

В. М. Макаров, Л. П. Леонович

*Курс лекций
по органической химии
Часть II*

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 II***

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.II: КУРС ЛЕКЦИЙ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ: учеб. пособие / В. М. Макаров, Л. П. Леонович. – 88 с.

ISBN 978-5-9948-1735-3

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”.

Ил. 3. Библиогр.: 4 назв.

Печатается по решению редакционно-издательского совета Волгоградского государственного технического университета

ISBN 978-5-9948-1735-3 (ч.II)

ISBN 978-5-9948-1733-9

© Волгоградский
государственный
технический
университет, 2015

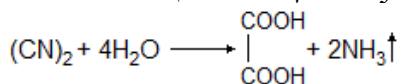
Введение

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*.

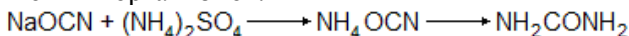
Попытки синтезировать органические вещества в лабораторных условиях оканчивались безуспешно. Вследствие этого вначале XIX в. развилось учение “о жизненной силе”, или витализм (*vita* – жизнь), согласно которому органические вещества возникают только по воле мифической “жизненной силы”, а человек вне 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*:



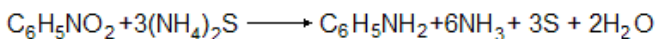
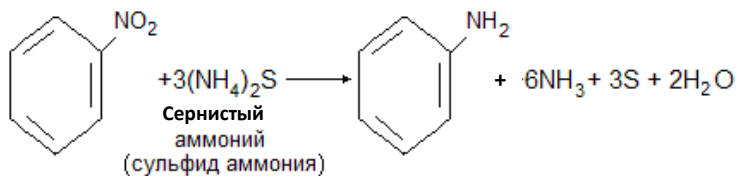
В 1828 г. нагреванием циановокислого натрия с серноокислым аммонием Вёлер синтезировал *мочевину* – продукт жизнедеятельности животных организмов.



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 CO₂, CS₂, H₂CO₃ и её соли. Все они по составу и свойствам сходны с неорганическими соединениями.

РАЗДЕЛ III. СОЕДИНЕНИЯ С ОДНОРОДНЫМИ ФУНКЦИЯМИ

ГЛАВА 8. ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

Галогенопроизводные можно рассматривать как продукты замещения в углеводородах одного или нескольких атомов водорода атомами галогенов. В соответствии с этим могут существовать предельные и непредельные моно- и полигалогенопроизводные.

§ 35. Моногалогенопроизводные предельных углеводородов

Моногалогенопроизводные предельных углеводородов носят название *галогеналкилов*, их общая формула $C_nH_{2n+1}Hal$.

В зависимости от положения атома галогена, характера атома углерода, с которым атомы галогена связаны, различают **первичные: $R - CH_2 - Cl$; вторичные: $R_2 - CH - Cl$; третичные: $R_3C - Cl$ – галогеналкилы.**

§ 36. Изомерия. Номенклатура

Изомерия галогенопроизводных зависит от строения углеродного скелета и положения атома галогена в цепи. Следовательно, галогенопроизводные имеют большее число изомеров, чем предельные углеводороды. Изомерия начинается с третьего члена ряда.

Названия галогенопроизводных строятся из *названий соответствующих им предельных углеводородов с добавлением названия галогена с цифрой, указывающей его положение в цепи*. Простейшие галогенопроизводные называют по названиям входящих в них радикалов:

$CH_3 - Cl$ хлорметан, хлористый метил

$CH_3 - CH_2Cl$ хлорэтан, хлористый этил

$CH_3 - CH_2 - CH_2Cl$ 1-хлорпропан, хлористый пропил

$CH_3 - CHCl - CH_3$ 2-хлорпропан, хлористый изопропил или хлористый вторичный пропил

$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - Cl$ 1-хлорбутан, хлористый бутил

$CH_3 - CHCl - CH_2 - CH_3$ 2-хлорбутан, хлористый вторичный бутил

$CH_3 - CH(CH_3) - CH_2Cl$ 1-хлор-2-метилпропан, хлористый изобутил

$CH_3 - CCl - CH_3$

↓
 CH_3

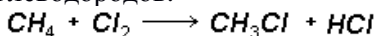
2-хлор-2-метилпропан, хлористый третичный бутил

§ 37. Способы получения

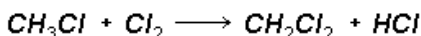
Моногалогенопроизводные получают наиболее часто из предельных углеводородов реакцией замещения, из олефинов – присоединением галогеноводородов, из спиртов – реакцией с галогеноводородами фосфора.

1. **Получение моногалогенопроизводных из предельных углеводородов** реакцией замещения атомов водорода галогенами – наиболее важный технический метод.

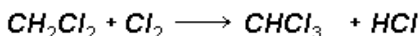
Особенности реакции замещения водорода атомами галогена были подробно рассмотрены при изучении химических свойств предельных углеводородов:



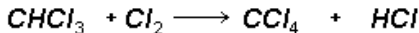
Хлористый метил



Хлористый метилен



Хлороформ
(трихлорметан)

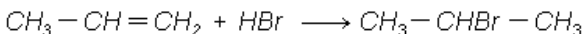
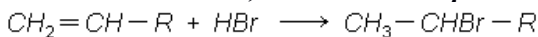


Четыреххлористый углерод
(тетрахлорметан)

Следует отметить, что в органической химии ярко выражена взаимосвязь различных ее разделов. Одни и те же реакции на протяжении всего курса приводятся в одних случаях как характеризующие свойства данного класса соединений, а в других – как метод получения другого класса веществ.

2. **Присоединение галогенопроизводных к олефинам (алкенам).** Опять мы возвращаемся к свойствам, в этот раз олефинов и вспоминаем правило В. В. Марковникова.

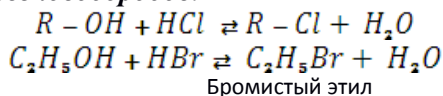
«При присоединении галогеноводородов к несимметричным олефинам водород присоединяется к более гидрогенизированному атому углерода, а галоген – к другому, связанному с первым двойной связью, т. е. менее гидрогенизированному.»



Пропилен

2-Бромпропан (хлористый изопропил)

3. *Замещение гидроксильной группы спиртов на галоген действием галогеноводородов:*



§ 38. Физические свойства

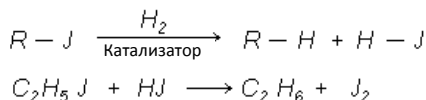
Физические свойства галогенопроизводных зависят от природы атомов галогена, состава и строения углеводородного радикала. При обычных условиях фтористые метил, этил, пропил и бутил, хлористые метил и этил, бромистый метил являются газами. Все остальные галогеналкилы – жидкости, высшие представители – твердые вещества.

§ 39. Химические свойства

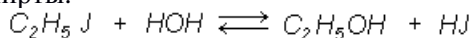
1. *Получение предельных углеводородов из галогенопроизводных* путем замены галогена (при действии металлического натрия радикалом, *реакция Вюрца*):



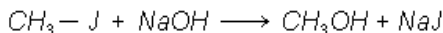
2. *При каталитическом гидрировании галогеноалкинов* или действии на них водорода в момент выделения, а также иодистого водорода происходит замещение атома галогена водородом:



3. *Гидролиз.* При действии воды на галоидные алкилы образуются спирты:



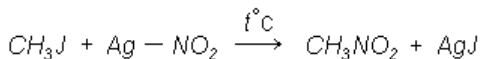
4. *Реакции с едкими щелочами* можно представить как реакции обмена:



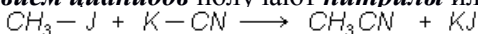
5. *Действием аммиака* (аммонолиз) можно получить *амины*:



6. *Действием азотистокислого серебра* получают *нитро-соединения*:



7. Действием цианидов получают **нитрилы** или **изонитрилы**:



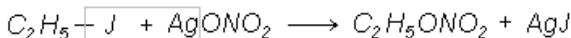
Нитрил



Изонитрил

8. **Получение сложных эфиров.**

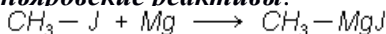
С серебряными или иными солями кислот получают **сложные эфиры**:



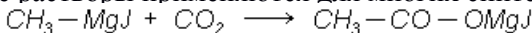
Этиловый эфир
азотной кислоты

9. При действии металлов (Zn, Mg) получают металлоорганические соединения.

Особый интерес представляет действие магния на галогеноводороды в присутствии безводного диэтилового эфира с получением растворов, содержащих смешанные магнийорганические соединения – **Гриньяровские реактивы**.



Такие растворы применяются для многих синтезов. Например:



Уксусная кислота

ГЛАВА 9. ДИ- И ПОЛИГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ ПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Ди- и полигалогенопроизводные могут иметь одинаковые или разные атомы галогенов у одного и того же или различных атомов углерода.

§ 40. Изомерия. Номенклатура

Галогенопроизводные с атомами галогена у одного и того же атома углерода называются **геманальными**, у рядом стоящих атомов углерода – **вицинальными**.



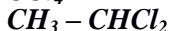
дихлорметан, хлористый метилен



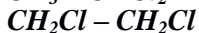
трихлорметан, хлороформ



тетрахлорметан, четыреххлористый углерод



1, 1-дихлорэтан, этилиден*



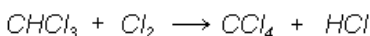
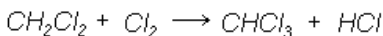
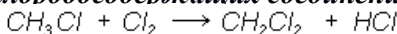
1, 2-дихлорэтан, хлористый этилен

* Названия двухвалентных радикалов, имеющих две свободные валентности у одного и того же углеродного атома, производятся заменой окончания -ан предельного углеводорода на -иден (кроме метилена)

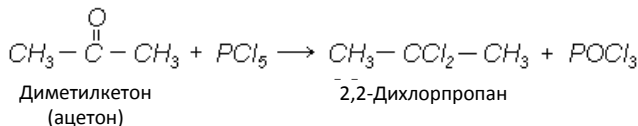
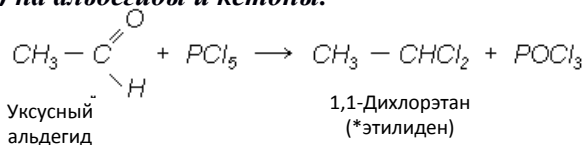
$CHCl_2 - CH_2Cl$	1, 1, 2-трихлорэтан
$CCl_3 - CH_3$	1, 1, 1-трихлорэтан
$CCl_3 - CH_2Cl$	1, 1, 1, 2-тетрахлорэтан
$CHCl_2 - CHCl_2$	1, 1, 2, 2-тетрахлорэтан
$CCl_3 - CHCl_2$	1, 1, 1, 2, 2-пентахлорэтан
$CCl_3 - CCl_3$	1,1, 1, 2, 2, 2-гексахлорэтан

§ 41. Способы получения

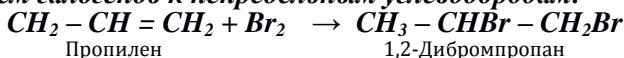
1. Полигалогенопроизводные обычно получают из углеводов или из кислородосодержащих соединений:



2. Гименальные дигалогенопроизводные образуются при действии пентагалюидов фосфора (пятигалюидных соединений фосфора) на альдегиды и кетоны:



3. Вицинальные дигалогенопроизводные получают присоединением галогенов к непредельным углеводородам:

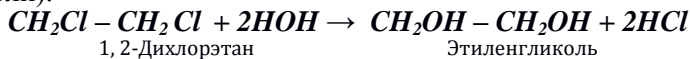


§ 42. Физические свойства

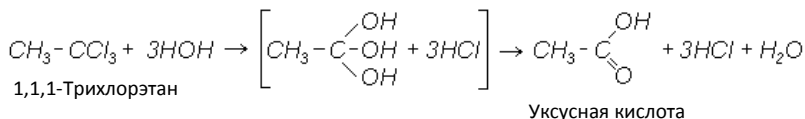
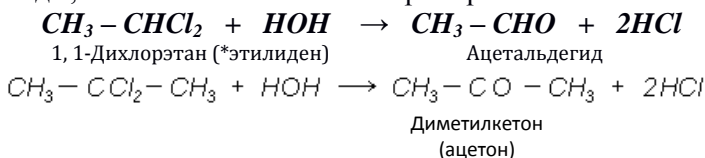
Ди- и полигалогенопроизводные предельных углеводородов – тяжелые масла или твердые вещества, нерастворимые в воде.

§ 43. Химические свойства

1. Если атомы галогена находятся при различных атомах углерода, то при гидролизе образуются двухатомные спирты (гликоли).



2. Если атомы галогена находятся при одном углеродном атоме (геминальные соединения), то при гидролизе образуются альдегиды, кетоны или кислоты. Например:



ГЛАВА 10. ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Номенклатура и изомерия галогенопроизводных непредельных углеводородов в принципе не отличаются от номенклатуры и изомерии предельных галогенопроизводных:

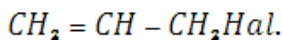
$\text{CH}_2 = \text{CHCl}$	Хлорэтен, хлористый винил
$\text{CH}_2 = \text{CCl}_2$	1,1-Дихлорэтен, хлористый винилиден
$\text{CHCl} = \text{CHCl}$	1,2-Дихлорэтен
$\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CHCl}$	1-Хлор-1-пропен
$\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CH} = \text{CH}_2$	3-Хлор-1-пропен, хлористый аллил

По своему химическому характеру моногалогидные соединения этиленовых углеводородов могут быть разделены на три класса:

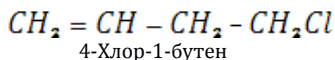
I. Соединения, в которых атом галоида находится при одном из двух атомов углерода, образующих двойную связь:



II. Соединения, в которых атом галоида связан с атомом углерода, соседним с двойной связью; сюда относятся соединения радикала *аллила*:

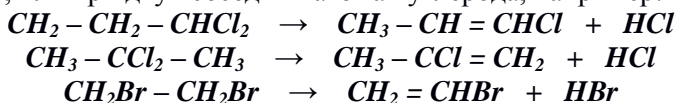


III. Соединения с атомом галоида, находящимся у какого-либо более отдаленного от двойной связи атома углерода; галоид в этих соединениях ведет себя так же, как и в молекулах насыщенных галоидопроизводных.

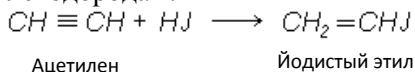


Для галогенопроизводных *первого класса* характерна малая реакционная способность атома галогена и двойной связи. Здесь атомы галогена не всегда можно заместить на какие-либо атомы или группы. Реакции присоединения по двойной связи идут очень медленно.

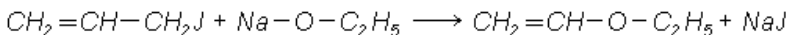
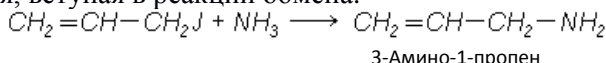
Получают их отнятием (чаще всего спиртовой щелочью) одной молекулы галоидоводорода от таких насыщенных дигалоидных соединений, в которых атомы галоида находятся или при одном и том же, или при двух соседних атомах углерода, например:



Второй способ получения таких галоидных соединений состоит в присоединении одной молекулы галоидоводородной кислоты к ацетиленовым углеводородам:



В галогенопроизводных *второго класса* атом галогена легко замещается, вступая в реакции обмена:



Галогенопроизводные *третьего класса* существенно не отличаются по свойствам от предельных галогенопроизводных, с одной стороны, и от олефинов – с другой.

* Названия двухвалентных радикалов, имеющих две свободные валентности у одного и того же углеродного атома, производятся заменой окончания *-ан* предельного углеводорода на *-илден* (кроме метилена).

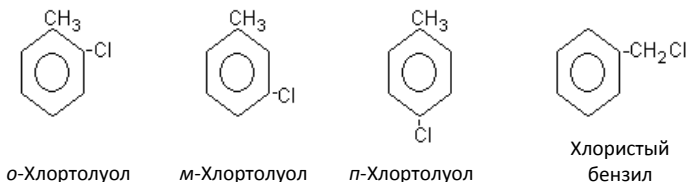
ГЛАВА 11. АРОМАТИЧЕСКИЕ ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ

Ароматические галогенопроизводные разделяются по строению, свойствам и методам получения на *две группы*:

- 1) соединения, содержащие *галоген в ядре*;
- 2) соединения, содержащие *галоген в боковой цепи*.

Бензол образует одно моногалогензамещенное, три дигалогензамещенных (с одинаковыми галогенами), три тетрагалогензамещенных, одно пента- и одно гексагалогензамещенное.

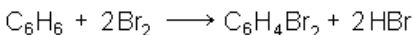
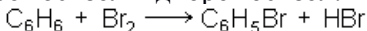
Толуолу отвечают 4 моногалогензамещенных, из которых одно имеет галоген в боковой цепи:



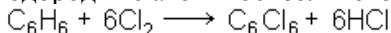
§ 44. Способы получения

1. *Прямое воздействие галогенов на ароматические углеводороды.*

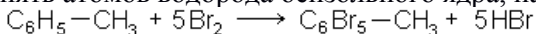
Характер продуктов реакции сильно зависит от условий проведения реакции. При низких температурах, в присутствии катализаторов, галоид замещает водородные атомы бензольного ядра. Обычными катализаторами являются: галоидные соединения металлов, особенности алюминия и железа, иод, галоидная сера. Подбирая условия реакции и катализатор, можно последовательно заменить все водородные атомы бензольного ядра на хлор и бром. Например, в присутствии бромного железа или иода можно легко получить монобромбензол и дибромбензол:



Самыми сильно действующими катализаторами являются галоидные соли алюминия, в присутствии которых на галоид замещаются все водородные атомы бензольного ядра, например:



В гомологах бензола с одной боковой цепью в этих условиях замещаются пять атомов водорода бензольного ядра, например:



В углеводородах с двумя боковыми цепями замещаются четыре атома водорода, например из ксилолов $C_6H_4(CH_3)_2$ получают тетрабромксилолы $C_6Br_4(CH_3)_2$.

При действии хлора и брома на гомологи бензола в отсутствие катализатора в газовой фазе при повышенной температуре замещение происходит почти исключительно в боковой цепи. Реакция хорошо протекает только на свету (прямые солнечные лучи или яркая лампа). При пропускании хлора в пары кипящего толуола можно последовательно заменить на хлор все три атома водорода метильной группы и получить три соединения:

хлористый бензил $C_6H_5-CH_2Cl$;

хлористый бензилиден или бензальхлорид $C_6H_5-CHCl_2$;

хлористый бензенил или бензотрихлорид $C_6H_5-CCl_3$.

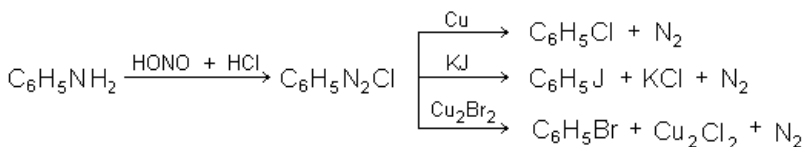
Бензилом называется одноатомный радикал $C_6H_5-CH_2-$,

бензилиден – двухатомный радикал $C_6H_5-CH\dot{C}$,

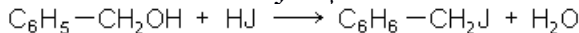
бензенил – трехатомный радикал $C_6H_5-\dot{C}$.

2. Введение галоида путем замены амигруппы.

Этим способом можно синтезировать те изомеры, которые не удается получить путем непосредственного действия галоидов на углеводороды.



3. Введение галоида в боковую цепь.



