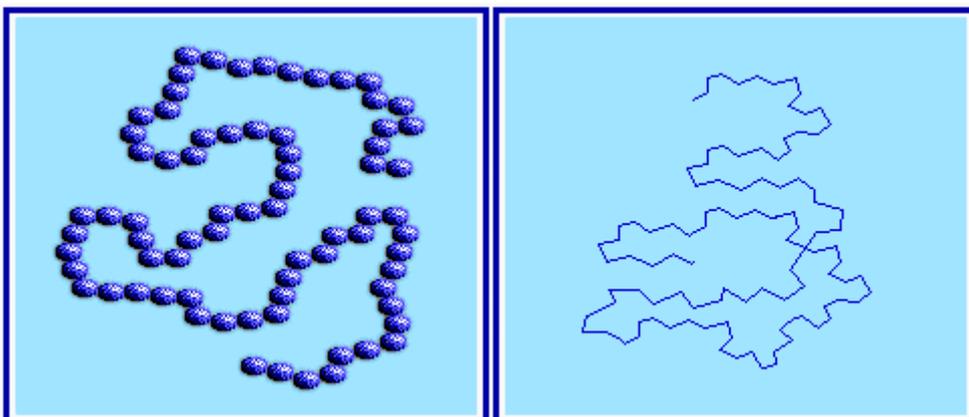
Например, **полиэтилен**, получаемый при полимеризации этилена $\text{CH}_2=\text{CH}_2$):



Молекула полимера называется **макромолекулой** (от греч. "макрос" - большой, длинный).

Молекулярная масса макромолекул достигает десятков - сотен тысяч (и даже миллионов) атомных единиц.

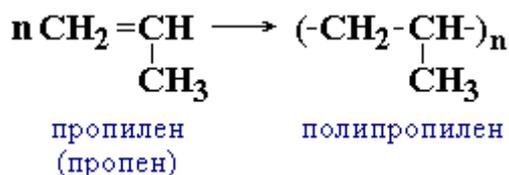
Схематические изображения макромолекулы:



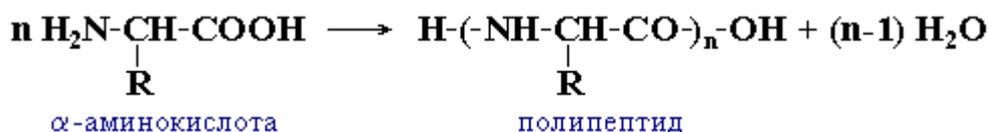
2.2. Мономер

Низкомолекулярные соединения, из которых образуются полимеры, называются **мономерами**.

Например, пропилен $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$ является мономером полипропилена:



а такие соединения, как аминокислоты, служат мономерами при синтезе природных полимеров – белков (полипептидов):



2.3. Структурное звено макромолекулы

Группа атомов, многократно повторяющаяся в цепной макромолекуле, называется ее **структурным звеном**.



поливинилхлорид

В формуле макромолекулы это звено обычно выделяют скобками:



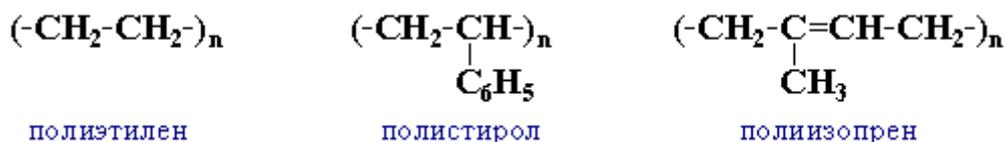
По строению структурного звена макромолекулы можно сказать о том, какой мономер использован в синтезе данного полимера и, наоборот, зная формулу мономера, нетрудно представить строение структурного звена.

Строение структурного звена соответствует строению исходного мономера, поэтому его называют также **мономерным звеном**.

2.4. Степень полимеризации

Степень полимеризации - это число, показывающее сколько молекул мономера соединилось в макромолекулу.

В формуле макромолекулы степень полимеризации обычно обозначается индексом "n" за скобками, включающими в себя структурное (мономерное) звено:



$$\underline{n \gg 1}$$

2.5. Молекулярная масса макромолекулы и полимера

Молекулярная масса макромолекулы связана со степенью полимеризации соотношением:

$$M(\text{макромолекулы}) = M(\text{звена}) n,$$

где n - степень полимеризации,

M - относительная молекулярная масса

(подстрочный индекс r в обозначении относительной молекулярной массы M_r в химии полимеров обычно не используется).

Для полимера, состоящего из множества макромолекул, понятие молекулярная масса и степень полимеризации имеют несколько иной смысл. Дело в том, что когда в ходе реакции образуется полимер, то в каждую макромолекулу входит не строго постоянное число молекул мономера. Это зависит от того, в какой момент прекратится рост полимерной цепи.

Поэтому в одних макромолекулах мономерных звеньев больше, а в других - меньше. То есть, образуются макромолекулы с **разной степенью полимеризации** и, соответственно, с **разной молекулярной массой** (так называемые полимергомологи).

Следовательно, молекулярная масса и степень полимеризации полимера являются **средними** величинами:

$$M_{\text{ср}}(\text{полимера}) = M(\text{звена}) n_{\text{ср}}$$

Большинство экспериментальных методов определения молекулярной массы полимеров дает среднечисловое значение M . Смысл этого понятия можно пояснить на следующем примере.

Допустим, N молекул полиэтилена $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$ имеют молекулярную массу 28000, а $3N$ молекул - 140000.

Какова молекулярная масса полимера?

Находим среднее (числовое) значение:

$$M_{\text{ср}}(\text{полимера}) = \frac{28000 \cdot N + 140000 \cdot 3N}{4N} = \frac{28000 + 420000}{4} = 112000$$

Среднечисловая степень полимеризации $n_{\text{ср}}$ в этом случае равна:

$$n_{\text{ср}} = \frac{M_{\text{ср}}(\text{полимера})}{M(\text{C}_2\text{H}_4)} = \frac{112000}{28} = 4000$$

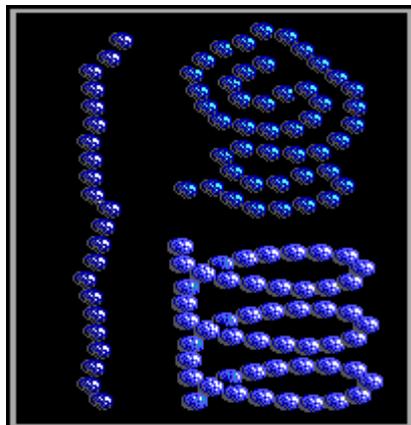
Кроме среднечисловой молекулярной массы полимера в ряде случаев используется среднемассовое ее значение, когда усреднение ведется не по числу макромолекул, а по их массе.

2.6. Геометрическая форма макромолекул

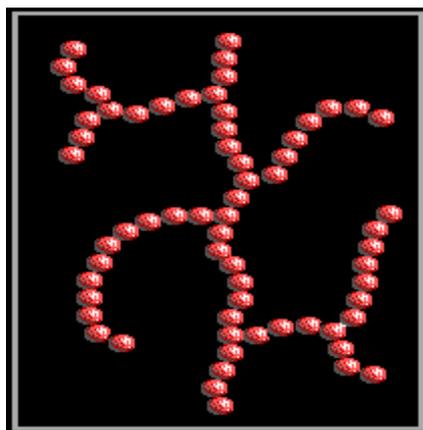
Геометрическая форма макромолекулы - пространственная структура макромолекулы в целом.

Для макромолекул характерны **три** основные разновидности геометрических форм (каждый шарик на рисунках условно означает структурное звено).

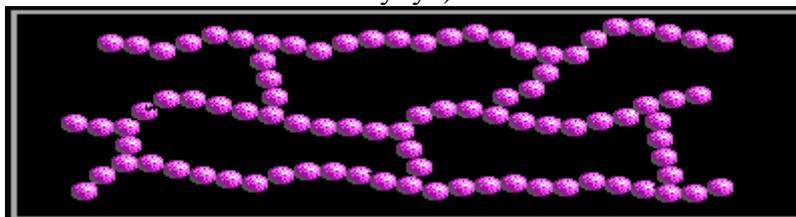
- **Линейная** форма (например, полиэтилен низкого давления, невулканизированный натуральный каучук и т.п.):



- **Разветвленная** форма (полиэтилен высокого давления и др.):



Пространственная (трехмерная или сетчатая) форма (например, вулканизированный каучук):



Геометрическая форма макромолекул в значительной степени влияет на свойства полимеров:

- линейные и разветвленные полимеры термопластичны, растворимы;
- линейные полимеры имеют наибольшую плотность, их макромолекулы способны к ориентации вдоль оси направленного механического поля (это используется, например, при формировании волокон и пленок);
- полимеры сетчатого (пространственного) строения, не плавятся, не растворяются, а только набухают в растворителях; определение молекулярной массы для таких

полимеров утрачивает смысл (нет отдельных макромолекул, все цепи сшиты в единую сетку). Сетчатые структуры могут быть получены из [терморезистивных](#) полимеров.

2.7. Контрольные вопросы

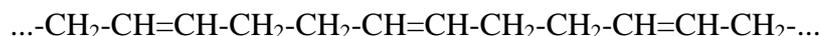
1. Можно ли назвать макромолекулой полимера молекулу олеиновой кислоты:



[Ответ 1](#) : да

[Ответ 2](#) : нет

2. Укажите структурное звено макромолекулы:



[Ответ 1](#) : $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$

[Ответ 2](#) : $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$

[Ответ 3](#) : $=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=-$

[Ответ 4](#) : $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$

3. Степень полимеризации макромолекулы равна ...

[Ответ 1](#) : отношению молекулярной массы макромолекулы к молекулярной массе структурного звена

[Ответ 2](#) : выходу полимера в реакции его образования

[Ответ 3](#) : отношению молекулярной массы структурного звена к молекулярной массе макромолекулы

[Ответ 4](#) : отношению массы мономера к массе образовавшегося полимера

4. Чему равна молекулярная масса макромолекулы полипропилена, если степень полимеризации $n = 1000$?

[Ответ 1](#) : 140 000

[Ответ 2](#) : 42 000

[Ответ 3](#) : 28 000

[Ответ 4](#) : 10 000

5. Чему равна средняя молекулярная масса полиэтилена, если

N макромолекул имеют молекулярную массу 280000,

N макромолекул - 18000 и N макромолекул - 2000 ?

