

МИНИСТЕРСТВО СПОРТА РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Воронежский государственный институт физической культуры»

Кафедра медико-биологических, естественно-научных и
медицинских дисциплин

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ
ПО ХИМИИ
ДЛЯ ИНОСТРАННЫХ СЛУШАТЕЛЕЙ

Часть 3. Органическая химия.

Воронеж 2019

Химия (часть 3): учебное пособие по химии для подготовки иностранных граждан и лиц без гражданства к освоению профессиональных образовательных программ на русском языке / сост. С.С. Артемьева, Е.А. Двурекова, И.Е. Попова – Воронеж, 2019. - 177 с.

Учебное пособие по химии предназначены для иностранных учащихся довузовского этапа обучения. Рекомендуется использовать для аудиторных занятий по химии.

Авторы-составители:

доцент, к.б.н. Артемьева С.С.,

доцент, к.б.н. Двурекова Е.А.,

доцент, к.б.н. Попова И.Е.

СОДЕРЖАНИЕ

ТЕМА 1. ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ	4
ТЕМА 2. ТЕМА КЛАССИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ .	6
ТЕМА 3. ТЕМА ОСНОВНЫЕ КЛАССЫ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ	10
ТЕМА 3. НОМЕНКЛАТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ	16
ТЕМА 4. ИЗОМЕРИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.....	22
ТЕМА 13. КИСЛОРОДОСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА. Спирты.	101
ТЕМА 14. МНОГОАТОМНЫЕ СПИРТЫ	111
ТЕМА 14. АРОМАТИЧЕСКИЕ СПИРТЫ	116
ТЕМА 15. КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ	121
ТЕМА 16. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ	133
ТЕМА 17. ПРЕДЕЛЬНЫЕ АЦИКЛИЧЕСКИЕ (АЛИФАТИЧЕСКИЕ) МОНОКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ	135
ТЕМА 18. НЕНАСЫЩЕННЫЕ (НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ) МОНОКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ	142
ТЕМА 19. СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ	147
ТЕМА 20. УГЛЕВОДЫ	154
ТЕМА 21. АМИНЫ. АМИНОКИСЛОТЫ.....	160
ТЕМА 22. АМИНОКИСЛОТЫ	163
ТЕМА 23. БЕЛКИ	170
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	177

ТЕМА 1. ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Теоретическая часть

Предмет органической химии

Все вещества делят на органические и неорганические. Органические вещества всегда содержат атомы углерода.

Органическая химия – это химия соединений углерода.

Кроме углерода органические вещества почти всегда содержат водород и очень часто – кислород и азот; значительно реже – галогены, серу, фосфор и некоторые металлы.

Органических веществ очень много (примерно пять миллионов, в десять раз больше, чем неорганических), и все они состоят из небольшого числа химических элементов.

Такое многообразие органических веществ объясняется свойством атомов углерода соединяться друг с другом (иногда с другими атомами), образуя цепи – открытые или замкнутые (кольцевые).

Валентность углерода в органических молекулах равна четырем, так как его атом образует четыре ковалентные связи.

Самые простые по составу органические соединения – углеводороды. Они состоят из двух элементов – углерода и водорода.

Например, C_2H_6 - этан C_6H_6 - бензол.

Теория химического строения органических веществ

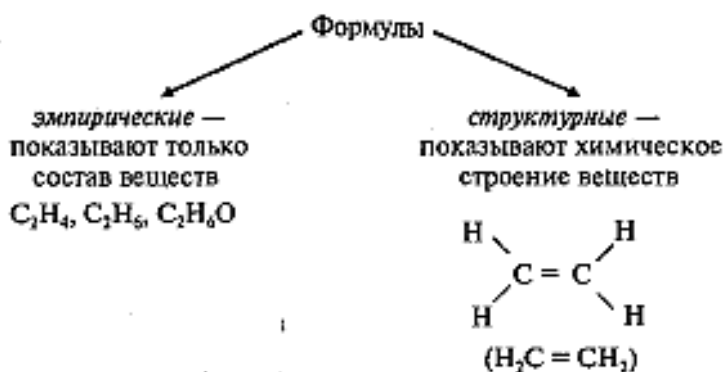
Теорию химического строения органических веществ разработал в 1861 году русский ученый А.М. Бутлеров.

Основные положения теории следующие.

1. Атомы в молекулах связаны друг с другом в определенном порядке. Порядок связи атомов в молекуле называется химическим строением .
2. Строение молекулы выражают структурной формулой.

В структурной формуле ковалентную связь между атомами обозначают с помощью черточки (—).

Структурная формула показывает порядок (последовательность) соединения атомов и кратность связей между ними (одинарные, двойные, тройные).

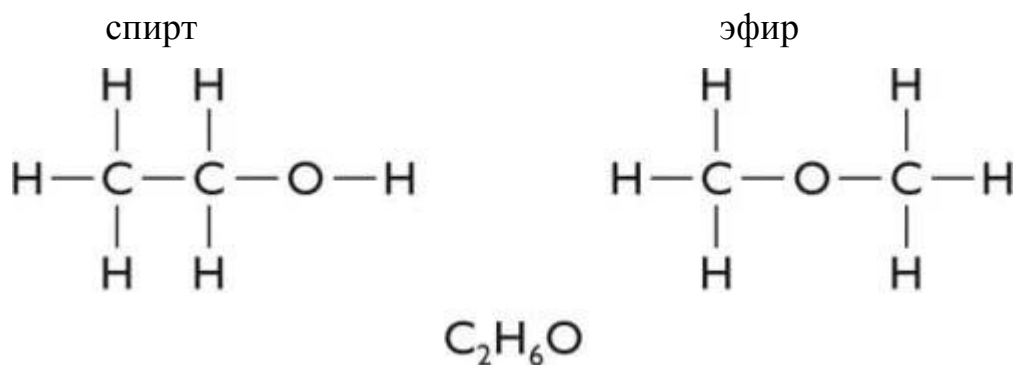


3. Атомы и группы атомов в молекуле взаимно влияют друг на друга (изменяют свойства других атомов, но и сами при этом изменяются).

4. Свойства вещества зависят от:

- состава молекулы (качественного и количественного);
- химического строения молекулы;
- взаимного влияния атомов в молекуле.

Например, состав молекул одинаковый C_2H_6O , но строение молекул разное



Эти вещества – спирт и эфир – имеют разные физические и химические свойства.

Изомеры – это вещества, имеющие одинаковый состав, но разное строение молекул и поэтому разные химические свойства.

В настоящее время органические вещества классифицируют (систематизируют) на основе строения их молекул.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

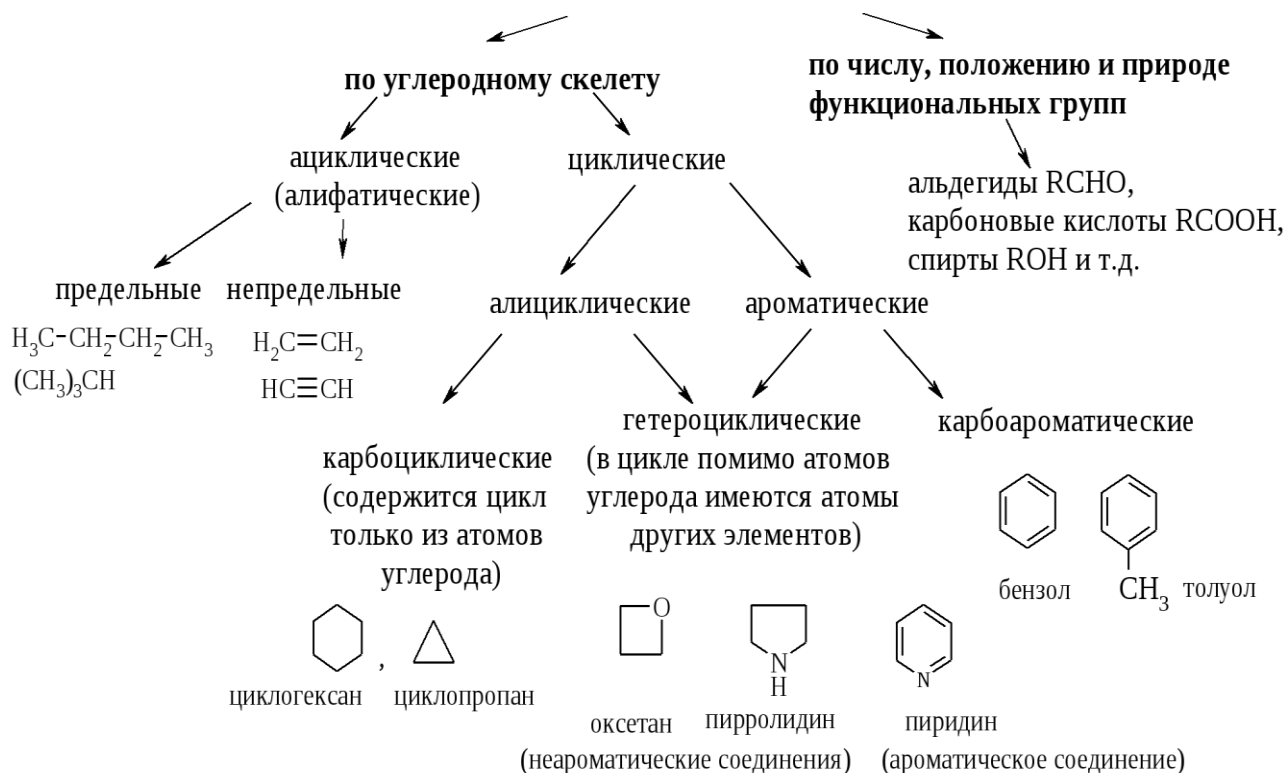
1. Какие вещества называются органическими?
2. Какие химические элементы чаще всего входят в состав органических веществ? Чем можно объяснить многообразие органических веществ, состоящих из небольшого числа химических элементов?
3. Какую валентность проявляет углерод в органических веществах?
4. Как называются вещества, которые состоят из двух элементов – углерода и водорода?
5. Что называется химическим строением молекулы?
6. Что показывает структурная формула молекулы? 9. Как обозначают связь в структурной формуле?
7. Чем молекулярная формула молекулы отличается от структурной?
9. Как атомы в молекуле влияют друг на друга? 12. От чего зависят свойства вещества?
10. Назовите основные положения теории строения органических веществ (базовые слова: химическое строение, структурная формула, влияние атомов, свойства вещества).
11. Что такое изомеры?
12. Как в настоящее время систематизируют органические вещества?

ТЕМА 2. ТЕМА КЛАССИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Основу классификации веществ составляют три главные характеристики.

1. Тип скелета молекулы.
2. Тип химических связей (простые, кратные).
3. Тип функциональных групп.

Классификация органических веществ

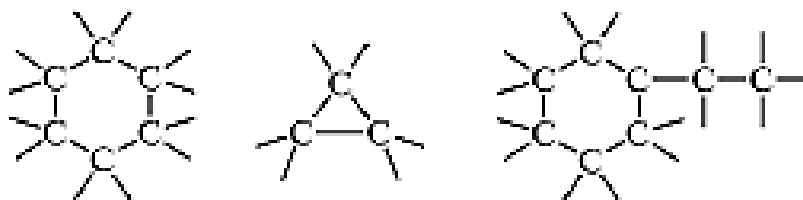


По типу скелета молекулы органические вещества делятся на ациклические, карбоциклические и гетероциклические.

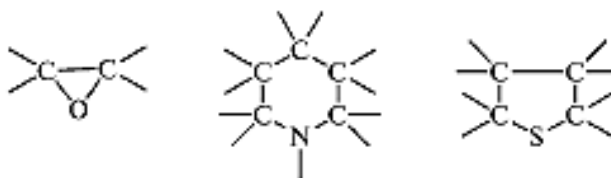
Ациклические соединения – это вещества, скелет которых состоит из открытых цепей – прямых или разветвлённых. Цепи могут быть углеродными или содержащими гетероатомы.



Карбоциклические соединения – это вещества, скелет которых состоит из замкнутых углеродных цепей.



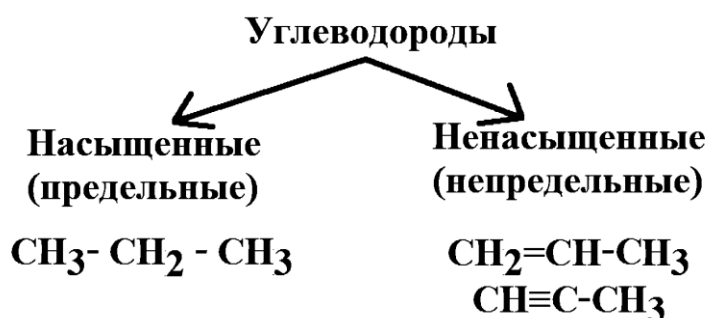
В гетероциклических соединениях замкнутые цепи скелета содержат кроме углерода атомы других элементов.



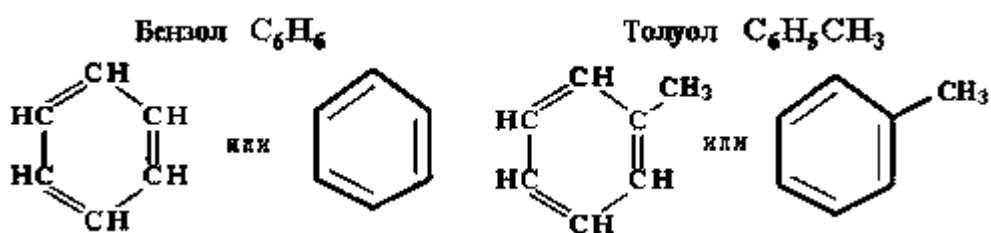
По типу химических связей между атомами скелета (цепи) органические вещества делятся на предельные, непредельные и ароматические.

Предельные (насыщенные) соединения содержат в цепи только простые (одинарные) σ -связи.

Непредельные (ненасыщенные) вещества содержат в цепи не только простые, но и кратные (двойные или тройные) связи.



В ароматических соединениях между атомами замкнутой цепи образуется особый вид связи – ароматическая связь. Очень часто ароматические соединения содержат бензольные кольца:

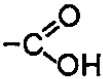
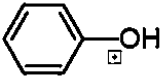


По типу функциональных групп, входящих в состав молекулы, органические вещества делятся на классы.

Вещества, которые содержат одинаковую функциональную группу, относятся к одному классу органических веществ.

Вещества одного класса имеют определенные химические свойства, характерные для данной функциональной группы.

Химические свойства соединения определяются в первую очередь типом функциональной группы и кратностью связей, а также влиянием этих групп и связей друг на друга.

убывание старшинства ↓	Функциональная группа	Название группы	Класс соединений	Общая формула	Пример
		Карбоксильная	Карбоновые кислоты	$R-C(=O)OH$	$CH_3-C(=O)OH$ уксусная кислота
		Альдегидная	Альдегиды	$R-C(=O)H$	$CH_3-C(=O)H$ ацетальдегид
		Карбонильная	Кетоны	$R_2C=O$	$CH_3-C(=O)-CH_3$ ацетон
	-OH	Гидроксильная	Спирты	R-OH	CH_3OH метилловый спирт
			Фенолы		 фенол
	-NH ₂	Аминогруппа	Первичные амины	R-NH ₂	CH_3-NH_2 метиламин
	-NO ₂	Нитрогруппа	Нитро-соединения	R-NO ₂	$C_2H_5-NO_2$ нитроэтан
	-F, -Cl, -Br, -I	Фтор, хлор, бром, иод	галоген-производные	R-Hal	C_2H_5-Cl хлорэтан

ТЕМА 3. ТЕМА ОСНОВНЫЕ КЛАССЫ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Название класса соединений	Функциональная группа или наличие кратной связи	Пример соединения	Название соединения
Алканы, $C_n H_{2n+2}$	Все связи C—C одинарные	CH_3CH_3	Этан
Алкены, $C_n H_{2n}$	Одна двойная связь C=C	$CH_2=CH_2$	Этен (этилен)
Алкины, $C_n H_{2n-2}$	Одна тройная связь C≡C	$CH\equiv CH$	Этин (ацетилен)
Алкадиены, $C_n H_{2n-2}$	Две двойные связи	$CH_2=CH-CH=CH_2$	Бутадиен-1,3
Спирты	—ОН гидроксильная	CH_3CH_2-OH	Этанол
Простые эфиры	—O— оксигруппа	$CH_3CH_2-O-CH_3CH_2$	Диэтиловый эфир, этоксиэтан
Альдегиды	$\begin{array}{c} \text{—C—H} \\ \\ \text{O} \end{array}$ карбонильная	$CH_3-\overset{\overset{O}{ }}{C}-H$	Уксусный альдегид, этаналь
Кетоны	$\begin{array}{c} \text{—C—} \\ \\ \text{O} \end{array}$ карбонильная	$CH_3-\overset{\overset{O}{ }}{C}-CH_3$	Ацетон, пропанон
Карбоновые кислоты	$\begin{array}{c} \text{—C=O} \\ \\ \text{—OH} \end{array}$ карбоксильная	$CH_3-\overset{\overset{O}{ }}{C}-OH$	Уксусная кислота, этановая кислота
Сложные эфиры	$\begin{array}{c} \text{—C=O} \\ \\ \text{—O—} \end{array}$ сложно-эфирная	$CH_3-\overset{\overset{O}{ }}{C}-O-CH_3$	Метил-овый эфир уксусной кислоты, метилацетат

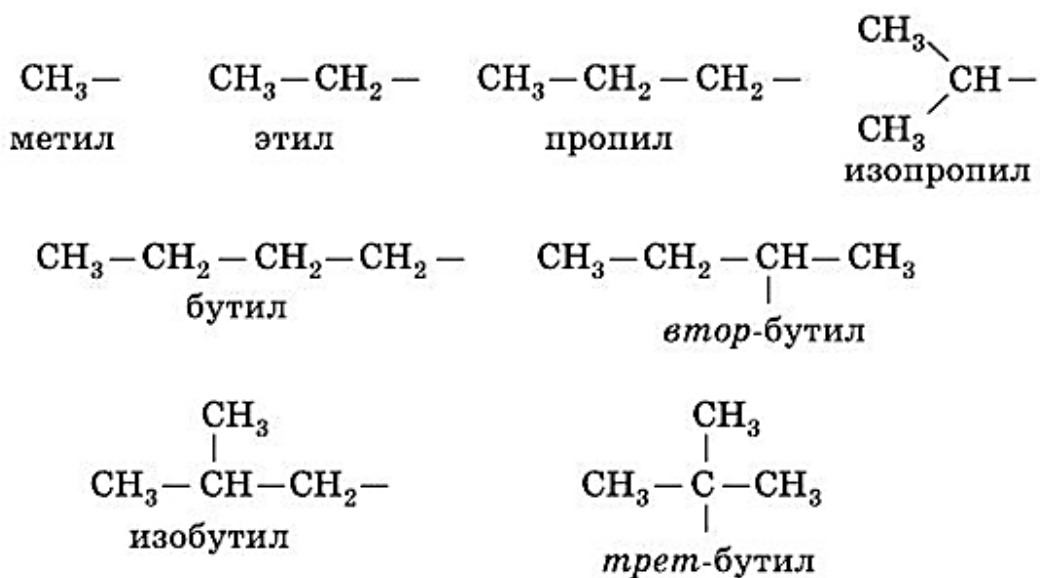
1. Углеводороды – самые простые органические вещества, они не содержат функциональных групп.

Многие органические вещества можно рассматривать как производные углеводородов, у которых атомы водорода замещены другими атомами или функциональными группами. А названия углеводородов – это основа номенклатуры органических веществ.

Состав углеводородов можно выразить общей формулой **C_nH_m** или R_n, где R - углеводородный радикал.

Углеводородный радикал – это частица, которая содержит неспаренные электроны и образуется при отрыве атомов водорода от молекулы углеводорода.

Предельные углеводородные радикалы



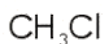
2. Галогенопроизводные углеводородов рассматривают как производные углеводородов, в молекулах которых атом водорода замещен на галоген.

Общая формула:

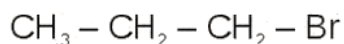


где R - радикал, Hal – F, Cl, Br, I.

В названиях веществ галоген обозначают приставкой.



хлористый метил
(метилхлорид)

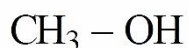


бромистый
пропил
(пропилбромид)

3. Спирты содержат гидроксильную группу – OH .

Общая формула R–OH.

В названиях спиртов функциональную группу – OH обозначают суффиксом – ол.

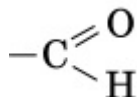


метиловый спирт
метанол

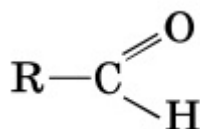


этиловый спирт
этанол

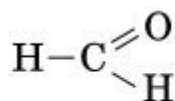
4. Альдегиды содержат альдегидную группу



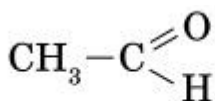
Состав альдегидов выражается общей формулой:



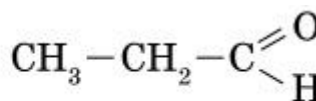
В названиях альдегидов функциональную группу обозначают суффиксом – аль.



метаналь



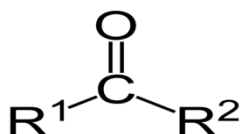
этаналь



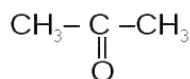
пропаналь

5. Кетоны содержат карбонильную группу C = O .

Состав кетонов выражается общей формулой:



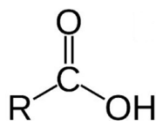
В названиях кетонов функциональную группу обозначают суффиксом – он.



пропанон
(ацетон)

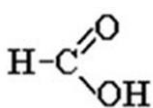
6. Карбоновые кислоты содержат карбоксильную группу

Состав карбоновых кислот выражают общей формулой:

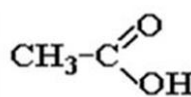


Названия кислот образуются так: к названию соответствующего углеводорода прибавляют суффикс – овая и слово кислота.

Муравьиная
кислота
(метановая)

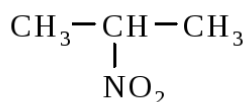


Уксусная
Кислота
(этановая)

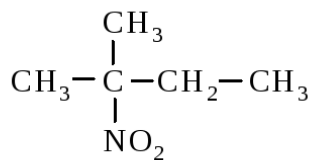


7. Нитросоединения содержат нитрогруппу – NO₂.

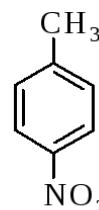
В названиях нитросоединений функциональную группу – NO₂ обозначают приставкой - нитро.



2-Нитропропан



2-Метил-2-нитробутан



4-Нитротолуол

8. Амины содержат аминогруппу – NH₂.

Состав аминов выражается общей формулой





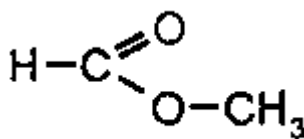
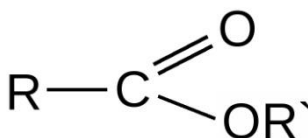
9. Простые эфиры состоят из двух углеводородных радикалов, связанных атомом кислорода.

Состав простых эфиров выражается общей формулой

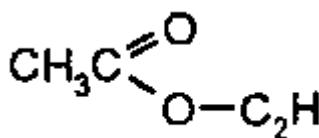


10. Сложные эфиры состоят из двух углеводородных радикалов, связанных группой

Сложные эфиры можно рассматривать как производные карбоновых кислот, у которых атом Н замещен на радикал R'.



метилформиат



этилацетат

11. В состав органических соединений может входить несколько функциональных групп – одинаковых или разных. Если вещество содержит несколько функциональных групп, то класс вещества определяется старшей группой. (Самая старшая функциональная группа – карбоксильная, затем идут альдегидная, карбонильная и гидроксильная группы).

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

1. Какие характеристики молекул составляют основу классификации органических веществ?

2. Чем отличаются ациклические вещества от циклических?

3. Чем отличаются карбоциклические соединения от гетероциклических?
4. Чем предельные вещества отличаются от непредельных?
5. Какой вид связи образуется в ароматических соединениях?
6. Какие цепи – открытые или замкнутые – составляют скелет ароматических соединений?
7. Какие вещества называют ациклическими?
8. Какие вещества называют ненасыщенными?
9. Какие атомы образуют скелет гетероциклических соединений?
10. Чем отличаются органические вещества разных классов, например спирты и альдегиды?
11. От чего в первую очередь зависят химические свойства вещества?
12. Назовите функциональные группы, которые могут входить в состав органических веществ.
13. Назовите основные классы органических веществ.
14. Какая функциональная группа входит в состав:
 - а) карбоновых кислот;
 - б) кетонов;
 - в) аминов?
15. Как в названиях веществ обозначают:
 - а) гидроксильную группу; б) карбонильную группу;
 - в) нитрогруппу?
16. Напишите общие формулы простых эфиров, сложных эфиров, галогенопроизводных углеводородов, альдегидов .
17. Какая частица называется углеводородным радикалом?
18. Какое минимальное число функциональных групп может содержать органическое вещество?

ТЕМА 3. НОМЕНКЛАТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

В 1957 году в Париже была принята международная номенклатура «Правила ИЮПАК».

В основу международной номенклатуры положены названия предельных ациклических углеводородов – алканов (метан, этан, пропан и т.д.)

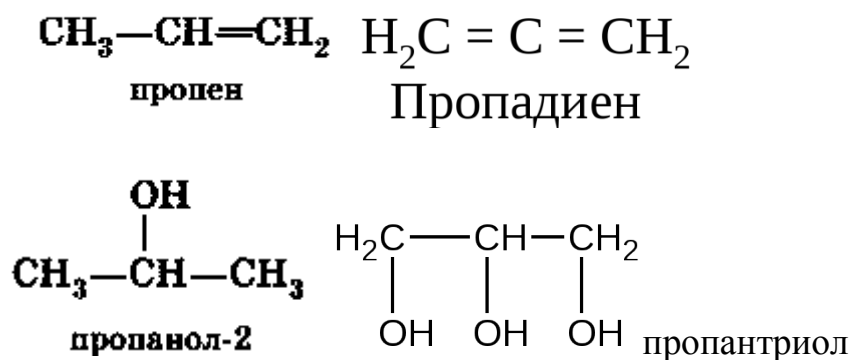
Правила составления названия органического вещества (ИЮПАК):

1. В структурной формуле вещества выбирают главную цепь – самую длинную углеродную цепь, содержащую максимальное число кратных связей и функциональных групп (кроме галогенов и группы $-\text{NO}_2$, которые не определяют выбор главной цепи).

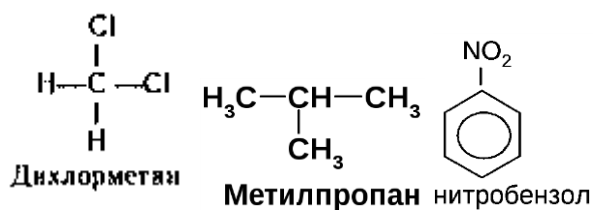
Название главной цепи – это корень названия вещества.

2. Функциональные группы и кратные связи главной цепи обозначают с помощью суффиксов. (Таблица 1.)

Суффиксом –ен обозначают двойную связь, суффиксом –ин – тройную. Одинаковые суффиксы в названиях суммируют:



3. Заместители – углеводородные радикалы, а также атомы галогенов и нитрогруппу $-\text{NO}_2$ обозначают приставками.

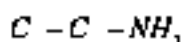


Если молекула содержит несколько функциональных групп, то выбор главной цепи определяет старшая группа.

В этом случае другие функциональные группы считают заместителями и обозначают приставками, а старшую группу – суффиксом (таблица).

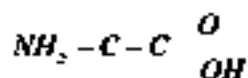
№ п/п	Класс соедине- ния	Формула функциональ- ной группы	Название	
			Префикс	Суффикс
1	Карбоновые кислоты	$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ -\text{C} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$	Карбокси-	-овая кис- лота
2	Альдегиды	$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ -\text{C} \\ \backslash \\ \text{H} \end{array}$	Формил-	-аль
3	Кетоны	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \end{array}$	Оксо-	-он
4	Спирты	-ОН	Гидрокси-	-ол
5	Амины	-NH ₂	Амино-	-амин
6	Алкены	$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$	—	-ен
7	Алкины	-C≡C-	—	-ин
8	Галогенопроиз- водные	$\begin{array}{cc} -\text{F} & -\text{Cl} \\ -\text{Br} & -\text{I} \end{array}$	Фтор-, хлор-, бром-, йод-	—

Примеры:

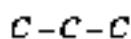
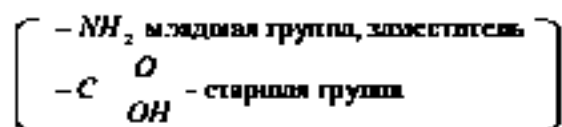


этиламин

(-NH₂ старшая группа)

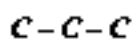


аминоэтановая кислота

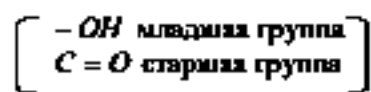


пропанол-1

(-OH старшая группа)



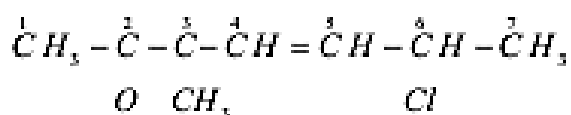
оксипропанон



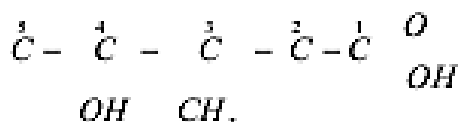
4. Нумерацию атомов в главной цепи начинают с того конца, к которому ближе старшая функциональная группа. Если функциональной группы нет, то начинают нумерацию оттуда, где ближе кратные связи.

В молекулах предельных веществ цепь нумеруют с того конца, где ближе заместители. Заместители перечисляют по алфавиту.

Примеры:



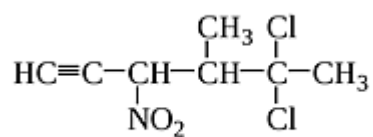
3,3-диметил-6-хлоргептен-4-он-2



3,4-диметил-4-оксипентановая кислота

Функциональные группы, указываемые только в префиксе

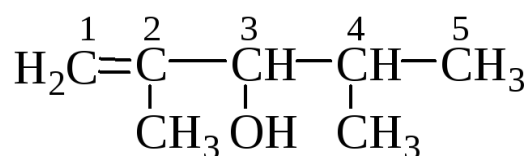
Название только в префиксе	Формула	Название только в префиксе	Формула
фтор	–F	нитро	–NO ₂
хлор	–Cl	алкокси	–OR
бром	–Br	алкилдиокси	–OOR
йод	–I	алкилтио	–SR
диазо	–N=N–	алкилсульфонил	–SO ₂ R
азидо	–N ₃	алкилдитио	–S–SR
нитрозо	–NO		



4-метил-3-нитро-5,5-дихлоргексин-1

Функциональные группы, указываемые в префиксе и суффиксе

Формула	Название	
	в суффиксе	в префиксе
Катионы	-оний	-онио
Анионы	-ат, -ид	-ато, -идо
–COOH	-овая кислота, карбоновая кислота	карбокси
–SO ₂ OH	-сульфоновая кислота	сульфо
–COHal	-оилгалогенид	галоформил
–CONH ₂	-амид, -карбоксамида	–карбамоил
–CONHCO–	-имид	
–C≡N	-нитрил	циано
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \diagup \text{H} \end{array}$	-аль	формил
$>\text{C}=\text{O}$	-он	оксо
$>\text{C}=\text{S}$	-тион	тиоксо
–OH	-ол	гидроксид
–SH	-тиол	меркапто
–NH ₂	-амин	амино
=NH	-имин	имино



2,4-диметил-3-гидроксипентен-1,
2,4-диметилпентен-1-ол-3

Номенклатура некоторых классов органических соединений

Класс	Пример	Номенклатура IUPAC		Рациональная номенклатура		Тривиальное название
		родовое окончание	название	базовое соединение	название	
Алканы	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-ан	2,2,4-Триметилпентан	CH ₄ Метан	Изопропил- <i>трет</i> -бутилметан	Изооктан
Алкены	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-ен	2-Метилпропен	CH ₂ =CH ₂ Этилен	<i>несимм</i> -Диметилэтилен	Изобутилен
Алкины	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2- \\ \\ \text{C}\equiv\text{CH} \end{array}$	-ин	Бутин-1	CH ₃ СН Ацетилен	Этилацетилен	Кротонилен
Галогенпроизводные	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{Cl} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-галоген	2-Метил-2-хлорпропан	Галогенид; ...истый	Хлористый <i>трет</i> -бутил; <i>трет</i> -бутилхлорид	
Спирты	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	-ол	Бутанол-2	CH ₃ ОН Карбинол	Метилэтилкарбинол	<i>втор</i> -Бутиловый спирт
Простые эфиры	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{O}- \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	окси-	Метоксиэтан	-О- Эфир	Метилэтиловый эфир	
Альдегиды	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{C}(=\text{O})\text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-аль	2-Метилпропаналь	$\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})\text{H}$	Диметил-уксусный альдегид	Изомасляный альдегид
Кетоны	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$	-он	Бутанон-2	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}- \end{array}$ (Кетон)	Метилэтилкетон	
Карбоновые кислоты	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{C}(=\text{O})\text{OH} \end{array}$	-овая кислота	2-Метилпропановая кислота	$\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ (Уксусная кислота)	Диметил-уксусная кислота	Изомасляная кислота
Сложные эфиры	$\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$	...ил...оат	Этилэтаноат, этилацетат	эфир	Уксусноэтиловый эфир	
Ангидриды	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}(=\text{O}) \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}(=\text{O}) \end{array}$	...ый ангидрид	Уксусный ангидрид	ангидрид ...кислоты	Ангидрид уксусной к-ты	
Галогенангидриды	$\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})\text{Cl}$	...оил галогенид ...истый	Этаноил хлорид Хлористый ацетил	галоген ангидрид ...кислоты	Хлорангидрид уксусной кислоты	
Амиды	$\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2$	...амид	Этанамид, ацетамид	амид ...кислоты	Амид уксусной кислоты	
Нитрилы	CH ₃ -CN	...нитрил, циано...	Этаннитрил, ацетонитрил	нитрил ...кислоты	Нитрил уксусной к-ты	Ацетонитрил
Амины	CH ₃ -CH ₂ NH ₂	амино...	Аминоэтан	...амин	Этиламин	

ТЕМА 4. ИЗОМЕРИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Изомеры - вещества, одинаковые по составу и молекулярной массе, но разные по строению или расположению атомов в пространстве и, поэтому, по свойствам.

Следовательно, знание только молекулярной формулы не дает полного представления о свойствах вещества.

Такое представление нам может дать знание структурной (графической) формулы вещества.

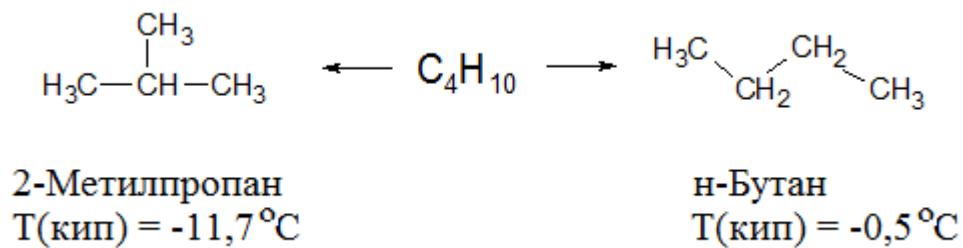
Различают виды изомерии:

- 1) изомерия скелета или структурная, положения заместителя или кратной связи
- 2) геометрическая (цис-, транс-)
- 3) оптическую (зеркальная).



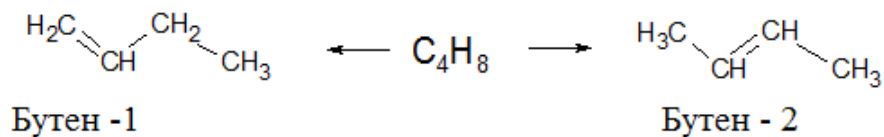
I. Структурная изомерия органических соединений

1. Изомерия углеродного скелета

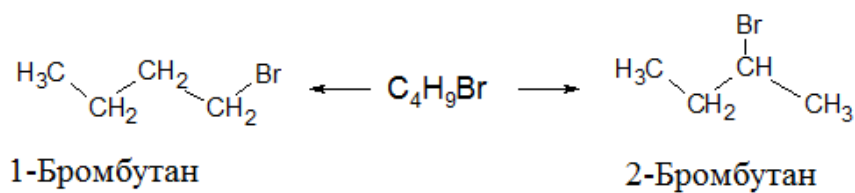


2. Изомерия положения

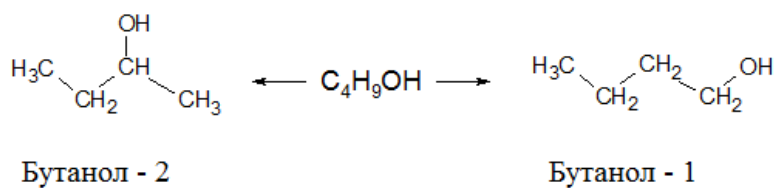
А. Кратных связей



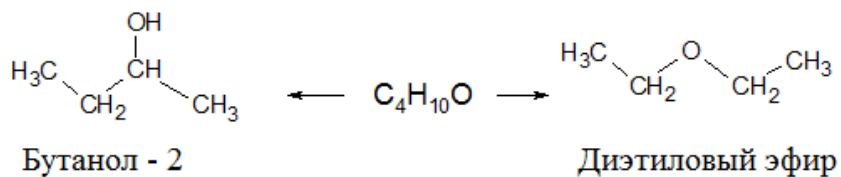
Б. Заместителей

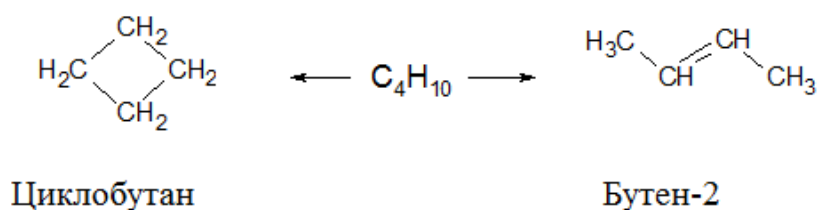


В. Функциональных групп



3. Межклассовая изомерия





II. Геометрическая (пространственная) изомерия органических соединений

Порядок соединения атомов в изомерных молекулах одинаков, а их пространственное расположение различается.

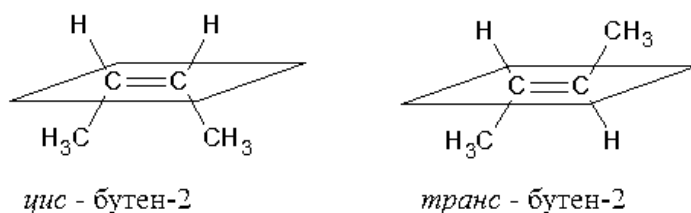
Такие изомеры называют **пространственными или стереоизомерами**.

Различие изомеров заключается в пространственном расположении функциональных групп относительно плоскости двойной связи.

Названия таких изомеров строятся с использованием *цис* -, *транс*-обозначений:

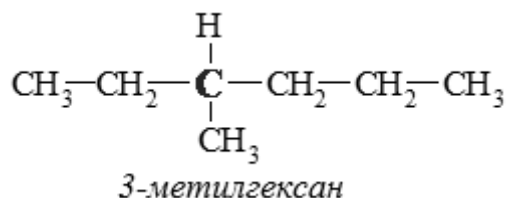
В цис-изомере два идентичных заместителя при различных атомах углерода, связанных двойной связью, находятся по одну сторону от двойной связи.

В транс-изомере одинаковые заместители лежат по разные стороны от двойной связи.



III. Оптическая изомерия (зеркальная)

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*, изомеры – *оптическими изомерами* или оптическими антиподами:

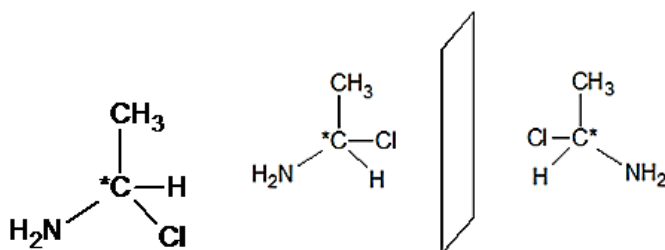


Таблица. Типы изомерии органических соединений

Структурная изомерия		Пространственная изомерия
1. Изомерия углеродного скелета		1. Геометрическая изомерия (<i>цис-транс-изомерия</i>)
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ бутан	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ изобутан	$\begin{array}{c} \text{H} > \text{C} = \text{C} < \text{H} \\ \text{R} > & < \text{R} \end{array}$ <i>цис-изомер</i> $\begin{array}{c} \text{H} > \text{C} = \text{C} < \text{R} \\ \text{R} > & < \text{H} \end{array}$ <i>транс-изомер</i>
2. Изомерия положения кратной связи		
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ бутен-1	$\text{CH}_3 - \text{HC} = \text{CH} - \text{CH}_3$ бутен-2	
3. Изомерия положения заместителя или функциональной группы в углерод-углеродной цепи		2. Оптическая изомерия
$\begin{array}{c} \beta & \alpha \\ \text{CH}_3 - & \text{CH} - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$ α-аминопропионовая кислота (α-аланин)	$\begin{array}{c} \beta & \alpha \\ \text{CH}_2 - & \text{CH}_2 - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$ β-аминопропионовая кислота (β-аланин)	$\begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ \text{H} - \text{CH} - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ \text{HO} - \text{CH} - \text{H} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{Br}$ 1-бромбутан	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{Br} \end{array}$ 2-бромбутан	

ТЕМА 5. ТИПЫ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

При протекании химических реакций происходит разрыв одних и возникновение других связей.

I. Классификация по характеру химических превращений

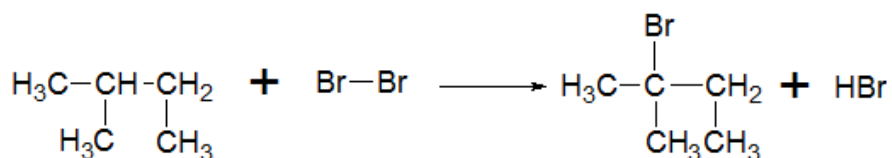
1. Реакции замещения
2. Реакции присоединения
3. Реакция элиминирования (отщепления)

4. Реакция изомеризации и перегруппировка
5. Реакции окисления
6. Реакции конденсации и поликонденсации
7. Реакции разложения

1. Реакции замещения

В ходе реакций замещения один атом или группа атомов в начальной молекуле замещается на иные атомы или группы атомов, образуя новую молекулу.

Как правило, такие реакции характерны для насыщенных и ароматических углеводородов, например:



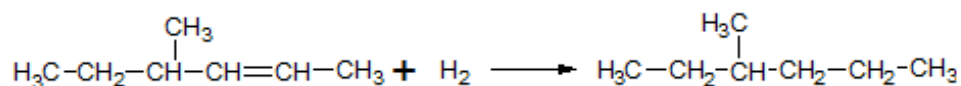
2. Реакции присоединения

При протекании реакций присоединения из двух или более молекул веществ образуется одна молекула нового соединения.

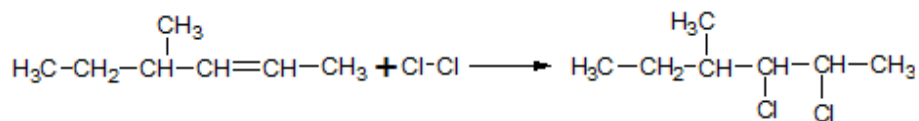
Такие реакции характерны для ненасыщенных соединений.

Виды реакций присоединения:

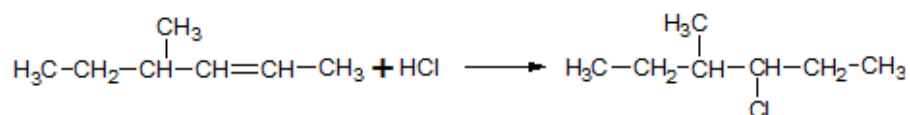
1. **Гидрирование** – присоединение молекулы водорода:



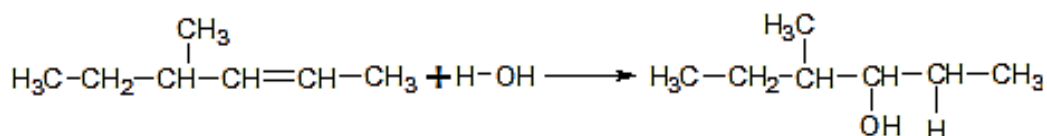
2. **Галогенирование** — присоединение молекулы галогена:



3. **Гидрогалогенирование** — присоединение молекулы галогенводорода:



4. **Гидратация** — присоединение молекулы воды:



5. **Полимеризация** — образование высокомолекулярного соединения посредством многократного присоединения низкомолекулярного соединения, например:

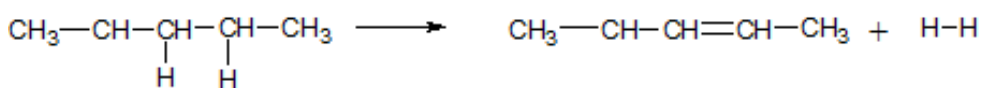


3. Реакция элиминирования (отщепления)

В результате реакций отщепления органические молекулы теряют атомы или группы атомов, и образуется новое вещество, содержащее одну или несколько кратных связей.

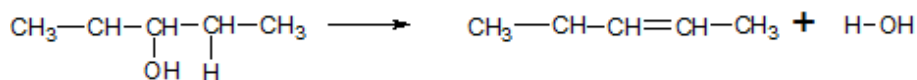
К реакциям элиминирования относятся реакции **дегидрирования**, **дегидратации**, **дегидрогалогенирования** и т.п.:

1. **Дегидрирование** — отщепления молекулы

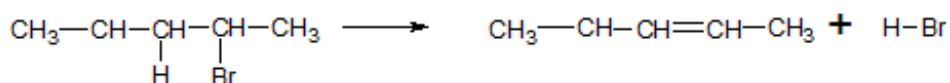


водорода:

2. **Дегидратация** — отщепление молекулы воды:

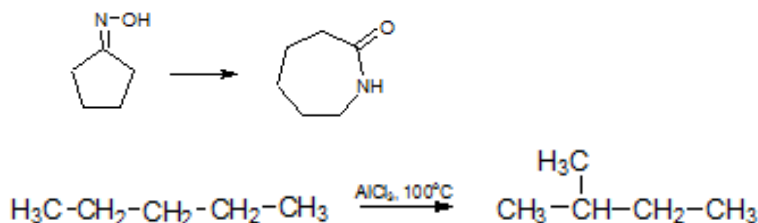


3. **Дегидрогалогенирования** — отщепления молекулы галогеноводородов:



4. Реакции изомеризации и перегруппировка

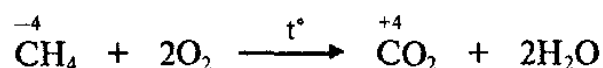
В ходе таких реакций происходит внутримолекулярная перестройка, т.е. переход атомов или групп атомов с одного участка молекулы в другое без изменения молекулярной формулы вещества, участвующего в реакции, например:



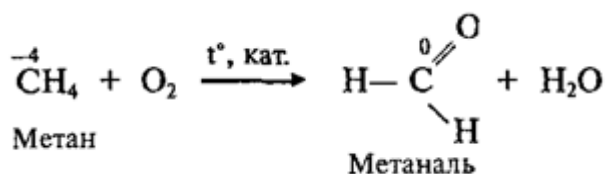
5. Реакции окисления

В результате воздействия окисляющего реагента происходит повышение степени окисления углерода в органическом атоме, молекуле или ионе процесс за счет отдачи электронов, вследствие чего образуется новое соединение.

а) полное окисление



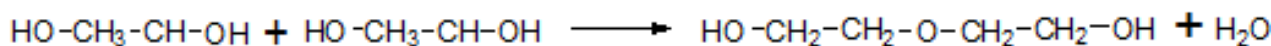
б) неполное окисление



В результате полного окисления образуется углекислый газ, вода, в ходе неполного окисления могут образоваться альдегиды, кетоны, спирты, карбоновые кислоты

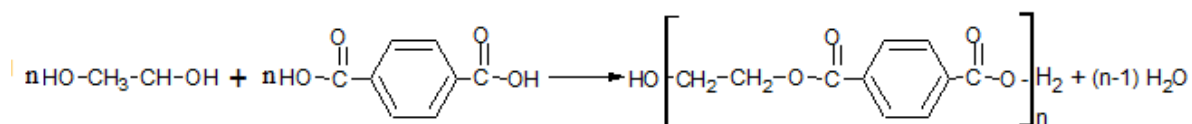
6. Реакции конденсации и поликонденсации

Заключаются во взаимодействии нескольких (двух и более) органических соединений с образованием новых С-С связей и низкомолекулярного соединения:



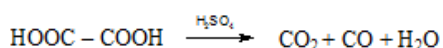
Поликонденсация – образование молекулы полимера из мономеров, содержащих функциональные группы с выделением низкомолекулярного соединения.