Бензиловый спирт
(фенилкарбинол)

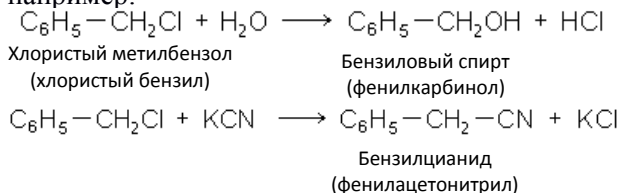
§ 45. Физические свойства

Галоидные производные ароматических углеводородов представляют собой жидкости или твердые тела с удельным весом больше единицы, нерастворимые в воде, легко растворяющиеся в спирте, эфире и бензоле.

§ 46. Химические свойства

Соединения, в которых галоид находится в бензольном ядре, по химическим свойствам очень сильно отличаются от соеди-

нений, содержащих галоид в боковой цепи. Галоид, находящийся в боковой цепи, обладает не меньшей, а иногда и большей подвижностью, чем в галоидных алкилах, вступая во все свойственные им реакции, например:



Галоген, состоящий в ядре, например в хлорбензоле $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ и хлортолуоле $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}(\text{CH}_3)$, связан очень прочно.

ГЛАВА 12. ГИДРОКСИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

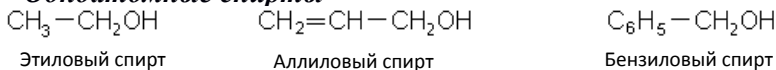
Продукты замещения водорода в углеводородах гидроксильной группой (оксигруппой) называют **спиртами**.

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

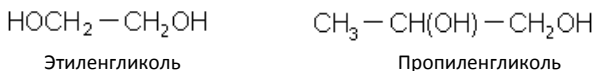
Гидроксильные производные ароматических углеводородов называют **ароматическими спиртами** в том случае, если гидроксильная группа находится в боковой цепи, а **фенолами** – когда гидроксильная группа связана с углеродом ядра.

По характеру углеводородного радикала алифатические спирты делятся на **насыщенные** и **ненасыщенные**. В зависимости от числа гидроксильных групп в молекуле различают:

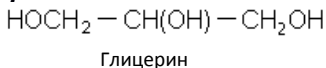
Одноатомные спирты



Двухатомные спирты



Трехатомные спирты

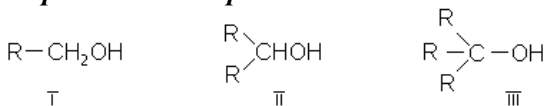


Углеродный атом способен удержать только одну гидроксильную группу; не может гидроксил состоять и при кратной углеродной связи, хотя из этих правил есть исключения.

ОДНОАТОМНЫЕ СПИРТЫ

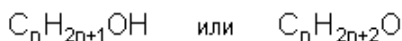
§ 47. Изомерия

Изомерия спиртов обусловлена строением радикала (изомерия углеродного скелета) и положением гидроксила в молекуле, в зависимости от того, с каким атомами углерода он связан (с первичным, вторичным или третичным) различают *первичные, вторичные и третичные спирты*:



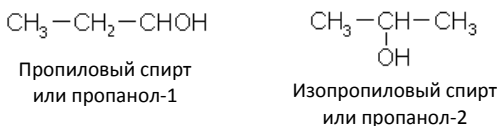
§ 48. Номенклатура

Общая формула гомологического ряда предельных одноатомных спиртов:

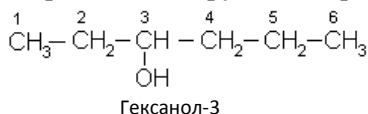


Названия спиртов образуют, добавляя окончание – *ОЛ* к названию углеводорода с самой длинной углеродной цепью, включающей гидроксильную группу. Нумерацию цепи начинают с того края, ближе к которому расположена гидроксильная группа. Кроме того, широко распространена *радикально – функциональная номенклатура*, по которой название спирта производится от соответствующего углеводородного радикала с добавлением слова «спирт», например: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ – этиловый спирт (этанол).

Начиная с третьего представителя гомологического ряда – пропанола, у спиртов появляются изомеры:

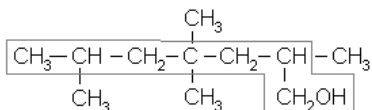


В соответствии с международной номенклатурой цифрой после названия спирта обозначают, с каким по счету углеродным атомом связана гидроксильная группа, например:

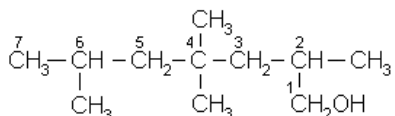


§ 49. Правило составления названий алканолов с разветвленной цепью по Международной единой химической номенклатуре IUPAC (ИЮПАК)

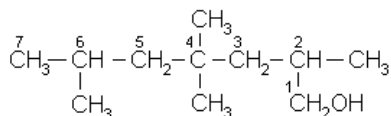
1) Найти в молекуле самую длинную прямую углеродную цепь, связанную с гидроксильной группой:



2) Пронумеровать атомы С в этой цепи так, чтобы атом С, связанный с группой –ОН, имел наименьший номер:

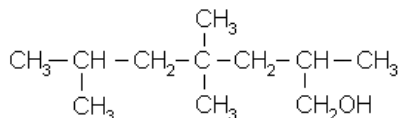


3) Назвать алкан, соответствующий самой длинной цепи, указав положение всех заместителей:



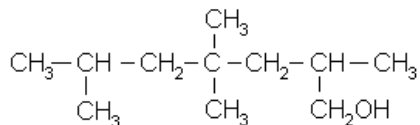
2,4,4,6-Тетраметилгептан....

4) Обозначить гидроксильную группу суффиксом – **ОЛ**:



2,4,4,6-Тетраметилгептанол...

5) Цифрой указать положение группы –ОН:

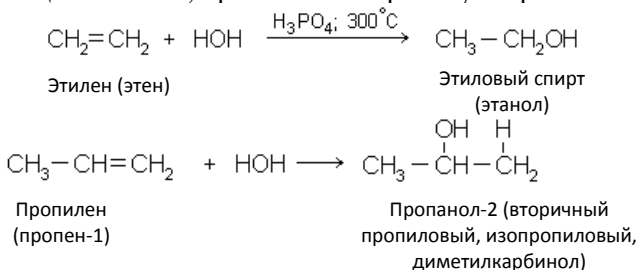


2,4,4,6-Тетраметилгептанол-1

§ 50. Получение спиртов

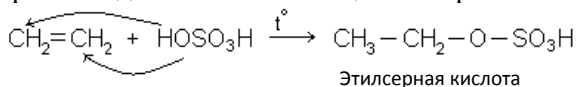
1. Гидратация алкенов

Гидратация алкенов, протекает по правилу Марковникова:

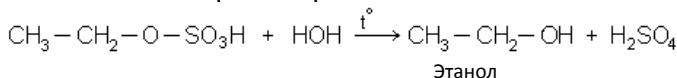


Кроме прямой гидратации этилена (пропилена), существует также **сернокислотная гидратация**, протекающая в две стадии:

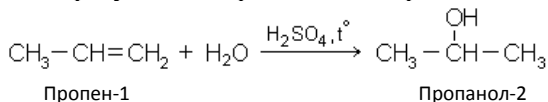
– на первой стадии этилен поглощается серной кислотой:



– на второй стадии этилсерная кислота гидролизуется с образованием этилового спирта и серной кислоты:

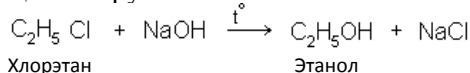


При гидратации гомологов этилена в соответствии с правилом Марковникова образуются вторичные или третичные спирты:

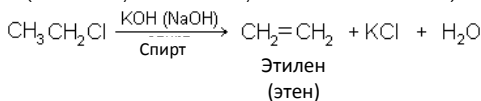


2. Гидролиз галогеноалкинов

При действии *водного раствора* NaOH атом галогена в галогеналкане замещается группой – OH:



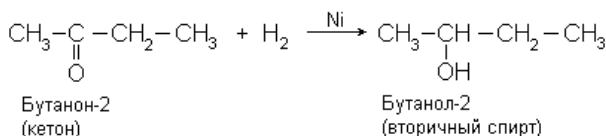
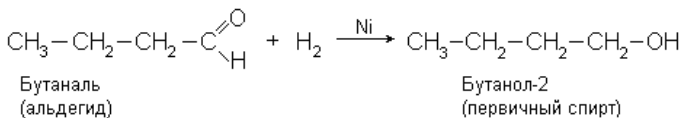
Обратите внимание, что при действии *спиртового раствора щелочи* (KOH, NaOH) происходит отщепление галогеноводорода и образование алкена (см. 3 пункт “получение алкенов”):



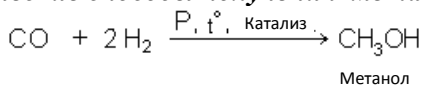
3. Гидрирование альдегидов и кетонов

Дегидрирование спиртов по своей химической сущности является *окислением*. Обратная реакция – гидрирование альдегидов и кетонов – является, таким образом, их *восстановлением*.

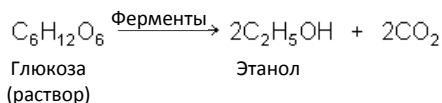
В присутствии катализаторов (Ni, Pt, Pd, Co) альдегиды восстанавливаются до первичных спиртов, а кетоны – до вторичных спиртов:



4. Специфические способы получения метанола и этанола



Этанол образуется при брожении (ферментации) углеводов – глюкозы или крахмала:



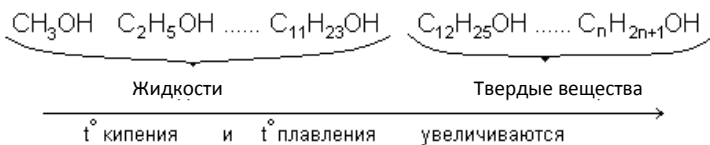
§ 51. Физические свойства

Рассмотрим электронное строение молекулы спирта:

$\text{R} \rightarrow \overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}^{\delta+} \rightarrow \overset{\delta-}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}} \leftarrow \overset{\delta+}{\text{H}}$

Молекулы алканов представляют собой диполи. Они содержат полярные связи C – H, C – O, O – H. Дипольные моменты связей C → O и O ← H направлены в сторону атома кислорода, поэтому атом O имеет частичный отрицательный заряд δ⁻, а атомы C и H – частичные положительные заряды δ⁺. Полярность связи O – H больше полярности связи C – O вследствие большей разности электроотрицательностей кислорода и водорода.

Полярность связи O – H и наличие неподеленных пар электронов на атоме кислорода определяют физические свойства спиртов. В гомологическом ряду спиртов нет газообразных веществ.



Все алканолаы легче воды, бесцветны, жидкие имеют резкий запах, твердые запаха не имеют. Метанол, этанол, пропанол неограниченно растворяются в воде; с увеличением числа углеродных атомов растворимость алканолаов в воде уменьшается; высшие спирты не растворяются в воде.

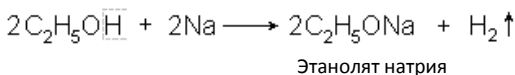
§ 52. Химические свойства

Химические свойства алканов определяются особенностями их электронного строения: наличием в их молекулах полярных связей $\text{O} - \text{H}$, $\text{C} - \text{O}$, $\text{C} - \text{H}$. Для алканолаов характерны реакции, которые идут с расщеплением этих связей: реакции *замещения*, *отщепления*, *окисления*.

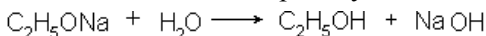
I. Реакции замещения

1. Замещение атома водорода гидроксильной группы вследствие разрыва связи $\text{O} - \text{H}$:

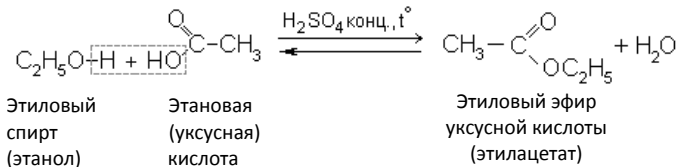
А. Взаимодействие с активными металлами с образованием алколюлятов (алканолятов) металлов:

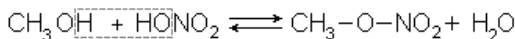


Эти реакции протекают только в безводной среде. В присутствии воды алколюляты полностью гидролизуются:



Б. Взаимодействие с органическими и неорганическими кислотами с образованием *сложных эфиров* (реакция *этерификации*):





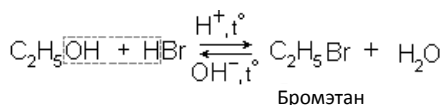
Метиловый
спирт
(метанол)

Метиловый эфир
азотной кислоты
(метилнитрит)

Реакции этерификации являются обратимыми реакциями.

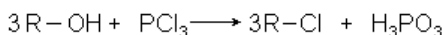
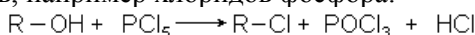
2. Замещение гидроксильной группы вследствие разрыва связи C – O:

А. Взаимодействие с галогеноводородами с образованием *галогеналканов*:



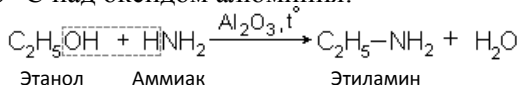
Бромэтан

Спирты можно превратить в галогенпроизводные действием и других реагентов, например хлоридов фосфора:



Б. Взаимодействие с аммиаком с образованием *аминов*.

Реакции идут при пропускании смеси паров спирта с аммиаком при 300 °С над оксидом алюминия:

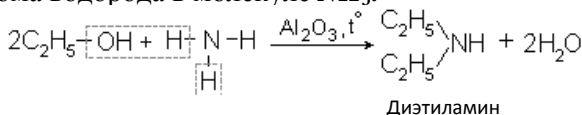


Этанол

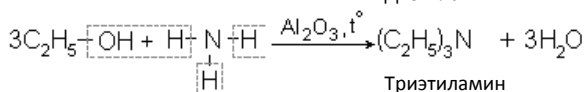
Аммиак

Этиламин

При избытке спирта алкильным радикалом могут замещаться 2 или 3 атома водорода в молекуле NH_3 :



Диэтиламин



Триэтиламин

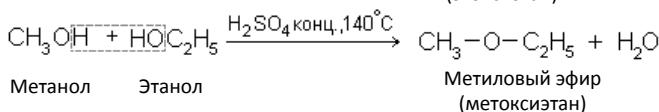
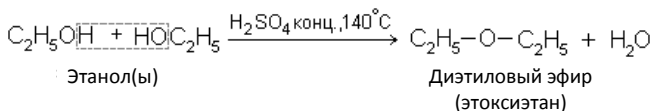
II. Реакции отщепления

1. Дегидратация, т. е. отщепление воды

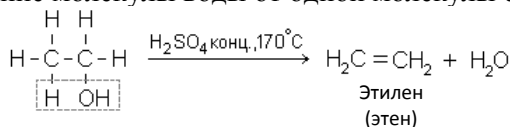
Дегидратация спиртов может быть двух типов: *межмолекулярная* и *внутримолекулярная*.

А. Межмолекулярная дегидратация спиртов с образованием *простых эфиров* $\text{R-O-R}'$.

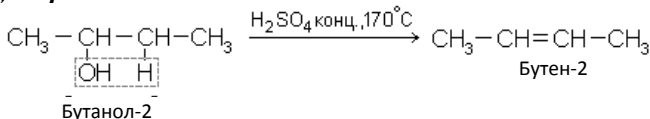
Эти реакции могут протекать с участием одного спирта или смеси двух и более спиртов:



Б. Внутримолекулярная дегидратация спиртов с образованием *алкенов*. Протекает при более высокой температуре. В отличие от межмолекулярной дегидратации в процессе этих реакций происходит отщепление молекулы воды от одной молекулы спирта:

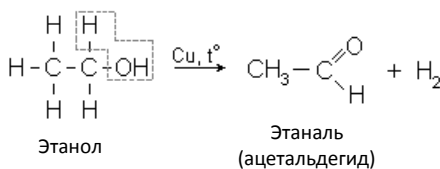


Дегидратация вторичных и третичных спиртов происходит *по правилу Зайцева*: «**При образовании воды наиболее легко отщепляется водород от соседнего наименее гидрогенизированного атома углерода**»



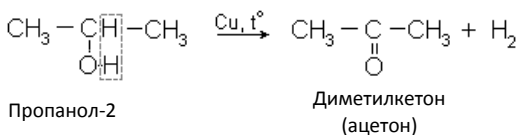
2. Дегидрирование (разрыв связей O-H и C-H):

А. При дегидрировании первичных спиртов образуются альдегиды:



В организме человека этот процесс происходит под действием фермента *алкогольдегидрогеназы*.

Б. При дегидрировании вторичных спиртов образуются *кетоны*:

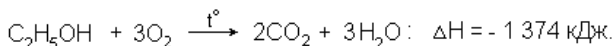


В. Третичные спирты не дегидрируются.

III. Реакция окисления

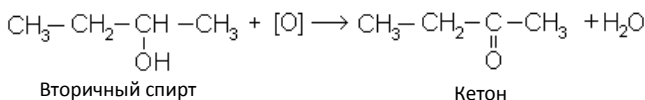
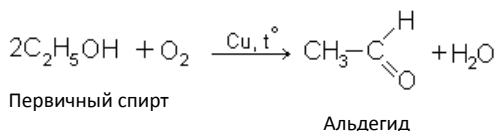
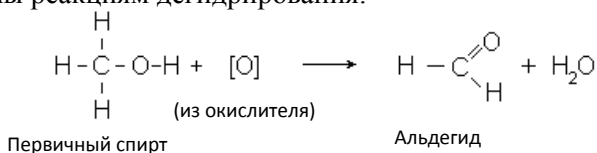
1. Горение (полное окисление)

Спирты горят на воздухе с выделением большого количества тепла:



2. **Неполное окисление под действием окислителей:** кислорода воздуха в присутствии катализаторов (например, Cu), перманганата калия, дихромата калия и др.

Реакции неполного окисления спиртов по своим результатам аналогичны реакциям дегидрирования:



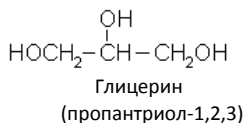
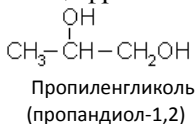
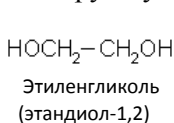
Таким образом, реакции дегидрирования спиртов по своей химической сущности являются реакциями окисления.

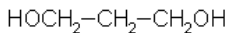
ПРЕДЕЛЬНЫЕ МНОГОАТОМНЫЕ СПИРТЫ

Многоатомные спирты содержат две и более спиртовые гидроксильные группы.

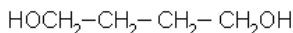
§ 53. Номенклатура. Физические свойства

Двухатомные спирты называются *гликолями* или *диолами*, трехатомные – *глицеринами* или *триолами*. Положение гидроксильных групп указывают цифрами:





Триметиленгликоль
(пропандиол-1,3)



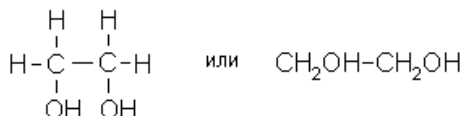
Тетраметиленгликоль
(бутандиол-1,4)

§ 54. Отдельные представители (этиленгликоль, глицерин)

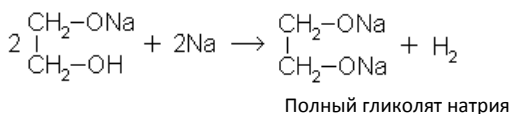
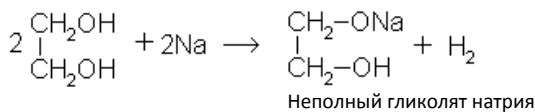
Этиленгликоль (этандиол-1,2)

Представитель предельных двухатомных спиртов – гликолей. Общая формула ряда гликолей $\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{OH})_2$. Название гликоли получили вследствие сладкого вкуса многих представителей ряда (греч. “гликос” – сладкий).