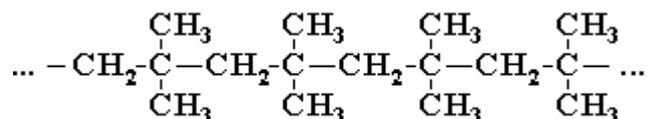
[Ответ 1](#) : 10 000

[Ответ 2](#) : 28 000

[Ответ 3](#) : 100 000

[Ответ 4](#) : 128 000

6. Определите геометрическую форму макромолекулы:

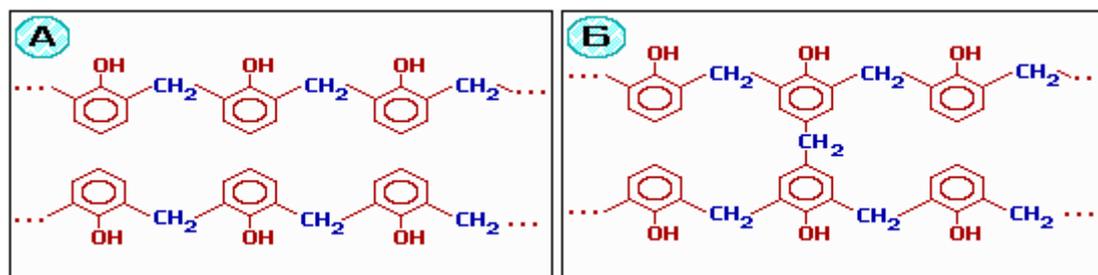


[Ответ 1](#) : разветвленная

[Ответ 2](#) : линейная

[Ответ 3](#) : пространственная

7. Какова геометрическая форма макромолекул полимеров А и Б?



[Ответ 1](#) : А - линейная форма; Б - пространственная форма

[Ответ 2](#) : А - линейная форма; Б - разветвленная форма

[Ответ 3](#) : А - разветвленная форма; Б - пространственная форма

[Ответ 4](#) : А - пространственная форма; Б - разветвленная форма

8. При переработке полимеров в изделия часто используют метод литья расплава полимера в заготовленные формы. Какие полимеры можно использовать на этой стадии переработки?

[Ответ 1](#) : только линейные

[Ответ 2](#) : только разветвленные

[Ответ 3](#) : линейные и разветвленные

[Ответ 4](#) : пространственные

[Ответ 5](#) : любые

3. СТРОЕНИЕ МАКРОМОЛЕКУЛ

Понятие строение молекулы включает в себя представления о химическом, пространственном и электронном строении

Химическое строение - последовательность химических связей атомов в молекуле (А.М. Бутлеров).

Пространственное строение - определенное расположение атомов молекулы в пространстве (геометрия молекулы).

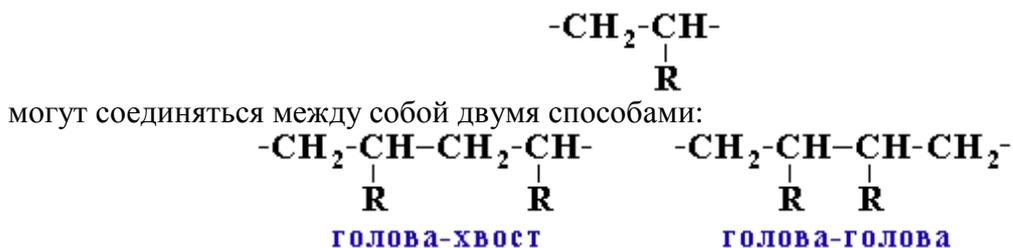
Электронное строение - распределение на атомах молекулы электронной плотности, зарядов, неспаренных электронов.

В случае макромолекул полимеров прежде всего обращают внимание на химическое и пространственное строение.

3.1. Химическое строение макромолекул

Химическое строение макромолекул - это порядок соединения структурных звеньев в цепи.

Структурные звенья несимметричного строения, например,



Полимеры, макромолекулы которых построены одним из этих способов, называют **регулярными**.

Полимеры **нерегулярного** строения образованы произвольным сочетанием обоих способов соединения звеньев.

3.2. Пространственное строение макромолекул

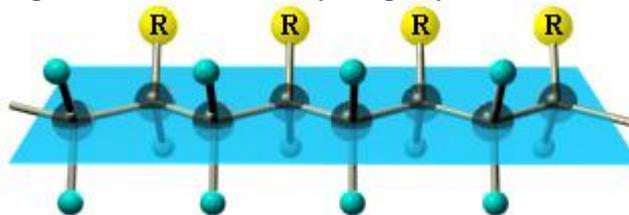
Пространственное строение макромолекулы - это определенное расположение в пространстве атомов или атомных групп, связанных с главной цепью макромолекулы.

1. Пространственное строение макромолекул, образованных виниловыми мономерами $\text{CH}_2=\text{CH-R}$ (к виниловым мономерам относят соединения, содержащие группу *винил* $-\text{CH}=\text{CH}_2$).

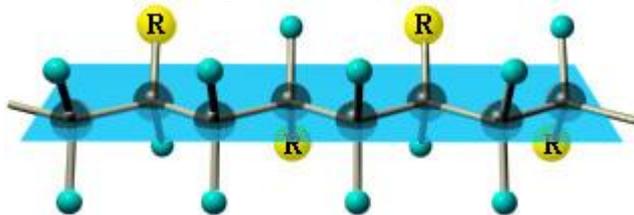
Если представить макромолекулу $(-\text{CH}_2-\text{CHR}-)_n$ в виде вытянутой цепи, то все атомы углерода, имеющие тетраэдрическое строение (sp^3 -гибридизация), окажутся в одной плоскости в виде зигзагообразного скелета C-C-связей с углами $109^\circ 28'$.

Группы (или заместители) R могут занимать по отношению к этой плоскости различные положения в пространстве. Рассмотрим это на примере отрезка цепи, включающего 4 звена, соединенных по типу "голова-хвост".

1. Заместители R расположены по одну сторону от плоскости главной цепи:

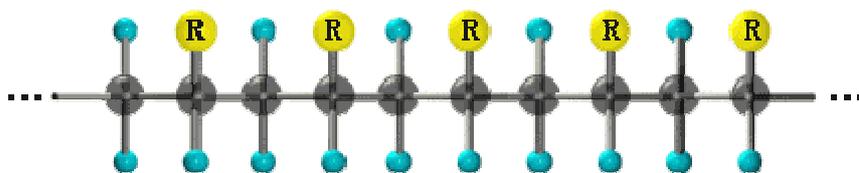


2. Заместители R находятся по разные стороны от главной цепи:

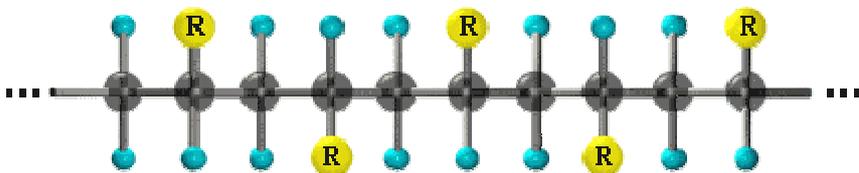


Полимер называется **стереорегулярным**, если заместители R в основной цепи макромолекул $(-\text{CH}_2-\text{CHR}-)_n$ расположены упорядоченно:

- или все они находятся по одну сторону от плоскости цепи (такие полимеры называют **изотактическими**)

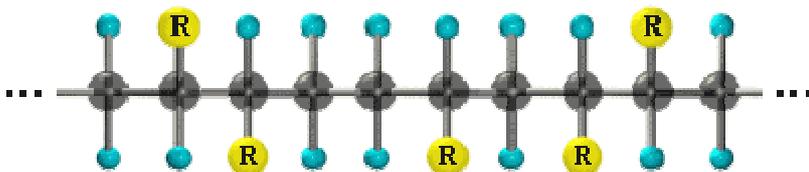


- или строго очередно по одну и другую стороны от этой плоскости (**синдиотактические полимеры**)



Стереорегулярные полимеры способны кристаллизоваться, они обладают большей прочностью и теплостойкостью.

Если боковые заместители в макромолекулах располагаются в беспорядке относительно плоскости основной цепи, то такой полимер является **стереонерегулярным** или **атактическим**.

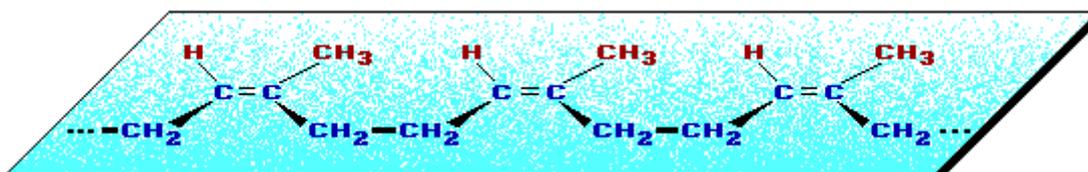


Атактические полимеры не способны кристаллизоваться и уступают по большинству эксплуатационных свойств стереорегулярным полимерам такого же химического состава.

2. Пространственное строение макромолекул, образованных диеновыми мономерами. В структурном звене таких макромолекул имеется двойная связь (например, в 1,4-полибутадиене или 1,4-полиизопрене). В этом случае возможны *цис*- и *транс*-изомерные формы:



Примером стереорегулярного полимера этого типа является натуральный каучук (1,4-*цис*-полиизопрен):



Контрольные вопросы

1. Какое химическое строение имеют макромолекулы поливинилхлорида:

а) $\dots\text{-CH}_2\text{-CHCl-CHCl-CH}_2\text{-CHCl-CH}_2\text{-CHCl-CH}_2\text{-}\dots$;

б) $\dots\text{-CHCl-CH}_2\text{-CHCl-CH}_2\text{-CHCl-CH}_2\text{-}\dots$?

