

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профес-  
сионального образования  
«Нижегородский государственный архитектурно-строительный университет»

**О.М.Захарова, И.И.Пестова**

# **ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

## **Основы курса**

Нижегород  
ННГАСУ  
2014

### Рецензенты

*Лелеков В.Е.*, канд.хим.наук, проф. (Нижегородская государственная сельскохозяйственная академия);

*Цыганова Е.И.*, канд.хим.наук, доцент (Нижегородская государственная сельскохозяйственная академия);

*Каткова М.А.*, канд.хим.наук, старший научный сотр. (Институт металлоорганической химии им.Г.А.Разуваева Российской академии наук)

Захарова О.М., Пестова И.И.

Органическая химия. Основы курса [Текст]: учебное пособие / О.М.Захарова, И.И.Пестова, Нижегород. гос.архитектур.-строит.ун-т. – Н.Новгород: ННГАСУ, 2014. – 87 с.

В учебном пособии изложены основы курса органической химии: строение молекул представителей различных классов соединений, их реакционная способность, применение. Книга предназначена для студентов, обучающихся по направлению 20.03.01 «Техносферная безопасность».

© О.М.Захарова, И.И.Пестова, 2014

© ННГАСУ, 2014

## ВВЕДЕНИЕ

**Органическая химия** занимается изучением соединений углерода, их структуры, свойств, методов синтеза.

Почти до тридцатых годов девятнадцатого века считалось, что эти вещества могут быть синтезированы только в живых организмах в присутствии некоторой «жизненной силы». Получение в 1828 году в лабораторных условиях немецким химиком Ф.Вёлером мочевины и щавелевой кислоты из минеральных веществ поколебало эту точку зрения. Но для всеобщего признания открытия Вёлера потребовалось около 20 лет. За это время удалось синтезировать немало других органических соединений. Началось широкое развитие синтетической органической химии.

Новый важный этап развития органической химии наступил в 60-е годы девятнадцатого века после разработки учения о строении органических соединений А.Купером, Ф.Кекуле и А.М.Бутлеровым. С тех пор органическую химию стали считать химией соединений углерода.

На сегодняшний день насчитывается около 20 миллионов органических соединений, разнообразие которых колоссально. Ежедневно синтезируются новые вещества, используемые для получения новых материалов, лекарственных препаратов, средств защиты растений, красителей, различных видов топлива, хладагентов, взрывчатых веществ и др.

Органическая химия включает в себя целый комплекс экспериментальных методов и теоретических представлений: синтез, очистку, определение структуры соединений; определение механизмов реакций, выявление связи между структурой и реакционной способностью веществ; выделение индивидуальных компонентов из природного сырья.

Именно к органической химии в наибольшей степени применимы слова французского химика Марселена Бертло: «Химия создала свой предмет. Эта творческая способность, подобная искусству, коренным образом отличает химию от остальных естественных и гуманитарных наук.»

## ТЕМА 1 ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ АТОМА УГЛЕРОДА

Многообразие органических соединений во многом объясняется уникальной способностью атомов углерода образовывать углерод-углеродные цепочки различной длины благодаря высокой прочности химических связей С – С. При этом углеродные атомы могут быть соединены друг с другом одинарными, двойными, тройными связями. Возможно образование разнообразных разветвлённых цепей и циклических структур, которые к тому же могут включать в себя другие атомы (кислород, азот, серу и т.д.).

Рассмотрим строение атома углерода. Его электронная формула имеет вид:  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Атом содержит два энергетических уровня, валентные электроны ( $2s^2 2p^2$ ) отделены от ядра единственным электронным слоем. Это обеспечивает прочность взаимодействия ядра и валентных электронов (из-за слабого экранирования поля ядра), а, следовательно, прочность образующихся связей.

В стационарном состоянии атом углерода имеет два неспаренных электрона из четырёх и способен образовать не более трёх химических связей (Рис.1). В возбужденном состоянии у атома четыре неспаренных валентных электрона, способных образовать четыре ковалентные связи.

А) С (стационарное состояние)

Б) С\* (возбуждённое состояние)

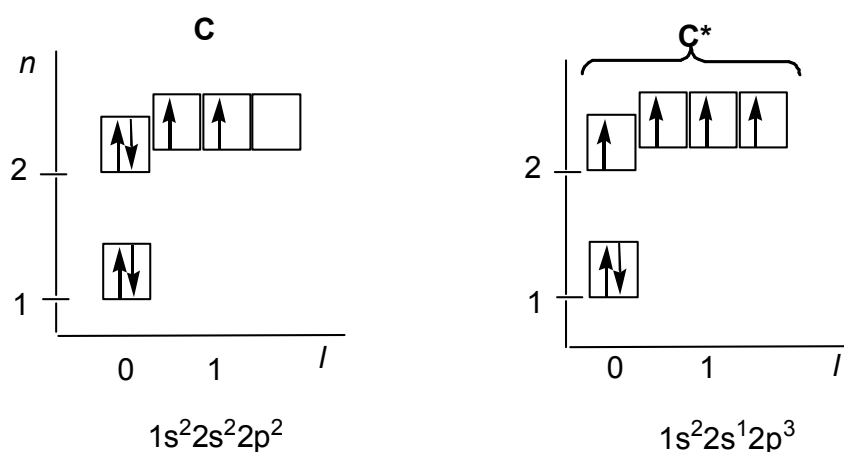


Рис.1. Модели атома углерода в стационарном (А) и в возбуждённом состоянии (Б)

В образовании химических связей участвуют гибридные орбитали атома углерода, образующиеся из атомных s- и p-орбиталей второго энергетического уровня. В молекулах органических соединений атом углерода может находиться в состоянии  $sp$ ,  $sp^2$  и  $sp^3$ -гибридизации. В образовании гибридных орбиталей атома участвует одна s-орбиталь и одна, две или три p-орбитали в зависимости от типа гибридизации. Число гибридных орбиталей равно числу

исходных смешивающихся. Гибридные орбитали располагаются в пространстве таким образом, чтобы максимально удалиться друг от друга. Химические связи образуются в результате перекрывания атомных орбиталей, а их пространственное расположение определяет геометрию молекул.

### 1.1. Типы гибридизации атома углерода

Четыре  $sp^3$ -гибридные орбитали образуются в результате «смешения» одной  $s$ - и трёх  $p$ -орбиталей атома углерода. Эти орбитали расположены под углом  $109^\circ 28'$  друг относительно друга. Они направлены из центра тетраэдра к его вершинам (Рис.2). Такой тип гибридизации характерен для предельных и циклических углеводородов.  $sp^3$ -Гибридные орбитали участвуют в образовании  $\sigma$ -связей в молекулах этих соединений.

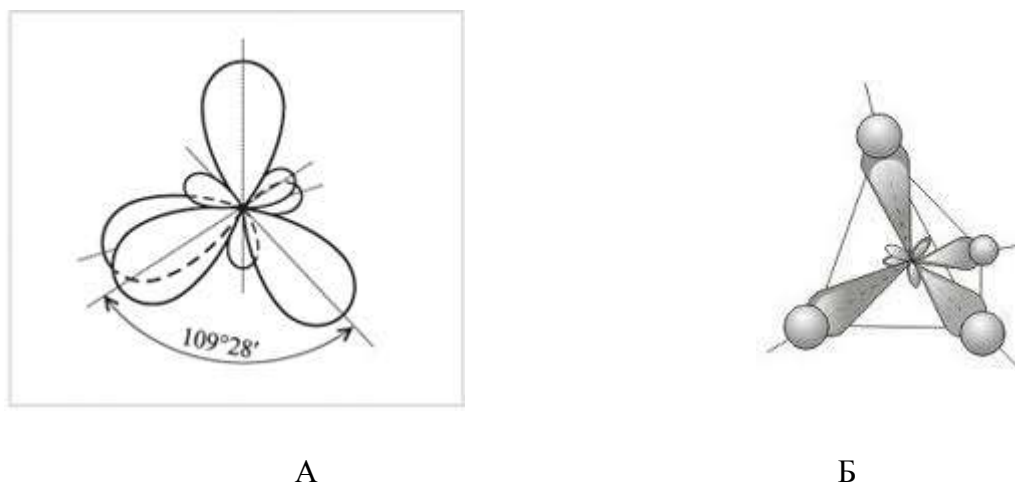


Рис.2. Схема взаимного расположения  $sp^3$ -гибридных орбиталей (А) и модель молекулы метана (Б)

В состоянии  $sp^2$ -гибридизации в атоме углерода образуются три гибридные  $sp^2$  орбитали, расположенные под углом  $120^\circ$  и находящиеся в одной плоскости, и одна  $p$ -орбиталь, перпендикулярная к этой плоскости. Такой тип гибридизации наблюдается в молекулах, содержащих двойные связи. Например, в алкенах или алкадиенах.  $sp^2$ -Гибридные орбитали участвуют в образовании  $\sigma$ -связей, образующих плоский каркас молекулы, а  $p$ -орбитали образуют  $\pi$ -связь, перпендикулярную этой плоскости (Рис.3).