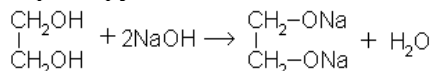
Этиленгликоль (этандиол – 1,2) – сиропообразная жидкость сладкого вкуса, без запаха, ядовит. Хорошо смешивается с водой и спиртом, гигроскопичен. Его структурная формула:



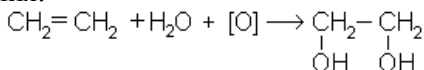
Химические свойства этиленгликоля в основном соответствуют свойствам одноатомных спиртов. Только реакции протекают как по одной, так и по двум гидроксильным группам. В реакции со щелочными металлами этиленгликоль образует неполный и полный *гликоляты*:



Этиленгликоль реагирует так же с едкими щелочами:



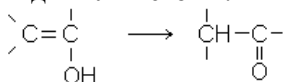
Этиленгликоль получают при окислении этилена раствором перманганата калия:



Глицерин применяется для производства нитроглицерина, приготовления антифризов, в косметике (смягчает кожу), в кожевенной промышленности. Однопроцентный спиртовой раствор нитроглицерина используется как лекарство при сердечных заболеваниях (расширяет кровеносные сосуды).

НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ ОДНОАТОМНЫЕ СПИРТЫ

Ненасыщенные (непредельные) спирты могут быть этиленового, ацетиленового и других рядов. Ненасыщенные спирты с гидроксильной группой при углероде с двойной связью $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{C}- \\ | \\ \text{OH} \end{array}$ в свободном состоянии не существуют, они в момент образования очень быстро изомеризуются в альдегиды или кетоны.



Простые и сложные эфиры таких непредельных спиртов, например винилового, известны и находят большое применение в технике – в производстве пластмасс, синтетических волокон, в пищевой промышленности и медицине.

По систематической номенклатуре ненасыщенные спирты называются как производные соответствующего непредельного углеводорода с добавкой окончания **ОЛ**, причем место присоединения гидроксильной группы показывается цифрой.

Названия важнейших непредельных спиртов (тривиальные, рациональные и по систематической номенклатуре):

$\text{HOCH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	Аллиловый спирт, винилкарбинол пропенол*
$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}=\text{CH}_2$	Метилвинилкарбинол; 3-бутен-2-ол
$\text{HOCH}-\text{C}\equiv\text{CH}$	Пропаргиловый спирт; ацетиленил-карбинол; 2-пропин-1-ол (пропинол)
$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})-\text{C}\equiv\text{CH}$	Диметилацетиленилкарбинол; 2-метил-3-бутин-2-ол
$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$	Диметилвинилацетиленилкарбинол; 2-метил-5-гексан-3-ин-2-ол

*В данном случае можно не ставить цифр, так как другого изомера пропена нет.

ФЕНОЛЫ

Фенолы – это производные ароматических углеводов, содержащие одну или несколько гидроксильных групп у атомов углерода бензольного кольца (рис. 1).

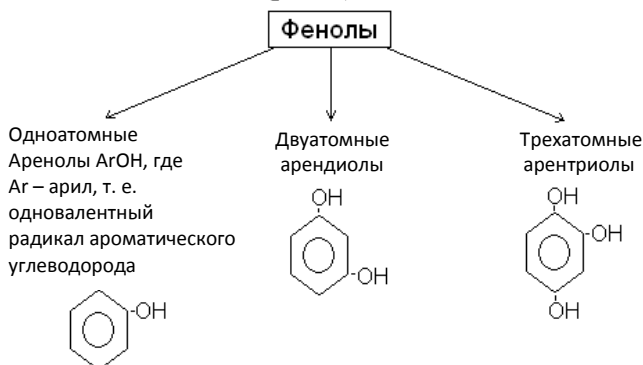


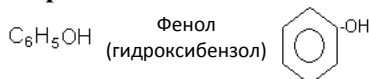
Рис. 1. Фенолы

§ 55. Номенклатура. Изомерия

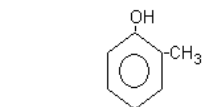
Возможны два типа изомерии: изомерия положения заместителей в бензольном кольце и изомерия боковой цепи.

Многие фенолы имеют тривиальные названия.

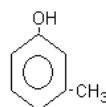
Простейшие одноатомные фенолы



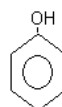
$CH_3C_6H_4OH$ – Крезолы (метилфенолы, гидрокситолуолы):



орто-Крезол
орто-Гидрокситолуол



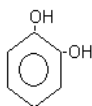
мета-Крезол
мета-Гидрокситолуол



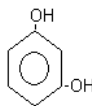
пара-Крезол
пара-Гидрокситолуол

Простейшие двухатомные фенолы

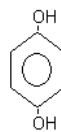
$C_6H_4(OH)_2$ – дигидроксибензолы



Пирокатехин
(1,2-дигидроксибензол)



Резорцин
(1,3-дигидроксибензол)



Гидрохинон
(1,4-дигидроксибензол)

§ 56. Физические свойства

Фенолы – бесцветные кристаллические вещества с невысокой температурой плавления и характерным запахом, трудно растворимые в воде, токсичны, являются антисептиками. При попадании на кожу вызывают ожоги.

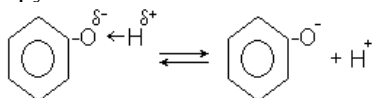
Фенол – C_6H_5OH (карболовая кислота) – бесцветное кристаллическое вещество, $t_{\text{плав}} = 43\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 182\text{ }^\circ\text{C}$, на воздухе окисляется и становится розовым, при обычной температуре ограниченно растворим в воде, выше $66\text{ }^\circ\text{C}$ смешивается с водой в любых соотношениях. Фенол – токсичное вещество, вызывает ожоги кожи, является антисептиком.

§ 57. Химические свойства

Химические свойства фенолов обусловлены наличием в их молекулах функциональной группы – OH и бензольного кольца.

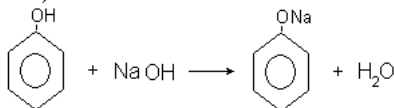
Фенол является *слабой кислотой*. В этом состоит главное отличие фенолов от спиртов, которые являются неэлектролитами.

Бензол диссоциирует по схеме:

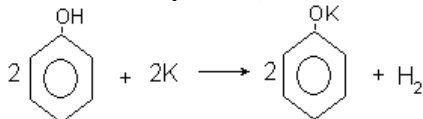


I. Реакции с участием гидроксильной группы Кислотные свойства

1) **Взаимодействие со щелочами** с образованием фенолятов (отличие от спиртов):



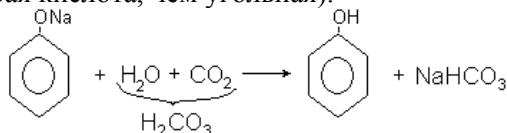
2) **Взаимодействие с активными металлами** с образованием фенолятов (сходство со спиртами):



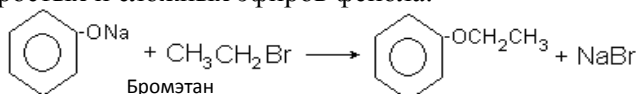
Фенолят калия

Образующиеся в результате реакции 1) и 2) феноляты легко разлагаются при действии кислот. Даже такая слабая кислота, как

угольная, вытесняет фенол из фенолятов (следовательно, фенол – еще более слабая кислота, чем угольная).

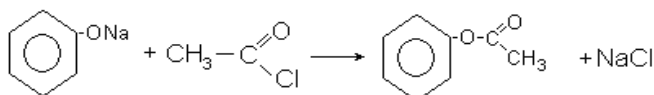


Феноляты используют в качестве исходных веществ для получения простых и сложных эфиров фенола:



Бромэтан

Этилфениловый эфир
(простой эфир)



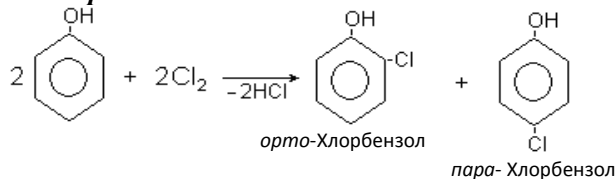
Ацетилхлорид

Фенилацетат,
фениловый эфир уксусной кислоты
(сложный эфир)

II. Реакции с участием бензольного кольца

Реакции замещения в бензольном кольце протекают легче, чем у бензола, и в более мягких условиях.

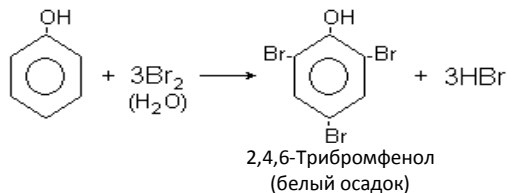
1. Галогенирование:



орто-Хлорбензол

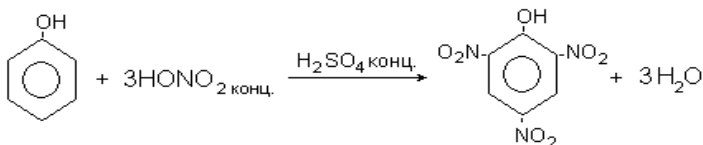
пара-Хлорбензол

Особенно легко происходит бромирование в водных растворах, при этом сразу образуется 2,4,6-трибромфенол:



2,4,6-Трибромфенол
(белый осадок)

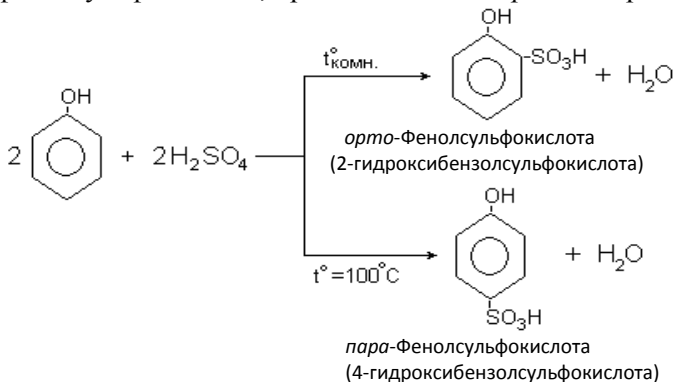
2. Нитрование:



2,4,6-Тринитрофенол, пикриновая кислота
(желтое кристаллическое взрывчатое вещество)

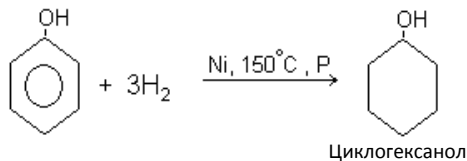
3. Сульфирование:

Соотношение *орто*- и *пара*-изомеров определяется температурой реакции: при комнатной температуре в основном образуется *орто*-фенолсульфокислота, при $t = 100^\circ\text{C}$ – *пара*-изомер.



III. Реакции присоединения

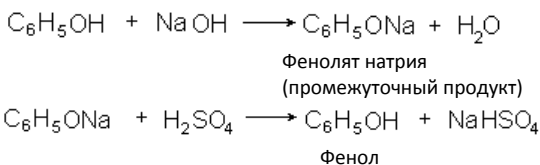
Гидрирование:



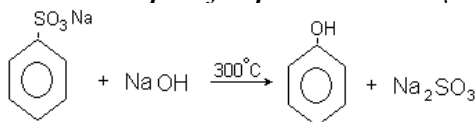
§ 58. Способы получения

1. Из каменноугольной смолы.

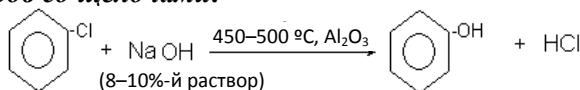
Каменноугольную смолу, содержащую в качестве одного из компонентов фенол, обрабатывают вначале раствором щелочи (образуются феноляты), а затем – кислотой:



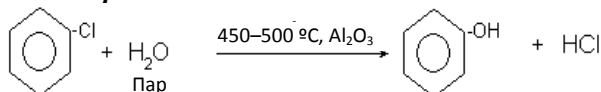
2. *Сплавление солей аренсульфокислот со щелочью:*



3. *Взаимодействием галогенпроизводных ароматических углеводородов со щелочами:*

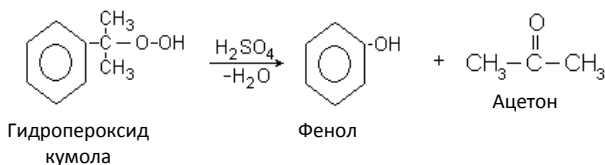
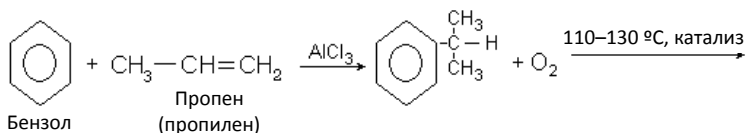


или с водяным паром:



4. *Кумольный способ:*

В качестве исходного сырья используют бензол и пропилен, из которых получают изопропилбензол (кумол), подвергающийся дальнейшим превращениям:



В результате этих процессов получают два ценных продукта – **фенол и ацетон**.

§ 59. Применение фенола

Схема применения фенола представлена на рис. 2.

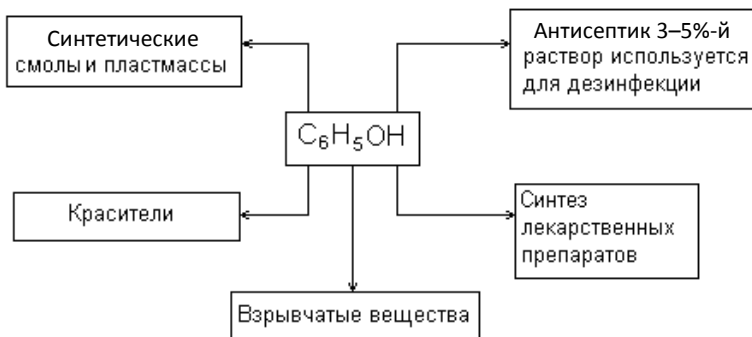
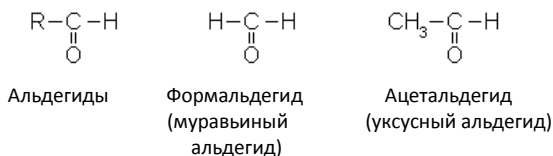


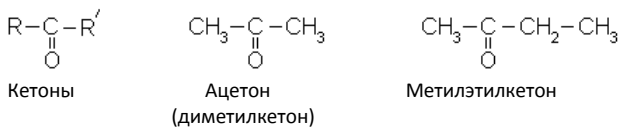
Рис. 2. Применение фенола

ГЛАВА 13. КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Органические соединения, в молекуле которых имеется карбонильная группа $\text{C}=\text{O}$, называют **карбонильными соединениями** или **оксосоединениями**. Они делятся на две родственные группы – **альдегиды** и **кетоны**. В молекулах альдегидов карбонильная группа связана с атомами водорода или с *одним углеводородным радикалом*:



а в молекулах кетонов – с *двумя углеводородными радикалами*:



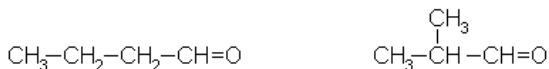
Углеводородные радикалы могут быть алифатическими (насыщенными или ненасыщенными), алициклическими и ароматическими.

Мы рассмотрим только алифатические карбонильные соединения.

АЛЬДЕГИДЫ

§ 60. Изомерия. Номенклатура

Общая формула предельных альдегидов $C_nH_{2n}O$ или $C_nH_{2n+1}-CHO$. Изомерия альдегидов связана только со строением углеродного скелета и с положением карбонильной группы, например:



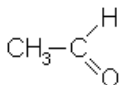
Бутаналь

2-Метилпропаналь

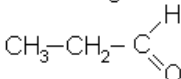
Альдегиды называют или по кислотам, в которые они переходят при окислении (с тем же числом углеродных атомов) или по предельным углеводородам с добавлением окончания **-аль** (систематическая номенклатура). Примеры:



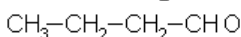
Муравьиный альдегид,
(формальдегид), метаналь



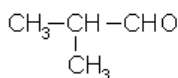
Уксусный альдегид, этаналь



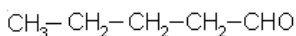
Пропионовый альдегид, пропаналь



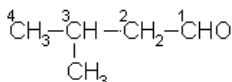
Масляный альдегид, бутаналь



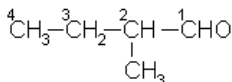
Изомасляный альдегид,
метилпропаналь



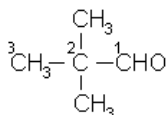
Валериановый альдегид, пентаналь



Изовалериановый альдегид,
3-метилбутаналь



Метилэтилуксусный альдегид,
2-метилбутаналь

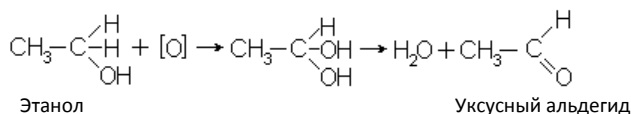


Триметилуксусный альдегид,
2,2-диметилпропаналь

§ 61. Способы получения

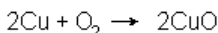
1. **Окисление первичных спиртов** – важнейший способ получения альдегидов:

а) окисление спирта дихроматом калия применяется преимущественно в лабораторных условиях:



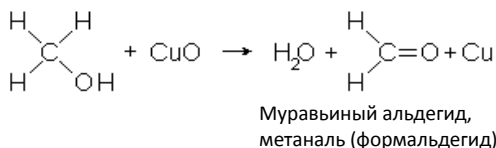
б) окисление спирта кислородом воздуха в присутствии металлических катализаторов.

В качестве катализатора в промышленности используется мелко раздробленная медь. При нагревании медь окисляется кислородом воздуха в окись меди:



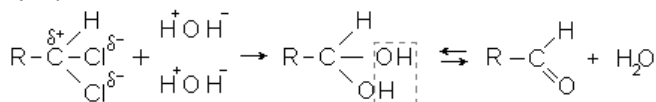
Через систему пропускают пары метилового спирта, смешанные с воздухом.

Метилловый спирт окисляется окисью меди, а образующаяся металлическая медь вновь окисляется кислородом воздуха. Таким образом, эти реакции повторяются неограниченное число раз.

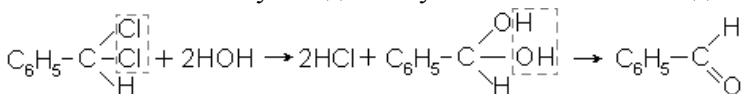


Реакция окисления метилового спирта окисью меди является экзотермической, поэтому нагревание нужно только в начале реакции. Этот способ лежит в основе технического получения некоторых альдегидов.

2. **Из дигалогенопроизводных**, имеющих оба галогена у одного и того же первичного атома углерода, альдегиды получают в результате реакции нуклеофильного замещения галогенов на гидроксилы:



Этот способ используется для получения бензойного альдегида:

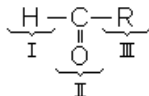


§ 62. Физические свойства

Карбонильные соединения не образуют водородных связей, поскольку в их молекулах нет атомов водорода с положительным зарядом. По этой причине температура кипения альдегидов значительно ниже, чем соответствующих спиртов. Низшие альдегиды – легкокипящие жидкости (формальдегид – газ) с резким запахом, хорошо растворимы в воде.

§ 63. Химические свойства

Альдегиды вступают в очень большое число реакций, представляя собой одну из наиболее реакционноспособных групп соединений. Для удобства рассмотрения реакций альдегидов их можно разделить на группы в соответствии с теми атомами и группами атомов, которые присутствуют в молекуле альдегида:



I – атом водорода альдегидной группы, находящийся в непосредственном соседстве с карбонилем и потому обуславливающий легкую способность окисляться;

II – карбонильная группа, которая обуславливает большой ряд реакций присоединения к карбонилу и замещения атома кислорода карбонила;

III – радикал, который может участвовать в ряде реакций, свойственных остаткам углеводов.

