

В. М. Макаров, Л. П. Леонович

*Курс лекций  
по органической химии  
Часть I*

МИНОБРНАУКИ РОССИИ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«ВОЛГОГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»  
**КАМЫШИНСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ (ФИЛИАЛ)**  
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО  
УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«ВОЛГОГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

В. М. Макаров, Л. П. Леонович

***Курс лекций  
по органической химии  
Часть I***

*Учебное пособие*



Волгоград  
2015

УДК 547(075.8)

М 15

Рецензенты: зав. кафедрой теоретической биохимии с курсом клинической биохимии ГБОУ ВПО «Волгоградский государственный медицинский университет» профессор О. В. Островский; директор Нижневолжской станции по селекции древесных пород ВНИАЛМИ к. с.-х. н. А. К. Зеленьяк

Макаров, В. М. КУРС ЛЕКЦИЙ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ: учеб. пособие. В 2-х ч. / В. М. Макаров, Л. П. Леонович. – Волгоград: ИУНЛ ВолгГТУ, 2015.

ISBN 978-5-9948-1733-9

Ч. I: КУРС ЛЕКЦИЙ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ: учеб. пособие / В. М. Макаров, Л. П. Леонович. – 60 с.

ISBN 978-5-9948-1734-6

В соответствии с существующим государственным стандартом, учебным планом и программами обучения последовательно, в доступной форме, рассматриваются основные классы органических соединений, их свойства, способы получения и основы применения.

Предназначено для студентов СПО, обучающихся по направлению 29.03.02 “Технология и проектирование текстильных изделий”.

Табл. 2. Библиогр.: 4 назв.

Печатается по решению редакционно-издательского совета Волгоградского государственного технического университета

ISBN 978-5-9948-1734-6 (ч. I)

ISBN 978-5-9948-1733-9

© Волгоградский  
государственный  
технический  
университет, 2015

## Введение

Для приготовления пищи, одежды, красителей, лекарств и т. д. человек издавна научился применять различные вещества. Со временем накапливалось все больше и больше сведений о свойствах тех или иных веществ, совершенствовались способы их получения, переработки и т. д. Причем оказалось, что многие из необходимых человеку веществ могут быть получены им непосредственно. Это вещества минерального происхождения, или неорганические вещества. Однако некоторые используемые человеком вещества не могли быть им синтезированы. Их выделяли из организмов животных и из растений. Эти вещества называли *органическими*.

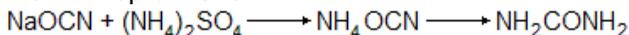
Попытки синтезировать органические вещества в лабораторных условиях оканчивались безуспешно. Вследствие этого вначале XIX в. развилось учение “о жизненной силе”, или витализм (*vita* – жизнь), согласно которому органические вещества возникают только по воле мифической “жизненной силы”, а человек вне живого организма создавать их не может. Это было реакционное учение, которое и тормозило исследование органических веществ и препятствовало развитию науки.

Но наука накапливала все новые и новые факты, в том числе и сведения об органических веществах, которые подрывали устои теории виталистов. Наконец, открытия 30–50-х гг. XIX в. полностью опровергли доводы виталистов и способствовали утверждению материалистических принципов в науке.

В 1824 г. немецкий ученый и врач Фридрих Вёлер (1800–1882 гг.) впервые в истории из неорганических веществ (дициана и воды) синтезировал органическое вещество – *щавелевую кислоту*:



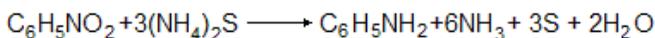
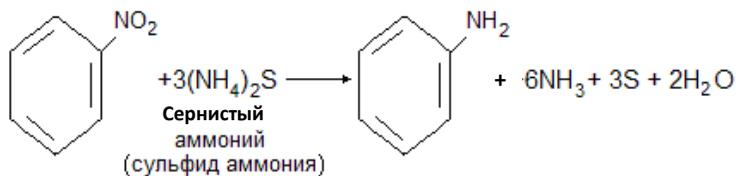
В 1828 г. нагреванием циановокислого натрия с серноокислым аммонием Вёлер синтезировал *мочевину* – продукт жизнедеятельности животных организмов.



По этому поводу Вёлер писал одному из выдающихся ученых того времени шведскому химику Берцелиусу (создателю виталистической теории): “Должен сказать Вам, что я могу приготовить

мочевину, не нуждаясь для этого ни в почке, ни в живом организме вообще”.

Опыты Вёлера положили начало органическому синтезу. В 1842 г. русский химик Н. Н. Зинин восстановлением нитробензола получил **анилин**:



Француз Бертло в 1854 г. из глицерина и жирных кислот получил *жиры*, а в 1863 г. – *ацетилен* из водорода и углерода.

Эти открытия сыграли огромную роль в развитии науки вообще, а химии в особенности. Ученые-химики постепенно стали отходить от виталистических позиций и склоняться к тому, что и органические вещества человек может получить из химических элементов. Принцип противопоставления веществ органических и неорганических обнаружил свою несостоятельность.

В настоящее время все вещества по-прежнему делят на органические и неорганические, однако смысл в этом заложен иной.

Органическими называют вещества, содержащие в своем составе **углерод**, их ещё называют соединениями углерода. Таких соединений около 3-х млн., в то время как все остальные элементы образуют около 300.000 соединений.

Вещества же, в состав которых углерод не входит, называют неорганическими. Правда, есть соединений, имеющих в своем составе углерод и относящихся все равно к неорганическим веществам: CO и CO<sub>2</sub>, CS<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и её соли. Все они по составу и свойствам сходны с неорганическими соединениями.

# РАЗДЕЛ I. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

## ГЛАВА 1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

### §1. Основное сырьё и источники получения органических соединений

Главным сырьём для получения органических соединений являются *природные газы, нефть, каменный и бурые угли, сланцы, торф и продукты сельского и лесного хозяйства.*

#### Природные газы

Природные газы обычно сопутствуют нефти и имеют различный состав. Как правило это метан, этан, пропан, бутан и другие углеводороды, сероводород, азот, углекислый газ, а также инертные газы – гелий и аргон. Помимо использования в качестве топлива природный газ может использоваться как сырьё для органического синтеза.

Основными направлениями переработки природных газов являются *пиролиз* (на ацетилен, водород и газовую сажу), *неполное окисление* (до окиси углерода), *хлорирование* (с целью получения хлорсодержащих продуктов).

#### Нефть

Нефть (греч. – nafta) – жидкое горючее ископаемое; сложная смесь углеводородов с небольшим количеством органических (кислородных, сернистых и азотистых) соединений. Нефть – маслянистая жидкость с характерным запахом, преимущественно черного цвета (бывает черной, иногда почти прозрачной), легче воды, в воде нерастворима. Существуют несколько теорий происхождения нефти, из которых ни одна ещё не приобрела общего признания.

*Органическая теория* – нефть – геохимические измененные остатки некогда населявших земной шар растений и животных.

*Неорганическая теория* – образование нефти происходит в результате действия воды в толщах земного шара на раскаленные карбиды металлов (соединения металлов с углеродом) с последующим изменением получающихся углеводородов под влиянием высокой температуры, высокого давления, воздействия металлов, воздуха, водорода и т. д.

Нефть известна человеку с древних времен. Это важнейший источник топлива, масел, сырья для химической промышленности,

различных нефтепродуктов. Основным (первичным) процессом переработки нефти является её **перегонка**, в результате которой образуются следующие нефтепродукты: бензин, лигроин, керосин, соляровое масло, мазут, вазелин, парафин, гудрон. **Вторичные процессы переработки нефти (крекинг, пиролиз)** дают возможность производить больше и высшего качества бензин, различные углеводороды, главным образом ароматические (бензол, толуол). Большое значение имеют, как топливо и как сырьё для химической промышленности, **попутные нефтяные газы и газы крекинга нефти**.

### **Нефтяные газы**

Это смесь различных газообразных углеводородов, растворенных в нефти, выделяющихся в процессе её добычи и перегонки. Газы крекинга нефти, состоящие из предельных и непредельных углеводородов (этилен, ацетилен), также относят к нефтяным газам. Нефтяные газы применяются как топливо и как сырьё для химической промышленности. Путем химической переработки из нефтяных газов получают пропилен, бутилены, бутadiен и др., которые используются в производстве пластмасс, каучуков и других продуктов органического синтеза.

### **Каменный уголь и другие виды ископаемых углей**

Запасы каменного угля в природе значительно превышают запасы нефти. Многие страны вообще не имеют нефти, но имеют каменный уголь. Поэтому каменный уголь – важнейший вид сырья для химической промышленности.

Ископаемый уголь представляет собой остатки растительного мира, существовавшего на нашей планете в давно минувшие периоды её жизни. Чем старше уголь, тем богаче он углеродом.

Различают три главных вида ископаемых углей:

1. **Антрацит** – самый древний из ископаемых углей. Отличается большой плотностью и блеском. Содержит в среднем 95 % углерода.

2. **Каменный уголь** – плотное черное вещество. Содержащий 75–90 % углерода. Из всех ископаемых углей находит самое широкое применение.

3. **Бурый уголь** содержит 65–70 % углерода. Имеет бурый цвет. Как самый молодой из ископаемых углей часто сохраняет следы структуры дерева из которого он образовался. Бурый уголь отличается большой гигроскопичностью и высокой зольностью

(7÷38%), поэтому используется только как местное топливо и как сырье для химической переработки.

В настоящее время в промышленности используются несколько путей переработки каменного угля: *сухая перегонка (коксование), гидрирование, неполное сгорание, получение карбида кальция.*

Сухая перегонка угля используется для получения кокса в металлургии или бытового газа. При коксовании угля получают кокс, каменноугольная смола, надсмольная вода и газы коксования.

**Каменноугольная смола** содержит самые разнообразные ароматические и гетероциклические органические соединения. Разгонкой при обычном давлении она разделяется на несколько фракций. Каждая фракция подвергается дальнейшей обработке и новой перегонке. Из каменноугольной смолы получают ароматические углеводороды, фенолы, гетероциклические соединения – пиридин, хинолин и их гомологи.

**Газы коксования** содержат метан, этилен, водород, окись углерода. Частично они сжигаются, частично перерабатываются.

**Гидрирование угля** осуществляется при 400–600 °С под давлением водорода до 250 атм в присутствии катализатора – оксидов железа, при этом получается жидкая смесь углеводородов, подвергающаяся обычно деструктивному гидрированию на никеле или других катализаторах.

**Неполное сгорание угля** дает окись углерода, которая потом используется для получения углеводородов и спиртов.

**Карбид кальция** получается из угля (кокса, антрацита) и извести. В дальнейшем он превращается в ацетилен, который используется в химической промышленности.

**Сланцы.** Различные виды природных сланцев перерабатываются путем пиролиза в смолу, которая является источником фенолов. Органическая составляющая сланцев – **кероген** – может быть переработана в двухосновные кислоты (окисление) и другие ценные продукты.

**Торф.** Окислением торфяной массы получают щавелевую кислоту.

### **Продукты сельского и лесного хозяйства**

Некоторые химические производства используют в качестве сырья продукты сельского и лесного хозяйства. Этиловый спирт производят сбраживанием глюкозы, образующейся при гидроли-

тическом расщеплении клетчатки (из древесины) или крахмала (из хлебных злаков и картофеля). Из того же сырья получают витамин С и лимонную кислоту. Скипидар и канифоль производят из живицы или древесины хвойных пород, витамин А и другие душистые вещества – из эфирных масел.

В настоящее время имеется тенденция резко уменьшить использование пищевого сырья в химической промышленности на основе применения новых синтетических методов органической химии.

## **§2. Теория химического строения органических соединений А. М. Бутлерова**

Крупнейшим событием в развитии органической химии было создание в 60-х гг. XIX в. великим русским ученым. А. М. Бутлеровым теории химического строения органических соединений. Эта теория заложила научные основы органической химии и объяснила её важнейшие закономерности. Основные принципы своей теории А. М. Бутлеров изложил в докладе “О теории химического строения” на Международном съезде естествоиспытателей и врачей в Шпейере 19 сентября 1861 г. В дальнейшем она успешно развивалась как самим ученым, так и его учениками.

***Основные положения теории строения сводятся к следующему:***

1. Атомы в органической молекуле соединяются между собой в определенном порядке в соответствии с их валентностью, что и обуславливает химическое строение молекул.

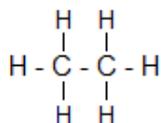
2. Молекулы с одинаковым составом могут иметь разное химическое строение и соответственно обладать различными свойствами. Такие молекулы называют ***изомерами***. Для данной эмпирической формулы можно вывести определенное число теоретически возможных изомеров.

3. Атомы в молекуле оказывают взаимное влияние друг на друга, т. е. свойства атома могут изменяться в зависимости от природы других атомов соединения. Взаимное влияние испытывают не только связанные атомы, но и непосредственно несвязанные друг с другом.

4. Каждое органическое соединение имеет лишь одну химическую формулу.

Рассмотрим эти положения на примерах.

Химическая формула этана –  $C_2H_6$ . Обозначим валентность элементов черточками, изобразим молекулу этана в порядке соединения атомов, т. е. напишем её структурную формулу. Согласно теории А. М. Бутлерова, она будет иметь следующий вид:

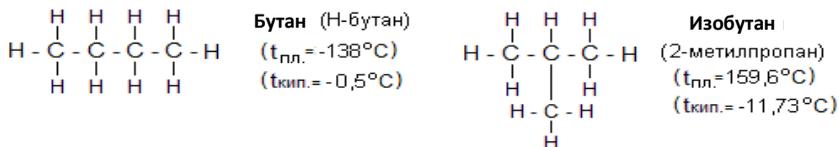


Атомы водорода и углерода связаны в одну частицу, валентность водорода равна единице, а углерода – четырём. Два (три) атома углерода соединены между собой связью углерод – углерод (C – C). Способность углерода образовывать C – C связь объясняется исходя из того, что на внешнем электронном слое у атома углерода четыре электрона, способность отдавать эти электроны такая же, как и присоединять недостающие. Поэтому углерод чаще всего образует соединения с ковалентной связью, т. е. за счет образования электронных пар с другими атомами, в том числе и атомов углерода друг с другом.