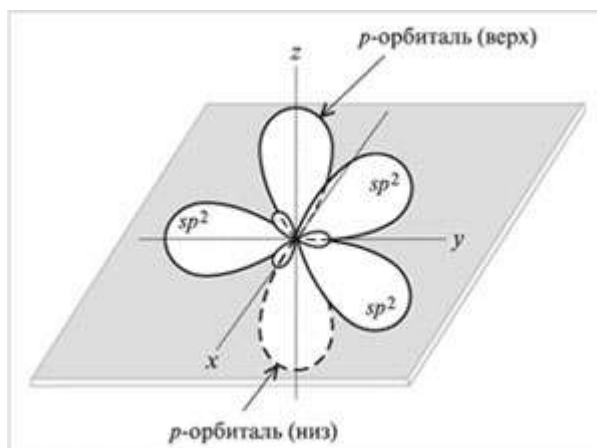


Рис.3. Модель пространственного расположения  $sp^2$ -гибридных орбиталей

В состоянии  $sp$ -гибридизации атом углерода содержит две  $sp$ -гибридные орбитали, расположенные под углом  $180^\circ$  вдоль прямой, и две  $p$ -орбитали, перпендикулярные друг другу и линии расположения гибридных орбиталей.  $sp$ -Орбитали образуют две  $\sigma$ -связи, а  $p$ -орбитали – две  $\pi$ -связи. Между двумя связанными друг с другом атомами углерода, находящимися в состоянии  $sp$ -гибридизации, находится тройная связь (Рис.4). Такое связывание атомов осуществляется в молекулах алкинов.

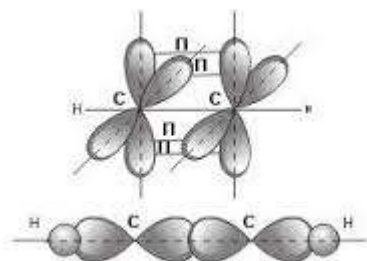


Рис.4. Схема образования тройной связи в молекуле ацетилена

### Вопросы для проверки знаний

1. Представьте модели молекул  $CCl_4$  и  $CH_2Cl_2$ , изображая перекрывание атомных орбиталей.
2. Определите гибридное состояние атомов углерода в представленных молекулах: 1)  $H_2C=CH-CH_3$ ; 2)  $(CH_3)_4C$ ; 3)  $H_3C-C\equiv C-CH=CH_2$ .
3. Определите гибридное состояние атома углерода в молекуле углекислого газа. Представьте модель этой молекулы, изображая перекрывание атомных орбиталей.

## ТЕМА 2 ТЕОРИЯ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Основой органической химии является структурная теория или теория химического строения органических соединений, созданная в XIX веке русским учёным А.М.Бутлеровым и немецким химиком Ф.Кекуле. Основные положения этой теории, сформулированные в современных терминах, следующие:

1) атомы в молекулах связаны друг с другом химическими связями в соответствии с их валентностями. Атом углерода в молекулах органических соединений четырёхвалентен;

2) физические и химические свойства органических соединений зависят не только от их качественного и количественного состава, но и от их структуры, то есть последовательности соединения атомов и их пространственного расположения;

3) атомы в молекуле оказывают взаимное влияние друг на друга.

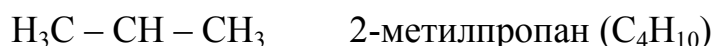
### 2.1. Изомерия

**Изомеры** – вещества, имеющие одинаковый состав, но разное строение молекул и разные свойства. Молекулярные формулы изомеров одинаковы, а структурные формулы различны.

Различают структурную и пространственную изомерию. Структурные изомеры отличаются друг от друга порядком соединения атомов в молекуле, то есть химическим строением. Пространственные изомеры, имеющие одинаковое строение, отличаются расположением атомов в пространстве.

Существуют несколько видов **структурной изомерии**:

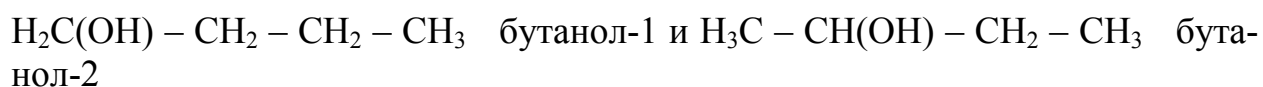
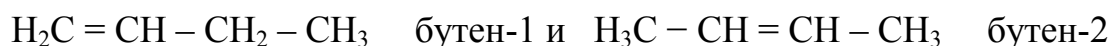
1) *изомерия углеводородного скелета*



|



2) *изомерия положения кратных связей или функциональных групп*



3) *межклассовая изомерия*

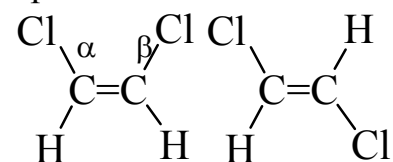


$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH}$  ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ) этиловый спирт (класс одноатомных спиртов);

$\text{HC} \equiv \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$  ( $\text{C}_4\text{H}_6$ ) бутин-1 (класс алкинов) и  $\text{H}_2\text{C} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$  ( $\text{C}_4\text{H}_6$ ) бутадиен-1,2 (класс алкадиенов).

Видами **пространственной изомерии** является *цис*-, *транс*- изомерия (геометрическая изомерия), характерная для соединений содержащих двойную связь или цикл, и оптическая изомерия.

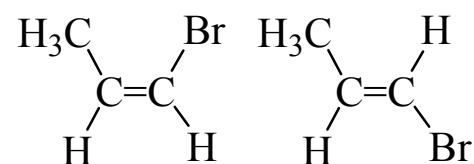
*Цис*-, *транс*-изомеры образуются в том случае, если у атомов углерода при двойной связи оба заместителя разные.



*цис*-1,2-дихлорэтилен



*транс*-1,2-дихлорэтилен



*цис*-1-бромпропен



*транс*-1-бромпропен

Оптические изомеры образуют соединения, имеющие хотя бы один атом углерода, соединённый с четырьмя различными заместителями. Оптические изомеры обладают практически одинаковыми физическими и химическими свойствами, но по-разному взаимодействуют с поляризованным светом.

## 2.2. Химические связи и электронные эффекты

В молекулах органических соединений присутствуют в основном ковалентные связи. Сравнивая значения электроотрицательностей атомов (Табл.1), можно оценить преимущественный характер ковалентной связи.

Таблица 1

Значения электроотрицательностей некоторых атомов ( по Полингу)

Элемент	F	O	N	Cl	Br	C	S	I	H	P
Электроотрицательность	4,0	3,5	3,0	3,0	2,8	2,5	2,5	2,5	2,1	2,1

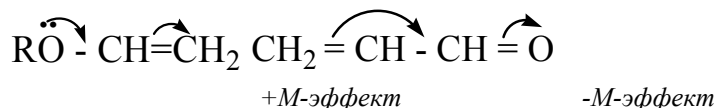
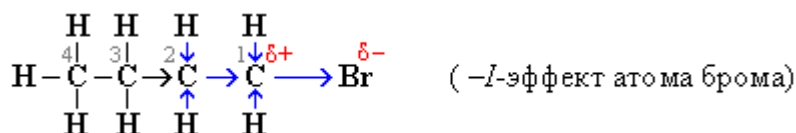
Смещение электронной плотности химических связей вследствие различной электроотрицательности атомов и особенностей их строения называется электронными эффектами. Смещение электронной плотности по  $\sigma$ -



связям называется **индуктивным эффектом** (I-эффект). Смещение электронной плотности по системе  $\pi$ -связей называется **мезомерным эффектом** (M-эффект). Если атом или группа атомов обладают электронодонорными свойствами, то есть увеличивают электронную плотность у соседних с ними атомов углерода, то электронные эффекты этих групп считают положительными (+I, +M-эффект). +I-эффект проявляют алкильные группы, +M-эффект проявляют группы, имеющие неподелённые электронные пары:  $-F$ ,  $-Cl$ ,  $-Br$ ,  $-I$ ,  $-OH$ ,  $-NH_2$ .

Если под воздействием групп атомов, обладающих электроноакцепторными свойствами, электронная плотность в цепи атомов углерода молекулы уменьшается, эффект считается отрицательным ( $-I$ ,  $-M$ -эффект).  $-I$ -эффект проявляют группы:  $-F$ ,  $-Cl$ ,  $-Br$ ,  $-I$ ,  $-OH$ ,  $-NH_2$ ,  $-NO_2$ .  $-M$ -эффект проявляют группы:  $=C=O$ ,  $-NO_2$ ,  $-COOH$ .