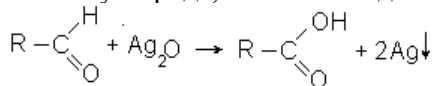
Таким образом, для альдегидов характерны **реакции окисления, присоединения, полимеризации и поликонденсации.**

I. Реакции окисления

Альдегиды очень легко окисляются. Особенно характерно для альдегидов то, что такие слабые окислители, как некоторые окиси и гидроокиси тяжелых металлов, которые не действуют на ряд других органических соединений, легко окисляют альдегиды с выделением свободных металлов или их закисей (“альдегидные реакции”).

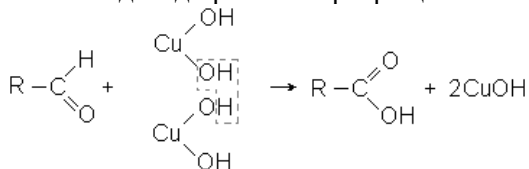
1. Окисление окисью серебра (реакция “серебряного зеркала”).

Если к прозрачному бесцветному аммиачному раствору окиси серебра* прибавить раствор альдегида и нагреть жидкость, то на стенках пробирки при достаточной чистоте их образуется налёт металлического серебра в виде зеркала; если же стенки пробирки недостаточно чисты, то металлическое серебро выделяется в виде светло-серого осадка. Альдегид при этом окисляется в кислоту с тем же числом атомов углерода, что и в исходном альдегиде:

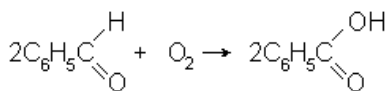


2. Окисление гидроокисью меди

Если к жидкости со светло-голубым осадком гидроокиси меди (II) прибавить раствор, содержащий альдегид, и нагреть смесь, то вместо голубого осадка появляется желтый осадок гидроокиси меди (I) CuOH. Альдегид при этом превращается в кислоту:

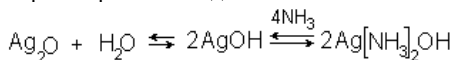


3. **Кислородом воздуха** окисляются некоторые наиболее легко окисляющиеся альдегиды, к которым относятся ароматические альдегиды, как, например, бензальдегид:



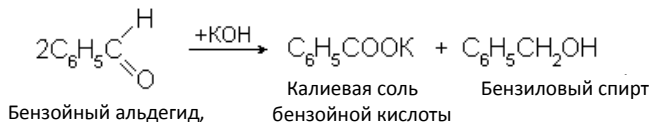
Бензойная кислота

*Аммиак образует с ионом серебра комплексное соединение, что приводит к образованию хорошо растворимого соединения:

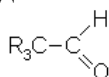


4. **Реакция Канницаро или реакция дисмутации** является реакцией окисления – восстановления, при которой из двух молекул альдегида одна окисляется в кислоту, а другая при этом восстанавливается в спирт. Эта реакция, свойственная преимущественно ароматическим альдегидам, была открыта в 1853 г. итальянским ученым Канницаро, который установил, что в присутствии

концентрированного раствора щелочи (например, 60%-го раствора KOH) бензальдегид превращается в соль бензойной кислоты и бензиловый спирт:

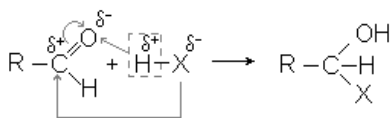


Из алифатических альдегидов в реакцию Каннищаро вступают формальдегид и альдегиды, содержащие альдегидную группу у четвертичного атома углерода:



II. РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ

Реакции присоединения к карбонилу альдегидов



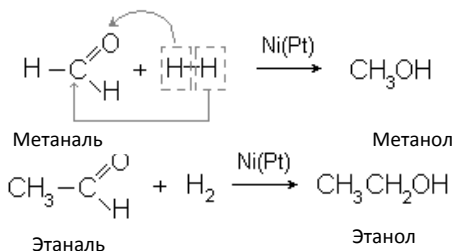
ному атому углерода карбонила

При протекании этих реакций в большинстве случаев первой стадией является присоединение к положительно заряжен-

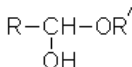
частице (например, аниона OH^-) отрицательно заряженной

частицы (например, аниона OH^-). Поэтому многие реакции этой группы относятся к реакциям нуклеофильного присоединения.

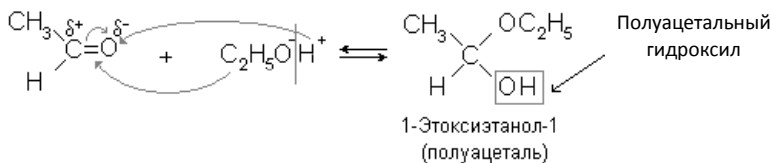
1. **Гидрирование (восстановление)** с образованием первичных спиртов RCH_2OH :



2. **Присоединение спиртов с образованием полуацеталей:**

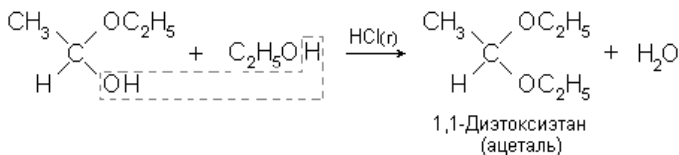


При взаимодействии альдегидов со спиртами образуются полуацетали:

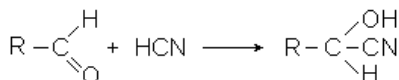


Гидроксильная группа полуацеталей (полуацетальный гидроксил) очень реакционно-способна.

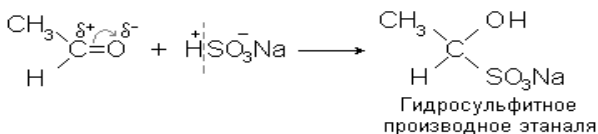
В присутствии катализатора – хлороводорода HCl при избытке спирта образуются ацетали RCH(OR')₂:



3. **Присоединение синильной кислоты** к альдегидам дает оксинитрилы или циангидрины, происходит нуклеофильное присоединение:



4. **Присоединение гидросульфита натрия NaHSO₃** с образованием гидросульфитных производных альдегидов:



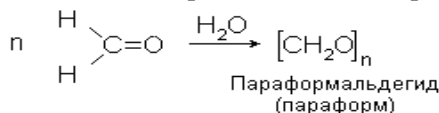
Этой реакцией часто пользуются для выделения альдегидов из смесей или с целью их очистки.

III. Реакции полимеризации (характерны для низших альдегидов)

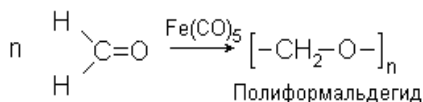
Полимеризацией называется процесс соединения одинаковых молекул (мономеров), протекающий за счёт разрыва кратных связей, с образованием высокомолекулярного соединения (полимера).

1. Линейная полимеризация

При испарении или длительном стоянии раствора формальдегида происходит образование полимера с $n = 8-100$ – параформальдегида:

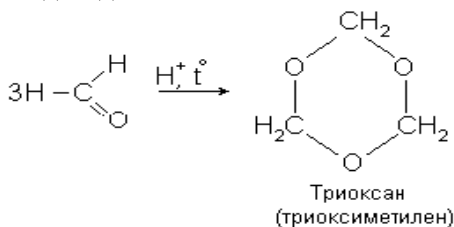


Полимеризация безводного формальдегида в присутствии катализатора – пентакарбоната железа $\text{Fe}(\text{CO})_5$ – приводит к образованию высокомолекулярного соединения с $n = 8-100$ – полиформальдегида (полиоксиметилен, полиметиленоксид):

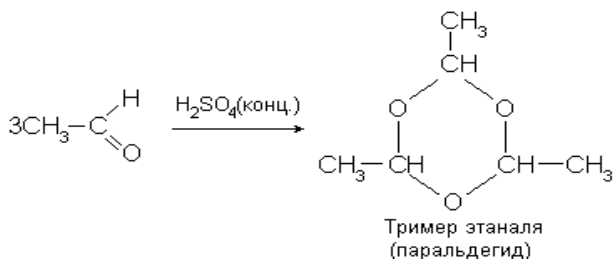


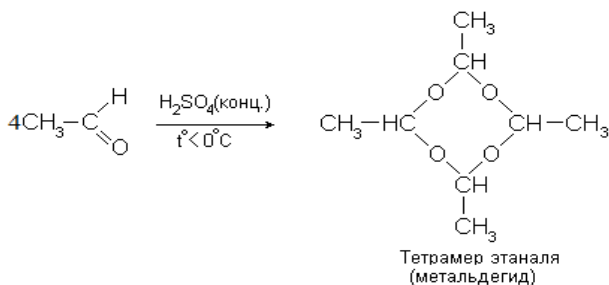
2. Циклическая полимеризация (тримеризация, тетрамеризация)

Тример метаналья получается при перегонке подкисленного раствора формальдегида:



Уксусный альдегид образует циклические тример и тетрамер:

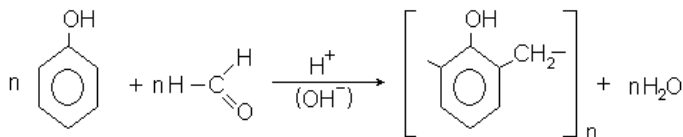




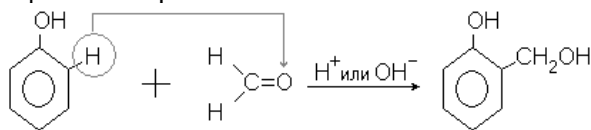
IV. Реакции поликонденсации

Реакции поликонденсации – это процессы образования высокомолекулярных веществ, в ходе которых соединение исходных мономерных молекул сопровождается выделением таких низкомолекулярных продуктов, как H_2O , HCl , NH_3 и т. д.

В кислой или щелочной среде при нагревании формальдегид образует с фенолом высокомолекулярные продукты – фенолоформальдегидные смолы различного строения:

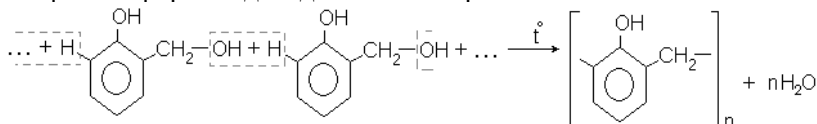


Вначале в присутствии катализатора происходит взаимодействие между молекулой формальдегида и молекулой фенола с образованием фенолоспирта:



o-Гидроксиметилфенол

При нагревании фенолоспирты конденсируются с образованием фенолоформальдегидных полимеров:



Фенолоформальдегидные смолы используются для получения пластических масс (фенопластов).

§ 64. Применение важнейших альдегидов

Схема применения важнейших альдегидов представлена на рис. 3.

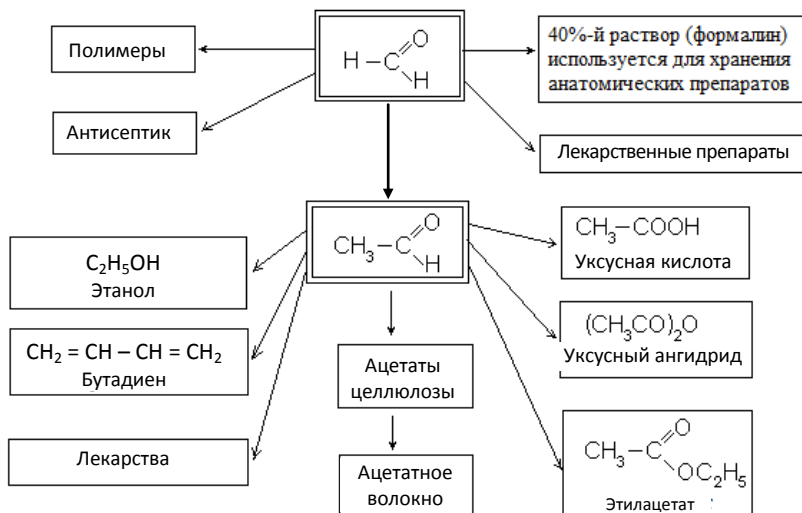
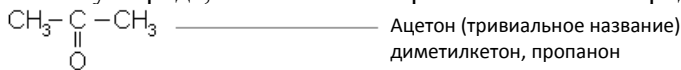


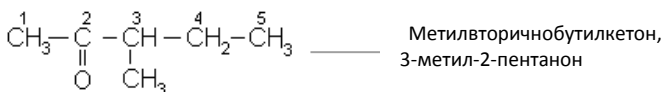
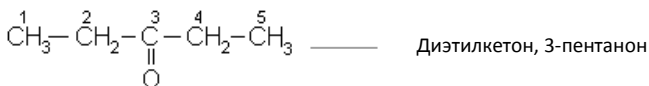
Рис. 3. Применение важнейших альдегидов

КЕТОНЫ

Общая формула предельных кетонов $C_nH_{2n}O$ или $C_nH_{2n+1}-CO-C_nH_{2n+1}$.

Изомерия кетонов связана со строением радикалов и с положением карбонильной группы в углеродной цепи. Кетоны называют по наименованию радикалов, связанных с карбонильной группой, или по систематической номенклатуре: к названию предельного углеводорода добавляется окончание **-ОН** и указывается номер атома углерода, связанного с карбонильным кислородом:





§ 65. Физические свойства

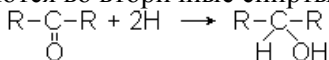
Простейший кетон – ацетон – жидкость. Последующие представители также являются жидкостями. Высшие алифатические, а также ароматические кетоны – твердые вещества. Простейшие кетоны смешиваются с водой. Все кетоны хорошо растворимы в спирте и эфире. Простейшие кетоны обладают характерным запахом; средние гомологи имеют приятный запах, напоминающий запах мяты. Температура кипения возрастает по мере увеличения молекулярного веса.

§ 66. Химические свойства

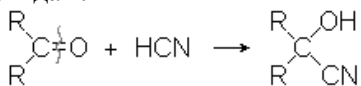
Кетоны, как и альдегиды отличаются большой реакционной способностью. Большинство их реакций обусловлено присутствием активной карбонильной группы. В то же время кетоны не имеют характерного для альдегидов водородного атома, связанного с карбонилем, и поэтому не дают целого ряда окислительных реакций, очень характерных для альдегидов. В общем кетоны представляют собой вещества менее реакционноспособные, чем альдегиды.

I. Реакции присоединения к карбонилу

1. *Присоединение водорода к кетонам (гидрирование)*, происходит в тех же условиях, что и восстановление альдегидов. Кетоны восстанавливаются во вторичные спирты:

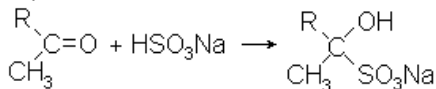


2. *Присоединение сильной кислоты* аналогично присоединению к альдегидам:



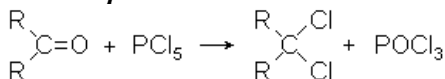
Оксинитрил или циангидрин

3. *Присоединение гидросульфита натрия* к кетонам происходит по реакции:

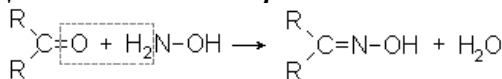


II. Реакции замещения кислорода карбонильной группы кетона

1. *Замещение кислорода галогенами:*



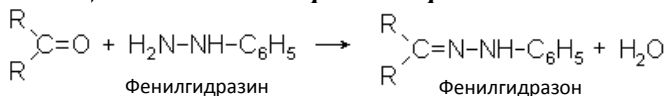
2. *Замещение остатком гидросиламина:*



Оксим

Оксимы, производные кетонов, называются **кетоксимами** в отличие от альдоксимов – производных альдегидов. Оксимы широко применяются в аналитической химии для открытия Ni^{2+} , Pd^{2+} , Fe^{2+} .

3. *Замещение остатком фенилгидразина:*



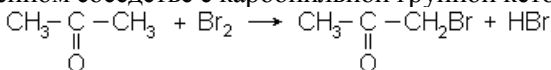
Фенилгидразин

Фенилгидразон

Кетоксимы и фенилгидразоны кетонов имеют большое значение для открытия, выделения и очистки кетонов.

III. Реакции, обусловленные превращениями в радикалах кетонов

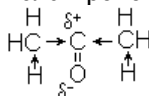
Атомы водорода в радикалах кетонов способны замещаться, например, атомами галогенов. Прежде всего, в реакцию замещения вступают атомы, связанные с атомами углерода, который находится в непосредственном соседстве с карбонильной группой кетонов:



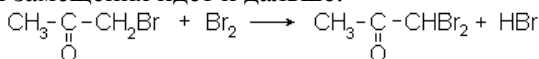
Ацетон

Бромацетон

Это объясняется сдвигом электронов в сторону атома кислорода:



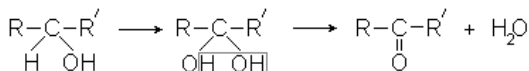
Реакция замещения идет и дальше:



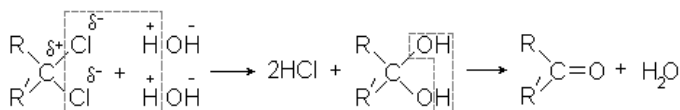
§ 67. Способы получения

Кетоны можно получить способами, аналогичными тем, которыми получают альдегиды.

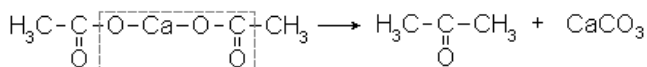
1. Окисление вторичных спиртов:



2. *Получение из дигалогенпроизводных*, у которых оба атома галогена находятся у одного и того же вторичного атома углерода:



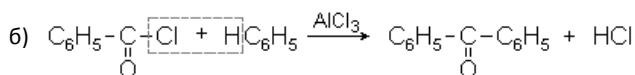
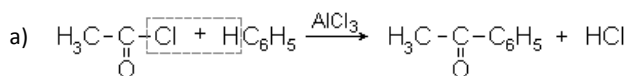
3. *Получение из кальциевых солей карбоновых кислот* путем их сухой перегонки. Из ацетата кальция получается ацетон:



Для получения смешанных кетонов (с разными радикалами) берут соли соответствующих кислот, содержащих нужные радикалы.

4. *При сухой перегонке дерева* получают некоторые кетоны, например ацетон и метилэтилкетон.

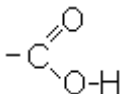
5. *Ароматические кетоны удобно получать реакцией Фриделя-Крафтса*, действуя на хлорангидрид жирной (а) или ароматической (б) кислоты, ароматическим углеводородом в присутствии хлорида алюминия:



ГЛАВА 14. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

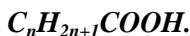
§ 68. Структура. Номенклатура

Карбоновыми кислотами называются производные углеводов, молекулы которых содержат одну или несколько карбоксильных групп:



Эта сложная группа состоит из двух простых групп: карбонильной = **C = O** и гидроксидной – **OH**. Водород карбоксильной группы обуславливает кислые свойства, а количество карбоксильных групп в молекуле кислоты определяет ее основность.

Предельные одноосновные кислоты – содержат одну группу – **COOH**. Они образуют гомологический ряд с общей формулой:



Здесь карбоксил соединен с углеводородным радикалом. Простейшим представителем этого ряда является муравьиная кислота

та $H-C(=O)OH$, у которой карбоксил соединен не с углеводородным радикалом, а с атомом водорода.

Для низших членов ряда карбоновых кислот употребляются тривиальные названия: муравьиная кислота, уксусная, масляная и т. д.