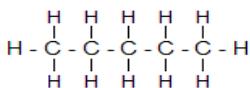
**Второе положение теории Бутлерова** объясняет существование изомеров.

Различают **структурную и пространственную изомерию**. **Структурная изомерия** обусловлена различным порядком связей углеродных атомов (изомерии скелета) или различным расположением функциональных групп или кратных связей (изомерия положения). Изомерию скелета проиллюстрируем изомерами бутана и пентана.

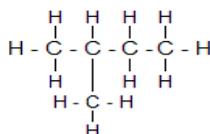
Формуле бутана  $C_4H_{10}$  отвечают два вещества, структуры которых можно представить:



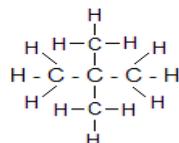
Формуле пентана  $C_5H_{12}$  отвечают три вещества, структурные формулы которых можно представить:



**n-Пентан**  
( $t_{\text{кип.}} = 36,074^\circ\text{C}$ )

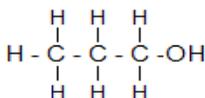


**2-Метилбутан**  
( $t_{\text{кип.}} = 27,8^\circ\text{C}$ )

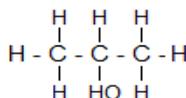


**2.2-Диметилпропан**  
(неопентан)  
( $t_{\text{кип.}} = 9,5^\circ\text{C}$ )

**Изомерию положения** можно показать на примере пропилового спирта:

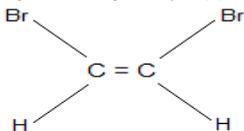


**Пропиловый спирт**  
(н-пропиловый спирт,  
1-пропанол  
( $t_{\text{кип.}} = 97,2^\circ\text{C}$ ))

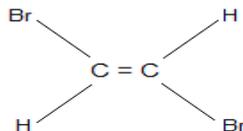


**Изопропиловый спирт**  
(2-пропанол, диметилкарбинол,  
изопропанол)  
 $t_{\text{кип.}} = 82,4^\circ\text{C}$

**Пространственная изомерия** обусловлена различным расположением химических связей атомов углерода в пространстве и включает геометрическую, оптическую и другие виды изомерии. Пространственные изомеры называют **стереоизомерами**. К числу геометрических изомеров относятся **цис- и транс-изомеры**, например изомеры 1,2-дибромэтена:



**цис-Изомер**

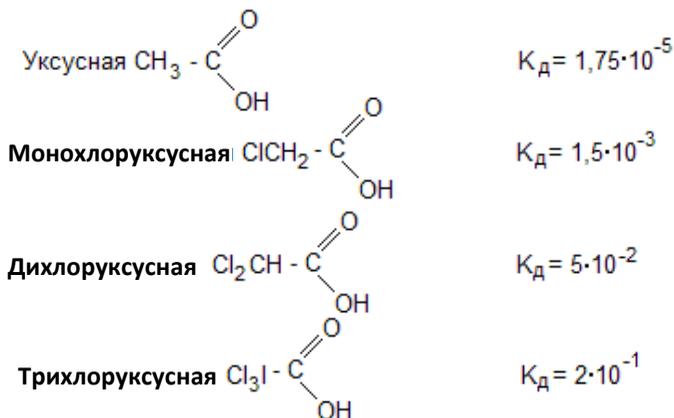


**транс-Изомер**

**Оптические изомеры** имеют в своем составе один или несколько атомов углерода, связанных с четырьмя различными атомами или группами атомов. Такие изомеры отличаются друг от друга, как предмет от своего зеркального изображения. Они обладают способностью вращать плоскость поляризованного луча света вправо или влево (L-D-изомерия).

**Третье положение теории Бутлерова** (о взаимном влиянии атомов в молекуле) утверждает, что реакционная способность атомов (или атомных групп), входящих в состав молекулы, меняется в зависимости от того, с какими атомами они связаны в данной молекуле. Это изменение обусловлено, прежде всего, взаимным влиянием связанных непосредственно друг с другом атомов.

Сравнивая между собой, например, хлоруксусные кислоты, можно заметить, что константа диссоциации возрастает при переходе от уксусной кислоты к хлоруксусной, причем кислотные свойства последней сопоставимы с таковыми сильных минеральных кислот:



Увеличение константы диссоциации при введении галогена в радикал кислоты объясняется тем, что хлор, как более электроотрицательный элемент, оттягивает к себе электроны от соседнего углеродного атома, вследствие чего последний приобретает некоторый положительный заряд. В свою очередь этот атом углерода притягивает электроны от соседнего атома углерода. Таким образом, сдвиг электронов в сторону хлора происходит по всей цепи атомов, и в конечном итоге атом водорода в карбоксильной группе легче отщепляется в виде иона, чем водород в карбоксильной группе уксусной кислоты. Этот сдвиг электронов усиливается по мере увеличения числа атомов галогена и поэтому трихлоруксусная кислота в данном ряду является самой сильной кислотой.

**Четвертое положение теории Бутлерова** утверждает: “Каждое органическое соединение имеет лишь одну химическую формулу”.

При изложении последующих разделов органической химии данное положение теории будет проиллюстрировано на конкретных примерах.

Теория химического строения А. М. Бутлерова является важнейшей частью теоретического фундамента органической химии.

По значимости её можно сопоставить с периодической системой Д. И. Менделеева. Подобно последней, она дала возможность систематизировать огромный практический материал, заранее предсказать существование новых веществ, а также указать пути их получения. А это обеспечило невиданные успехи органического синтеза. И в настоящее время теория химического строения служит руководящей основой во всех исследованиях по органической химии.

### § 3. Классификация органических соединений

В зависимости от строения углеродной цепи органические соединения разделяют на соединения с *открытой цепью* (алифатический или жирный ряд) и *циклические*. Последние делятся на две группы: *карбоциклические* соединения (циклы состоят только из атомов углерода) и *гетероциклические* (в циклы входят и другие атомы, кроме атомов углерода).

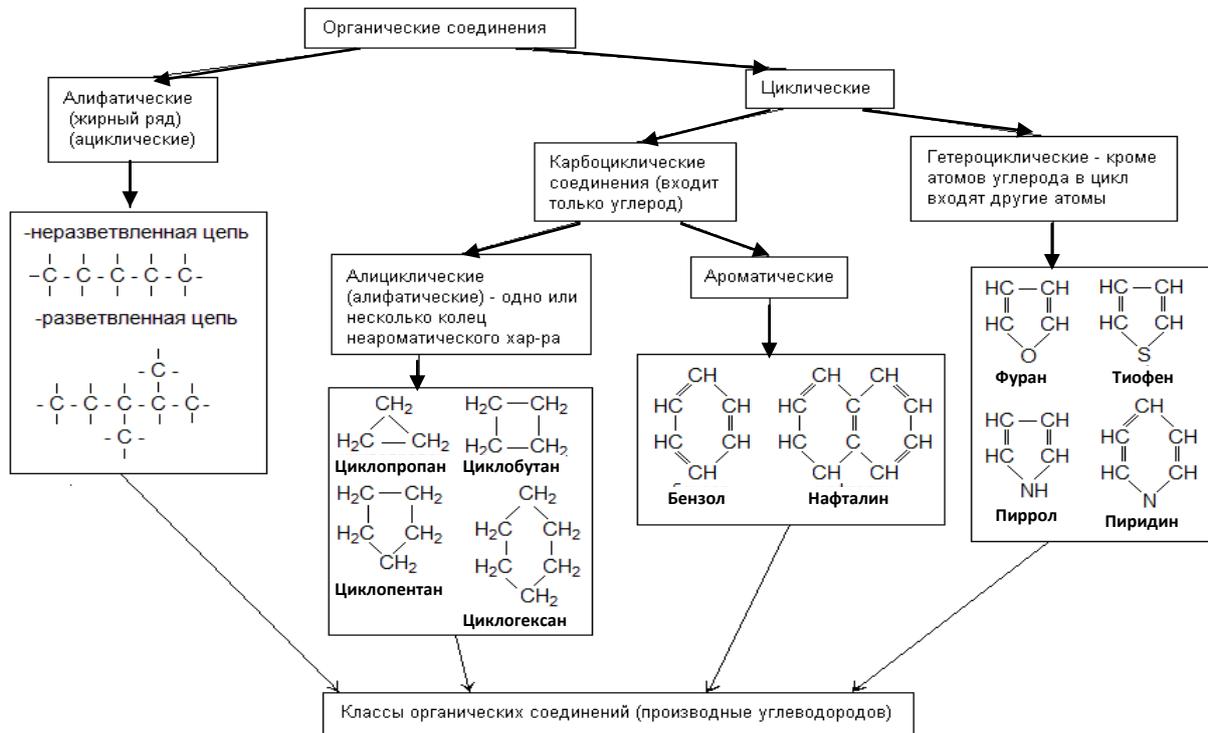
Карбоциклические соединения, в свою очередь, включают два ряда: *алициклический* и *ароматический*. Ароматический ряд объединяет ароматические углеводороды – бензол, нафталин и т. д. и их производные.

В каждом ряду органические соединения делятся на классы в зависимости от состава и строения (табл. 1). Наиболее простыми представителями соединений жирного алициклического и ароматического рядов являются углеводороды. Заменяя атомы водорода в углеводородах на другие атомы или группы атомов (функциональные группы), переходят от углеводородов к другим классам органических соединений данного ряда. Атомы – заместители и функциональные группы определяют главнейшие направления химических превращений данного класса органических соединений.

Углеводороды и их производные с одним и тем же атомом – заместителем или с одной и той же функциональной группой образуют гомологические ряды.

*Гомологическим рядом* называют бесконечный ряд веществ, отличающихся друг от друга на любое число групп  $\text{CH}_2$  (гомологическая разность), имеющих сходное строение и, следовательно, сходные химические свойства. Существование гомологических рядов связано со способностью углеродных атомов соединяться между собой в длинные цепи.

Поскольку гомологи имеют сходные химические свойства, значительно упрощается изучение органических соединений.



Классификация органических соединений

## § 4. Важнейшие классы органических соединений

Таблица 1

Название, общая формула	Связь	Пример
Галогенпроизводные углеводородов R - X (X - F, Cl, Br, J)	C - X	CH <sub>3</sub> - CH <sub>2</sub> - Cl
Спирты R - OH (R – ациклический или алициклический радикал)	C - OH	CH <sub>3</sub> - CH <sub>2</sub> - OH Цикло - C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> - OH
Фенолы R - OH (R – ароматический радикал)	C(цикл) - OH	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> - OH
Простые эфиры R - O - R'	C - O - C	CH <sub>3</sub> - CH <sub>2</sub> - O - CH <sub>3</sub>
Альдегиды R - C(H)O	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$
Кетоны R - C - R' $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array}$	C = O	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{C} = \text{O} \\ \text{CH}_3 - \text{CH}_2 \quad \diagup \end{array}$
Карбоновые кислоты R - COOH	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$
Сложные эфиры R - COOR'	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{O} - \text{C} \end{array}$	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{O} - \text{CH}_3 \end{array}$
Нитросоединения	$\text{C} - \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{N} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{N} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$
Аминосоединения R - NH <sub>2</sub>	$\text{C} - \begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{N} \\   \\ \text{H} \end{array}$	$\text{C}_6\text{H}_5 - \begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{N} \\   \\ \text{H} \end{array}$
α -аминокислоты R - CH - COOH $\begin{array}{c} \text{R} - \text{CH} - \text{COOH} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C} - \text{H} - \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$	$\text{CH}_3 - \begin{array}{c} \text{CH} - \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$

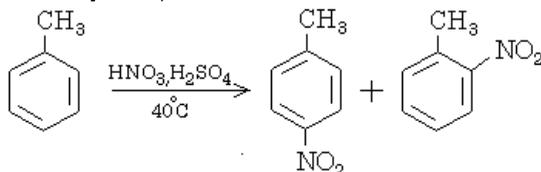
## § 5. Общая характеристика органических реакций

Реакции органических соединений подчиняются в принципе тем же законам, что и реакции неорганических соединений, хотя и имеют некоторые специфические особенности.

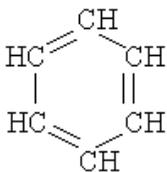
В неорганических реакциях обычно участвуют ионы; реакции протекают очень быстро, иногда мгновенно и при нормальной температуре. В реакциях органических соединений обычно участвуют молекулы, при этом разрываются одни ковалентные связи и образуются новые. Эти реакции протекают медленнее ионных, часто десятки часов, а для их успешного осуществления во многих случаях необходимо применять повышенную температуру, повышенное давление и катализаторы.

Органические реакции, в отличие от неорганических, редко приводят к высокому выходу продукта. Обычно протекает не одна, а несколько реакций, некоторые из которых при данных условиях преобладают. Поэтому выходы в таких реакциях редко достигают 100 %, и химик-органик обычно удовлетворён, если получает 70–80%-й выход нужного соединения. В большом числе реакций выходы составляют менее 50 %.

Указанные обстоятельства определяют и способ записи органических реакций. Употребляются не химические уравнения, а схемы реакций, в которых обычно не приведены стехиометрические соотношения, но подробно описан способ проведения реакции. Схема показывает, что нитрование толуола проводится смесью азотной и серной кислот при температуре 40 °С и что при этом образуются как орто-, так и пара-производные. Исходные соединения называют *реагентами*, а получающиеся соединения (изомеры) – *продуктами реакции*.