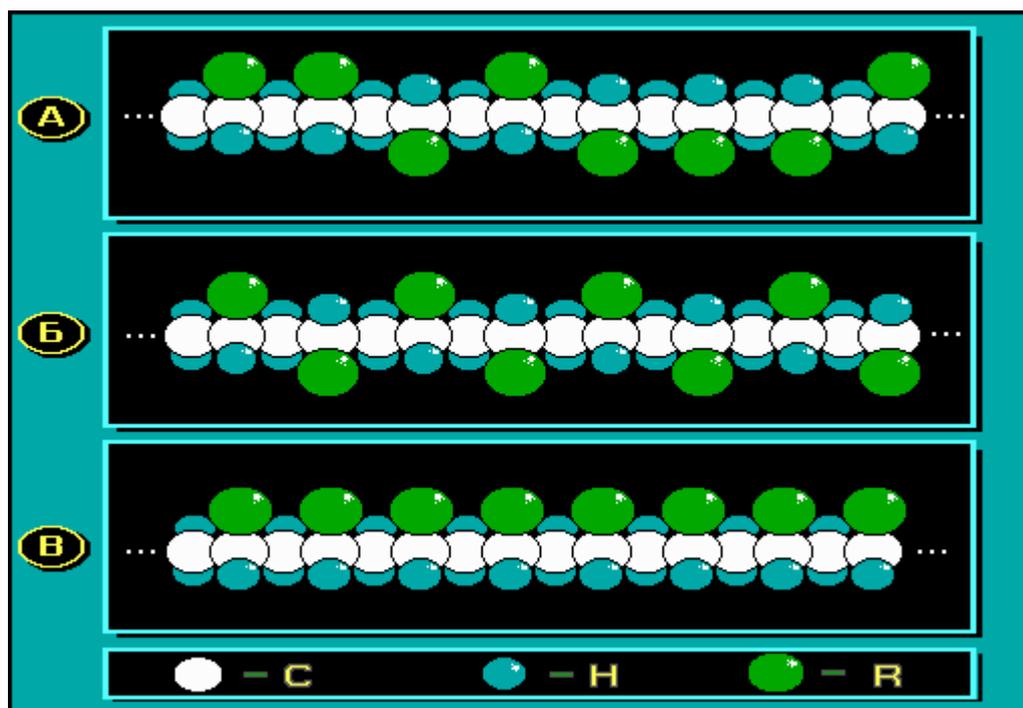
Ответ 1 : а - регулярное, б - нерегулярное строение

Ответ 2 : а и б - регулярное строение

Ответ 3 : а и б - нерегулярное строение

Ответ 4 : а - нерегулярное, б - регулярное строение

2. Какие макромолекулы имеют стереорегулярное строение?



Ответ 1 : А, Б

Ответ 2 : Б, В

Ответ 3 : А, Б, В

Ответ 4 : А, В

Ответ 5 : А

Ответ 6 : В

4. ОТЛИЧИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

Чем же отличаются полимеры от низкомолекулярных соединений и веществ немолекулярного строения?

Наибольшие отличия проявляются в механических свойствах, в поведении растворов и в некоторых химических свойствах.

Особые **механические** свойства:

- **эластичность** - способность к высоким обратимым деформациям при относительно небольшой нагрузке (каучуки);

- **малая хрупкость** стеклообразных и кристаллических полимеров (пластмассы, органическое стекло);
- способность макромолекул к **ориентации** под действием направленного механического поля (используется при изготовлении волокон и пленок).

Особенности **растворов** полимеров:

- **высокая вязкость** раствора при малой концентрации полимера;
- растворение полимера происходит через стадию **набухания**.

Особые **химические** свойства:

- способность резко изменять свои физико-механические свойства под действием малых количеств реагента (вулканизация каучука, дубление кож и т.п.).

Особые свойства полимеров объясняются не только большой молекулярной массой, но и тем, что макромолекулы имеют цепное строение и обладают уникальным для неживой природы свойством - **гибкостью**.

4.1. Гибкость полимеров

- **Гибкость макромолекул** - это их способность **обратимо** (без разрыва химических связей) изменять свою форму.

Причина гибкости - внутримолекулярное вращение по множеству σ -связей в цепной макромолекуле. Вращение по связям в низкомолекулярных соединениях практически не изменяет их свойства. В длинных цепных макромолекулах повороты вокруг огромного числа связей приводят к *переходу количества в новое качество* - гибкости макромолекул.

В зависимости от условий и своего строения цепная макромолекула может принимать форму клубка, вытянутой цепи, спирали, складчатой ленты и т.п. Геометрическая форма макромолекул (линейная, разветвленная или сетчатая) при этом не изменяется.

Особенности полимеров, обусловленные гибкостью макромолекул, проявляются при **деформировании** полимеров.

В отсутствие внешних воздействий равновесным состоянием гибкой макромолекулы является форма рыхлого клубка (максимум энтропии).

При деформации полимера макромолекулы распрямляются, а после снятия деформирующей нагрузки, стремясь к равновесному состоянию, они снова сворачиваются за счет поворотов вокруг σ -связей в результате теплового движения.

Это является причиной **высоких обратимых деформаций (эластичности)** полимеров.

Свободу внутримолекулярного вращения по связям в цепных макромолекулах и, следовательно, степень их гибкости ограничивают внутри- и межмолекулярные взаимодействия (водородные связи, диполь-дипольные взаимодействия и т.п.), а также объемные заместители (R).

4.2. Влияние гибкости на свойства полимеров

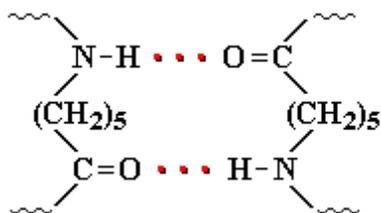
По степени гибкости полимеры подразделяют на **гибкоцепные** (с большей свободой внутримолекулярного вращения) и **жесткоцепные**.

Это определяет **область применения полимеров**.

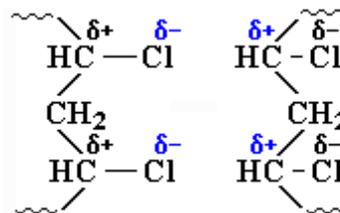
Гибкоцепные полимеры используют как каучуки (резиновые изделия), жесткоцепные - в производстве пластмасс, волокон, пленок.

Гибкость макромолекул уменьшается под влиянием внутри- и межмолекулярных взаимодействий, которые препятствуют вращению по связям. Например:

Межмолекулярные водородные связи
в капроне
 $[-\text{NH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CO}-]_n$



Взаимодействие диполей полярных
связей C-Cl в поливинилхлориде ($-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$)_n



Поэтому капрон и поливинилхлорид относятся к жесткоцепным полимерам. При кристаллизации полимера усиливаются межмолекулярные взаимодействия и его гибкость (эластичность) уменьшается. По этой причине легко кристаллизующийся полиэтилен не проявляет свойств каучука.

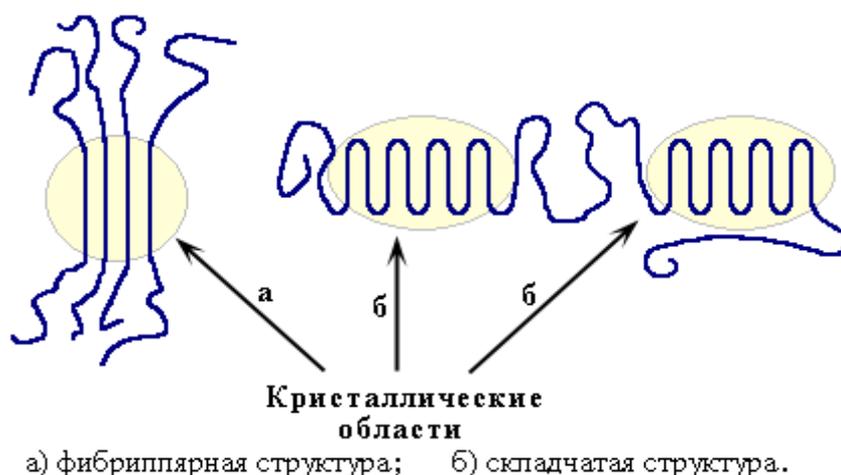
4.3. Физические состояния полимеров

В зависимости от строения и внешних условий полимеры могут находиться в аморфном или кристаллическом состояниях.

- Аморфное состояние полимера характеризуется отсутствием упорядоченности в расположении макромолекул.
- Кристаллическое состояние возможно лишь для стереорегулярных полимеров. Причем оно значительно отличается от упорядоченного кристаллического состояния низкомолекулярных веществ. Для кристаллических полимеров характерна лишь частичная упорядоченность макромолекул, т.к. процессу кристаллизации препятствует длинноцепное строение макромолекул.

Под кристаллическостью полимеров понимают упорядоченное расположение некоторых отдельных участков цепных макромолекул.

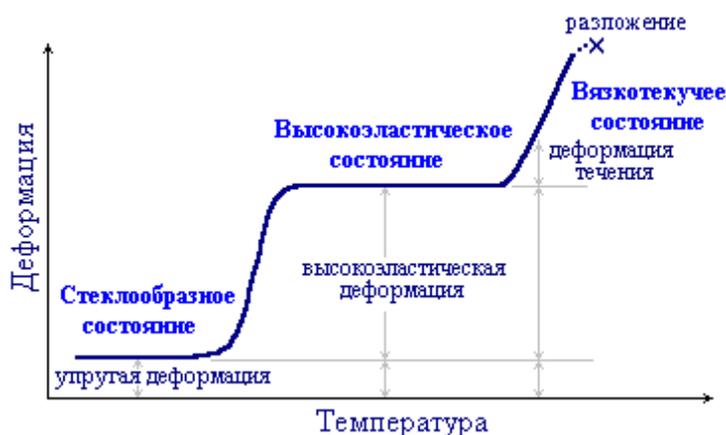
Одна и та же макромолекула может проходить через кристаллические и аморфные участки.



Фибриллярная структура кристаллических областей характерна для жесткоцепных, а складчатая - для гибкоцепных полимеров.

В кристаллическом полимере всегда имеются аморфные области и можно говорить лишь о степени его кристалличности. Степень кристалличности может меняться у одного и того же полимера в зависимости от внешних условий. Например, при растяжении полимерного образца происходит взаимная ориентация макромолекул, способствующая их упорядоченному параллельному расположению, и кристалличность полимера возрастает. Это свойство полимеров используется при вытяжке волокон для придания им повышенной прочности.

Для аморфных полимеров в зависимости от температуры (и величины механического напряжения) возможны три физических (деформационных) состояния: *стеклообразное*, *высокоэластическое* и *вязкотекучее*. Практическое применение полимеров определяется тем, в каком из этих состояний находится данный полимер при температуре его использования.



□ Для стеклообразных полимеров характерны относительно небольшие упругие (обратимые) деформации (1-10%). Причем полимерные стекла отличаются повышенной прочностью от низкомолекулярных стеклообразных тел, которые разрушаются при деформировании уже на 0,1-1%. Полимеры в стеклообразном состоянии применяются в производстве пластмасс.