По рациональной номенклатуре пользуются названием, где сложная кислота рассматривается как производное уксусной или другой менее сложной кислоты.

По современным международным правилам название карбоновой кислоты составляется добавлением к названию углеводорода окончания **-ОВАЯ** и слово «**кислота**». Углеродный атом карбоксильной группы определяет начало нумерации и входит в счет атомов главной углеродной цепи. В табл. приведены формулы и названия некоторых карбоновых кислот.

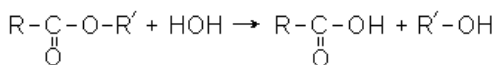
Названия некоторых карбоновых кислот

Формула	Названия	
	Тривиальные	По современной международной номенклатуре
H – COOH	Муравьиная	Метановая
CH ₃ – COOH	Уксусная	Этановая
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{COOH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Изомасляная, диметилуксусная	2-Метилпропановая
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{COOH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Изовалериановая, изопропилуксусная	3-Метилбутановая
C ₆ H ₅ COOH	Бензойная	
C ₆ H ₅ CH ₂ COOH	Фенилуксусная	

§ 69. Природные источники и способы получения

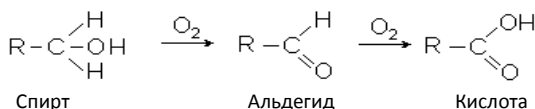
В природных условиях некоторые кислоты встречаются в свободном состоянии (муравьиная в муравьях) или, гораздо чаще в виде сложных эфиров.

1. *Из сложных эфиров свободные кислоты получают путем омыления:*

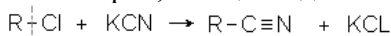


Ароматические кислоты в свободном состоянии и в виде сложных эфиров входят в состав ряда смол: бензойной смолы, толуанского и перуанского бальзамов. Бензойную кислоту вначале получали путем возгонки бензойной смолы (в дальнейшем синтетические способы вытеснили этот способ.)

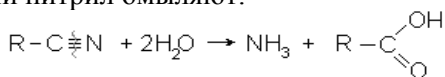
2. *Из альдегидов (и первичных спиртов)* кислоты получают путем их окисления:



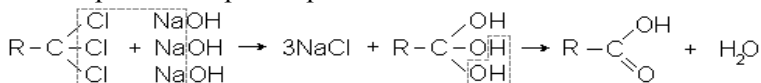
3. *Из моногалогенпроизводных углеводов* кислоты можно получать различными путями. Например, при действии цианистым калием получают нитрил, или цианид:



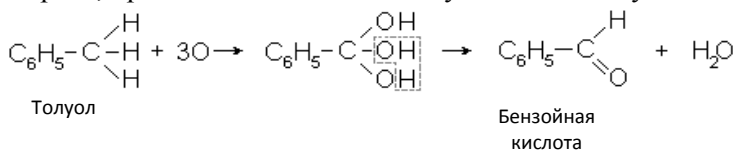
Полученный нитрил омыляют:



4. **Из трех галогенпроизводных углеводов** (с галогенами стоящими у одного и того же атома углерода) кислоты получаются при их нагревании с растворами едких щелочей:



5. **Ароматические кислоты легко получают окислением боковых цепей ароматических углеводов.** Например, при кипячении толуола с раствором $KMnO_4$, особенно быстро в кислой среде, происходит окисление толуола в бензойную кислоту:



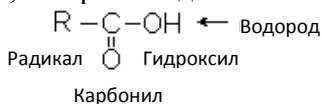
§ 70. Физические свойства

Низшие представители класса алифатических кислот – легкоподвижные жидкости, далее, начиная с валериановой кислоты, идут кислоты, имеющие характер маслянистых жидкостей, высшие – твердые вещества.

Простейшие кислоты смешиваются с водой в любых соотношениях, кислоты, начиная с валериановой, растворяются в воде в известных пределах; высшие представители в воде не растворяются. В спирте и в эфире все кислоты хорошо растворимы.

§ 71. Химические свойства

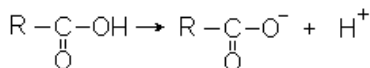
Для удобства рассмотрения свойств и реакций карбоновых кислот их можно разделить на группы в соответствии с теми атомами и группами атомов, которые входят в их молекулы:



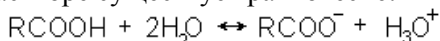
1. Свойства водорода в карбоксиле кислот

А. Диссоциация кислот.

Все карбоновые кислоты, подобно неорганическим кислотам, обладают кислыми свойствами, окрашивая лакмус в красный цвет. Это явление обусловлено диссоциацией кислот, т. е. расщеплением их на ионы.



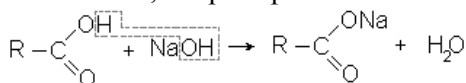
В водном растворе существует равновесие:



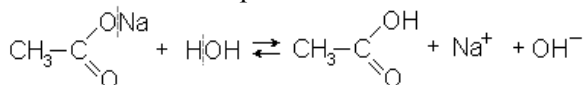
Как правило, карбоновые кислоты значительно слабее, чем минеральные, т. е. степень диссоциации карбоновых кислот гораздо меньше. Из карбоновых кислот наиболее сильной является муравьиная.

Ароматические кислоты диссоциированы в большей степени, чем жирные. В этом проявляется влияние остатка бензола.

Б. Замещение водорода карбоксила кислоты металлом происходит при взаимодействии с некоторыми достаточно энергичными металлами (реакция с щелочными металлами протекает обычно бурно), окислами некоторых металлов и щелочами (нейтрализация) с образованием солей, например:

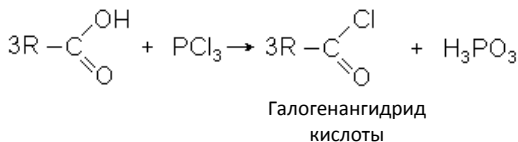


Так как органические кислоты слабые, то соли их в водных растворах обычно сильно гидролизованы:



2. *Свойства гидроксильной карбонильной группы.*

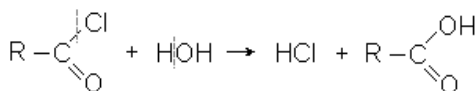
А. Замещение гидроксильной группы в карбоксильной кислоте на галоген происходит при действии на кислоту соединений фосфора с галогенами (PCl_5 , PCl_3 , POCl_3):



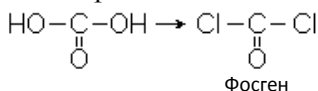
Так как остаток кислоты называется **ацилом**, галогенангидриды кислот называют **галогенацилами**.

$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Cl}$ Так галогенангидрид уксусной кислоты часто называют **хлористым ацетилом**.

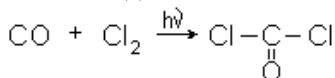
Галогенангидриды – непрочные соединения, они разлагаются водой (для первых представителей достаточно водяных паров из воздуха) на хлористый водород и соответствующую кислоту.



Галогенангидриды широко применяются в различных синтезах для введения в молекулу остатка кислоты. Дихлорангидридом угольной кислоты является фосген:

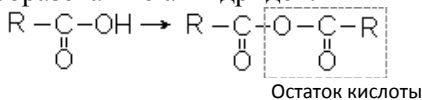


Он может быть получен путем непосредственного соединения CO и Cl₂ при каталитическом действии солнечного света:

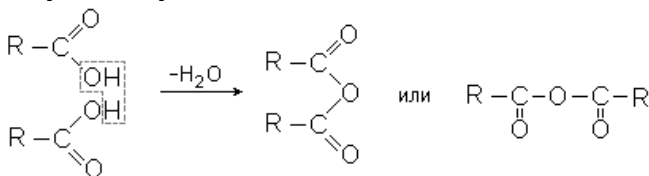


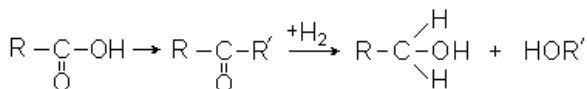
Фосген – бесцветный газ с удушливым запахом прелого сена; очень ядовит, применялся в качестве отравляющего вещества в Первой мировой войне.

Б. Замещение гидроксила в карбоксиле остатком кислоты приводит к образованию ангидридов:



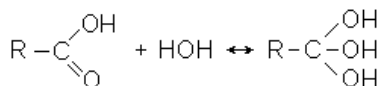
Ангидриды карбоновых кислот можно рассматривать как продукт, получающийся в результате отнятия одной молекулы воды от двух молекул кислоты:



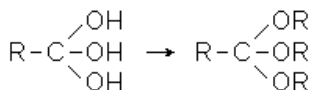


Присоединение воды

Продукты присоединения воды к карбонилу кислоты, носящие названия **ортогидратных форм кислот или ортогидратов**, еще менее прочны, чем гидраты альдегидов, и существуют лишь в водных растворах:

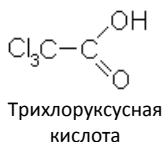
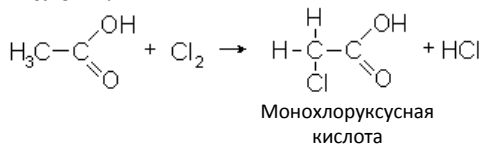


Их не удается выделить в свободном виде, вследствие их непрочности, но известны производные ортогидратов – эфиры, носящие названия **ортоэфиров**:



4. Свойства радикала карбоновых кислот

Атомы водорода в радикале кислот способны замещаться, например, при действиях галогенов. В этом случае получаются **галогенокислоты**, которые являются производными кислот, у которых один или несколько атомов водорода в радикале замещены галогенами. При действии хлора на уксусную кислоту получаются хлоруксусные кислоты:

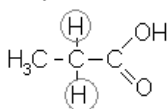


При достаточном количестве галогена реакция идет дальше. С замещением второго и третьего атома водорода, например трихлоруксусная кислота.

Галогенирование кислот ускоряется при действии солнечного света, а также катализаторов, например следов иода. Галоген в галогенокислотах в отличие от галогена в галогенангидридах связан довольно прочно. Галогенокислоты являются более сильными кислотами, чем исходные кислоты, не содержащие галогена, причем на константу диссоциации большое

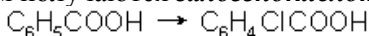
влияние оказывает положение галогена в радикале: чем ближе стоит галоген к карбоксилу, тем сильнее кислота.

Галогенкислоты играют важную роль как промежуточные продукты при синтезе ряда соединений, так как атомы галогена можно легко заменить на различные группы атомов, например OH (получается оксид кислоты), NH₂ (получаются аминокислоты) и т. д.

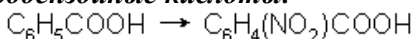


Из атомов водорода в радикале наиболее легко обмениваются атомы, связанные с атомами углерода, стоящими непосредственно около карбоксильной группы.

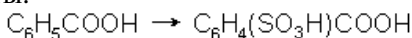
Атомы водорода в остатке бензола в ароматических кислотах могут замещаться так же, как в ароматических углеводородах, различными атомами и группами атомов. При замещении атомов водорода галогеном получают *галогенокислоты*, например:



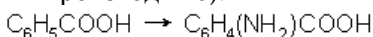
В результате замещения атомов водорода нитрогруппой получают *нитробензойные кислоты*:



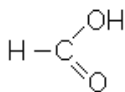
Замещение атомов водорода сульфогруппой приводит к образованию *сульфоароматических кислот*, например сульфобензойной кислоты:



В результате замещения атомов водорода в бензольном ядре ароматической кислоты на аминогруппу получают *аминобензойные кислоты* (или их производные):



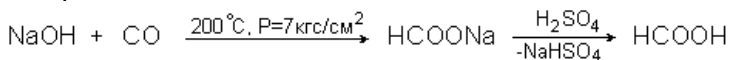
§ 72. Отдельные представители (муравьиная кислота, уксусная кислота)



Муравьиная кислота, или метановая кислота, – простейший представитель класса кислот. В свободном состоянии встречается в организме и едких выделениях муравьев, жгучей крапиве и в небольших количествах в моче и поте животных. Муравьиная кислота – едкое вещество: капли ее вызывают на коже пузыри.

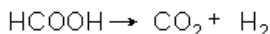
Применяется при крашении тканей в составе закрепителей при омеднении выкрасок, полученных при крашении прямыми азокрасителями (HCOO)₂Cu.

В промышленности муравьиную кислоту получают нагреванием окиси углерода с порошкообразным едким натром с последующей обработкой образовавшегося формиата натрия разбавленной серной кислотой:



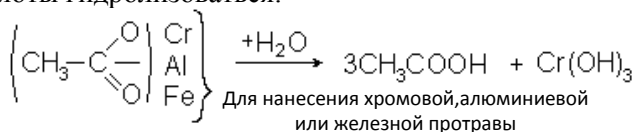
Технический продукт после перегонки представляет собой 85%-ю муравьиную кислоту.

Муравьиная кислота отличается рядом особенностей. Под влиянием водоотнимающих веществ муравьиная кислота разлагается. Эта реакция используется для получения чистой окиси углерода:



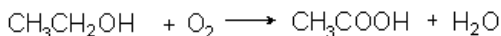
Уксусная кислота CH_3COOH широко распространена в природе: содержится в выделениях животных (моче, желчи), в растениях (в зеленых листьях), образуется при брожении, скисании вина, пива, содержится в кислом молоке и сыре. Безводная уксусная кислота имеет температуру плавления $+16,6^\circ\text{C}$, кристаллы ее прозрачны, как лед, поэтому ее называли «ледяной уксусной кислотой». Впервые была получена в таком виде в конце XVIII-го в. русским ученым Т. Е. Ловицем. Обычная техническая уксусная кислота имеет концентрацию 70–80 %. Широко применяется при крашении и ситцепечатании для создания $\text{pH} = 3\div 5$ в красильных ваннах при использовании кислотных красителей. Большое количество уксусной кислоты используется при синтезе красителей.

В красильной промышленности используют способность уксусной кислоты гидролизываться:



Уксусная кислота в промышленности производится окислением ацетальдегида кислородом воздуха в присутствии марганцевых катализаторов, уксуснокислым брожением жидкостей, содержащих этиловый спирт. Последний способ относится к биохимическим (микробиологическим) процессам. Под влиянием «уксусного грибка», споры которого всегда присутствуют в воздухе, содержащие спирт жидкости «скисают», образуя натуральный уксус.

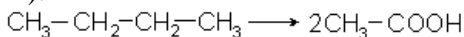
1. Процесс сложен, но суммарно уравнение реакции можно записать так:



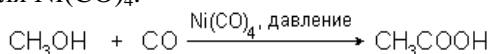
Натуральный уксус содержит около 5 % уксусной кислоты. Из него путем фракционной перегонки приготавливают уксусную эссенцию, используемую в пищевой промышленности для консервирования овощей, грибов, рыбы.

2. Сухая перегонка древесины. Способ сейчас имеет значение лишь для утилизации отходов лесотехнической промышленности.

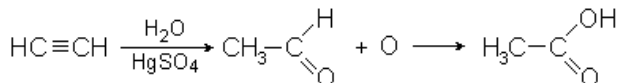
3. Из углеводородов нефти – прямым окислением бутана (200 °С; 50 кгс/см²):



4. Из метилового спирта оксосинтезом в присутствии тетракарбонилникеля Ni(CO)₄:

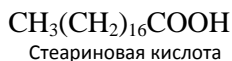
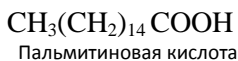


5. Из ацетилен по реакции Кучерова получают уксусный альдегид (ацетальдегид), который окисляют далее в уксусную кислоту.



ВЫСШИЕ ЖИРНЫЕ КИСЛОТЫ

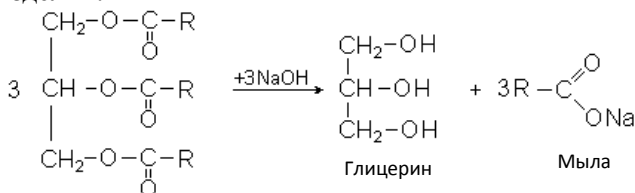
Особое место среди жирных кислот занимают высокомолекулярные кислоты:



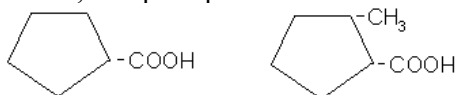
Глицериды этих кислот являются главной составной частью природных жиров и масел.

В настоящее время большие количества высших жирных кислот получают окислением парафина. Окисление проводят, продувая воздух через расплавленный парафин в присутствии окислов марганца при 100 °С. После промывки низкие кислоты C₁ – C₄ переходят в раствор, откуда их выделяют отгонкой. Высшие жирные кислоты C₅ – C₂₂ нейтрализуют, после чего выделяют действием серной кислоты и затем разгоняют. Из 1000 кг парафина получается 50–60 кг низших и 600–700 кг высших кислот.

Получаемые из нефти жирные кислоты используют в технике. Из них изготовляют мыла, смазочные материалы для защиты металлов, применяют в горно-рудной и металлообрабатывающей промышленности, при изготовлении резины, линолеума, лакокрасочных изделий.



Нафтеновые кислоты, кислоты нефти, открыты М. В. Марковниковым в 1892 г. Природная нефть содержит небольшое количество (до 1 %) этих кислот. Главным образом это алициклические кислоты с пятичленным циклом – циклопентанкарбоновая кислота и её гомологи, например:



При очистке нафтовых продуктов щелочью образуются натриевые соли этих кислот, обладающие моющей способностью, так называемый **мылонафт**.

НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ ОДНОСЛОВНЫЕ КИСЛОТЫ

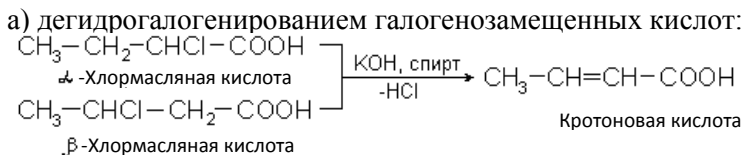
§ 73. Номенклатура

В молекулах непредельных кислот в радикале, связанном с карбоксильной группой, имеются кратные связи. Ненасыщенные кислоты с одной двойной связью в молекуле имеют общую формулу $C_nH_{2n-1}COOH$.

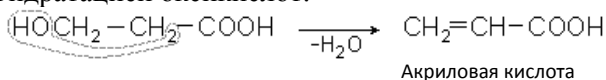
Простейшей из них является акриловая кислота – $CH_2=CH-COOH$.

§ 74. Способы получения

1. Из замещенных кислот путем образования в радикале двойной связи:

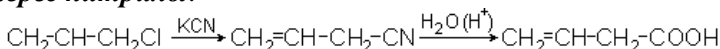


б) дегидратацией оксикислот:



Особенно легко протекают реакции для соединений, содержащих отщепляемые группы в β-положении (Cl, OH и др.).

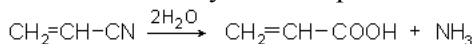
2. Из галогенсодержащих непредельных соединений синтезом через нитрилы:



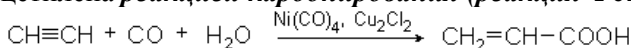
§ 75. Отдельные представители (акриловая кислота, метакриловая кислота)

Акриловая (пропеновая) кислота представляет собой жидкость с резким запахом, $t_{\text{кип}} = 140 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{пл.}} = + 13 \text{ }^\circ\text{C}$, $\rho = 1,06 \text{ г/см}^3$. С водой смешивается во всех отношениях.

В промышленности ее получают гидролизом акрилонитрила:

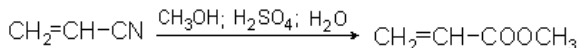


или из ацетилена **реакцией карбонирования (реакция Ренне):**

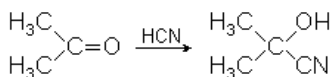


Сама кислота и ее производные (акрилонитрил, эфиры) легко полимеризуются и служат сырьем для получения разнообразных высокомолекулярных соединений.