В отличие от реакции полимеризации, в результате которых образуется полимер, имеющий состав, аналогичный мономеру, в результате реакций поликонденсации состав образованного полимера отличается от его мономера:



7. Реакции разложения

Это процесс расщепления сложного органического соединения на менее сложные или простые вещества:



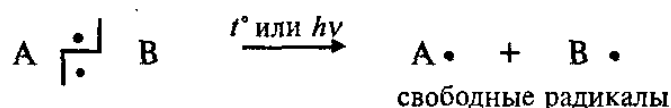
II. Классификация химических реакций по механизмам

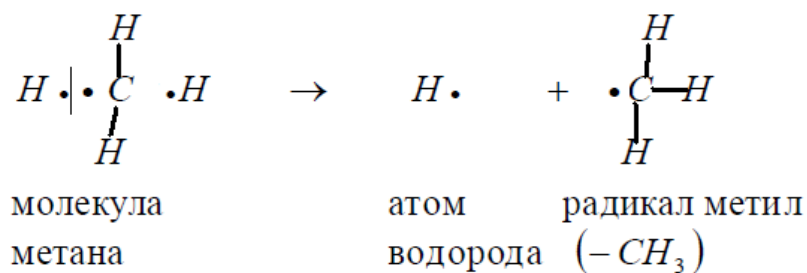
По механизмам реакции делятся на: *ионные и радикальные*.

Механизм реакции определяется тем, в какие промежуточные частицы превращаются органические вещества.

Радикальные реакции идут с образованием свободных радикалов, ионные с образованием ионов.

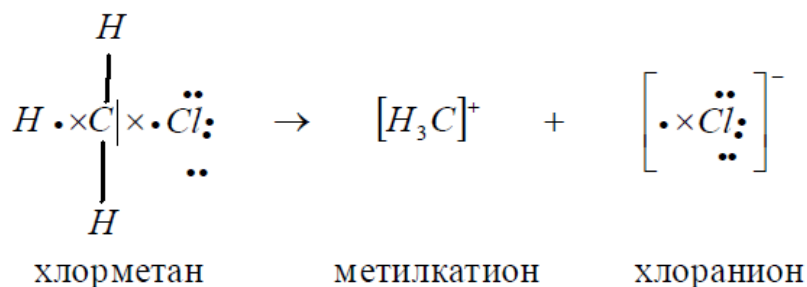
Если при разрыве ковалентной связи общая электронная пара делится и у каждой частицы остается неспаренный электрон – образуются радикалы.





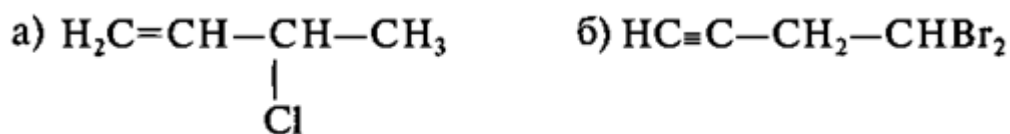
Радикалы электронейтральны

Если общая электронная пара не делится, а переходит к одной из частиц, - образуются ионы.



ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

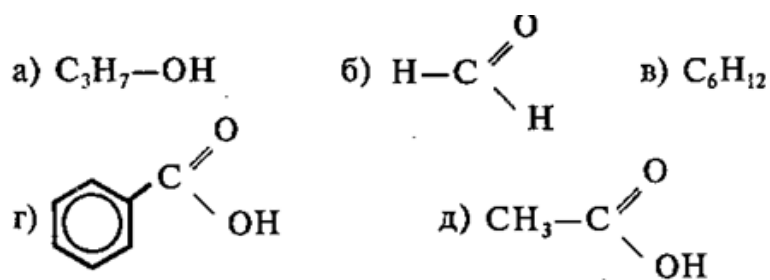
1. Укажите валентное состояние и тип гибридизации орбиталей для каждого атома углерода в соединениях:



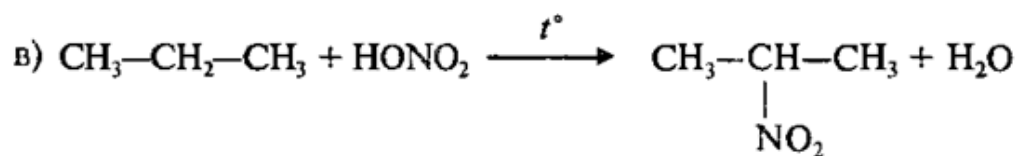
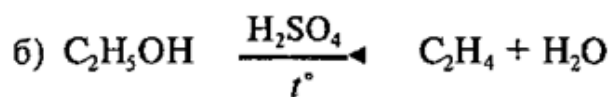
2. Какие углеводороды являются гомологами друг к другу

а) C_2H_4 ; б) C_4H_{10} ; в) C_3H_6 ; г) C_6H_{14} ; д) C_6H_6 ; е) C_6H_{12} ;
 ж) C_7H_{12} ; з) C_5H_{12} ; и) C_2H_2 .

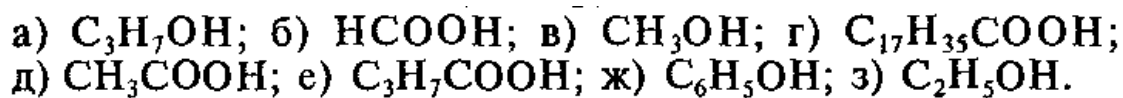
3. Укажите класс каждого вещества:



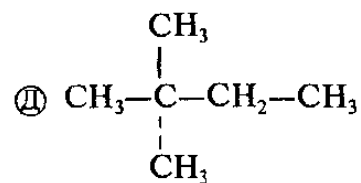
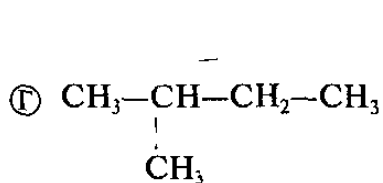
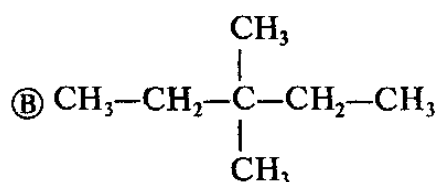
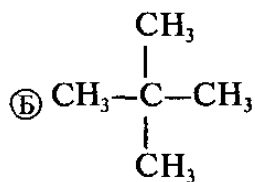
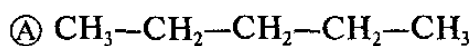
4. Укажите тип каждой реакции:



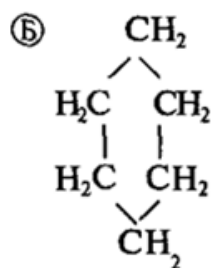
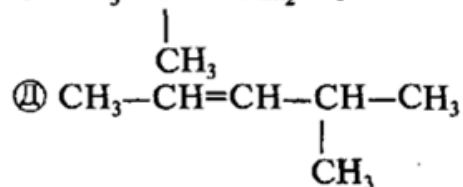
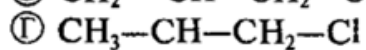
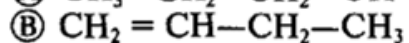
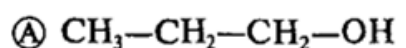
5. Какие вещества являются гомологами друг к другу?



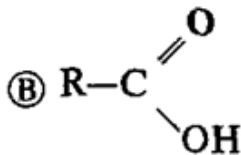
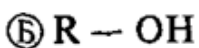
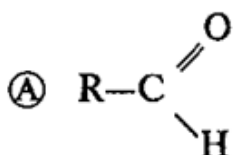
6. Какие вещества являются изомерами?



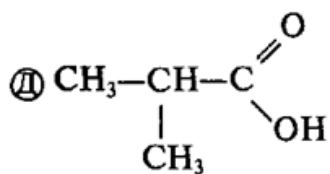
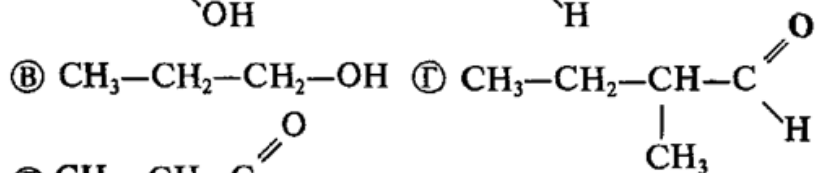
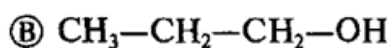
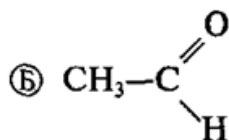
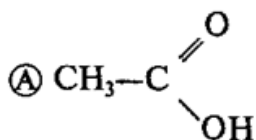
7. Укажите ациклические предельные соединения?



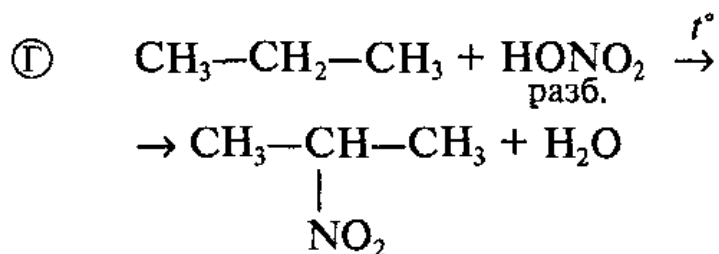
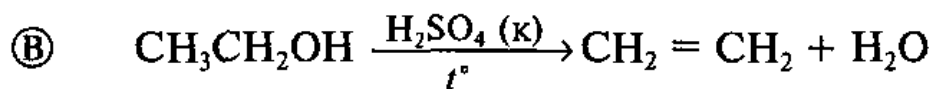
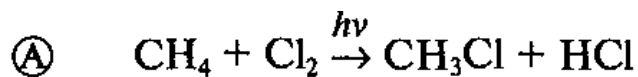
8. Какая общая формула спиртов?



9. Найдите альдегиды?

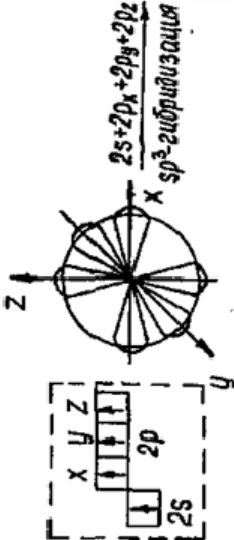
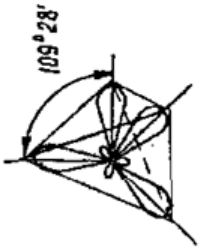
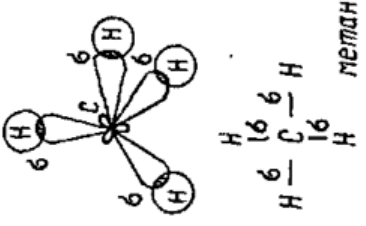
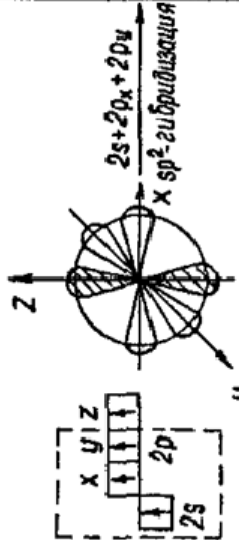
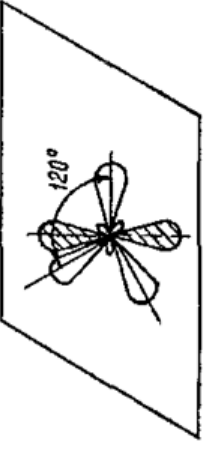
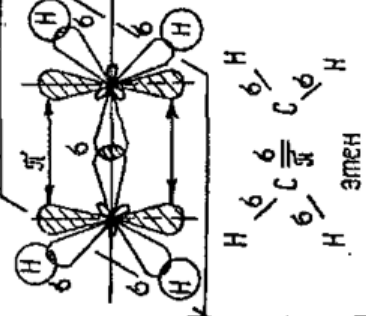
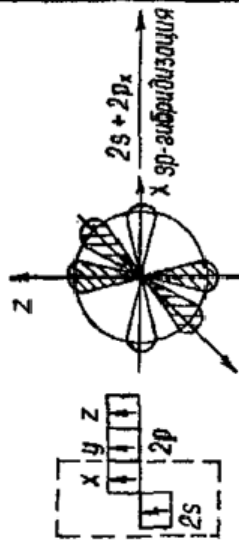
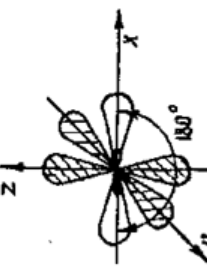
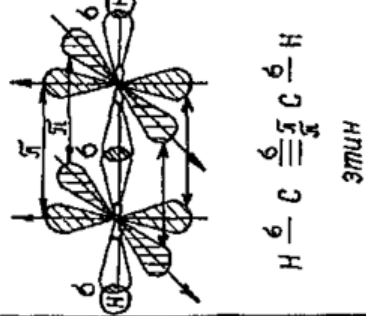


10. Укажите типы реакций?



ТЕМА 6. ВАЛЕНТНЫЕ СОСТОЯНИЯ И ТИПЫ ГИБРИДИЗАЦИИ АТОМА УГЛЕРОДА

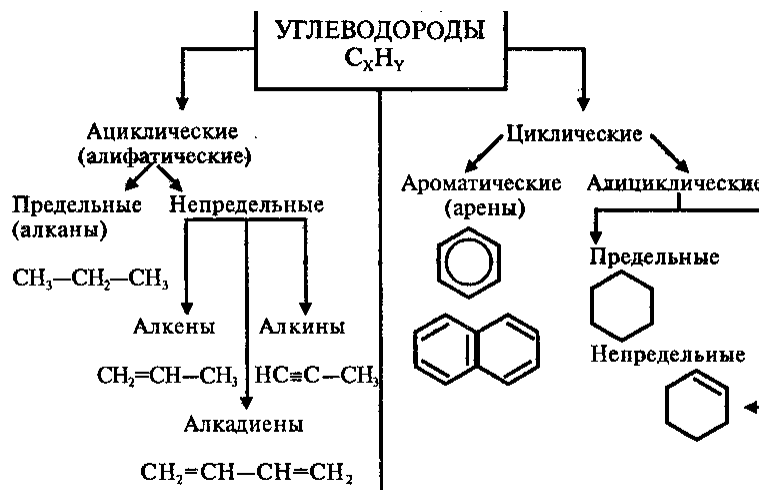
Для объяснения фактов, когда атом образует большее число связей, чем число неспаренных электронов в его основном состоянии (например, атом углерода), используется постулат о гибридизации близких по энергии атомных орбиталей. Гибридизация атомных орбиталей (АО) происходит *при образовании ковалентной связи*, если при этом достигается более эффективное перекрывание орбиталей.

Валентное состояние	Типы связей	Тип гибридизации	Схематическое изображение электронных облаков	Примеры молекул
Первое	$\begin{array}{c} 6 \\ \text{---} \text{C} \text{---} \\ 6 \end{array}$ Атом углерода соединен с 4-мя атомами, образует 4σ-связи	 Смешиваются все 4 электронных облака	 Образуются 4 новых гибридных облака, которые направлены в пространстве к вершинам тетраэдра	 метан
Второе	$\begin{array}{c} 6 \\ \text{---} \text{C} \text{---} \\ 6 \end{array}$ Атом углерода соединен с 3-мя атомами, образует 3σ-связи и 1π-связь	 Смешиваются 3 электронных облака	 Образуются 3 новых гибридных облака, которые располагаются в одной плоскости под углом 120°. Электронное облако, не участвующее в гибридизации, перпендикулярно этой плоскости	 этен
Третье	$\begin{array}{c} 6 \\ \text{---} \text{C} \text{---} \\ 6 \end{array}$ Атом углерода соединен с 2-мя атомами, образует 2σ-связи и 2π-связи	 Смешиваются 2 электронных облака	 Образуются 2 новых гибридных облака, которые располагаются на линии под углом 180°. Электронные облака, не участвующие в гибридизации, взаимно перпендикулярны	 этин

ТЕМА 7. УГЛЕВОДОРОДЫ

Углеводороды - органические вещества, состоящие только из углерода и водорода.

По составу их классифицируют на насыщенные и ненасыщенные, по строению — на алифатические, циклические и ароматические.



АЛКАНЫ (ПРЕДЕЛЬНЫЕ ИЛИ НАСЫЩЕННЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ, ПАРАФИНЫ)

Алканы - предельные алифатические углеводороды, с общей формулой C_nH_{2n+2} , в молекулах которых атомы углерода связаны между собой простой (одинарной) σ -связью.

Гомологи - это соединения, которые сходны по строению и химическим свойствам, но отличаются по составу молекул на одну или несколько групп $-CH_2$, которая называется гомологичной разницей.

Гомологи образуют гомологический ряд.

Гомологический ряд - это ряд соединений, сходных по своему строению и химическим свойствам, которые отличаются друг от друга по составу молекул на одну или несколько гомологических разниц $-CH_2$.

Гомологический ряд алканов:

CH_4 - метан

C_2H_6 - этан

C_3H_8 - пропан

C_4H_{10} - бутан

C_5H_{12} - пентан

C_6H_{14} - гексан

C_7H_{16} - гептан

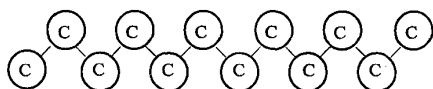
C_8H_{18} - октан

C_9H_{20} - нонан

$C_{10}H_{22}$ - декан и т.д.

Строение алканов

Все атомы углерода в молекулах алканов находятся в состоянии sp^3 -гибридизации, угол между связями С составляет $109^{\circ}28'$, поэтому молекулы нормальных алканов с большим числом атомов углерода имеют зигзагообразное строение (зигзаг):



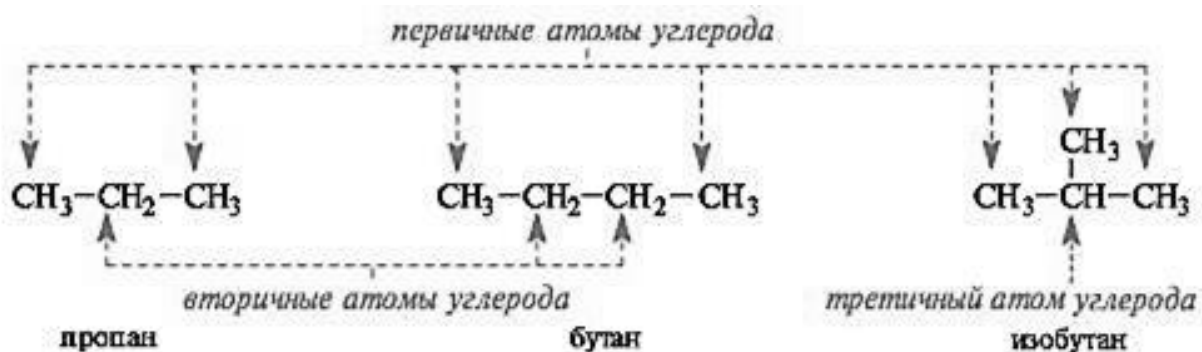
Длина связи С—С в предельных углеводородах равна 0,154 нм.

В молекулах гомологов метана различают **первичные, вторичные, третичные** и **четвертичные** атомы углерода в зависимости от числа связей с другими атомами углерода.

Первичным называется атом углерода, связанный непосредственно с одним атомом углерода (три оставшиеся связаны с атомами водорода);

вторичным – с двумя атомами углерода.

Третичный атом углерода связан непосредственно с тремя, а **четвертичный** – с четырьмя атомами углерода.



Углеродную цепь относят к **нормальной** (неразветвленной), если она содержит только первичные и вторичные атомы углерода.

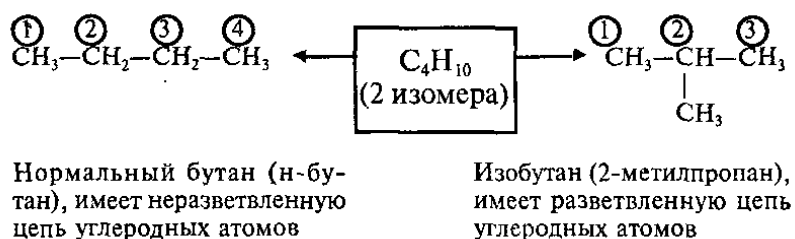
Соответствующий углеводород называют алканом **нормального строения** или просто **нормальным** алканом.

Если же в углеродной цепи содержатся третичные или четвертичные атомы углерода, то ее называют **разветвленной**. Алкан с такой цепью называют **разветвленным**.

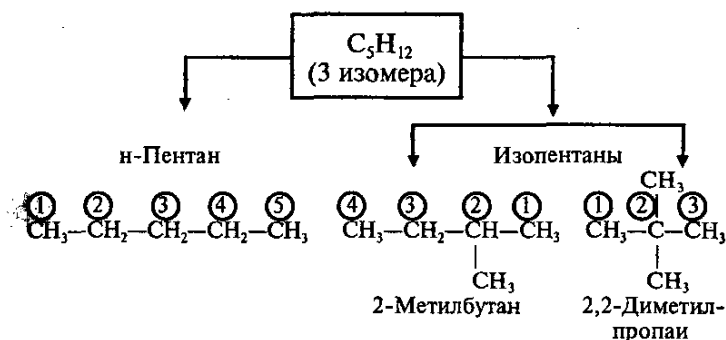
Изомерия и номенклатура алканов

Для алканов характерна изомерия углеродного скелета. Первые три члена гомологического ряда алканов (CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8) изомеров не имеют.

Четвертый член гомологического ряда существует в виде двух изомеров:



Для пятого члена гомологического ряда алканов возможно существование трех изомеров:



Согласно международной номенклатуре изомеры с разветвленной цепью углеродных атомов следует рассматривать как производные алкана с самой длинной неразветвленной углеродной цепью.

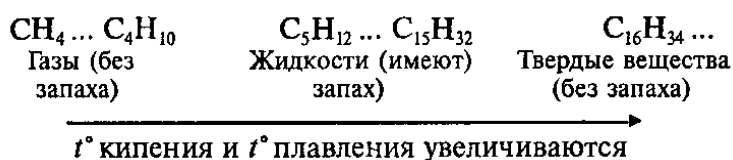
Правила образования названий разветвленных алканов по международной номенклатуре (ИЮПАК).

1. Найти самую длинную (главную) неразветвленную цепь углеродных атомов	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\boxed{\text{CH}-\text{CH}_3} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \quad 4 \text{ «C»}$ $\begin{array}{c} \boxed{\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \quad 5 \text{ «C»}$ $\begin{array}{c} \boxed{\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \quad 6 \text{ «C»}$ Таким образом, в данном соединении главная цепь содержит 6 углеродных атомов.
2. Пронумеровать атомы углерода главной цепи. Номер атома углерода, у которого находится заместитель (алкильный радикал), должен быть наименьшим.	$\begin{array}{ccccccc} \textcircled{6} & \textcircled{5} & \textcircled{4} & \textcircled{3} & & & \\ \text{CH}_3 & -\text{CH}_2 & -\text{CH}_2 & -\text{CH} & -\text{CH}_3 & & \\ & & & & & & \\ & & & \textcircled{2} \text{CH}_2 & & & \\ & & & & & & \\ & & & \textcircled{1} \text{CH}_3 & & & \end{array}$
3. Указать положение заместителя (номер атома углерода, у которого находится алкильный радикал).	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 3-...
4. Назвать алкильный радикал	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 3-Метил...
5. Назвать алкан, соответствующий главной цепи.	$\begin{array}{ccccccc} 6 & 5 & 4 & 3 & & & \\ \text{CH}_3 & -\text{CH}_2 & -\text{CH}_2 & -\text{CH} & -\text{CH}_3 & & \\ & & & & & & \\ & & & 2 \text{CH}_2 & & & \\ & & & & & & \\ & & & 1 \text{CH}_3 & & & \end{array}$ 3-Метилгексан
6. В молекуле с несколькими одинаковыми заместителями нужно указать положение каждого заместителя. Сумма номеров положений заместителей должна иметь	$\begin{array}{ccccccc} & & & \textcircled{\text{CH}_3} & & & \\ 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & & \\ \text{CH}_3 & -\text{CH}_2 & -\text{C} & -\text{CH}_2 & -\text{CH}_3 & & \\ & & & & & & \\ & & \textcircled{\text{CH}_3} & & & & \end{array}$ 3,3-Диметилпентан

наименьшее значение.	
Число одинаковых заместителей обозначают греческими числительными: ди- (два), три- (три), тетра- (четыре), пента- (пять) и т. д.	$ \begin{array}{cccccc} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 \\ \text{CH}_3 & -\text{CH}- & \text{CH}- & \text{CH}_2- & \text{CH}- & \text{CH}_3 \\ & & & & & \\ \text{CH}_3 & \text{CH}_3 & & & \text{CH}_3 & \\ \text{2,3,5-Триметилгексан} \end{array} $
7. Разные заместители называют в алфавитном порядке. Сумма номеров положений заместителей минимальная.	$ \begin{array}{cccccccc} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & 7 & 8 \\ \text{CH}_3 & -\text{CH}_2- & \text{CH}- & \text{CH}_2- & \text{CH}- & \text{CH}_2- & \text{CH}_2- & \text{CH}_3 \\ & & & & & & & \\ & & \text{CH}_2 & & \text{CH}_3 & & & \\ & & & & & & & \\ & & \text{CH}_3 & & & & & \\ \text{5-Метил-3-этилоктан} \end{array} $

Физические свойства алканов

Алканы — бесцветные вещества, легче воды, плохо растворяются в воде.

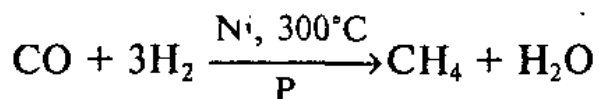


Способы получения алканов.

Получение метана

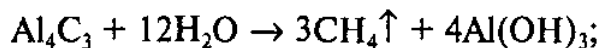
В промышленности:

- а) из природного газа;
- б) синтез из оксида углерода (II) и водорода

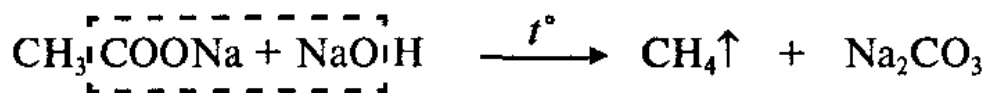


В лаборатории:

- а) гидролиз карбида алюминия



- б) сплавление солей уксусной кислоты со щелочами

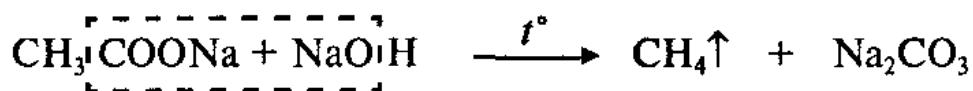


Ацетат натрия (твердый)
(твердый)

Получение гомологов метана

В промышленности:

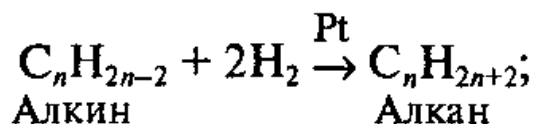
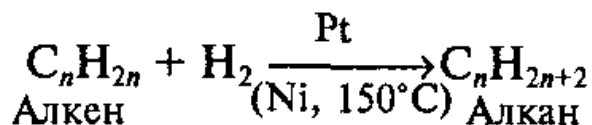
- а) из природного сырья (нефть, газ, горный воск);
б) синтез из оксида углерода (II) и водорода



Ацетат натрия (твердый)
(твердый)

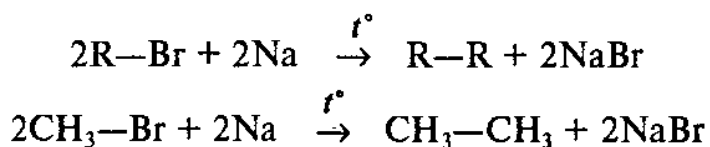
В лаборатории:

- а) каталитическое гидрирование (+H₂) непредельных УВ

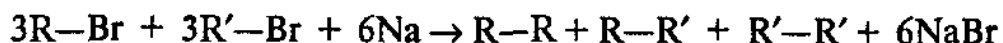


- б) взаимодействие галогеналканов с натрием (реакция А. Вюрца).

Происходит димеризация углеродной цепи исходного галогеналкана, образуется алкан с четным числом атомов углерода в цепи:



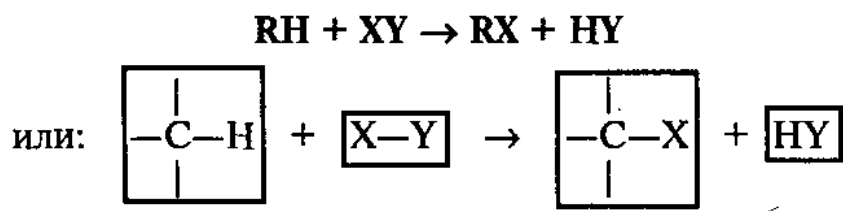
Если в реакции участвуют разные галогеналканы, то образуется смесь алканов:



Химические свойства алканов

Тривиальное (историческое) название алканов — «парафины» — означает «не имеющие сродства». Алканы химически малоактивны (обусловлено малой полярностью связей C—C и C—H).

I. Реакции свободнорадикального замещения по цепному механизму (разрыв C—H связи).



1. Галогенирование (замещение атома водорода атомом галогена — F, Cl, Br с образованием галогеналкана **RHal**).

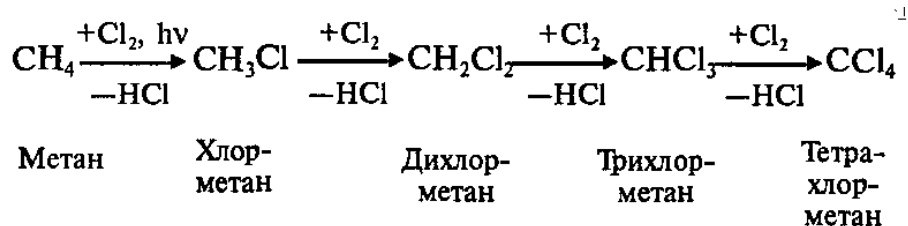
Реакционная способность галогенов в этой реакции уменьшается в ряду $\text{F}_2 > \text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$. Реакция идет на свету или при температуре 250—400 °C.

Алканы очень активно реагируют с фтором.

Хлорирование протекает под действием света и является фотохимической цепной реакцией.

Теорию цепных реакций разработал советский ученый, один из основоположников химической физики, академик Н. Н. Семенов (1896—1986), за что в 1956 г был удостоен Нобелевской премии.

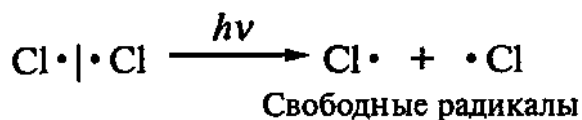
Низшие алканы (CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8) можно прохлорировать полностью. В молекуле метана атомы хлора могут заместить от одного до четырех атомов водорода в зависимости от соотношения реагентов:



Механизм реакции

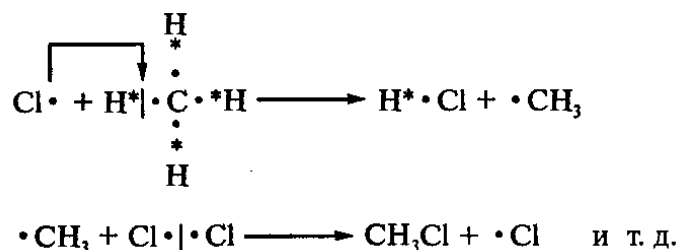
Реакция осуществляется в три стадии (цепь реакций):

а) инициирование (зарождение цепи) — гомолитическое расщепление молекулы Cl_2 с образованием свободных радикалов хлора:

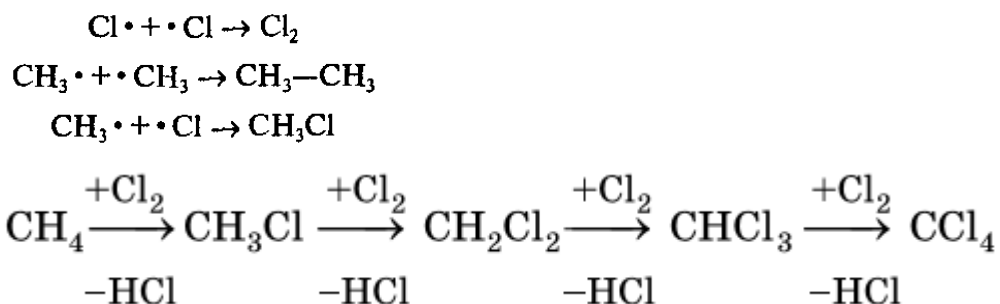


Свободные радикалы — это атомы или группы атомов с неспаренными электронами ($\cdot\text{Cl}$, $\cdot\text{H}$, $\cdot\text{CH}_3$...),

б) развитие цепи — взаимодействие радикала хлора с молекулой алкана, метального радикала с новой молекулой хлора и т. д.:



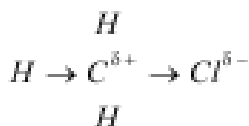
в) обрыв цепи (происходит при соединении двух радикалов друг с другом):



В молекуле CH_3Cl электронная плотность связи $\text{C}-\text{Cl}$ смещена к хлору ($\text{ЭО}_{\text{Cl}} > \text{ЭО}_{\text{C}}$). Хлор приобретает частичный отрицательный заряд, а углерод –



Полярная связь $\overset{\delta+}{\text{C}} \rightarrow \overset{\delta-}{\text{Cl}}$ смещает электронную плотность в связях $\text{C}-\text{H}$ от водорода к углероду:

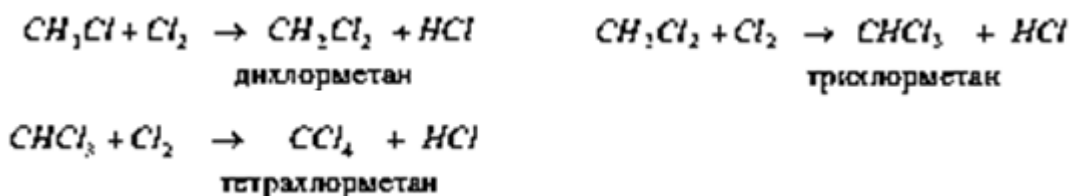


Свойство атома (или группы атомов) вызывать в цепи σ -связей смещение электронной плотности называется *индуктивным эффектом (I)*.

$\text{Cl} \cdot$ имеет отрицательный индуктивный эффект ($-I$), он смещает электронную плотность от атома углерода к себе.

$\text{CH}_3 \cdot$ имеет положительный индуктивный эффект ($+I$), он смещает электронную плотность от себя.

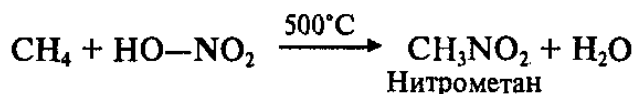
Вследствие индуктивного эффекта связи $\text{C}-\text{H}$ в молекуле CH_3Cl будут более полярными, чем в молекуле CH_4 . Поэтому замещение других атомов H происходит легче, чем в метане:



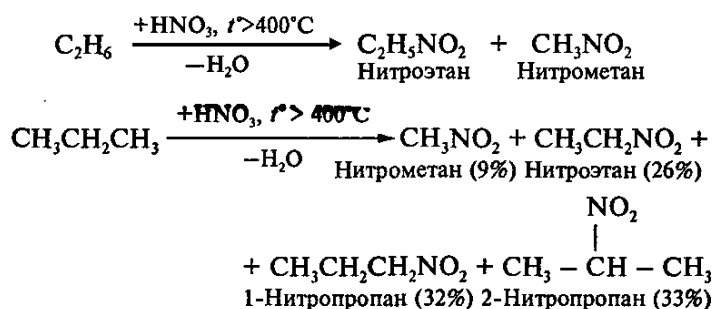
2. Нитрование (замещение атома водорода нитрогруппой — NO_2 с образованием нитроалканов $\text{R}-\text{NO}_2$). Нитрующий реагент — азотная

кислота $\text{HNO}_3(\text{HO}-\text{NO}_2)$.

а) Нитрование азотной кислотой в газовой фазе при температуре 400^0-500^0C :

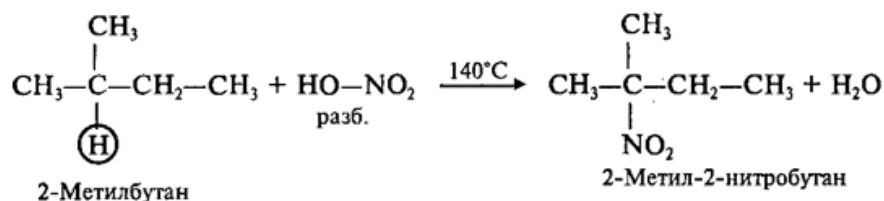


При этих условиях алканы с большим числом углеродных атомов образуют смесь изомерных нитроалканов, а также нитроалканы с меньшим числом атомов углерода в результате разрыва связей $\text{C}-\text{C}$.



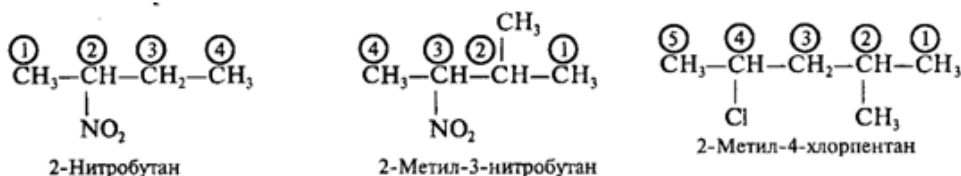
б) Нитрование разбавленной HNO_3 при $t^0 140^0\text{C}$ и при повышенном или нормальном давлении (реакция М. И. Коновалова).

В результате образуется смесь изомерных нитросоединений. Легко замещаются атомы водорода у третичного атома углерода, труднее — у вторичного, наиболее трудно — у первичного:



Номенклатура нитро- и галогеналканов

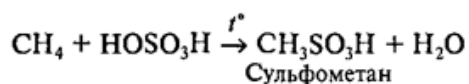
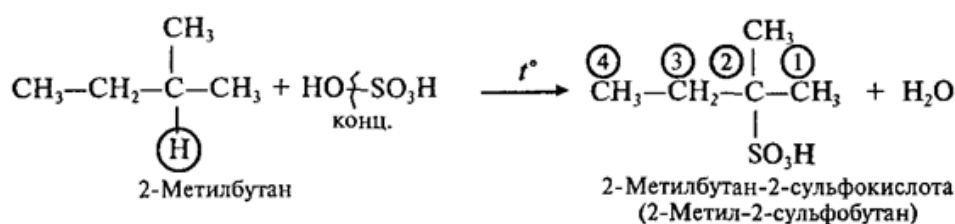
В основе названия нитро- или галогеналкана лежит название самой длинной неразветвленной цепи. Заместители перечисляют в алфавитном порядке. Атомы «С» нумеруют так, чтобы заместитель, который пишется первым, имел меньший номер.



3. Сульфирование (замещение атома водорода сульфогруппой — SO_3H с образованием алкансульфокислот RSO_3H). Сульфирующий реагент — серная кислота H_2SO_4 ($\text{HO-SO}_3\text{H}$).

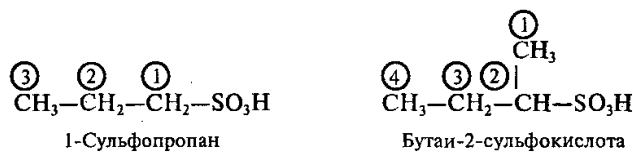
Сульфирование алканов происходит при действии очень концентрированной H_2SO_4 при небольшом нагревании.

Наиболее легко замещается атом водорода у третичного атома углерода



Номенклатура сульфопроизводных алканов

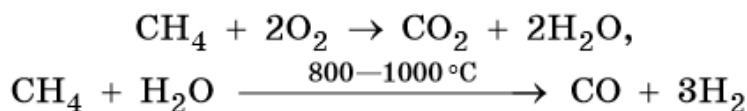
К названию соответствующего алкана нужно прибавить приставку «сульфо-» или окончание «сульфокислота» с указанием положения сульфогруппы:

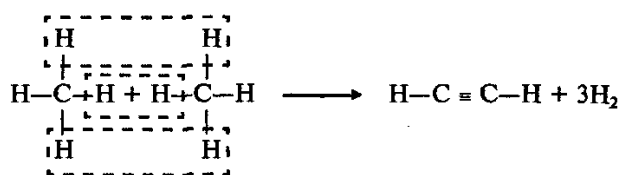
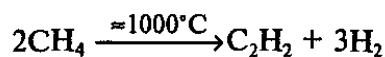


II. Реакции окисления

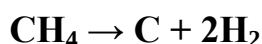
При обычных условиях алканы устойчивы к действию окислителей (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$).

1. Окисление кислородом воздуха при высоких температурах (горение):

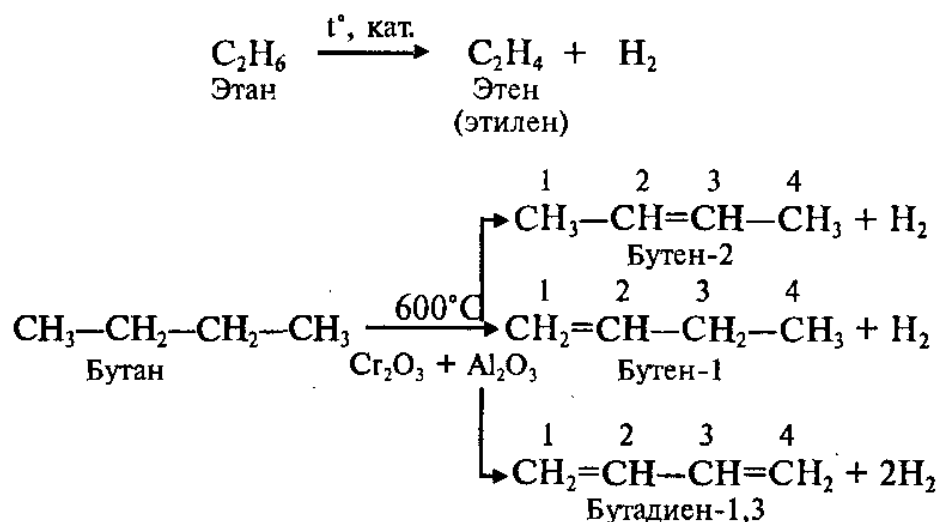




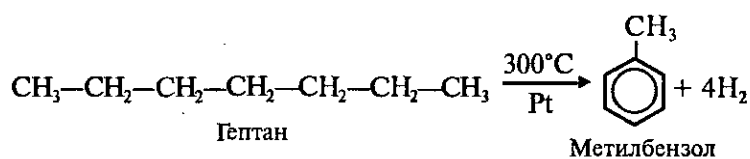
При нагревании метана до 1200°C он разлагается на простые вещества:



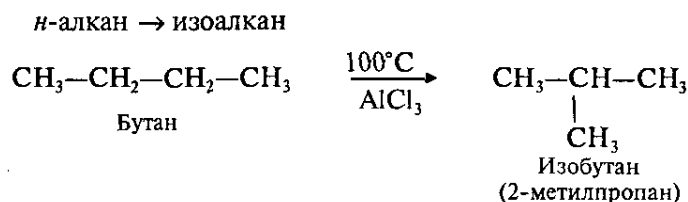
При дегидрировании других алканов образуются алкены:



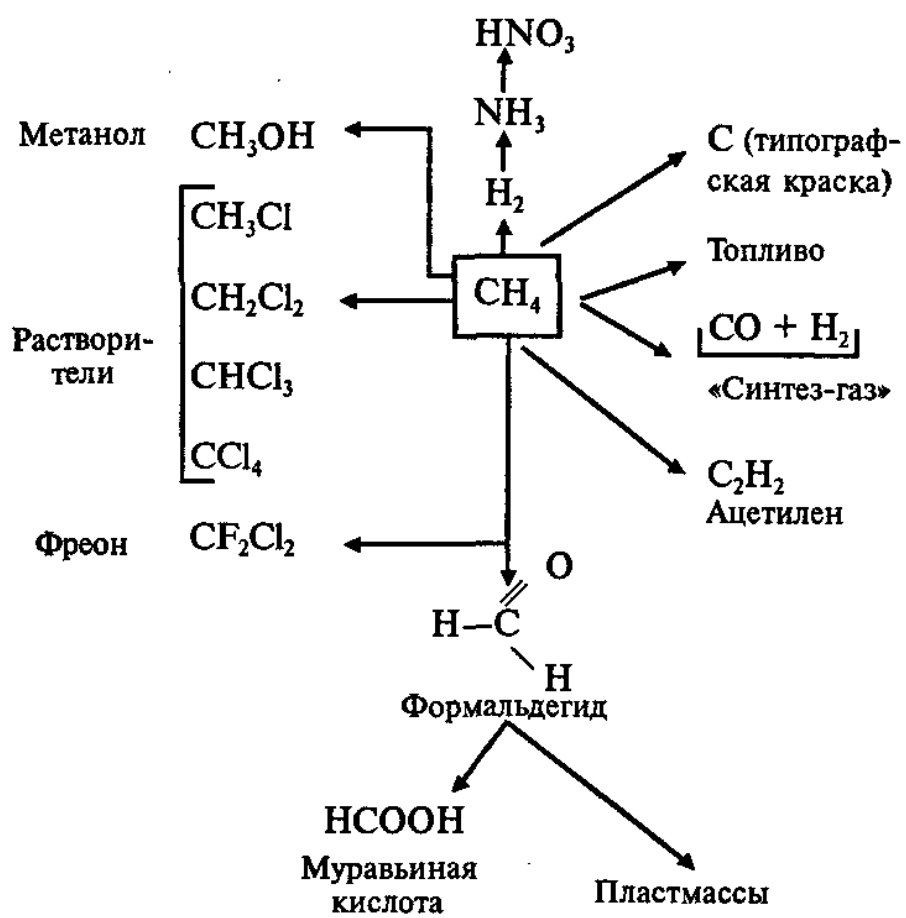
3. **Дегидроциклизация** (ароматизация, дегидрирование алканов с образованием ароматических соединений):



4. **Изомеризация** (превращение химического соединения в его изомер):

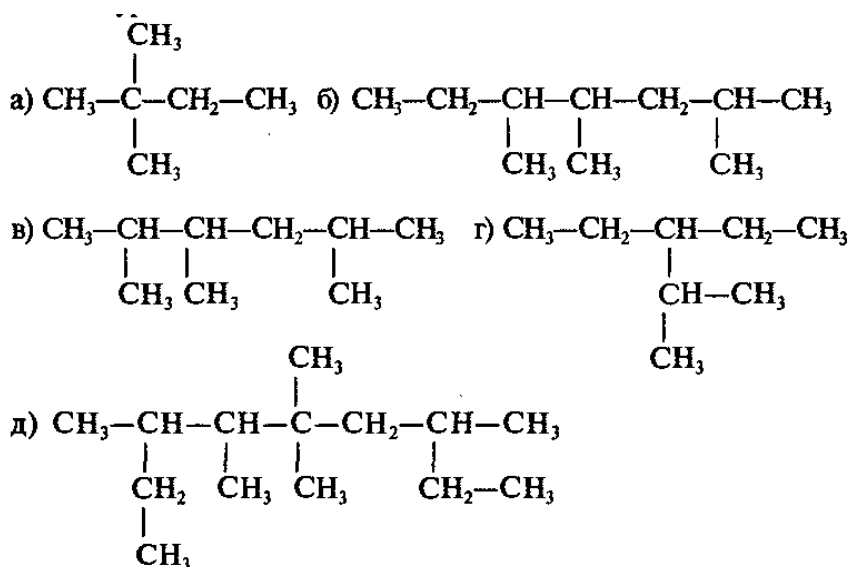


Применение метана



ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

1. На какие типы разделяются углеводороды?
2. Какие углеводороды называются предельными? Приведите примеры предельных углеводородов.
3. В каком валентном состоянии находятся атомы углерода в алканах? Укажите тип гибридизации атома углерода в предельных углеводородах.
4. Назовите первые десять членов гомологического ряда алканов и соответствующие им одновалентные радикалы.
5. Какой тип изомерии существует в ряду алканов? Какие алканы не имеют изомеров?
6. Какой тип реакций характерен для алканов? Почему?
7. Что такое «галогенирование», «нитрование», «сульфирование»?
8. Объясните механизм цепной реакции.
9. Какие продукты могут быть получены при окислении метана?
10. Что такое крекинг?
11. Что такое «дегидрирование», «дегидроциклизация», «изомеризация»?
12. Какими способами можно получать метан и его гомологи?
13. Назовите следующие алканы по международной номенклатуре:



14. Напишите структурные формулы следующих алканов:

- а) 2,5-диметилгексан; б) 2-метил-3-этилпентан;
в) 4-изопропил-3-этилгептан; г) 3,3,5,5-тетраметилоктан;
д) 5-изобутил-4-этилдекан; е) 4-вторбутил- 2-метилгептан.