Примеры:



### 2.3. Классы органических соединений. Гомологические ряды

Соединения, сходные по строению и свойствам, состав молекул которых отличается друг от друга на одну или несколько групп  $-CH_2-$ , называются **гомологами**. Последовательность гомологов называется **гомологическим рядом**. Группа  $-CH_2-$  называется гомологической разностью. Состав всех молекул одного гомологического ряда может быть представлен общей формулой (Табл.2).

Таблица 2

Формулы гомологических рядов углеводородов

Класс углеводородов	Общая формула
Алканы	$C_nH_{2n+2}$
Алкены	$C_nH_{2n}$
Циклоалканы	$C_nH_{2n}$
Алкины	$C_nH_{2n-2}$
Алкадиены	$C_nH_{2n-2}$

В молекулах органических соединений выделяют углеродный скелет - цепочку связанных друг с другом атомов углерода, и функциональную группу-группу атомов, определяющих химические свойства соединения и принадлежность к определённому классу (Табл.3).

Таблица 3

### Классификация органических соединений по функциональным группам

Класс	Функциональная группа	Название группы	Примеры соединений
Галогенпроизводные углеводородов	-F, -Cl, -Br, -I	Галоген	CH <sub>3</sub> Cl, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br
Спирты	-OH	Гидроксильная группа	CH <sub>3</sub> OH, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH
Альдегиды, кетоны	>C=O	Карбонильная группа	CH <sub>3</sub> CH=O, CH <sub>3</sub> C(O)CH <sub>3</sub>
Карбоновые кислоты	-COOH	Карбоксильная группа	CH <sub>3</sub> COOH, HCOOH
Амины	-NH <sub>2</sub>	Аминогруппа	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>

### Вопросы для проверки знаний

1. Назовите причины многообразия органических соединений.
2. Изобразите структурные формулы всех возможных углеводородов, содержащих четыре атома углерода.
3. Представьте структурные формулы двух различных молекул состава: 1) C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>; 2) C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O; 3) C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O. Назовите классы соединений, к которым принадлежат эти вещества.
4. Сколько существует различных положений одной двойной связи в неразветвлённом скелете из шести атомов углерода?
5. Чем отличаются друг от друга молекулы структурных и пространственных изомеров?
6. Представьте структурные формулы двух изомеров гексана, один из которых может существовать в виде цис- и транс-изомеров, а другой – не может.
7. Сколько существует различных веществ состава CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>?

## ТЕМА 3 УГЛЕВОДОРОДЫ

Соединения, в состав которых входят только атомы углерода и водорода, носят название **углеводородов**. Существует несколько типов такого рода соединений в зависимости от того, как соединены между собой атомы угле-

рода. Углеводороды с открытой цепью называются **ациклическими**, если атомы углерода в молекуле замыкаются в кольцо, то соединения называются **карбоциклическими**. Ациклические углеводороды подразделяются на **предельные**, содержащие одинарные связи, и **непредельные**, содержащие кратные связи. Карбоциклические углеводороды разделяют на алициклические (циклоалканы, циклоалкены) и ароматические (родственные бензолу).

### 3.1. Алканы

#### 3.1.1. Строение молекул, номенклатура, изомерия, физические свойства

**Алканы** – это ациклические углеводороды, атомы углерода в которых соединены между собой одинарными  $\sigma$ -связями. Алканы часто называют **предельными** или **насыщенными** углеводородами, поскольку в них достигнута максимальная степень насыщения атомами водорода. Брутто-формула гомологического ряда алканов  $C_nH_{2n+2}$ . В технической литературе алканы чаще всего называют парафиновыми углеводородами или **парафинами**.

В молекулах алканов атомы углерода находятся в  $sp^3$ -гибридном состоянии, образуя валентные углы  $109^\circ 28'$ .



Рис.5. Модели молекулы метана

Молекулы представляют собой линейные или разветвлённые цепи, количество атомов углерода в которых может существенно различаться. Углеродные каркасы молекул подвижны, они могут изгибаться, сворачиваться и другими способами менять свою форму. Различные пространственные формы молекул, переходящие друг в друга в результате вращения их фрагментов вокруг одинарных связей, называют **конформациями**.

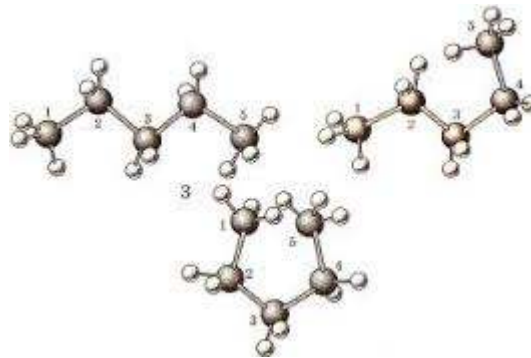
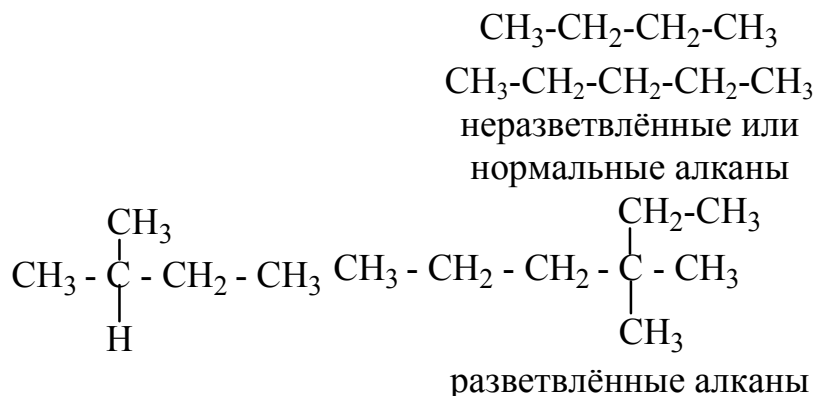


Рис.6. Конформации пентана

На рис.6 представлены различные конформации пентана, все они описываются единственной структурной формулой  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ .

Алканы могут быть с «неразветвлёнными углеродными цепями», если каждый из атомов углерода цепи связан не более чем с двумя атомами углерода, или с «разветвлёнными углеродными цепями», если один или несколько атомов углерода связаны с большим, чем два, атомами углерода.



Неразветвлённые («нормальные») алканы обозначают буквой «н» перед названием углеводорода. Разветвлённые алканы рассматриваются как продукты замещения соответствующих неразветвлённых углеводородов с возможно более длинной углеродной цепью.

Первые четыре представителя гомологического ряда алканов:  $\text{CH}_4$  – метан,  $\text{C}_2\text{H}_6$  – этан,  $\text{C}_3\text{H}_8$  – пропан и  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  – бутан, - имеют тривиальные названия. Начиная с  $\text{C}_5\text{H}_{12}$ , названия гомологов образуются от греческих или латинских числительных и окончания «-ан» (Табл.4).

Таблица 4

#### Состав и названия алканов

Число атомов углерода	Брутто-формула	Название
1	$\text{CH}_4$	Метан
2	$\text{C}_2\text{H}_6$	Этан

3	$C_3H_8$	Пропан
4	$C_4H_{10}$	Бутан
5	$C_5H_{12}$	Пентан
6	$C_6H_{14}$	Гексан
7	$C_7H_{16}$	Гептан
8	$C_8H_{18}$	Октан
9	$C_9H_{20}$	Нонан
10	$C_{10}H_{22}$	Декан
11	$C_{11}H_{24}$	Ундекан
20	$C_{20}H_{42}$	Эйкозан
40	$C_{40}H_{82}$	Тетраконтан

Для того чтобы дать название разветвлённому предельному углеводороду, пользуются системой правил, разработанной Международным союзом чистой и прикладной химии (правила IUPAC).

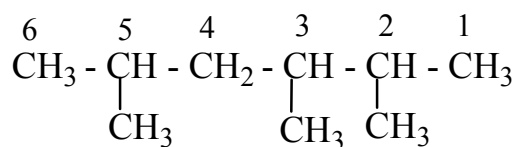
1. В качестве основы выбирается наиболее длинная нормальная цепь атомов углерода; соединённые с ней алкильные группы рассматриваются как заместители.

2. Выбранная главная цепь нумеруется арабскими цифрами, начиная с крайнего атома углерода; заместители получают номера в соответствии с их положением в цепи. Направление нумерации выбирается так, чтобы заместители получили наименьшие номера. Названия алкильных заместителей или радикалов образуются от соответствующих названий алканов с заменой окончания «-ан» на «-ил».

3. Арабскими цифрами указываются номера атомов углерода, при которых находятся заместители, перечисляются радикалы по алфавиту, затем называется главная цепь.

4. Число одинаковых радикалов указывается приставками ди-, три-, тетра-, цифрами указывается положение каждого из одинаковых радикалов.

Пример.



2,3,5-триметилгексан  
(но не 2,4,5-триметилгексан)

Алканы состава  $C_1$ – $C_4$  при комнатной температуре – газы, следующие 12 соединений – жидкости, а начиная с гептадекана  $C_{17}H_{36}$  – твёрдые вещества. В таблице 5 приведены значения температур плавления и кипения некоторых алканов.