Широко используется в промышленности метиловый эфир акриловой кислоты **метилметакрилат**, который легко полимеризуется с образованием прозрачных продуктов. Получают метилметакрилат из акрилонитрила и метилового спирта в присутствии серной кислоты:

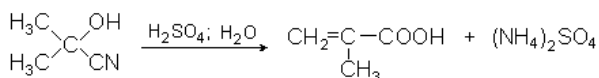


Метакриловая кислота – жидкость $t_{\text{кип.}} = 160 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{пл.}} = + 15 \text{ }^\circ\text{C}$, $\rho = 1,05 \text{ г/см}^3$. В промышленности получают из ацетона и синильной кислоты:

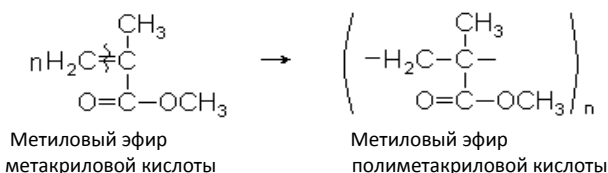


Ацетонциангидрин,
2-окси-2-метилпропаннитрил

Ацетонциангидрин при нагревании с серной кислотой подвергается дегидратации и омылению с образованием метакриловой кислоты:



Этот эфир как и другие акрилаты при полимеризации образует стекловидные полимеры (органические стекла) с ценными техническими свойствами – *плексиглас*.

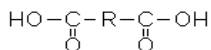


Плексиглас широко применяется в медицинском приборостроении.

ДВУХОСНОВНЫЕ ПРЕДЕЛЬНЫЕ КИСЛОТЫ

Двухосновными или дикарбоновыми кислотами называются производные углеводородов, которые можно рассматривать как продукт замещения двух атомов водорода двумя карбоксилами.

Общая формула двухосновных кислот:



Простейшей двухосновной кислотой является соединение, состоящее из двух карбоксильных групп – щавелевая кислота:

§ 76. Номенклатура

Как и в случае одноосновных кислот, для обозначения многих двухосновных кислот часто пользуются эмпирическими названиями.

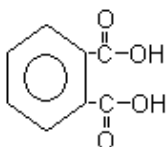
Так, простейшая двухосновная кислота называется *щавелевой кислотой*, потому что впервые была найдена в щавеле.

Следующий представитель – с тремя углеродными атомами – называется *молочная кислота*.

С четырьмя атомами углерода называется *янтарная кислота*, впервые была получена из янтаря.

Иногда названия двухосновных кислот производят от названий углеводов, радикалы которых содержатся в этих кислотах, прибавляя слова «дикарбоновая кислота». Так молоную кислоту называют метандикарбоновой кислотой, янтарную – этандикарбоновой кислотой и. т. д.

По международной номенклатуре названия двухосновных кислот производят от названий углеводов с тем же общим числом атомов углерода. Так щавелевая кислота называется этандиановая кислота, молонвая – пропандиновая кислота и янтарная – бутандионовая кислота.

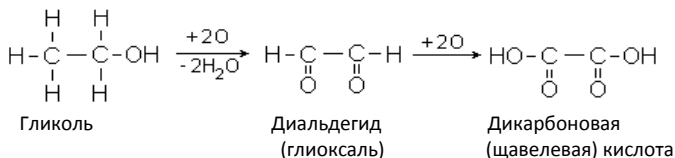


Важнейший представитель двухосновных ароматических кислот – О-фенилендикарбоновая кислота, называемая *фталевой кислотой*.

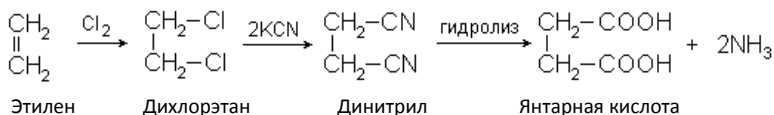
§ 77. Способы получения

Общие методы получения двухосновных кислот аналогичны способам получения одноосновных кислот, например:

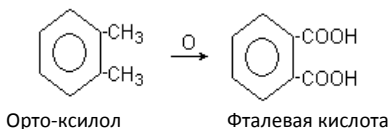
1. Окисление двухпервичных гликолей:



2. Гидролиз (омыление) динитрилов:



Двухосновные ароматические кислоты можно легко получить окислением ароматических углеводов, имеющих боковые цепи:



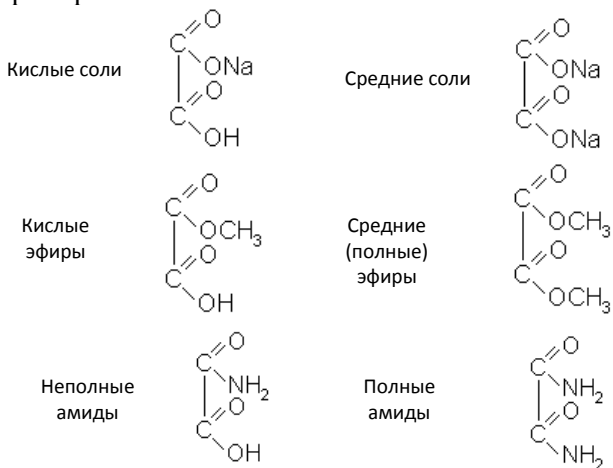
§ 78. Физические и химические свойства

Все дикарбоновые кислоты представляют собой твердые кристаллические вещества, растворимые в воде.

Двухосновные карбоновые кислоты более сильные, чем одноосновные с тем же числом атомов углерода. Кислотность двухосновных кислот тем выше, чем короче цепь атомов углерода, связывающих карбоксильные группы. В соответствии с этим щавелевая кислота – самая сильная из двухосновных кислот.

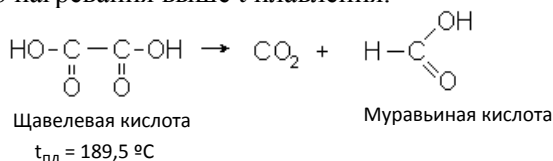
Двухосновные кислоты вступают в те же реакции, которые свойственны и одноосновным кислотам. Обладая двумя карбоксильными группами, двухосновные кислоты дают два ряда производных, в образовании которых участвуют один карбоксил или два карбоксила.

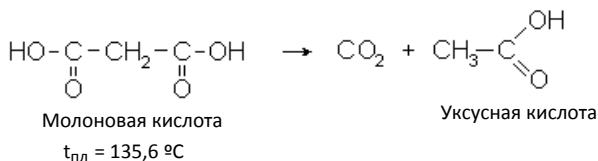
Например:



Кроме того существуют реакции характерные только для двухосновных кислот.

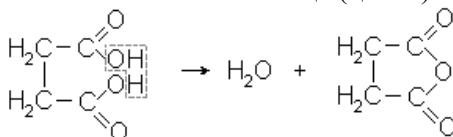
1. Разложение с выделением из одного карбоксила CO_2 и превращением в одноосновную кислоту. Для такого разложения достаточно нагревания выше t плавления.



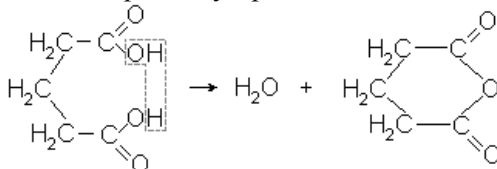


2. Образование из дикарбоновых кислот их циклических производных.

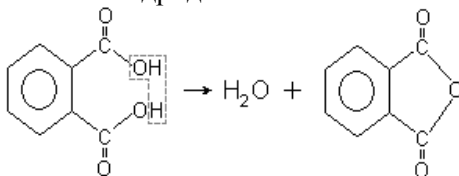
При нагревании янтарной кислоты происходит выделение одной молекулы воды и образование ангидрида янтарной кислоты, имеющего строение пятичленного кольца (цикла):



При нагревании следующего гомолога янтарной кислоты – глутаровой кислоты – также образуется ангидрид циклического строения, кольцо ангидрида глутаровой кислоты имеет шесть атомов:



Аналогично двухосновная ароматическая фталевая кислота очень легко теряет воду и превращается в ангидрид фталевой кислоты или фталевый ангидрид:

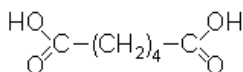


§ 79. Отдельные представители (щавелевая кислота, молоновая кислота, янтарная кислота, адипиновая кислота, фталевая кислота, терефталевая кислота)

Щавелевая кислота встречается в виде солей во многих растениях, например в щавеле и кислице. Она кристаллизуется из

Янтарная кислота – твердое кристаллическое вещество с $t_{пл} = 182,8 \text{ } ^\circ\text{C}$. В технике получается гидрированием малеиновой кислоты и из природной смолы – янтаря путем сухой перегонки.

Янтарную кислоту можно применять в реакциях поликонденсации с гликолями; некоторые эфиры янтарной кислоты служат пластификаторами.

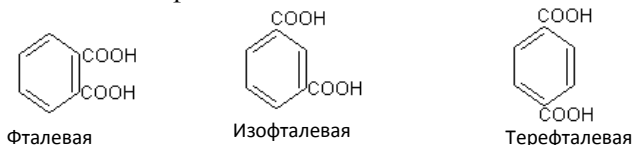


Адипиновую кислоту – белое кристаллическое вещество с $t_{пл} = 153 \text{ } ^\circ\text{C}$ в больших количествах готовят окислением азотной кислотой циклогексанола. Используют для производства волокон – капрона и нейлона.



Фталевые кислоты

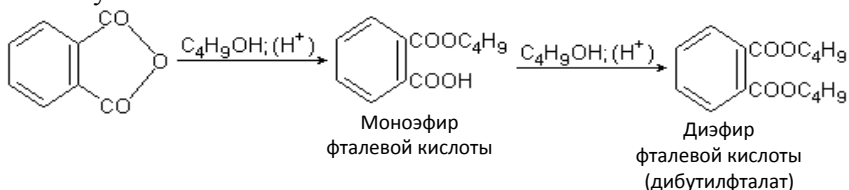
При окислении ароматических углеводородов, содержащих в молекуле две боковые цепи, в зависимости от расположения боковых цепей могут быть получены три изомерные дикарбоновые кислоты, называемые фталевыми:



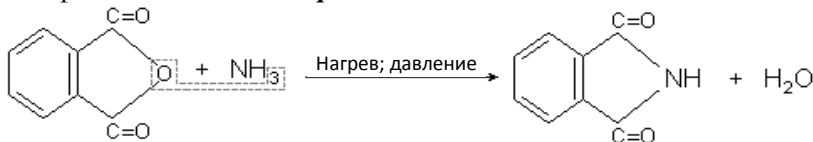
Фталевая кислота – кристаллическое вещество, $t_{пл} = 206 - 208 \text{ } ^\circ\text{C}$ (с разложением), растворима в горячей воде. Ее получают окислением нафталина. Практически сразу получается фталевый ангидрид.



Широкое применение в качестве пластификаторов для пластических масс нашел диэфир фталевой кислоты **дибутилфталат**, его получают:



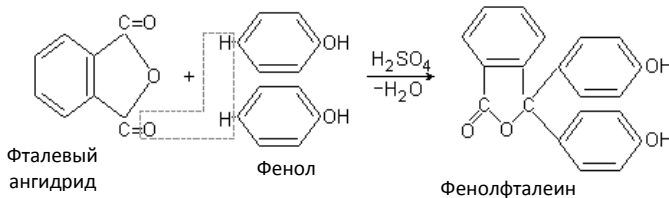
При взаимодействии с аммиаком фталевый ангидрид образует имид фталевой кислоты – **фталимид**:



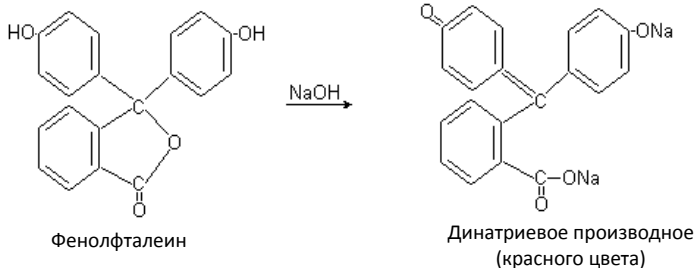
Фталимид – твердое вещество, служит исходным веществом для технического синтеза ценного красителя индиго и ряда других соединений. При конденсации фталевого ангидрида с бензолом в присутствии хлористого алюминия получается **антрахинон**, широко применяемый в производстве красителей (промышленный способ).



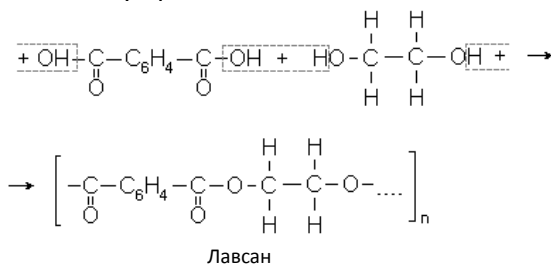
Фталейны – продукты конденсации фталевого ангидрида с фенолами. Важным представителем группы фталейнов является **фенолфталейн** – индикатор широко применяемый в аналитической химии:



Фенолфталеин – белое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в спирте. Под действием щелочей фенолфталеин переходит в соль ярко-малинового цвета:

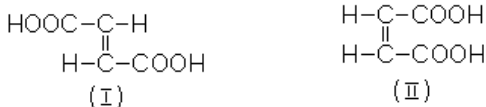


Терефталевая, или п-фенилкарбоновая, кислота (изомер фталевой кислоты) применяется в большом количестве для синтеза ценного волокна – **лавсан (терилен)**. Лавсан – полиэфир, получаемый конденсацией терефталевой кислоты и этиленгликоля:

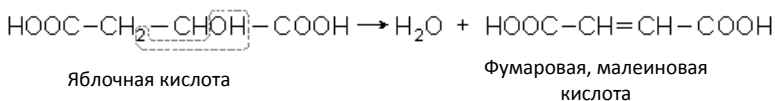


ДВУХОСНОВНЫЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ КИСЛОТЫ

HOOC-CH=CH-COOH Наиболее простые ненасыщенные двухосновные кислоты – фумаровая и малеиновая имеют одну и ту же структурную формулу, но разную пространственную конфигурацию. Фумаровая (I) – *транс*-, а малеиновая (II) – *цис*-изомер:



Обе кислоты получают при нагревании яблочной кислоты:



Используются в производстве смол и присадок к моторным топливам.

ГЛАВА 15. АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Из органических соединений содержащих азот, рассмотрим нитросоединения, амины, нитрилы и изонитрилы.

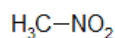
НИТРОСОЕДИНЕНИЯ

Предельные нитросоединения имеют общую формулу $C_nH_{2n+1}NO_2$ или $R-NO_2$.

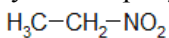
§ 80. Изомерия. Номенклатура

Изомерия нитросоединений начинается, как и в случае монозамещенных углеводородов (спиртов, галогеналкилов и др.) с производных пропана.

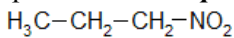
Различают первичные $-R-CH_2-NO_2$, вторичные $-R_2-CH-NO_2$ и третичные $-R_3-C-NO_2$ нитросоединения. Нитросоединения называются по углеводороду с приставкой **нитро-**:



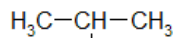
Нитрометан



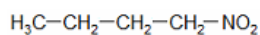
Нитроэтан



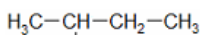
1-Нитропропан



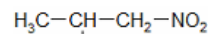
2-Нитропропан



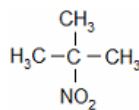
1-Нитробутан



2-Нитробутан



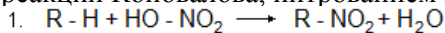
1-Нитро-2-метилпропан



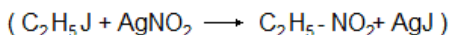
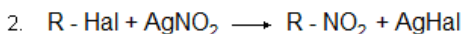
2-Нитро-2-метилпропан

§ 81. Способы получения

По реакции Коновалова, нитрованием в газовой фазе:



Разбавленная



Нитроэтан

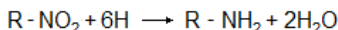
§ 82. Физические свойства

Нитросоединения жирного ряда – жидкости, обладающие приятным запахом, перегоняющиеся без разложения; малорастворимы

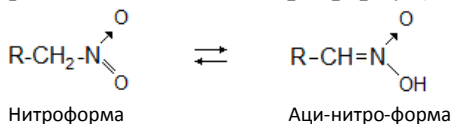
в воде, ядовиты, не корродируют металлы, их водные растворы имеют нейтральную реакцию. Плотности соединений с числом атомов углерода менее четырех – больше 1, с числом атомов четыре и более – меньше 1.

§ 83. Химические свойства

1. При восстановлении нитросоединений образуются первичные амины:



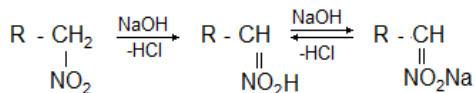
2. Первичные и вторичные нитросоединения растворимы в щелочах с образованием солей. Это объясняется тем, что водородные атомы при углероде, связанном непосредственно с нитрогруппой под влиянием последней, активируются, и в щелочной среде нитросоединения перегруппировываются в *аци-нитро-форму* (кислотную):



Таким образом, нитросоединения следует рассматривать как таутомерные вещества, реагирующие в *нитро-* и *аци-нитро-* формах.

Таутомерия (от греч. *tautos* – тот же и *teras* – мера) – явление обратимой изомерии, при которой два или более изомера легко переходят друг в друга. Устанавливается равновесие.

Если щелочные растворы нитросоединений обработать минеральной кислотой, то происходит медленный обратный сдвиг равновесия:

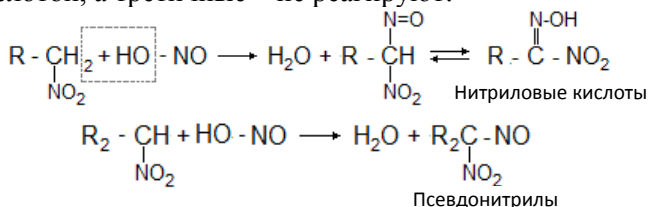


Поэтому нитросоединения относят к *псевдокислотам*. Для псевдокислот характерно, что сами они нейтральны, не обладают электропроводностью, тем не менее образуют нейтральные соли щелочных металлов.

«Нейтрализация» нитросоединений основаниями (образование нейтральных солей) происходит медленно, а истинных кислот – мгновенно.

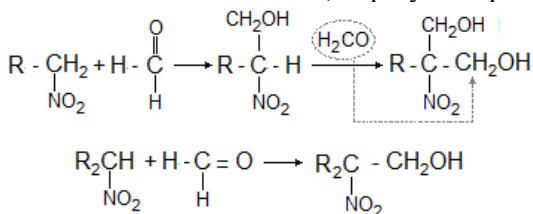
3. Активность водородных атомов у углерода, непосредственно связанного с нитрогруппой, проявляется и в ряде других реакций.

Первичные и вторичные нитросоединения реагируют с азотистой кислотой, а третичные – не реагируют:

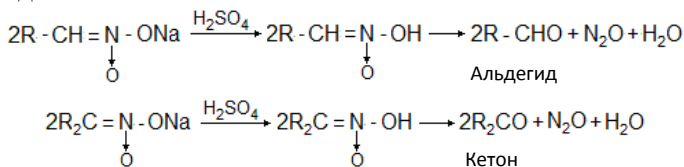


Щелочные соли нитриловых кислот в растворе имеют красный цвет. Псевдонитрилы в растворах и в расплавах окрашены в синий цвет.