Укажите изомеры среди этих веществ.

15. Напишите структурные формулы всех алканов с молекулярной формулой C_6H_{14} и назовите их по международной номенклатуре. Укажите изомеры, содержащие третичные атомы углерода.

16. Напишите структурные формулы всех алканов состава C_7H_{16} , главная цепь которых состоит из 5 атомов углерода. Назовите каждое соединение по международной номенклатуре.

17. Как можно получить следующие углеводороды, используя реакцию А. Вюрца:

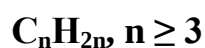
- а) 2,6-диметилгептан; б) 2,8-диметилнонан;
в) 3,4-диметилгексан; г) октан?

18. Напишите уравнения реакций получения гексана из следующих соединений:

- а) $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH=CH_2$;
б) $CH_3-CH_2-CH_2Br$.

ТЕМА 8. ЦИКЛОАЛКАНЫ

Циклоалканы (циклопарафины) — это насыщенные углеводороды, содержащие цикл из 3, 4, 5, 6 и более атомов углерода.

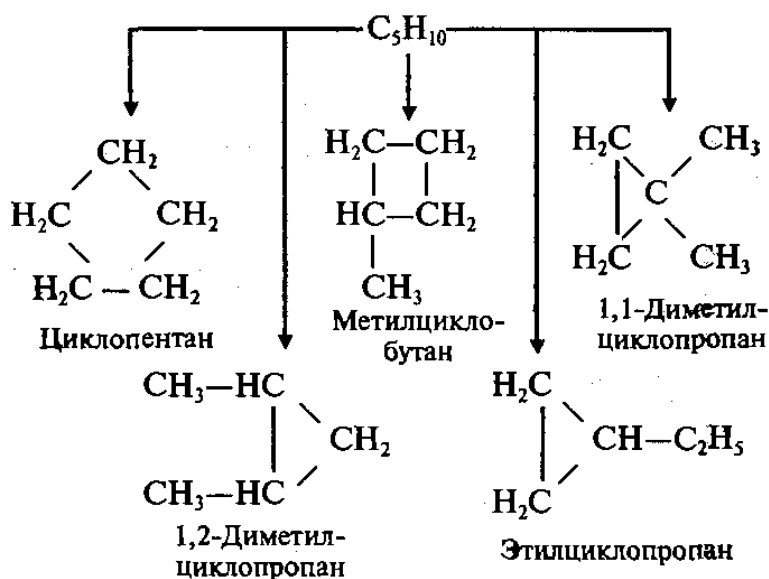


Простейшие циклоалканы (без боковых цепей):

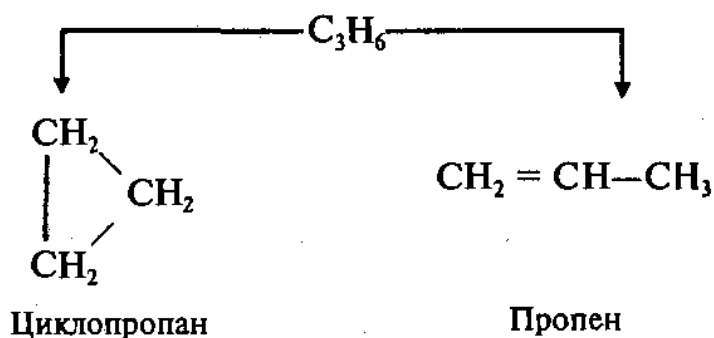


Изомерия и номенклатура

Характерна изомерия углеродного скелета и пространственная.



Циклоалканы изомерны соответствующим алкенам. Например:



Физические свойства

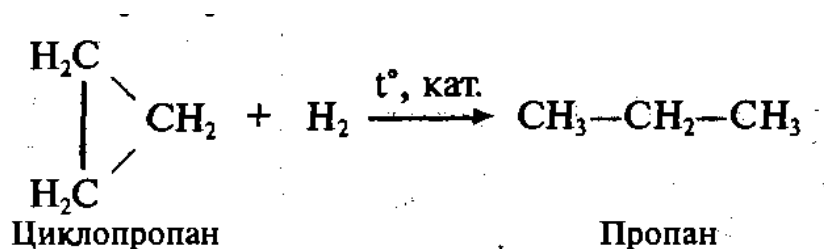
Циклопропан, циклобутан — газообразные вещества. Циклопентан, циклогексан — жидкие вещества, высшие циклоалканы — твердые вещества. Все циклоалканы плохо растворимы в воде.

Химические свойства

Для циклоалканов характерны все химические свойства насыщенных углеводородов: реакции замещения, отщепления (дегидрирование), разложения и окисления.

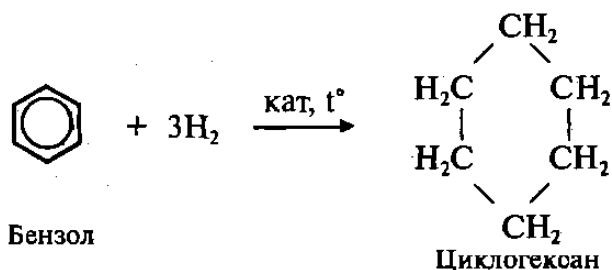
В отличие от алканов для циклоалканов возможны реакции присоединения.

Например:

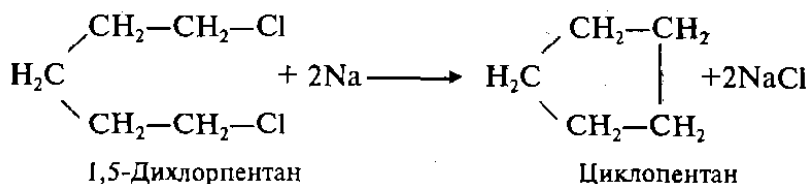


Получение циклоалканов

1. Из нефти (входят в состав нафтеновой нефти).
3. Из ароматических углеводородов



4. Из дигалогенпроизводных углеводородов



Применение циклоалканов

Иногда циклоалканы называют нафтенами, т. к. производные циклопентана и циклогексана содержатся в некоторых сортах нефти.

Циклопентан, циклогексан и их производные широко распространены в природе и составляют основную часть некоторых сортов нефти.

Циклопропан используют в качестве анестезирующего средства. Циклогексан используют как растворитель. Окислением циклогексана получают циклогексанол $C_6H_{11}OH$, циклогексанон $C_6H_{10}O$ и адиптиновую кислоту $HOOC(CH_2)_4COOH$. Циклогексанон является промежуточным продуктом при получении полиамидного волокна — капрона.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

1. Дайте определение циклоалканам, приведите общую формулу?
2. Назовите простейшие циклоалканы?
3. Какие реакции отличают циклоалканы от алканов?
4. Приведите основные способы получения циклоалканов?

ТЕМА 9. НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ.

АЛКЕНЫ (олефины, ЭТИЛЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ)

Непредельные, или ненасыщенные, УГЛЕВОДОРОДЫ содержат кратные углерод-углеродные связи ($>C=C<$, $-C\equiv C-$)

АЛКЕНЫ

(олефины, этиленовые углеводороды)

Общая формула C_nH_{2n} , $n \geq 2$

Алкены — это нециклические углеводороды, в молекулах которых два атома углерода находятся в состоянии sp^2 -гибридизации и связаны друг с другом двойной связью.

Длина связи $C=C$ в алкенах равна 0,134 нм. Каждый атом углерода у двойной углерод-углеродной связи соединен с тремя другими атомами и может присоединять еще один атом.

Гомологический ряд

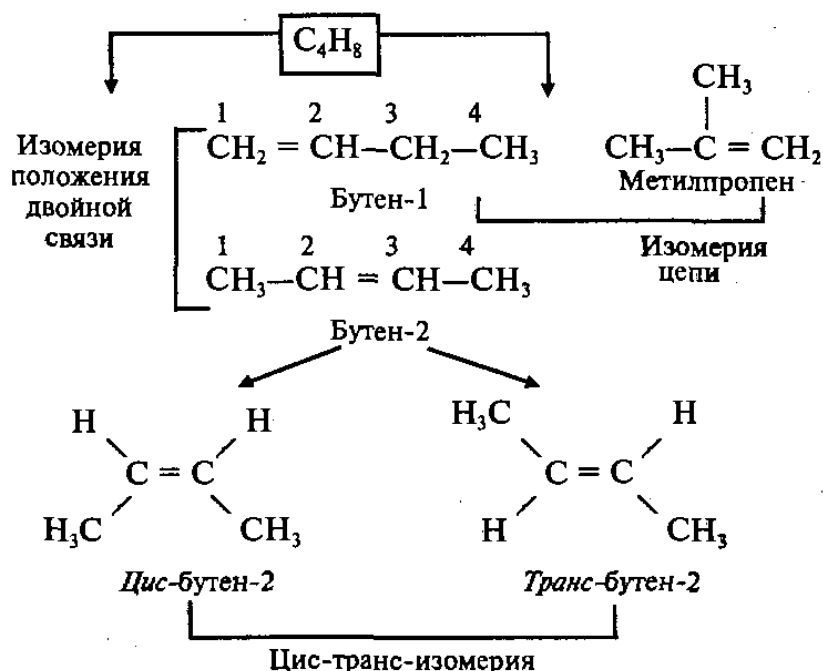
№	Формула	Название	Структурная формула
1	C_2H_4	Этен (этилен)	$CH_2=CH_2$
2	C_3H_6	Пропен-1	$CH_2=CH-CH_3$
3	C_4H_8	Бутен-1	$CH_2=CH-CH_2-CH_3$
4	C_5H_{10}	Пентен-1	$CH_2=CH-(CH_2)_2-CH_3$
5	C_6H_{12}	Гексен-1	$CH_2=CH-(CH_2)_3-CH_3$
6	C_7H_{14}	Гептен-1	$CH_2=CH-(CH_2)_4-CH_3$
7	C_8H_{16}	Октен-1	$CH_2=CH-(CH_2)_5-CH_3$
8	C_9H_{18}	Нонен-1	$CH_2=CH-(CH_2)_6-CH_3$
9	$C_{10}H_{20}$	Декен-1	$CH_2=CH-(CH_2)_7-CH_3$

Одновалентный радикал этилена ($CH_2=CH-$) называется винилом.

Изомерия и номенклатура

Для алкенов возможны 3 типа изомерии: изомерия углеродной цепи, изомерия положения двойной связи, цис-трансизомерия.

Первые 2 члена гомологического ряда — этен и пропен — изомеров, относящихся к классу алкенов, не имеют.



Алкены изомерны другому классу соединений — циклоалканам. Они имеют одинаковую общую формулу C_nH_{2n} .

Правила составления названий алкенов по международной номенклатуре

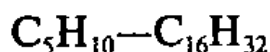
1. Найти самую длинную (главную) неразветвленную цепь углеродных атомов, которая содержит двойную связь и наибольшее число заместителей.	
2. Пронумеровать атомы углерода главной цепи. Номер атома углерода, у которого находится двойная связь должен быть	

наименьшим.	
3. Назвать заместители в алфавитном порядке и алкен, соответствующий главной цепи.	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \quad \\ 2 \text{ CH} \text{ CH}_3 \\ \\ 1 \text{ CH}_2 \end{array} $ 3,4-Диметил-3-этилпентен...
4. Цифрой указать положение двойной связи после названия главной цепи	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH} \text{ CH}_3 \\ \\ 1 \text{ CH}_2 \end{array} $ 3,4-Диметил-3-этилпентен-1

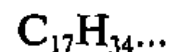
Физические свойства



газы



жидкости



твердые вещества

Плохо растворимы в воде.

Химические свойства

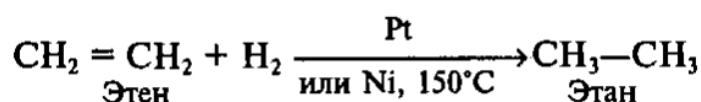
Алкены обладают большей реакционной способностью, чем алканы. Это обусловлено наличием в их молекулах двойной связи. π -связь менее прочная, чем σ -связь. Она легко разрушается под воздействием различных реагентов.

Освободившиеся в результате разрыва π -связи валентности углеродных атомов используются для присоединения атомов или групп атомов молекулы реагента.

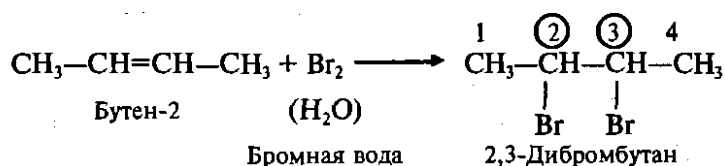
Для алкенов характерны реакции присоединения.

I. Реакции присоединения.

1. Присоединение водорода ($+H_2$) — гидрирование, образуются алканы:

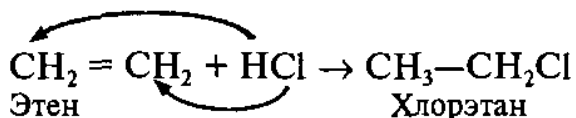


2. Присоединение галогенов (+F₂, Cl₂, Br₂, I₂) — галогенирование, образуются дигалогеналканы:



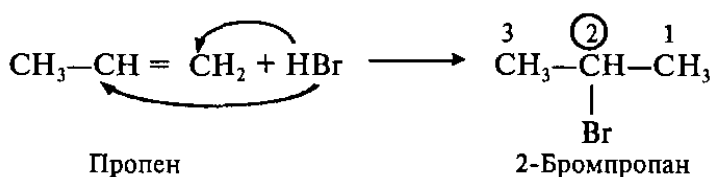
Бромная вода (раствор Br₂ в воде) имеет желтый цвет. При взаимодействии с алкенами бромная вода обесцвечивается, поэтому реакция с бромной водой используется для идентификации алкенов (качественная реакция на непредельные углеводороды).

3. Присоединение галогеноводородов (+HHal) - гидрогалогенирование, образуются моногалогеналканы:



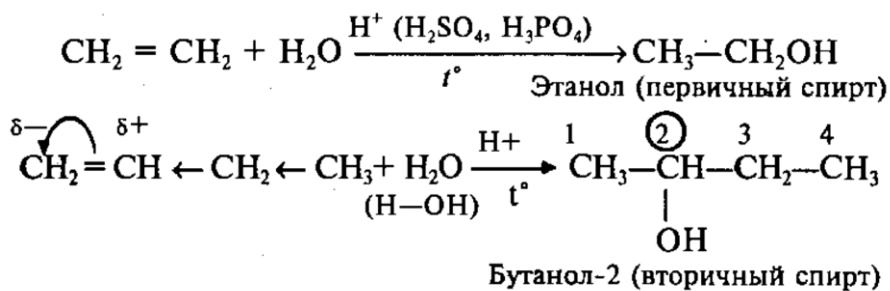
Присоединение галогеноводородов к несимметричным алкенам происходит по правилу В. В. Марковникова.

Правило Марковникова. При присоединении веществ типа HX (X = Hal, OH и т. д.) к несимметричным алкенам атом водорода присоединяется к атому углерода у кратной связи, связанному с большим числом атомов водорода.



4. Присоединение воды (+H₂O) — гидратация, образуются предельные одноатомные спирты.

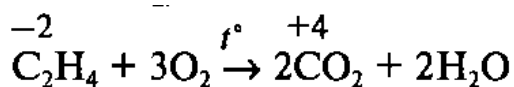
Присоединение воды происходит по правилу Марковникова:



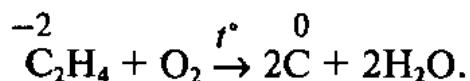
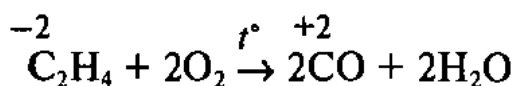
II. Реакции окисления

1. Горение:

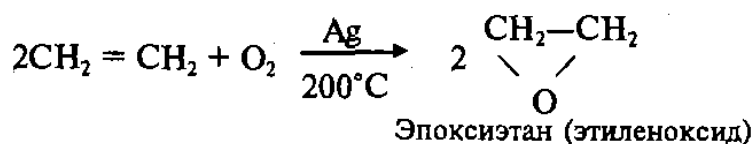
а) полное (избыток O_2)



б) неполное (недостаток кислорода)



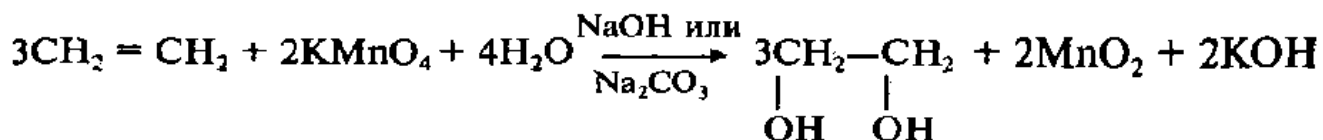
2 Взаимодействие с O_2 в присутствии катализатора (образуются эпоксиды):



3. Неполное окисление под действием окислителей типа KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

При действии разбавленного водного раствора KMnO_4 в щелочной среде происходит гидроксилирование алкенов (введение гидроксогруппы) с образованием диолов (*реакция Е. Е. Вагнера*).

Раствор KMnO_4 при этом обесцвечивается:

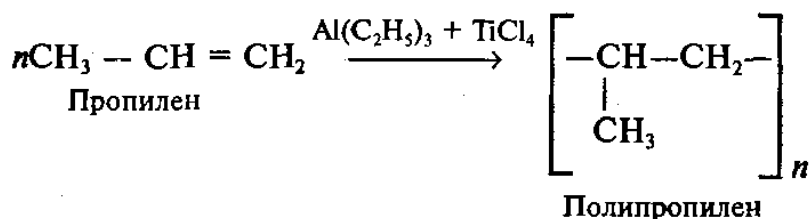
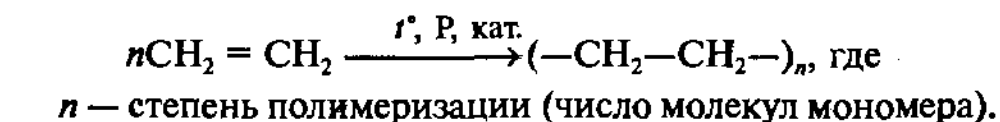
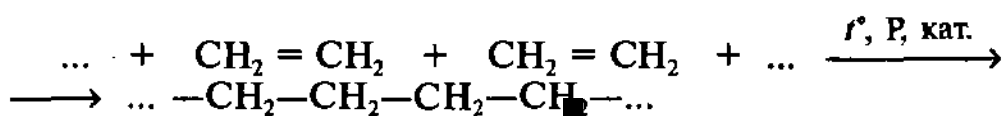


Аналогично происходит реакция алкена с разбавленным раствором KMnO_4 в кислой среде. Реакция с KMnO_4 является качественной реакцией на непредельные углеводороды, в том числе на алкены.

III. Реакции полимеризации

Процесс полимеризации алкенов открыт А. М. Бутлеровым.

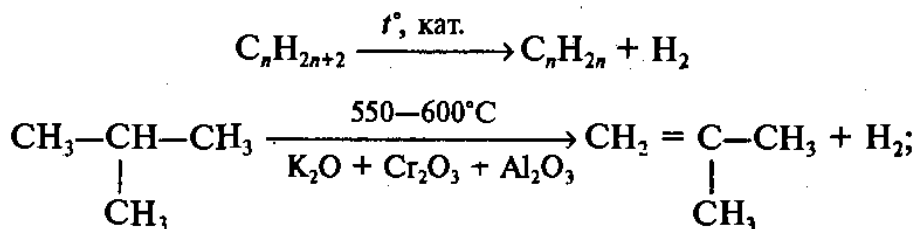
Полимеризацией называется процесс соединения одинаковых молекул (мономеров), протекающий за счет разрыва кратных связей, с образованием высокомолекулярного соединения (полимера).



Получение

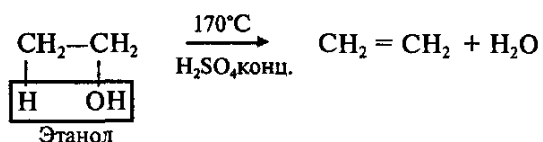
1. В промышленности

- крекинг алканов;
- дегидрирование алканов

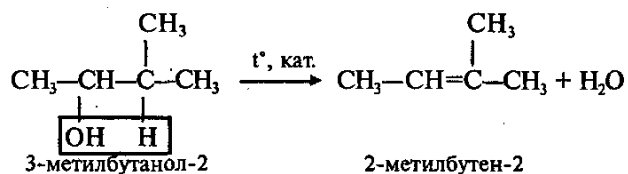


2. В лаборатории:

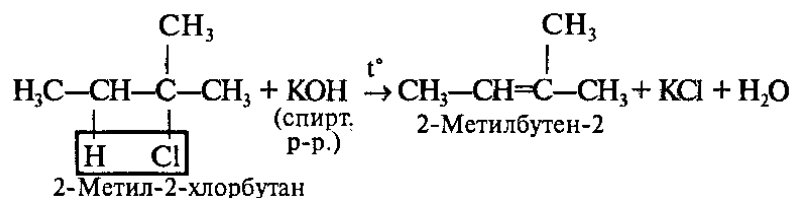
- Дегидратация спиртов (t° , катализаторы: H_2SO_4 , H_3PO_4 , Al_2O_3 , ZnCl_2):



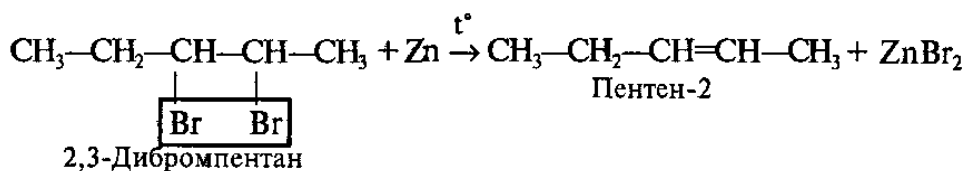
При дегидратации спиртов атом водорода отщепляется от атома углерода, связанного с наименьшим числом атомов водорода (правило А. М. Зайцева):

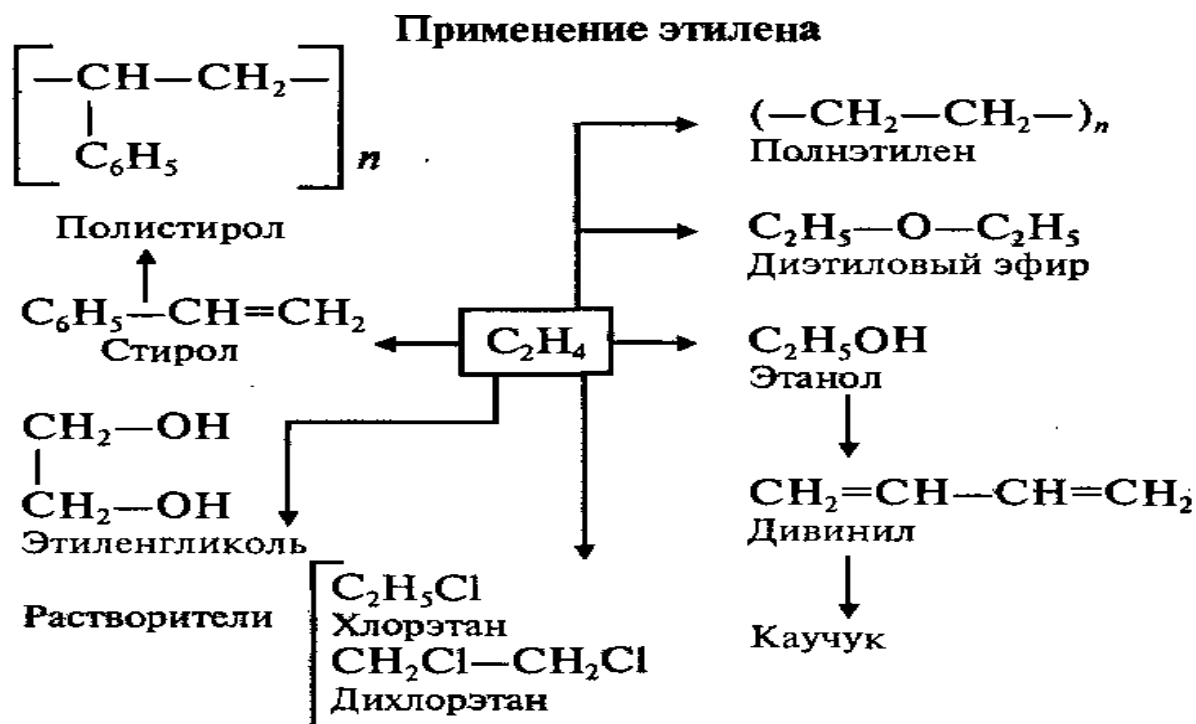


2) Дегидрогалогенирование моногалогеналканов ($-\text{HHal}$) действием твердой щелочи или ее спиртового раствора (по правилу А. М. Зайцева):



3) Дегалогенирование (-2Hal) дигалогеналканов с атомами галогена у соседних атомов «С» действием Zn или Mg:





ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

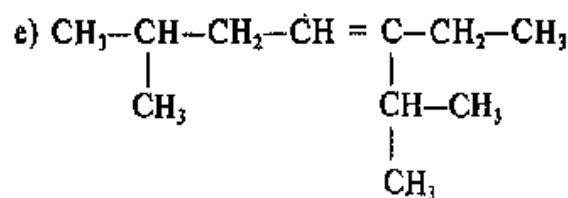
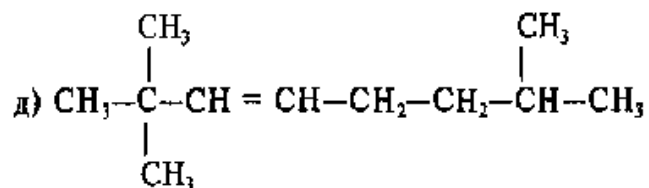
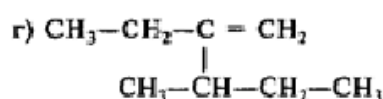
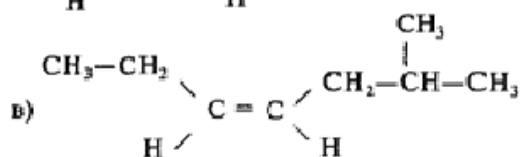
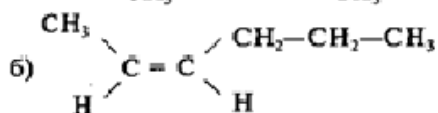
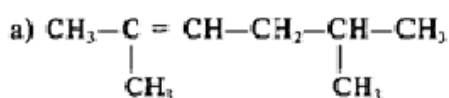
1. Какие углеводороды называются непредельными?.
2. Какие непредельные углеводороды называются алкенами? Напишите общую формулу гомологического ряда алкенов.
3. Напишите молекулярные формулы и названия первых четырех членов гомологического ряда алкенов.
4. Укажите валентное состояние и тип гибридизации орбиталей атомов углерода, связанных двойной связью в молекулах алкенов.
5. Какие типы изомерии характерны для алкенов? Напишите структурные формулы изомеров пентена и назовите их по международной номенклатуре.
6. Объясните, почему для алкенов возможна геометрическая изомерия.
7. Какой тип реакций характерен для алкенов? Почему?
8. Какие виды реакций присоединения характерны для алкенов?
9. Сформулируйте правило Марковникова.
10. Какие реакции являются качественными реакциями на алкены? Напишите уравнения этих реакций.

11. Что называется полимеризацией?

12. Какими способами получают алкены; а) в промышленности; б) в лабораторных условиях?

13. Какие продукты можно получать из этилена?

14. Назовите алкены по международной номенклатуре. Укажите какие из этих веществ изомерны.



15. Напишите структурные формулы алкенов:

а) транс-5-метилгептен-2;

б) 2,5-диметилгексен-1;

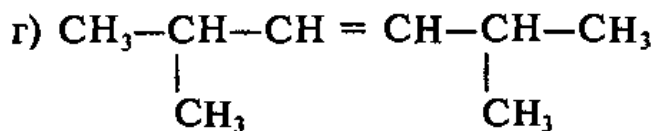
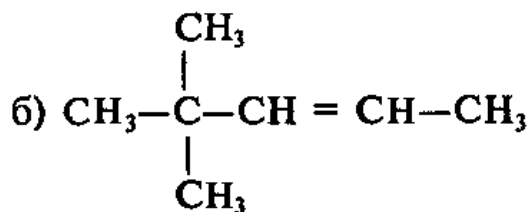
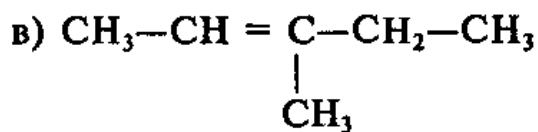
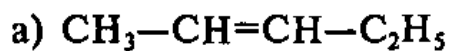
в) 2,3-диметилбутен-2;

г) 2,4,4-триметилпентен-2;

д) 2-метил-3,6-диэтилоктен-4;

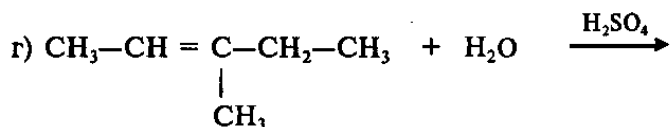
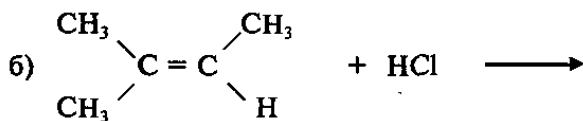
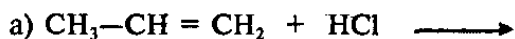
е) 3-этилгексен-3.

16. Напишите формулы геометрических изомеров соединений:

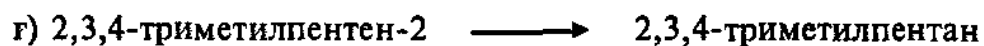
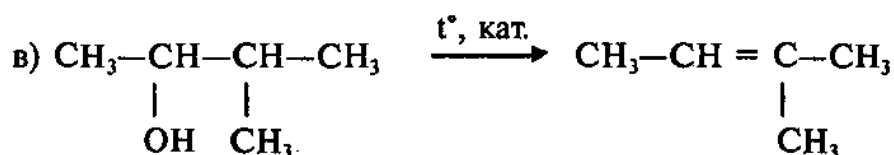
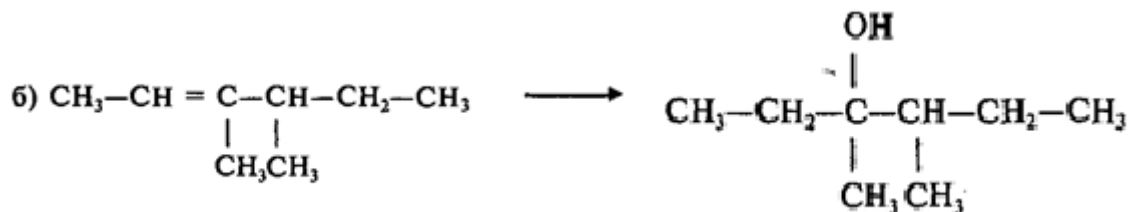
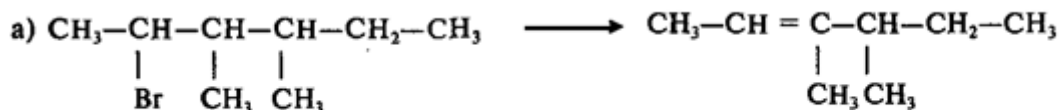


Назовите изомеры.

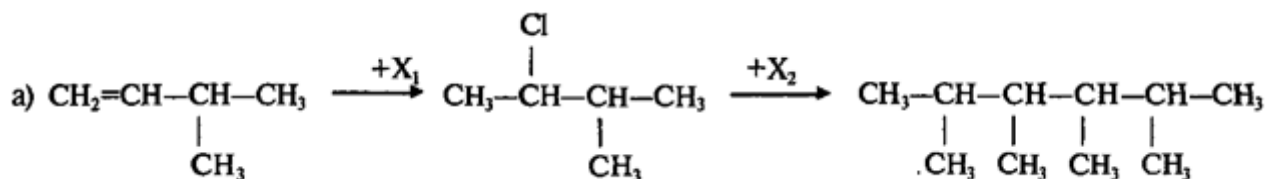
17. Используя правило Марковникова напишите уравнения реакций присоединения. Назовите продукты реакции.

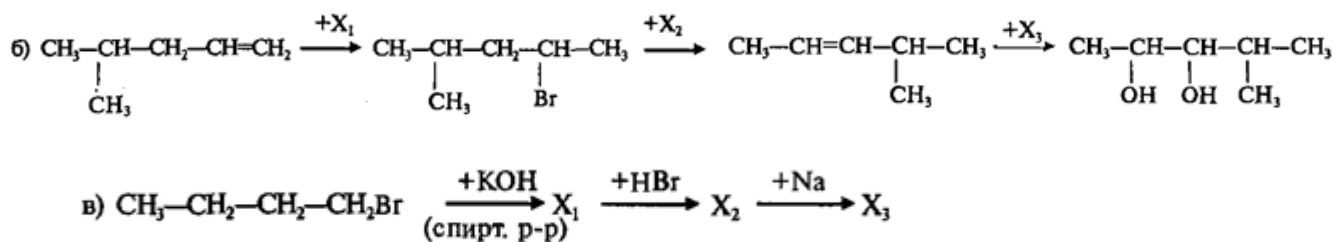


18. Напишите уравнения реакций следующих превращений:



19. Напишите реакции превращений. Назовите продукты.





ТЕМА 9. ДИЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (АЛКАДИЕНЫ). КАУЧУКИ

Диеновые углеводороды (алкадиены) — это углеводороды, в молекулах которых между атомами углерода имеются две двойные связи.

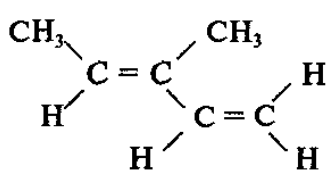
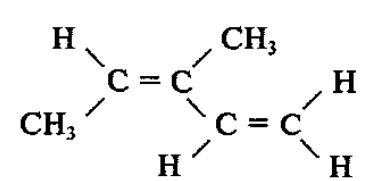
Общая формула: $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$, где $n \geq 3$.

Классификация

Тип диена	Взаимное расположение двойных связей в молекулах	Примеры
1. Диены с кумулированными связями	Две двойные связи находятся у одного атома углерода	$\text{CH}_2 = \text{C} = \text{CH}_2$ Пропадиен (аллен)
2. Диены с сопряженными связями	Двойные связи разделены одной одинарной связью	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$ Бутадиен-1,3
3. Диены с изолированными связями	Двойные связи разделены двумя или более одинарными связями	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$ Пентадиен-1,4

Изомерия и номенклатура

Рассмотрим изомерию и номенклатуру диенов на примере диенового углеводорода с эмпирической формулой C_6H_{10} :

Структурная изомерия цепи	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ Гексадиен-2,4 $\text{CH}_3-\text{CH}=\underset{\begin{array}{c} \\ \text{CH}_3 \end{array}}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 3-Метилпентадиен-1,3
Структурная изомерия взаимного положения двойных связей	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ Гексадиен-1,4 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ Гексадиен-1,5
Пространственная изомерия	 <i>цис</i> -3-Метилпентадиен-1,3  <i>транс</i> -3-Метилпентадиен-1,3
Межклассовая изомерия	$\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ Гексин-1 и его изомеры

Наибольшее практическое значение имеют диены с сопряженными СВЯЗЯМИ:

Формула	Название		Физические свойства
	международное	тривиальное	
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	Бутадиен-1,3	Дивинил	Газ, $t^\circ_{\text{кип.}} = -5^\circ\text{C}$
$\text{CH}_2=\underset{\begin{array}{c} \\ \text{CH}_3 \end{array}}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$	2-Метилбутадиен-1,3	Изопрен	Легкокипящая жидкость

Электронное строение молекулы бутадиена-1,3

Атомы углерода в молекуле бутадиена-1,3 находятся во втором

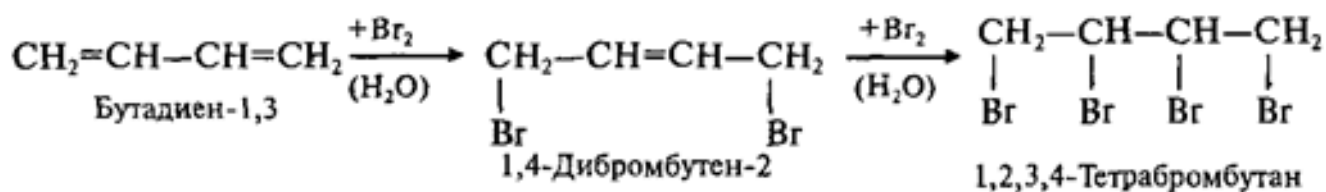
валентном состоянии (sp^2 -гибридизация):

Электронные облака p-электронов, не участвующие в гибридизации, перпендикулярны плоскости, в которой расположены σ -связи. Эти четыре π -электрона образуют общее π -электронное облако, в результате чего происходит делокализация двойных связей в молекуле, связи между C1 и C2, C3 и C4 удлиняются (по сравнению с обычной двойной связью), а связь между C2 и C3 укорачивается (по сравнению с одинарной связью):

Такая особенность строения называется эффектом сопряжения двойных связей и определяет реакционную способность диенов.

Химические свойства

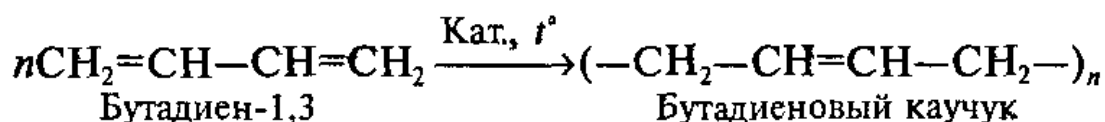
1. Реакции присоединения; например, присоединение галогенов:



Бромная вода обесцвечивается.

Обычно присоединение происходит по концам молекулы бутадиена-1,3, π -связи разрываются, к крайним атомам углерода присоединяются атомы брома, а свободные валентности образуют новую π -связь, т.е. в результате присоединения происходит перемещение двойной связи. При избытке брома может быть присоединена еще одна молекула его по месту образовавшейся двойной связи.

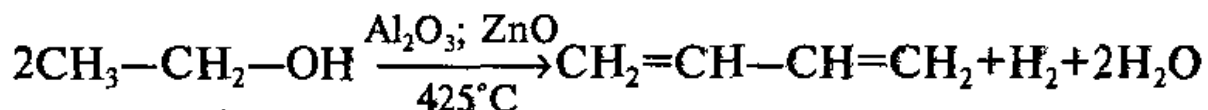
2. Реакции полимеризации:



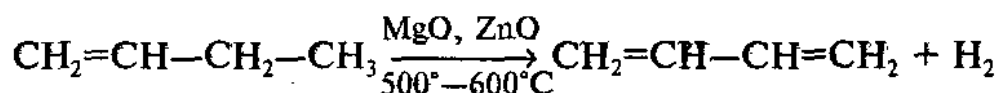
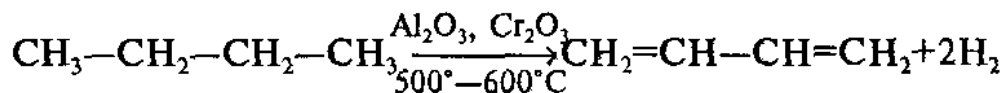
Способы получения

1. Получение бутадиена-1,3:

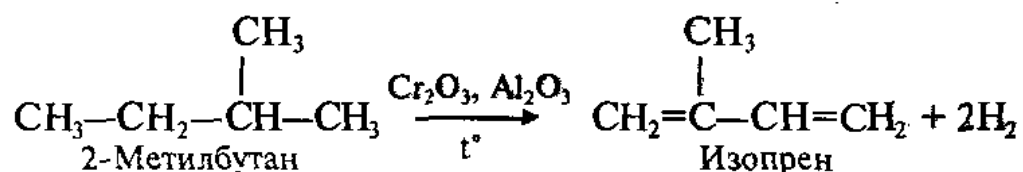
1) Дегидрирование и дегидратация этанола (реакция Лебедева):



2) Дегидрирование н-бутана или бутена-1:



2. Получение изопрена



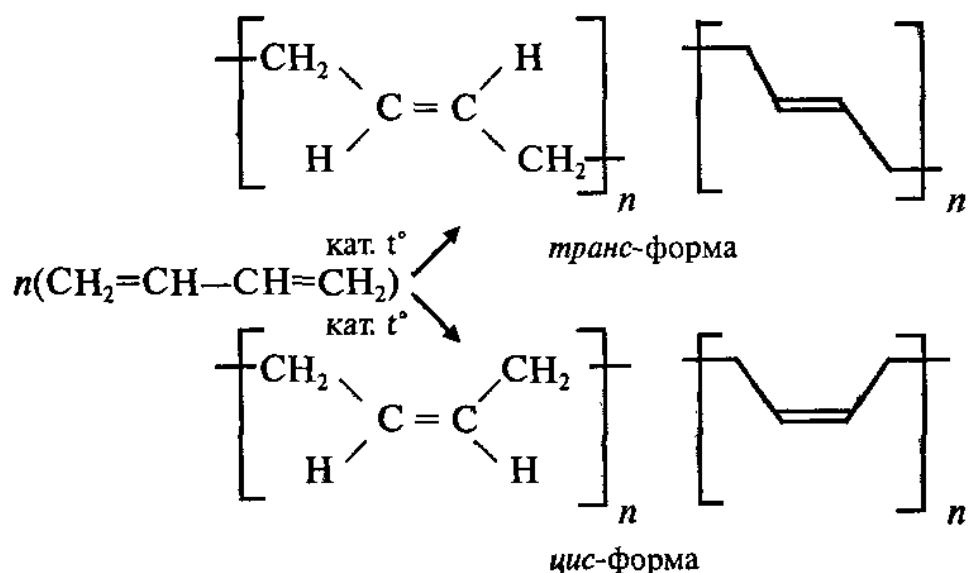
КАУЧУКИ

Каучуки — природные или синтетические продукты полимеризации некоторых диеновых углеводородов с сопряженными связями. Важнейшими физическими свойствами каучуков являются: эластичность (т. е. способность восстанавливать форму); непроницаемость для воды и газов.

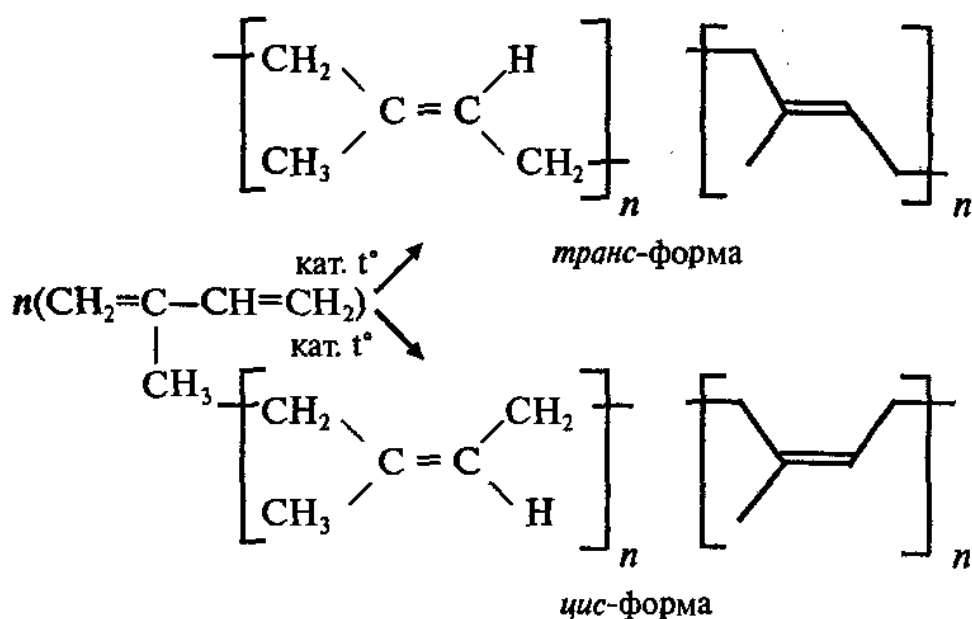
1. Натуральный каучук	Сок дерева гевея («као чоу» – слезы дерева)	$\begin{array}{c} (-\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-)_n \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
2. Синтетические каучуки	Бутадиеновый	$(-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-)_n$
	Изопреновый	$\begin{array}{c} (-\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-)_n \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
	Хлоропреновый	$\begin{array}{c} (-\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-)_n \\ \\ \text{Cl} \end{array}$
	Бутадиен-стирольный	$(-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-)_n$ 

Получение каучуков

1. Получение бутадиенового каучука (метод Лебедева)



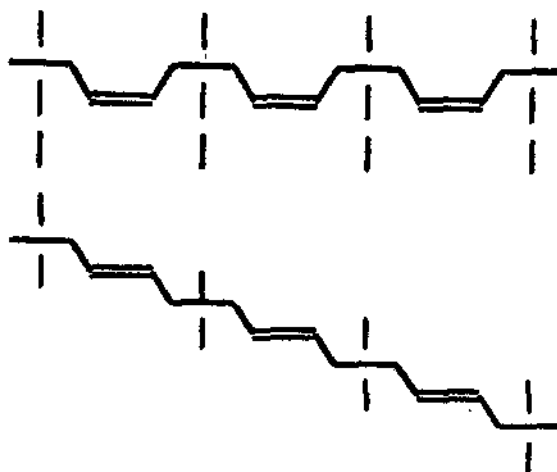
2. Получение изопренового каучука



Макромолекулы каучуков имеют стереорегулярное строение, т.е. структурные звенья и функциональные группы расположены в пространстве в определенном порядке.

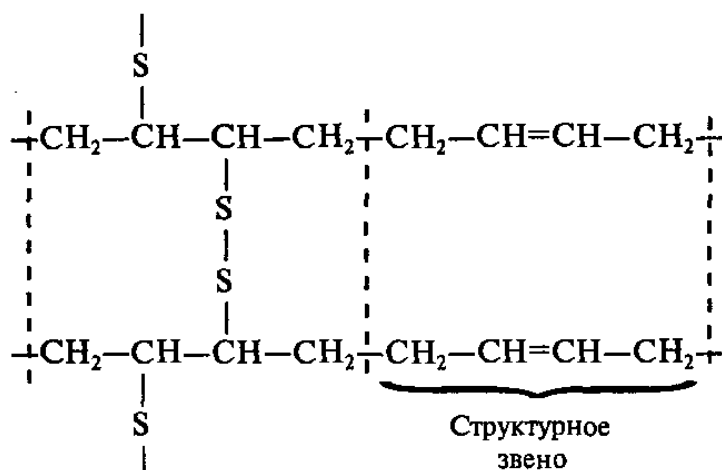
цис-Форма более эластична, так как легко скручивается в клубок.

транс-Форма менее эластична, так как макромолекулы более вытянуты.



Вулканизация каучуков

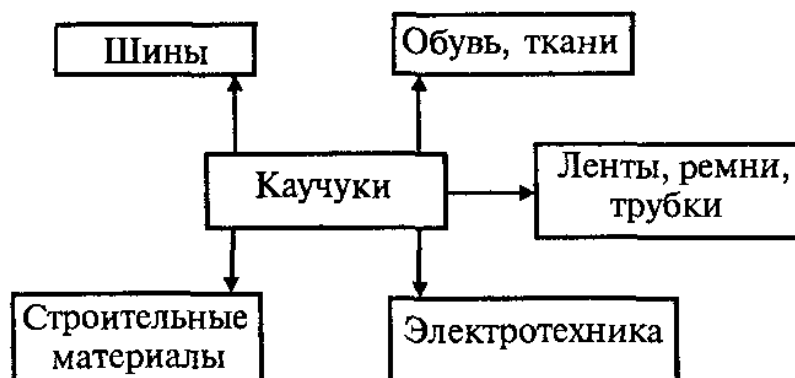
При взаимодействии каучуков с серой происходит образование дисульфидных связей между макромолекулами каучука по месту разрыва двойных связей.



Чем больше серы, тем больше образуется дисульфидных связей (вулканизация каучука). В результате образуются мягкие или твердые резины.



Применение каучуков



ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

1. Какие соединения называются диеновыми углеводородами?
2. Как можно классифицировать диеновые углеводороды?
3. Какие виды изомерии характерны для диеновых углеводородов?

Приведите примеры.

4. В каком валентном состоянии находятся атомы углерода в молекуле

бутадиена-1,3?