Таблица 5

**Физические свойства алканов**

Формула	Название	$T_{пл}, ^\circ C$	$T_{кип}, ^\circ C$
$CH_4$	Метан	-184	-162
$C_2H_6$	Этан	-172	- 89
$C_3H_8$	Пропан	-190	- 42
$C_4H_{10}$	Бутан	-135	- 0,5
$C_5H_{12}$	Пентан	-132	36
$(CH_3)_2CHC_2H_5$	Изопентан	-159	27,8
$C_6H_{14}$	Гексан	-94	69
$C_7H_{16}$	Гептан	-91	98
$C_8H_{18}$	Октан	-57	126
$C_9H_{20}$	Нонан	-54	151
$C_{10}H_{22}$	Декан	-30	174
$C_{15}H_{32}$	Пентадекан	10	271
$C_{20}H_{42}$	Эйкозан	37	343
$C_{50}H_{102}$	Пентаконтан	93	-
$C_{100}H_{202}$	Гектан	115	-

Алканы – неполярные соединения, поэтому они практически не растворимы в воде, но хорошо растворимы в неполярных растворителях.

**3.1.2. Химические свойства алканов**

В молекулах алканов все четыре валентности атома углерода задействованы на образование одинарных  $\sigma$ -связей с четырьмя соседними атомами. Связи C–C и C–H достаточно прочны, поэтому реакционная способность этих соединений низкая. Основным механизмом реакций с участием алканов является радикальное замещение. Эти процессы требуют достаточно большой затраты энергии и поэтому протекают только в присутствии катализаторов или при высоких температурах, либо при интенсивном освещении. Радикальное фотохимическое хлорирование и бромирование – характерные реакции алканов.

**Хлорирование.** В процессе взаимодействия метана с хлором на свету происходит последовательное замещение атомов водорода с образованием смеси хлорпроизводных метана.

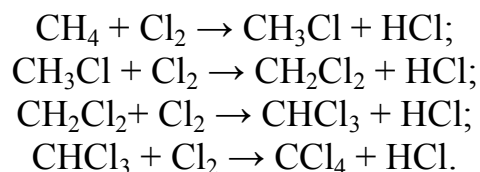
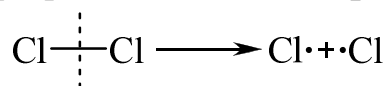
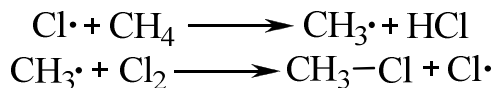


Схема механизма цепного радикального хлорирования метана.

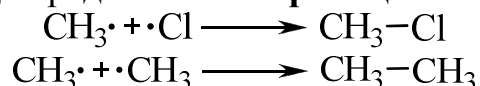
**I стадия:**гомолитический разрыв связи; **инициирование цепи**



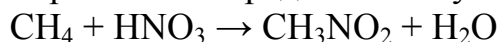
**II стадия:** рост цепи



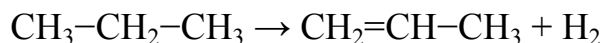
**III стадия:** рекомбинация радикалов – **обрыв цепи**



**Нитрование.** Нитрование алканов – реакция замещения атома водорода на нитрогруппу – осуществляется действием азотной кислоты в газовой фазе при 400<sup>0</sup>С. Реакция протекает по радикальному механизму.

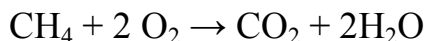


**Дегидрирование.** Алканы отщепляют водород при нагревании до 400-600<sup>0</sup>С в присутствии катализаторов: Ni, Pt, Pd, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – при этом образуются алкены.



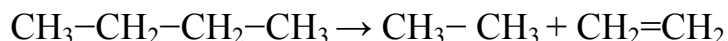
При дегидрировании алканов, содержащих больше пяти атомов углерода, образуются циклоалканы.

**Окисление.** В присутствии избытка кислорода алканы полностью сгорают до воды и углекислого газа.



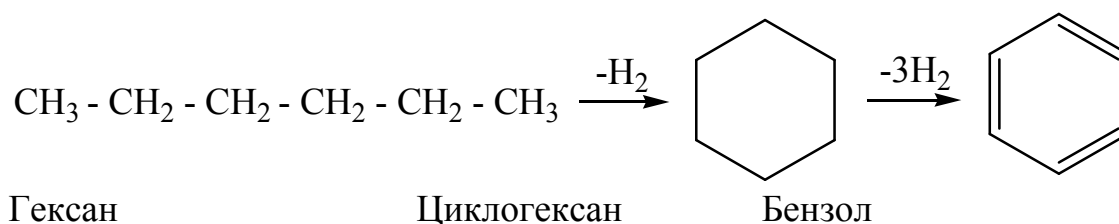
При проведении окисления в присутствии катализаторов возможно получение из алканов карбоновых кислот, кетонов и спиртов.

Нагревание алканов при температуре 500-700<sup>0</sup>С приводит к разрыву связей С-С, в результате чего образуются предельные и непредельные углеводороды с меньшим числом атомов углерода. Этот процесс называется **термическим крекингом**.



Проведение крекинга в присутствии катализаторов – смеси оксидов алюминия и кремния – вызывает образование разветвлённых изомерных алканов. Это процесс **каталитического крекинга**.

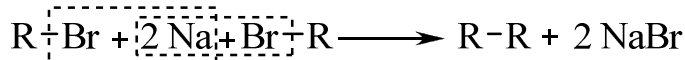
Нагревание неразветвлённых алканов при повышенном давлении (4-5 атм) в присутствии катализатора платины приводит к образованию ароматических углеводородов. Этот процесс называется **рифформингом**.



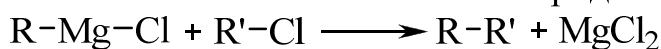
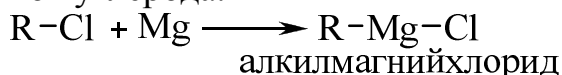
### 3.1.3. Получение и применение алканов

Алканы получают фракционной перегонкой сырой нефти. Поэтому лабораторные методы синтеза немногочисленны и мало используются на практике.

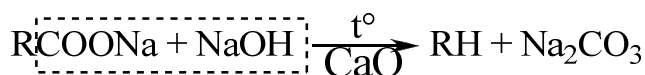
**Реакция Вюрца** позволяет синтезировать алканы с чётным числом атомов углерода (удвоение углеродного скелета).



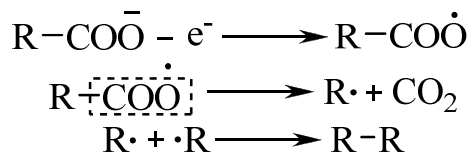
По **реакции Гриньяра** получают углеводороды как с чётным, так и с нечётным числом атомов углерода.



**Декарбоксилированием солей** карбоновых кислот при их сплавлении со щелочами синтезируют углеводороды с меньшим на один числом атомов углерода, чем было в составе кислоты.



В процессе **электролиза растворов солей карбоновых кислот** (синтез Кольбе) на аноде образуются углеводороды.



Алканы используются в быту и на производстве как горючее: природный газ – в газовых горелках, бензин, керосин и газойль – автомобильное и авиационное топливо, мазут – на тепловых электростанциях. Алканы – сырьё для синтеза разнообразных органических веществ: алкенов, алкинов, спиртов, альдегидов, кетонов, кислот. Они хорошие растворители для малополярных веществ.

### 3.1.4. Природные источники углеводородов

Природными источниками углеводородов являются природный газ, нефть и каменный уголь.

Природный газ, в зависимости от месторождения, содержит 84-99% метана. Он используется в первую очередь как эффективное топливо.

В состав нефти входят алканы, циклоалканы и арены, а также органические соединения серы, азота и кислорода. Состав сырой нефти зависит от месторождения. Основными компонентами нефти являются неразветвлённые и разветвлённые углеводороды с числом атомов углерода от одного до сорока. Более 90% добываемой нефти идёт на производство различных видов топлива, около 10% - на химическую переработку.



Современная переработка нефти включает первичную переработку (атмосферно-вакуумная перегонка) и вторичную (пиролиз, различные виды крекинга, риформинг).

Перегонка нефти, осуществляемая в ректификационных колоннах, позволяет разделить нефть на фракции в зависимости от температуры кипения. Наибольшую ценность имеют лёгкие фракции – бензин и керосин – выход которых при перегонке около 15%. Характеристики основных фракций нефти представлены в таблице 6.