□ Высокоэластические полимеры способны обратимо деформироваться на сотни процентов. В высокоэластическом состоянии в условиях эксплуатации находятся все каучуки. Это состояние характерно лишь для полимеров.

□ В вязкотекучем состоянии полимер ведет себя как очень вязкая жидкость, которая под действием силы проявляет необратимую деформацию (деформацию течения). Это состояние реализуется обычно при повышенных температурах и используется для переработки полимеров в изделия.

4.4. Контрольные вопросы

1. Какие признаки отличают полимеры от низкомолекулярных соединений:

- | | |
|------------------------------------|------------------------|
| а) плохая растворимость; | е) эластичность; |
| б) набухание при растворении; | ж) низкая хрупкость; |
| в) низкая вязкость растворов; | з) термопластичность; |
| г) высокая вязкость растворов; | и) термореактивность; |
| д) неспособность к кристаллизации; | к) электропроводность? |

Ответ 1 : б, г, е, ж

Ответ 2 : а, б, д, з, и, к

Ответ 3 : б, г, д, е, з, и

Ответ 4 : а, б, в, ж, к

2. Какие свойства полимеров можно объяснить гибкостью макромолекул:

- высокая температура разложения;
- эластичность каучуков;
- прочность органических стекол;
- горючесть ?

Ответ 1 : а, б

Ответ 2 : а, г

Ответ 3 : а, б, в

Ответ 4 : б, в

Ответ 5 : все перечисленные свойства

3. Сравните гибкость макромолекул:



Ответ 1 : А = Б

Ответ 2 : А > Б

Ответ 3 : А < Б

Ответ 4 : в таких полимерах гибкость не проявляется

4. Какие полимеры могут использоваться в производстве волокон?

Ответ 1 : любые, независимо от гибкости макромолекул

Ответ 2 : линейные, гибкоцепные

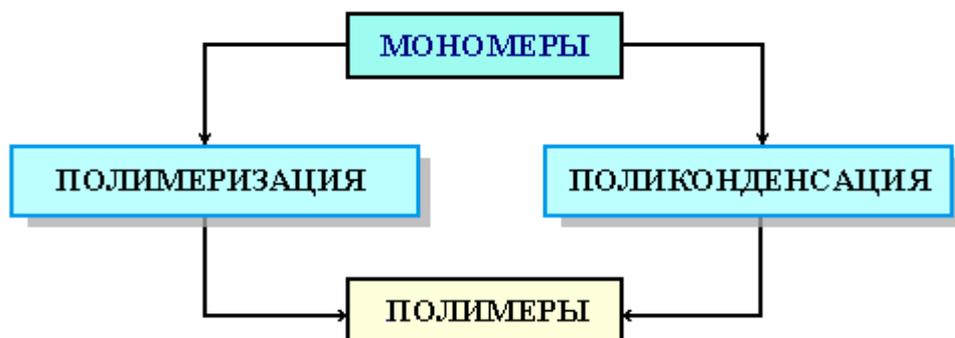
Ответ 3 : пространственные, жесткоцепные

Ответ 4 : линейные, жесткоцепные

Ответ 5 : линейные и разветвленные, гибкоцепные

5. СПОСОБЫ ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Синтез полимеров из мономеров основан на реакциях двух типов: **полимеризации** и **поликонденсации**.



Кроме того, следует отметить, что некоторые полимеры получают не из мономеров, а из других полимеров, используя **химические превращения макромолекул** (например, при действии азотной кислоты на природный полимер целлюлозу получают новый полимер - нитрат целлюлозы).

5.1. Полимеризация

Полимеризация - реакция образования высокомолекулярных соединений путем последовательного присоединения молекул мономера к растущей цепи.

Полимеризация является **цепным** процессом и протекает в несколько стадий (аналогичных стадиям цепной реакции свободно-радикального галогенирования алканов, инициирование

- рост цепи
- обрыв цепи

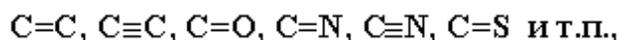
Характерные признаки полимеризации

1. В основе полимеризации лежит реакция **присоединения**
2. Полимеризация является **цепным** процессом, т.к. включает стадии инициирования, роста и обрыва цепи.
3. Элементный состав (молекулярные формулы) мономера и полимера **одинаков**.

5.1.1. Мономеры, способные к полимеризации

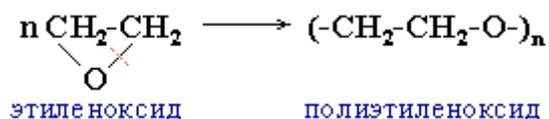
Мономерами в полимеризации могут быть вещества, способные вступать в реакции **присоединения**.

Это **непредельные соединения**, содержащие двойные или тройные связи:



а также некоторые **вещества циклического строения**.

Например:

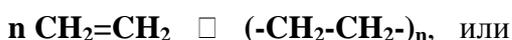


В данном случае реакция идет за счет раскрытия цикла по связи С–О.

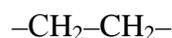
5.1.2. Схема полимеризации

Схематически реакцию полимеризации часто изображают как простое соединение молекул мономера в макромолекулу.

Например, полимеризация этилена записывается следующим образом:



Однако самопроизвольно кратные связи в мономере не раскрываются и частицы типа



на самом деле не существуют.

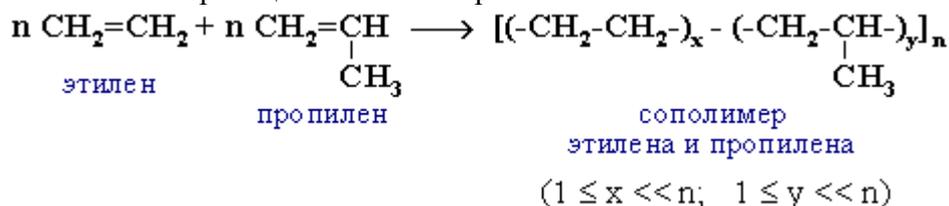
Чтобы началась цепная реакция полимеризации, необходимо "сделать" незначительную часть молекул мономера активными, то есть превратить их в **свободные радикалы** или в **ионы**.

В первом случае полимеризация пойдет по [радикальному](#) механизму (радикальная полимеризация), а во втором - по ионному (катионная полимеризация или анионная полимеризация).

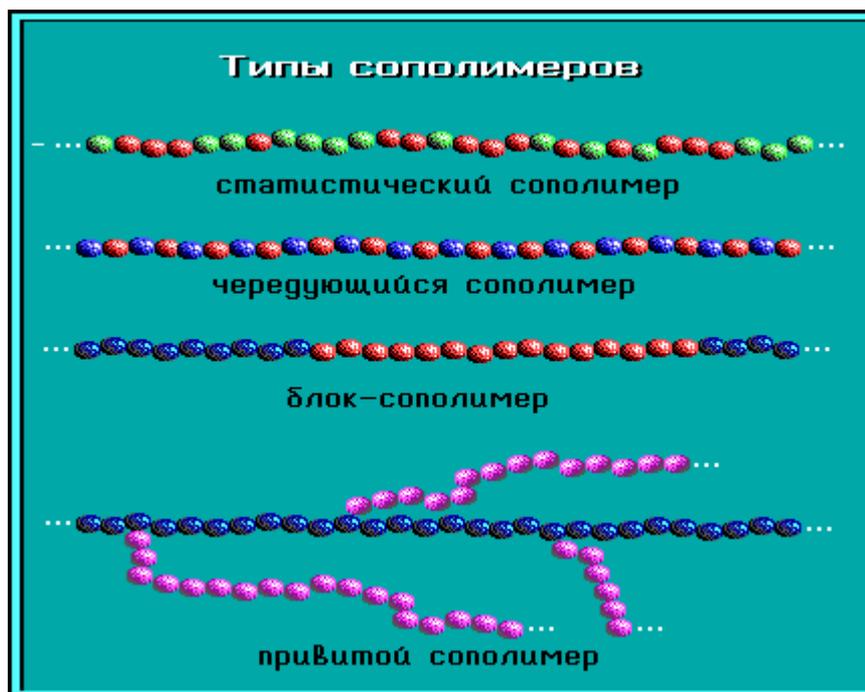
5.1.3. Сополимеризация

Процесс образования высокомолекулярных соединений при совместной полимеризации двух или более различных мономеров называют **сополимеризацией**.

Пример. Схема сополимеризации этилена с пропиленом:



Химическое строение сополимеров зависит от свойств мономеров и условий реакции.



В сополимерах сочетаются свойства полимеров, полученных из каждого в отдельности взятого мономера. Поэтому сополимеризация - эффективный способ синтеза полимеров с заданными свойствами.

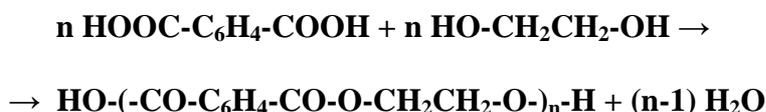
5.2. Поликонденсация

Поликонденсация - процесс образования высокомолекулярных соединений, протекающий по механизму замещения и сопровождающийся выделением побочных низкомолекулярных продуктов.

Например, получение капрона из \square -аминокапроновой кислоты:



или лавсана из терефталевой кислоты и этиленгликоля:



5.2.1. Мономеры, способные к поликонденсации

В поликонденсацию могут вступать соединения, содержащие не менее **двух** функциональных групп, способных к химическому взаимодействию.

Например, соединение с двумя разнородными функциональными группами:

- аминокислоты $\text{H}_2\text{N} - \text{R} - \text{COOH}$ полиамиды
 оксикислоты $\text{HO} - \text{R} - \text{COOH}$ полиэферы;

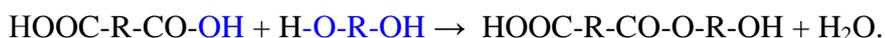
или два соединения, каждое из которых содержит одинаковые функциональные группы, способные взаимодействовать с группами другой молекулы:

- двухатомные спирты и двухосновные (дикарбоновые) кислоты:
 $\text{HO-R-OH} + \text{HOOC-R'-COOH}$ □ полиэфиры.
- диамины и двухосновные кислоты:
 $\text{H}_2\text{N-R-NH}_2 + \text{HOOC-R'-COOH}$ □ полиамиды.

5.2.2. Характерные признаки поликонденсации

1. В основе поликонденсации лежит реакция **замещения**.