5. Какие типы реакций наиболее характерны для диеновых углеводородов и почему?

6. Что такое каучуки?

7. Каковы важнейшие свойства каучука?

8. Опишите получение каучука по способу Лебедева.

10. Что такое вулканизация каучука?

11. В чем отличие резины от каучука?

12. Напишите структурные формулы всех углеводородов состава C_5H_8 .

Назовите их по международной номенклатуре.

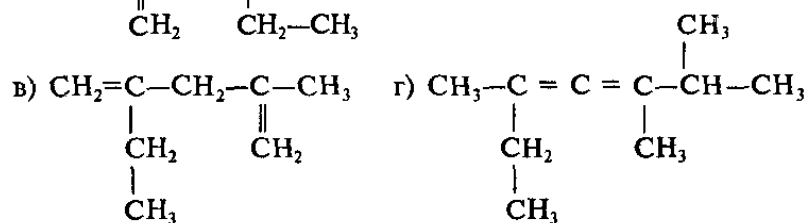
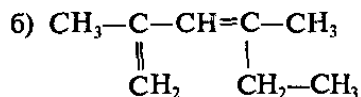
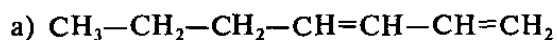
13. Напишите структурные формулы соединений:

а) 2,3-ди-метилбутадиен-1,3; б) гексадиен-1,5; в) бутадиен-1,2;

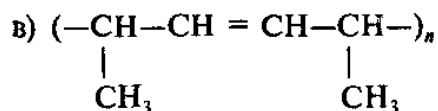
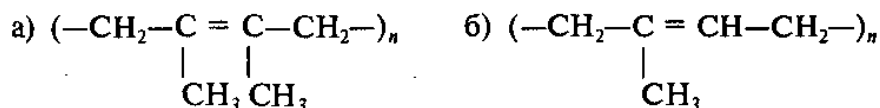
г) 2-метилбутадиен-1,3; д) гексадиен-2,4.

Укажите диены с сопряженными связями.

14. Назовите вещества, укажите тип диенового углеводорода:



7. Из каких мономеров можно получить полимеры указанного строения:



Назовите эти мономеры.

ТЕМА 10. АЛКИНЫ (АЦЕТИЛЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ)

Алкины — это углеводороды, в молекулах которых два атома углерода находятся в состоянии sp -гибридизации и связаны друг с другом тройной связью: $\text{—C}\equiv\text{C—}$

Общая формула: $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$, $n \geq 2$.

Длина связи $\text{C}\equiv\text{C}$ в алкинах равна 0,120 нм.

Каждый атом углерода в состоянии sp -гибридизации связан с двумя другими атомами и может присоединять еще два атома.

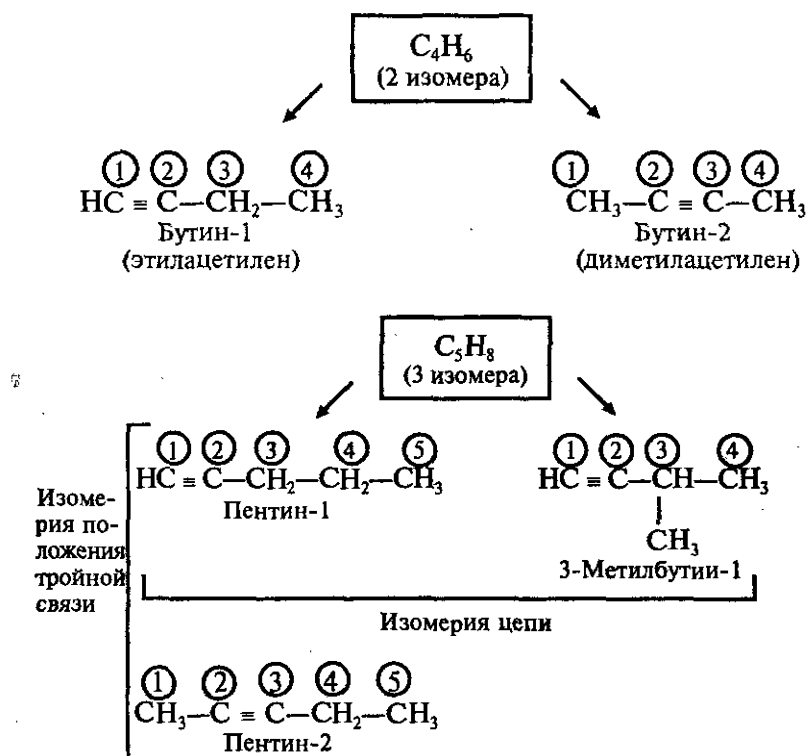
Гомологический ряд

Молекулярная формула алкина $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$	Название алкина	
	Международная номенклатура	Рациональная номенклатура
C_2H_2	Этин	Ацетилен
C_3H_4	Пропин	Метилацетилен
C_4H_6	Бутин	
C_5H_8	Пентин	

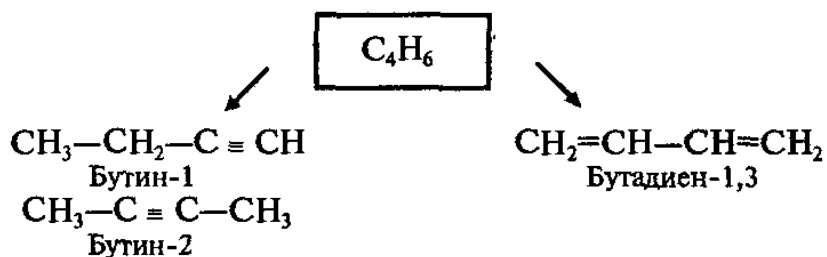
Изомерия и номенклатура

Существует 2 типа изомерии алкинов: изомерия положения тройной связи и изомерия цепи. Первые два члена гомологического ряда — этин и пропин — изомеров не имеют.

В случае бутинов возможен только один вид изомерии — изомерия положения тройной связи.



Алкины изомерны другому классу соединений — алкадиенам:



Правила составления названий алкинов по международной номенклатуре аналогичны правилам для алкенов.

Физические свойства

C₂H₂...C₄H₆
Газы

C₅H₈...C₁₅H₂₈
Жидкости

C₁₆H₃₀...
Твердые вещества

Плохо растворимы в воде.

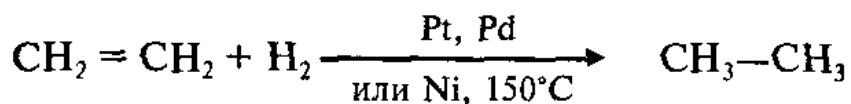
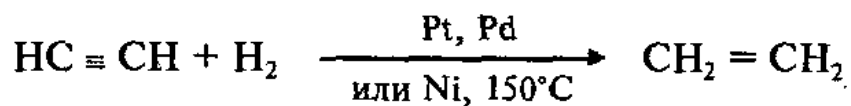
Химические свойства

Алкины во многих реакциях обладают большей реакционной способностью, чем алкены. Для алкинов, как и для алкенов, характерны реакции присоединения. Так как тройная связь содержит две π -связи, алкины могут вступать в реакции двойного присоединения (присоединять 2 молекулы реагента по тройной связи). Присоединение несимметричных реагентов к несимметричным алкинам происходит по правилу Марковникова.

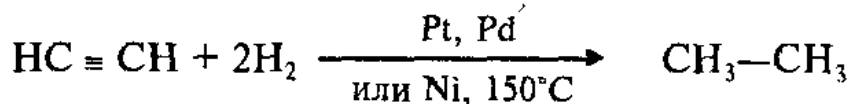
I. Реакции присоединения:

1. Присоединение водорода (гидрирование)

На I ступени образуются алкены, на II ступени — алканы: Pt, Pd

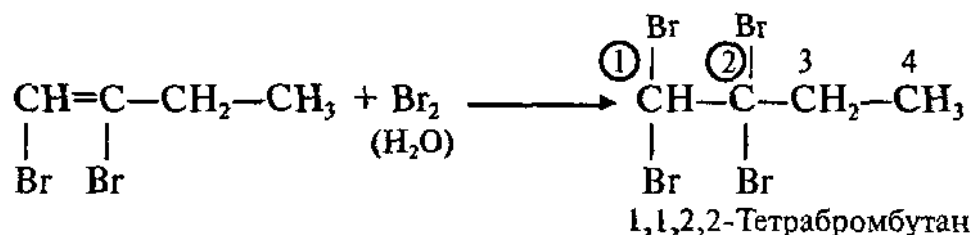
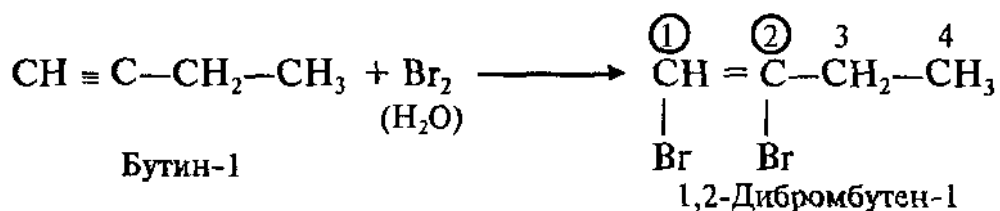


Суммарное уравнение:



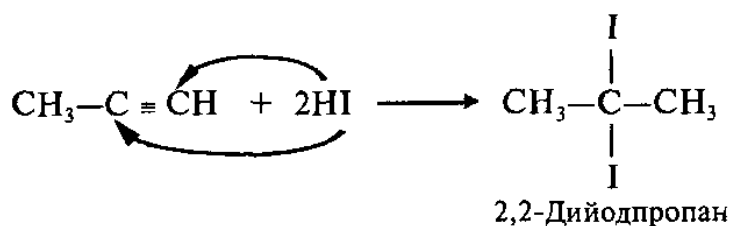
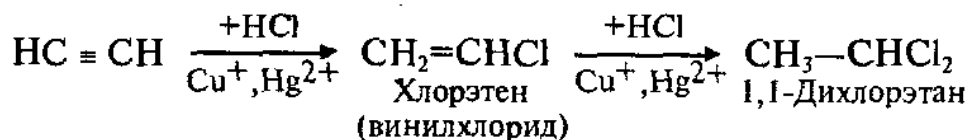
2. Присоединение галогенов (галогенирование)

На I ступени образуются дигалогеналкены, на II — тетрагалогеналканы:



Реакция алкинов с бромной водой — качественная реакция на алкины. Бромная вода обесцвечивается.

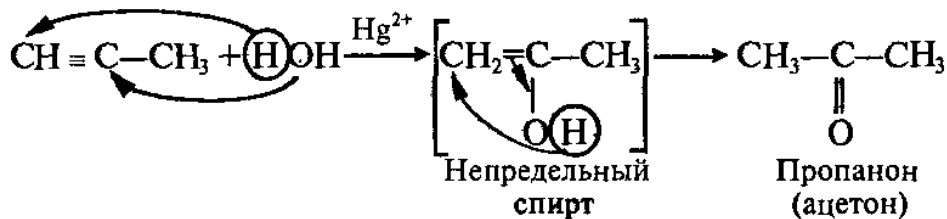
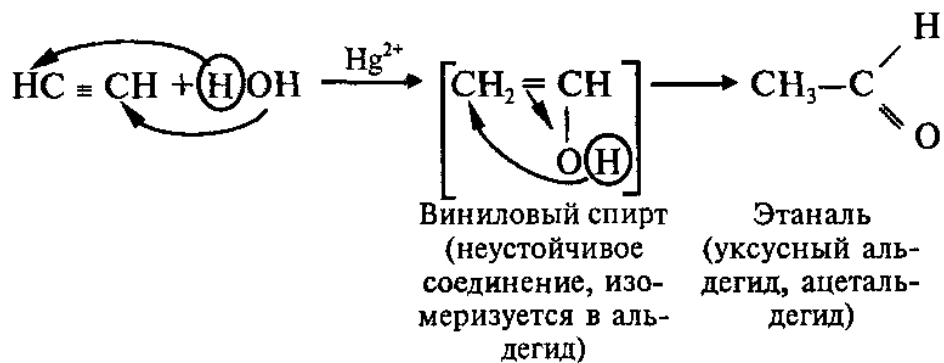
3. Присоединение галогеноводородов (гидрогалогенирование) На I ступени образуются моногалогеналкены, на II — дигалогеналканы:



4. Присоединение воды (гидратация)

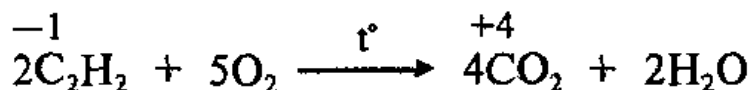
Происходит по правилу Марковникова.

Ацетилен образует альдегид, его гомологи — кетоны (реакция М. Г. Кучерова):



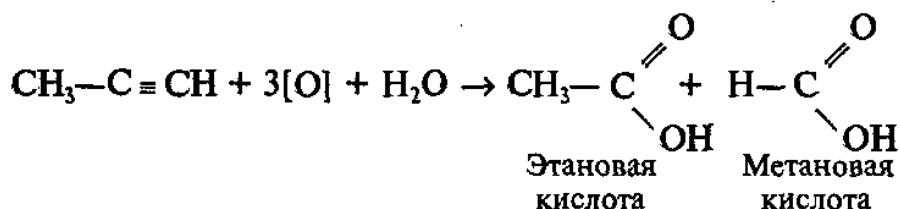
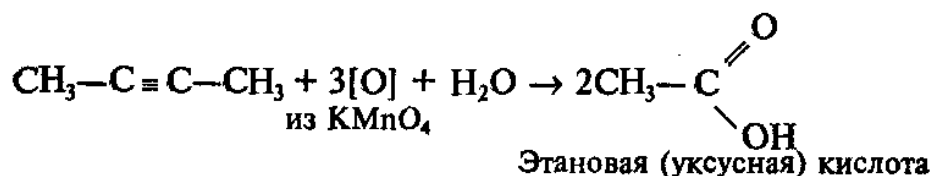
II. Реакции окисления

1. Горение (полное окисление)

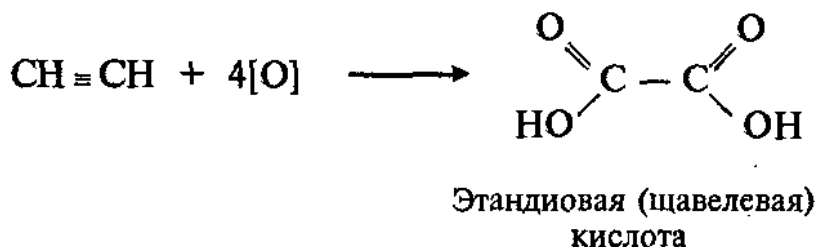


Неполное окисление (под действием окислителей типа KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)

При действии сильных окислителей (KMnO_4 в нейтральной среде, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в кислой среде) алкины окисляются с разрывом молекулы по тройной связи (кроме ацетилена). Конечным продуктом реакции являются карбоновые кислоты:



При неполном окислении ацетилена образуется двухосновная щавелевая кислота:

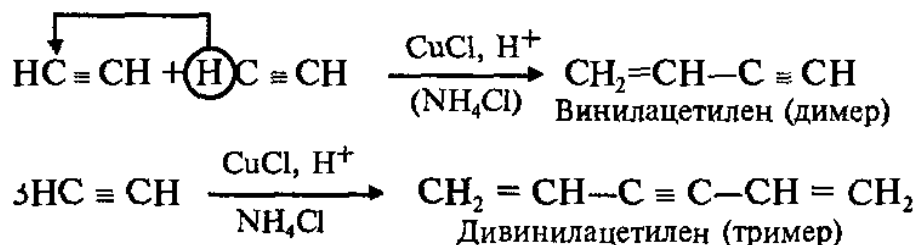


Реакция с KMnO_4 является качественной реакцией на алкины. Раствор KMnO_4 обесцвечивается.

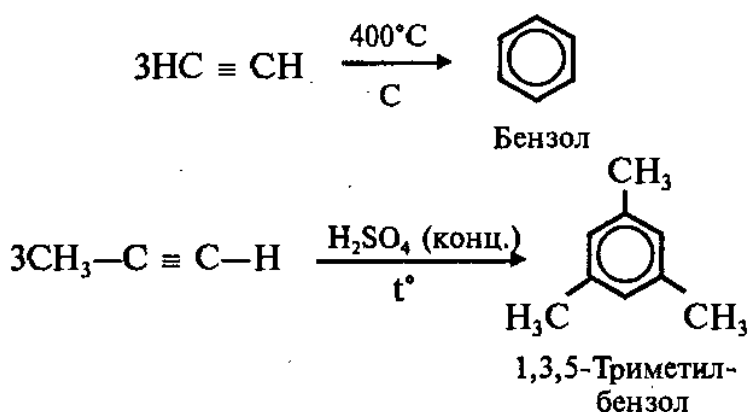
III. Реакции полимеризации

Алкины могут образовывать линейные димеры, тримеры и полимеры, циклические тримеры.

Линейная полимеризация ацетилена происходит в присутствии солей Cu^+ (Ньюленд):

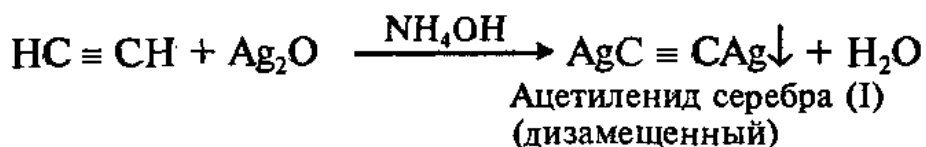
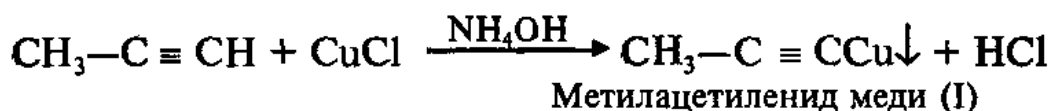
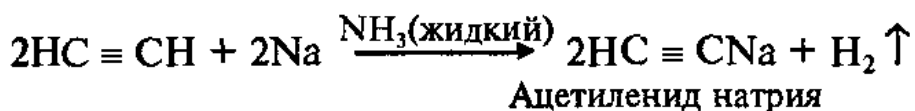


Циклотримеризация алкинов приводит к бензолу и другим ароматическим углеводородам (Н. Д. Зелинский, Б. А. Казанский):



IV. Реакции замещения атомов «Н», связанных с sp -гибридизованными атомами углерода

Атомы водорода, связанные с sp -гибридизованными атомами углерода в молекулах алкинов, обладают значительной подвижностью, что объясняется поляризацией связи $\text{C} \equiv \text{H}$. В связи с этим данные атомы водорода могут замещаться атомами металлов, в результате чего образуются ацетилениды. Способность к таким реакциям отличает алкины от других непредельных углеводородов.

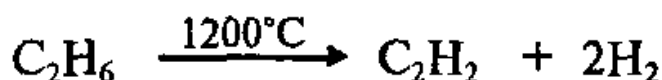


Получение алкинов

Ацетилен

В промышленности

Термическое разложение природного газа или УВ нефти:



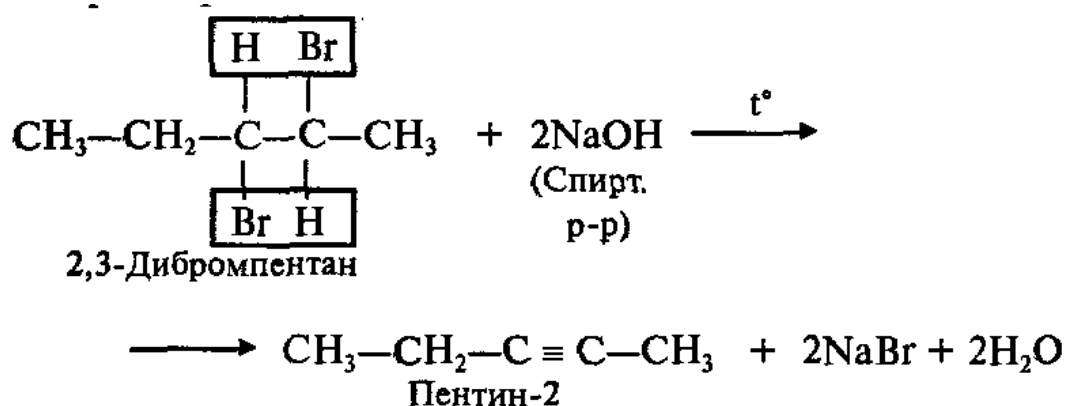
В лаборатории

Гидролиз карбида кальция (реакция впервые осуществлена немецким химиком Ф. Велером):

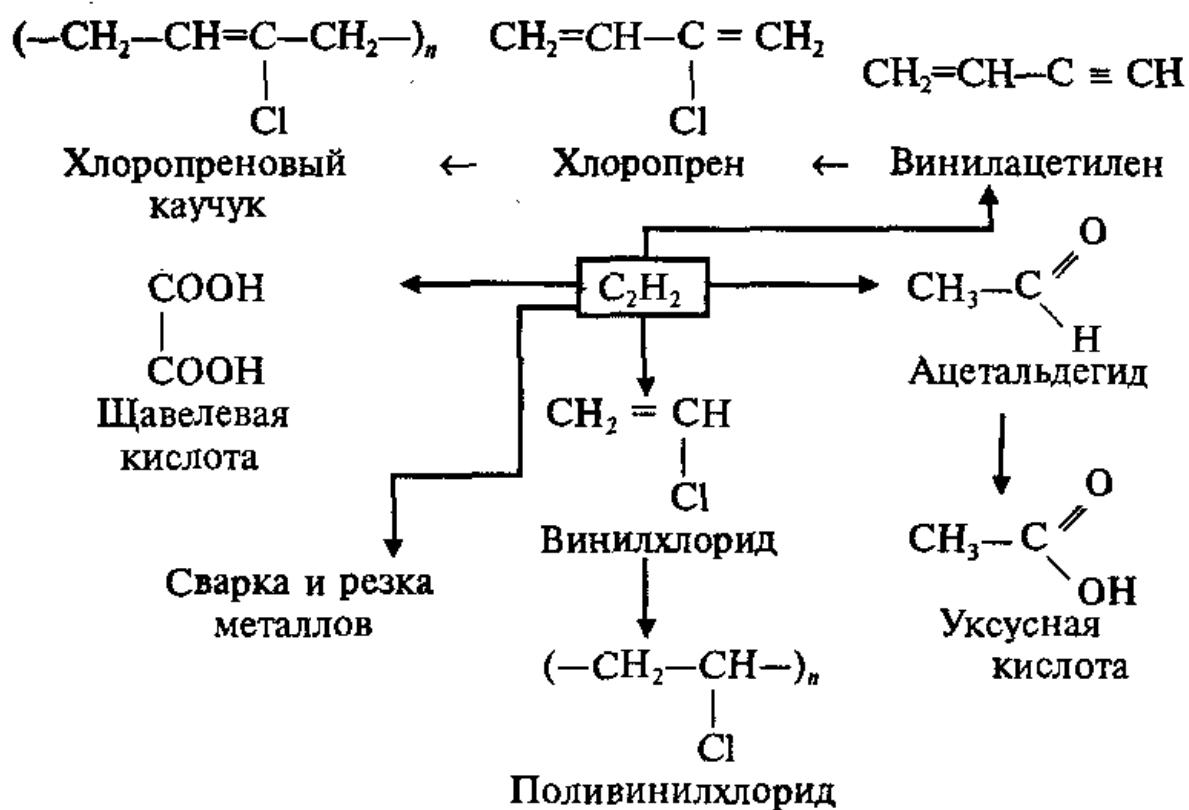


Гомологи ацетилена

Дегидрогалогенирование дигалогеналканов ($-\text{C}(\text{H})\text{X}_2-$) действием спиртового раствора щелочи или твердой щелочи при нагревании:



Применение ацетилена



ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

1. Какие углеводороды называются алкинами? Какова общая формула гомологического ряда алкинов?
2. Напишите молекулярные формулы и названия первых четырех членов гомологического ряда алкинов.

3. Укажите тип гибридизации орбиталей атомов углерода, связанных тройной связью.

4. Какие типы изомерии характерны для алкинов? Возможна ли для алкинов цис-транс-изомерия?

5. Напишите структурные формулы изомеров пентина и назовите их по международной номенклатуре.

6. Какой тип реакций характерен для алкинов? Почему?

7. Напишите уравнения реакций присоединения, характерных для пропина.

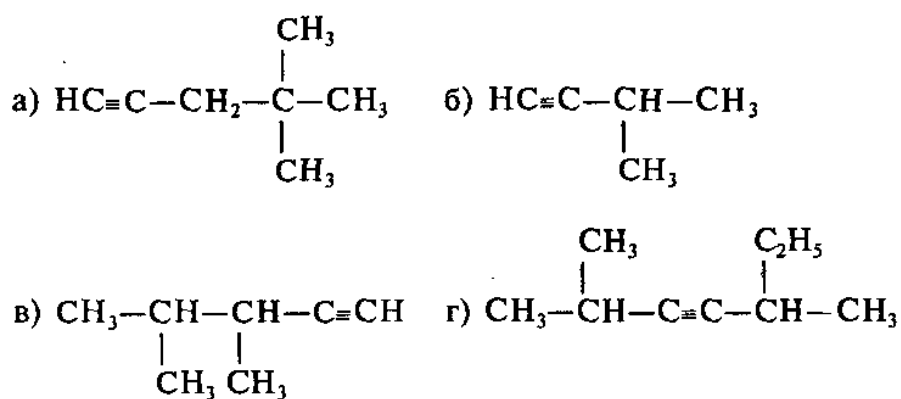
8. Какие реакции являются качественными реакциями на алкины? Напишите уравнения этих реакций.

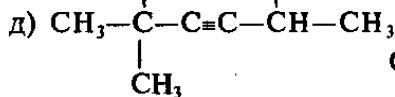
9. Напишите уравнения реакций димеризации и циклической тримеризации пропина.

10. С помощью каких реакций можно отличить ацетилен от этилена? Напишите уравнения этих реакций.

11. Напишите уравнения реакций получения ацетилена. Для получения каких продуктов используется ацетилен?

12. Назовите следующие углеводороды по международной номенклатуре:




$$\text{e) } \begin{array}{ccccccc} & & \text{CH}_3 & & \text{CH}-\text{CH}_3 & & \\ & & | & & | & & \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2- & \text{C} & -\text{C}\equiv\text{C}- & \text{CH} & -\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ & | & & & & & \\ & \text{CH}_3 & & & & & \end{array}$$

а) 4-метилпентин-2;

в) 3,4-диметилпентин-1;

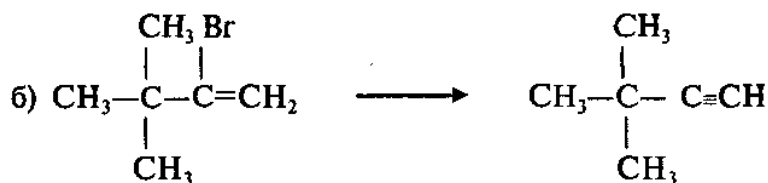
д) 2,7-диметил-3-этилоктин-4;

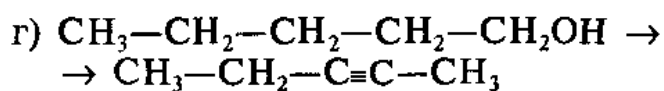
Укажите, какие из этих веществ изомерны между собой.

15. Напишите структурные формулы всех ацетиленовых углеводов, молекулярной формулой C_7H_{12} , главная цепь которых состоит из пяти атомов, и назовите их по международной номенклатуре.

16. Напишите структурные формулы всех алкинов, образующих при гидрировании 2,2-диметилгексан.

a) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \longrightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$

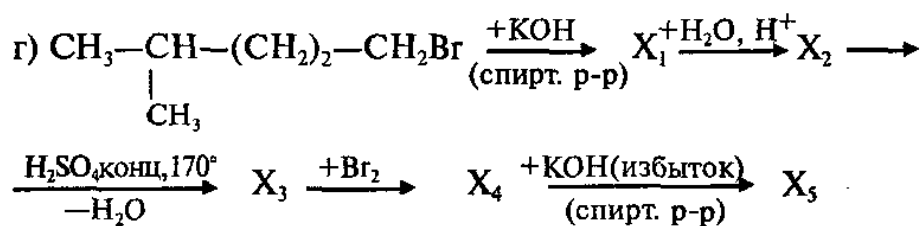
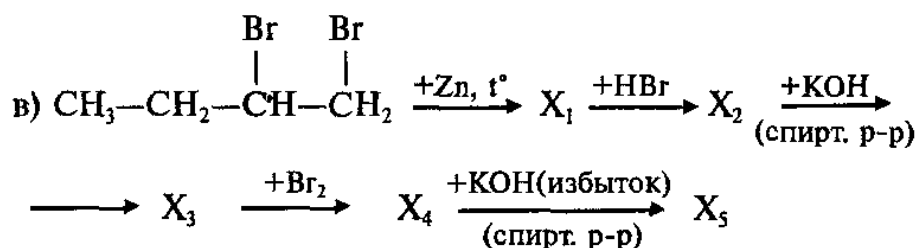
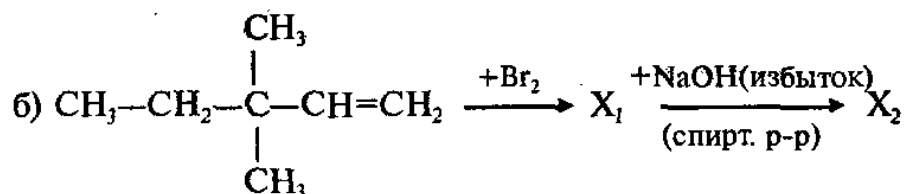
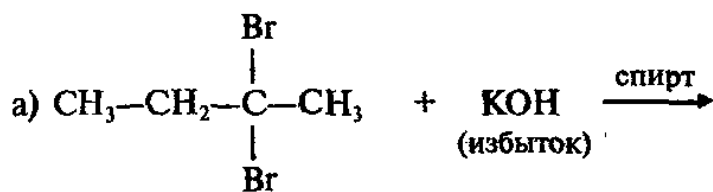




Назовите все вещества.

(Превращения в, г, д осуществляются в несколько стадий.)

18. Напишите уравнения реакций следующих превращений:

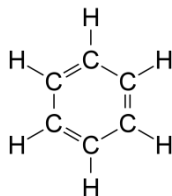


Назовите все вещества

ТЕМА 11. АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (АРЕНЫ). БЕНЗОЛ

Арены – карбоциклические углеводороды, в молекулах которых содержатся ядра (кольца) бензола.

Бензольным ядром (кольцом) называется циклическое соединение шести атомов углерода с особым (ароматическим) характером связи.



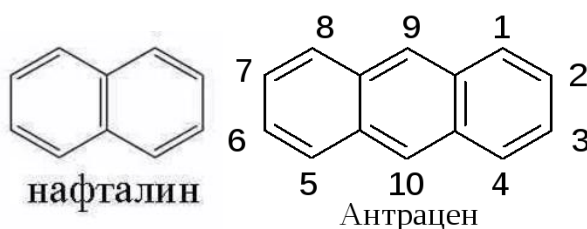
бензольное ядро

По составу ароматические углеводороды относятся к ненасыщенным (непредельным) соединениям, но они проявляют свойства, характерные для насыщенных (предельных) соединений. Такая особенность ароматических веществ объясняется характером связи в бензольном ядре.

Ароматические углеводороды могут быть:

- моноциклические (содержат одно бензольное ядро);
- полициклические (содержат несколько бензольных ядер).

Примеры полициклических аренов:



нафталин

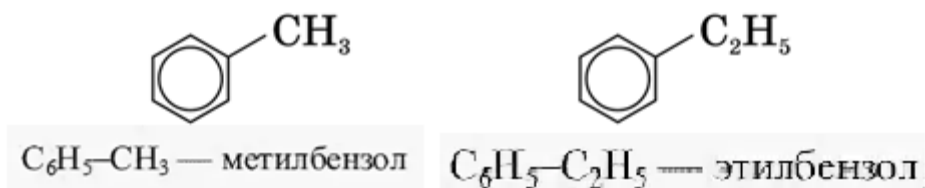
Антрацен

БЕНЗОЛ

Простейшим представителем моноциклических аренов является бензол C_6H_6 .

Гомологический ряд бензола имеет общую формулу C_nH_{2n-6} , где $n \geq 6$. Гомологи можно рассматривать как производные бензола, у которых один или несколько атомов водорода замещены различными радикалами.

Например:

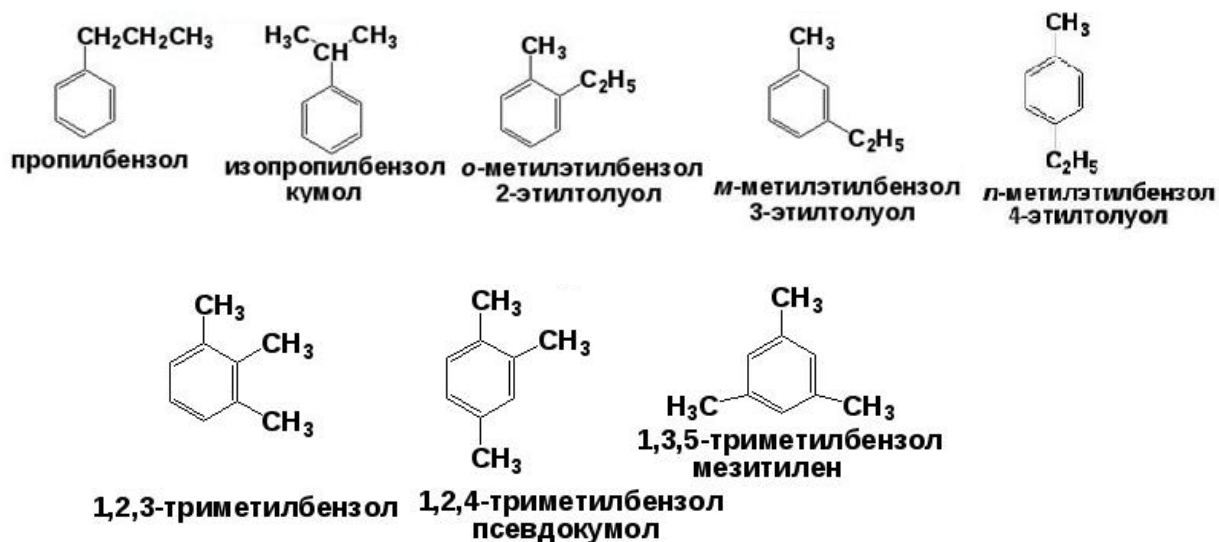


Номенклатура и изомерия

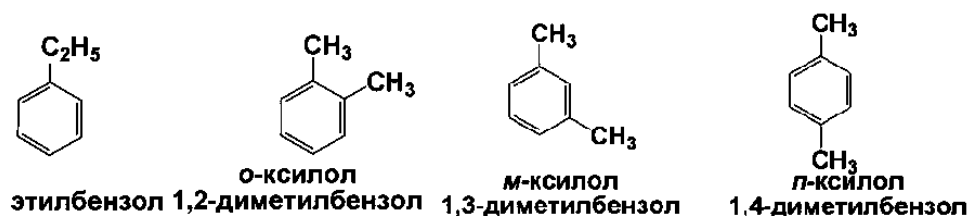
Названия ароматических углеводородов происходят от слова «бензол» с указанием радикалов и их положения.

Изомерия структурная зависит от строения цепи (видов радикалов) и положения радикалов.

Пример 1. Изомеры состава C_9H_{12} с разными видами радикалов:

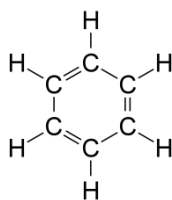


Пример 2. Изомеры состава C_8H_{10} с разным положением радикалов:



Электронное строение молекулы бензола

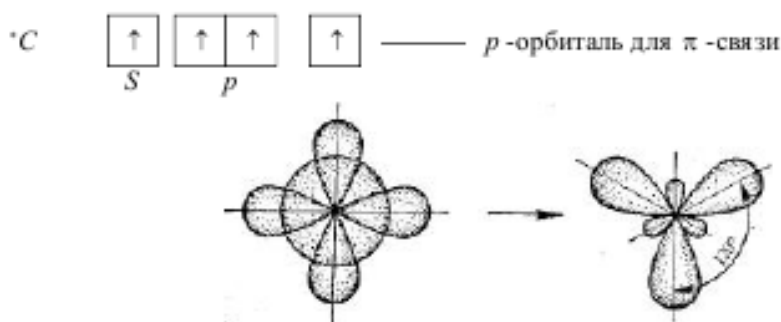
Впервые структуру бензола предложил немецкий ученый Кекуле в 1865 г. Она имела вид:



Каждый атом углерода образует три σ - связи (две связи C–C и одну связь C – H) и одну π – связь.

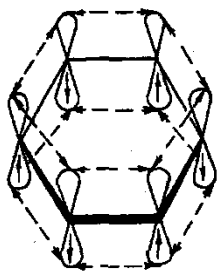
Такая структура не могла объяснить свойства бензола. Так, например, бензол не обесцвечивает бромную воду и раствор KMnO_4 (качественные реакции на двойную связь), реакции присоединения к бензолу идут только при определенных условиях.

Современные представления. Каждый атом углерода в молекуле бензола находится в состоянии sp^2 -гибридизации, то есть имеет три гибридные орбитали. Они располагаются в пространстве в одной плоскости под углом 120° (как в алкенах).

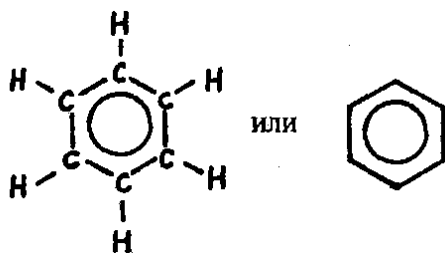


Две гибридные орбитали каждого атома углерода образуют σ - связи с двумя соседними атомами углерода, а третья – с атомом водорода. Образуется правильный шестиугольник, где все шесть атомов углерода и все σ - связи (C – C и C – H) лежат в одной плоскости.

Шесть негибридизированных (чистых) p - орбиталей шести атомов углерода, расположенные перпендикулярно плоскости молекулы, перекрываются над и под плоскостью молекулы. Электронная плотность распределяется равномерно между всеми атомами углерода. Образуется единая π - связь для всех шести атомов углерода. В бензоле нет простых или двойных связей – его замкнутая π - система симметрична. Такой вид связи называется ароматической связью.



Ароматическую систему изображают окружностью в центре шестиугольника.



Физические свойства

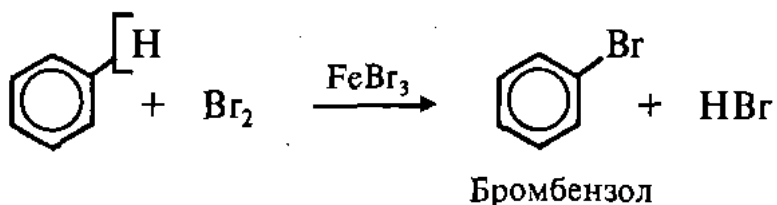
Бензол – жидкость, имеет характерный запах, в воде практически не растворяется. Бензол является хорошим растворителем для многих органических веществ.

Химические свойства

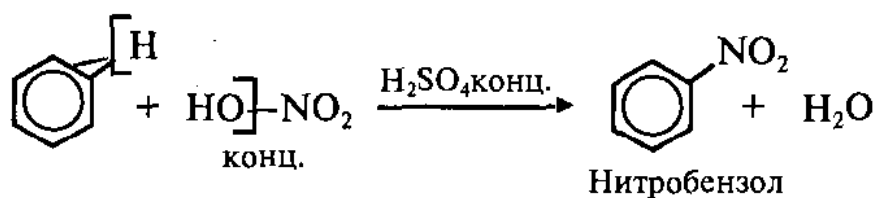
Арены занимают промежуточное положение между предельными и непредельными углеводородами.

1. Реакции замещения атомов водорода бензольного ядра идут легче, чем у алканов, при этом разрывается связь C – H;

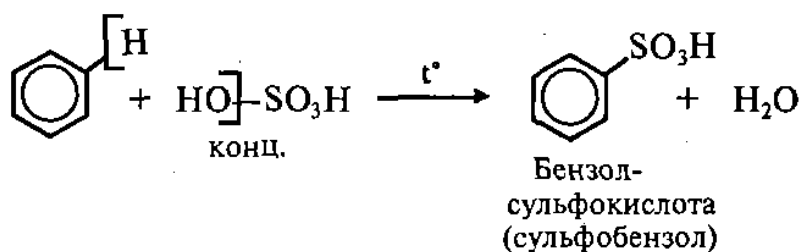
а) реакция с галогенами:



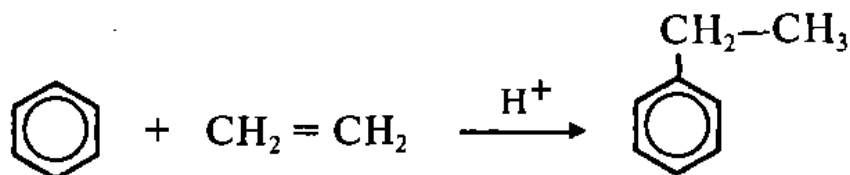
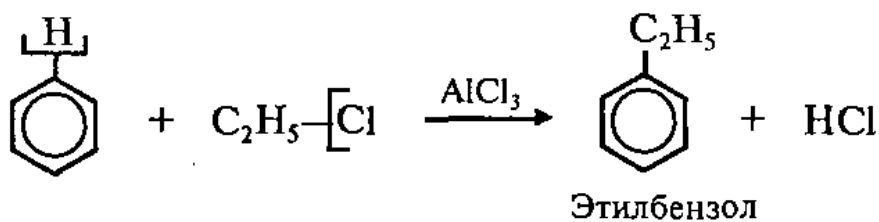
б) Нитрование (реакция с азотной кислотой):



в) сульфирование

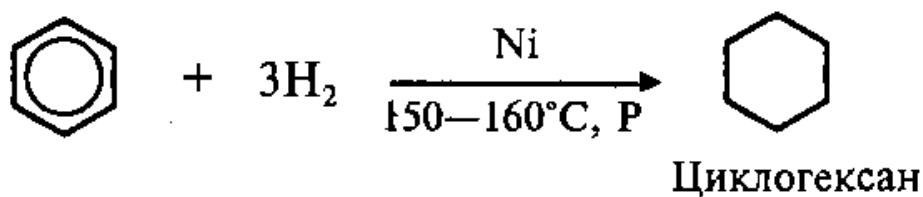


г) алкилирование (замещение атома водорода на алкильную группу) –
Реакция Фиделя-Крафтса, образуются гомологи бензола.

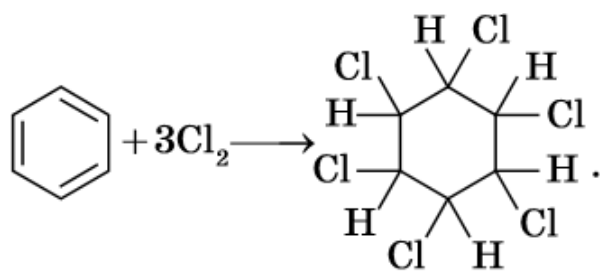


2. **Реакции присоединения** идут труднее, чем у алкенов, так как для разрыва единой шестиэлектронной π - связи требуется большая энергия;

а) присоединение водорода (гидрирование):



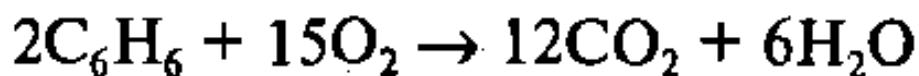
б) присоединение галогенов:



гексахлорциклогексан (гексахлоран).

3. Реакции окисления

а) Реакция горения:



б) неполное окисление

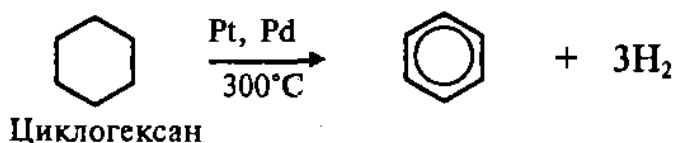
Бензол не обесцвечивает бромную воду и раствор KMnO_4 , то есть не окисляется, но его гомологи окисляются по радикалу. Бензол не присоединяет воду и галогеноводороды.

Получение

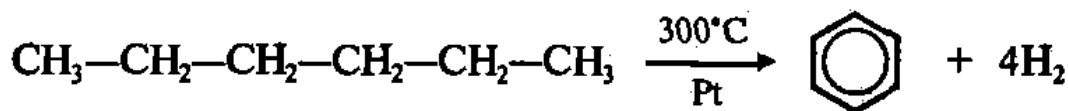
I. В промышленности

а) Бензол и его гомологи в больших количествах получают из нефти.

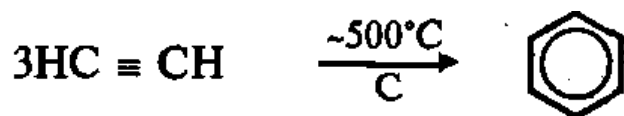
б) дегидрирование циклогексана (Н.Д. Зелинский)



в) дегидроциклизация (ароматизация) гексана

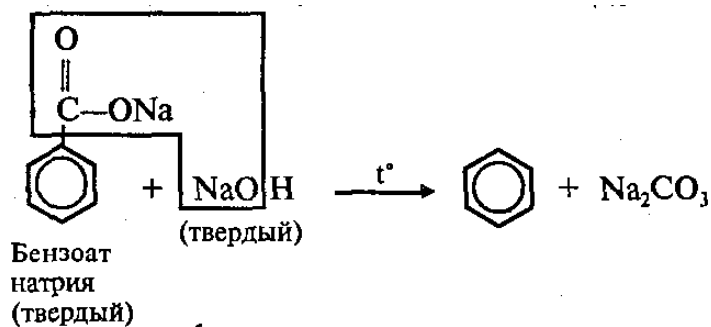


г) тримеризация ацетилена

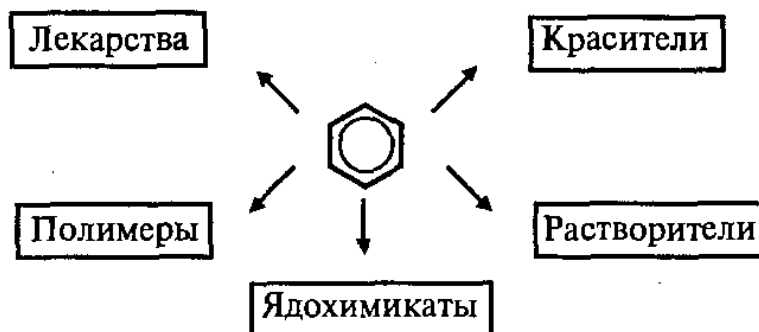


II. В лаборатории

Сплавление бензойной кислоты с щелочами



ПРИМЕНЕНИЕ БЕНЗОЛА

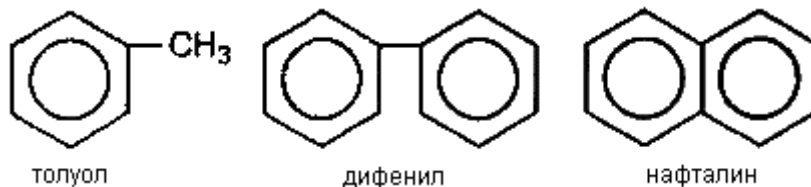


ТЕМА 12. ГОМОЛОГИ БЕНЗОЛА (ТОЛУОЛ)

Изомерия и номенклатура гомологов бензола

Арены делятся на

1. производные бензола (например, толуол или дифенил),
2. конденсированные (полиядерные) арены (простейший из них — нафталин):

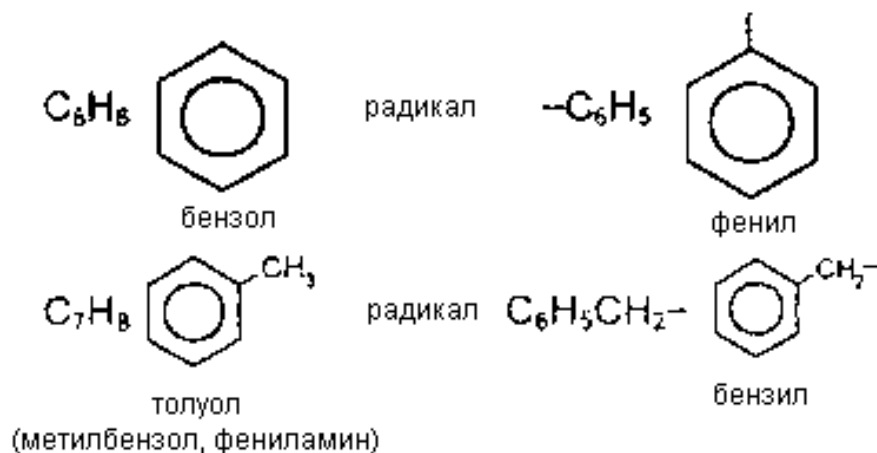


Общая формула $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$.