В незамещённом бензоле  $C_6H_6$  способность всех шести атомов водорода замещаться другими атомами или группами атомов одинакова. Заместитель может находиться у любого из шести атомов углерода. Однако если в бензольном кольце уже имеется ка-

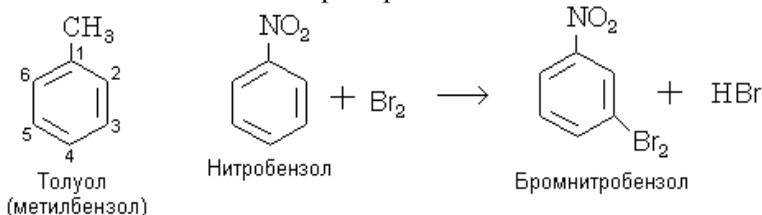


кой-нибудь заместитель, то положение, которое займет новый заместитель, зависит от природы первого. **Рассмотрим это на примерах.**

Пусть мы имеем толуол (метилбензол) и будем подвергать его нитрованию. Введенная в бензольное кольцо нитрогруппа будет находиться только либо в положении 2 (тоже 6), либо в положении 4: **рядом (орто-положение)** и через два атома углерода от первого заместителя (CH<sub>3</sub>)-(пара-положение).

Такие заместители, которые ориентируют другие в орто- и пара-положения, называются **заместителями первого рода**. К ним относятся: – NH<sub>2</sub>; – OH; – CH<sub>3</sub>, а также галогены ( F, Cl, Br, J).

**Заместители второго рода** – NO<sub>2</sub>; – COOH; – CHO; – C ≡ N; – SO<sub>3</sub>H ориентируют другие заместители в положение через один, т. е. **мета-положение**. Например:



## § 6. Классификация органических реакций

Чаще всего органические реакции классифицируются **по типу разрыва химических связей** в реагирующих частицах. Из их числа можно выделить две большие группы реакций – **радикальные и ионные**.

**Радикальные реакции** – это процессы, идущие с гомолитическим разрывом ковалентной связи. При гомолитическом разрыве пара электронов, образующая связь, делится таким образом, что каждая из образующихся частиц получает по одному электрону. В результате образуются свободные радикалы:



Нейтральный атом или частицу с неспаренным электроном называют **свободным радикалом**.

**Ионные реакции** – это процессы, идущие с гетеролитическим разрывом ковалентных связей, когда оба электрона связи остаются с одной из ранее связанных частиц.



где ЭО – электроотрицательность атома.

В результате гетеролитического разрыва связи получают заряженные частицы: **нуклеофильная** и **электрофильная**.

**Нуклеофильная частица (нуклеофил)** – это частица, имеющая пару электронов на внешнем электронном уровне. За счёт пары электронов нуклеофил способен образовывать новую ковалентную связь.

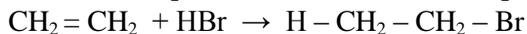
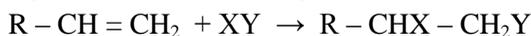
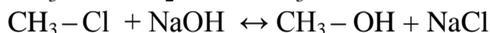
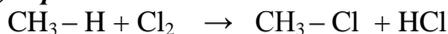
**Электрофильная частица (электрофил)** – это частица, имеющая свободную орбиталь на внешнем электронном уровне. Электрофил предоставляет незаполненные, вакантные орбитали для образования ковалентной связи за счёт электронов той частицы, с которой он взаимодействует.

Частицу с положительным зарядом на атоме углерода называют **карбокатионом**.

Согласно другой классификации, органические реакции делятся на **термические**, являющиеся результатом столкновения молекул при их тепловом движении, и **фотохимические**, при которых молекулы, поглощая квант света  $h\nu$ , переходят в более высокие энергетические состояния и далее подвергаются химическим превращениям.

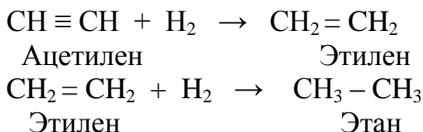
Кроме того, в органической химии реакции часто классифицируются также, как в неорганической химии – **по структурному признаку**. В органической химии все структурные изменения рассматриваются относительно атома (или атомов) углерода, участвующих в реакции. Наиболее часто встречаются следующие типы превращений:

### 1) присоединения

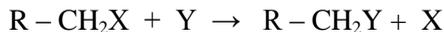


Этилен

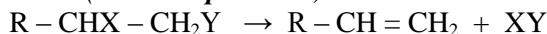
Бромистый этил



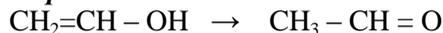
2) **замещения**



3) **отщепления (элиминирования)**



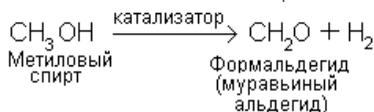
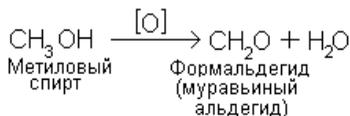
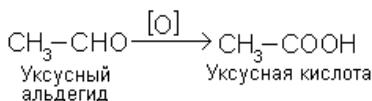
4) **перегруппировка**



Винильный спирт                  Уксусный альдегид

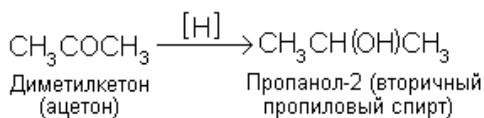
Кроме приведенных четырех типов механизмов реакций на практике употребляют также другие обозначения некоторых классов реакций.

**Окисление** – реакция при которой под действием окисляющего реагента вещество соединяется с кислородом (либо другим электроотрицательным элементом, например галогеном) или теряет водород (в виде воды или молекулярного водорода):

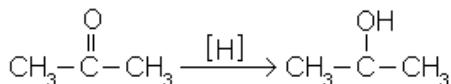


Отщепление водорода в последнем примере называется **дегидрированием** и проводится с помощью катализатора.

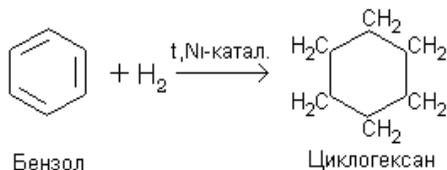
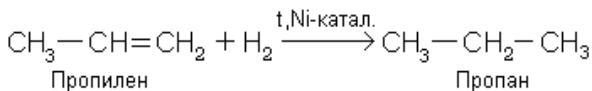
**Восстановление** – реакция, обратная окислению. Под действием восстанавливающего реагента соединение принимает атомы водорода или теряет атомы кислорода:



В развернутом виде



**Гидрирование** – реакция, представляющая собой частный случай восстановления. Водород присоединяется к кратной связи или ароматическому ядру в присутствии катализатора.



## РАЗДЕЛ II. УГЛЕВОДОРОДЫ

Углеводородами называют самые простые органические соединения, состоящие из углерода и водорода (табл. 2). В зависимости от характера связей и соотношения между количествами углерода и водорода они разделяются на: предельные и непредельные (этиленовые, ацетиленовые и т. д.).

Таблица 2

Важнейшие ряды класса углеводородов

Название ряда	Отличительный признак	Пример
Алканы	Цепь C – C	CH <sub>3</sub> – CH <sub>2</sub> – CH <sub>3</sub>
Циклоалканы	Цикл [–C–] <sub>n</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> – цикло
Алкены	C = C	CH <sub>3</sub> – CH = CH <sub>2</sub>
Алкадиены	C = C – C = C	CH <sub>2</sub> = CH – CH = CH <sub>2</sub>
Алкины	C ≡ C	CH <sub>3</sub> – C ≡ CH
Арены	Цикл [–C=C–]	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> – CH <sub>3</sub>

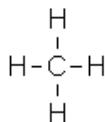
### ГЛАВА 2. ПРЕДЕЛЬНЫЕ (МЕТАНОВЫЕ, АЛКАНЫ, ПАРАФИНЫ) УГЛЕВОДОРОДЫ

*Предельными углеводородами* называют такие соединения углерода с водородом, в молекулах которых каждый атом углерода затрачивает на соединение с любым соседним углеродным атомом не более одной валентности, причем все свободные (не затраченные на соединение с углеродными атомами) его валентности насыщены водородом.

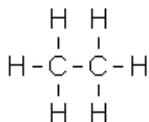
Предельные углеводороды образуют гомологический ряд с общей формулой  $C_nH_{2n+2}$ . Первым членом этого ряда является метан.

#### §7. Изомерия. Номенклатура

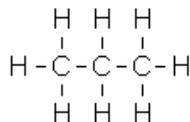
Углеводороды с  $n = 1, 2$  и  $3$  могут существовать только в виде одного изомера:



Метан ( $n = 1$ )



Этан ( $n = 2$ )



Пропан ( $n = 3$ )

Начиная с четвертого члена гомологического ряда, мы встречаемся с явлением структурной изомерии. Углеводород с  $n = 4$  (бутан) существует в виде двух, углеводород с  $n = 5$  (пентан) в виде трех, углеводород с  $n = 6$  (гексан) в виде пяти структурных изомеров. Далее количество изомеров быстро возрастает  $n = 10-75$ ,  $n = 20-336319$ ;  $n = 30-4111846763$ .

Такое большое количество и многообразие структурных изомеров требует четкости в их наименовании – номенклатуре.

В органической химии используются *эмпирическая (тривиальная)* и *рациональная номенклатуры*.

*Эмпирическая номенклатура* – это случайные названия органических соединений, обычно указывающие или на их природный источник, или на какое-либо свойство, обратившее на себя в первую очередь внимание химика, впервые получившего это соединение. В настоящее время так называются только наиболее часто используемые соединения, например ацетон, уксусная кислота и т. д.

*Рациональная номенклатура* учитывает строение называемого соединения. В органической химии долгое время применялась номенклатура, основным принципом которой было обозначение всех изомеров и гомологов как производных родоначальника ряда, в случае предельных углеводородов – метана. В настоящее время эта номенклатура под названием рациональной применяется только в тех случаях, если она дает начальное представление о соединении.

Основные принципы современной *систематической номенклатуры* были приняты в 1892 г. на съезде химиков в Женеве. Поэтому ее иногда называют женевской. На последующих съездах химиков в эту номенклатуру были внесены изменения и дополнения. Последние изменения были приняты на съездах химиков в 1957 и 1965 гг. в Париже (номенклатура ЮПАК) (Всемирный союз чистой и прикладной химии (International Union of Pure and Applied Chemistry – IUPAC)).

Первые четыре предельные углеводорода с нормальной (без разветвлений, когда каждый углерод связан не более чем с двумя углеродами) цепью имеют эмпирические названия:

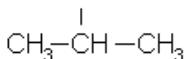
метан –  $\text{CH}_4$ ; этан –  $\text{C}_2\text{H}_6$ ; пропан –  $\text{C}_3\text{H}_8$ ; бутан –  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ .

Далее названия углеводородов образуются из греческих и латинских (НОНАН) числительных добавлением окончания *-ан-*:

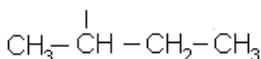
пентан – C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>, гексан – C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>, гептан – C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>, октан – C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>, нонан – C<sub>9</sub>H<sub>20</sub>, декан – C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>, ундекан – C<sub>11</sub>H<sub>24</sub>, додекан – C<sub>12</sub>H<sub>26</sub> и т. д.

Чтобы дать названия изомерам с разветвленной цепью, необходимо знать наименование простейших одновалентных органических радикалов, т. е. остатков образующихся в результате отрыва атомов водорода от предельных углеводородов. Одновалентные радикалы называют, заменяя окончания **ан** представленных углеводородов на **ил** : алканы – алкилы, метан – метил (CH<sub>3</sub>–), этан – этил (CH<sub>3</sub>–CH), пропан-пропил (CH<sub>3</sub>–CH<sub>2</sub>–CH) бутан-бутил (CH<sub>3</sub>–CH<sub>2</sub>–CH–), пентан-пентил (амил) и т. д.

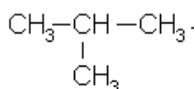
Для других простейших остатков применяются следующие названия:



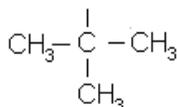
Изопропил



Вторичный бутил



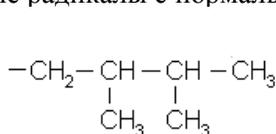
Изобутил



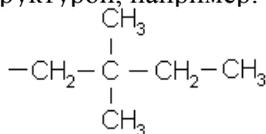
Третичный бутил

Таким образом от пропана может быть произведено два радикала (пропил и изопропил), от бутана – четыре радикала.

Радикалы с разветвленной структурой можно называть как замещенные радикалы с нормальной структурой, например:

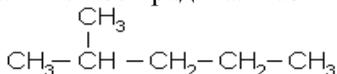


2,3-Диметилбутил



2,2-Диметилбутил

Если свободная валентность в радикале принадлежит атому, имеющему только одну непосредственную связь с углеродными атомами, то радикал называется **первичным**, при наличии двух таких связей радикал называется **вторичным**, трех – **третичным**.