Например, при поликонденсации двухосновной кислоты и двухатомного спирта группа -ОН в кислоте замещается на остаток спирта -O-R-OH:



Образовавшийся **димер** является одновременно и кислотой (-COOH) и спиртом (-ОН). Поэтому он может вступать в новую реакцию как с мономерами, так и с другими димерами, тримерами или n-мерами.

2. Поликонденсация - процесс **ступенчатый**, т.к. образование макромолекул происходит в результате ряда реакций последовательного взаимодействия мономеров, димеров или n-меров как между собой, так и друг с другом.

3. Элементные составы исходных мономеров и полимера **отличаются** на группу атомов, выделившихся в виде низкомолекулярного продукта (в данном примере – H₂O).

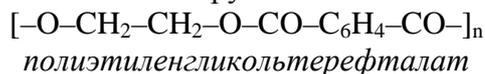
5.3. Названия полимеров

Существуют два основных способа названий полимеров.

1. Название полимера строится по названию исходного мономера с добавлением приставки "**поли**" (полиэтилен, полистирол и т.п.). Этот способ используется обычно для полимеров, полученных путем полимеризации.

2. Полимеру дается тривиальное название (лавсан, нитрон, найлон и т.п.), которое не отражает строения макромолекул, но удобно своей краткостью. Данный способ применяют создатели полимерных материалов (фирмы, научные и производственные коллективы).

Так, название ЛАВСАН присвоено полимеру



как сокращенное

название ЛАборатории Выхокомолекулярных Соединений Академии Наук.

* * * * *

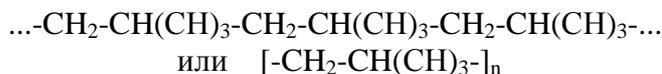
Как назвать полимер, если известно химическое строение его макромолекул?

Для ответа на этот вопрос нужно:

1. выделить структурное (мономерное) звено в макромолекуле;

2. по строению этого звена определить, какой мономер использован для получения данного полимера;
3. назвать полимер, добавив приставку "поли" перед названием мономера.

Например:



Структурное звено $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ образуется при полимеризации пропилена $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$.

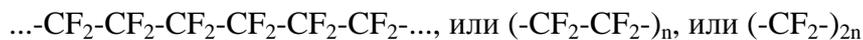
Следовательно, этот полимер называется **полипропилен**.

Полимерам, полученным из симметричных мономеров ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$, $\text{CF}_2=\text{CF}_2$) название дается не по названию повторяющегося структурного звена, а по названию мономера (мономерного звена) с добавлением приставки "поли".

Так, полимер строения $\dots-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\dots$, содержащий повторяющиеся группы $-\text{CH}_2-$ (метилен), получают полимеризацией этилена и называют **полиэтилен**, записывая его формулу в виде $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$.

Если же отразить строение этого полимера формулой $(-\text{CH}_2-)_{2n}$, то его следовало бы назвать "полиметилен". Но обычно это название не используется.

Другой пример:



Такие макромолекулы образуются при полимеризации мономера тетрафторэтилен $\text{CF}_2=\text{CF}_2$. Повторяющаяся группа $-\text{CF}_2-$ в этом случае является частью мономерного звена $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$.

Поэтому данный полимер следует назвать **политетрафторэтилен** (более широко распространено его тривиальное название **тефлон**).

5.4. Некоторые важнейшие синтетические полимеры

Полимеры, получаемые реакцией полимеризации

П О Л И М Е Р			П О Л И М Е Р		
Название	Формула	Формула мономера	Название	Формула	Формула мономера
Полиэтилен	$(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)n$	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	Полибутадиен	$(-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-)n$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{CH}-\text{CH} \end{array}$
Полипропилен	$(-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-)n$	$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}$			
Полистирол (поли- винилбензол)	$(-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-)n$	$\text{CH}_2=\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}$	Полиизопрен	$(-\text{CH}_2-\underset{\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}}{\text{CH}_2}-)n$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{C}-\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
Поливинил- хлорид	$(-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-)n$	$\text{CH}_2=\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}$	Полихлоропрен	$(-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{C}=\text{CH}}-\text{CH}_2-)n$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{C}-\text{CH} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$
Тефлон	$(-\text{CF}_2-\text{CF}_2-)n$	$\text{CF}_2=\text{CF}_2$			
Полиметил- метакрилат	$(-\text{CH}_2-\underset{\text{C}(\text{O}-\text{CH}_3)(\text{CH}_3)}{\text{C}}-)n$	$\text{CH}_2=\underset{\text{C}(\text{O}-\text{CH}_3)(\text{CH}_3)}{\text{C}}$	Бутадиен- стирольный каучук (СКС)	$(-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}=\text{CH}}{\text{CH}_2}-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-)n$ сополимер бутадиена и стирола	

Полимеры, получаемые реакцией поликонденсации

П О Л И М Е Р		Формулы мономеров
Название	Формула	
Лавсан	$[-O-CH_2CH_2-O-C(=O)-C_6H_4-C(=O)-]_n$	$HO-CH_2CH_2-OH + HO-C(=O)-C_6H_4-C(=O)-OH$
Капрон (полиамид-6)	$[-NH-(CH_2)_5-C(=O)-]_n$	$CH_2-CH_2-CH_2-C(=O)$ $ $ CH_2-CH_2-NH (полимеризация) $NH_2-(CH_2)_5-C(=O)-OH$ (поликонденсация)
Найлон (полиамид-6,6)	$[-NH-(CH_2)_6-NH-C(=O)-(CH_2)_4-C(=O)-]_n$	$NH_2-(CH_2)_6-NH_2 + HO-C(=O)-(CH_2)_4-C(=O)-OH$
Фенол-формальдегидные смолы	$[C_6H_3(OH)(CH_2)]_n$ новолак, резол	$C_6H_5OH + H_2C=O$
	$[C_6H_3(OH)_2(CH_2)_2]_n$ резит	

5.5. Контрольные вопросы

1. Укажите признаки реакции полимеризации:

- | | |
|---------------------------|--|
| а) реакция замещения; | д) процесс ступенчатый; |
| б) реакция отщепления; | е) разный элементный состав полимера и мономера; |
| в) реакция присоединения; | ж) одинаковый элементный состав полимера и мономера. |
| г) процесс цепной; | |

Ответ 1 : в, д, ж

Ответ 2 : в, г, ж

Ответ 3 : б, д, е

Ответ 4 : а, г, е

Ответ 5 : в, г, е

2. К какому типу реакций относится поликонденсация?

Ответ 1 : присоединения

Ответ 2 : отщепления (элиминирования)

Ответ 3 : замещения

Ответ 4 : изомеризации

Ответ 5 : окисления-восстановления

3. Укажите соединения, которые можно использовать в качестве мономеров в полимеризации:

- | | |
|--|--|
| а) $\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ | г) $\text{C}_2\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$ |
| б) $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$ | д) $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_5-\text{COOH}$ |
| в) $\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$ | е) $\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{COOH}$ |

Ответ 1 : в, д, е

Ответ 2 : б

Ответ 3 : а, б, г

Ответ 4 : в, д

Ответ 5 : а, б

4. Укажите соединения, которые можно использовать в качестве мономеров в поликонденсации:

- | | |
|--|--|
| а) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$ | г) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ |
| б) $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ | д) $\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ |
| в) $\text{HO}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$ | е) $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ |

Ответ 1 : а+г, б, в, д+е

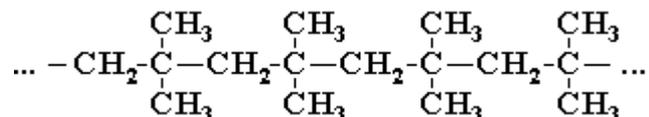
Ответ 2 : в, д, е

Ответ 3 : б, в, е

Ответ 4 : б, в, д+е

Ответ 5 : б, г+д, е

5. Какой мономер использован для получения полимера:



Ответ 1 : $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$

Ответ 2 : $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$

Ответ 3 : $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$

Ответ 4 : $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$

6. Какова формула мономера, если при его полимеризации образуются макромолекулы следующего строения:



Ответ 1 : $\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Cl}$

Ответ 2 : $\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CH}=\text{CH}_2$

Ответ 3 : $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2-\text{Cl}$

Ответ 4 : $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$

7. Какая формула соответствует капрону?

А $\left[-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}- \right]_n$	Г $\left[-\text{NH}-(\text{CH}_2)_5-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}- \right]_n$
Б $\left[-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}- \right]_n$	Д $\left(-\text{CF}_2-\text{CF}_2- \right)_n$
В $\left(-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{C}=\text{O}}{\text{C}}}-\text{O}-\text{CH}_3 \right)_n$	Е

(щелкните левой кнопкой мыши на выбранной формуле)

6. ПРИРОДНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Природные органические полимеры (биополимеры) составляют основу всех животных и растительных организмов.

В растительном мире широко распространены **полисахариды** (целлюлоза, крахмал и т.п.) и **полиизопрены** (натуральный каучук, гуттаперча, фрагменты липидов и т.п.).

Белки являются основным органическим веществом, из которого построены клетки животного организма (в растительных клетках белка содержится меньше).

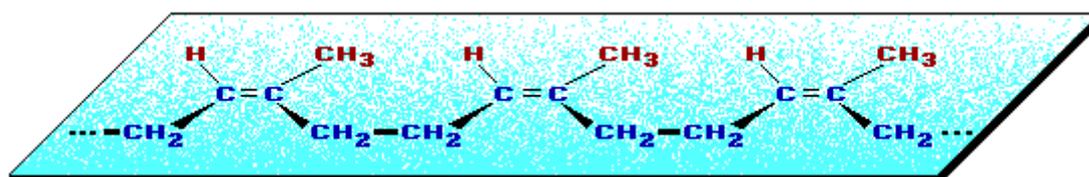
Функции белков в организме универсальны: ферментативная, структурная, рецепторная, сократительная, защитная, транспортная, регуляторная.

Нуклеиновые кислоты осуществляют хранение, воспроизводство и реализацию генетической информации, управляют точным ходом биосинтеза белков в клетках.

6.1. Натуральный каучук

Натуральный каучук - природный высокомолекулярный непредельный углеводород состава $(\text{C}_5\text{H}_8)_n$, где $n = 1000 - 3000$.

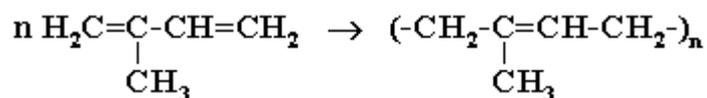
Установлено, что этот полимер состоит из повторяющихся звеньев 1,4-*цис*-изопрена и имеет стереорегулярное строение.