Гомологи бензола имеют боковую цепь, т.е. алкильные радикалы, связанные с бензольным ядром.

Например, $C_6H_5-CH_3$ - метилбензол или толуол,

$C_6H_4(CH_3)_2$ - диметилбензол или ксилол, $C_6H_5-C_2H_5$ - этилбензол и т.д.



Так как в бензоле все углеродные атомы равноценны, то у первого его гомолога - толуола - изомеры отсутствуют.

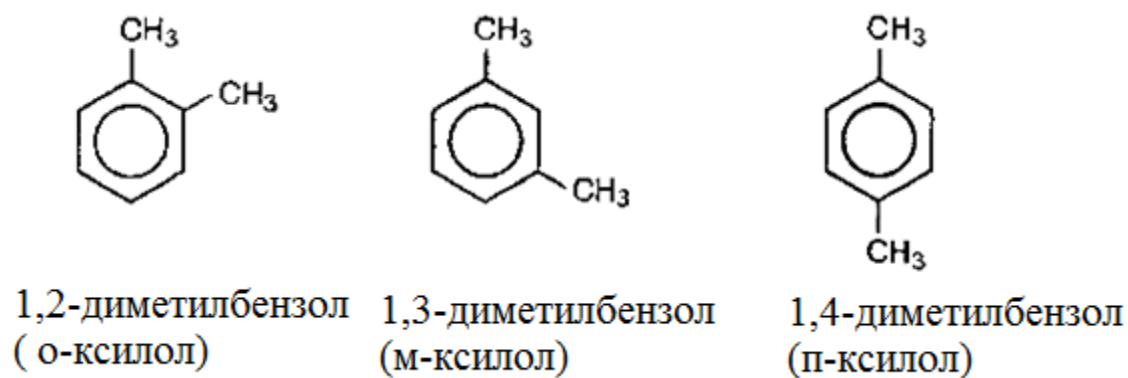
У второго гомолога - диметилбензола - имеются три изомера, отличающиеся взаимным расположением метильных групп (заместителей):

орто- (сокращенно о-), или 1,2-изомер, в нем заместители находятся у соседних атомов углерода.

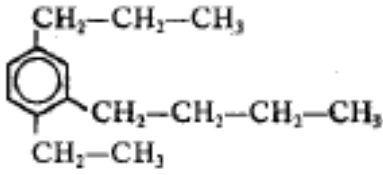
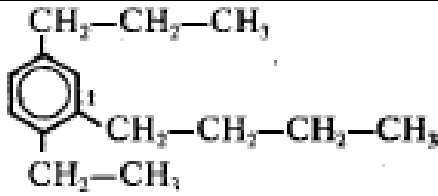
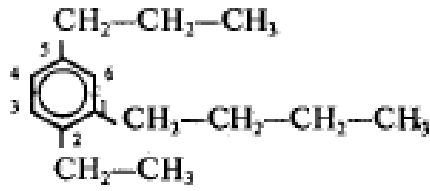
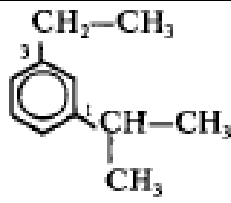
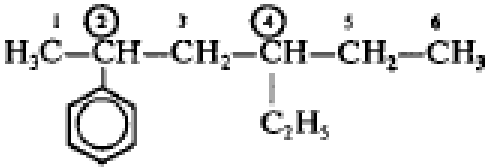
мета- (сокращенно м-) или 1,3-изомер,

пара- (сокращенно п-) или 1,4-изомер.

В названиях заместители обозначаются буквами (о-, м-, п-) или цифрами.



Правила составления названий аренов по международной номенклатуре

Перечисляют заместители в алфавитном порядке.	 Бутил-пропил-этил...
Атом углерода бензольного ядра, с которым связан первый из перечисляемых заместителей, обозначается номером 1.	 1-Бутил-...
Остальные атомы углерода в бензольном ядре нумеруются так, чтобы сумма номеров заместителей была наименьшей.	 1-Бутил-5-пропил-2-этилбензол
В случае двух заместителей положение 1,2 можно обозначать <i>орто</i> - (о-), 1,3 — <i>мета</i> - (м-), 1,4 — <i>пара</i> - (п-). Разные заместители перечисляют в алфавитном порядке.	 1-Изопропил-3-этилбензол (мета-изопропилэтилбензол)
В случае ароматических углеводородов, имеющих сложную боковую цепь, их рассматривают как производные алифатических углеводородов, содержащих радикал фенил C ₆ H ₅ —.	 2-Фенил-4-этилгексан

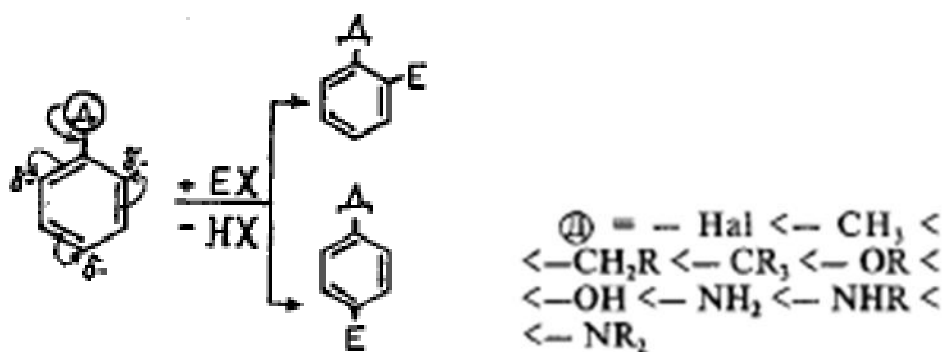
Направляющее (ориентирующее) действие заместителей в бензольном кольце

Электронная плотность в кольце бензола распределена равномерно, заместитель нарушает эту равномерность.

Положение, в которое вступает второй заместитель в реакциях замещения, зависит от характера первого заместителя.

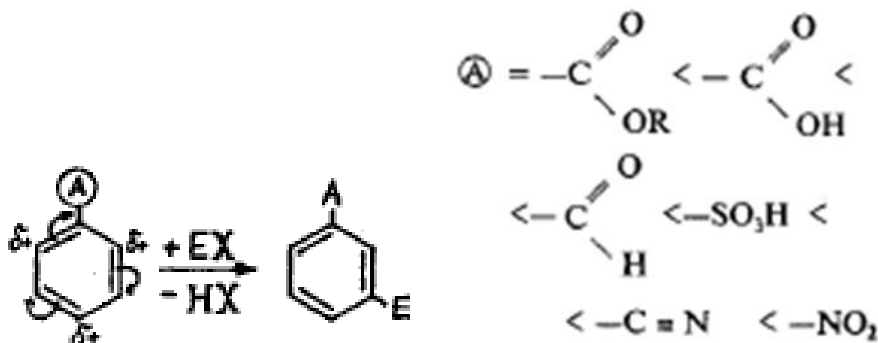
Заместители I рода (электронодоноры — Д) подают электроны на бензольное кольцо и увеличивают электронную плотность в орто- и пара-положениях. Направляют второй заместитель (Е) в орто- и пара-положения бензольного кольца.

Облегчают реакции замещения атомов водорода, связанных с бензольным ядром.



Заместители II рода (электроноакцепторы — А) оттягивают электроны от бензольного кольца. Направляют второй заместитель (Е) в мета-положения.

Затрудняют реакции замещения по сравнению с незамещенным бензолом.



Физические свойства толуола

Толуол — бесцветная жидкость с характерным запахом, не растворимая в воде, хорошо растворяется в органических растворителях. Толуол менее токсичен, чем бензол.

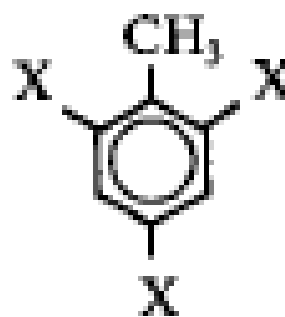
Химические свойства толуола

I. Реакции замещения

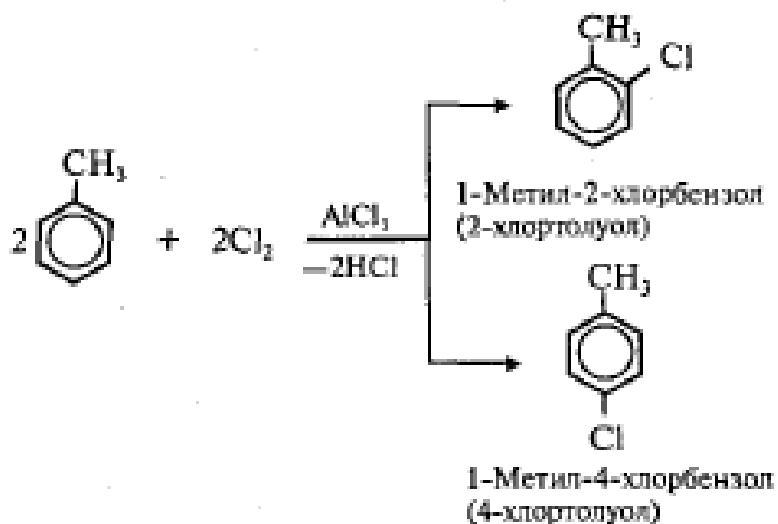
1. Реакции с участием бензольного кольца

Метилбензол вступает во все реакции замещения как и бензол. Проявляет более высокую реакционную способность.

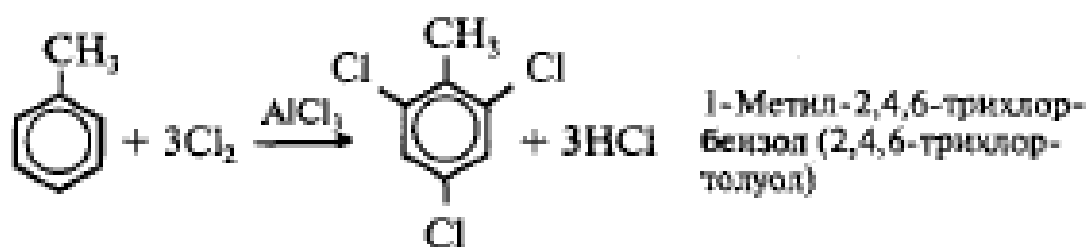
Метильный радикал толуола, является заместителем 1 рода, поэтому в реакциях замещения в бензольном ядре получают орто- и пара-производные толуола.



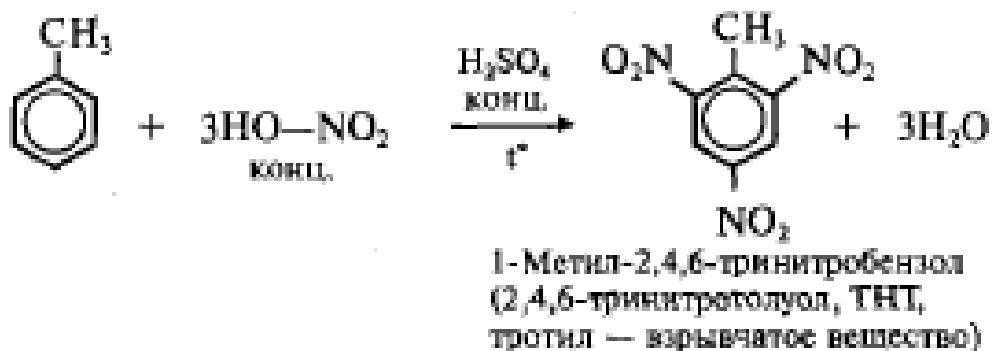
а) галогенирование



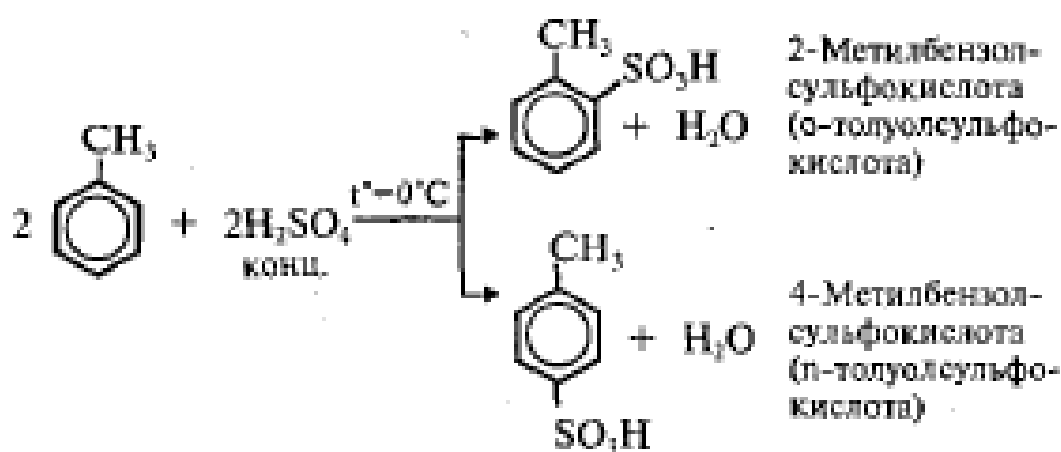
При избытке галогена можно получить ди- и три-замещенные производные в соответствии с правилами ориентации:



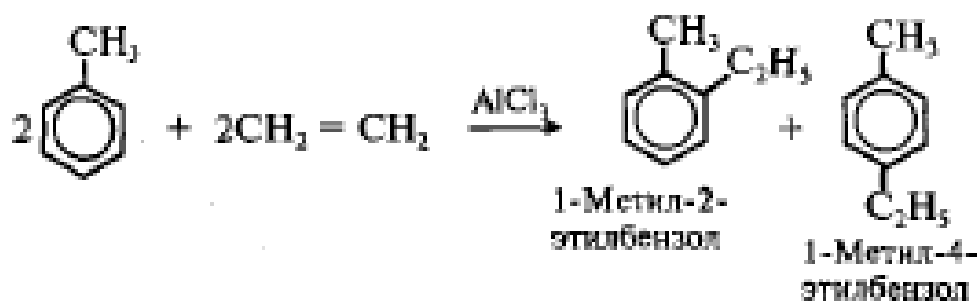
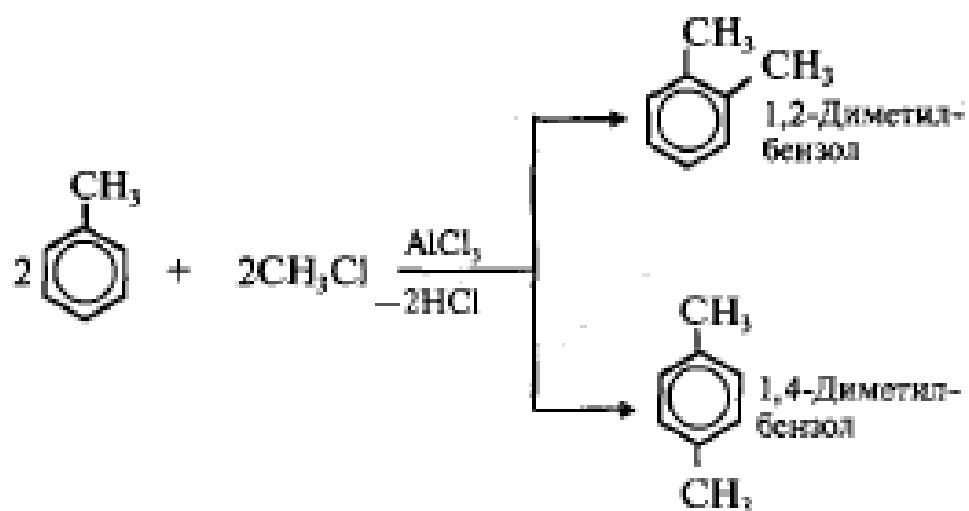
б) нитрование



в) сульфирование

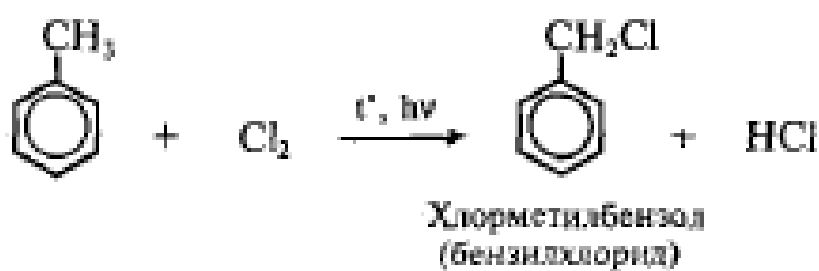


г) алкилирование



2. Реакции с участием боковой цепи

Метильная группа в метилбензоле может вступать в реакции, характерные для алканов:



При дальнейшем хлорировании можно получить дихлорметилбензол и трихлорметилбензол



Дихлорметилбензол



Трихлорметилбензол

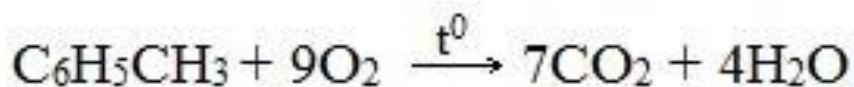
II. Реакции присоединения

Гидрирование



III. Реакции присоединения

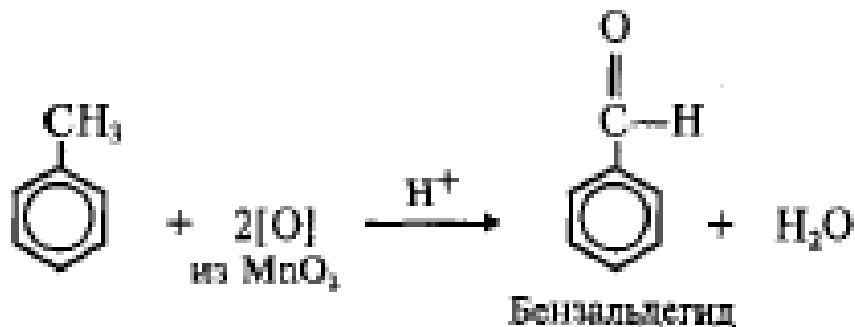
1. Горение



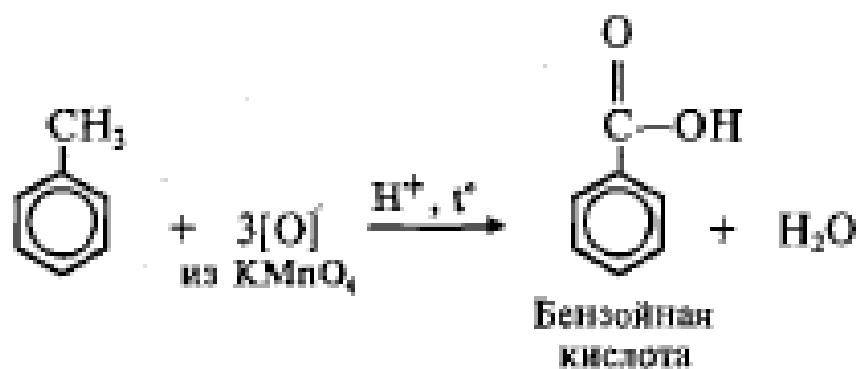
2. Неполное окисление

В отличие от бензола его гомологи окисляются некоторыми окислителями; при этом окислению подвергается боковая цепь, в случае толуола — метильная группа.

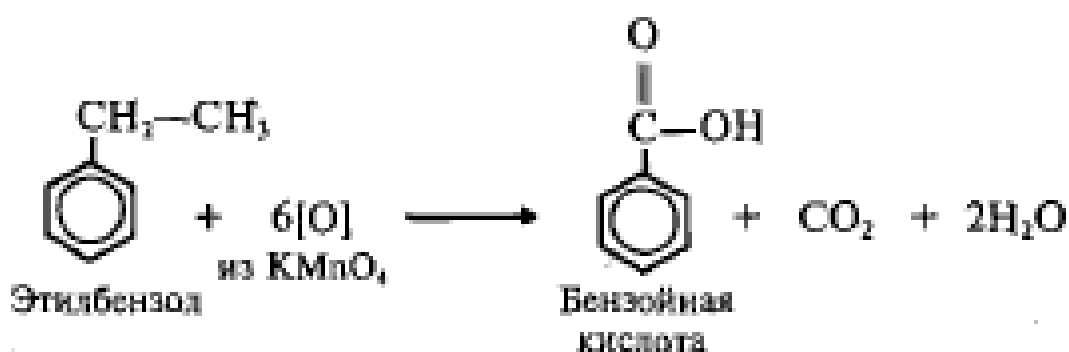
Мягкие окислители (типа MnO_2) окисляют ее до альдегидной группы,



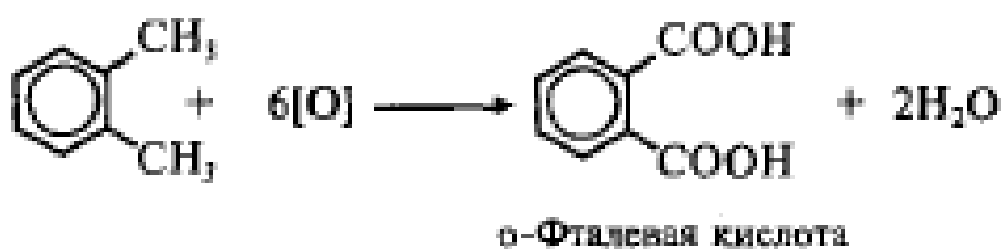
сильные окислители (KMnO_4) вызывают дальнейшее окисление до кислоты:



Любой гомолог бензола с одной боковой цепью окисляется сильным окислителем типа KMnO_4 , в бензойную кислоту, т. е. происходит разрыв боковой цепи с окислением отщепившейся части ее до CO_2 ; например:



При наличии нескольких боковых цепей каждая из них окисляется до карбоксильной группы и в результате образуются многоосновные кислоты, например:



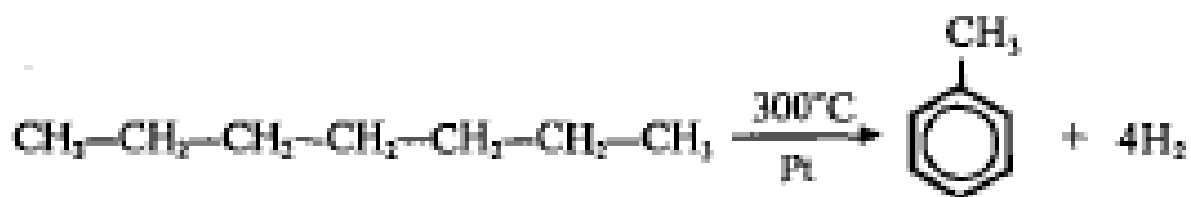
ПОЛУЧЕНИЕ ТОЛУОЛА

1. В промышленности:

- 1) переработка нефти и угля;
- 2) дегидрирование метилциклогексана

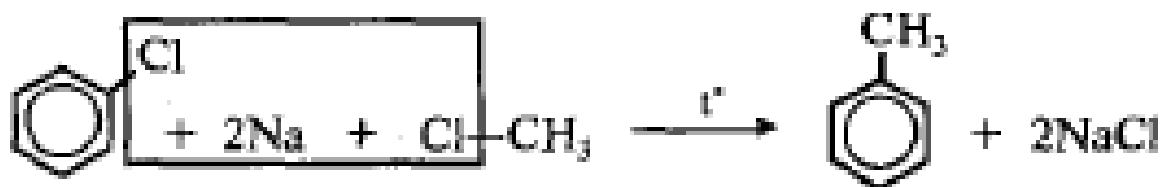


- 3) дегидроциклизация гептана



2. В лаборатории:

- 1) алкилирование по Фриделю-Крафтсу;
- 2) реакция Вюрца—Феттига (взаимодействие натрия со смесью галогенбензола и галогеналкана);



ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

1. Какие углеводороды называются аренами?
2. Что называется бензольным ядром?
3. По количеству бензольных ядер ароматические углеводороды делятся на какие группы? Приведите примеры.
4. Напишите общую формулу гомологов бензола.
5. Если в молекуле бензола один атом водорода заместить на радикал этил C_2H_5 –, то что получится: изомер или гомолог?
6. От чего зависит изомерия аренов?

7. Сколько изомеров может иметь ароматический углеводород состава C_8H_{10} ? Напишите эти изомеры и назовите их.

8. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:

а) метан $\rightarrow$ этин $\rightarrow$ бензол $\rightarrow$ нитробензол;

б) гексен $\rightarrow$ гексан $\rightarrow$ бензол.

9. Какой углеводород является простейшим представителем ароматических углеводородов?

10. Какую структурную формулу бензола предложил Кекуле? Что не могла объяснить эта формула?

11. Каковы современные представления об электронном строении молекулы бензола?

12. Что называется ароматической связью?

13. Что называется бензольным кольцом (ядром)?

14. Как составляют название арена по международной номенклатуре?

15. Какие типы реакций:

а) возможны для аренов;

б) характерны для аренов?

16. Приведите примеры реакций замещения с участием бензола и толуола. Объясните причины различной реакционной способности бензола и толуола в реакциях такого типа.

17. Укажите, какие реагенты используются при: а) нитровании; б) сульфировании; в) алкилировании аренов.

18. Приведите примеры реакций присоединения с участием бензола и толуола.

19. Назовите реакции толуола: а) типичные и для бензола; б) в которые бензол не вступает.

20. Какие два реагента реагируют и с этиленом, и с бензолом? Назовите продукты реакций.

21. Объясните, почему KMnO_4 , реагирует с толуолом, но не реагирует с бензолом.

22. Какие способы получения бензола и толуола вы знаете?

ТЕМА 13. КИСЛОРОДОСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА. СПИРТЫ.

Теоретическая часть

Кислородосодержащие органические вещества состоят из трех элементов: углерода, водорода и кислорода.

К ним относятся спирты, фенолы, альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты, эфиры, углеводы и т.д.

Свойства этих соединений зависят от характера входящих в их состав функциональных групп.

СПИРТЫ

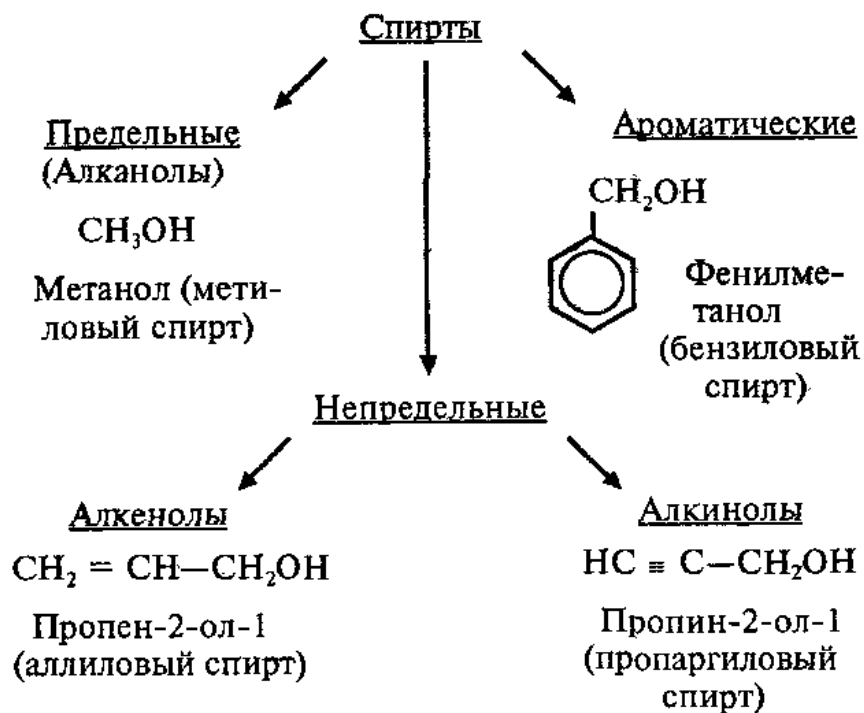
Спирты – это органические вещества, молекулы которых содержат одну или несколько гидроксильных групп ($-\text{OH}$), связанных с углеводородным радикалом.

Общая формула спиртов $\text{R}-\text{OH}$.

Классификация.

По характеру углеводородного радикала спирты делятся на:

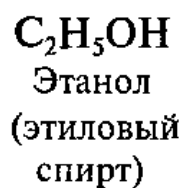
- а) предельные, гидроксогруппа которых связана с предельным углеводородным радикалом (алкилом);
- б) непредельные, радикал которых содержит кратные связи;
- в) ароматические, радикал которых содержит бензольное ядро.



По числу функциональных групп спирты делятся:

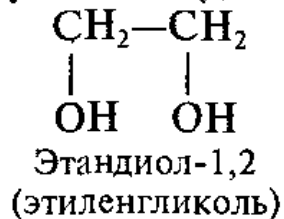
- а) одноатомные – ROH ;
- б) двухатомные $\text{R}-(\text{OH})_2$;
- в) трехатомные $\text{R}-(\text{OH})_3$ и т.д.

**Одноатом-
ные (олы)**

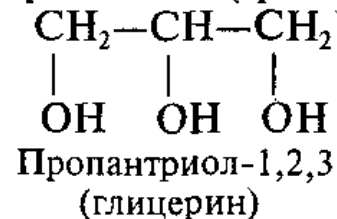


Многоатомные

Двухатомные (диолаы)

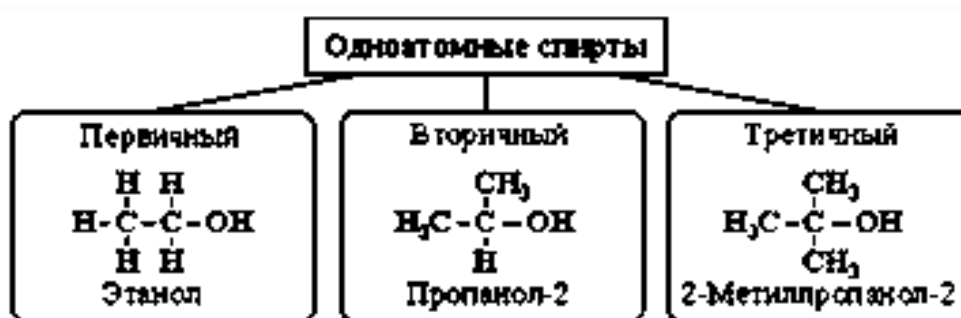


Трехатомные (триолаы)



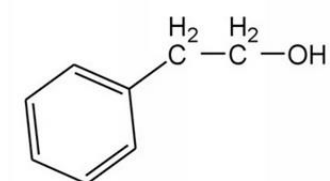
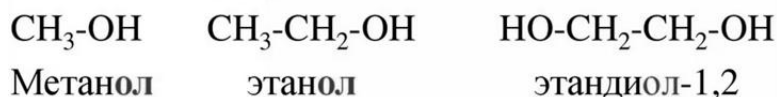
В зависимости от положения группы – OH в цепи спирты делятся:

- а) первичные
- б) вторичные
- в) третичные

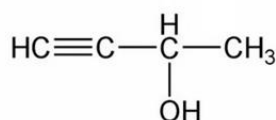


Номенклатура спиртов.

Названия спиртов производятся от названий соответствующих углеводородов с добавлением суффикса – *ол*:



2-фенилэтанол



бутин-3-ол-2

Отсчет начинают от того конца цепи, где ближе функциональная группа. Положение функциональной группы указывают цифрой.

Для ароматических спиртов бензольное кольцо считается заместителем (боковой цепью) в главной цепи.

Предельные одноатомные спирты

Предельные одноатомные спирты – это производные алканов, у которых один атом водорода замещен на группу –OH.

Они образуют гомологический ряд с общей формулой $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$.

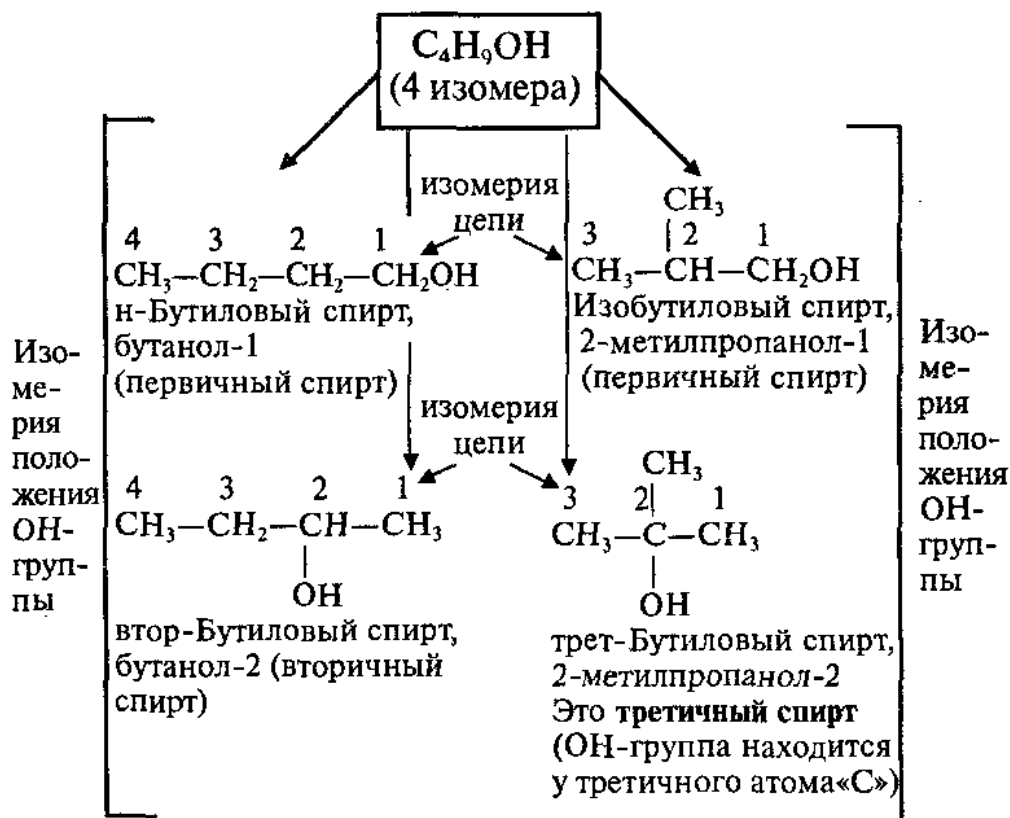
Формула спирта	Заместительная номенклатура	Радикально-функциональная номенклатура
CH_3OH	метанол	метиловый спирт
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	этанол	этиловый спирт
$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	пропанол	пропиловый спирт
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	бутанол	бутиловый спирт
$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$	пентанол	амиловый спирт
$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$	гексанол	гексиловый спирт
$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{OH}$	гептанол	гептиловый спирт
$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$	октанол	октиловый спирт
$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{OH}$	нонанол	нониловый спирт
$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{OH}$	деканол	дециловый спирт

Изомерия спиртов

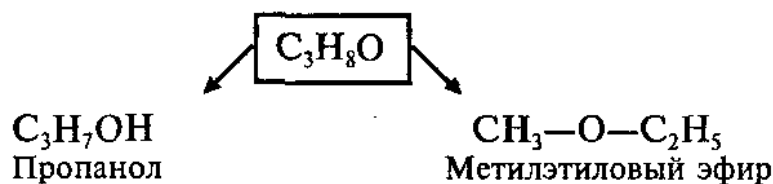
Изомерия спиртов зависит от структуры углеводородного радикала и положения группы $-\text{OH}$.



Например, спирт $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ имеет 4 изомера:

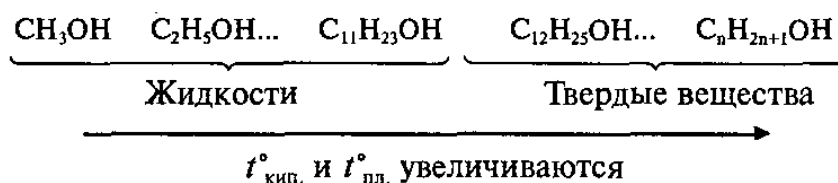


Межклассовая изомерия характерна для спиртов с простыми эфирами.

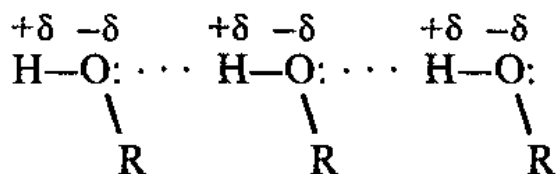


Физические свойства.

Низшие спирты – это жидкости. Высшие спирты – твердые вещества.
 Газообразных представителей нет из-за наличия водородной связи.



Молекулы спиртов соединяются друг с другом с помощью водородных связей, образуя макромолекулы $\text{R}-(\text{OH})_n$, поэтому спирты имеют относительно высокие температуры кипения.



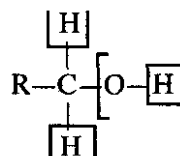
Спирты хорошо растворяются в воде, так как образуют водородные связи с ее молекулами. С увеличением углеводородного радикала растворимость спиртов уменьшается.

Молекулы спиртов являются диполями, но полярности связи недостаточно для диссоциации на ионы. Поэтому спирты неэлектролиты.

Химические свойства

Химические свойства спиртов определяются электронным строением функциональной группы –ОН.

Ковалентные связи С–О и Н–О полярны, электронная плотность смещена к атому кислорода, имеющему большую электроотрицательность. В химических реакциях разрывается одна из этих связей.

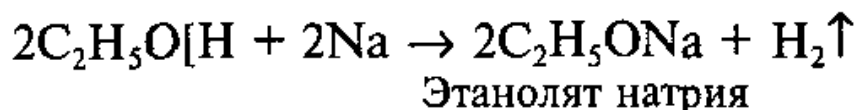


I. Реакции замещения

1. Разрыв связи О–Н гидроксогруппы происходит

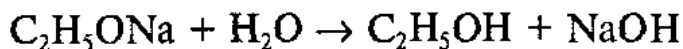
а) при взаимодействии спиртов с активными металлами.

При этом образуются алкоголяты (соли спиртов):

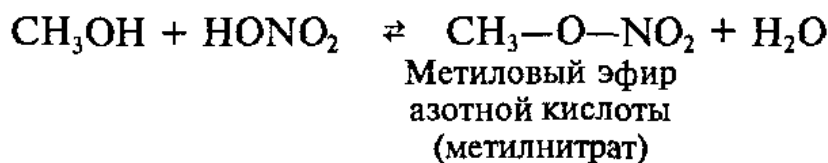
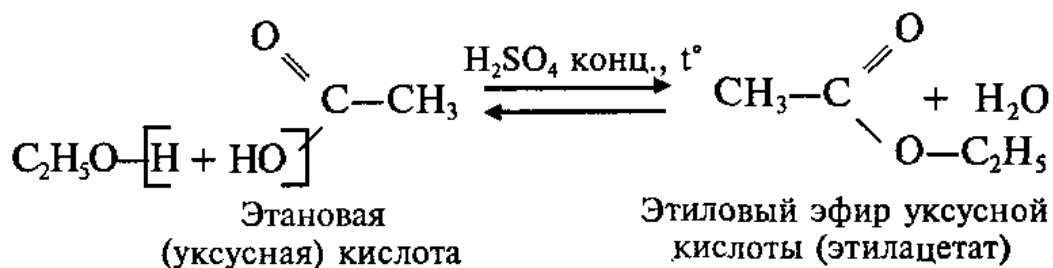


Наиболее активен в этих реакциях метанол. С увеличением углеводородного радикала активность спиртов уменьшается, т.к. уменьшается полярность связи О–Н.

Алколяты – непрочные вещества, легко разлагаются водой, т.е. гидролизуются.



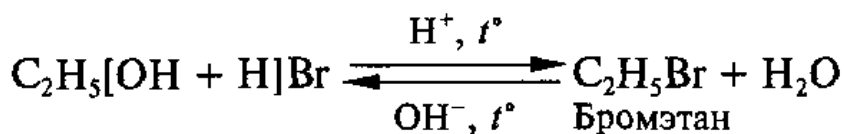
б) при взаимодействии с органическими и неорганическими кислотами с образованием сложных эфиров (реакция этерификации)



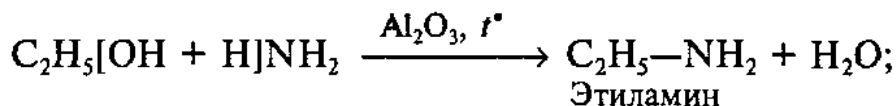
Реакции являются обратимыми

2. Разрыв связи C–O

а) в реакциях с сильными галогеноводородными кислотами (HCl, HBr, HI) с образованием галогеналканов.



б) с аммиаком с образованием аминов

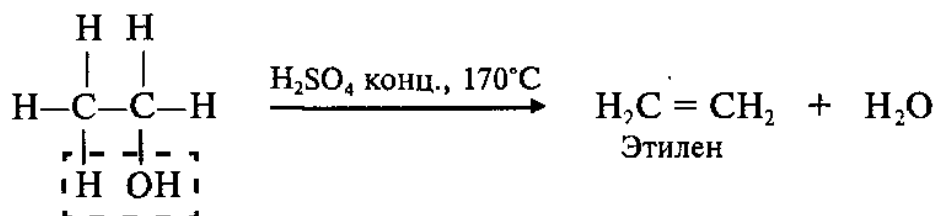


II. Реакции отщепления

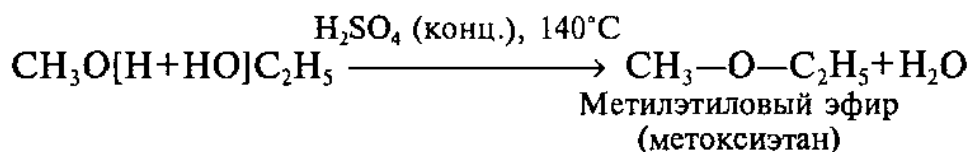
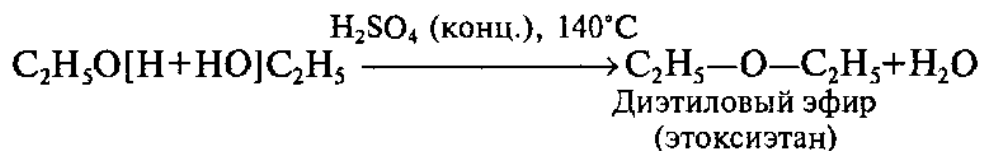
1. Дегидратация.

Молекулы спирта отдают (отщепляют) воду при нагревании, например, с концентрированной серной кислотой. При этом могут образоваться два разных продукта.

а) Если молекула воды отщепляется от одной молекулы спирта (внутримолекулярная дегидратация), то образуется алкен:

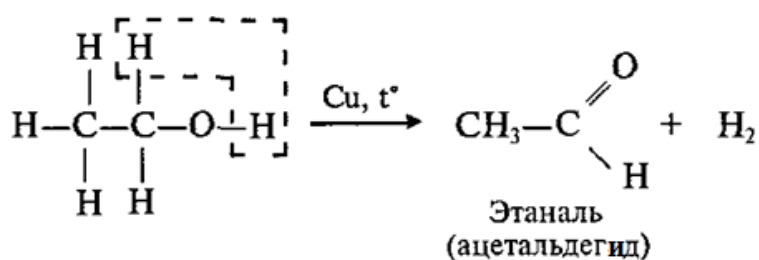


б) если одна молекула воды отщепляется от двух молекул спирта (межмолекулярная дегидратация), то образуется простой эфир:

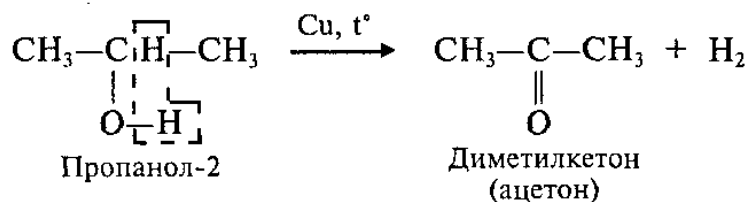


2. Дегидрирование (разрыв связей O-H и C-H)

а) первичные спирты превращаются в альдегиды



б) вторичные спирты образуют кетоны

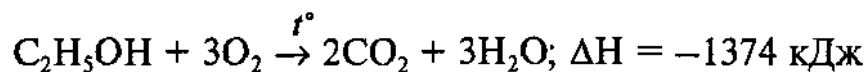


в) третичные спирты не подвергаются дегидрированию

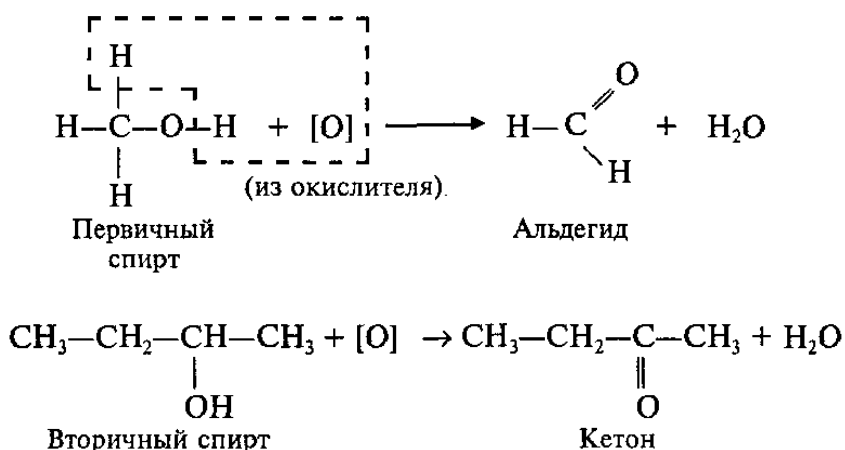
III. Окисление спиртов

1. Горение спиртов.

Спирты горят с образованием углекислого газа и воды:

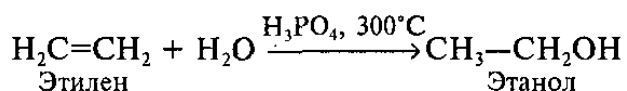


2. Неполное окисление с помощью KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. При этом кислород присоединяется к атому углерода, связанному с группой OH . Эти реакции аналогичны реакциям дегидрирования спиртов.

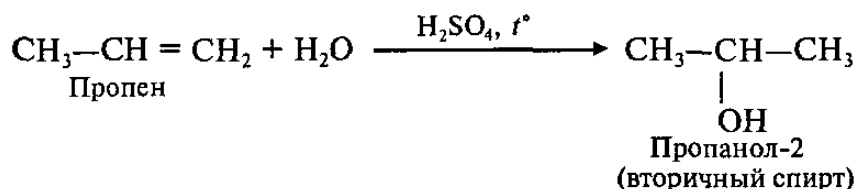


ПОЛУЧЕНИЕ СПИРТОВ.

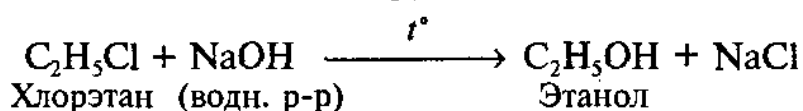
1. Гидратация алкенов:



При гидратации гомологов этилена по правилу Марковникова образуются вторичные или третичные спирты

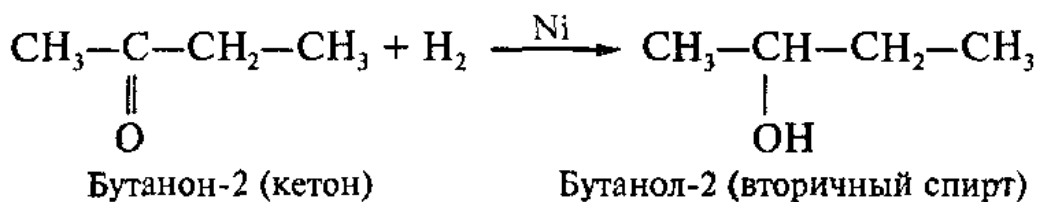
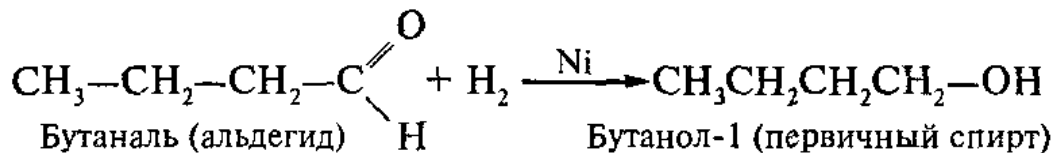


2. Действие щелочей на галогенопроизводные углеводородов



3. Гидрирование альдегидов и кетонов (реакция восстановления спиртов).

Альдегиды восстанавливаются до первичных спиртов, а кетоны – до вторичных.



ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

1. Как называются органические вещества, которые состоят из трех элементов: углерода, водорода и кислорода?
2. Какие кислородосодержащие органические вещества вы знаете?
3. От чего зависят свойства кислородосодержащих органических веществ?
4. Какие вещества называются спиртами?
5. Как называется функциональная группа спиртов?
6. Чем отличаются предельные спирты от непредельных?
7. Чем отличаются одноатомные спирты от двухатомных?
8. Чем отличаются первичные спирты от вторичных?
9. Расскажите о классификации спиртов.
10. Как называются производные алканов, у которых один атом водорода замещен на группу – OH?
11. Напишите общую формулу гомологов метанола.
12. От чего зависит изомерия спиртов?

13. Какие связи образуются между молекулами спиртов? Какая часть спиртов – радикал или функциональная группа – участвует в образовании этих связей?

14. Почему спирты хорошо растворяются в воде? Как изменяется растворимость спиртов с увеличением углеводородного радикала?

15. Какие связи в молекулах спиртов наиболее полярны? Почему?

16. Какая связь разрывается при взаимодействии спиртов с металлами?

17. Напишите реакцию пропанола: а) с натрием; б) с магнием. Какая из реакций будет идти с большей скоростью? Почему?

18. Что такое алкоголяты?

19. Напишите формулы этанолята натрия, метанолята кальция и бромпропана.

20. Какая реакция будет идти с большей скоростью: натрия с этанолом или натрия с бутанолом?

21. Какая реакция называется реакцией дегидратации?

22. Напишите реакции дегидратации: а) 2-метилбутанола-1 с образованием алкена (в структурном виде); б) метанола с образованием простого эфира.

23. Напишите реакции окисления пропанола-1 и бутанола-2.

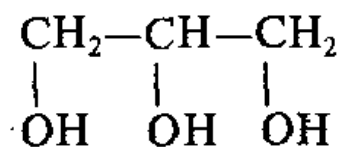
24. Какие вещества образуются при окислении: а) первичных спиртов; б) вторичных спиртов?

ТЕМА 14. МНОГОАТОМНЫЕ СПИРТЫ

Теоретическая часть

Рассмотрим свойства предельных многоатомных спиртов на примере трехатомного спирта.

Глицерин (пропантриол -1,2,3) – это предельный трехатомный спирт (триол).



Глицерин – это бесцветная, густая, гигроскопическая жидкость, сладкая на вкус. Хорошо растворяется в воде.

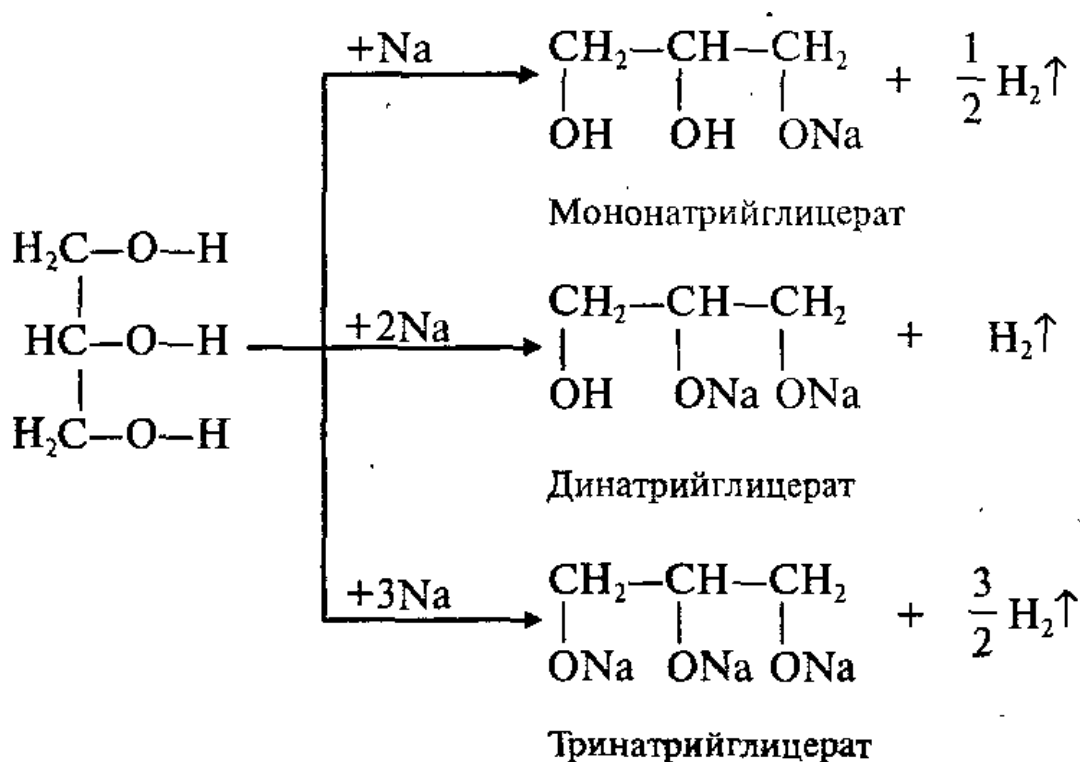
В молекуле глицерина три гидроксогруппы, которые влияют друг на друга, увеличивая полярность связей $\text{OH} -$. Поэтому кислотные свойства глицерина выражены немного сильнее, чем у диолов.

Подобно этандиолу глицерин образует с $\text{Cu}(\text{OH})_2$ синий раствор глицерата меди. Эта реакция – качественная реакция на многоатомные спирты.

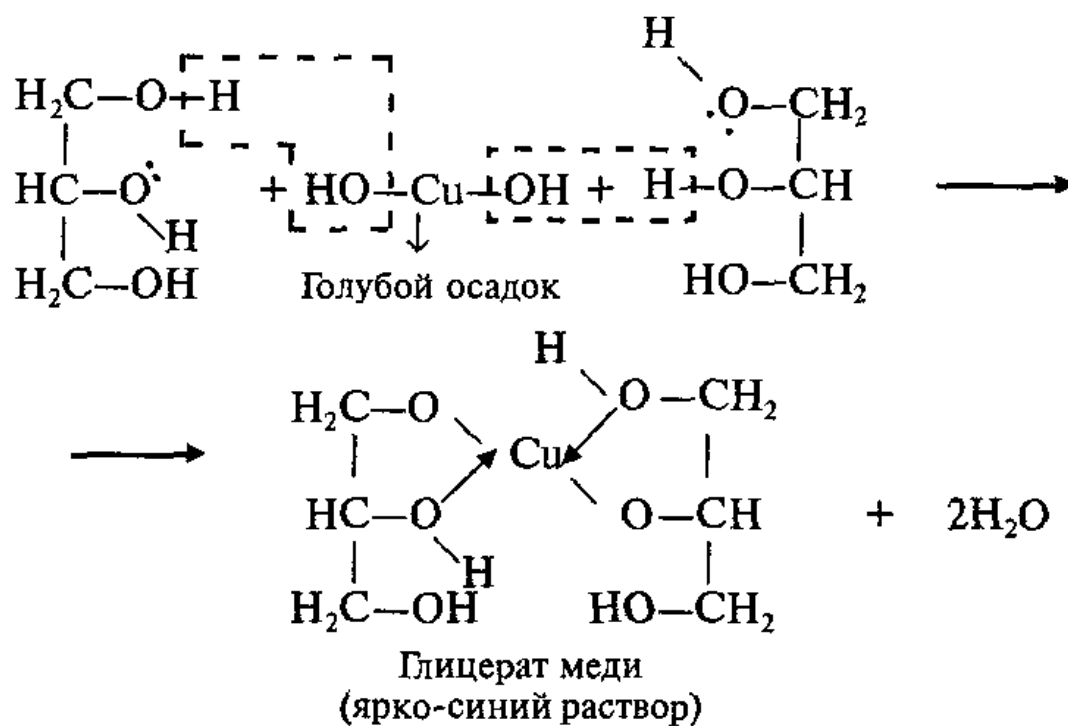
Химические свойства

I. Замещение атомов водорода гидроксильных групп

а) реакции со щелочными металлами

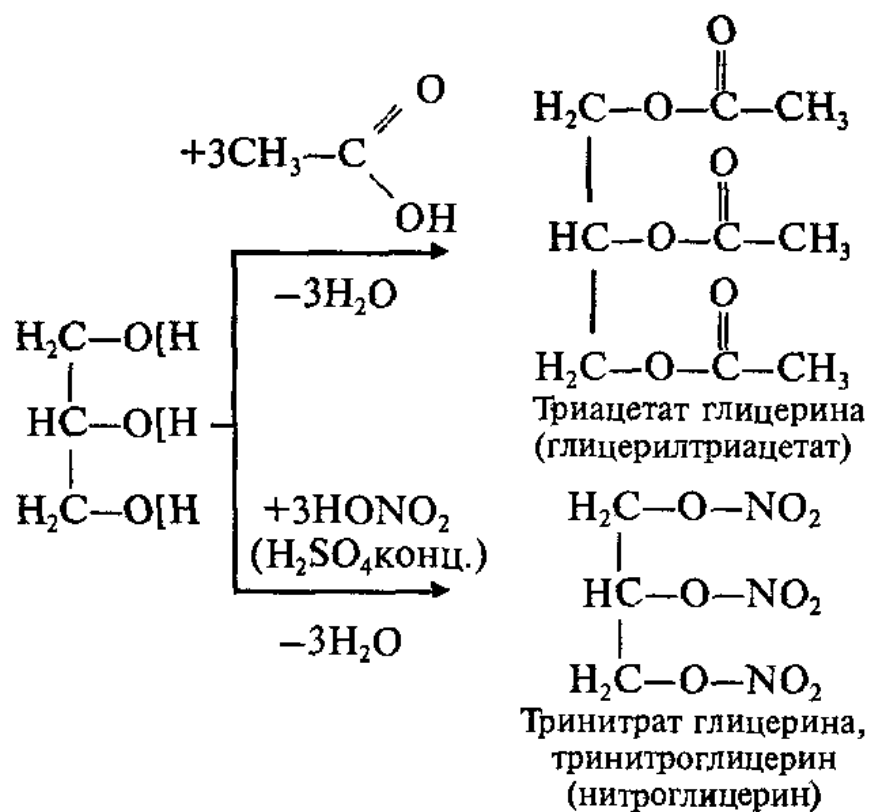


б) взаимодействие с гидроксидами тяжелых металлов с образованием комплексных соединений (хелатов)



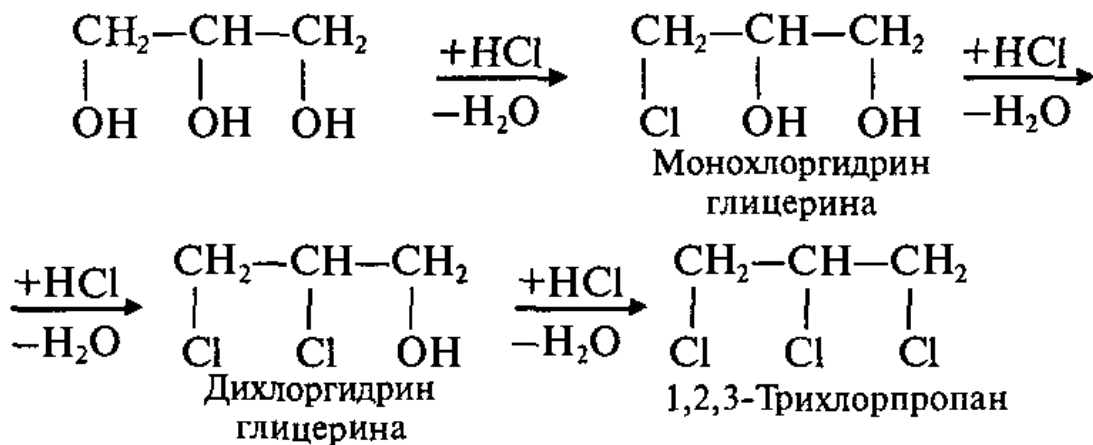
Качественная реакция на многоатомные спирты

в) взаимодействие с органическими и неорганическими кислотами



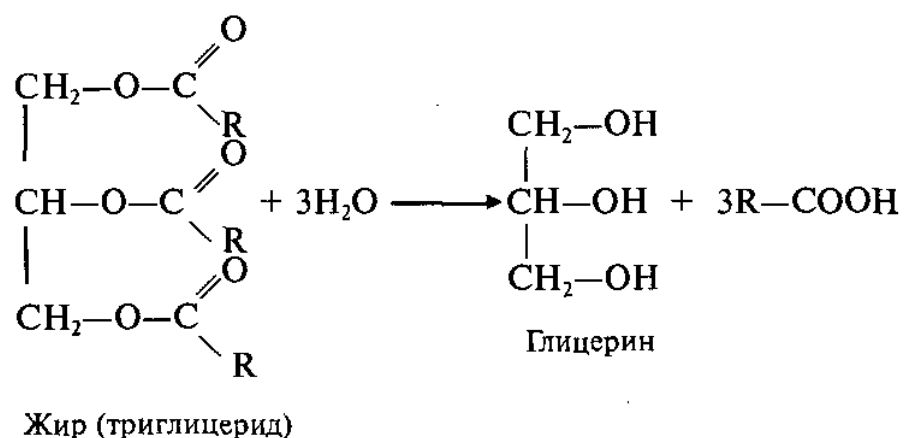
II. Замещение гидроксильных групп

a) взаимодействие с галогеноводородами

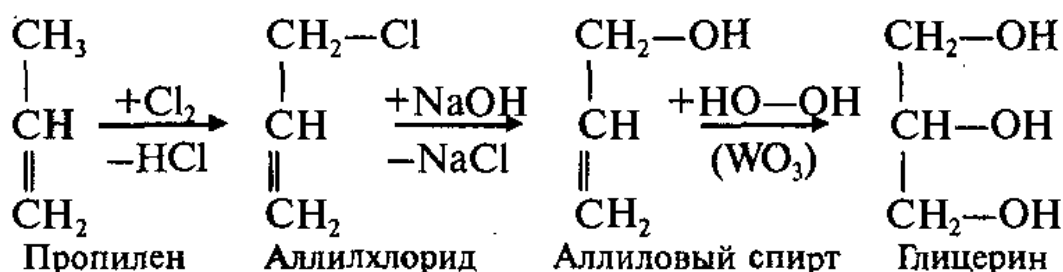


Получение глицерина

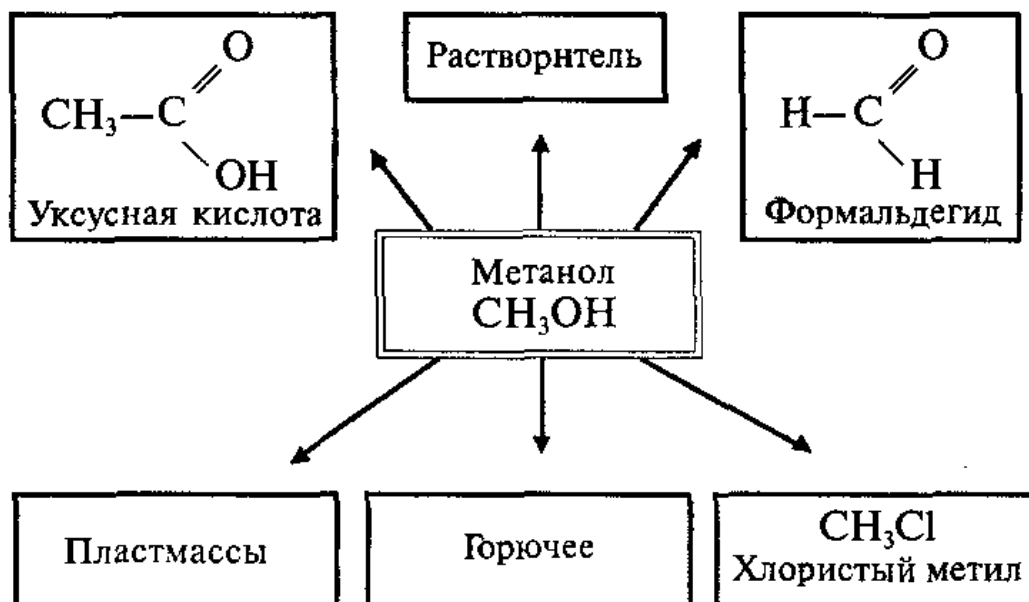
1. Гидролиз жиров



2. Синтез и пропилена



Применение важнейших спиртов



Обратите внимание: метанол чрезвычайно ядовит, прием внутрь 5–10 мл приводит к слепоте, 30 мл — к смерти.

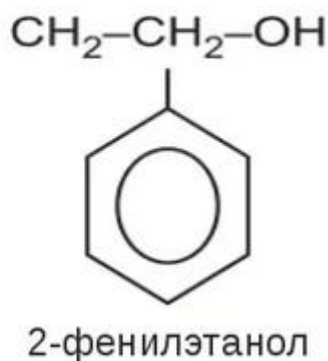
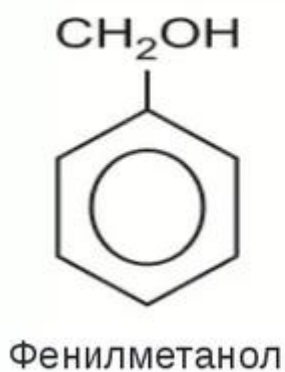


ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

1. Напишите общую формулу для предельных двухатомных спиртов.
2. Напишите формулу гомолога этандиола, имеющего в цепи три атома углерода. Сколько изомеров имеет это вещество? Как они называются?
3. Напишите структурные формулы изомерных двухатомных спиртов, имеющих состав $C_4H_8(OH)_2$.
4. Скажите, может ли число гидроксильных групп в молекуле многоатомного спирта превышать число атомов углерода?
5. Скажите, у какого из спиртов – этанола или этандиола – полярность связей OH – в гидроксильной группе больше?
6. У какого из спиртов - этанола или этандиола – кислотные свойства выражены сильнее? С помощью какой реакции это можно доказать?

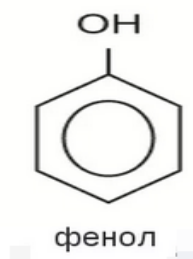
ТЕМА 14. АРОМАТИЧЕСКИЕ СПИРТЫ

Ароматические спирты – это продукты замещения группой $-OH$ атома водорода в боковой цепи ароматического углеводорода.

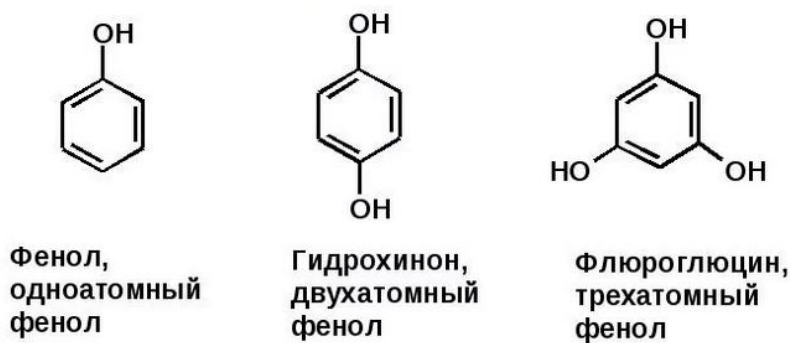


По химическим свойствам одноатомные ароматические спирты подобны предельным одноатомным спиртам.

Фенолы – это органические вещества, в которых гидроксигруппы –ОН связаны непосредственно с бензольным ядром.



Одноатомные фенолы содержат одну группу –ОН, двухатомные – две и т.д.



Простейший фенол - C_6H_5OH - это твердое кристаллическое вещество. Фенол ядовит, убивает многие микроорганизмы, поэтому используется в медицине для дезинфекции.

Электронное строение

В молекуле фенола гидроксильная группа (–ОН) и ароматический радикал фенил $-(C_6H_5)$ оказывают друг на друга взаимное влияние. Это влияние приводит к изменению свойств, которые гидроксил проявляет в спиртах, а ароматическое ядро – в бензоле.

Ароматический радикал смещает к себе электронную плотность связи от гидроксильной группы.

В результате этого смещения полярность связи ОН – сильно увеличивается и атом водорода гидроксигруппы становится более подвижным, чем, например, в предельных спиртах.

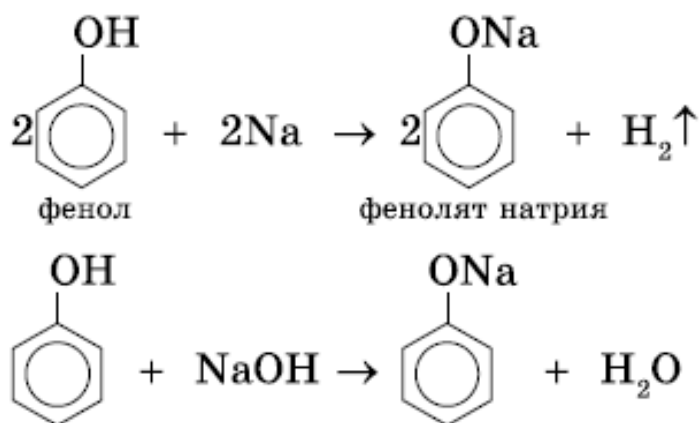
Поэтому у фенолов кислотные свойства проявляются сильнее, чем у спиртов.

Одновременно гидроксигруппа влияет на ароматическое ядро: смещение электронной плотности от гидроксила к фенилу приводит к ослаблению связей СН– в ароматическом ядре. Поэтому фенол вступает в реакции замещения легче, чем бензол.

Химические свойства.

1. Реакции гидроксильной группы

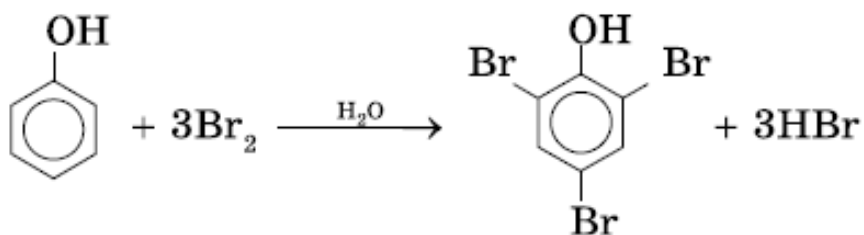
У фенолов кислотные свойства выражены сильнее, чем у спиртов, что объясняется большей полярностью связи ОН–. Поэтому фенолы реагируют, подобно спиртам, с активными металлами и, в отличие от спиртов, с растворами щелочей.



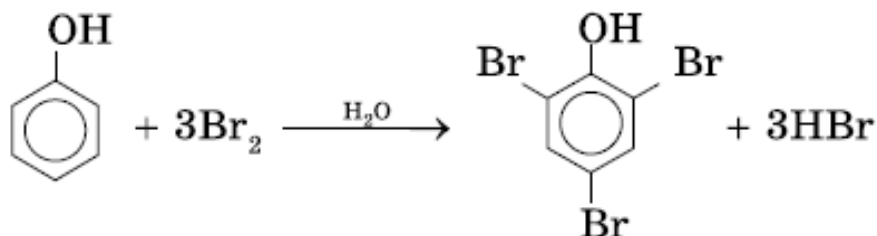
Образующиеся соли – *феноляты* – устойчивы в водных растворах (в отличие от алкоголятов – солей одноатомных спиртов, которые разлагаются водой).

2. Реакции ароматического ядра.

Фенол вступает в реакции замещения намного легче, чем бензол. Так, например, фенол энергично реагирует с бромом и азотной кислотой. При этом замещаются сразу три атома водорода в положениях 2, 4 и 6.

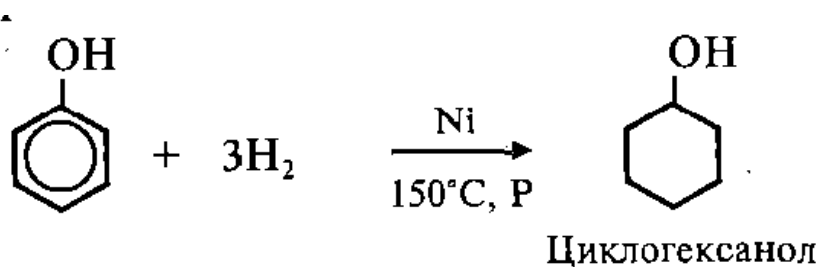


фенола с бромной водой образуется белый осадок 2,4,6-трибромфенола:



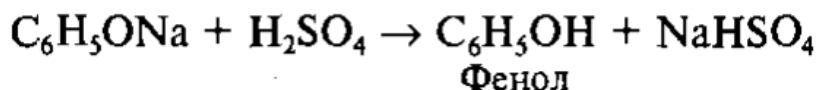
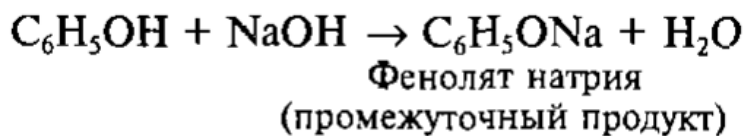
Эта реакция, так же как и реакция с хлоридом железа (III), служит для качественного обнаружения фенола.

3. Реакции присоединения (гидрирование)

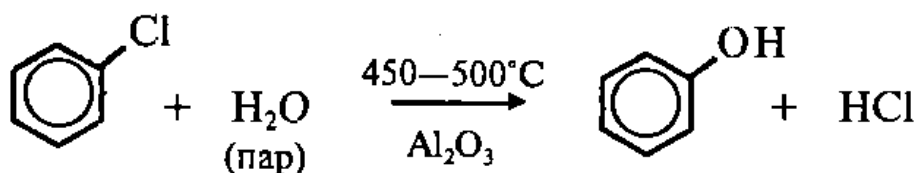
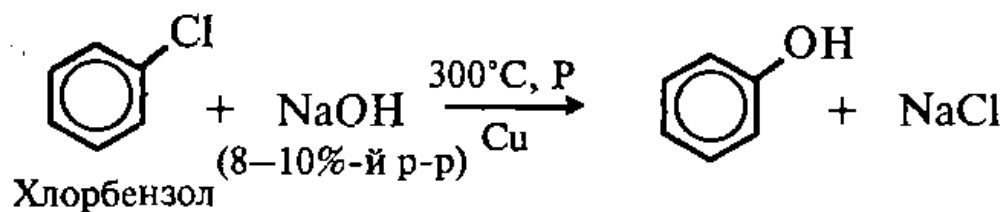


Получение фенолов

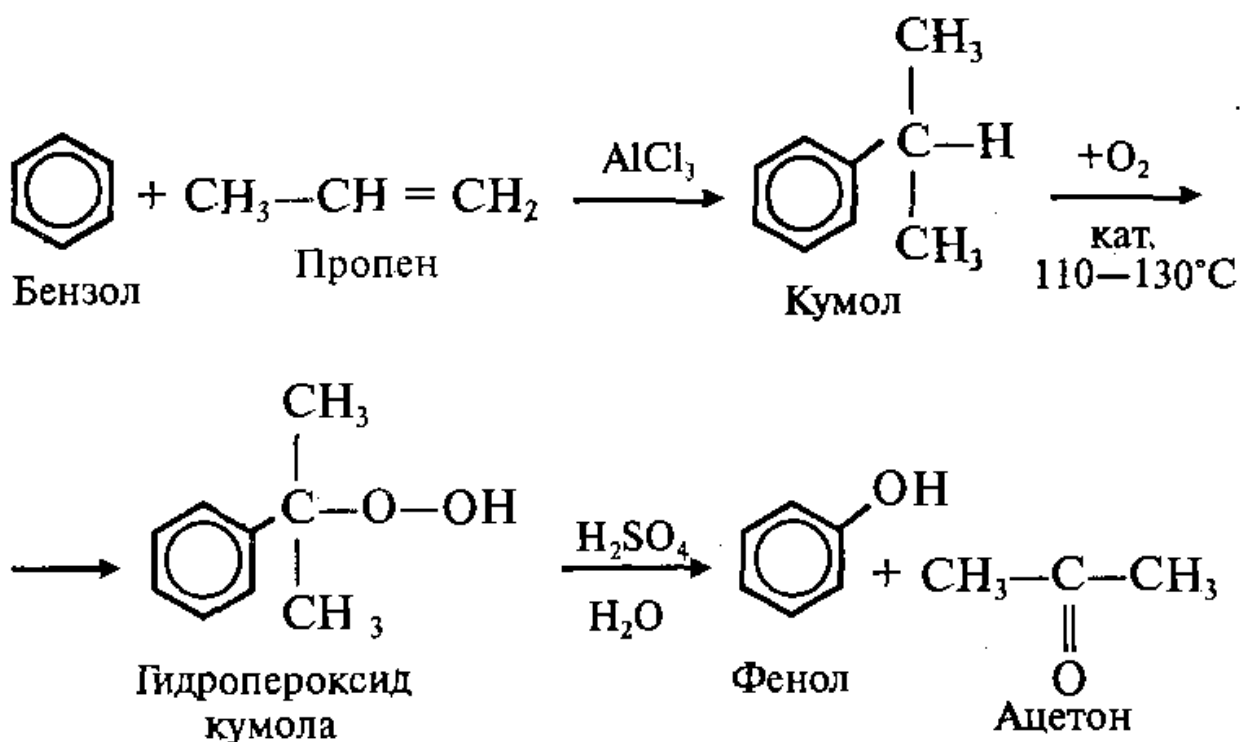
1. Из каменноугольной смолы



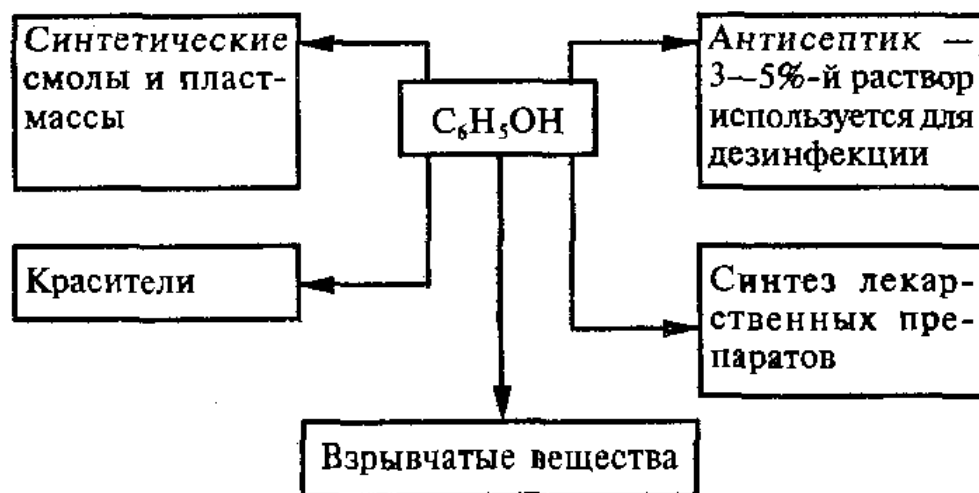
2. Взаимодействие галогенпроизводных ароматических углеводородов со щелочами или водяным паром



3. Кумольный способ



Применение фенола

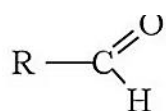


ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.

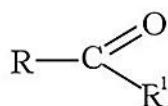
1. Что такое фенолы?
2. Чем строение фенолов отличается от строения ароматических спиртов?
3. Чем одноатомные фенолы отличаются от двухатомных?
4. Напишите структурные формулы: а) бензольного радикала фенила; б) одноатомного фенола; в) трехатомного фенола.
5. Даны следующие формулы веществ: Скажите, какие из этих веществ относятся к спиртам, а какие к фенолам?
6. Напишите структурные формулы двух гомологов одноатомного фенола.
7. Напишите структурные формулы трех изомеров для одноатомного фенола, содержащего 8 атомов углерода.

ТЕМА 15. КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

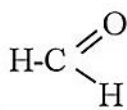
Карбонильные соединения — это вещества, которые содержат функциональную карбонильную группу $C=O$ (карбонил). К карбонильным соединениям относятся альдегиды и кетоны.



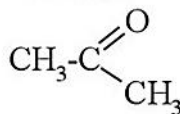
альдегиды



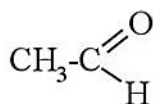
кетоны



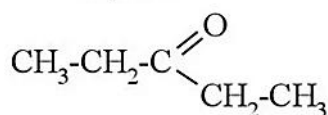
формальдегид
метаналь



пропанон-2
диметилкетон
ацетон



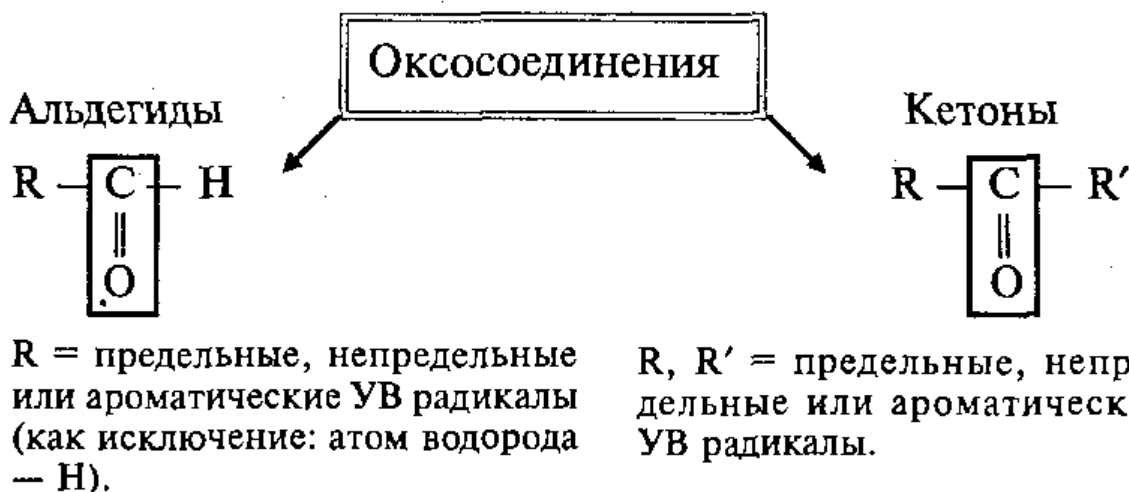
уксусный альдегид
этаналь
ацетальдегид



пентанон-3
диэтилкетон

В альдегидах карбонильная группа связана с атомом водорода и углеводородным радикалом, а в кетонах – с двумя углеводородными радикалами.

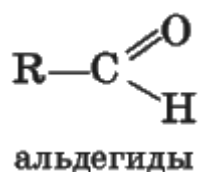
У альдегидов карбонильная группа стоит в конце углеродной цепи, а у кетонов – в середине.



АЛЬДЕГИДЫ

Альдегиды – это органические вещества, молекулы которых содержат карбонильную группу, связанную с атомом водорода и углеводородным радикалом.

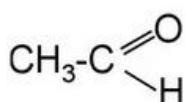
Общая формула альдегидов:



В альдегидах карбонил всегда связан с атомом водорода, и часто эту группу (карбонил + водород) называют *альдегидной*.

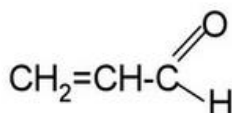
По характеру углеводородного радикала альдегиды можно разделить на ациклические (предельные и непредельные) и ароматические.

1) алифатические
насыщенные



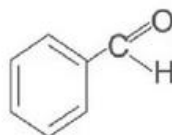
уксусный альдегид
этаналь

2) алифатические
ненасыщенные



акриловый альдегид
пропеналь

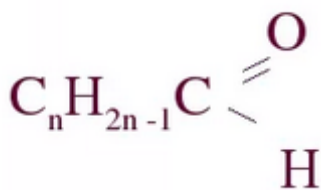
3) ароматические



бензальдегид

Ациклические предельные альдегиды (алканали)

Предельные ациклические альдегиды образуют гомологический ряд с общей формулой

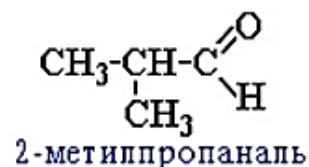
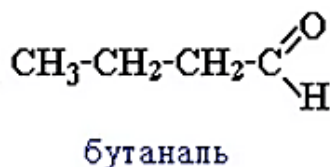


Названия альдегидов образуются от названий соответствующих углеводородов с прибавлением суффикса –аль.

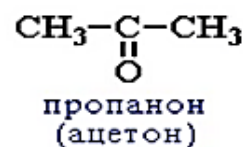
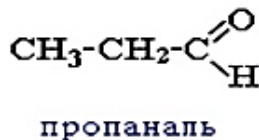


Изомерия алканалей зависит от структуры углеродной цепи.

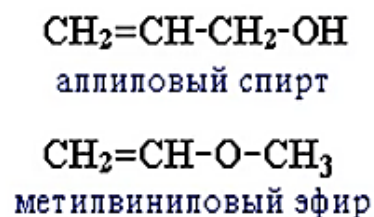
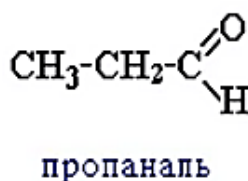
Изомерия углеродного скелета



Межклассовая изомерия (с кетонами)



Межклассовая изомерия (с непредельными спиртами)



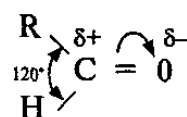
Электронное строение.

Атом углерода в карбонильной группе $\text{C}=\text{O}$ находится в состоянии sp^2 -гибридизации, так как образует 3σ и одну π -связь.

Связь между кислородом и углеродом в этой группе сильно поляризована (полярна).

Атом кислорода, имеющий большую электроотрицательность, смещает к себе электронное облако двойной связи.

В результате на атомах образуются частичные заряды: отрицательный (δ^-) на атоме кислорода и положительный (δ^+) на атоме углерода.



Поляризованная группа $\text{C}=\text{O}$ влияет на связанный с ней атом водорода. В результате этого влияния водород альдегидной группы легко окисляется. Поэтому для альдегидов характерны реакции окисления. Характерны для альдегидов также реакции присоединения и полимеризации, так как полярная π -связь между углеродом и кислородом карбонила легко разрывается.

Физические свойства.

HCHO - метаналь – это газ с резким запахом. Следующие альдегиды – жидкости, высшие альдегиды – твердые вещества. Низшие альдегиды растворяются в воде. Раствор метанала в воде называется формалином. Формалин – сильный антисептик.



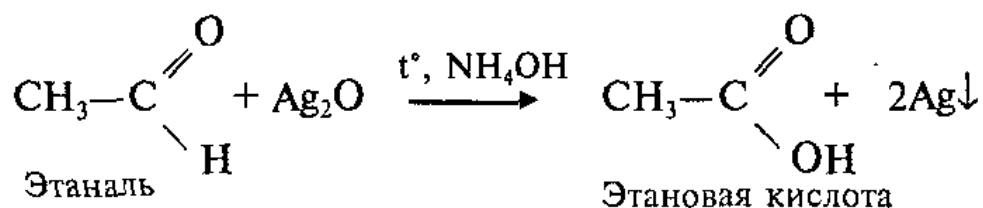
Химические свойства

Поляризация двойной связи C=O приводит к большой активности альдегидов. Для них характерны реакции окисления, присоединения и полимеризации.

1. Реакции окисления.

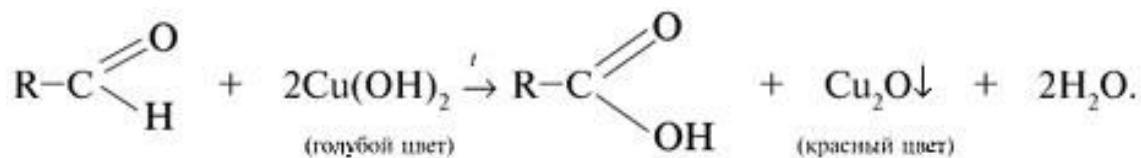
Атом водорода альдегидной группы очень легко окисляется, при этом образуется карбоновая кислота:

а) взаимодействие с аммиачным раствором оксида серебра (I) – «реакция серебряного зеркала»



В результате реакции образуются карбоновая кислота и металлическое серебро, которое покрывает стенки пробирки тонким слоем в виде зеркала.

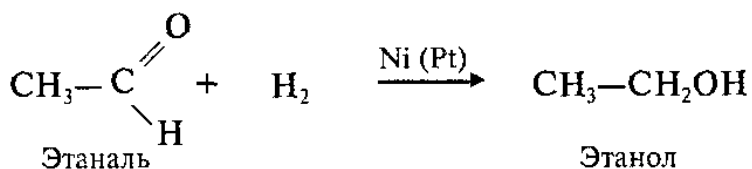
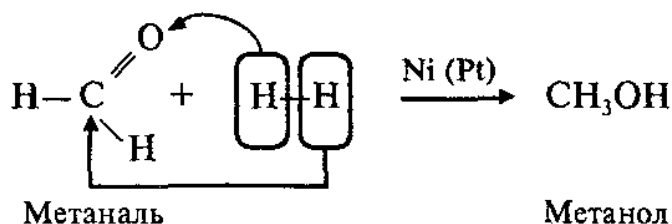
б) окисление альдегидов гидроксидом меди (II) происходит с изменением цвета



Реакция «серебряного зеркала» и реакция с CuOH_2 - это качественные реакции, которые используют для обнаружения альдегидов.

2. Реакции присоединения.

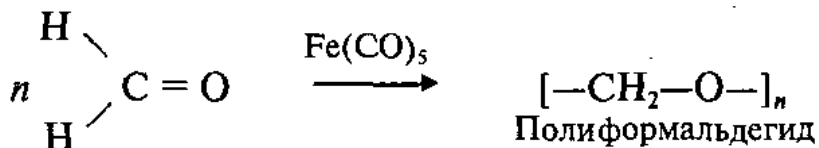
Присоединение водорода (гидрирование) происходит с разрывом двойной связи карбонильной группы. При этом альдегид превращается в первичный спирт.



Реакция происходит в присутствии катализатора.

Легче всего реакции присоединения идут для метанала. С увеличением длины цепи альдегидов уменьшается их активность в реакциях присоединения.

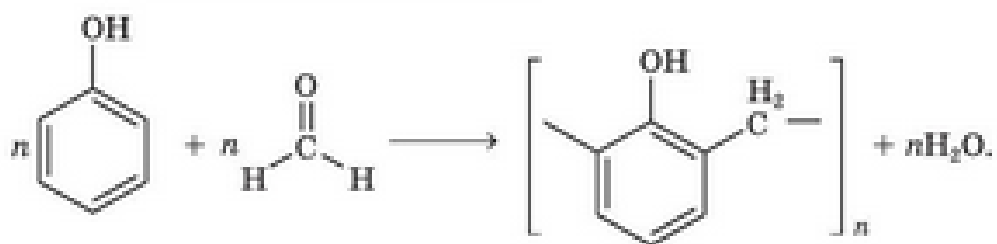
3. Реакции полимеризации.



4. Реакции поликонденсации.

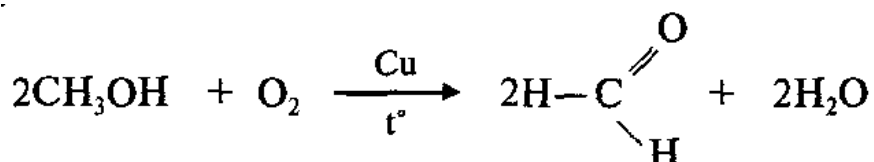
Реакция образования высокомолекулярного вещества, в которой получается также побочный низкомолекулярный продукт (H_2O , HCl , NH_3 и т. п.), называется реакцией поликонденсации.

Пример реакции поликонденсации – это реакция образования из фенола и формальдегида полимера фенолформальдегида (фенолформальдегидные смолы).

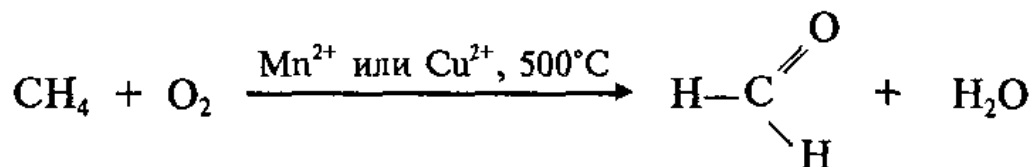


Получение альдегидов.

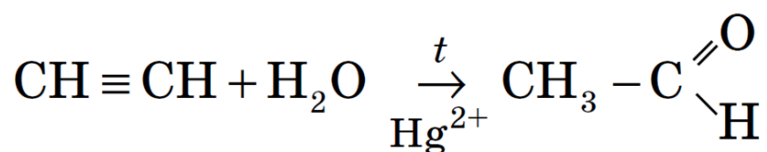
1. Окисление первичных спиртов



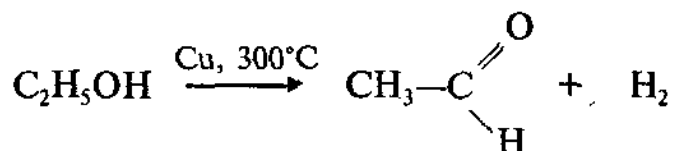
2. Метаналь получают в промышленности окислением метана в присутствии катализатора:



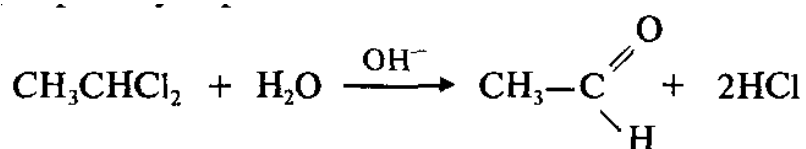
3. Реакция Кучерова – получение ацетальдегида из ацетилена



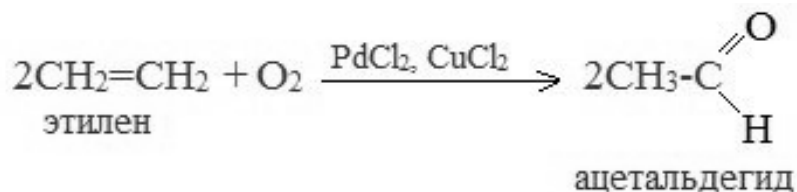
3. Дегидрирование первичных спиртов



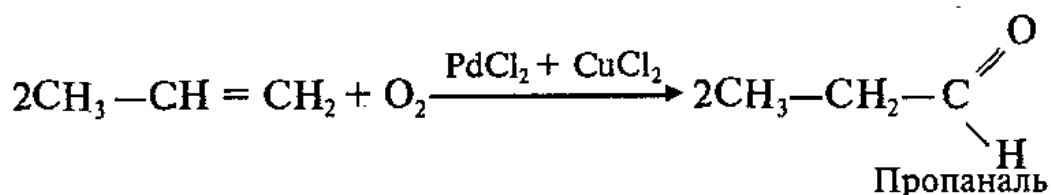
4. Гидролиз дигалогеналканов



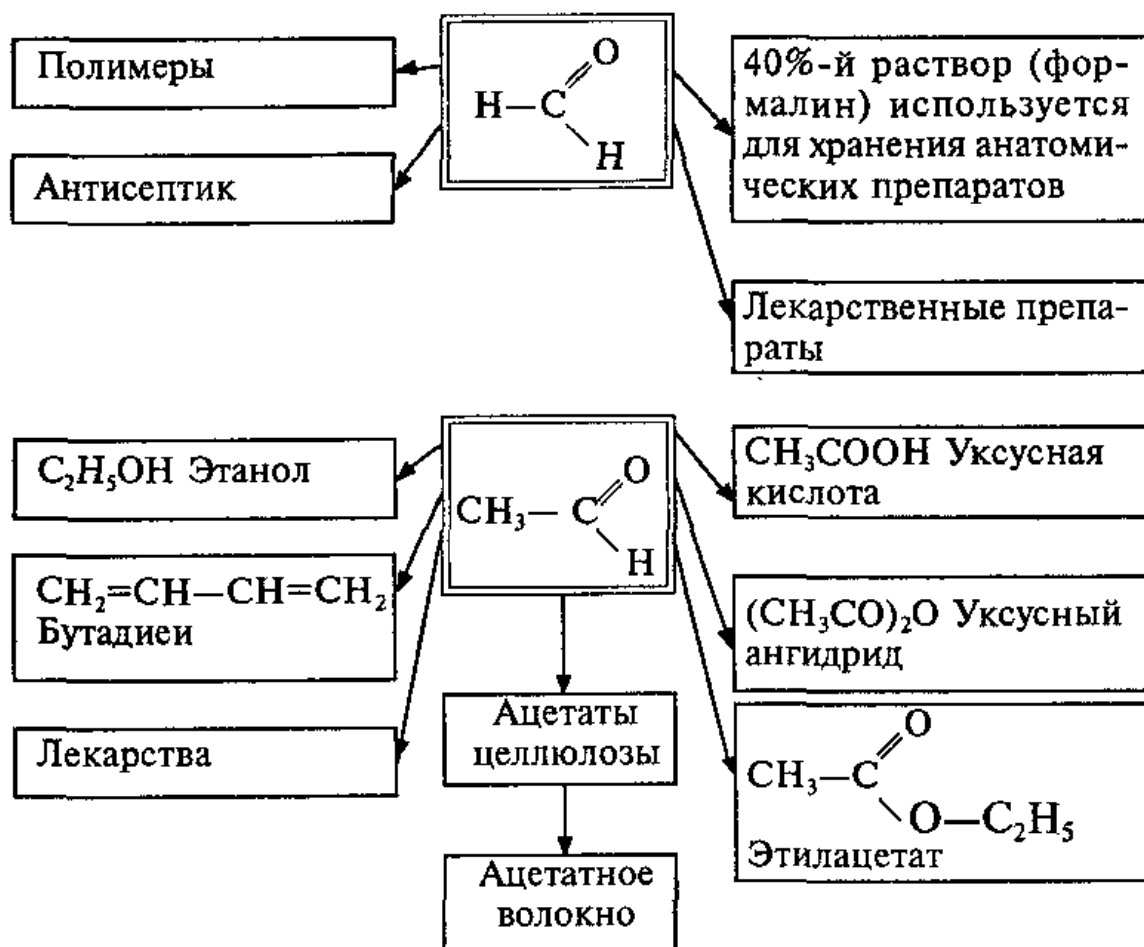
5. Получение из этилена



Окисление гомологов этилена позволяет получить другие альдегиды.