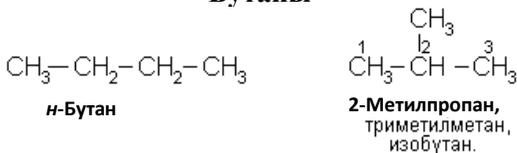
2-Метилпентан

Понятия первичный, вторичный, третичный и четвертичный часто в органической химии относятся к углеродным атомам. Так, напри-

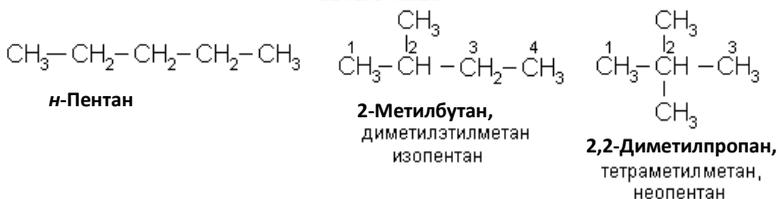
мер, 2-метилпентан имеет три первичных, два вторичных и один третичный углеродных атомов.

Названия изомеров с разветвленной цепью строятся следующим образом. За основание принимается название углеводорода, которому отвечает в рассматриваемом соединении самая длинная цепь. Далее вся эта цепь нумеруется, начиная с того конца, к которому ближе радикал-замениТЕЛЬ. В названии вещества цифрой показывают место радикала и называют этот замениТЕЛЬ, а затем называют углеводород, которому отвечает главная цепь. Ниже приводятся названия некоторых углеводородов по систематической и эмпирической номенклатурам.

### Бутаны

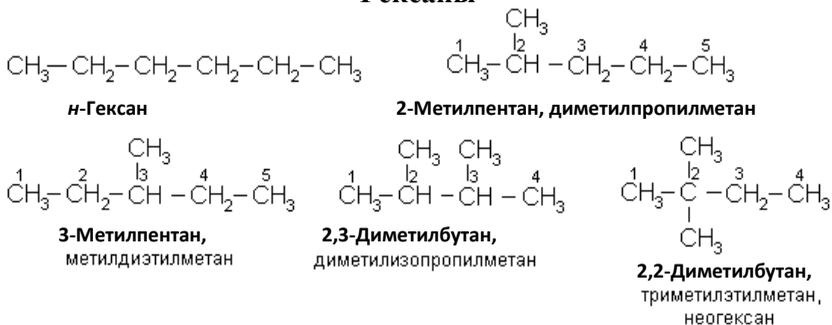


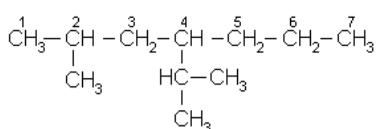
### Пентаны



Радикалы перечисляются в порядке возрастания сложности (метил, этил, пропил и т. д.)

### Гексаны





Углеводород может быть назван 2-метил, 4-изопропилгептан или 2-метил- 4 (1-метилэтил)- гептан (систематическая номенклатура) или

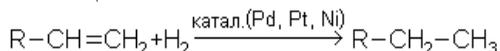
пропил-изопропил- изобутанметан.

### § 8. Способы получения

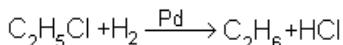
Предельные углеводороды могут быть получены из соединений с тем же, меньшим и большим числом углеродных атомов.

1. Предельные углеводороды с небольшим числом углеродных атомов (до 11 включительно) можно выделить **фракционной перегонкой** природного газа или **бензиновой фракции** нефти или смеси углеводородов, полученных **гидрированием угля** (давление водорода до 250 атм.,  $t = 400\text{--}600\text{ }^\circ\text{C}$ ) в присутствии катализаторов оксидов железа. Получается жидкая смесь углеводородов, используются низкосортные бурые угли (в Германии из 5 т угля получают 1 т качественного бензина).

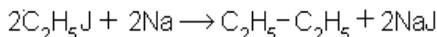
2. Предельные углеводороды, начинаются от пентана, получают **каталитическим гидрированием** этиленовых или более непредельных углеводородов с тем же числом углеродных атомов и таким же строением цепи



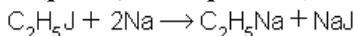
#### 3. Восстановлением галогенопроизводных



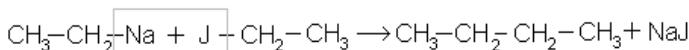
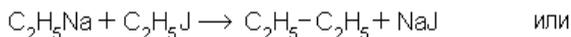
4. **Реакция Вюрца** (из соединений с меньшим числом углеродных атомов)



При действии на галогенопроизводные металлического натрия легко образуются натрийалкины, которые далее реагируют с галогеноалкилами (**реакция Шорыгина**):



Этилнатрий

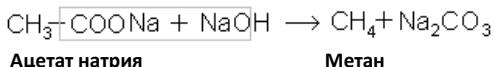


### 5. Разложением солей карбоновых кислот:

а) **электролизом**, когда анионы распадаются на аноде с образованием свободных радикалов, которые объединяются в молекулы более сложных предельных углеводородов (**реакция Кольбе**):



б) **нагреванием солей карбоновых кислот с едкими щелочами** (натронная известь и натриевые соли кислот) при этом происходит их декарбоксилирование (отщепление  $\text{CO}_2$ ) и образуются предельные углеводороды с меньшим числом углеводородных атомов, чем в исходной кислоте:



## § 9. Физические свойства

Физические свойства предельных углеводородов определяются их составом и строением.

Четыре первые члена ряда – газы, далее жидкости, а с  $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$  – твердые вещества.

Температуры кипения в ряду возрастают, причем разность в температурах кипения ближайших гомологов все время уменьшается. Изомеры с нормальной цепью углеродных атомов кипят при более высокой температуре, чем с разветвленной цепью.

Температуры плавления в гомологическом ряду предельных углеводородов медленно возрастают. При этом температуры плавления четных гомологов обычно выше, чем нечетных. Первым твердым углеводородом (тпл. =  $104^\circ\text{C}$ ) является один из изооктанов – гексаметилэтан (2,2,3,3-тетраметилбутан).

Плотности предельных углеводородов в начале быстро, а затем медленно возрастают до величины 0,78.

Растворимость в воде ничтожна.

Атомы в молекулах предельных углеводов соединены только  $\sigma$ -связями.

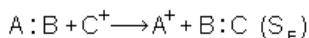
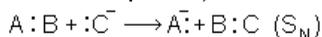
## § 10. Химические свойства

Химические превращения предельных углеводов могут происходить либо за счет *разрыва цепи углеродных атомов*, либо за *счет отрыва атомов водорода* с последующим замещением их другими атомами или группами. Поэтому для предельных углеводов характерны реакции расщепления или замещения.

Расщепление цепи по  $\sigma$ -связи C–C требует меньшей энергии, т. к. эта связь менее прочная (83,6 Ккал/моль), чем  $\sigma$ -связь C–H (98,8 Ккал/моль), однако химические реакции идут чаще с расщеплением связи C–H, так как эти связи доступны действию реагентов.

Процессы расщепления связей C–C с образованием свободных радикалов требуют большой энергии активации и поэтому при обычной температуре идут только в присутствии катализаторов.

Реакции замещения могут протекать по ионному или радикальному механизму. Эти реакции условно обозначаются S (замещение по латыни – Substitutio). Реакции нуклеофильного замещения условно обозначаются  $S_N$ , электрофильного –  $S_E$ , радикальные –  $S_R$ . Эти реакции схематически можно написать так (точки – символическое изображение электронов):

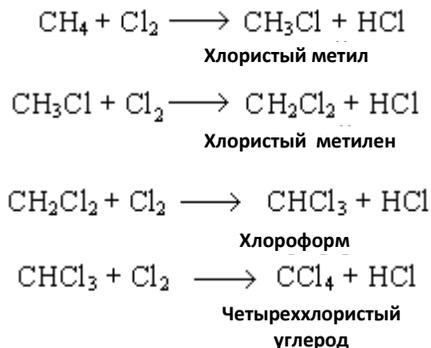


Рассмотрим примеры таких реакций.

### 1. Галогенирование

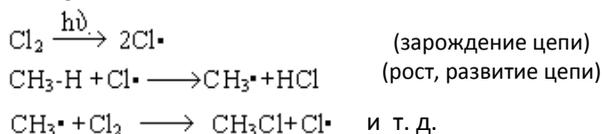
Галогенирование – замещение водородных атомов на галогены является одной из наиболее характерных реакций предельных углеводов.

Предельные углеводороды вступают в реакцию со всеми галогенами. Со свободным фтором реакция идет со взрывом, возможны взрывы и в реакции с хлором. Хлор реагирует с предельными углеводородами под действием света, нагревания или в присутствии катализаторов, причем последовательно замещаются на хлор все атомы водорода:

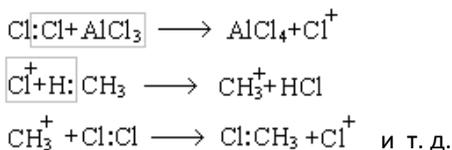


Катализаторами для реакции хлорирования являются многие вещества: сера, йод; хлориды меди, сурьмы, олова, алюминия.

Механизм реакции хлорирования под действием света (фотохимическое хлорирование) является цепным радикальным механизмом  $S_R$  и установлен Н. Н. Семеновым.

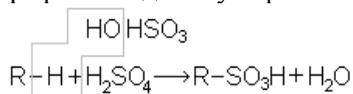


Процесс хлорирования в присутствии катализаторов, например, хлоридов некоторых металлов, имеет цепной ионный механизм  $S_E$ :



## 2. Сульфохлорирование и сульфоокисление

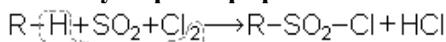
Парафины трудно реагируют с концентрированной серной кислотой. При обычной температуре серная кислота на них не действует. При нагревании действует как окислитель. Дымящая серная кислота с высшими парафинами дает сульфоокислоты:



Большое практическое значение имеет другой способ превращения парафинов в сульфоокислоты и их производные – реакции

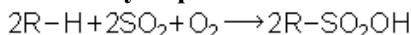
сульfoxлорирования и сульfoxоокисления, протекающие по следующим общим уравнениям.

**Сульfoxлорирование:**



Алканосульfoxлорид

**Сульfoxоокисление:**



Алканосульfoxокислота

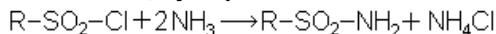
Реакция сульfoxлорирования алканов имеет цепной радикальный механизм  $S_R$ . Носителями цепи, как и в других реакциях предельных углеводов, являются свободные углеводородные радикалы. Наиболее вероятна следующая схема фотохимического сульfoxлорирования:



Реакция сульfoxлорирования алканов впервые была использована в Германии в 1939–1940 гг. для получения *заменителей мыла*. Продукты реакции сульfoxлорирования дизельной фракции моторного топлива, полученного гидрированием угля, содержащие непрореагировавшие углеводороды и продукты хлорирования, были названы «мерзолами». «Мерзолы» действием щелочей перерабатывались в соли сульfoxокислот («мерзоляты»), которые смешивались с содой или силикатами и применялись как стиральные порошки.



Сульfoxлориды могут быть также использованы в кожевенной и текстильной промышленности. Получаемые из сульfoxлоридов, действием аммиака, сульfoxоамиды



Амид

сульfoxокислоты

используются в промышленности как эмульгаторы, для изготовления отбеливающих средств, как поверхностно-активные вещества при обработке металлов.

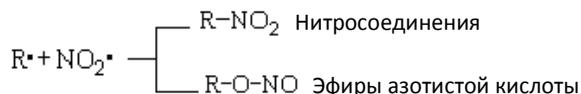
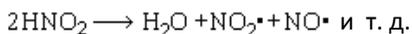
### 3. Нитрование

Атомы водорода в углеводородах могут быть замещены на нитрогруппу. Эта реакция носит название реакции нитрования и идет по схеме:



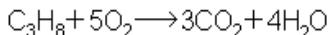
Нитруются парафины только разбавленной азотной кислотой при нагревании (М. И. Коновалов 1888 г.). Азотная кислота как нитрующий агент может быть заменена окислами азота (П. П. Шорьгин).

Реакция нитрования парафинов – радикальный процесс. Начальной стадией нитрования является взаимодействие двуокиси азота (двуокись азота содержится в азотной кислоте и образуется в результате окисления углеводородов азотной кислотой, по строению она является свободным радикалом) с углеводородом, приводящее к возникновению свободных радикалов. Последние с двуокисью азота дают нитросоединения или эфиры азотистой кислоты:

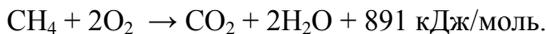


### 4. Окисление

Парафины при обычных условиях устойчивы к действию не только кислорода воздуха, но и к действию обычных окислителей (KMnO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> и др.). При поджигании на воздухе парафины воспламеняются и горят, превращаясь в двуокись углерода и воду:



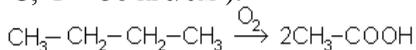
Окисление парафинов протекает по цепному механизму. Парафины – ценное, высококалорийное топливо; в них много водорода, а теплотворная способность водорода больше, чем углерода. Наиболее важный результат горения метана – выделяющееся при реакции тепло:



При сгорании 1 кг метана выделяется 57.000 кДж. Горение – одна из главных реакций парафинов, используемых на практике: природный газ, нефть – важнейшие источники тепла и энергии.

Окисление парафинов кислородом воздуха в более мягких условиях приводит к получению кислородосодержащих органиче-

ских веществ-спиртов, альдегидов, кетонов, кислот. Например, при окислении бутана получают в промышленности уксусную кислоту ( $t = 200\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P = 50\text{ кгс/см}^2$ ).

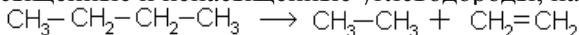


Важное промышленное значение приобрело окисление высших парафинов с целью получения высших жирных кислот, преимущественно для мыловаренной промышленности. Окисления проводят при температуре порядка  $150\text{ }^\circ\text{C}$  в присутствии катализаторов, например соединений марганца. При этом получают смесь кислот с различной длиной цепи, оксикислоты, кетокислоты, сложные эфиры, спирты, кетоны и т. д.