Таблица 6

### Фракционный состав нефти

Фракция	Температура кипения, °С	Число атомов углерода	Использование
Газ	20	1 – 4	Топливо
Петролейный эфир	20 – 100	5 – 7	Растворитель
Бензин	35 – 205	5 – 12	Горючее для двигателей внутреннего сгорания
Керосин	175 – 300	12 – 18	Горючее для реактивных двигателей
Соляровое масло (газойль)	200 – 400	14 – 25	Горючее для дизельных двигателей, топливо для промышленных печей
Смазочные масла	Труднолетучи	20 – 34	Смазка
Парафин	Нелетучие соединения	25 – 40	Изоляционный материал в электротехнике. Медицина, пищевая промышленность
Битум (асфальт)	Нелетучие соединения	30 – 40	Дорожные и кровельные покрытия

Качественный бензин сгорает в двигателе внутреннего сгорания без детонации. Количественной мерой детонационной стойкости бензина является **октановое число**. Именно оно написано на всех бензозаправках, и от него зависит качество и цена бензина. Для повышения детонационной стойкости есть два пути. Первый – повысить в составе бензина долю разветвлённых и ароматических соединений. Вторым – ввести в топливо небольшие количества специальных добавок. Обычно используют оба пути.

Чтобы определить антидетонационные свойства углеводородного топлива, в 1930-х была предложена специальная шкала, в соответствии с которой стойкость данного бензина к детонации сравнивается со стойкостью стандартных смесей. В качестве стандартов были выбраны два вещества:

гептан нормального строения и один из изомеров октана – 2,2,4-триметилпентан (его называют «изооктаном»). Смесь паров гептана с воздухом при сильном сжатии легко детонирует, поэтому его детонационная стойкость принята за ноль. Изооктан, будучи разветвлённым углеводородом, устойчив к детонации, и его качество принимают равным 100. Октановое число определяют так. Готовят смесь из нормального гептана и изооктана, которая по своим детонационным характеристикам эквивалентна испытываемому бензину. Процентное содержание изооктана в этой смеси и есть октановое число бензина.

Неразветвлённые алканы имеют низкие октановые числа. Высокие октановые числа имеют разветвлённые алканы и ароматические углеводороды. Для повышения качества бензина выделяемые нефтяные фракции подвергают дальнейшей химической переработке.

### Вопросы для проверки знаний

1. Представьте структурные формулы соединений: 1) 2,2,4-триметилпентана; 2) 2-метил-4-изопропилпентана; 3) 2-метил-3-этилпентана.
2. Назовите соединения: 1)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ; 2)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$ ; 3)  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ; 4)  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Cl}$ .
3. Представьте структурную формулу алкана, молекула которого содержит 26 атомов. Назовите этот углеводород, если его скелет не разветвлён.
4. Объясните, почему алканы не могут участвовать в реакциях присоединения.
5. Запишите в общем виде уравнения реакций алканов с кислородом (полное сгорание) и с хлором (замещение одного атома водорода).
6. Перечислите алканы, использующиеся в повседневной жизни.
7. Предложите способы получения пропана в реакциях: 1) без изменения углеродной цепи; 2) с удлинением углеродной цепи; 3) с уменьшением углеродной цепи.
8. В схеме реакции назовите вещество «X»:  $\text{X} + \text{NaOH} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_8 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ .
9. Напишите уравнения реакций, соответствующие цепочке превращений:  $\text{CH}_4 + \text{Br}_2 \rightarrow \text{X}_1$ ;  $\text{X}_1 + \text{Na} \rightarrow \text{X}_2$ ;  $\text{X}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{X}_3$ ;  $\text{X}_3 + \text{Na} \rightarrow \text{X}_4$ .

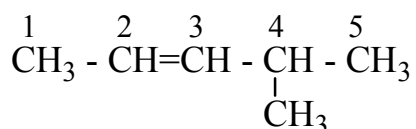
## 3.2. Алкены

### 3.2.1. Строение молекул и номенклатура

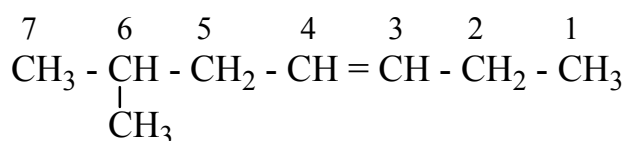
Алкены – это ациклические углеводороды, содержащие одну двойную связь между атомами углерода. Общая формула гомологического ряда алкенов –  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ . Алкены называют ненасыщенными или непредельными углево-

дородами, так как эти соединения в меньшей степени насыщены атомами водорода по сравнению с алканами (предельными углеводородами).

Названия алкенов строятся из названий алканов путём замены суффикса *-ан* на *-ен* или на *-илен* (по рациональной номенклатуре). Например:  $C_2H_4$  – этен или этилен;  $C_3H_6$  – пропен или пропилен. Для того чтобы назвать алкен, выбирается главная углеродная цепь, содержащая двойную связь. Нумерация цепи начинается с того конца, к которому ближе двойная связь.

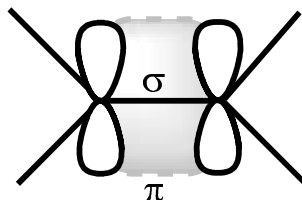


4-метилпентен-2 (а не 2-метилпентен-3)



6-метилгептен-3

Каждый из двух атомов углерода, находящихся в  $sp^2$ -гибридном состоянии образует три  $\sigma$ -связи, расположенные под углом  $120^\circ$ , а  $p$ -электроны, расположенные перпендикулярно плоскости  $\sigma$ -связей, образуют  $\pi$ -связь.



Непредельным соединениям ряда этилена свойственны структурная изомерия углеродного скелета, изомерия положения двойной связи и пространственная *цис-транс*-изомерия.

Алкены не растворимы в воде, но хорошо растворимы в неполярных растворителях: бензоле, эфирах, хлороформе. Плотность их меньше воды.

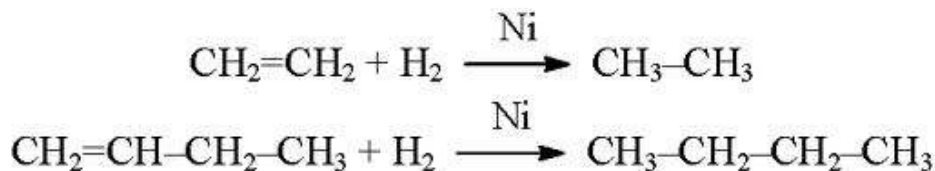
Температуры кипения повышаются с увеличением длины цепи и очень близки к температурам кипения алканов.

### 3.2.2. Химические свойства алкенов

Наличие двойной связи обеспечивает участие алкенов в реакциях **электрофильного присоединения**. К молекулам алкенов могут присоединяться молекулы водорода, галогенов, галогеноводородов, воды. В этих реакциях

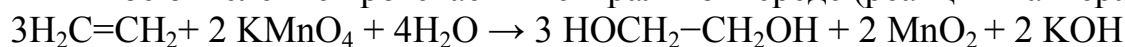


**Гидрирование** – присоединение водорода – протекает в присутствии катализаторов – никеля, платины, палладия. Реакция не требует высоких температур и давлений.



**Окисление алкенов**, в отличие от алканов, протекает легко. Реакция протекает под действием водного раствора перманганата калия. Состав продуктов зависит от характера среды, в которой проводится окисление.

Мягкое окисление протекает в нейтральной среде (реакция Вагнера).

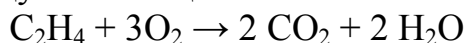


Жёсткое окисление проводится кислыми растворами  $\text{KMnO}_4$  или  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  при нагревании.

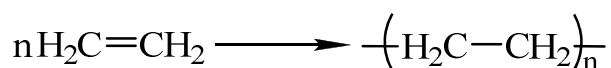


При пропускании алкенов через раствор перманганата калия наблюдается исчезновение малиновой окраски  $\text{KMnO}_4$ .

Алкены горят на воздухе светящимся пламенем.

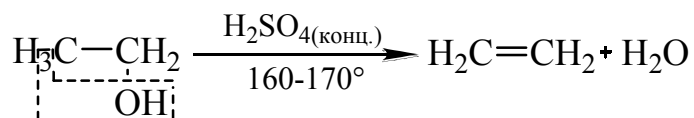


**Реакции полимеризации** с участием алкенов могут протекать по радикальному или ионному механизмам и лежат в основе промышленного синтеза полимеров. В общем виде схему полимеризации полиэтилена можно представить так:

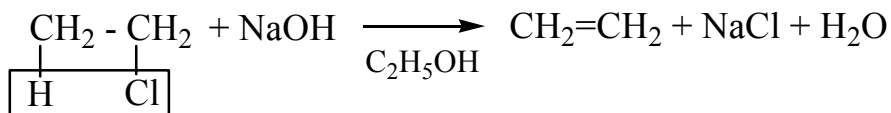


### 3.2.3. Получение и применение алкенов

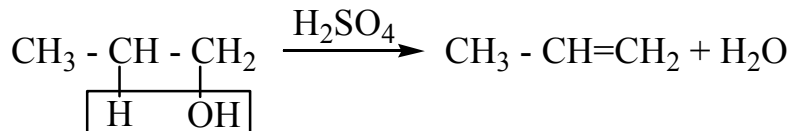
В промышленности алкены получают путём каталитического дегидрирования алканов и термическим крекингом нефтепродуктов. В лаборатории алкены получают **дегидратацией спиртов**, проводя её нагреванием в присутствии серной кислоты.