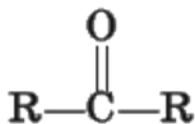
Применение важнейших альдегидов



КЕТОНЫ

Кетоны – это органические вещества, молекулы которых содержат карбонильную группу C=O, связанную с двумя углеводородными радикалами.

Общая формула кетонов:

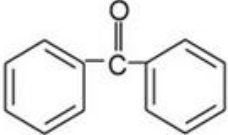
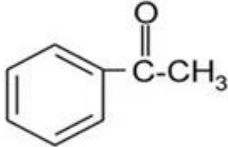


кетоны

Радикал R и R' могут быть одинаковыми или разными.

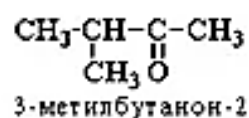
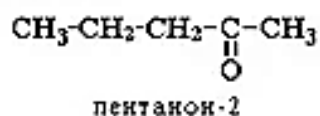
Предельные ациклические кетоны имеют общую формулу $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$, где $n > 3$.

Названия кетонов образуются от названия соответствующего углеводорода с прибавлением суффикса –он:

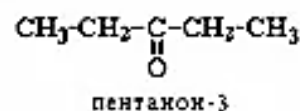
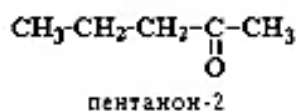
- 1) алифатические насыщенные $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$ ацетон
пропанон
- 2) ароматические  дифенилкетон
- 3) смешанные  метилфенилкетон
ацетофенон

Изомерия кетонов зависит от структуры углеродной цепи и от положения карбонильной группы.

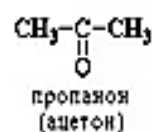
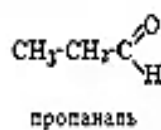
1. углеродного скелета (с C₅)



2. положения карбонильной группы (с C₅)



3. межклассовая изомерия (с альдегидами).



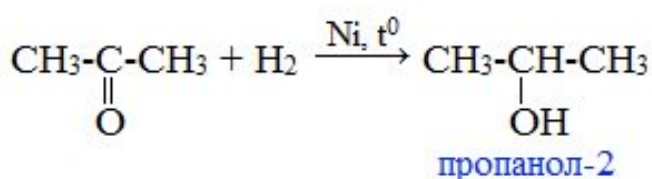
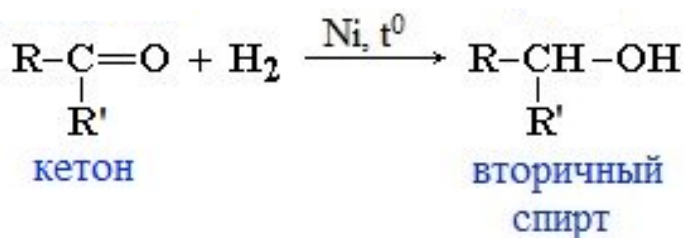
Физические свойства

Низшие кетоны – жидкости, растворимые в воде. Высшие кетоны – твердые вещества. С увеличением молекулярной массы растворимость кетонов уменьшается.

Простейший кетон - C₃H₆O - пропанон (ацетон) – хороший растворитель органических веществ.

Химические свойства

1. Кетоны содержат карбонильную группу (C = O), поэтому для них, как и для альдегидов, характерны реакции присоединения по двойной связи:



Активность кетонов в реакциях присоединения меньше, чем активность альдегидов. Полярность двойной связи карбонила =CO в кетонах меньше, чем в альдегидах.

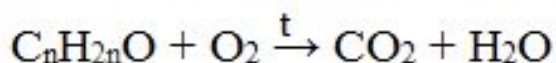
Уменьшение полярности двойной связи происходит под действием второго углеводородного радикала: в кетонах на карбонил действуют два радикала, в альдегидах – один.

2. В кетонах, в отличие от альдегидов, нет атома водорода, связанного непосредственно с карбонилем. Поэтому кетоны не окисляются слабыми окислителями. *Они не дают реакции «серебряного зеркала» с Ag_2O и не реагируют с $Cu(OH)_2$.*

3. Под действием сильных окислителей кетоны разрушаются и образуют кислоты:



4. Горение (полное окисление)



5. Для кетонов не характерны реакции полимеризации.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.

1. Какие соединения называются карбонильными? Приведите примеры карбонильных соединений.

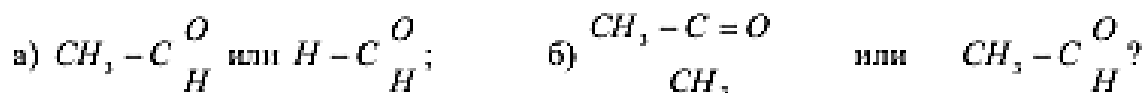
2. Какие вещества называются альдегидами?

3. Напишите общую формулу альдегидов .

4. Какую функциональную группу – карбонильную или альдегидную – содержат альдегиды?

5. Что вы можете рассказать о классификации альдегидов?
6. Напишите общую формулу предельных ациклических альдегидов.
7. Скажите, от каких факторов зависит изомерия алканалей?
8. Напишите структурные формулы всех изомерных алканалей состава C_4H_9CHO .
9. Что вы можете сказать о характере связи между атомами карбонильной группы (тип связи, ее кратность, полярность и т.п.)?
10. Реакции какого типа характерны для альдегидов? Какие атомы или группы атомов альдегидов участвуют в этих реакциях?
11. Чем можно объяснить большую химическую активность альдегидов?
12. Какие качественные реакции для обнаружения альдегидов вы знаете?
13. Почему реакцию альдегидов с оксидом серебра (Ag_2O) называют реакцией «серебряного зеркала»?
14. Напишите уравнение реакции пропаналя с оксидом серебра.
15. Напишите уравнение реакции метаналя с $Cu(OH)_2$.
16. Какой спирт – первичный или вторичный – образуется в реакции гидрирования альдегидов?
17. Для какого из альдегидов – пропаналя или бутаналя – реакция гидрирования будет идти с большей скоростью?
18. Какая реакция называется реакцией поликонденсации?
19. Чем реакция поликонденсации отличается от реакции полимеризации?
20. Чем реакция поликонденсации похожа на реакцию полимеризации?
21. Напишите формулу, выражающую строение полимера фенолформальдегида.
22. Напишите реакцию получения пропаналя из пропанола–1.
23. Какие вещества называются кетонами?
24. Напишите общую формулу кетонов .

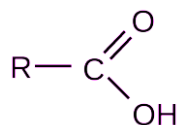
25. Скажите, чем строение кетонов отличается от строения альдегидов?
26. Напишите общую формулу предельных ациклических кетонов .
27. От каких факторов зависит изомерия кетонов?
28. Напишите структурные формулы предельных альдегида и кетона, содержащих по 3 атома углерода. Что вы можете сказать о составе и структуре этих веществ (они одинаковые или разные)? Являются ли эти вещества изомерами?
29. Назовите реакции, характерные для кетонов.
30. Скажите, какие спирты – первичные или вторичные – образуются при гидрировании: а) альдегидов; б) кетонов?
31. Что вы можете сказать о химической активности кетонов: она больше или меньше, чем у альдегидов?
32. Скажите, окисляются ли кетоны такими слабыми окислителями, как Ag_2O или $\text{Cu}(\text{HO})_2$?
34. Скажите, какое из веществ более активно вступает в реакцию присоединения:



ТЕМА 16. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Карбоновые кислоты – это органические вещества, молекулы которых содержат карбоксильную группу ($-\text{COOH}$), связанную с углеводородным радикалом.

Общая формула карбоновых кислот:



Карбоксильная группа состоит из карбонила $\text{C} (= \text{O})$ и гидроксильной группы $-\text{(OH)}$.



Классификация карбоновых кислот

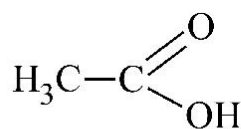
По числу карбоксильных групп карбоновые кислоты делятся на:

- одноосновные (монокарбоновые), содержащие одну карбоксильную группу;
- двухосновные (дикарбоновые), содержащие две карбоксильные группы и т.д.

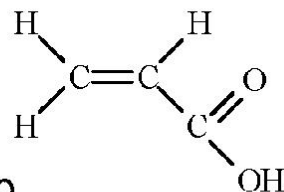


По характеру углеводородного радикала кислоты делятся на ациклические (предельные и непредельные), ароматические и др.

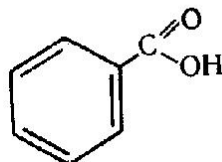
- *предельные*
(уксусная кислота)



- *непредельные*
(пропеновая, акриловая к-та)



- *ароматические*
(бензойная кислота)

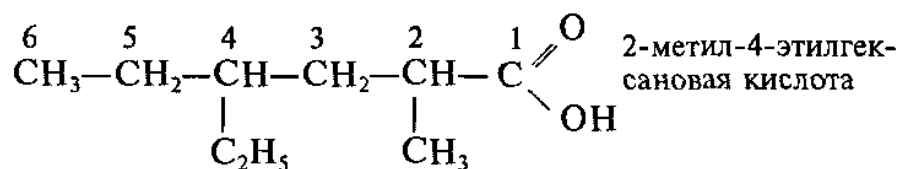


ТЕМА 17. ПРЕДЕЛЬНЫЕ АЦИКЛИЧЕСКИЕ (АЛИФАТИЧЕСКИЕ) МОНОКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Предельные алифатические монокарбоновые кислоты образуют гомологический ряд с общей формулой.

Формулы кислот	Название кислоты	Соответствующая натриевая соль	Название соли
HCOOH	Метановая (муравьиная)	HCOONa	Формиат натрия
CH ₃ -COOH	Этановая (уксусная)	CH ₃ -COONa	Ацетат натрия
CH ₃ -CH ₂ -COOH	Пропановая (пропионовая)	CH ₃ -CH ₂ -COONa	Пропионат натрия
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -COOH	Бутановая (масляная)	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -COONa	Бутират натрия
CH ₃ -(CH ₂) ₃ -COOH	Пентановая (валериановая)	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -COONa	Валерианат натрия
CH ₃ -(CH ₂) ₄ -COOH	Гексановая (капроновая)	CH ₃ -(CH ₂) ₄ -COONa	Капронат натрия
CH ₃ -(CH ₂) ₅ -COOH	Гептановая (энантовая)	CH ₃ -(CH ₂) ₅ -COONa	Энантат натрия
CH ₃ -(CH ₂) ₆ -COOH	Октановая (каприловая)	CH ₃ -(CH ₂) ₆ -COONa	Каприлат натрия

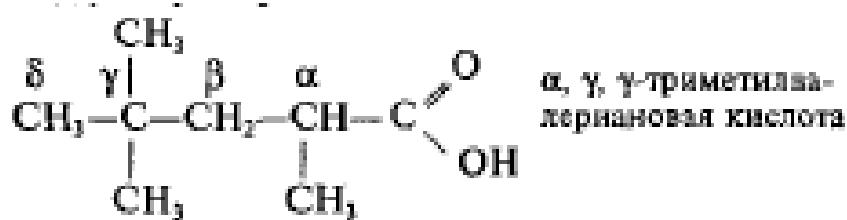
Названия этих кислот по международной номенклатуре образуются от названия соответствующих углеводородов с добавлением суффикса – овая и слова кислота. Нумерацию всегда начинают с карбоксильной группы.



При этом учитывается и атом углерода карбоксильной группы. Многие кислоты имеют также тривиальные названия.

При составлении названий кислот, имеющих сложное строение иногда используют тривиальные названия, соответствующие наиболее длинной цепи. В этом случае атомы углерода прямой цепи обозначают греческими

буквами, начиная с атома углерода, соседнего с карбоксильной группой:
 α (альфа), β (бета), γ (гамма), δ (дельта) и т.д.



Изомерия карбоновых кислот зависит от строения углеводородного радикала, связанного с карбоксильной группой.

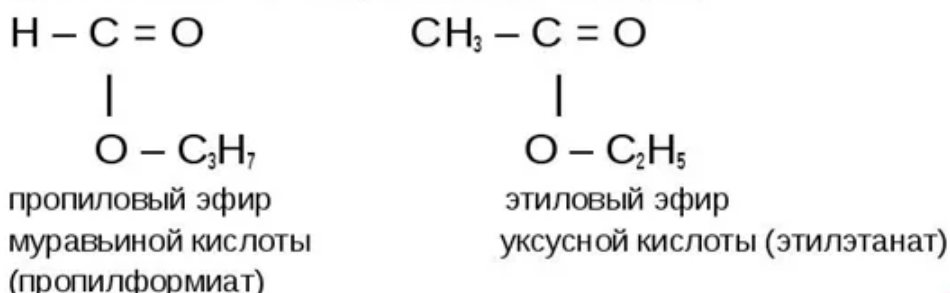
1) углеводородного скелета



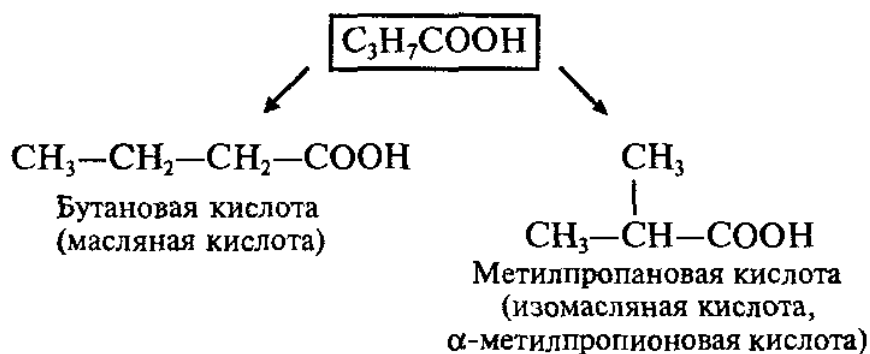
бутановая кислота

2-метилпропановая кислота

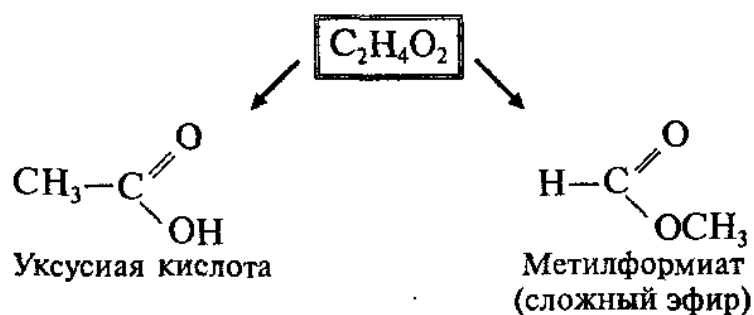
2) межклассовая (сложные эфиры)



Изомерия начинается с бутановой кислоты.

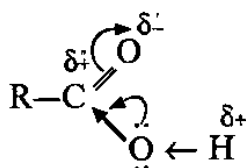


Монокарбоновые кислоты изомерны сложным эфирам.



Электронное строение.

Общие свойства карбоновых кислот определяются строением функциональной карбоксильной группы:



Карбонил и гидроксил, из которых состоит эта группа, оказывают друг на друга взаимное влияние. Это влияние приводит к изменению свойств, которые карбонил проявляет в альдегидах, а гидроксил - в спиртах.

В карбониле электроны, образующие двойную связь, смещаются к кислороду. На атоме углерода образуется частичный положительный заряд (δ^+), а на атоме кислорода – частичный отрицательный заряд (δ^-).

Положительно заряженный атом углерода карбонила смещает к себе электронную плотность от гидроксильной группы.

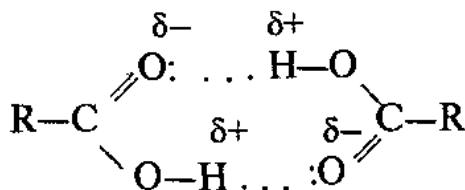
Это смещение электронной плотности делает связь между кислородом и водородом гидроксильной группы более слабой, а атом водорода в кислотах более подвижным, чем в спиртах. *Кислоты (в отличие от спиртов) диссоциируют в растворах с образованием катиона водорода.*

Одновременно гидроксогруппа влияет на карбонил: смещение электронной плотности от гидроксила к карбонилу уменьшает (частично нейтрализует) положительный заряд атома углерода.

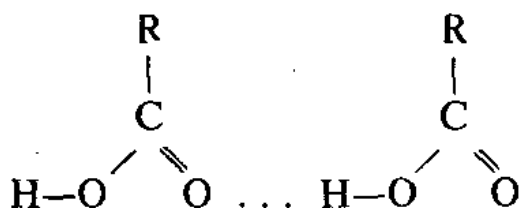
Это делает двойную связь карбонила в кислотах более прочной, чем в альдегидах. *Поэтому для кислот (в отличие от альдегидов) не характерны реакции присоединения.*

Физические свойства

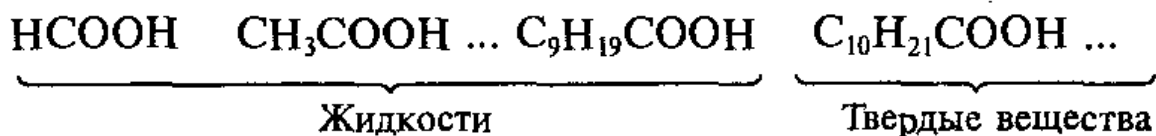
Низшие карбоновые кислоты – жидкости с резким запахом. Их молекулы с помощью водородных связей соединяются в димеры.



Низшие кислоты растворяются в воде, образуя линейные димеры.



С увеличением длины углеводородного радикала растворимость кислот уменьшается.



Смешиваются с водой во всех отношениях	→ Растворимость в воде уменьшается
	→ t°кип. увеличивается

Химические свойства.

I. Реакции с разрывом связи О-Н

По химическим свойствам карбоновые кислоты подобны неорганическим кислотам.

1. *Диссоциация* (относятся к слабым кислотам, так как имеют очень маленькую степень диссоциации).



Наиболее сильной карбоновой кислотой является метановая кислота - НСООН. С увеличением углеводородного радикала сила карбоновых кислот уменьшается.

2. Образование солей

а) с активными металлами (металлы, расположенные в ряду напряжений слева от водорода, вытесняют водород из карбоновых кислот). При этом образуются соли:



б) с основными оксидами



в) со щелочами (реакция нейтрализации)

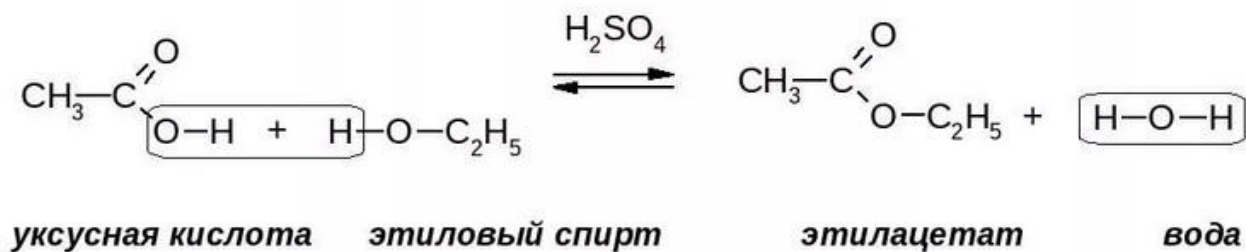


г) с солями более слабых кислот (карбонатами и гидрокарбонатами)

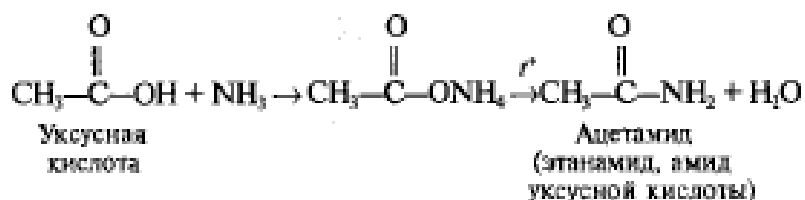


II. Реакции с разрывом связи C-O (замещение OH-группы)

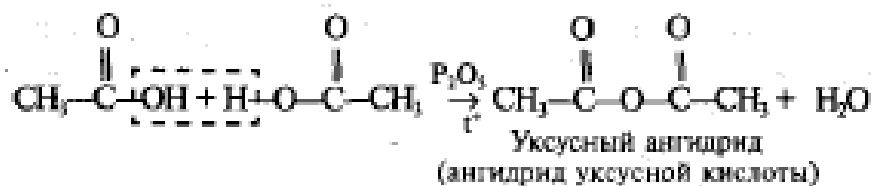
1) карбоновые кислоты реагируют со спиртами, образуя сложные эфиры (реакция этерификации)



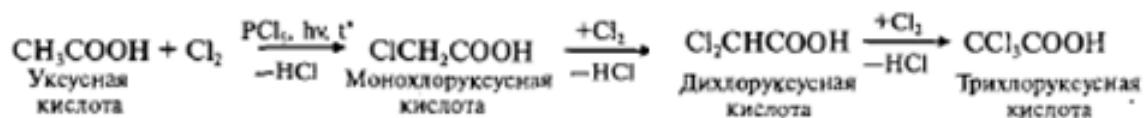
2) образование амидов кислот



3) межмолекулярная дегидратация с образованием ангидридов



III. Реакция с разрывом связей C-H (реакции с участием радикала)

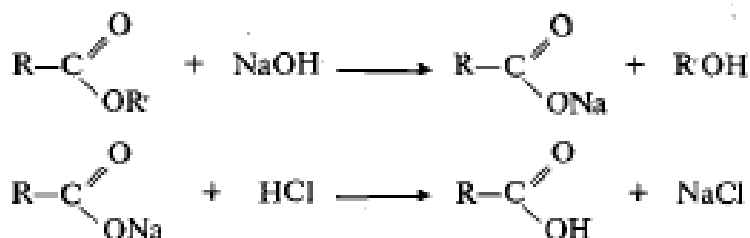


Получение кислот.

1. Окисление спиртов и альдегидов



2. Омыление сложных эфиров (щелочной гидролиз)



3. Окисление алканов



Применение важнейших насыщенных монокарбоновых кислот

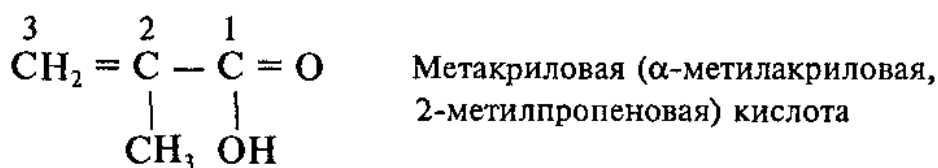
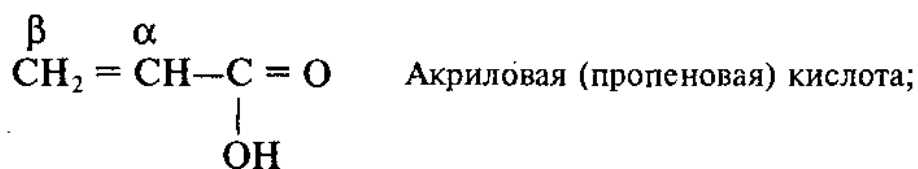


ТЕМА 18. НЕНАСЫЩЕННЫЕ (НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ) МОНОКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

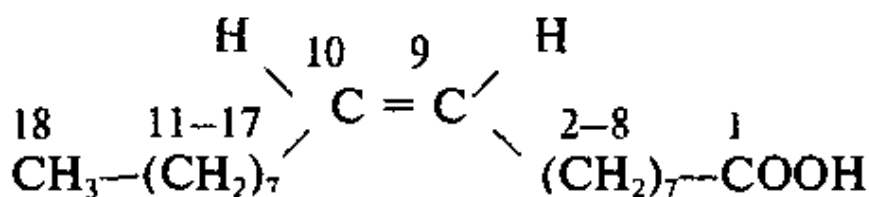
Непредельные монокарбоновые кислоты — это производные алкенов, алкинов, алкадиенов и других ненасыщенных углеводородов. Наибольшее значение имеют непредельные кислоты с двойными связями.

Важнейшие представители

Для ненасыщенных монокарбоновых кислот чаще всего используют тривиальные названия:

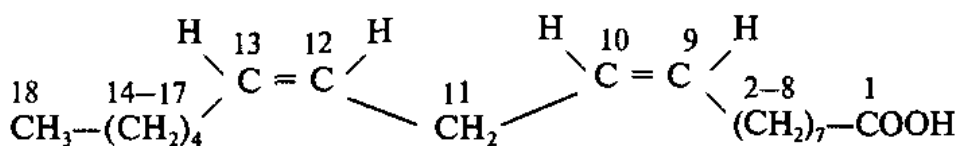


Олеиновая кислота $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$



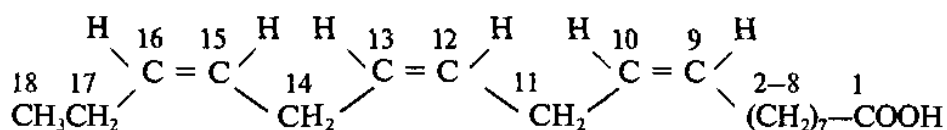
(цис-Октадец-9-овая кислота)

Линолевая кислота $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$



(цис-цис-Октадекадиен-9,12-овая кислота)

Линоленовая кислота $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{COOH}$

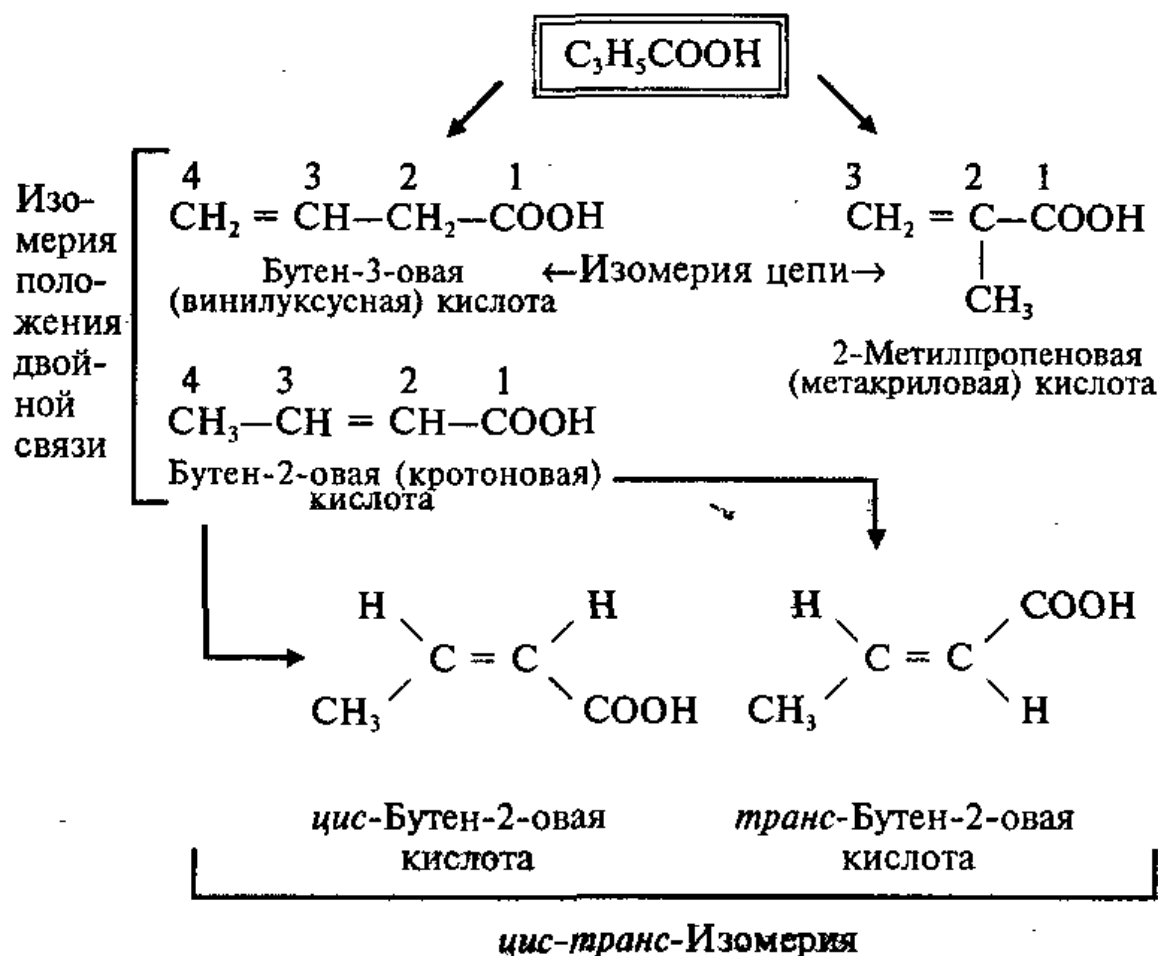


(Октадекатриен-9,12,15-овая кислота)

Изомерия

Характерны такие же типы изомерии как для непредельных углеводов:

1. Изомерия цепи
2. Изомерия положения двойных связей
3. Цис-транс-изомерия



Химические свойства

Обусловлены наличием в молекулах ненасыщенных монокарбоновых кислот карбоксильной группы и двойной связи.

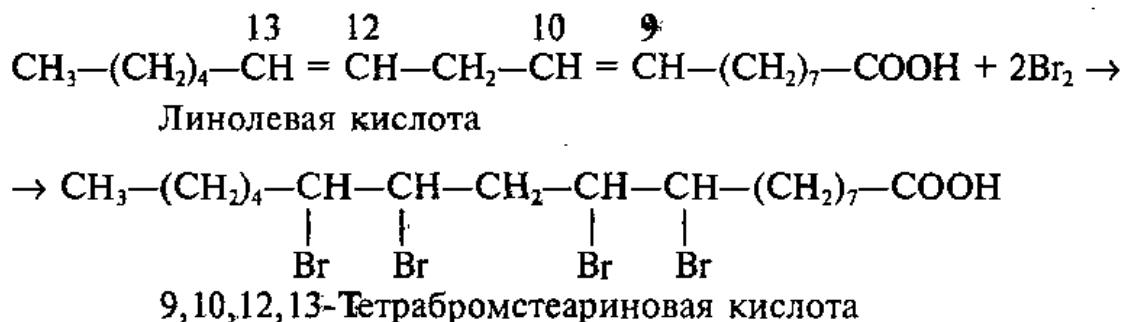
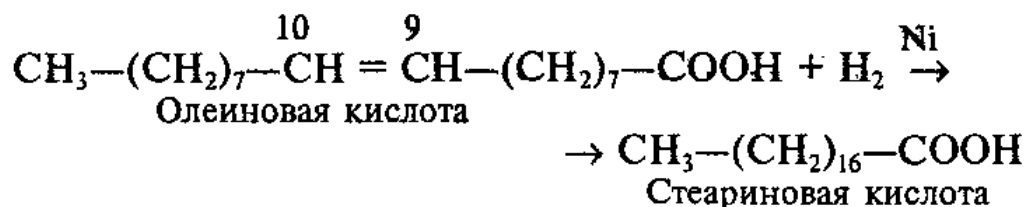
1. Реакции по карбоксильной группе – реакции характерные для всех карбоновых кислот:

- а) замещение атомов водорода в ОН-группе (кислотные свойства)
- б) замещение ОН-группы (реакции этерификации, образование галогениангидридов и др.).

2. Реакции с участием двойных связей – реакции углеводородного радикала.

1) присоединения

а) гидрирование и присоединение галогенов

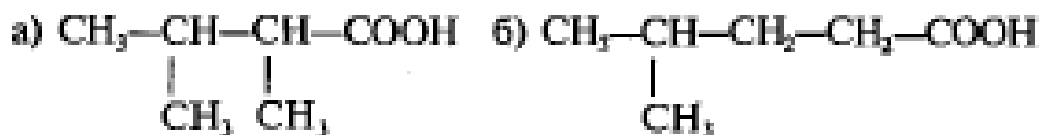


2) окисления

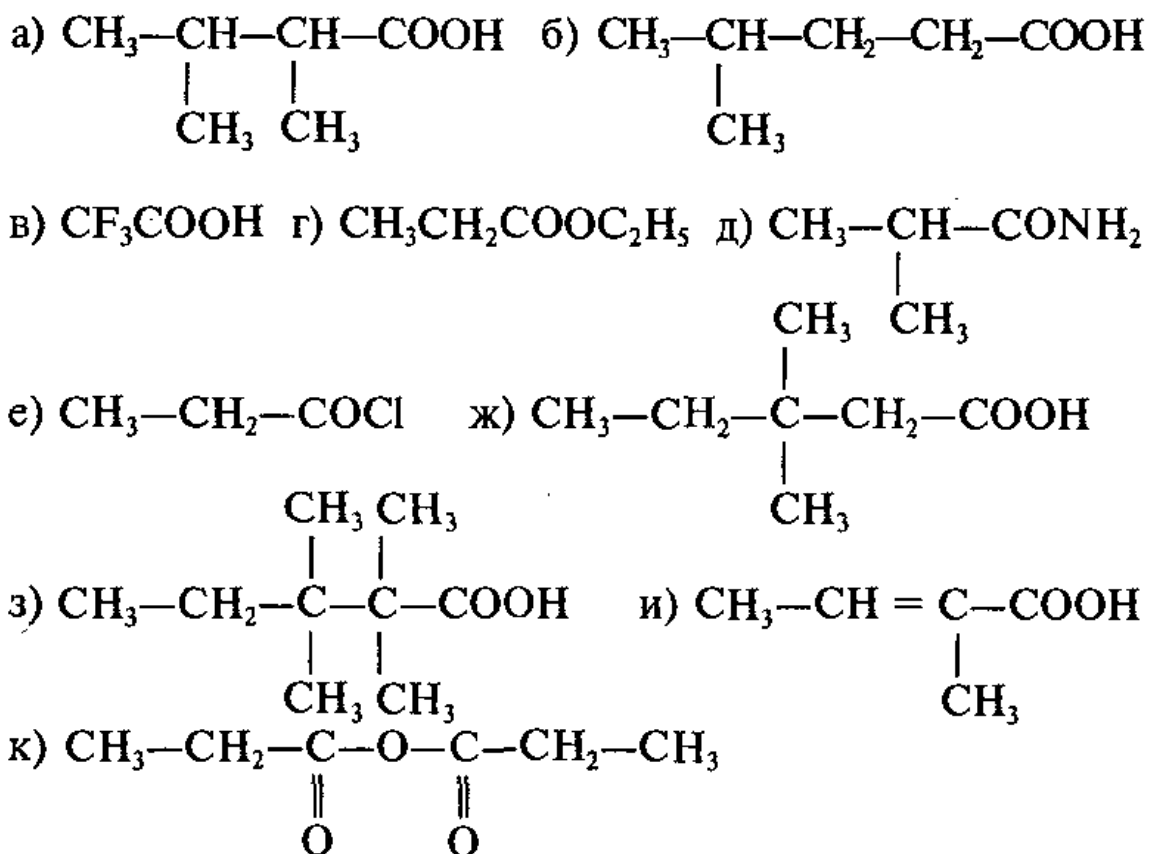
3) полимеризации

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.

1. Какие вещества называются карбоновыми кислотами?
2. Напишите общую формулу карбоновых кислот. Покажите карбонильную, гидроксильную и карбоксильную группы.
3. Приведите классификацию карбоновых кислот.
4. Напишите общую формулу ациклических монокарбоновых кислот.
5. Как образуются названия алифатических монокарбоновых кислот по международной номенклатуре?
6. Назовите следующие кислоты:



7. Назовите соединения по международной номенклатуре



8. Напишите структурные формулы соединений:

- а) 3,4-диметилпентановая кислота; б) 5,5-диметилгексановая кислота;
 в) 3-этилпентановая кислота, г) 2-изопропилпентановая кислота;
 д) 3-метилбутан-2-овая кислота; д) метиловый эфир изомасляной кислоты;
 2,3-диметилбутанамид.

9. От чего зависит изомерия карбоновых одноосновных кислот?

10. Напишите структурные формулы всех изомерных кислот, имеющих состав $\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}$. Назовите эти кислоты.

11. Даны вещества: CH_3OH , Mg , KOH , Ag , Na_2CO_3 . Напишите уравнения возможных реакций этих веществ с пропановой кислотой.

12. Даны вещества: NaOH , Ag_2O , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Напишите уравнения возможных реакций этих веществ: а) с этановой кислотой; б) с метановой кислотой.

13. Какая реакция называется реакцией этерификации?

14. Напишите реакции этерификации этановой уксусной кислоты:

- а) с бутанолом -2; б) с фенолом.

15. Какая из кислот будет легче вступать в реакцию с металлами:

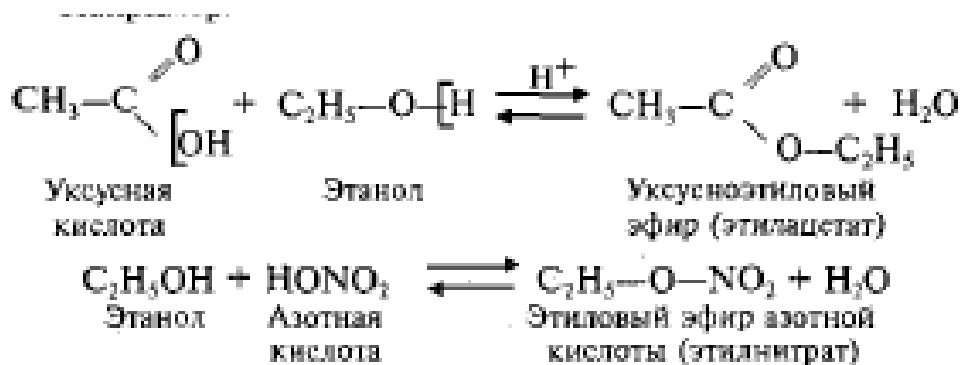
$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$, CH_3COOH , HCOOH .

16. Напишите структурные формулы:

а) пропанолята натрия; б) пропаноата калия; в) этаноата магния.

ТЕМА 19. СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ

Сложные эфиры – это производные кислот, у которых водород гидроксила замещен на углеводородный радикал.



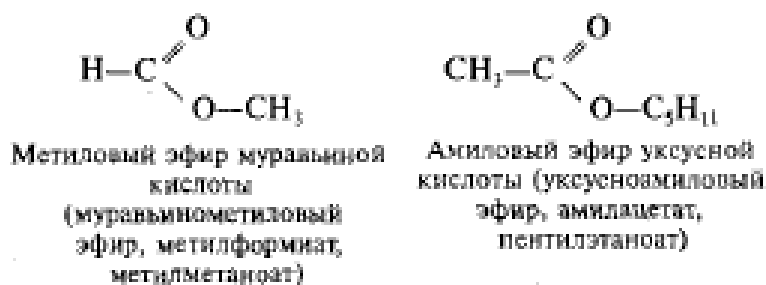
Можно сказать также, что **сложные эфиры – это органические вещества, молекулы которых состоят из двух углеводородных радикалов, связанных группой**

Реакция образования сложного эфира из кислоты и спирта называется реакцией этерификации.

Сложные эфиры образуются из органических, а также из неорганических кислот:

Номенклатура

Названия сложных эфиров составляют из названий кислот и спиртов, образующих эти эфиры.



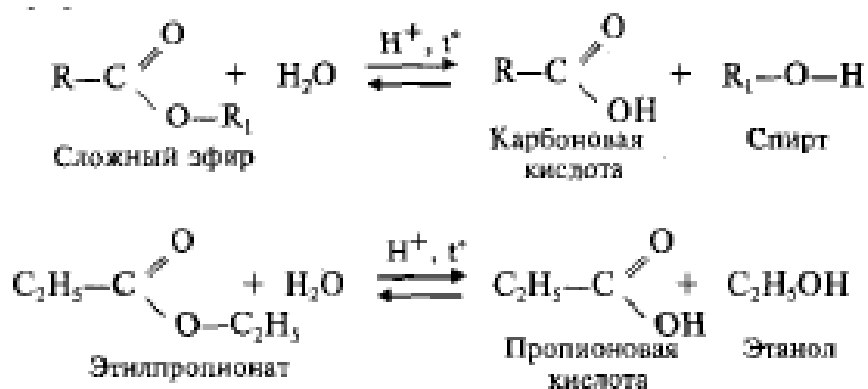
Физические свойства

Сложные эфиры карбоновых кислот – это летучие жидкости с приятным фруктовым запахом. Они мало растворимы в воде, но хорошо растворимы в органических растворителях.

Простейшие по составу сложные эфиры карбоновых кислот — бесцветные легкокипящие жидкости с фруктовым запахом: высшие сложные эфиры — воскообразные вещества (пчелиный воск), высшие сложные эфиры в воде растворяются плохо.

Химические свойства.

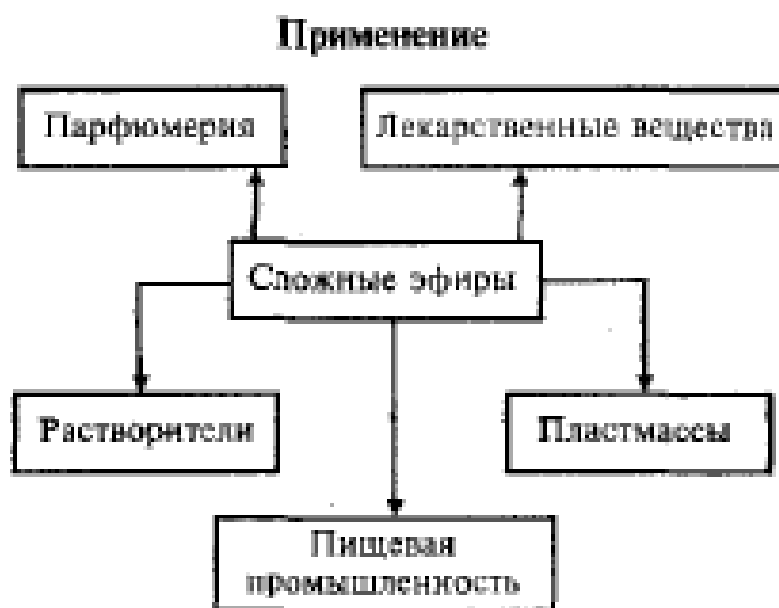
1. *Гидролиз.* Для сложных эфиров наиболее характерна реакция с водой, в результате которой образуются кислота и спирт:



Гидролиз сложного эфира – это реакция, обратная реакции этерификации.

Реакции этерификации и гидролиза идут одновременно в двух направлениях и заканчиваются химическим равновесием. Для того, чтобы сместить равновесие данной системы в сторону гидролиза, реакцию проводят с раствором щелочи (NaOH).

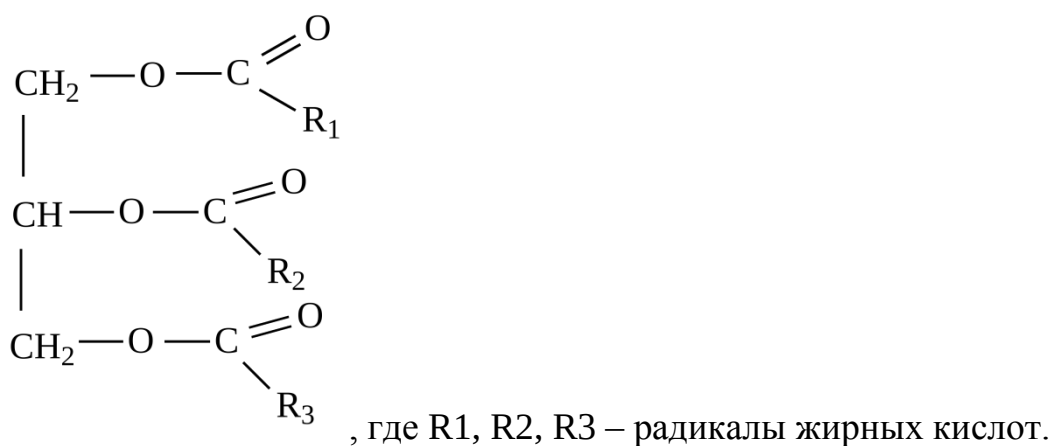
Карбоновая кислота, которая получается в результате гидролиза, реагирует со щелочью, образуя соль. Эта соль не реагирует со спиртом, поэтому реакция гидролиза становится практически необратимой.



ЖИРЫ (ТРИГЛИЦЕРИДЫ)

Жиры — это смесь сложных эфиров глицерина и высших карбоновых кислот (ВКК).

Общая формула жира:



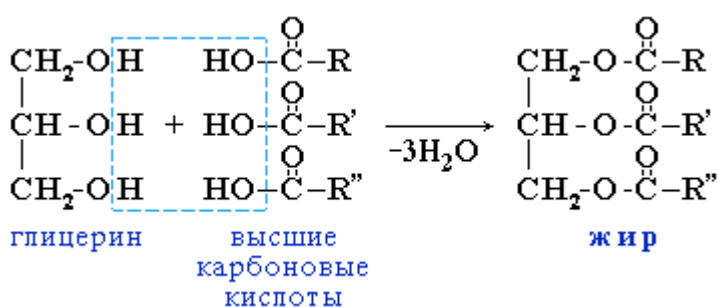
Жиры (триглицериды) — вязкие жидкости или твердые вещества, легче воды; в воде не растворяются, но растворяются в органических растворителях (бензине, бензоле и др.).

Классификации

Чем больше в жирах содержание ненасыщенных кислот, тем ниже температура плавления жиров.

Существуют различные способы составления названий жиров. Согласно тривиальной номенклатуре, глицериды называют, добавляя окончание -ин к названию кислоты и приставку, показывающую, сколько гидроксильных групп в молекуле глицерина проэтерифицировано. Например, тристеарин - это жир, представляющий собой сложный эфир, молекула которого состоит из остатка глицерина и трех остатков стеариновой кислоты.

Схема образования типичного триглицерида:

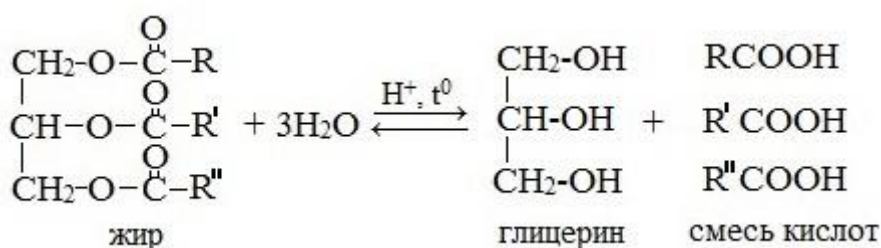


В зависимости от условий гидролиз бывает:

- водный (без катализатора, при высоких t и P);
- кислотный (в присутствии кислоты в качестве катализатора);
- ферментативный (происходит в живых организмах);
- щелочной (под действием щелочей).

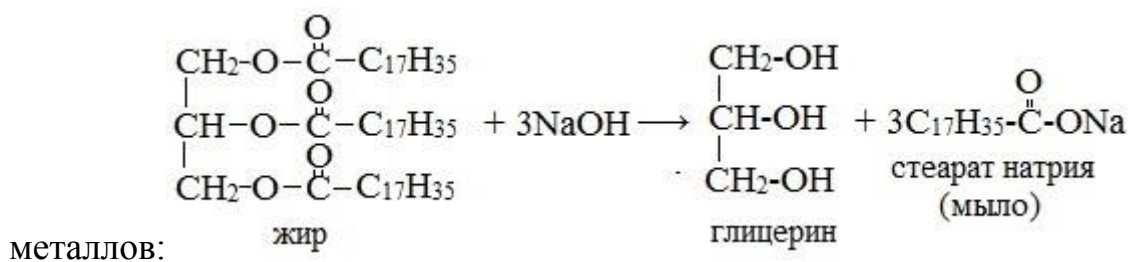
1. Кислотный гидролиз

Жирам как сложным эфирам свойственна обратимая реакция гидролиза, катализируемая минеральными кислотами:



2. Щелочной гидролиз (реакция Шевреля)

При участии щелочей гидролиз жиров происходит необратимо — щелочи превращают образующиеся кислоты в соли и тем самым устраняют возможность взаимодействия кислот с глицерином. Продуктами в этом случае являются мыла - соли высших карбоновых кислот и щелочных



Натриевые соли — твердые мыла, калиевые — жидкие. Реакция щелочного гидролиза жиров, и вообще всех сложных эфиров, называется также *омылением*.