### 5. Крекинг

Нагревание до  $400\text{--}600\text{ }^\circ\text{C}$  сообщает молекулам парафинов достаточно энергии для того, чтобы произошел гомолитический разрыв углерод-углеродных связей. Этот процесс носит название крекинг (от англ. Crack – расщепление).

При крекинге предельных углеводородов образуются более простые насыщенные и ненасыщенные углеводороды, например:



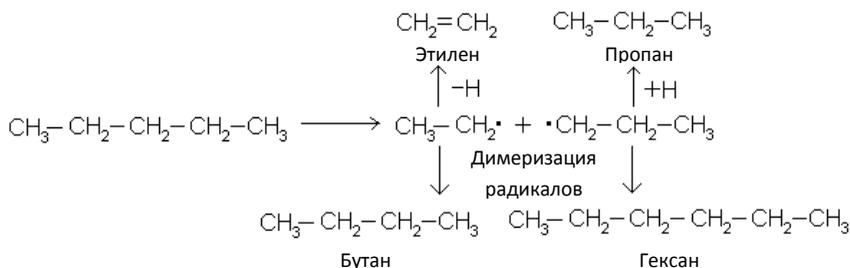
Бутан

Этан

Этилен

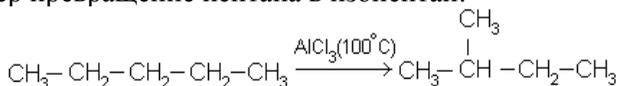
Эта реакция имеет большое практическое значение. При помощи крекинга высококипящие фракции нефти (мазут) превращают в ценные низкокипящие жидкие продукты – бензин, керосин, а также простейшие газообразные углеводороды – сырье для органического синтеза.

Сущность крекинга – гомолитический разрыв углерод-углеродных связей под действием высокой температуры или при содействии катализаторов. Образующиеся при этом радикалы стабилизируются разными путями:



На результаты крекинга, т. е. на соотношение жидких и газообразных продуктов, долю предельных и непредельных углеводородов, оказывают влияние условия крекинга. При более высоких температурах (650–700 °С) идет более глубокий распад – *пиролиз*, при котором образуется много водорода, кокса, простейших предельных и непредельных углеводородов. Наряду с собственно крекингом, т. е. с разрывом сложных молекул на более простые, при термokatалитической обработке предельных углеводородов и их смесей (т. е. нефтяных фракций) идут и другие процессы, главные из которых:

- *дегидрирование* – отнятие водорода с превращением предельных углеводородов в непредельные;
- *ароматизация* алканов и циклоалканов с превращением в ароматические углеводороды;
- *изомеризация* – перестройка углеводородного скелета, например превращение пентана в изопентан:



Под действием еще более высоких температур (1000 °С и выше) молекулы алканов распадаются на элементы.

## § 11. Отдельные представители

**Метан** –  $\text{CH}_4$  – известен под различными названиями, указывающими на его нахождение в природе. Название *болотный газ* связано с образованием метана при гниении растительных веществ на дне болот. Скопление метана нередко можно встретить в залежах каменного угля, откуда и происходит его название – *рудничный газ*. Накапливаясь в шахтах, он может служить причиной опасных взрывов.

Атмосфера больших планет (Сатурн, Юпитер) содержит много метана: это указывает на то, что метан может возникать в естественных условиях в отсутствие органической жизни.

Одна из теорий возникновения жизни предполагает, что жизнь возникла тогда, когда Земля была окружена атмосферой, содержащей  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2$ . Энергия Солнца и электрические разряды молний способствовали распаду этих молекул до свободных радикалов, которые превратились в сложные органические соединения, включая аминокислоты.

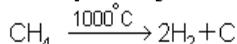
В недрах Земли содержатся большие запасы горючих газов. Они находятся в свободном состоянии в виде природного газа или в растворенном виде в нефти и в надземных водах – попутные нефтяные газы. Природный газ содержит до 98 % метана, а в качестве примесей – этан, пропан и др. Попутный нефтяной газ более беден метаном (30–80 %), но содержит значительные количества его гомологов: этана 4–20 %, пропана 5–22 %, бутанов 5–20 %, а также пентаны и др. Высшие алканы входят в состав нефтей.

Добываемый газ используется как топливо для бытовых и промышленных целей, а также как химическое сырье.

Средняя теплотворная способность  $1\text{ м}^3$  природного газа превышает 46000 кДж; энергии содержащейся в  $1\text{ м}^3$  газа достаточно, чтобы выплавить 30 кг чугуна. Замена газом других видов топлива, в частности угля, дает большую экономию, поскольку добыча угля дороже, чем газа, и теплотворная способность его ниже. С использованием природного газа производится около 86 % мартеновской стали, около 42 % проката. Использование природного газа в промышленности вместо кокса и другого топлива снижает себестоимость продукции.

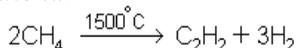
Природный газ как химическое сырье используется в следующих производствах.

#### 1. *Получение сажи и водорода путем пиролиза метана:*



Сажу используют как добавку к каучуку в производстве резины, для приготовления типографской краски и др., водород – для различных синтезов: например, на основе природного газа получают около 75 %  $\text{NH}_3$ .

#### 2. *Получение ацетилена.*



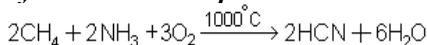
#### 3. *Конверсия метана водяным паром в смесь окиси углерода и водорода:*



Образовавшаяся смесь служит сырьем для получения синтетического бензина, метилового спирта.

4. *Окисление метана воздухом в присутствии катализаторов дает метиловый спирт  $\text{CH}_3\text{OH}$ , формальдегид  $\text{HCHO}$ , муравьиную кислоту  $\text{HCOOH}$ .*

5. Получение синильной кислоты пиролизом смеси метана и аммиака в присутствии кислорода:

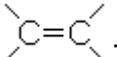


6. Хлорирование метана дает возможность получить хлористый метан  $\text{CH}_3\text{Cl}$ , хлороформ  $\text{CHCl}_3$ , четыреххлористый углерод  $\text{CCl}_4$ .

## ГЛАВА 3. АЛКЕНЫ

*Алкенами* называют ненасыщенные углеводороды, содержащие в молекуле одну двойную связь.

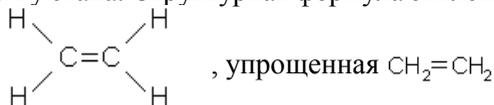
### § 12. Строение и изомерия

Непредельные углеводороды с двойной связью – это углеводороды, в молекулах которых имеется группировка .

Они образуют гомологический ряд соединений, общая формула которых  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ . Тривиальные названия их получают путем замены окончания "*АН*" соответствующего углеводорода окончанием "*ИЛЕН*".

По современным международным правилам названия алкенов строятся подобно названиям алканов, но окончание "*АН*" заменяется на окончание "*ЕН*", откуда и происходит общее название *алкены*.

Родоначальником этого ряда является *этилен* (*этен*)  $\text{C}_2\text{H}_4$  – производное от *этана*  $\text{C}_2\text{H}_6$ . В молекуле этилена на два атома водорода меньше, чем у этана. Структурная формула этилена (*этена*):



Гомологический ряд этиленовых углеводородов:

$\text{C}_2\text{H}_4$  – этилен (*этен*);

$\text{C}_3\text{H}_6$  – пропилен (*пропен*);

$\text{C}_4\text{H}_8$  – бутилен (*бутен*);

$\text{C}_5\text{H}_{10}$  – пентен;

$\text{C}_6\text{H}_{12}$  – гексен;

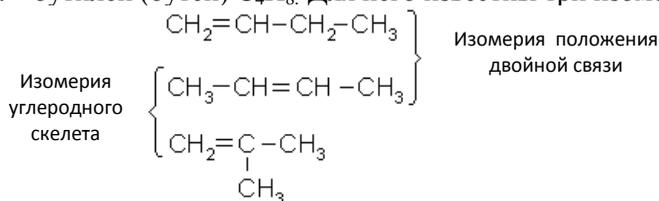
$\text{C}_7\text{H}_{14}$  – гептен и т. д.

Каждый последующий член гомологического ряда получается замещением атома водорода на радикал метил –  $\text{CH}_3$ .

Для углеводородов  $C_2 - C_4$  одинаково употребительны традиционные названия (типа этилен) и систематические названия (типа этен). Радикалы этена и пропена носят специальные названия **винил**  $CH_2 = CH -$  и **аллил**  $CH_2 = CH - CH_2 -$ .

Непредельные углеводороды, как и предельные, имеют изомеры.

Структурные изомеры алкенов могут отличаться разветвлением углеродной цепи (изомерия углеродного скелета) и положением двойной связи (изомерия положения). Первый из этиленовых углеводородов, для которого возможны изомеры, имеет четыре атома углерода – бутулен (бутен)  $C_4H_8$ . Для него известны три изомера:



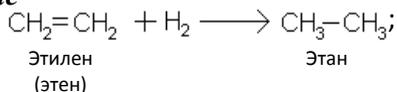
### § 13. Физические свойства

Первые три члена гомологического ряда этилена – газы, а начиная с пентенов и кончая углеводородами  $C_{16}H_{32}$  – жидкости. Высшие этиленовые углеводороды – твердые бесцветные вещества. Температура кипения и плавления с длиной цепи гомологов нормального ряда возрастает.

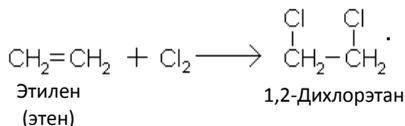
### § 14. Химические свойства

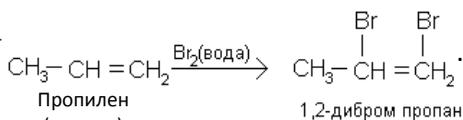
Двойная связь менее прочна, чем сумма двух одинарных связей. Одна из двойных связей между атомами углерода разрывается, и за счет освобождающихся валентностей к атомам углерода присоединяются другие атомы и группы:

#### А. Гидрирование

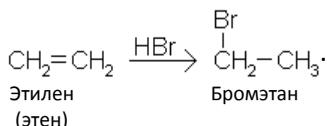


#### Б. Галогенирование



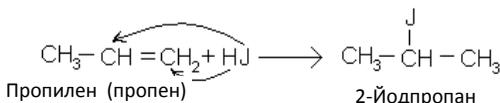


Аналогично протекает взаимодействие алкенов с бромоводородом.

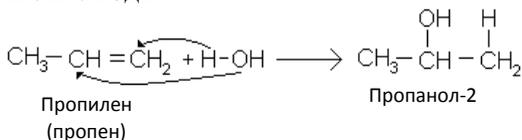


Присоединение галогеноводородов к несимметричным алкенам протекает согласно **правилу Марковникова**:

**«Присоединение галогеноводородов к несимметричным алкенам протекает так, что водород присоединяется к тому атому углерода, который содержит большее число атомов водорода, а атом галогена – к атому углерода с меньшим числом водорода»:**

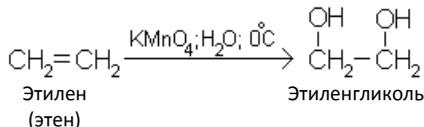


По правилу Марковникова протекают и реакции гидратации, т. е. присоединение воды:



### В. Окисление

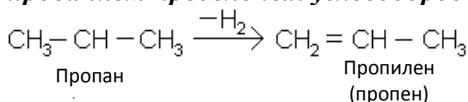
Алкены обесцвечивают раствор перманганата калия на холоде в нейтральной среде, при этом образуются двухатомные спирты (гликоли):



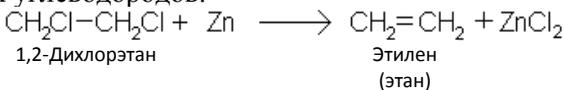
## § 15. Получение алкенов

В природе в значительных количествах не встречаются. Получить их можно следующими способами:

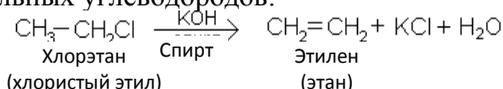
1. *Дегидрированием предельных углеводородов (алканов):*



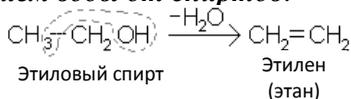
2. *Отщеплением галогенов от дигалогенопроизводных предельных углеводородов:*



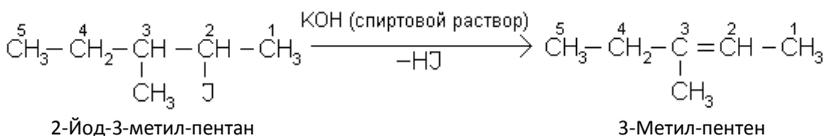
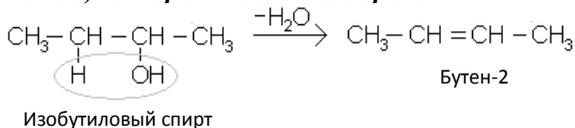
3. *Отщеплением галогеноводородов от моногалогенопроизводных предельных углеводородов:*



4. *Отщеплением воды от спиртов:*



Реакции дегидратации спиртов и дегидрогалогенирования галогенопроизводных предельных углеводородов протекают **по правилу Зайцева (1875 г.) "Водород отщепляется от того из соседних атомов, который беднее водородом"**:

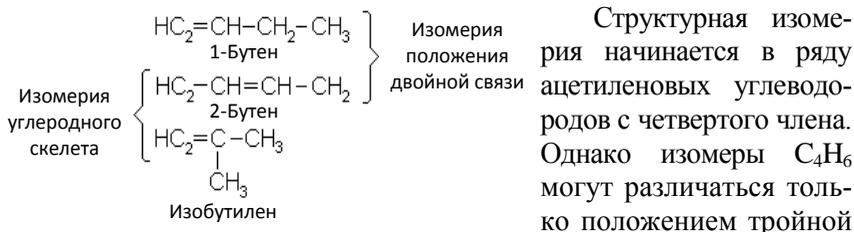


## ГЛАВА 4. АЛКИНЫ

*Ацетиленовыми углеводородами (алкинами)* называют такие соединения углерода с водородом, в молекулах которых имеются атомы, затрачивающие на соединение с соседним атомом углерода три валентности, т. е. образующие тройную связь.