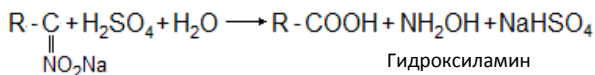
4. Первичные и вторичные нитросоединения конденсируются в присутствии щелочей с альдегидами, образуя нитроспирты:



5. *Аци*-формы первичных и вторичных нитросоединений в водных растворах при действии минеральных кислот образуют альдегиды или кетоны:

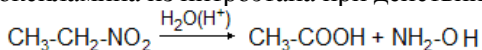


6. Первичные нитросоединения при нагревании с 85%-ной серной кислотой переходят в карбоновые кислоты с отщеплением гидроксиламина. Реакция может служить промышленным методом получения гидроксиламина:



§ 84. Отдельные представители

В промышленном масштабе производятся первые представители гомологического ряда с числом углеродных атомов C_1-C_8 . Эти нитросоединения применяются как растворители, для получения нитроспиртов, нитроолефинов. Промышленное значение имеет производство гидроксиламина из нитроэтана при действии H_2SO_4 :



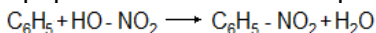
Одновременно получается уксусная кислота.

Все нитросоединения – сильные яды для ЦНС. Некоторые из них обладают раздражающим действием. Таков, например, *трихлорнитрометан* CCl_3NO_2 – хлорпикрин. В первой мировой войне использовался как боевое отравляющее вещество (ОВ).

АРОМАТИЧЕСКИЕ НИТРОСОЕДИНЕНИЯ

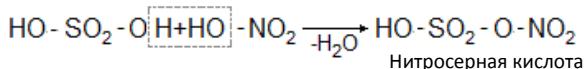
§ 85. Получение

Получают обычно при помощи *реакции нитрования*, действием смеси концентрированных азотной и серной кислот:

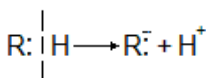
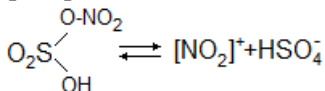


Смесь HNO_3 и H_2SO_4 , применяемая при нитровании, называется *нитрующей смесью*.

Марковников показал, что концентрированные азотная и серная кислоты реагируют друг с другом с образованием *нитросерной кислоты*, которая и является хорошим нитрующим средством:



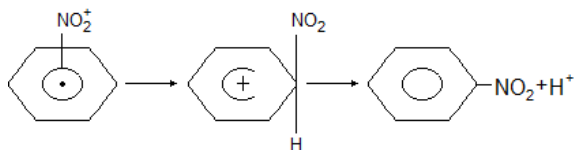
В настоящее время реакцию нитрирования рассматривают как замену в бензольном кольце атома водорода, отщепляющегося в виде протона H^+ , катионом нитрония $(NO_2)^+$, который образуется при диссоциации нитросерной кислоты:



Реакция электрофильного замещения: замещаемый атом (группа атомов) уходит без пары электронов; эти электроны обуславливают отрицательный заряд остающейся частицы – карбоаниона, к которому присоединяется катион.

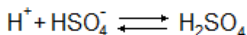
Электрофильным S_E такой механизм называется потому, что замещение происходит при действии положительно заряженной частицы Z^+ , стремящейся к имеющей избыток электронов частице R^- , т. е. при действии частицы «любящей электрон» (дословный перевод – электрофил – любящий электроны).

В нашем случае реакция нитрования, как типичная реакция электрофильного замещения, идет по следующей схеме:

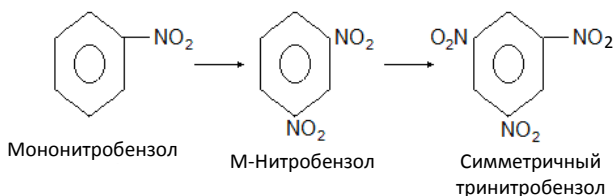


Нитрогруппа оттягивает на себя электроны, увеличивая подвижность водородов у соседних атомов углерода – их способность отщепляться в виде протона.

Образующийся протон связывается гидросульфатным ионом:



Когда в молекуле бензола уже имеется одна нитрогруппа, то вторая вводится с трудом, притом всегда в мета-положение по отношению к имеющимся двум нитрогруппам:



§ 86. Физические свойства

Мононитросоединения – жидкие или твердые вещества, бесцветные или слабо-желтого цвета, с сильным запахом горького миндаля. Перегоняются без разложения.

Полинитросоединения – обычно кристаллы желтого цвета; некоторые из них обладают сильным характерным запахом. Полинитросоединения нельзя перегонять, т. к. при нагревании они взрываются.

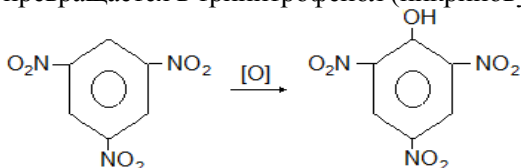
Нитросоединения в воде не растворимы. Все нитросоединения ядовиты.

§ 87. Химические свойства

Ароматические нитросоединения, содержащие нитрогруппу в бензольном ядре, не обладают ни кислотными, ни основными свойствами, т. е. они не растворяются ни в щелочах ни в кислотах. Нитрогруппа обычно связана с атомом углерода в бензольном ядре очень прочно.

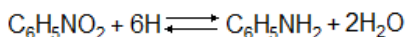
Нитрогруппы повышают способность атомов водорода в бензольном ядре к окислению.

Например, тринитробензол уже под влиянием довольно слабых окислителей превращается в тринитрофенол (пикриновую кислоту):



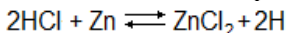
Важнейшее свойство ароматических нитросоединений – их способность восстанавливаться в ароматические амины. Эта реакция была открыта Н. Н. Зининым. Амины, получающиеся при этой реакции, являются основой производства органических красителей и поэтому Н. Н. Зинина совершенно справедливо считать основоположником промышленности красителей во всем мире.

Реакцию восстановления ароматических нитросоединений в аминсоединения, которую называют обычно реакцией Зинина, можно проводить при помощи различных восстановителей. Восстановление ведут при помощи водорода в момент выделения, при восстановлении нитробензола получается анилин:



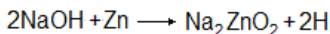
Водород в момент выделения можно получить различными способами:

1) действием кислоты на металл, например:



восстановление в этом случае ведется в кислой среде;

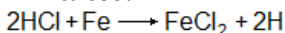
2) действием щелочи на цинк или алюминий, например:



цинкат натрия

в этом случае восстановление ведется в щелочной среде.

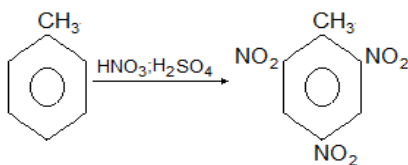
В промышленных условиях восстановление нитробензола обычно ведут в кислой среде, действуя соляной кислотой на наиболее дешевый металл – железо:



Восстановление нитробензола в анилин проводится в огромном масштабе, так как анилин является основой анилиноокрасочной промышленности.

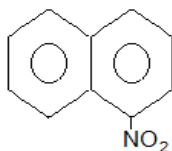
§ 88. Отдельные представители (нитробензол, тринитробензол)

$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ **Нитробензол** – бесцветная жидкость (примеси окрашивают в желтый цвет), $t_{\text{кип}} = 211^\circ \text{C}$; $\rho = 1,203 \text{ г/см}^3$. Производится в больших количествах в промышленности и используется главным образом для восстановления в анилин $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$.



Тринитробензол (тротил) – твердое вещество, $t_{\text{пл}} = 80^\circ \text{C}$ – одно из самых распространенных взрывчатых веществ.

Ценным свойством тротила является сравнительно малая чувствительность к удару, трению, вследствие чего он относительно безопасен.



↗ – **нитронафталин**, твердое вещество, $t_{\text{пл}} = 61^\circ \text{C}$.

Полинитронафталины применяются в качестве взрывчатых веществ.

АМИНЫ

§ 89. Строение. Изомерия. Номенклатура

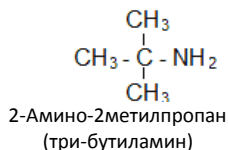
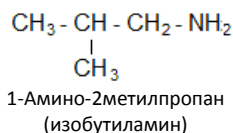
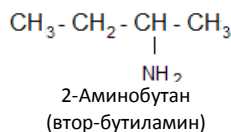
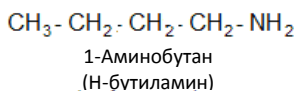
Амины – органические производные аммиака, которые можно рассматривать как продукты замены атомов водорода аммиака на углеводородные радикалы. В зависимости от природы радикала амины могут быть предельными и непредельными, алициклическими, ароматическими и гетероциклическими. В зависимости от числа замещенных на радикалы атомов водорода различают амины **первичные** – $\text{R} - \text{NH}_2$, **вторичные** – $\text{R}_2 - \text{NH}$, и **третичные** – R_3N .

Существование аминов разной степени замещения создает дополнительные возможности для изомерии, увеличивает число возможных соединений. Вспомним, что углеводород бутан имеет два

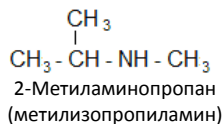
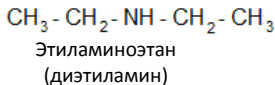
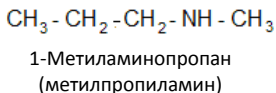
изомера, производящиеся от него спирты – четыре, аминов же с формулой $C_4H_{11}N$ имеется восемь.

Названия первичных аминов строят из названий углеводов, добавляя к ним приставку **амино-** или окончание **-амин**. Названия вторичных и третичных аминов чаще всего образуют по принципам рациональной номенклатуры, перечисляя имеющиеся в соединении радикалы, для примера приведём названия изомерных аминов $C_4H_{11}N$.

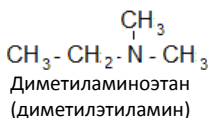
Первичные амины:



Вторичные амины:



Третичный амин:

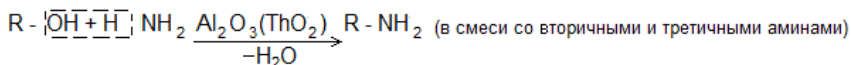


§ 90. Физические свойства

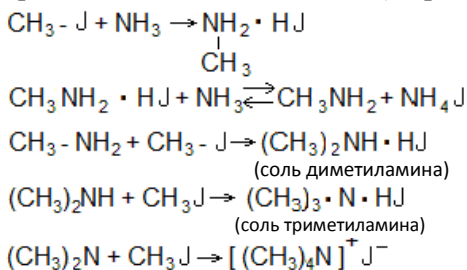
Простейшие предельные амины (метиламин (CH_3NH_2)), диметиламин ($(\text{CH}_3)_2\text{NH}$), триметиламин, $(\text{CH}_3)_3\text{N}$, этиламин ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$) – газообразные вещества; амины с большим числом атомов углерода – жидкости, а начиная с $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_2$ – твердые вещества. Запах низших аминов напоминает запах NH_3 . Первые представители ряда хорошо растворимы в воде, по мере роста углеродного скелета растворимость в воде уменьшается.

§ 91. Способы получения

1. Пропусканием паров спиртов и аммиака при 300 °С над катализатором (Al₂O₃, ThO₂):

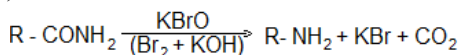


2. Действием аммиака на галогенопроизводные получают смесь различных аминов, т. к. образующиеся в ходе реакции амины (благодаря частичному разложению солей аммиаком) вступают в свою очередь в реакцию с галогеналкилами (Гофман):

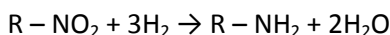


Последний продукт рассматривают как сполна замещенное аммониевое соединение и называют иодистым тетраметиламмонием. Эту смесь обрабатывают щелочью и подвергают перегонке с водяным паром. Первичные, вторичные и третичные амины отгоняются с водяным паром, а гидроокись сполна замещенного аммония [(CH₃)₄N]OH остается в перегонной колбе. Разделение вторичных и третичных аминов производят, пользуясь их различной реакционной способностью по отношению к некоторым сульфохлоридам.

3. Амиды кислот при расщеплении бромной или хлорной щелочью (Гофман) дают амины:

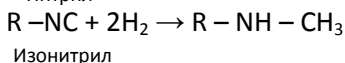
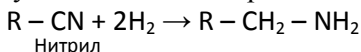


4. Нитросоединения восстанавливаются водородом в присутствии катализаторов с образованием первичных аминов:



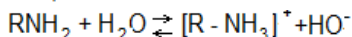
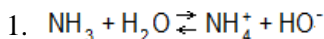
5. Нитрилы и изонитрилы при действии восстановителей или водорода в присутствии катализаторов Pt, Ni в зависимости от характера нитрила и условий восстановления дают либо первичные

амины, либо вторичные, либо их смесь. Восстановление изонитрилов приводит преимущественно ко вторичным аминам:

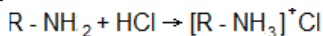


§ 92. Химические свойства

Являясь органическими производными аммиака, амины сохраняют главные его химические особенности. Подобно аммиаку, **амины проявляют свойства оснований**. Это обнаруживается по щелочной реакции водных растворов аминов:



2. С минеральными кислотами амины дают алкилзамещенные аммонийные соли:

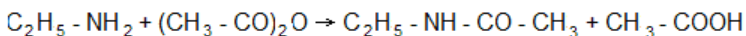


Хлористый алкиламмоний

3. Амины способны к алкилированию (см. 2 способ получения).

4. Амины можно ацилировать, в частности ацетилировать.

Ацетилирование осуществляют уксусным ангидридом или хлористым ацетилом:

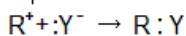
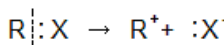


Этилацетиламин или этилацетамид

Реакция ацилирования – типичная реакция нуклеофильного присоединения-замещения.

Это также, как и электрофильное замещение, осуществляется по гетеролитическому механизму.

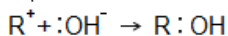
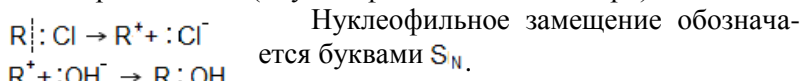
В случае нуклеофильного замещения замещаемый атом (или



группа атомов) оттягивает пару электронов и уходит с ними; к оставшемуся положительно заряженному карбокатиону присоединяется анион.

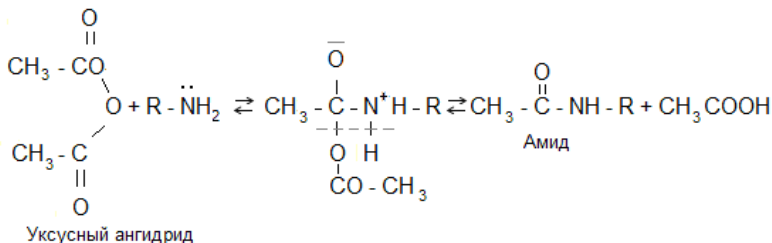
Нуклеофильным – такой механизм называется потому, что замещение происходит обычно при действии отрицательно заряженной частицы Y, стремящейся к положительно заряженному

ядру атома R^+ , т. е. при действии частицы, «любящей ядро» (дословный перевод слова («нуклеофил» – любящий ядро).

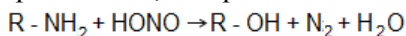


Примером нуклеофильного замещения может служить реакция замещения галогена на гидроксил.

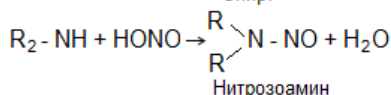
В нашем случае:



5. Азотистая кислота переводит первичные амины в спирты, вторичные – в нитрозоамины, а с третичными не реагирует:

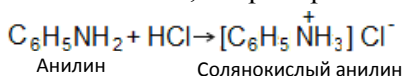


Спирт



Нитрозоамин

Ароматические амины не обладают сильно выраженными основными свойствами. Так, раствор анилина не дает щелочной реакции на лакмус. Наличие основных свойств у ароматических аминов, хотя и выраженных очень слабо, доказывается реакцией образования солей с кислотами, например:



Анилин

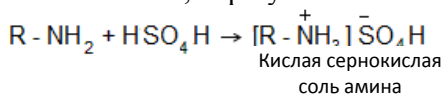
Солянокислый анилин

Из двух приведенных солей анилина солянокислый анилин хорошо растворяется в воде, а сернокислый – плохо.

Ароматические анилины представляют собой очень слабые основания, что объясняется тем, что в них основные свойства аминогруппы NH_2 сильно ослаблены наличием фенильной группы. Они – более слабые основания, чем аммиак.

6. Образование солей.

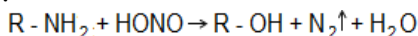
Подобно аммиаку амины, как сухие, и в водных растворах взаимодействуют с кислотами, образуя соли:



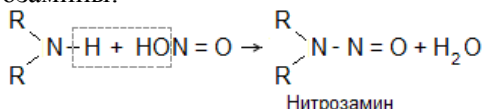
7. Представляет интерес, реакция с азотистой кислотой, потому что дает возможность различать первичные, вторичные и третичные алифатические, а также ароматические амины, т. к. они по-разному относятся к действию азотистой кислоты.

А. Алифатические амины

Первичные амины при действии азотистой кислоты дают спирт и выделяют азот:



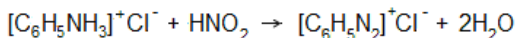
Вторичные амины при действии азотистой кислоты превращаются в нитрозамины:



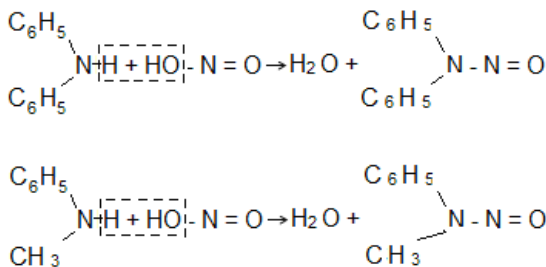
Нитрозамины представляют собой довольно прочные вещества. Это маслянистые жидкости, имеющие нейтральную реакцию.

Б. Ароматические амины

При действии азотистой кислоты на соли первичных ароматических аминов образуются диазосоединения, или соли диазония:

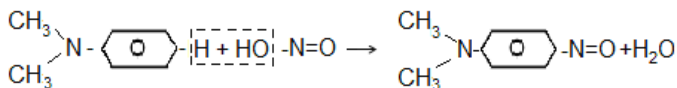


Вторичные ароматические амины – как чисто ароматические, так и жирно-ароматические – дают с азотистой кислотой нитрозоамины:



В отличие от третичных аминов жирного ряда третичные амины ароматического ряда взаимодействуют с азотистой кислотой.

В этих ароматических аминах атом водорода в бензольном ядре, находящийся в пара-положении к замещенной аминогруппе, отличается большой подвижностью и легко замещается, в частности, нитрозогруппой. Так, при действии азотистой кислоты на диметиланилин получается нитрозодиметиланилин:



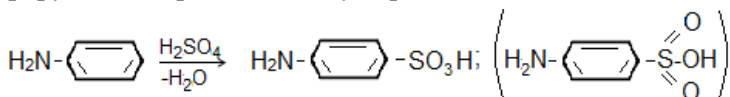
§ 93. Отдельные представители

Метиламин CH_3NH_2 – газ, $t_{\text{кип}} = -6,3^\circ\text{C}$ с запахом похожим на запах аммиака. Содержится в некоторых растениях.

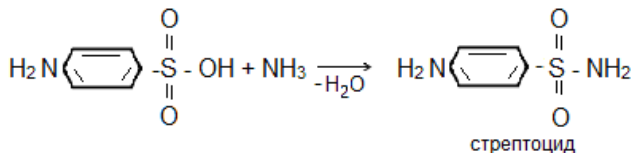
Анилин или фениламин – важнейший из ароматических аминов, т. к. служит основным сырьем анилиноокрасочной промышленности, а также в производстве ряда важнейших лекарственных и взрывчатых веществ.