1,4-*цис*-полиизопрен

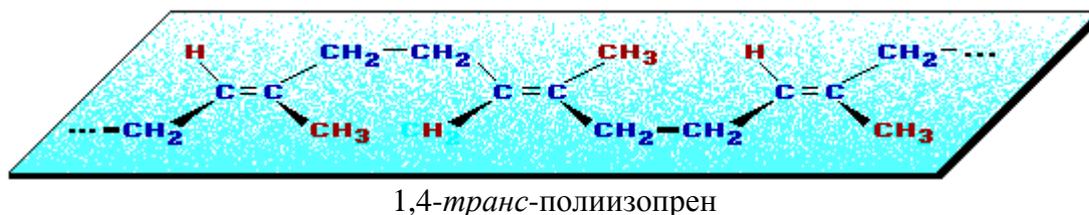
Макромолекулы натурального каучука обладают высокой гибкостью.

Полиизопрен можно рассматривать как продукт полимеризации изопрена (2-метилбутадиена-1,3) по 1,4-положениям:



Однако в клетках растений-каучуконосов синтез полиизопрена стереорегулярного строения (1,4-*цис*-) осуществляется иным, более сложным, способом - путем многостадийных биохимических превращений.

Другой природный полимер - гуттаперча - также состоит из звеньев 1,4-изопрена, но имеет иное пространственное строение:



Полиизопреновые структуры с невысокой степенью полимеризации содержатся в смоле хвойных деревьев, в эфирных маслах растений (герани, розы, лаванды, лимона и др.), входят в состав некоторых липидов.

6.2. Полисахариды

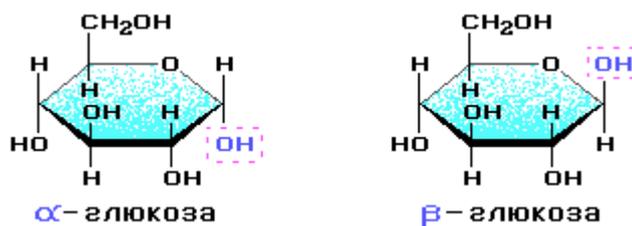
Полисахариды - это природные высокомолекулярные углеводы, макромолекулы которых состоят из остатков моносахаридов.

Основные представители - **крахмал** и **целлюлоза** - построены из остатков одного моносахарида - **глюкозы**. Крахмал и целлюлоза имеют одинаковую молекулярную формулу:

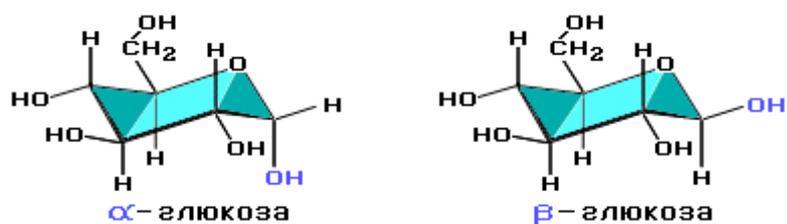


но совершенно различные свойства. Это объясняется особенностями их пространственного строения.

Крахмал состоит из остатков α -глюкозы, а целлюлоза – из β -глюкозы, которые являются пространственными изомерами и отличаются лишь положением одной гидроксильной группы (выделена цветом):

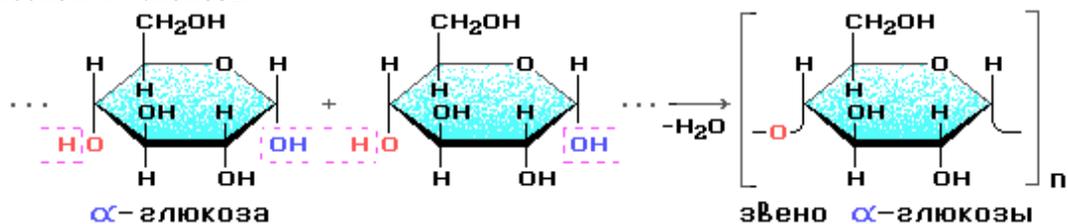


С учетом пространственного строения шестичленного цикла формулы этих изомеров имеют вид:



6.2.1. Крахмал

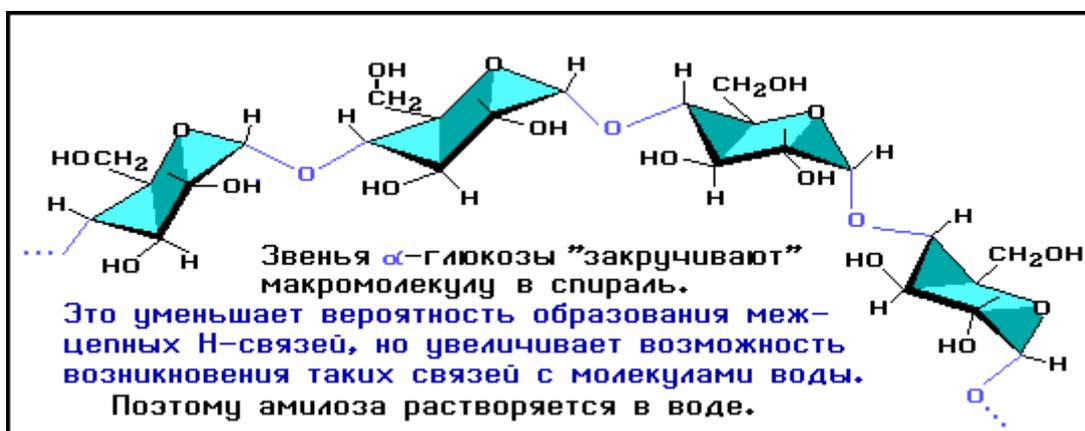
Крахмалом называется смесь двух полисахаридов, построенных из остатков циклической α -глюкозы.



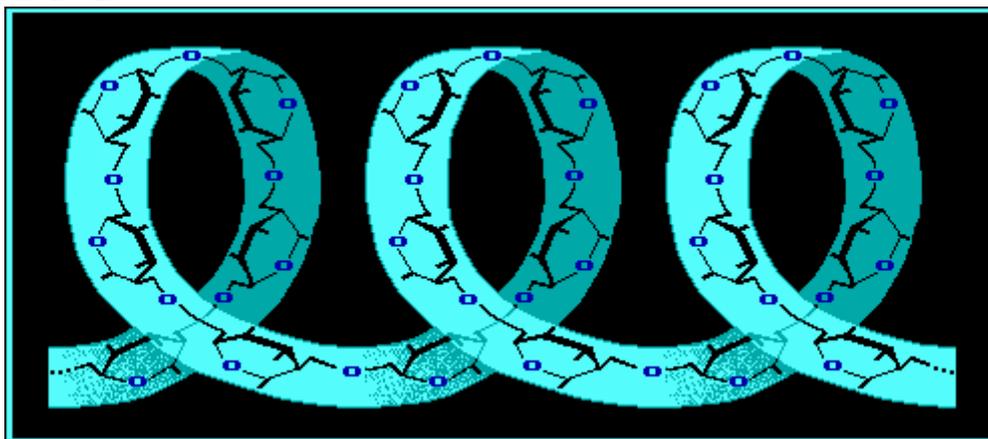
В его состав входят:

- амилоза (внутренняя часть крахмального зерна) - 10-20%
- амилопектин (оболочка крахмального зерна) - 80-90%

Цепь **амилозы** включает 200 - 1000 остатков α -глюкозы (средняя мол.масса 160 000) и имеет неразветвленное строение.

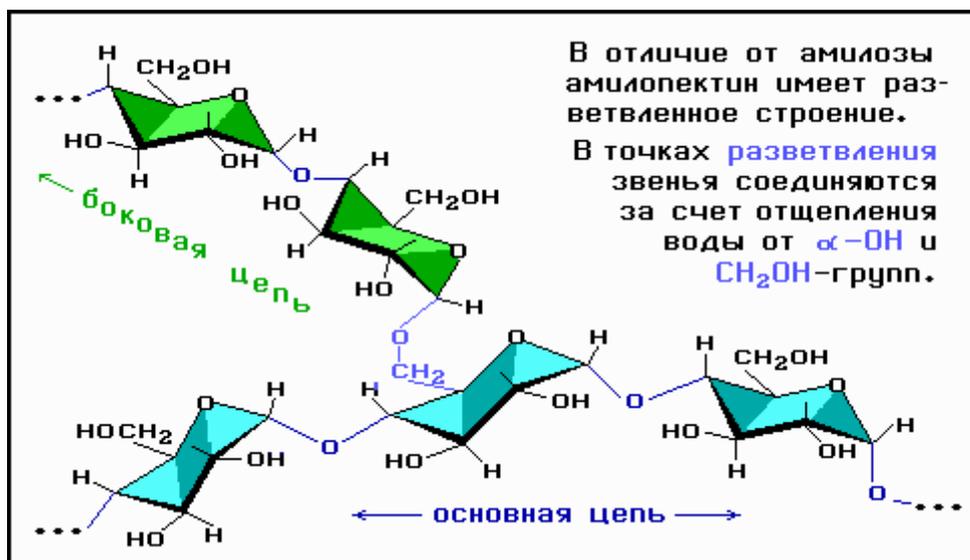


Макромолекула амилозы представляет собой спираль, каждый виток которой состоит из 6 звеньев - глюкозы.



При взаимодействии амилозы с иодом в водном растворе молекулы иода входят во внутренний канал спирали, образуя так называемое *соединение включения*. Это соединение имеет характерный синий цвет. Данная реакция используется в аналитических целях для обнаружения как крахмала, так и иода (иодкрахмальная проба).

Амилопектин состоит из разветвленных макромолекул, молекулярная масса которых достигает 1 - 6 млн.



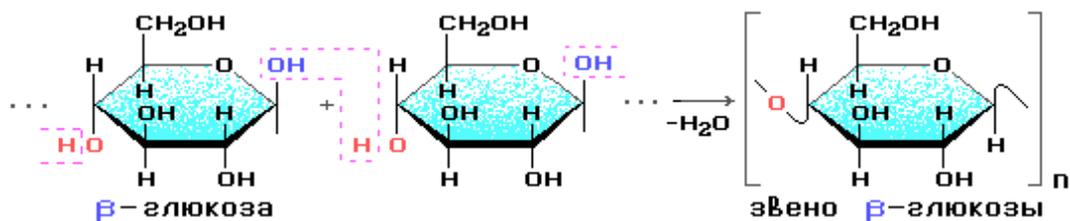
Подобно амилопектину построен **гликоген** (животный крахмал).