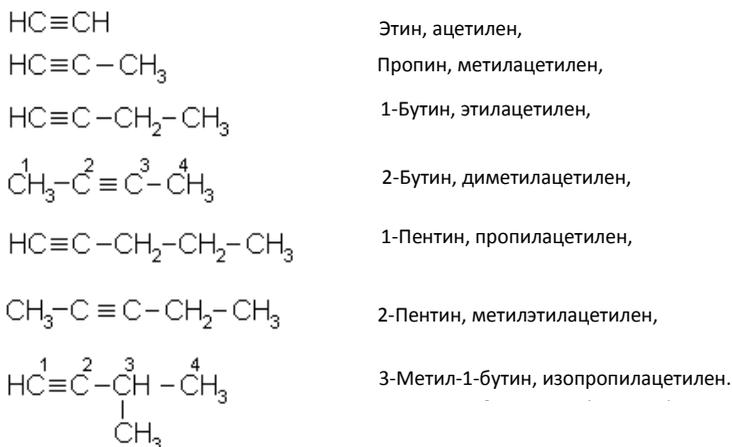
Ацетиленовые углеводороды образуют гомологический ряд с общей формулой  $C_nH_{2n-2}$ . Родоначальником этого ряда является ацетилен  $CH \equiv CH$ .

## § 16. Изомерия. Номенклатура



связи, но не строением углеродного скелета. Последний вид структурной изомерии начинается с пятого члена ряда.

Ацетиленовые углеводороды по систематической номенклатуре называют, пользуясь теми же правилами, что и в случае предельных углеводородов, но окончание **АН** заменяют окончанием **ИН**; главную цепь выбирают так, чтобы в нее попала тройная связь, и нумеруют с того конца, к которому ближе тройная связь. Место тройной связи показывают цифрой. Простейшие ацетиленовые углеводороды часто называют, как алкилзамещенные ацетилены, т. е. по рациональной номенклатуре:



## § 17. Физические свойства

Углеводороды с  $\text{C}_2\text{H}_2$  по  $\text{C}_4\text{H}_6$  представляют собой при обычных условиях газы, начиная с углеводорода с пятью атомами углерода в молекуле – жидкости, а с  $\text{C}_{16}\text{H}_{30}$  – твердые тела.

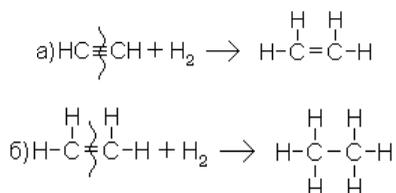
Положение тройной связи в цепи сильно влияет на температуру кипения. Например: 1-бутин ( $\text{HC} \equiv \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ ) кипит при  $8,5^\circ\text{C}$ , а 2-бутин ( $\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_3$ ) при  $27^\circ\text{C}$ , тогда как оба бутана (n-бутан и изобутан) и все бутилены при обычных условиях – вещества газообразные.

### § 18. Химические свойства

Углеводороды ряда ацетилена в еще большей степени являются ненасыщенными, чем олефины. Для них характерны следующие реакции.

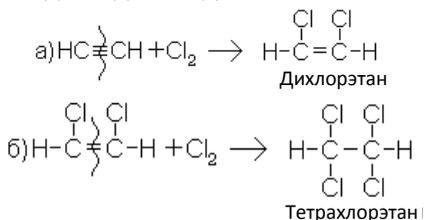
#### 1. Присоединение водорода (гидрогенизация, гидрирование).

При этой реакции, так же как и при ряде других реакций, процесс присоединения идет в две стадии:

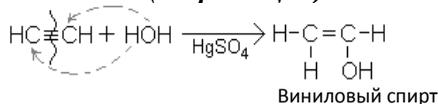


Реакция, как и в случае олефинов, протекает в присутствии катализаторов Pt, Ni.

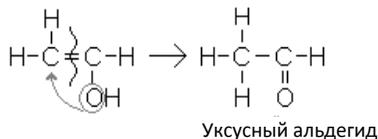
#### 2. Присоединение галогенов (галогенирование, галогенизирование). Процесс идет в две стадии:



#### 3. Присоединение воды (гидратация)

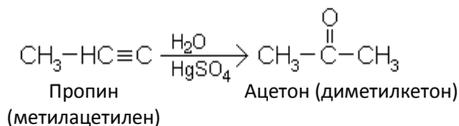


Образующийся виниловый спирт – вещество непрочное: он изомеризуется\* в уксусный альдегид:



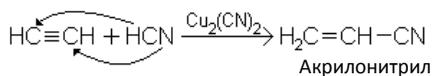
Реакция присоединения воды к ацетилену, протекающая при каталитическом действии солей ртути (гетерогенный катализатор), была открыта русским ученым М. Г. Кучеровым и носит его имя. Реакция имеет большое практическое значение, т. к. уксусный альдегид применяется в технике для получения уксусной кислоты и этилового спирта.

По этой же реакции из других ацетиленовых углеводородов получают кетоны:



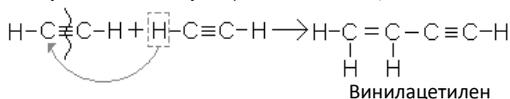
### **Присоединение синильной кислоты.**

Ацетилен присоединяет синильную кислоту в присутствии медных солей с образованием очень важного мономера – акрилонитрила, применяемого для получения синтетического волокна акрилона (нитрона) и для производства дивинил-нитрильного синтетического каучука, обладающего масло- и бензостойкостью.



### **4. Полимеризация ацетиленовых углеводородов.**

Ацетилен при пропускании через раствор  $\text{CuCl}$  и  $\text{HN}_4\text{Cl}$  в соляной кислоте при  $80^\circ\text{C}$  образует винилацетилен:



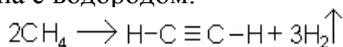
\*Изомеризация – превращение органических соединений в соединения другого строения или с иным расположением атомов или групп в пространстве без изменения молекулярного состава в молекулярной массе.

$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$  – Виниловый спирт

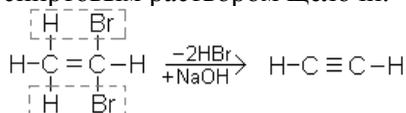
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$  – Уксусный альдегид



Более новый производственный метод получения ацетилена – пиролиз углеводородов, в частности, метана, который при 1400 °С дает смесь ацетилена с водородом:



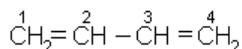
Общий способ получения углеводородов ацетиленового ряда – синтез их из дигалогенопроизводных путем отщепления элементов галогеноводорода спиртовым раствором щелочи:



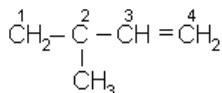
## ГЛАВА 5. АЛКАДИЕНЫ

### § 20. Номенклатура. Строение

Большое практическое значение находят непредельные углеводороды, содержащие две двойные связи  $\text{C}=\text{C}$  – **диеновые углеводороды (алкадиены)**, особенно сопряженные диены, в которых две двойные связи  $\text{C}=\text{C}$  разделены простой связью  $\text{C}-\text{C}$ :



Бутадиен –1,3 (дивинил)

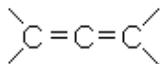


2-Метилбутадиен –1,3

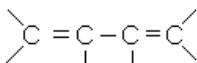
В молекуле диеновых углеводородов на четыре атома водорода меньше, чем в предельных углеводородах. Общая формула их  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ . Поскольку для образования двух двойных связей необходимо по крайней мере три атома углерода, в этом ряду соединения с одним и двумя атомами углерода не существуют.

В зависимости от взаимного расположения двойных связей диеновые углеводороды можно разделить на три основных типа:

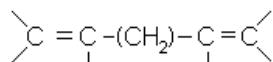
1) *углеводороды с кумулированными (примыкающими к одному углероду) двойными связями (аллен и его гомологи):*



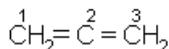
2) *углеводороды с сопряженными двойными связями (дивинил и его гомологи):*



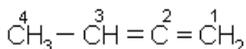
3) углеводороды с изолированными двойными связями:



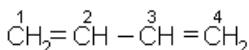
Диеновые углеводороды называются так же как и этиленовые углеводороды, только вместо окончания **ЕН** ставится окончание **ДИЕН** (так как двойных связей две). Положение двойных связей показывается цифрами. Для некоторых диенов сохранились эмпирические или старые рациональные названия:



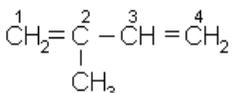
Пропадиен, аллен,



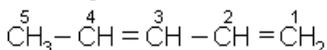
1,2 Бутадиен, метилаллен,



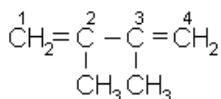
1,3- Бутадиен, дивинил



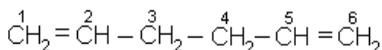
2-Метил -1,3 бутадиен, изопрен,



1,3 - Пентадиен, пиперилен,



2,3 - Диметил -1,3 бутадиен,

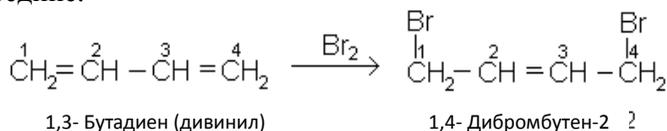


1,5 - Гексадиен, диаллил.

## § 21. Химические свойства

Диены с кумулированными и изолированными двойными связями обладают свойствами, близкими к свойствам олефинов: легко вступают в те же реакции присоединения.

Сопряженные диены проявляют особые свойства, в частности, образуют продукты 1, 4-присоединения с одной двойной связью посредине:



1,3- Бутадиен (дивинил)

1,4- Дибромбутен-2

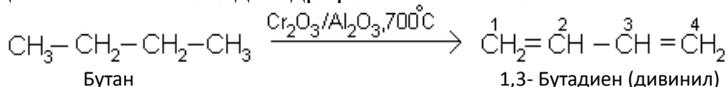
Алкадиены способны вступать в реакции **полимеризации**:



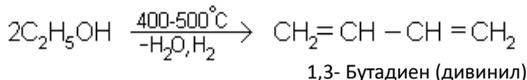
Последний каучук (б) – это полимер, существующий в природе, а полибутадиеновый каучук получен искусственно (С. В. Лебедев, 1932 г.) и называется *синтетическим каучуком*.

## § 22. Получение алкадиенов

В промышленности для получения алкадиенов используют метод каталитического дегидрирования алканов:



По способу Лебедева бутадиен – 1,3 получают из этанола на катализаторе: пары спирта пропускают над дегидратирующими и дегидрирующими катализаторами:



## ГЛАВА 6. ЦИКЛОАЛКАНЫ

Циклическими называются соединения, имеющие замкнутые цепи (от греч. циклос – круг).

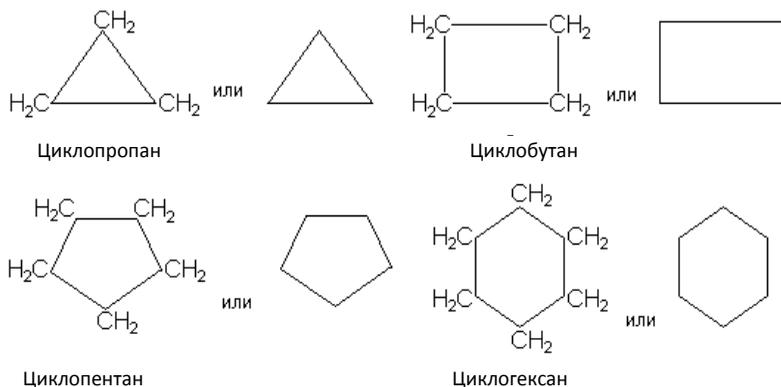
Молекулы незамещенных *циклоалканов (циклопарафинов)* состоят из *замкнутых в цепь групп CH<sub>2</sub>*; по названию этой группы их называют иногда полиметиленовыми углеводородами.

### § 23. Строение циклоалканов. Номенклатура

Как и в молекулах алканов, атомы углерода в молекулах циклоалканов связаны ковалентными связями.

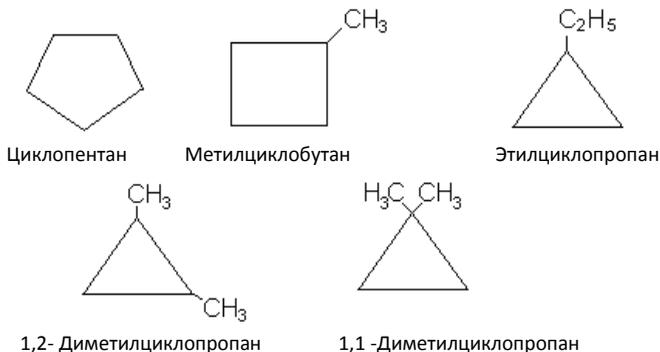
Общая формула гомологического ряда циклопарафинов (*CH<sub>2</sub>*)<sub>n</sub> или *C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>*. Таким образом, молекула циклопарафина содержит на два атома водорода меньше, чем парафин с тем же числом атомов углерода. Названия циклопарафинов образуются путем

добавления приставки **ЦИКЛО-** к названию соответствующего парафина. Часто для написания пользуются условными формулами, в которых опущены символы элементов, например:



## § 24. Изомерия

Структурная изомерия циклопарафинов может быть обусловлена размером цикла, размерами и строением боковых цепей и их положением.