Действием спиртового раствора щёлочи, цинковой пыли на галогенопроизводные алканов также можно получить алкены.



Дегидратация и дегидрогалогенирование спиртов осуществляется по **правилу Зайцева: атом водорода отщепляется преимущественно от менее гидрогенизированного атома углерода.**



Наиболее широкое применение в промышленном органическом синтезе находят первые представители гомологического ряда алкенов – этилен, пропилен и бутилен, которые получают при крекинге нефти. Они служат исходным сырьём для получения спиртов, хлорзамещённых углеводородов, альдегидов, кетонов, карбоновых кислот. Полиэтилен, полипропилен, полистирол – полимеры – многотоннажные продукты, полученные полимеризацией алкенов.

### Вопросы для проверки знаний

1. Представьте структурные формулы всех непредельных углеводородов состава  $\text{C}_5\text{H}_{10}$  и назовите их.
2. Приведите формулу простейшего алкена, имеющего изомерный ему циклоалкан.
3. Напишите структурные формулы соединений: 1) 2-метилпентен-2; 2) 3,4-диэтилгексен-3; 3) 2-метилбутадиен-1,3; 1-метилциклопентен.
4. Запишите формулу этиленового углеводорода, молекула которого содержит 21 атом. Приведите структурные формулы одного гомолога и одного изомера этого соединения.
5. Запишите в общем виде уравнения реакций присоединения к алкенам: 1) водорода; 2) хлороводорода; 3) брома; 4) воды.
6. Приведите уравнения реакций, с помощью которых можно отличить этан от этена.
7. Укажите вещества, с которыми в обычных условиях реагируют и алкены, и алканы.
8. Запишите уравнение реакции полимеризации пропена.
9. Запишите уравнения двух реакций, в которых образуется этилен. Укажите условия протекания этих реакций.
10. Запишите уравнения реакций отщепления галогеноводорода от 1) 1-хлорбутана; 2) 2-хлорбутана. В каком случае образуется смесь продуктов?

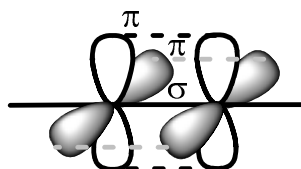
### 3.3. Алкины (ацетиленовые углеводороды)

**Алкинами** называются ненасыщенные ациклические углеводороды, содержащие в молекуле одну тройную связь между атомами углерода. Общая формула гомологического ряда алкинов  $C_nH_{2n-2}$ .

Простейший алкин – ацетилен – был открыт в 1836 г. Э. Дэви в светильном газе.

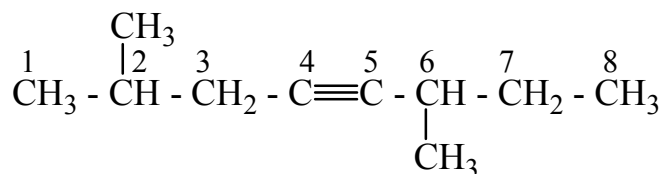
#### 3.3.1. Строение молекул и номенклатура

Атомы углерода, участвующие в образовании тройной связи, находятся в  $sp$ -гибридном состоянии. Угол между двумя гибридными орбиталями –  $180^\circ$ , два  $p$ -электрона каждого атома задействованы на образование двух  $\pi$ -связей, расположенных во взаимно перпендикулярных плоскостях.



Для алкинов характерна изомерия положения кратной связи и изомерия углеродного скелета.

Названия алкинов строятся аналогично названиям алкенов: главная цепь должна содержать тройную связь, атом углерода при тройной связи должен получить наименьший номер. В названиях суффикс *-ан* соответствующего предельного углеводорода меняется на *-ин*.



2,6-диметил октин-4

#### 3.3.2. Химические свойства алкинов

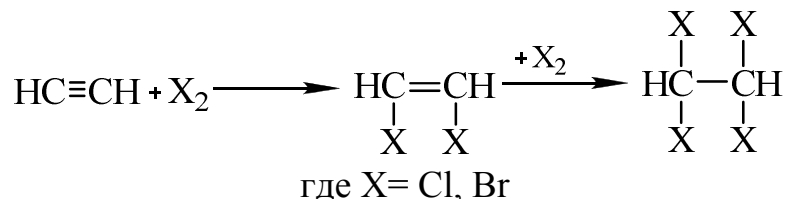
Наличие тройной связи в молекулах алкинов определяет их склонность к реакциям присоединения. Однако, в отличие от алкенов, могут протекать и реакции замещения «кислого» атома водорода.

**Присоединение по тройной связи.** Водород, хлор и бром присоединяются к алкинам в две стадии.

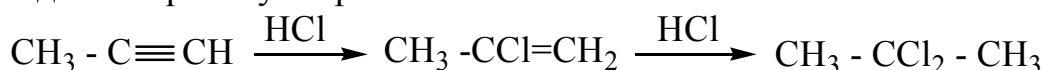


Катализаторами для процесса гидрирования служат никель, платина и палладий.

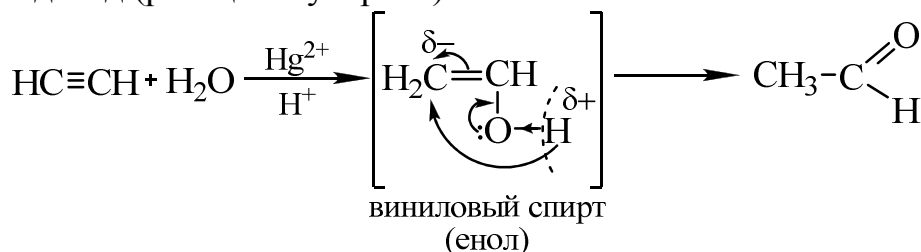
Присоединение галогенов протекает медленнее, чем к алкенам. Обесцвечивание бромной воды может служить качественной реакцией на тройную связь.



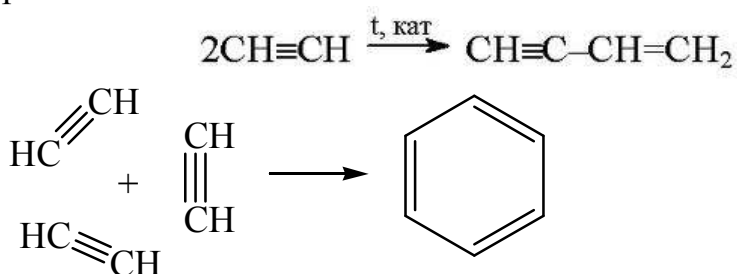
Галогенводороды присоединяются к алкинам с образованием галогеналкенов, а затем дигалогеналканов. Присоединение к несимметричным алкинам идет по правилу Марковникова.



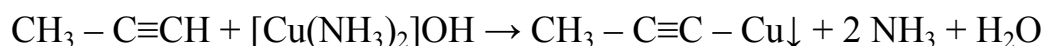
Ацетилен взаимодействует с водой в присутствии солей ртути, образуя ацетальдегид (реакция Кучерова).



Молекулы алкинов могут реагировать друг с другом, образуя димеры и тримеры.



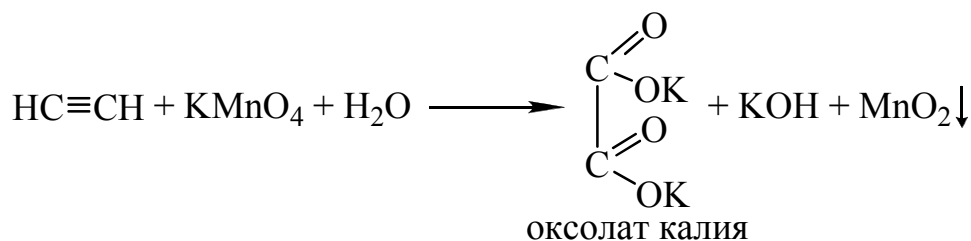
**Реакции замещения.** Атом водорода в молекуле ацетилена обладает «кислыми» свойствами, так как электронная плотность по связи С–Н сильно смещена к атому углерода. Это обусловлено высоким значением электроотрицательности sp-гибридного атома углерода. «Кислый» атом водорода способен замещаться на металл под действием солей ртути, меди, серебра, а также металлического натрия.



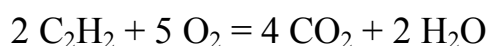
Образующиеся ацетилениды неустойчивые вещества, разлагающиеся со взрывом.



**Реакции окисления** с участием алкинов протекают труднее, чем с алкенами. Обесцвечивание раствора перманганата калия под действием алкинов можно рассматривать как качественную реакцию на тройную связь.