6.2.2. Целлюлоза

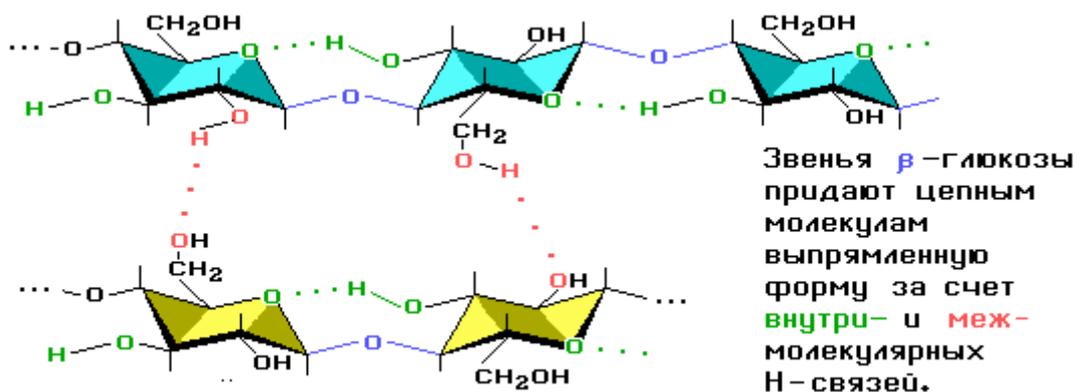
Целлюлоза (клетчатка) - наиболее распространенный растительный полисахарид.

Этот биополимер обладает большой механической прочностью и выполняет роль опорного материала растений, образуя стенку растительных клеток. Используется в производстве волокон и бумаги. В большом количестве целлюлоза содержится в древесине и хлопке.

Цепи целлюлозы построены из остатков глюкозы и имеют линейное строение.



Молекулярная масса целлюлозы - от 400 000 до 2 млн.

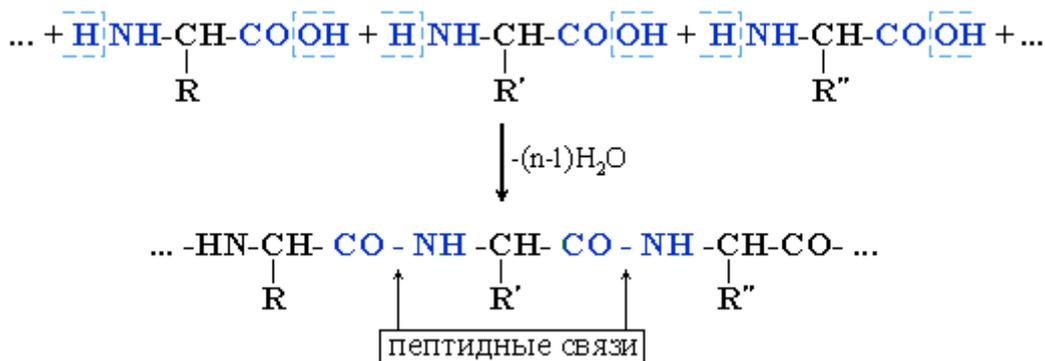


Поэтому целлюлоза имеет волокнистую структуру и нерастворима.
Целлюлоза относится к наиболее жесткоцепным полимерам.

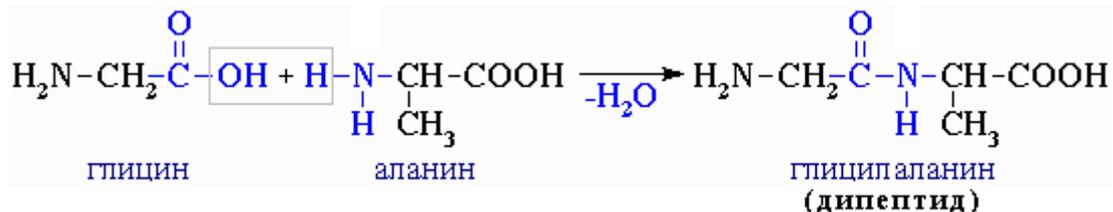
6.3. Белки

Белки (полипептиды) - биополимеры, построенные из остатков альфа-аминокислот, соединенных **пептидными** (амидными) связями.

Формально образование белковой макромолекулы можно представить как реакцию поликонденсации альфа-аминокислот :

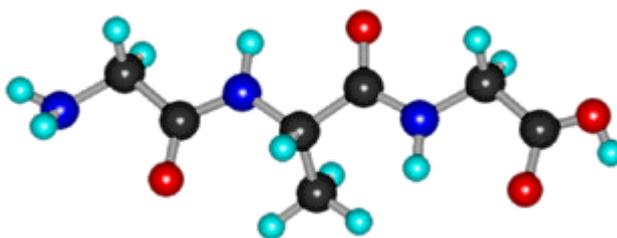


При взаимодействии двух молекул α -аминокислот происходит реакция между аминогруппой одной молекулы и карбоксильной группы - другой. Это приводит к образованию **дипептида** .



Из трех молекул α -аминокислот (глицин+аланин+глицин) образуется трипептид:





Аналогично происходит образование тетра-, пента- и полипептидов.

Молекулярные массы различных белков (полипептидов) составляют от 10 000 до нескольких миллионов. Макромолекулы белков имеют стереерегулярное строение, исключительно важное для проявления ими определенных биологических свойств. Несмотря на многочисленность белков, в их состав входят остатки лишь 22 альфа-аминокислот.

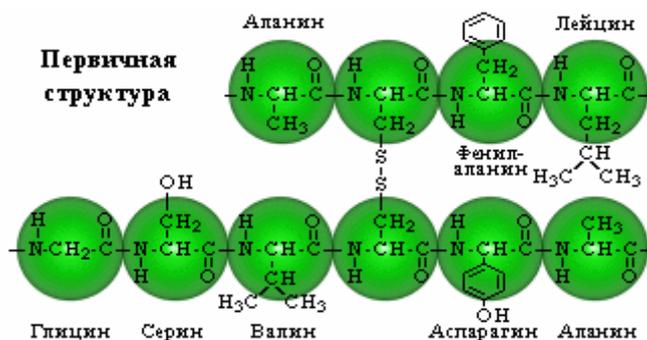
Функции белков в природе универсальны:

- каталитические (ферменты);
- регуляторные (гормоны);
- структурные (кератин шерсти, фиброин шелка, коллаген);
- двигательные (актин, миозин);
- транспортные (гемоглобин);
- запасные (казеин, яичный альбумин);
- защитные (иммуноглобулины) и т.д.

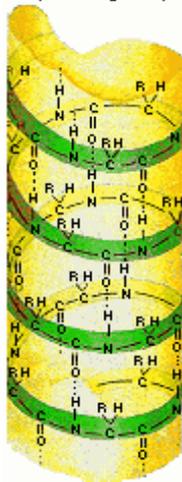
Разнообразные функции белков определяются α -аминокислотным составом и строением их высокоорганизованных макромолекул.

Выделяют 4 уровня структурной организации белков.

Первичная структура - определенная последовательность α -аминокислотных остатков в полипептидной цепи.



Вторичная структура (α -спираль)



Вторичная структура - конформация полипептидной цепи, закрепленная множеством водородных связей между группами N-H и C=O. Одна из моделей вторичной структуры - α -спираль.

Третичная структура - форма закрученной спирали в пространстве, образованная главным образом за счет дисульфидных мостиков -S-S-, водородных связей, гидрофобных и ионных взаимодействий.

Третичная структура



Четвертичная структура



Четвертичная структура - агрегаты нескольких белковых макромолекул (белковые комплексы), образованные за счет взаимодействия разных полипептидных цепей.

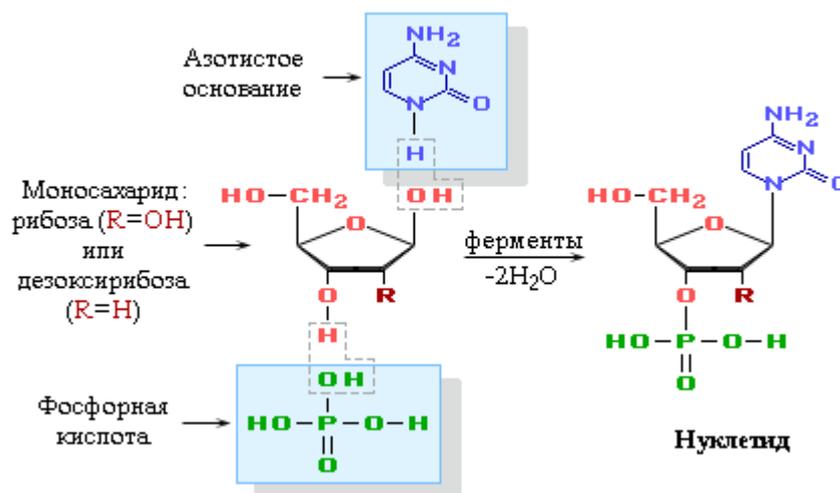
6.4. Нуклеиновые кислоты

Нуклеиновые кислоты - это биополимеры, макромолекулы которых состоят из многократно повторяющихся звеньев - **нуклеотидов**. Поэтому их называют также полинуклеотидами.

В состав нуклеотида - структурного звена нуклеиновых кислот - входят три составные части:

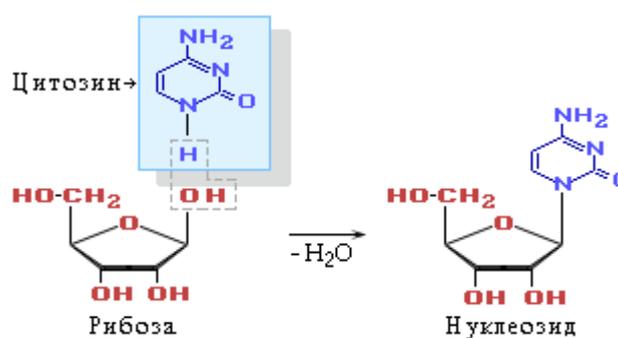
- азотистое основание - пиримидиновое или пуриновое моносахарид - [рибоза или 2-дезоксирибоза](#);
- остаток фосфорной кислоты.