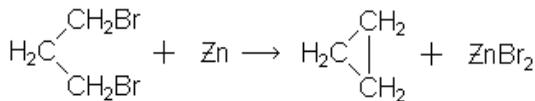
## § 25. Способы получения

Циклоалканы являются главной составной частью некоторых нефтей.

Впервые в нефти Бакинского месторождения их обнаружил В. В. Марковников и дал им название нафтенy. Особенно распро-

странены в природе соединения с пяти- и шестичленными циклами. Циклоалканы встречаются также в эфирных маслах растений.

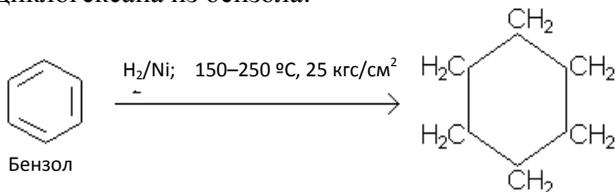
Общим способом получения циклопарафинов являются действия металлов на дигалогенпроизводные парафинов (**реакция Густавсона**):



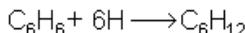
1,3- Дибромпропан

Циклопропан

Соединения ряда циклогексана чаще всего получают гидрированием легкодоступных соединений ряда бензола. Важным применением такой реакции служит получение в промышленности чистого циклогексана из бензола:



или



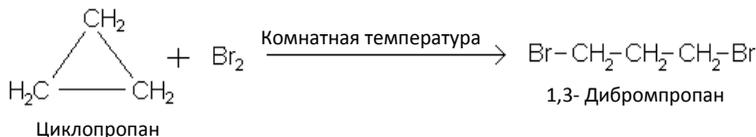
## § 26. Физические свойства

Первые два члена ряда – газы (циклопропан, циклобутан).

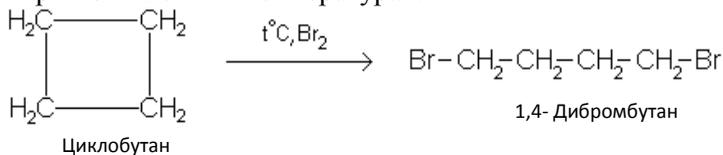
$\text{C}_5\text{--}\text{C}_{10}$  – жидкости (циклопентан, циклогексан, циклононан, циклодекан); высшие – твердые вещества. Температуры кипения и плавления циклопарафинов, как и их плотность, выше, чем у парафинов с равным числом атомов углерода. Как и парафины, циклопарафины нерастворимы в воде.

## § 27. Химические свойства

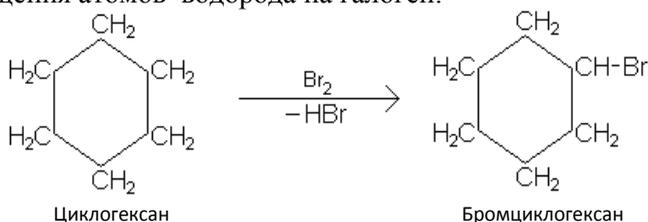
### А. Действие галогенов



Большая устойчивость циклобутана по сравнению с циклопропаном проявляется в том, что он присоединяет бром труднее – лишь при повышенных температурах.

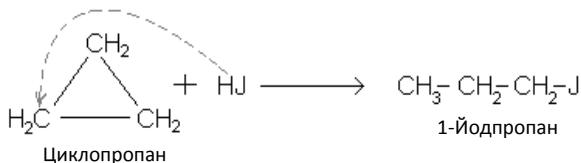


У циклопентана, циклогексана и высших циклоалканов при действии галогенов разрыв кольца не происходит, а идет реакция замещения атомов водорода на галоген.



### Б. Действие галогеноводорода

Циклопропан легко присоединяет иодистый водород с размыканием цикла; с циклобутаном эта реакция идет труднее, при нагревании.

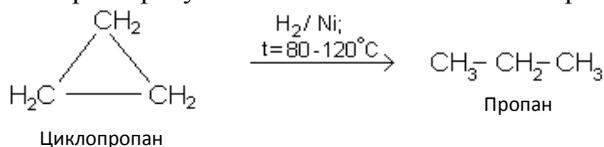


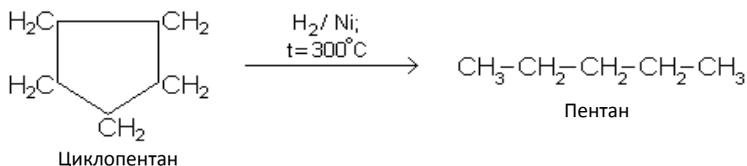
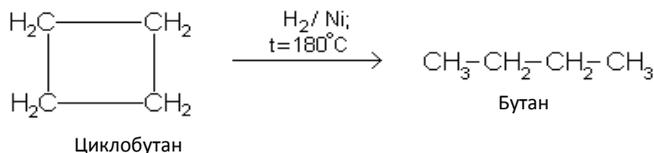
Циклопентан и высший циклы не присоединяют галогеноводородов.

### В. Действие водорода

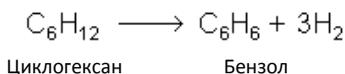
Хорошо иллюстрирует постепенное повышение устойчивости циклов от трехчленного к шестичленному:

Для размыкания циклов под действием водорода над никелевым катализатором требуется все более высокая температура:



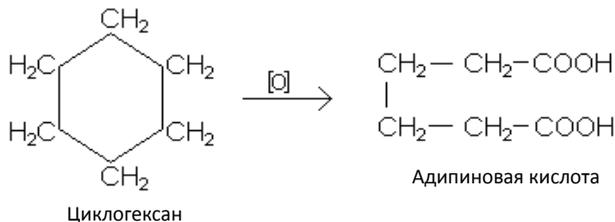
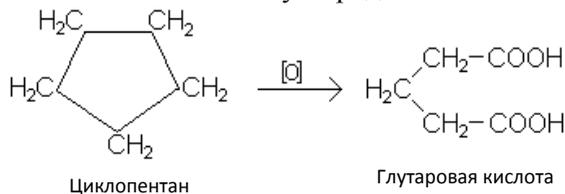


Циклогексанный цикл в этих условиях не размыкается. Вместо этого идет **дегидрирование** (отщепление водорода) с образованием бензола:



### Г. Окисление

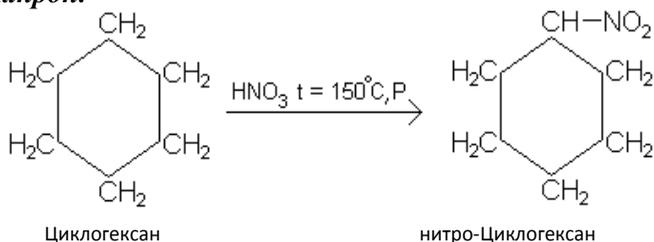
Циклопропан и его производные медленно окисляются при нормальной температуре раствором перманганата калия (KMnO<sub>4</sub>) в нейтральной или щелочной средах. При действии более сильных окислителей или при нагревании окисляются и другие циклопарафины. При этом происходит разрыв цикла и образование двухосновных кислот с тем же числом углеродных атомов в молекуле:



### Д. Нитрование

Циклопарафины, имеющие пяти-шестичленные циклы, нитруются в тех же условиях, что и парафины. Практическое значение

имеет нитроциклогексан, из которого можно получить капролактам, являющийся сырьем для производства синтетического волокна **капрон**:



## ГЛАВА 7. АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (АРЕНЫ)

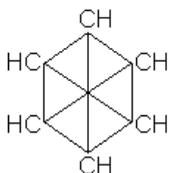
В начале второй половины XIX в. ароматическими называли вещества, выделенные из природных душистых веществ – растительных смол, бальзамов, ладана, эфирных масел. Эти соединения противопоставляли алифатическим соединениям, к которым относили жиры и другие вещества. В настоящее время понятие ароматичности в химическом смысле не имеет никакого отношения к запаху. К ароматическим относят вещества, в молекулах которых имеется устойчивая циклическая группировка с особым характером связи. Химия ароматических соединений – это прежде всего химия бензола и его производных, а также производных нафталина, антрацена и др.

### § 28. Строение бензола

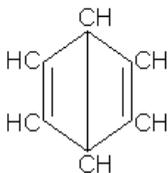
Бензол  $\text{C}_6\text{H}_6$  – простейший представитель ароматических углеводородов, был открыт Фарадеем в 1825 г. в светильном газе. В 1845 г. Гофман выделил его из каменноугольной смолы.

Ни одно из соединений не вызвало такого интереса исследователей, как бензол – это несложное по своему составу вещество.

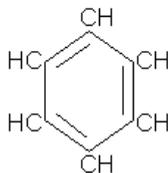
Из многочисленных формул строения, предлагавшихся для бензола, наиболее удачной оказалась формула **Кекуле (1865 г)**, согласно которой бензол представляет собой шестичленный циклический углеводород с тремя сопряженными двойными связями:



Формула Клауса



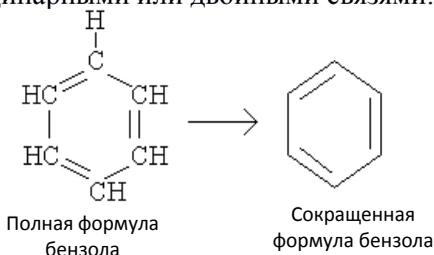
Формула Дюара



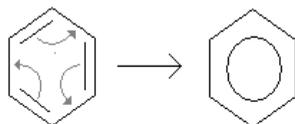
Формула Кекуле

Такая структура правильно отразила равноценность всех шести атомов водорода бензола и некоторые другие особенности этого вещества, в отличие от всех других предложенных.

Часто формулу Кекуле несколько упрощают для написания: не обозначая групп  $\text{CH}$ , изображают лишь шестиугольник с чередующимися одинарными или двойными связями:



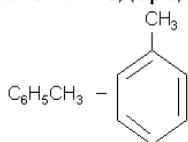
В научной литературе теперь применяются новые обозначения бензольного ядра:



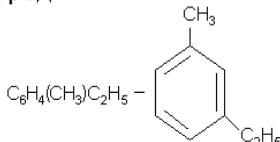
Круг в середине последней формулы обозначает выравнивание электронных плотностей между углеродными атомами.

## § 29. Номенклатура

Рациональные названия ароматических углеводородов обычно производят от названия «бензол», прибавляя название одного или несколько радикалов, которые замещают в молекуле бензола атомы водорода. Так, углеводороды:



Называют  
метилбензол



Называют  
метилэтилбензол

Наряду с этим способом наименований иногда пользуются и другим: гомолог бензола рассматривают как производное углеводорода жирного ряда, в котором атом водорода замещен остатком бензола  $C_6H_5$ , который называется *фенилом*. Тогда углеводород  $C_6H_5-CH_3$  по этому способу называется фенилметаном.

Некоторые гомологи бензола, широко применяющиеся в практике, имеют прочно укоренившиеся эмпирические названия. Так, например, метилбензол  $C_6H_5-CH_3$  называют толуолом; диметилбензол –  $C_6H_4(CH_3)_2$  – ксилолом.

Остатки ароматических углеводородов, их радикалы, носят общее название *арил*ов по аналогии с названием остатков жирных углеводородов – *алки*лов.

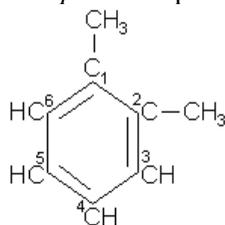
### § 30. Изомерия

В ряду ароматических соединений очень часто приходится встречаться с изомерией, зависящей от расположения двух и более заместителей относительно друг друга. Так в молекуле двузамещенного бензола два заместителя могут находиться в различных положениях, давая три изомера:

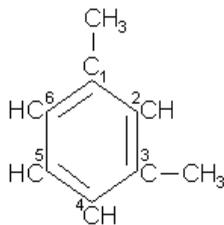
1) заместители могут находиться у соседних атомов углерода: изомеры с таким расположением называются *орто*-изомерами;

2) заместители могут находиться у атомов углерода, разделенных еще одним атомом углерода: *мета*-изомеры;

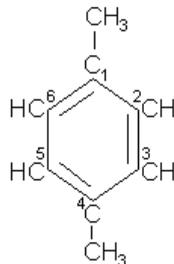
3) заместители могут находиться у атомов углерода, разделенных двумя атомами углерода, т. е. расположенные по диагонали: *пара*-изомеры:



*орто*-Диметилбензол  
(диметилбензол)

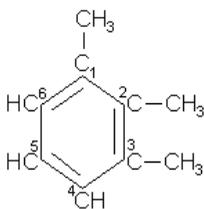


*мета*-Диметилбензол  
(диметилбензол)

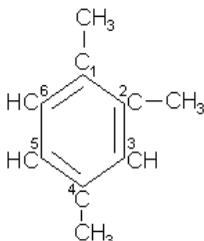


*пара*-Диметилбензол  
(диметилбензол)

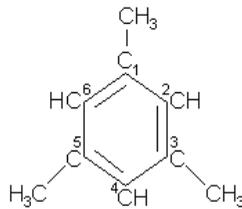
Для трехзамещенных бензола также возможны три различных порядка расположения заместителей:



Рядовой  
триметилбензол



Несимметричный триметилбензол



Симметричный  
триметилбензол

1) все три заместителя могут быть расположены у трех соседних атомов углерода; изомер с таким расположением заместителей называется рядовым или **вицинальным (V)**;

2) три заместителя могут быть расположены таким образом, что два из них находятся у соседних атомов углерода, а третий – в мета-положении по отношению к одному из них; такой изомер называется **несимметричным (несим)**;

3) все три заместителя могут быть расположены в мета-положении один к одному; такое расположение называется **симметричным (симм)**.