Анилин – бесцветная жидкость, быстро желтеющая, а затем буреющая на воздухе вследствие окисления. В воде растворяется плохо. Анилин очень ядовит.

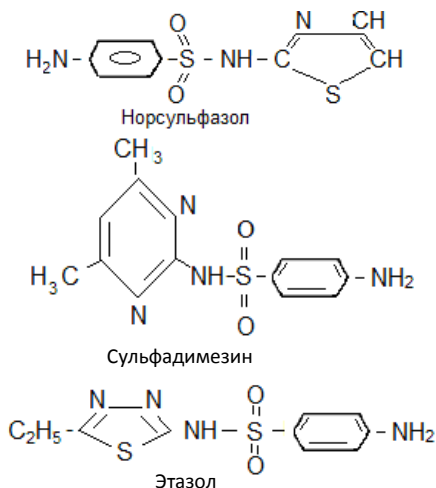
При нагревании с концентрированной серной кислотой он сульфuriруется с образованием сульфаниловой кислоты:



Сульфаниловая кислота – $\text{HO}_3\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$ – твердое вещество, $t_{\text{пл.}} = 290^\circ\text{C}$ (с разложением) является сырьем для получения сульфамидных препаратов, простейший из которых стрептоцид [амид сульфаниловой кислоты (сульфаниламид)]. Получают:

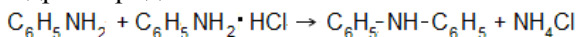


Известны и многочисленные его производные – продукты замещения атома водорода амидной группы на различные органические остатки:



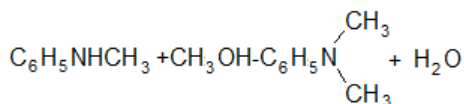
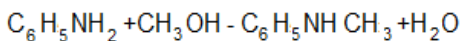
Лекарственное действие сульфамидных препаратов открыто в 30-х гг. прошлого века. С тех пор синтезировано более 6 тысяч соединений этой группы, однако практическое применение получили только около 20 препаратов. Сульфамидные препараты широко применяются для лечения различных инфекционных заболеваний – ангины, менингита, рожистого воспаления, дизентерии. Бесконтрольное применение препаратов может нанести вред здоровью, вызвав тяжелое поражение почек.

Дифениламин $C_6H_5-NH-C_6H_5$ – кристаллическое вещество, почти нерастворимое в воде и хорошо растворимое в органических растворителях, получается при нагревании под давлением смеси анилина с гидрохлоридом анилина:



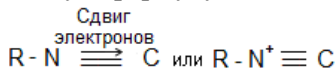
Применяется для получения красителей.

Диметиланилин $C_6H_5N(CH_3)_2$ – жидкость, $t_{кип} = 194^\circ C$ – важный промежуточный продукт при синтезе красителей, взрывчатых веществ, проявителей для цветной фотографии. Получается из анилина алкилированием метиловым спиртом:



НИТРИЛЫ И ИЗОНИТРИЛЫ

Нитрилы имеют общую формулу $R-C \equiv N$, а изонитрилы:



§ 94. Изомерия. Номенклатура

Нитрилы называются по кислотам, в которые они переходят при омылении, или по углеводородам, отвечающим общему числу углеводородных атомов, с добавлением окончания **НИТРИЛ**.

Можно также их рассматривать как цианистые алкилы:

$CH_3 - C \equiv N$ — нитрил уксусной кислоты (ацетонитрил), этаннитрил

$CH_3 - CH_2 - C \equiv N$ — нитрил пропионовой кислоты (пропионитрил), пропаннитрил

$CH_3 - CH_2 - CH_2 - C \equiv N$ — нитрил масляной кислоты, бутаннитрил

$CH_3 - CH - C \equiv N$ — нитрил изомаляной кислоты, 2-метил-пропаннитрил

$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_3 - CH - CH_2 - C \equiv N \\ | \\ CH_3 \end{array}$ — нитрилизовалериановая кислота, 3-метил-1-бутаннитрил

$CH_2 = CH - C \equiv N$ — нитрил акриловой кислоты (акрилонитрил), пропеннитрил

Изонитрилы, или **карбиламины**, называются по радикалам, а по систематической номенклатуре — как производное углеводорода с прибавлением окончания **КАРБИЛАМИН**.

$CH_3 - N \equiv C$ — метилизонитрил, метанкарбиламин

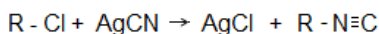
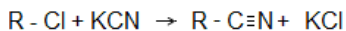
$CH_3 - CH_2 - N \equiv C$ — этилизонитрил, этанкарбиламин

$\begin{array}{c} CH_3 - CH - CH_2 - N \equiv C \\ | \\ CH_3 \end{array}$ — изобутилизонитрил, 2-метилпропанкарбиламин

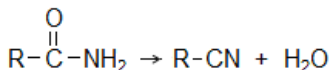
§ 95. Способы получения

Способы получения нитрилов и изонитрилов в соответствии с их различным строением сильно отличаются.

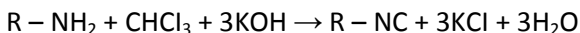
1. При взаимодействии с галогеналкилами соли синильной кислоты и щелочных металлов дают преимущественно нитрилы, а соли серебра — изонитрилы:



2. Амиды кислот при дегидратации превращаются в нитрилы:



Для первичных аминов характерна так называемая изонитрильная реакция: при нагревании первичных аминов с хлороформом в присутствии едкого калия образуются изонитрилы, которые обнаруживаются по неприятному запаху:



Вторичные и третичные амины не дают этой реакции, следовательно, она может быть использована для открытия первичных аминов.

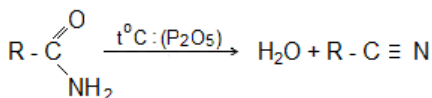
§ 96. Физические свойства

Низшие нитрилы (до C_{11}) – жидкости со слабым эфирным запахом CH_3CN и $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ – растворимы в воде. Температура кипения их близка к температуре кипения соответствующих спиртов с тем же числом углеродных атомов, например:



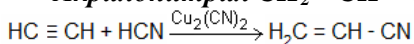
§ 97. Отдельные представители

Ацетонитрил CH_3-CN , $t_{\text{кип}} = 82 \text{ }^\circ\text{C}$, получается дегидратацией ацетамида:



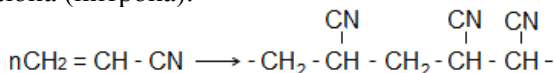
Применяется как растворитель и как исходное вещество в различных синтезах.

Акрилонитрил $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$ получают из ацетилену:



Это жидкость, $t_{\text{кип}} = 78 \text{ }^\circ\text{C}$ со слабым приятным запахом.

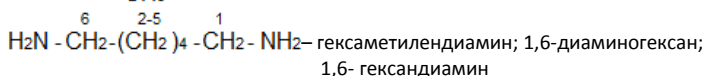
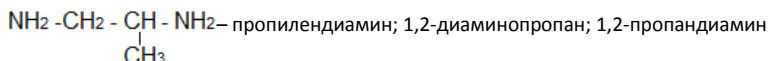
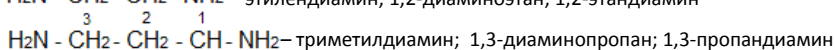
Акрилонитрил применяют для получения синтетического волокна акрилона (нитрона):



и для производства дивинил-нитрильного синтетического каучука, обладающего масло- и бензостойкостью.

ДИАМИНЫ

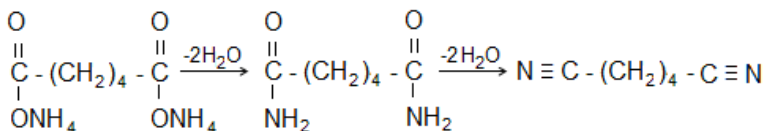
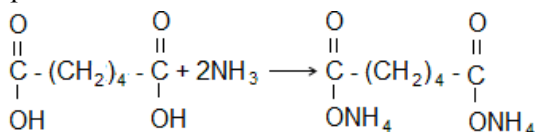
Соединения, содержащие две аминогруппы в молекуле, называются **диаминными**:



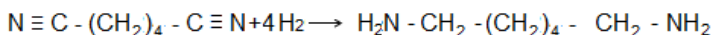
Диамины могут быть получены теми же способами что и моноамины: восстановлением нитросоединений, взаимодействием аммиака с дигалогенидами, восстановлением динитрилов.

Низшие диамины растворимы в воде и являются более сильными основаниями, чем моноамины.

Гексаметилендиамин в промышленности получают из адипиновой кислоты. Аммонийная соль этой кислоты подвергается дегидратации с образованием диамида адипиновой кислоты и затем ее динитрила:

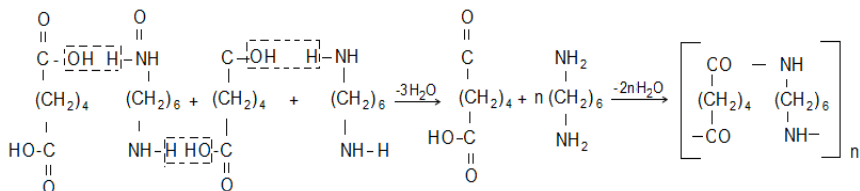


Каталитическим восстановлением динитрила адипиновой кислоты получают гексаметилендиамин:



Поликонденсацией адипиновой кислоты с гексаметилендиамином получают **полиамиды** с довольно высокой температурой плавления, способные в размягченном состоянии вытягиваться в чрезвычайно плотные нити – синтетическое волокно по красоте,

прочности, теплоизоляционным и другим свойствам весьма близкое к натуральному шелку (найлон):



В этих продуктах – поликонденсационных смолах – полиметиленовые цепи – (CH₂)₄– и – (CH₂)₆– связаны амидными группировками – CO – NH –, характерными для белковых веществ, к которым относятся шерсть и натуральный шёлк.

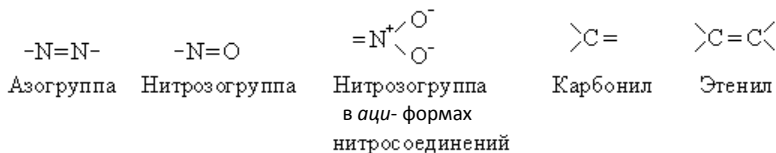
ГЛАВА 16. ЭЛЕМЕНТЫ ХИМИИ КРАСИТЕЛЕЙ

§ 98. Цвет и строение вещества

Изучение строения красителей, относящихся к самым различным группам органических соединений, показало, что красители, как правило, содержат атомные группы, называемые *хромофорами*, и атомные группы, носящие названия *ауксохромов*.

§ 99. Хромофоры

Атомные группы, обуславливающие окраску веществ, называются *хромофорами* (от. греч. «хрома» – цвет и «форос» – носитель). Хромофорами являются следующие группы:



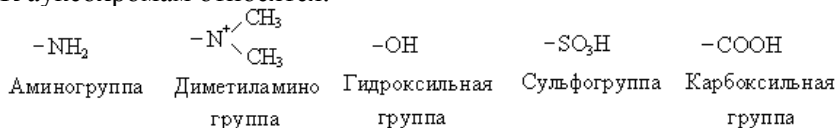
Хиноидное ядро можно считать сложной хромофорной группой.

Сам хинон $\text{O}=\text{C}_6\text{H}_4=\text{O}$ является сочетанием четырех простых хромофорных групп: двух карбониллов и двух этенилов.

§ 100. Ауксохромы

Атомные группы, которые сами по себе (в отсутствие хромофоров) не способны вызывать окраску вещества, но в присутствии

хромофоров усиливают, углубляют или изменяют оттенок окраски, называют **ауксохромами** (название ауксохромных групп возникло от греческого слова «ауксо», что значит увеличивать). К ауксохромам относятся:



Эти группы обладают основным или кислым характером; вследствие этого ауксохромные группы выполняют вторую очень важную роль: обуславливают образование солеобразных соединений красителя и окрашиваемых веществ, т. е. сообщают красителю способность присоединяться к тканям, окрашивать их. Следовательно, лишь тогда окрашенное вещество может быть красителем, когда помимо хромофорных групп оно содержит еще и ауксохромные группы.

В молекулах азокрасителей могут содержаться различные ауксохромные группы – основные и кислые. Если преобладают основные свойства, то соответственно азокрасители называют *основными*, если же преобладают кислотные свойства, то соответственно азокрасители называются *кислотными*.

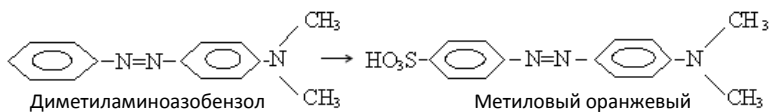
С электронной точки зрения хромофором является система сопряженных связей. Поглощение света, обусловленное наличием хромофоров, обычно невелико, и вещества, содержащие хромофоры, хотя и окрашены, все же не могут служить красителями. В красителях помимо хромофоров должны быть ауксохромы. Обычно это кислые или основные группы, способные находиться в ионизированной форме, или сильно поляризованные. Заряды ионов или поляризованных групп более или менее распределяются по системе сопряженных связей.

Оттенок азокрасителей заметно меняется от реакции среды, т. е. степени ее кислотности или щелочности.

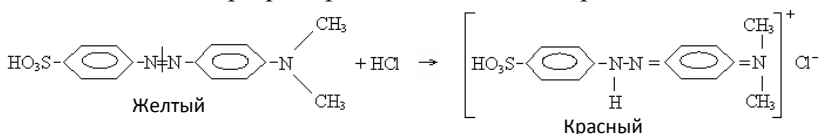
Окраска некоторых азокрасителей изменяется при этом настолько сильно, что соответствующие азокрасители применяются в качестве индикаторов, как **метиловый оранжевый**, называемый также **гелиантином**.

Метиловый оранжевый по своему строению очень сходен с диметиламиноазобензолом, отличаясь от него лишь наличием

сульфогруппы в пара-положении к азогруппе, т. е. является сульфодиметиламиноазобензолом:



В щелочной и нейтральной среде метиловый оранжевый имеет желтый цвет, но в кислой среде он приобретает розово-красную окраску. Изменение окраски метилового оранжевого связано с присоединением иона водорода по месту двойной связи азогруппы и с изменением положения двойных связей, в результате чего одно из бензольных ядер приобретает хиноидное строение:



Таким образом, при изменении окраски одна хромофорная группа – азогруппа – N = N – исчезает, но появляется другая хромофорная группа – хиноидное ядро. Эта реакция обратима: при прибавлении к красной форме метилового оранжевого опять образуется желтая форма метилового оранжевого.

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
Раздел III. Соединения с однородными функциями.....	5
Глава 8. Галогенопроизводные углеводородов.....	5
§ 35. Моногалогенопроизводные предельных углеводородов.....	5
§ 36. Изомерия. Номенклатура.....	5
§ 37. Способы получения.....	6
§ 38. Физические свойства.....	7
§ 39. Химические свойства.....	7
Глава 9. Ди- и полигалогенопроизводные предельных углеводородов.....	8
§ 40. Изомерия. Номенклатура.....	8
§ 41. Способы получения.....	9
§ 42. Физические свойства.....	9
§ 43. Химические свойства.....	9
Глава 10. Галогенопроизводные непредельных углеводородов.....	10
Глава 11. Ароматические галогенопроизводные.....	12
§ 44. Способы получения.....	12
§ 45. Физические свойства.....	13
§ 46. Химические свойства.....	13
Глава 12. Гидроксильные соединения и их производные.....	14
Одноатомные спирты.....	15
§ 47. Изомерия.....	15
§ 48. Номенклатура.....	15
§ 49. Правило составления названий алканолов с разветвленной цепью по Международной единой химической номенклатуре IUPAC (ИЮПАК).....	16
§ 50. Получение спиртов.....	17
§ 51. Физические свойства.....	18
§ 52. Химические свойства.....	19
ПРЕДЕЛЬНЫЕ МНОГОАТОМНЫЕ СПИРТЫ.....	22
§ 53. Номенклатура. Физические свойства.....	22
§ 54. Отдельные представители (этиленгликоль, глицерин).....	23
НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ ОДНОАТОМНЫЕ СПИРТЫ.....	25
ФЕНОЛЫ.....	26
§ 55. Номенклатура. Изомерия.....	26
§ 56. Физические свойства.....	27

§ 57. Химические свойства.....	27
§ 58. Способы получения.....	29
§ 59. Применение фенола.....	31
Глава 13. Карбонильные соединения.....	31
АЛЬДЕГИДЫ	32
§ 60. Изомерия. Номенклатура.....	32
§ 61. Способы получения.....	33
§ 62. Физические свойства.....	34
§ 63. Химические свойства.....	34
§ 64. Применение важнейших альдегидов.....	40
КЕТОНЫ	40
§ 65. Физические свойства.....	41
§ 66. Химические свойства.....	41
§ 67. Способы получения.....	43
Глава 14. Карбоновые кислоты.....	44
§ 68. Строение. Номенклатура.....	44
§ 69. Природные источники и способы получения.....	45
§ 70. Физические свойства.....	46
§ 71. Химические свойства.....	46
§ 72. Отдельные представители (муравьиная кислота, уксусная кислота).....	51
ВЫСШИЕ ЖИРНЫЕ КИСЛОТЫ	53
НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ ОДНООСНОВНЫЕ КИСЛОТЫ	54
§ 73. Номенклатура.....	54
§ 74. Способы получения.....	54
§ 75. Отдельные представители (акриловая кислота, метакриловая кислота).....	55
ДВУХОСНОВНЫЕ ПРЕДЕЛЬНЫЕ КИСЛОТЫ	56
§ 76. Номенклатура.....	56
§ 77. Способы получения.....	57
§ 78. Физические и химические свойства.....	58
§ 79. Отдельные представители (щавелевая кислота, молочная кислота, янтарная кислота, адипиновая кислота, фталевая кислота, терефталевая кислота).....	59
ДВУХОСНОВНЫЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ КИСЛОТЫ	63
Глава 15. Азотсодержащие органические соединения.....	64
НИТРОСОЕДИНЕНИЯ	64

§ 80. Изомерия. Номенклатура.....	64
§ 81. Способы получения.....	64
§ 82. Физические свойства.....	64
§ 83. Химические свойства.....	65
§ 84. Отдельные представители.....	67
АРОМАТИЧЕСКИЕ НИТРОСОЕДИНЕНИЯ.....	67
§ 85. Получение.....	67
§ 86. Физические свойства.....	68
§ 87. Химические свойства.....	69
§ 88. Отдельные представители (нитробензол, тринитро- бензол).....	70
АМИНЫ.....	70
§ 89. Строение. Изомерия. Номенклатура.....	70
§ 90. Физические свойства.....	71
§ 91. Способы получения.....	72
§ 92. Химические свойства.....	73
§ 93. Отдельные представители.....	76
НИТРИЛЫ И ИЗОНИТРИЛЫ.....	78
§ 94. Изомерия. Номенклатура.....	78
§ 95. Способы получения.....	78
§ 96. Физические свойства.....	79
§ 97. Отдельные представители.....	79
ДИАМИНЫ.....	80
Глава 16. Элементы химии красителей.....	81
§ 98. Цвет и строение вещества.....	81
§ 99. Хромофоры.....	81
§ 100. Ауксохромы.....	81
Список рекомендуемой литературы.....	84

Учебное издание

Валентин Максимилианович Макаров,
Любовь Петровна Леонович

КУРС ЛЕКЦИЙ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Часть II

Учебное пособие в 2-х частях

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

Темплан 2015 г., поз. № 36К.
Подписано в печать 03. 09. 2015 г. Формат 60×84 ¹/₁₆.
Бумага листовая. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 5,12. Уч.-изд. л. 5,03.
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