Алкины горят коптящим пламенем на воздухе, в присутствии кислорода происходит полное сгорание до углекислого газа и воды, яркость пламени исчезает. Температура пламени при этом достигает  $2800^\circ\text{C}$ .



### 3.3.3. Способы получения и применение алкинов

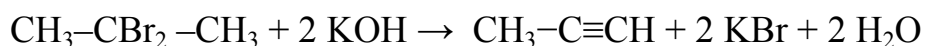
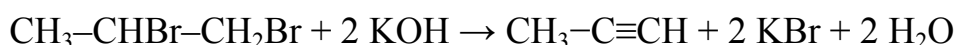
В промышленности и в лаборатории ацетилен получают обработкой карбида кальция водой.



Другим промышленным способом является пиролиз метана, проводимый при температуре около  $1500^\circ\text{C}$ .



В лаборатории алкины получают действием спиртового раствора щелочи при нагревании на дигалогеналканы.



Ацетилен применяется для сварки и резки металлов. А также служит исходным сырьем для синтеза различных органических соединений: уксусного альдегида, уксусной кислоты, винилацетата, изопрена, акрилонитрила.

### Вопросы для проверки знаний

1. Запишите структурные формулы алкинов состава  $\text{C}_5\text{H}_8$  и назовите их.
2. Какие виды изомерии характерны для алкинов? Приведите примеры изомеров каждого вида.
3. Назовите углеводороды: 1)  $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-C}_2\text{H}_5$ ; 2)  $\text{HC}\equiv\text{C-CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_3$ .
4. Запишите в общем виде уравнения реакций присоединения к алкинам избытка 1) водорода, 2) хлороводорода, 3) брома, 4) воды.
5. Каким образом химически разделить смесь этилена и ацетилена? Запишите уравнения реакций.

6. С помощью каких реакций можно отличить бутин-1 от бутина-2?
7. Запишите уравнения реакций, соответствующих последовательности превращений:  $Al_2C_3 \rightarrow X \rightarrow Y \rightarrow Ag_2C_2$ .
8. Запишите уравнение процесса тримеризации пропина. Возможно ли для пропина протекание реакции димеризации?
9. Запишите формулу алкина, состоящего из 16 атомов. Приведите структурные формулы одного гомолога и одного изомера этого соединения.

### 3.4. Ароматические углеводороды. Арены

**Ароматичность** – понятие, характеризующее совокупность структурных, энергетических свойств и особенностей реакционной способности циклических соединений с системой сопряжённых связей. Термин введён Ф. А. Кекуле (1865) для описания свойств соединений, структурно близких к бензолу - родоначальнику класса ароматических соединений.

**Арены** или ароматические углеводороды – это соединения, молекулы которых содержат одну или несколько устойчивых циклических групп атомов, называемых бензольными кольцами или ядрами.

Бензол является родоначальником гомологического ряда аренов, общая формула которых  $C_nH_{2n-6}$ .

#### 3.4.1. Структура бензольного кольца

Все атомы углерода в кольце находятся в  $sp^2$ -гибридном состоянии, образуют между собой и с атомами водорода углы  $120^\circ$ , длины всех углерод-углеродных связей одинаковы и равны 0,140 нм. Это меньше, чем длина одинарной C-C связи 0,154 нм, но больше, чем длина двойной связи C=C 0,139 нм. Шесть негибридных p-орбиталей располагаются перпендикулярно плоскости кольца, в равной степени перекрываются между собой и образуют единое  $\pi$ -электронное облако или  $\pi$ -систему.

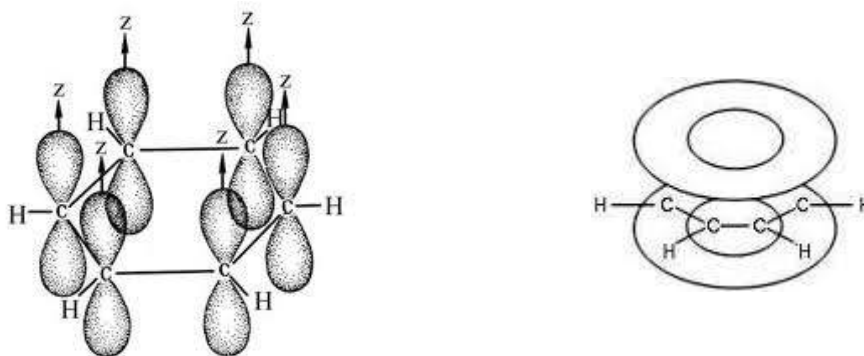


Рис.7. Модели электронной  $\pi$ -системы в молекуле бензола

Структурная формула молекулы бензола претерпела несколько исторических изменений по мере накопления информации о свойствах этого соединения.

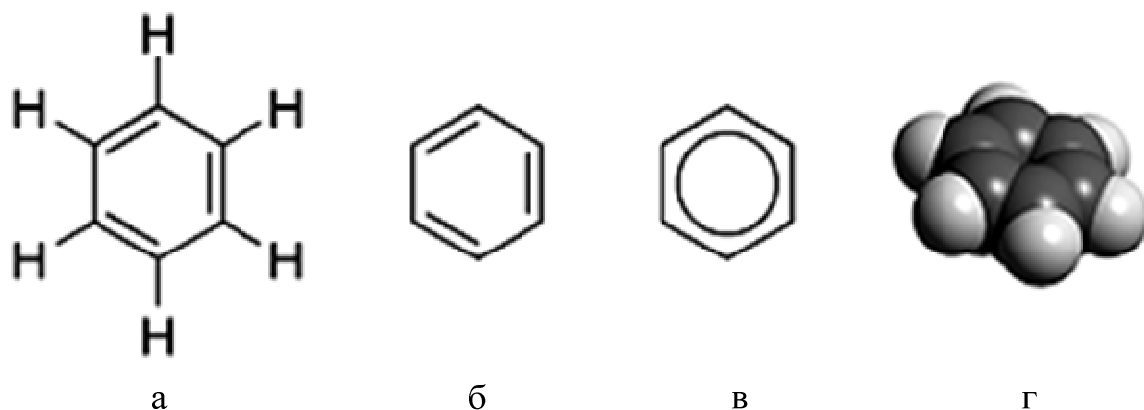


Рис. 8. Модели молекулы бензола

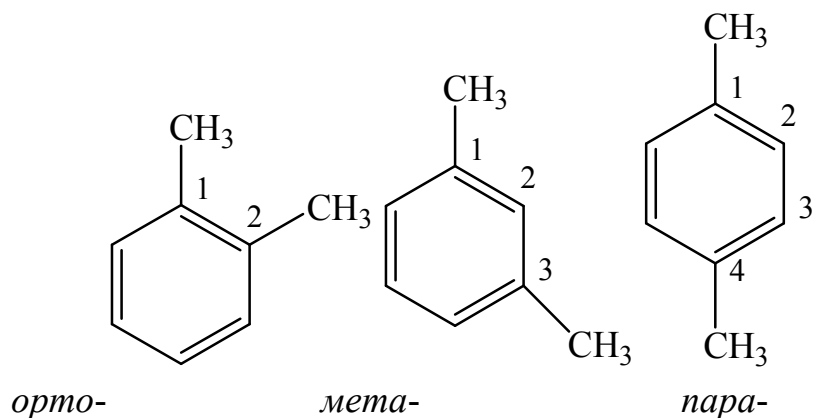
Первые две формулы (рис. 8 а, б), предложенные в 1865 г. Кекуле с чередованием одинарных и двойных связей. Третья формула (рис. 8 в) предложена Л. Полингом, в ней окружность, вписанная в шестиугольник, подчёркивает отсутствие фиксированных двойных связей и наличие единого  $\pi$ -электронного облака, охватывающего все шесть атомов углерода цикла.