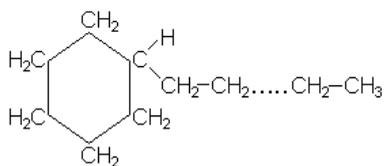
Часто для обозначения положения заместителей нумеруют атомы углерода в бензольном кольце. Тогда О-диметилбензол будет называться 1,2-диметилбензолом, М-диметилбензол – 1,3-диметилбензолом, П-диметилбензол – 1,4-диметилбензолом, рядовой (вицинальный) триметилбензол – 1,2,3-триметилбензолом.

### § 31. Общая формула ароматических углеводородов

Если радикалы, замещающие атомы водорода в бензольном ядре, представляют собой остатки предельных углеводородов, то общая формула этих углеводородов  $C_nH_{2n-6}$ . Эту формулу можно легко вывести.

Бензольное кольцо способно гидрироваться с присоединением шести атомов водорода. В качестве примера гидрированного производного гомолога бензола рассмотрим следующую формулу:

Как видно из этой формулы, на каждый атом углерода в молекуле этого вещества приходится по 2 атома водорода. Атом углерода в бензольном кольце, соединенный с боковой цепью углеродных атомов, связан с одним водородным атомом, но углерод в конце цепи связан с тремя водородными атомами ( $CH_2$ )



и, таким образом, в среднем каждый из этих двух атомов углерода связан с двумя атомами водорода. Таким образом, формула гидрированного гомолога бензола  $C_nH_{2n}$ . При гидрировании к бензольному ядру присоединилось шесть атомов водорода, следовательно, исходный ароматический углеводород содержал на шесть атомов водорода меньше, и его формула  $C_nH_{2n-6}$ .

и, таким образом, в среднем каждый из этих двух атомов углерода связан с двумя атомами водорода. Таким образом, формула гидрированного гомолога бензола  $C_nH_{2n}$ . При гидрировании к бензольному ядру присоединилось шесть атомов водорода, следовательно, исходный ароматический углеводород содержал на шесть атомов водорода меньше, и его формула  $C_nH_{2n-6}$ .

### § 32. Физические свойства

Первые члены гомологического ряда бензола – бесцветные жидкости со специфическим запахом. Они легче воды и в ней не растворимы. Хорошо растворяются в органических растворителях и сами являются хорошими растворителями для многих органических веществ. Бензол имеет характерный, достаточно приятный запах, но при этом сильно токсичен.

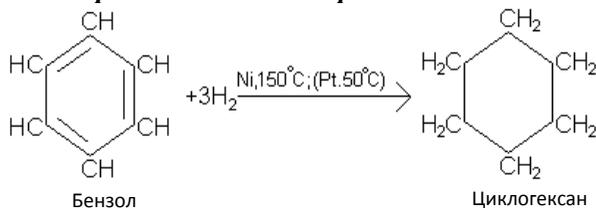
### § 33. Химические свойства

Ароматические углеводороды обладают большей склонностью к *реакциям замещения*, чем к реакциям присоединения. Характерна также большая устойчивость бензольного кольца.

#### I. Реакции присоединения

Присоединение к ароматическим углеводородам происходит только в присутствии катализаторов и при повышенной температуре.

##### A. Присоединение водорода

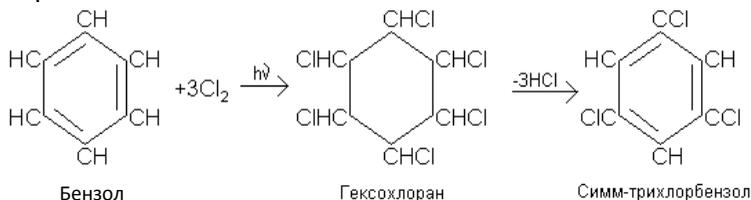


Циклогексан – важный продукт и хороший растворитель, а также полупродукт для синтеза адипиновой кислоты и капролактама.

##### B. Галогенирование

На солнечном свете под влиянием ультрафиолетового излучения бензол присоединяет хлор и бром с образованием *гексагалогенидов*.

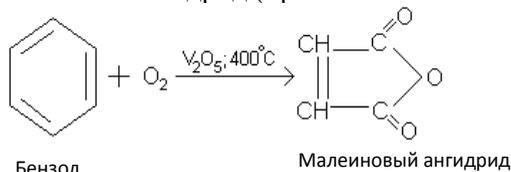
Последние при нагревании теряют три молекулы галогеноводорода и дают тригалогенобензолы:



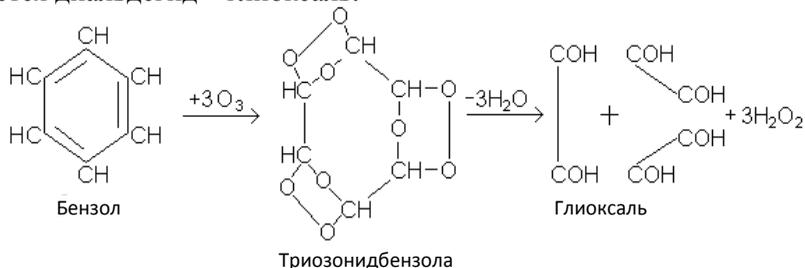
### В. Реакции окисления

Устойчивость бензольного ядра к окислению является одним из важнейших свойств ароматических соединений. Такие окислители, как азотная кислота, хромовая смесь, раствор перманганата калия, перекись водорода, при обычных условиях на бензол не действуют. К этим окислителям он даже более устойчив, чем предельные углеводороды. Это свойство отличает также ароматические соединения от соединений с двойными связями.

При действии кислорода воздуха на бензол в присутствии катализатора пятиоксида ванадия ( $V_2O_5$ ) при температуре  $400\text{ }^\circ\text{C}$  получается малеиновый ангидрид (промышленный способ):

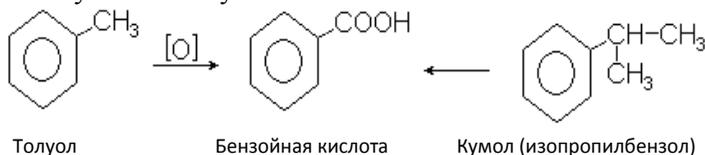


Подобно другим непредельным соединениям, бензол присоединяет озон, причем дает триозонид – чрезвычайно взрывчатое вещество. Под действием воды триозонид разрушается и образуется диальдегид – глиоксаль.

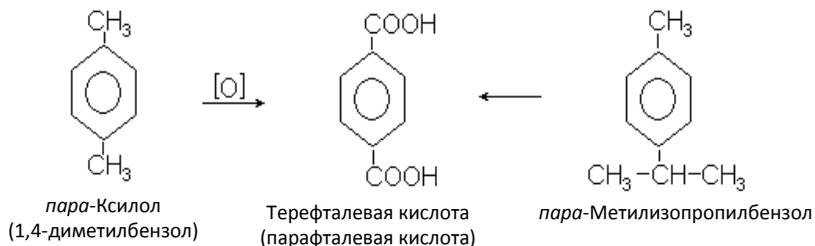


При действии окислителей на *гомологи бензола* окислению подвергаются боковые цепи – *алкильные радикалы*. Какой бы сложности ни была цепь, она под действием сильных окислителей разрушается, за исключением ближайшего к ядру атома углерода, который окисляется в карбоксильную группу.

Гомологи бензола с одной боковой цепью дают одноосновную кислоту – бензойную:



Гомологи, содержащие две боковые цепи, дают двухосновные кислоты:

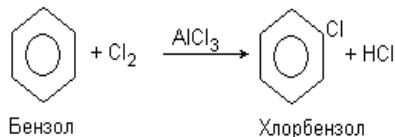


По образующимся в результате окисления ароматическим кислотам можно судить о положении боковых цепей и их числе.

## II. Реакции замещения

### A. Галогенирование

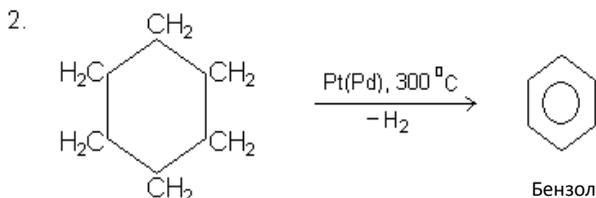
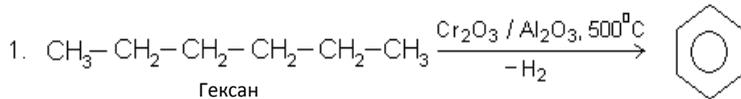
Бензол и его гомологи взаимодействуют с хлором или бромом в присутствии катализаторов-безводных  $AlCl_3$ ,  $FeCl_3$ ,  $AlBr_3$ :



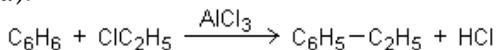
Из толуола по этой реакции получается смесь орто- и пара-изомеров:



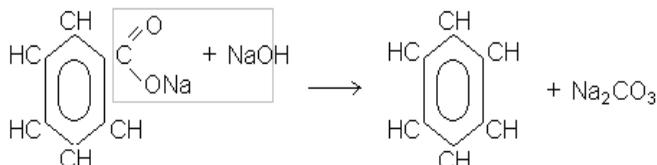
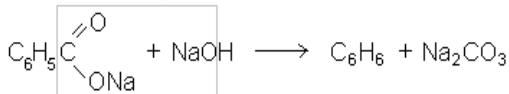
В промышленности для получения бензола используют алканы и циклоалканы:



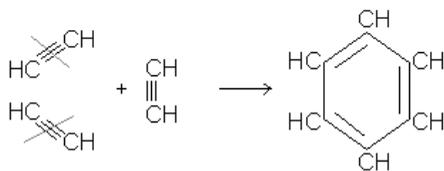
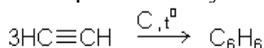
3. Синтез из ароматических углеводородов и галогенопроизводных жирного ряда в присутствии катализаторов (*синтез Фриделя-Крафтса*).



4. Синтез из солей ароматических кислот



5. Синтез из ацетилена. Реакция происходит при пропускании ацетилена над активированным углем при  $600^\circ\text{C}$ .



## СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чичибанин, А. Е. Основные начала органической химии / А. Е. Чичибанин. – М.: Госхимиздат, 2012. – 770 с.
2. Степаненко, Б. Н. Курс органической химии / Б. Н. Степаненко. – М.: Медгиз, 2002. – 624 с.
3. Потапов, В. М. Органическая химия / В. М. Потапов, С. Н. Татаринчик. – М.: Химия, 1989. – 224 с.
4. Петров, А. А. Органическая химия / А. А. Петров, Х. В. Бальян, А. Т. Трошенко, – СПб.: Иван Федоров, 2003. – 624 с.

## Оглавление

Введение.....	3
<b>Раздел I. Теоретические основы органической химии.....</b>	<b>5</b>
Глава 1. Общие положения органической химии.....	5
§ 1. Основное сырье и источники получения органических соединений.....	5
§ 2. Теория химического строения органических соединений А. М. Бутлерова.....	8
§ 3. Классификация органических соединений.....	12
§ 4. Важнейшие классы органических соединений.....	14
§ 5. Общая характеристика органических реакций.....	15
§ 6. Классификация органических реакций.....	16
<b>Раздел II. Углеводороды.....</b>	<b>20</b>
Глава 2. Предельные (метановые, алканы, парафины) углеводороды.....	20
§ 7. Изомерия. Номенклатура.....	20
§ 8. Способы получения.....	24
§ 9. Физические свойства.....	25
§ 10. Химические свойства.....	26
§ 11. Отдельные представители.....	31
Глава 3. Алкены.....	33
§ 12. Строение и изомерия.....	33
§ 13. Физические свойства.....	34
§ 14. Химические свойства.....	34
§ 15. Получение алкенов.....	35
Глава 4. Алкины.....	36
§ 16. Изомерия. Номенклатура.....	37
§ 17. Физические свойства.....	37
§ 18. Химические свойства.....	38
§ 19. Получение ацетиленовых углеводородов.....	40
Глава 5. Алкадиены.....	41
§ 20. Номенклатура. Строение.....	41
§ 21. Химические свойства.....	42
§ 22. Получение алкадиенов.....	43
Глава 6. Циклоалканы.....	43
§ 23. Строение циклоалканов. Номенклатура.....	43

§ 24. Изомерия.....	44
§ 25. Способы получения.....	44
§ 26. Физические свойства.....	45
§ 27. Химические свойства.....	45
Глава 7. Ароматические углеводороды (арены).....	48
§ 28. Строение бензола.....	48
§ 29. Номенклатура.....	49
§ 30. Изомерия.....	50
§ 31. Общая формула ароматических углеводородов.....	51
§ 32. Физические свойства.....	52
§ 33. Химические свойства.....	52
§ 34. Получение бензола и его гомологов.....	55
Список рекомендуемой литературы.....	57

Учебное издание

Валентин Максимилианович Макаров,  
Любовь Петровна Леонович

КУРС ЛЕКЦИЙ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ. Часть I

*Учебное пособие в 2-х частях*

Редактор Попова Л. В.  
Компьютерная верстка Сарафановой Н. М.

Темплан 2015 г., поз. № 6К.  
Подписано в печать 03. 09. 2015 г. Формат 60×84 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>.  
Бумага листовая. Печать офсетная.  
Усл. печ. л. 3,49. Уч.-изд. л. 3,6  
Тираж 75 экз. Заказ №

Волгоградский государственный технический университет  
400005, г. Волгоград, пр. Ленина, 28, корп. 1.  
Отпечатано в КТИ (филиал) ВолгГТУ  
403874, г. Камышин, ул. Ленина, 5