3. Водный гидролиз

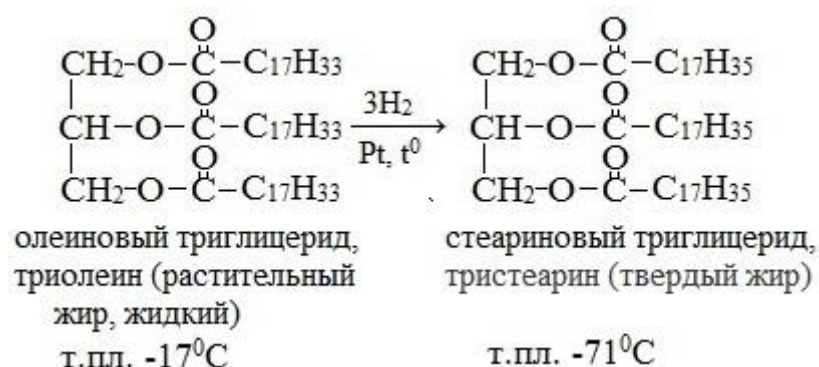
Промышленный метод гидролиза жиров заключается в обработке их водяным паром при температуре 200°C под давлением.

4. Ферментативный гидролиз

В организмах человека и животных жиры, поступающие в составе пищи, подвергаются гидролитическому расщеплению с участием специальных ферментов – липаз.

Гидрогенизация (гидрирование) жидких жиров

Жидкие жиры превращают в твердые путем реакции гидрогенизации (каталитического гидрирования). При этом водород присоединяется по двойной связи, содержащейся в углеводородном радикале молекул масел:

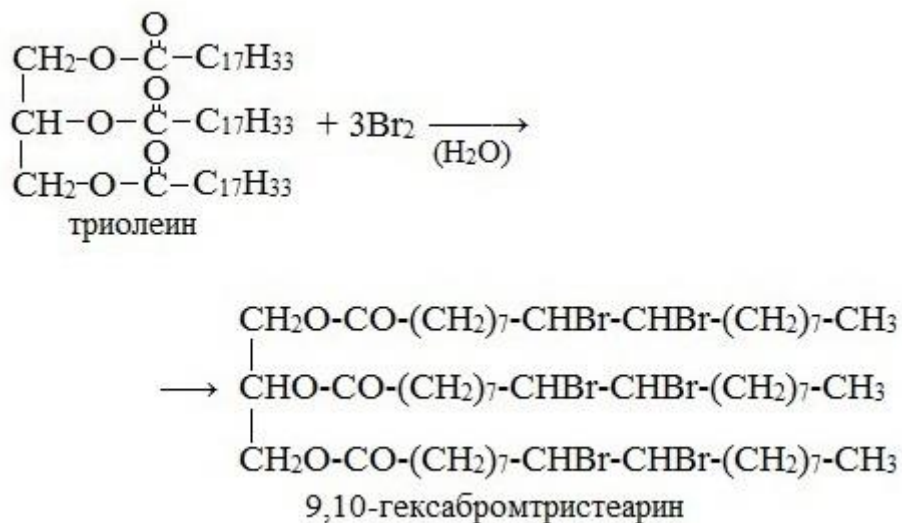


Продукт гидрогенизации масел — твердый жир (искусственное сало, саломас – сало из масла). Маргарин - пищевой жир, состоит из смеси гидрогенизированных масел (подсолнечного, кукурузного, хлопкового и др.), животных жиров, молока и вкусовых добавок (соли, сахара, витаминов и др.).

В условиях процесса гидрогенизации масел (высокая температура, металлический катализатор) происходит изомеризация части кислотных остатков, содержащих цис-связи C=C, в более устойчивые транс-изомеры. Повышенное содержание в маргарине (особенно, в дешевых сортах) остатков транс-ненасыщенных кислот увеличивает опасность атеросклероза, сердечно-сосудистых и других заболеваний.

Присоединение галогенов жидкими жирами

Растительные масла обесцвечивают бромною водою:



Реакции окисления и полимеризации (для жидких ненасыщенных жиров)

Жиры, содержащие остатки ненасыщенных кислот (высыхающие масла), под действием кислорода воздуха окисляются и полимеризуются.

При длительном хранении жиры портятся (прогоркают). Под действием воздуха, света и микроорганизмов происходит частичный гидролиз жиров с образованием свободных жирных кислот и продуктов их превращения, обычно имеющих неприятный запах и вкус. Срок годности жиров увеличивается при низкой температуре и в присутствии консервантов (чаще всего поваренной соли).

Функции жиров в организме

1. Энергетическая (при полном расщеплении 1 г жира до CO_2 и H_2O освобождается 38,9 кДж энергии).
2. Структурная (жиры — важный компонент каждой клетки).
3. Защитная (жиры накапливаются в подкожных тканях и тканях, окружающих внутренние органы).

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

1. Что такое сложные эфиры?
2. Что такое реакция этерификации?
3. Какие виды изомерии характерны для сложных эфиров карбоновых кислот?
4. Назовите важнейшие области применения сложных эфиров.
5. Что такое жиры?
6. Какое различие существует в строении твердых и жидких жиров?
7. Назовите важнейшие высшие карбоновые кислоты, входящие в состав жиров.
8. Как можно классифицировать жиры?
9. Каковы химические свойства жиров?
10. Что такое мыла?
11. Каком роль жиров в живых организма?
12. Составьте уравнения реакций, осуществленных Шевре́лем и Берто́лло.
13. Напишите уравнения реакций синтеза жиров из:
 - а) пальмитиновой кислоты и глицерина;
 - б) линолевой кислоты и глицерина. Назовите полученные жиры.

ТЕМА 20. УГЛЕВОДЫ

Углеводы — обширный класс природных соединений, которые играют важную роль в жизни человека, животных и растений.

Углеводы (сахара) — органические вещества, имеющие сходное строение и свойства, состав большинства которых отражает формула $C_x(H_2O)_y$, где $x, y \geq 3$.

Общеизвестные представители: глюкоза (виноградный сахар) $C_6H_{12}O_6$, сахароза (тростниковый, свекловичный сахар) $C_{12}H_{22}O_{11}$, мальтоза (солодовый сахар) $C_{12}H_{22}O_{11}$, лактоза (молочный сахар) $C_{12}H_{22}O_{11}$, крахмал и целлюлоза ($C_6H_{10}O_5$)_n.

Известны также соединения, относящиеся к углеводам, состав которых не соответствует общей формуле, например, сахар рамноза $C_6H_{12}O_5$

В то же время есть вещества, соответствующее общей формуле углеводов, но не проявляющие их свойства (например, природный шестиатомный спирт инозит $C_6H_{12}O_6$).

Углеводы объединяют разнообразные соединения – от низкомолекулярных, состоящих из некоторых атомов ($x=3$), до полимеров $[C_xH_2O_y]_n$ с молекулярной массой в несколько миллионов ($n=10000$).

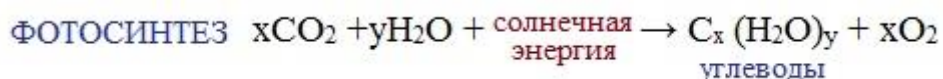
Биологическая роль углеводов

Углеводы содержатся в клетках растительных и животных организмов и по массе составляют основную часть органического вещества на Земле.

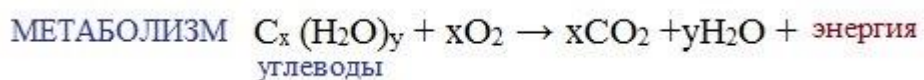
Эти соединения образуются растениями в процессе фотосинтеза из углекислого газа и воды и при участии хлорофилла.

Животные организмы не способны синтезировать углеводы и получают их с растительной пищей. Углеводы составляют значительную долю пищи млекопитающих.

Фотосинтез можно рассматривать как процесс восстановления CO_2 с использованием солнечной энергии:



В процессе дыхания происходит окисление углеводов, в результате чего выделяется энергия, необходимая для функционирования живых организмов:



Содержание углеводов в растениях составляет до 80% массы сухого вещества, в организмах человека и животных – до 20%. Они играют важную роль в физиологических процессах. Пища человека состоит примерно на 70% из углеводов.

Функции углеводов в живых организмах разнообразны.

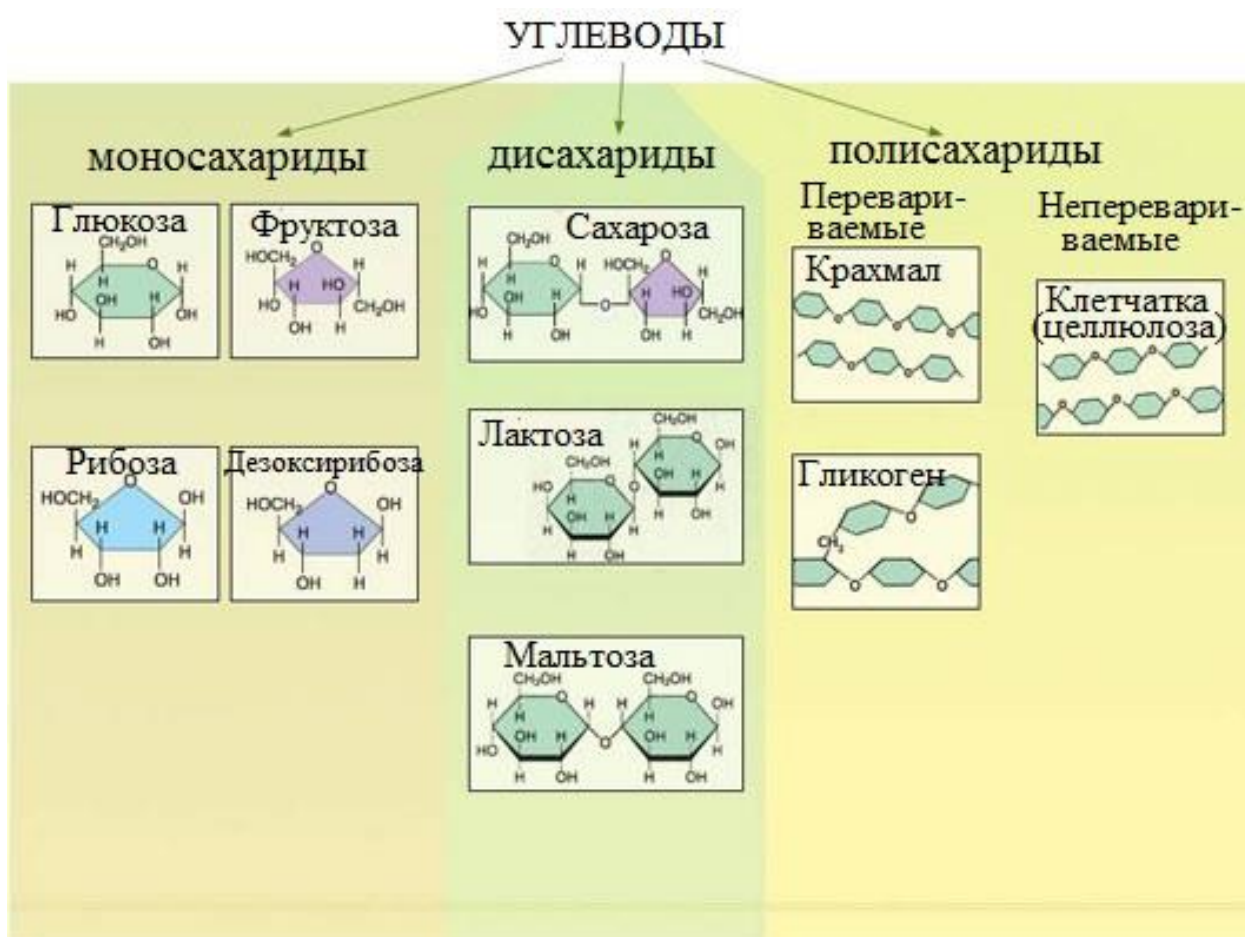
Они служат источником запасной энергии (в растениях – крахмал, в животных организмах – гликоген). В растительных организмах углеводы являются основой клеточных мембран. В качестве одного из структурных компонентов остатки углеводов входят в состав нуклеиновых кислот.

Классификация углеводов

Все углеводы по числу входящих в их молекулы структурных единиц (остатков простейших углеводов) и способности к гидролизу можно разделить на две группы: простые углеводы, или моносахариды, и сложные углеводы (олигосахариды и полисахариды).

Простые углеводы (моносахариды) – это простейшие углеводы, не гидролизующиеся с образованием более простых углеводов.

Сложные углеводы (олигосахариды и полисахариды) – это углеводы, молекулы которых состоят из двух или большего числа остатков моносахаридов и разлагаются на эти моносахариды при гидролизе.



Моносахариды по числу атомов углерода подразделяют на тетрозы ($C_4H_8O_4$), пентозы ($C_5H_{10}O_5$), и гексозы ($C_6H_{12}O_6$). Важнейшие пентозы - рибоза и дезоксирибоза, гексозы – глюкоза и фруктоза.

Олигосахариды (продукты конденсации двух или нескольких молекул моносахаридов). Среди олигосахаридов наибольшее значение имеют дисахариды (диозы) – продукты конденсации двух молекул моносахаридов (например, сахароза — $C_{12}H_{22}O_{11}$, при гидролизе превращается в смесь глюкозы и фруктозы).

Полисахариды (крахмал, целлюлоза) образованы большим числом молекул моносахаридов.

Олиго- и полисахариды расщепляются при гидролизе до моносахаридов. В молекулах олигосахаридов содержится от 2 до 10 моносахаридных остатков, в полисахаридах — от 10 до 3000—5000.

Некоторые важнейшие углеводы

Моносахариды	Олигосахариды	Полисахариды
Простые (негидролизующиеся)	Сложные (гидролизующиеся)	
Глюкоза $C_6H_{12}O_6$ Фруктоза $C_6H_{12}O_6$ Рибоза $C_5H_{10}O_5$ Дезоксирибоза $C_5H_{10}O_4$	Сахароза (дисахарид) $C_{12}H_{22}O_{11}$ Лактоза (дисахарид) $C_{12}H_{22}O_{11}$ Мальтоза (дисахарид) $C_{12}H_{22}O_{11}$ Раффиноза (трисахарид) $C_{18}H_{32}O_{16}$	Целлюлоза $(C_6H_{10}O_5)_n$ Крахмал $(C_6H_{10}O_5)_n$ Гликоген $(C_6H_{10}O_5)_n$

Раффиноза – содержится в сахарной свекле.

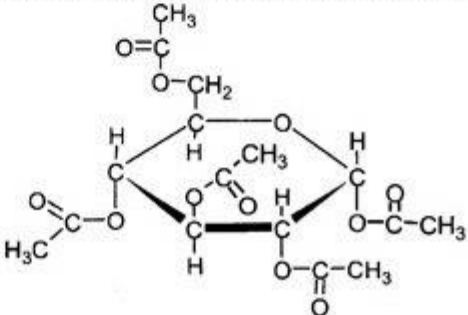
Гликоген – животный крахмал.

Номенклатура углеводов

Для большинства углеводов приняты тривиальные названия с суффиксом –оза (глюкоза, рибоза, сахароза, целлюлоза и т.п.).

Химические свойства моносахаридов на примере глюкозы

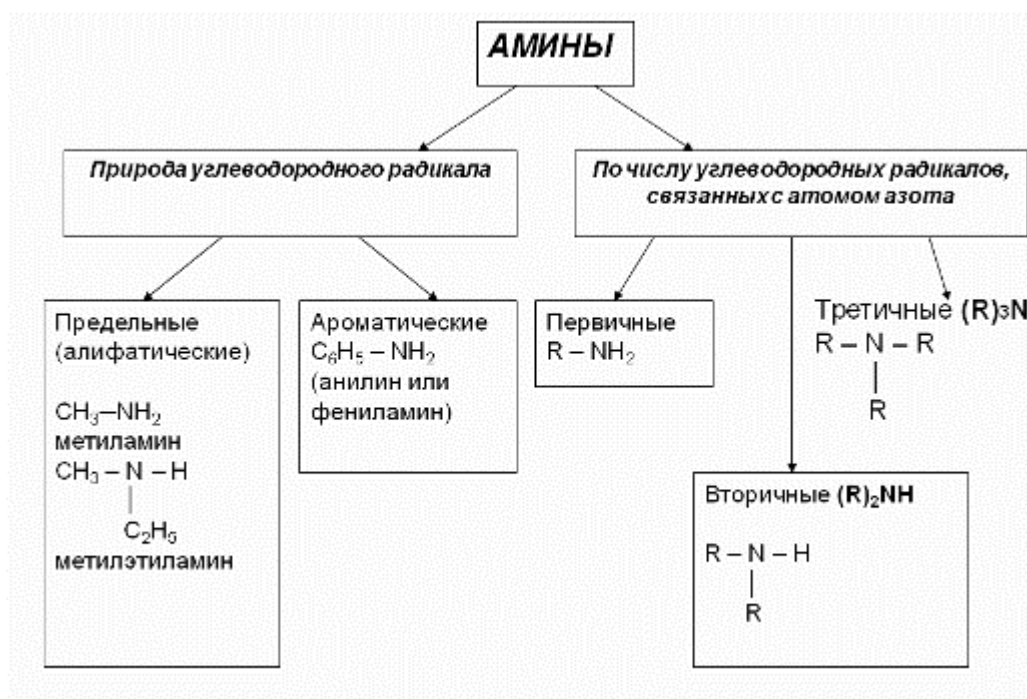
Типы реакций	Уравнения реакций
<i>Реакции с участием альдегидной группы</i>	
<i>Восстановление</i>	$ \begin{array}{c} \text{C}=\text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{OH} \\ \text{глюкоза} \end{array} + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{кат.}} \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{OH} \\ \text{сорбит} \end{array} $

Окисление	Как и альдегиды, глюкоза вступает при нагревании во взаимодействие с аммиачным раствором оксида серебра(I) (реакция «серебряного зеркала») и со свежесосажденным гидроксидом меди(II). Это качественные реакции на глюкозу: $ \begin{array}{c} \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{OH} \\ \text{глюкоза} \end{array} + \text{Ag}_2\text{O} \xrightarrow[\text{t}^\circ]{\text{NH}_3} \begin{array}{c} \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{OH} \\ \text{соль аммония} \\ \text{глюконовой кислоты} \end{array} + 2\text{Ag}\downarrow $ $ \begin{array}{c} \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{OH} \\ \text{глюкоза} \end{array} + 2\text{Cu}(\text{OH})_2 \xrightarrow{\text{t}^\circ} \begin{array}{c} \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{OH} \\ \text{глюконовая кислота} \end{array} + \text{Cu}_2\text{O}\downarrow + 2\text{H}_2\text{O} $
Реакции с участием гидроксильных групп	
Взаимодействие с $\text{Cu}(\text{OH})_2$	Водный раствор глюкозы дает качественную реакцию на многоатомные спирты – взаимодействует со свежесосажденным гидроксидом меди(II) с образованием комплексного соединения темно-синего цвета.
Образование сложных эфиров	При взаимодействии глюкозы с ангидридами кислот образуются сложные эфиры. Например, в реакции с уксусным ангидридом образуется пентаацетат глюкозы:  пентаацетат глюкозы

ТЕМА 21. АМИНЫ. АМИНОКИСЛОТЫ

Амины — это производные аммиака (NH_3), в молекуле которого один, два или три атома водорода замещены углеводородными радикалами.

Классификация



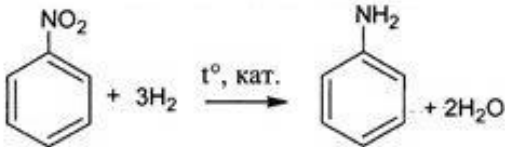
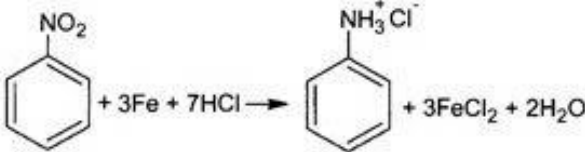
Физические свойства

Низшие предельные первичные амины — газообразные вещества, имеют запах аммиака, хорошо растворяются в воде. Амины с большей относительной молекулярной массой — жидкости или твердые вещества, растворимость их в воде с увеличением молекулярной массы уменьшается.

Химические свойства

Типы реакций	Уравнения реакций
Основные свойства. Алифатические амины проявляют свойства <i>слабых оснований</i>. Однако их основные свойства выражены <i>немного сильнее, чем у аммиака</i>. Основные свойства ароматических аминов слабее, чем у аммиака. В порядке усиления основных свойств вещества можно расположить в следующий ряд: основные свойства усиливаются $\xrightarrow{\hspace{10em}}$ ароматические амины $\rightarrow$ NH_3 $\rightarrow$ первичные амины $\rightarrow$ вторичные амины	
Взаимодействие с водой	$\text{CH}_3\text{-NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{-NH}_3^+ + \text{OH}^-$ Образование гидроксид-ионов в растворах аминов подтверждается <i>изменением окраски индикаторов</i>: лакмус приобретает <i>синюю</i>, а фенолфталеин <i>малиновую окраску</i>

Способы получения аминов

Способы получения	Уравнения реакций
Взаимодействие галоген-алканов с аммиаком	За счет выделения галогеноводорода в этой реакции образуется <i>не свободный амин, а его соль</i>. Для получения амина ее обрабатывают щелочью: $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} + \text{NH}_3 \xrightarrow{t^\circ} [\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+]\text{Br}^-;$ $[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+]\text{Br}^- + \text{NaOH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{NaBr} + \text{H}_2\text{O}.$
Взаимодействие спиртов с аммиаком	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{NH}_3 \xrightarrow{t^\circ, \text{кат.}} \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$
Восстановление нитро-соединений	Этим путем получают <i>первичные алифатические амины и анилин</i>. В промышленности используют <i>водород</i> в присутствии катализаторов: $\text{CH}_3\text{-NO}_2 + 3\text{H}_2 \xrightarrow{\text{кат.}} \text{CH}_3\text{-NH}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  В лаборатории можно использовать цинк, железо и другие восстановители. Если реакция проходит в <i>кислой среде</i>, образуются <i>соли аминов</i>: $\text{CH}_3\text{-NO}_2 + 3\text{Zn} + 7\text{HCl} \rightarrow \text{CH}_3\text{-NH}_3^+\text{Cl}^- + 3\text{ZnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O};$ 

ТЕМА 22. АМИНОКИСЛОТЫ

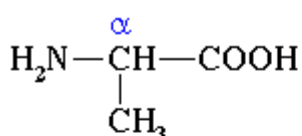
Аминокислоты — органические амфотерные соединения, в состав которых входят карбоксильные группы – COOH и аминогруппы -NH₂.

Аминокислоты можно рассматривать как карбоновые кислоты, в молекулах которых атом водорода в радикале замещен аминогруппой.

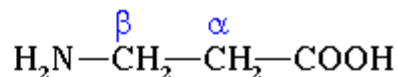
КЛАССИФИКАЦИЯ

Аминокислоты классифицируют по структурным признакам.

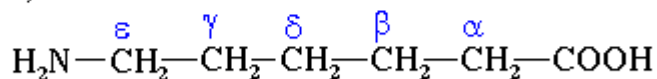
1. В зависимости от взаимного расположения amino- и карбоксильной групп аминокислоты подразделяют на α -, β -, γ -, δ -, ϵ - и т. д.



2-аминопропановая кислота
(α -аминопропионовая,
аланин)



3-аминопропановая кислота
(β -аминопропионовая)



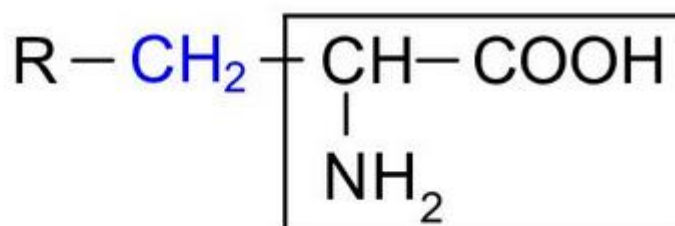
6-аминогексановая кислота
(ϵ -аминокапроновая)

2. В зависимости от количества функциональных групп различают кислые, нейтральные и основные.

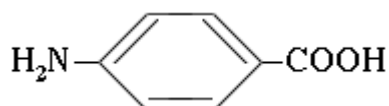
1. Нейтральные (одна $-\text{COOH}$, одна $-\text{NH}_2$ группы; гли-, ала-, вал-)
2. Основные (одна $-\text{COOH}$, две $-\text{NH}_2$ группы; лиз-)
3. Кислые (две $-\text{COOH}$, одна $-\text{NH}_2$ группы; асп-, глу-)

3. По характеру углеводородного радикала различают алифатические (жирные), ароматические, серосодержащие и гетероциклические аминокислоты.

1. Алифатические (гли-, ала-, вал-, лей-) по дополнительным функциональным группам:
 - OH (сер-, тре-)
 - COOH (асп-, глу-)
 - NH₂CO (аспарагин, глутамин)
 - NH₂ (лиз-)
 - SH (цис-), -S- (мет-)
2. Ароматические (фен-, тир-)
3. Гетероциклические (три-, гис-)



Примером ароматической аминокислоты может служить пара-аминобензойная кислота:



Примером гетероциклической аминокислоты может служить триптофан – незаменимая α- аминокислота

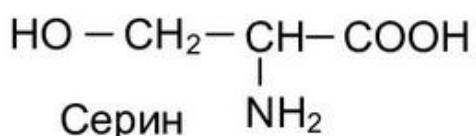
4. По полярности радикала

1. С неполярными (гидрофобными) боковыми радикалами:

а – алифатическим (ала-, вал-, лей-, мет-)

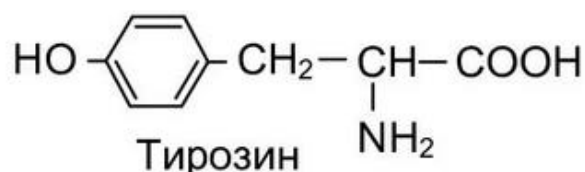
б – ароматическим (фен-)

2. С полярными гидрофильными боковыми радикалами



Серин

Неионогенный
Не диссоциирует



Тирозин

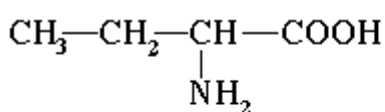
Ионогенный
Диссоциирует

НОМЕНКЛАТУРА

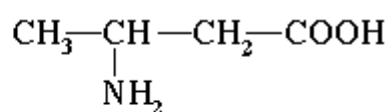
По систематической номенклатуре названия аминокислот образуются из названий соответствующих кислот прибавлением приставки амино- и указанием места расположения аминогруппы по отношению к карбоксильной группе.

Нумерация углеродной цепи с атома углерода карбоксильной группы.

Например:



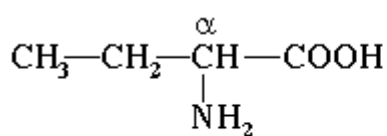
2-аминобутановая
кислота



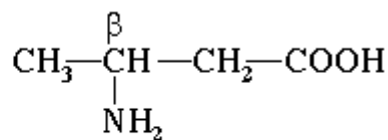
3-аминобутановая
кислота

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

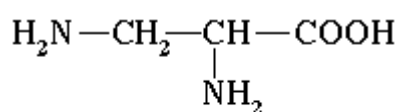
Для α-аминокислот R-CH(NH₂)COOH

Таблица. Некоторые важнейшие α-аминокислоты

Аминокислота	Сокращённое обозначение	Строение радикала (R)
Глицин	Gly (Гли)	H -
Аланин	Ala (Ала)	CH ₃ -
Валин	Val (Вал)	(CH ₃) ₂ CH -
Лейцин	Leu (Лей)	(CH ₃) ₂ CH - CH ₂ -
Серин	Ser (Сер)	OH- CH ₂ -
Тирозин	Tyr (Тир)	HO - C ₆ H ₄ - CH ₂ -
Аспарагиновая кислота	Asp (Асп)	HOOC - CH ₂ -
Глутаминовая кислота	Glu (Глу)	HOOC - CH ₂ - CH ₂ -
Цистеин	Cys (Цис)	HS - CH ₂ -
Аспарагин	Asn (Асн)	O = C - CH ₂ - NH ₂
Лизин	Lys (Лиз)	NH ₂ - CH ₂ - CH ₂ - CH ₂ -
Фенилаланин	Phen (Фен)	C ₆ H ₅ - CH ₂ -

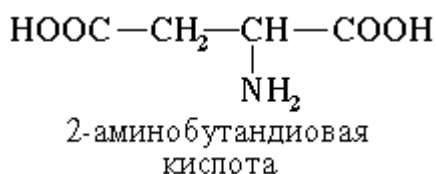
Если в молекуле аминокислоты содержится две аминогруппы, то в ее названии используется приставка диамино-, три группы NH₂ – триамино- и т.д.

Пример:



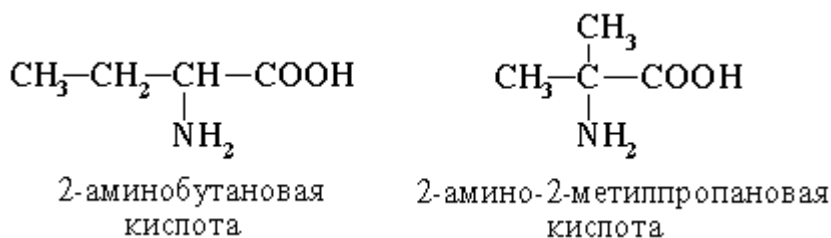
2,3-диаминопропановая
кислота

Наличие двух или трех карбоксильных групп отражается в названии суффиксом –диовая или -триовая кислота:

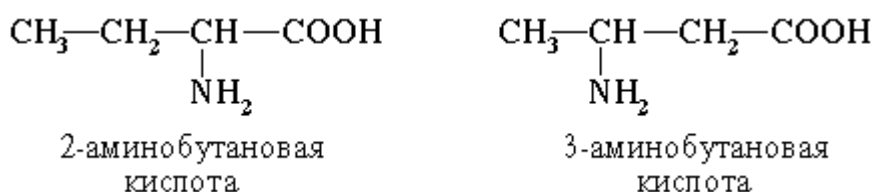


ИЗОМЕРИЯ

1. Изомерия углеродного скелета



2. Изомерия положения функциональных групп



3. Оптическая изомерия



α-аминокислоты, кроме глицина $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Аминокислоты – кристаллические вещества с высокими (выше 250°C) температурами плавления. Плавление сопровождается разложением вещества. Аминокислоты хорошо растворимы в воде и нерастворимы в органических растворителях. Многие аминокислоты обладают сладким вкусом.

Химические свойства аминокислот

Типы реакций	Уравнения реакций
Реакции с участием аминогруппы	
Взаимодействие с кислотами	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{C} \\ \quad \text{O} \\ \text{NH}_2 \quad \text{OH} \end{array} + \text{HCl} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{C} \\ \quad \text{O} \\ \text{NH}_3^+ \text{Cl}^- \text{OH} \end{array}$ глицин гидрохлорид глицина
Взаимодействие с азотистой кислотой	Реагируя с азотистой кислотой, аминокислоты образуют гидроксикислоты: $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{C} \\ \quad \text{O} \\ \text{NH}_2 \quad \text{OH} \end{array} + \text{HO}-\text{N}=\text{O} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{C} \\ \quad \text{O} \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array} + \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$
Реакции с участием карбоксильной группы	
Взаимодействие со щелочами	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{C} \\ \quad \text{O} \\ \text{NH}_2 \quad \text{OH} \end{array} + \text{NaOH} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{C} \\ \quad \text{O} \\ \text{NH}_2 \quad \text{ONa} \end{array} + \text{H}_2\text{O}$ глицин натриевая соль глицина
Образование сложных эфиров	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{C} \\ \quad \text{O} \\ \text{NH}_2 \quad \text{OH} \end{array} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightleftharpoons \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{C} \\ \quad \text{O} \\ \text{NH}_2 \quad \text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array} + \text{H}_2\text{O}$ этиловый эфир аминоуксусной кислоты
Образование пептидов	
Конденсация аминокислот	При конденсации аминокислот образуется пептидная связь $-\text{CO}-\text{NH}-$. Соединение, которое образуется при взаимодействии двух аминокислот, называется дипептидом: $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{C}=\text{O} \\ \quad \quad \quad \text{O} \\ \text{R}^1 \quad \quad \quad \text{OH} \end{array} + \begin{array}{c} \text{H}-\text{NH}-\text{CH}-\text{C}=\text{O} \\ \quad \quad \quad \text{O} \\ \text{R}^2 \quad \quad \quad \text{OH} \end{array} \longrightarrow$ $\longrightarrow \begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{C}=\text{O} \\ \quad \quad \quad \text{O} \\ \text{R}^1 \quad \quad \quad \text{NH}-\text{CH}-\text{C}=\text{O} \\ \quad \quad \quad \text{O} \\ \text{R}^2 \quad \quad \quad \text{OH} \end{array} + \text{H}_2\text{O}$ дипептид Название дипептидов складывается из названий аминокислот, которые его образуют, например, глицилаланин: $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O} \\ \quad \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \text{OH} \end{array} + \begin{array}{c} \text{H}-\text{NH}-\text{CH}-\text{C}=\text{O} \\ \quad \quad \quad \text{O} \\ \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{OH} \end{array} \longrightarrow$ $\longrightarrow \begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O} \\ \quad \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \text{NH}-\text{CH}-\text{C}=\text{O} \\ \quad \quad \quad \text{O} \\ \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{OH} \end{array} + \text{H}_2\text{O}$ глицилаланин

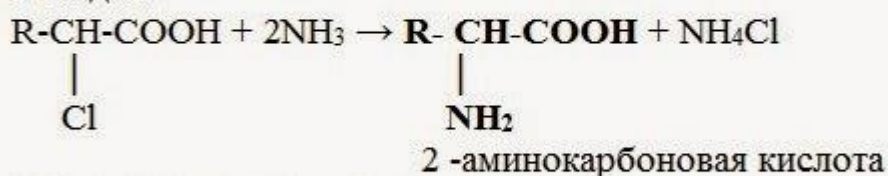
ПОЛУЧЕНИЕ

1. Из карбоновых кислот по схеме:

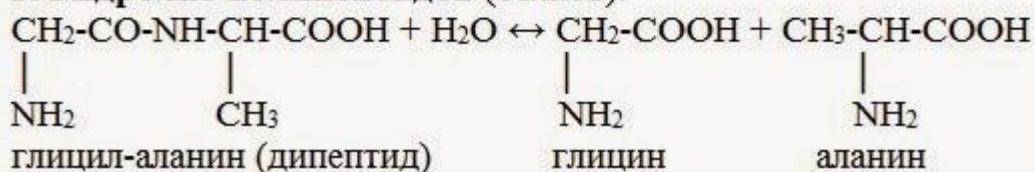
1 стадия:



2 стадия:



2. Гидролиз полипептидов (белков):



3. Микробиологический синтез. Известны микроорганизмы, которые в процессе жизнедеятельности продуцируют α - аминокислоты белков.

ТЕМА 23. БЕЛКИ

Строение белков

Белки — высокомолекулярные органические соединения, состоящие из остатков α-аминокислот.

В состав белков входят углерод, водород, азот, кислород, сера. Часть белков образует комплексы с другими молекулами, содержащими фосфор, железо, цинк и медь.

Белки обладают большой молекулярной массой: яичный альбумин — 36 000, гемоглобин — 152 000, миозин — 500 000. Для сравнения: молекулярная масса спирта — 46, уксусной кислоты — 60, бензола — 78.

Аминокислотный состав белков

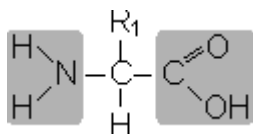
Белки — неперiodические полимеры, мономерами которых являются α-аминокислоты. Обычно в качестве мономеров белков называют 20 видов α-аминокислот, хотя в клетках и тканях их обнаружено свыше 170.

В зависимости от того, могут ли аминокислоты синтезироваться в организме человека и других животных, различают: заменимые аминокислоты — могут синтезироваться; незаменимые аминокислоты — не могут синтезироваться, должны поступать в организм вместе с пищей. Растения синтезируют все виды аминокислот.

В зависимости от аминокислотного состава, белки бывают: полноценными — содержат весь набор аминокислот; неполноценными — какие-то аминокислоты в их составе отсутствуют.

Если белки состоят только из аминокислот, их называют простыми.

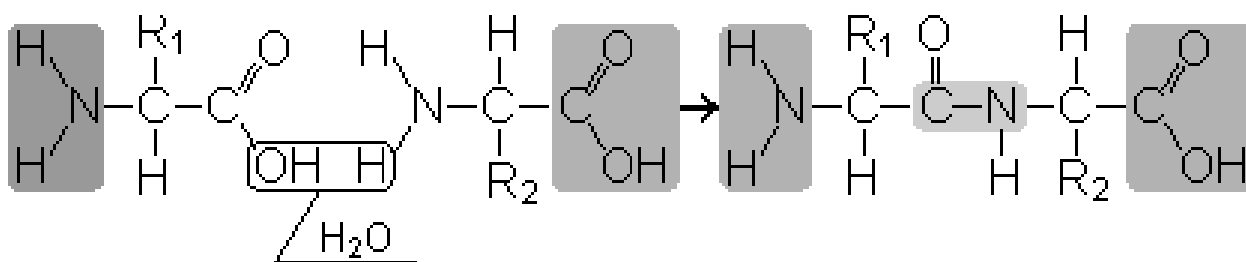
Если белки содержат помимо аминокислот еще и неаминокислотный компонент (простетическую группу), их называют сложными. Простетическая группа может быть представлена металлами (металлопротеины), углеводами (гликопротеины), липидами (липопротеины), нуклеиновыми кислотами (нуклеопротеины).



Пептидная связь

Пептиды — органические вещества, состоящие из остатков аминокислот, соединенных пептидной связью.

Образование пептидов происходит в результате реакции конденсации аминокислот. При взаимодействии аминогруппы одной аминокислоты с карбоксильной группой другой между ними возникает ковалентная азот-углеродная связь, которую и называют пептидной. Образование пептидной связи может повторяться многократно. Это приводит к образованию полипептидов. На одном конце пептида находится свободная аминогруппа (его называют N-концом), а на другом — свободная карбоксильная группа (его называют C-концом).

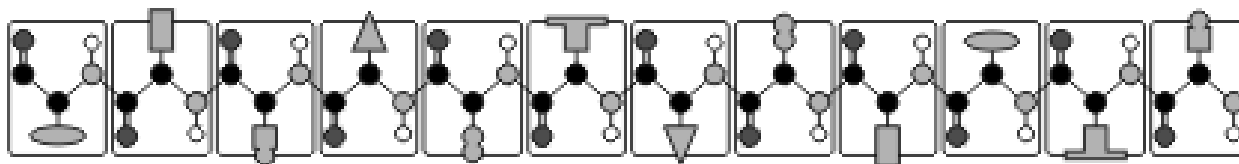


Пространственная организация белковых молекул

Выделяют 4 уровня пространственной организации белков.

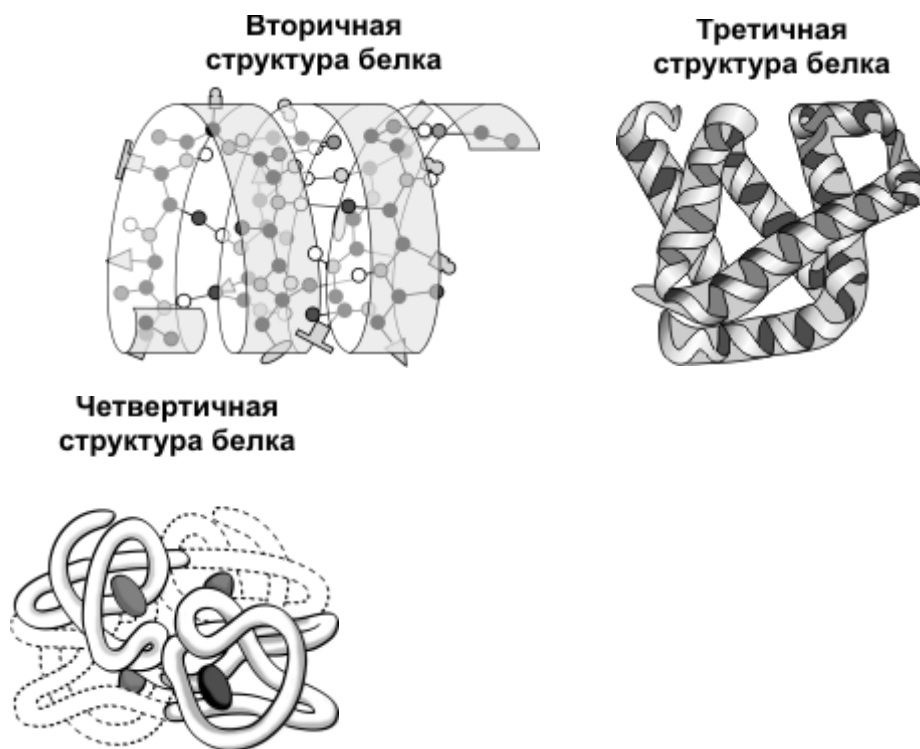
Первичная структура белка — последовательность расположения аминокислотных остатков в полипептидной цепи, составляющей молекулу белка. Связь между аминокислотами — пептидная.

Первичная структура белка

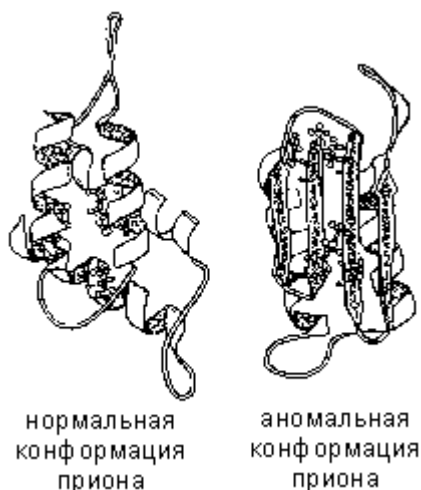


Первичная структура белковой молекулы определяет свойства молекул белка и ее пространственную конфигурацию.

Вторичная структура — упорядоченное свертывание полипептидной цепи в спираль (имеет вид растянутой пружины). Витки спирали укрепляются водородными связями, возникающими между карбоксильными группами и аминогруппами. Практически все СО- и NH-группы принимают участие в образовании водородных связей. Они слабее пептидных, но, повторяясь многократно, придают данной конфигурации устойчивость и жесткость. На уровне вторичной структуры существуют белки: фиброин (шелк, паутина), кератин (волосы, ногти), коллаген (сухожилия).



Третичная структура — укладка полипептидных цепей в глобулы, возникающая в результате возникновения химических связей (водородных, ионных, дисульфидных) и установления гидрофобных взаимодействий между радикалами аминокислотных остатков. Основную роль в образовании третичной структуры играют гидрофильно-гидрофобные взаимодействия. В водных растворах гидрофобные радикалы стремятся спрятаться от воды, группируясь внутри глобулы, в то время как гидрофильные радикалы в результате гидратации (взаимодействия с диполями воды) стремятся оказаться на поверхности молекулы. У некоторых белков третичная структура стабилизируется дисульфидными ковалентными связями, возникающими между атомами серы двух остатков цистеина. На уровне третичной структуры существуют ферменты, антитела, некоторые гормоны.



Четвертичная структура характерна для сложных белков, молекулы которых образованы двумя и более глобулами. Субъединицы удерживаются в молекуле благодаря ионным, гидрофобным и электростатическим взаимодействиям.

Свойства белков

Аминокислотный состав, структура белковой молекулы определяют его свойства. Белки сочетают в себе основные и кислотные свойства, определяемые радикалами аминокислот: чем больше кислых аминокислот в белке, тем ярче выражены его кислотные свойства. Способность отдавать и присоединять H^+ определяют буферные свойства белков; один из самых мощных буферов — гемоглобин в эритроцитах, поддерживающий pH крови на постоянном уровне. Есть белки растворимые (фибриноген), есть нерастворимые, выполняющие механические функции (фиброин, кератин, коллаген). Есть белки активные в химическом отношении (ферменты), есть химически неактивные, устойчивые к воздействию различных условий внешней среды и крайне неустойчивые.

Внешние факторы (нагревание, ультрафиолетовое излучение, тяжелые металлы и их соли, изменения pH, радиация, обезвоживание) могут вызывать нарушение структурной организации молекулы белка.

Процесс утраты трехмерной конформации, присущей данной молекуле белка, называют денатурацией. Причиной денатурации является разрыв связей, стабилизирующих определенную структуру белка.

Первоначально рвутся наиболее слабые связи, а при ужесточении условий и более сильные. Поэтому сначала утрачивается четвертичная, затем третичная и вторичная структуры. Изменение пространственной конфигурации приводит к изменению свойств белка и, как следствие, делает невозможным выполнение белком свойственных ему биологических функций.

Если денатурация не сопровождается разрушением первичной структуры, то она может быть обратимой, в этом случае происходит самовосстановление свойственной белку конформации.

Если восстановление пространственной конфигурации белка невозможно, то денатурация называется необратимой.

Функции белков

Функция	Примеры и пояснения
Строительная	Белки участвуют в образовании клеточных и внеклеточных структур: входят в состав клеточных мембран (липопротеины, гликопротеины), волос (кератин), сухожилий (коллаген) и т.д.
Транспортная	Белок крови гемоглобин присоединяет кислород и транспортирует его от легких ко всем тканям и органам, а от них в легкие переносит углекислый газ; в состав клеточных мембран входят особые белки, которые обеспечивают активный и строго избирательный перенос некоторых веществ и ионов из клетки во внешнюю среду и обратно.
Регуляторная	Гормоны белковой природы принимают участие в регуляции процессов обмена веществ. Например, гормон инсулин регулирует уровень глюкозы в крови, способствует синтезу гликогена, увеличивает образование жиров из углеводов.
Защитная	В ответ на проникновение в организм чужеродных белков или микроорганизмов (антигенов) образуются особые белки

	— антитела, способные связывать и обезвреживать их. Фибрин, образующийся из фибриногена, способствует остановке кровотечений.
Двигательная	Сократительные белки актин и миозин обеспечивают сокращение мышц у многоклеточных животных.
Сигнальная	В поверхностную мембрану клетки встроены молекулы белков, способных изменять свою третичную структуру в ответ на действие факторов внешней среды, таким образом осуществляя прием сигналов из внешней среды и передачу команд в клетку.
Запасающая	В организме животных белки, как правило, не запасаются, исключение: альбумин яиц, казеин молока. Но благодаря белкам в организме могут откладываться про запас некоторые вещества, например, при распаде гемоглобина железо не выводится из организма, а сохраняется, образуя комплекс с белком ферритином.
Энергетическая	При распаде 1 г белка до конечных продуктов выделяется 17,6 кДж. Сначала белки распадаются до аминокислот, а затем до конечных продуктов — воды, углекислого газа и аммиака. Однако в качестве источника энергии белки используются только тогда, когда другие источники (углеводы и жиры) израсходованы.
Каталитическая	Одна из важнейших функций белков. Обеспечивается белками — ферментами, которые ускоряют биохимические реакции, происходящие в клетках. Например, рибулезобифосфаткарбоксилаза катализирует фиксацию CO_2 при фотосинтезе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Габриелян, О.С. Химия: пособие для школьников и поступающих в ВУЗы / О.С. Габриелян, И.Г. Остроумов. – М.: Дрофа, 2006. – 703 с.
2. Кузьменко, Н.Е. 2400 задач по химии для школьников и поступающих в ВУЗы / Н.Е. Кузьменко. – М. : Химия, 2001. – 546 с.
3. Кузьменко, Н.Е. Химия. Теория и задачи / Н.Е. Кузьменко, В.В. Еремин, В.А. Попков. – М. : Мир и Образование, 2003. – 544 с.
4. Хомченко, Г.П. Пособие по химии для поступающих в ВУЗы / И.Г. Хомченко. – М. : Новая волна, 2006. – 480 с.
5. Химия. Пособие-репетитор для поступающих в вузы / по ред. А.С. Егорова // Ростов п/Д: «Феникс», 2003. – 768 с.
6. Панаева Т. Д. Химия: учеб. пособие для иностранных студентов подготовительного отделения / Т. Д. Панаева, И. С. Зайцева, О. А. Мураева; Харьк. нац. ун-т гор. хоз-ва им. А. Н. Бекетова. – Х. : ХНУГХ им. А. Н. Бекетова, 2014. – 149 с.