Строение и составные части нуклеотида



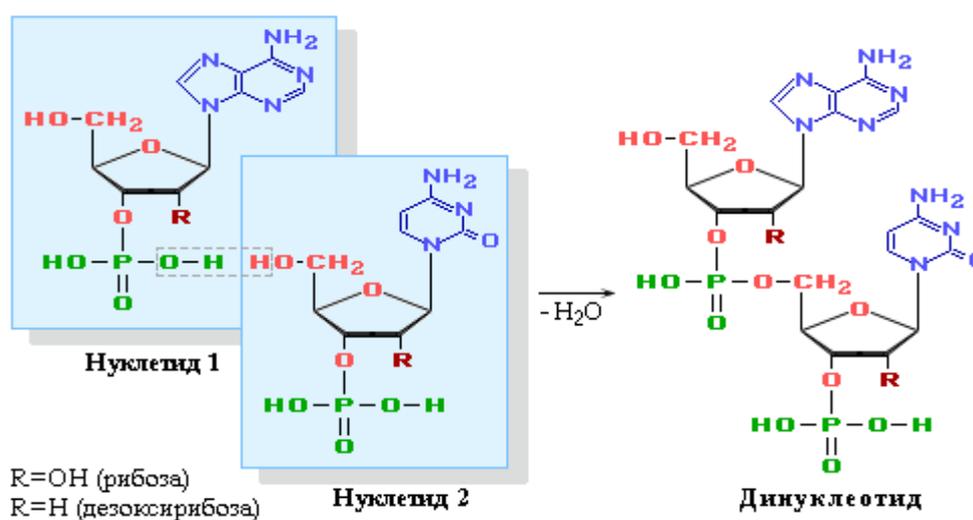
Нуклеотид - фосфорный эфир нуклеозида. В состав нуклеозида входят два компонента: моносахарид (рибоза или дезоксирибоза) и азотистое основание.

Состав и строение нуклеозида



6.4.1. Ди- и полинуклеотиды

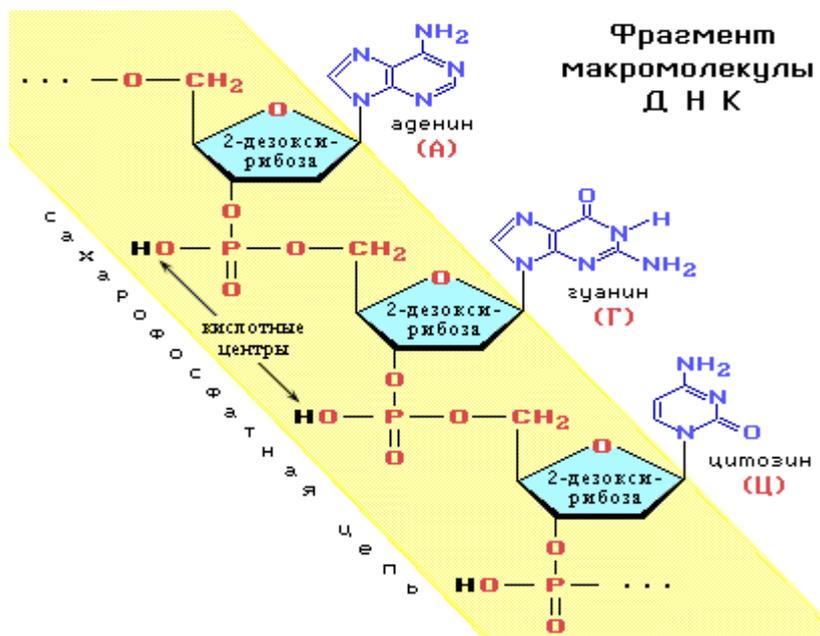
При конденсации под действием катализаторов (или ферментов) из двух нуклеотидов образуется динуклеотид:



Поликонденсация различных нуклеотидов приводит к образованию **полинуклеотидов** (нуклеиновых кислот).

Полинуклеотиды относят к кислотам, т.к. в каждом структурном звене их макромолекул содержится остаток ортофосфорной кислоты, определяющий кислотные свойства за счет диссоциации связи О-Н.

В зависимости от того, какой моносахарид содержится в структурном звене полинуклеотида - рибоза или дезоксирибоза, различают **рибонуклеиновые кислоты** (РНК) и **дезоксирибонуклеиновые кислоты** (ДНК). Так, главная (сахарофосфатная) цепь в ДНК содержит остатки 2-дезоксирибозы:



Молекулярная масса ДНК достигает десятков миллионов. Молекулярная масса РНК ниже - десятки тысяч и менее.

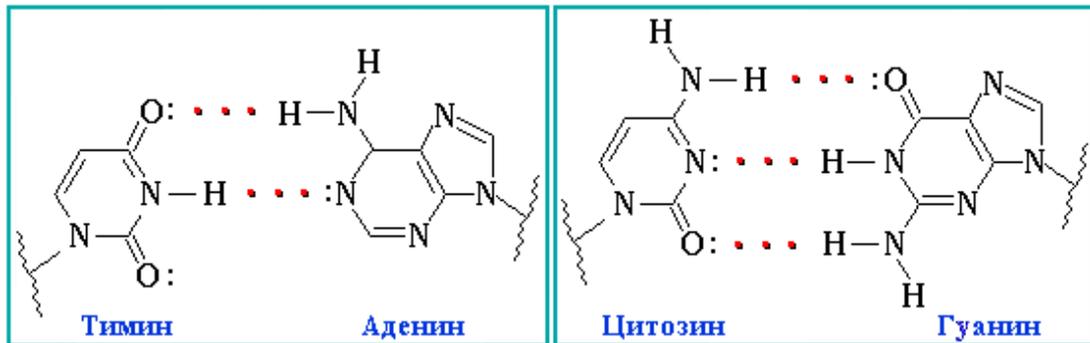
6.4.2. ДНК (дезоксирибонуклеиновые кислоты)

Макромолекула ДНК представляет собой две параллельные неразветвленные полинуклеотидные цепи, закрученные вокруг общей оси в **двойную спираль**.

Такая пространственная структура удерживается множеством водородных связей, образуемых азотистыми основаниями, направленными внутрь спирали.

Водородные связи возникают между пуриновым основанием одной цепи и пиримидиновым основанием другой цепи. Эти основания составляют комплементарные пары (от лат. *complementum* - дополнение).

Образование водородных связей между комплементарными парами оснований обусловлено их пространственным соответствием. Пиримидиновое основание комплементарно пуриновому основанию:



Водородные связи между другими парами оснований не позволяют им разместиться в структуре двойной спирали. Таким образом,

- ТИМИН (Т) комплементарен АДЕНИНУ (А),
- ЦИТОЗИН (Ц) комплементарен ГУАНИНУ (Г).

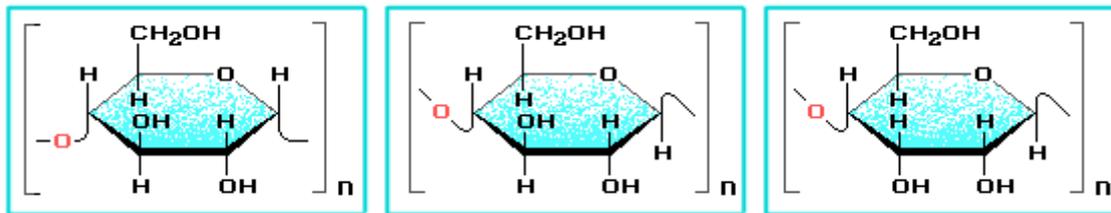


Способность ДНК не только хранить, но и использовать генетическую информацию определяется следующими ее свойствами:

молекулы ДНК способны к репликации (удвоению), т.е. могут обеспечить возможность синтеза других молекул ДНК, идентичных исходным. Молекулы ДНК могут направлять совершенно точным и определенным образом синтез белков, специфичных для организмов данного вида.

Контрольные вопросы

1. Какая из приведенных структур соответствует макромолекулам целлюлозы?



2. Укажите составные части структурного звена полинуклеотидов (нуклеиновых кислот).

[Ответ 1](#) : азотистое основание, остаток глюкозы и остаток фосфорной кислоты

[Ответ 2](#) : азотистое основание, рибоза (или дезоксирибоза) и остаток фосфорной кислоты

[Ответ 3](#) : гетероциклическое основание, рибоза (или дезоксирибоза) и остаток фтороводородной кислоты

[Ответ 4](#) : азотистое гетероциклическое основание, углеводородный остаток и остаток серной кислоты

3. Что оказывает преимущественное влияние на способность ДНК к образованию двойной спирали?

[Ответ 1](#) : пространственное строение углеводных остатков

[Ответ 2](#) : наличие атомов фосфора в главной цепи

[Ответ 3](#) : пространственное строение остатков фосфорной кислоты

[Ответ 4](#) : строение азотистых оснований

4. Какие природные полимеры имеют разветвленное строение макромолекул:

а) амилоза;

г) нуклеиновые кислоты;

б) амилопектин;

д) натуральный каучук;

в) белки;

ж) целлюлоза ?

[Ответ 1](#) : а, б

[Ответ 2](#) : б

[Ответ 3](#) : б, в

[Ответ 4](#) : в

[Ответ 5](#) : г, д

[Ответ 6](#) : ж

Литература

1. Габриелян О.С. Химия для преподавателя: учебно-методическое пособие / О.С. Габриелян, Г.Г. Лысова – М., 2010.
2. Габриелян О.С. Настольная книга учителя химии: 10 класс / О.С. Габриелян, И.Г. Остроумов – М., 2009.
3. Габриелян О.С. Настольная книга учителя химии: 11 класс: в 2 ч. / О.С. Габриелян, Г.Г. Лысова, А.Г. Введенская – М., 2009.
4. Кузнецова Н.Е. Обучение химии на основе межпредметной интеграции / Н.Е. Кузнецова, М.А. Шаталов. – М., 2004.
5. Чернобильская Г.М. Методика обучения химии в средней школе. – М., 2003.
6. Габриелян О.С. Лысова Г.Г. Химия для преподавателя: методическое пособие. – М., 2010.
7. Кузьменко Н.Е., Еремин В.В., Попков В.А. Краткий курс химии. – М., 2000.
8. Пичугина Г.В. Химия и повседневная жизнь человека. – М., 2004.
9. Ерохин Ю.М., Ковалева И.Б. Химия для профессий и специальностей технического и естественно-научного профилей: учебник для студ. учреждений СПО – М., 2014 г.
10. Сладков С.А., Остроумов И.Г., Габриелян О.С., Лукьянова Н.Н. Химия для профессий и специальностей технического профиля. – М., 2014 г.