Немецкий физик Э.Хюккель в 1931 г. сформулировал общие **принципы ароматичности**. Ароматической является только плоская циклическая молекула, содержащая делокализованную (равномерно распределённую по циклу) систему  $\pi$ -связей, включающих  $(4n+2)$   $p$ -электрона, где  $n=0, 1, 2, 3, \dots$

### 3.4.2. Номенклатура и изомерия гомологов бензола

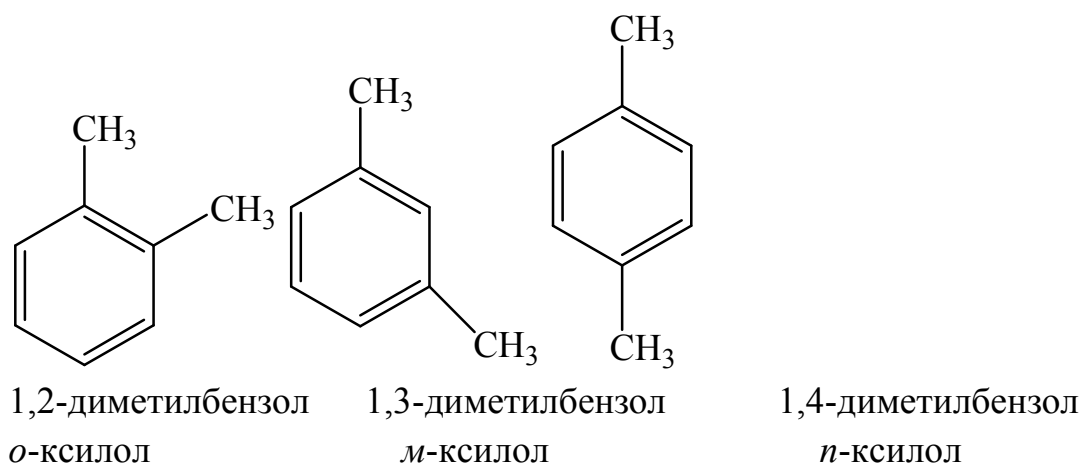
Молекула бензола представляет собой правильный шестиугольник, следовательно, если заместитель в кольце один, то такое соединение не имеет ароматических изомеров, так как все шесть атомов кольца эквивалентны.

Если в кольце есть два заместителя, то они могут располагаться друг относительно друга в трёх разных положениях: рядом (*орто*-положение), через один атом углерода (*мета*-положение) и через два атома (*пара*-положение).



Названия ароматических углеводородов включает слово «бензол» с указанием положения и названия заместителей. Нумерация атомов углерода бензольного кольца ведётся так, чтобы сумма номеров заместителей была наименьшей.

Многие гомологи бензола имеют тривиальные названия. Например: метилбензол – толуол, диметилбензол – ксилол, винилбензол – стирол, изопропилбензол – кумол и др.



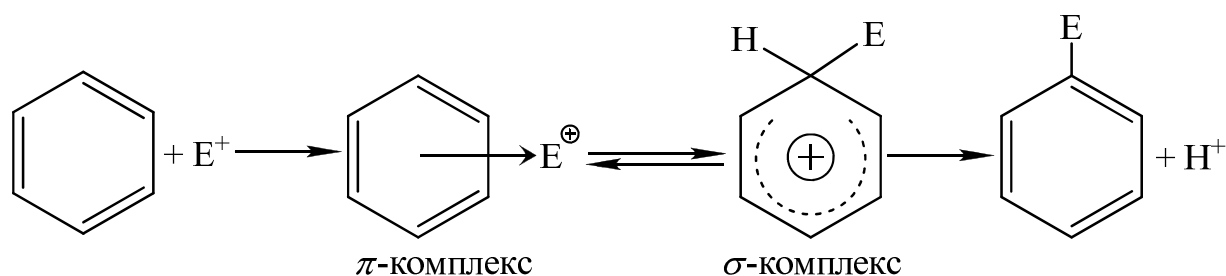
### 3.4.3. Физические свойства бензола и его гомологов

Бензол представляет собой бесцветную жидкость с характерным запахом, не растворимую в воде,  $T_{\text{кип.}} = 80^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{пл.}} = 5^{\circ}\text{C}$ . Бензол ядовит. Гомологи бензола представляют собой также бесцветные, сильно преломляющие свет жидкости. Они нерастворимы в воде, но хорошо растворимы в органических растворителях. При этом сами являются растворителями для многих веществ. Легко воспламеняются и горят ярким, сильно коптящим пламенем. С воздухом образуют взрывоопасные смеси.

### 3.4.4. Химические свойства

Химические свойства ароматических соединений определяются наличием электронной  $\pi$ -системы, которая делает молекулу стабильной. Поэтому бензол и его гомологи, в отличие от ненасыщенных соединений, почти не участвуют в реакциях присоединения, а характерным для них типом реакций является **электрофильное замещение** атомов водорода в бензольном кольце.

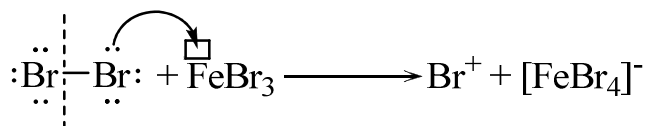
Реакции этого типа подчиняются общему уравнению:

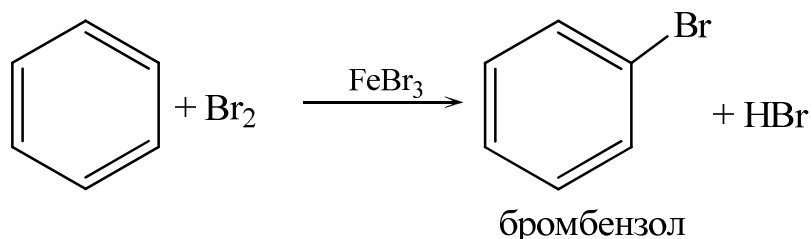


На первой стадии реакции в качестве промежуточного продукта образуется донорно-акцепторный  $\pi$ -комплекс, в котором ароматическая система бензольного кольца сохраняется. На второй стадии  $\pi$ -комплекс превращается в  $\sigma$ -комплекс, который стабилизируется, превращаясь в ароматическую систему, в результате отщепления протона. Чаще всего стадией, определяющей скорость реакции, является образование  $\sigma$ -комплекса.

Наиболее важными реакциями электрофильного замещения являются галогенирование, нитрование, сульфирование, алкилирование и ацилирование.

**Галогенирование** (хлорирование, бромирование) осуществляется в присутствии катализатора, вызывающего поляризацию молекулы галогена с образованием электрофильной частицы, атакующей бензольную  $\pi$ -систему. Наиболее распространённым является случай акцептирования аниона, когда поляризация осуществляется действием галогенидов координационно ненасыщенных (имеющих пустые квантовые ячейки) элементов – обычно  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{FeBr}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ .

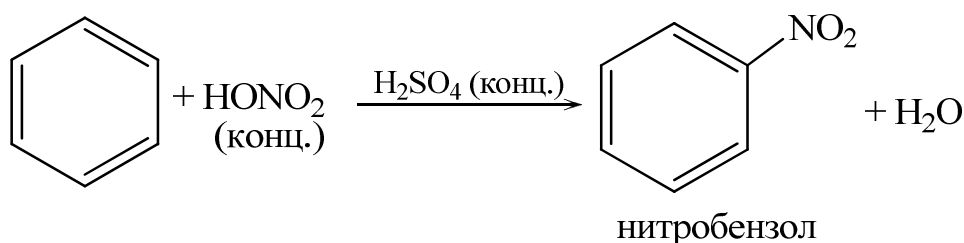




**Нитрование** бензола проводят смесью концентрированных серной и азотной кислот (нитрующей смесью). В смеси кислот устанавливается равновесие:

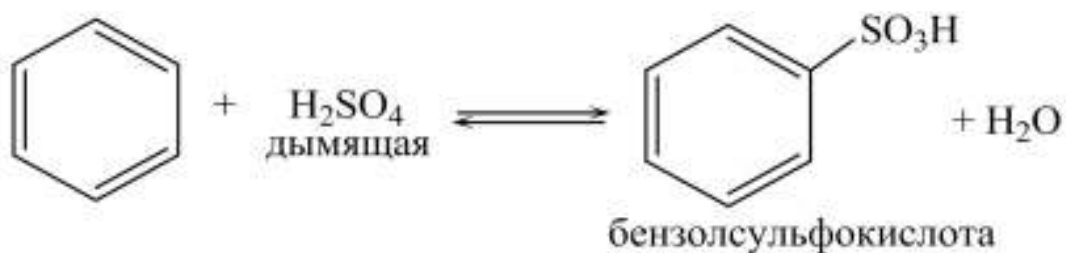


В качестве нитрующего агента выступает частица  $\text{NO}_2^+$ .

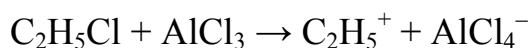


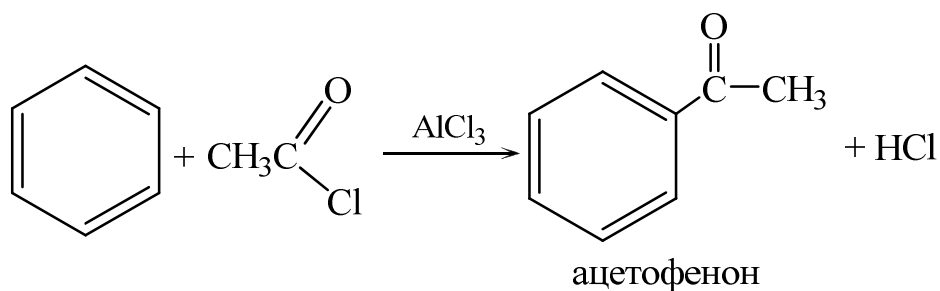
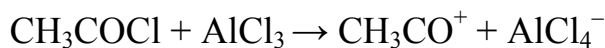
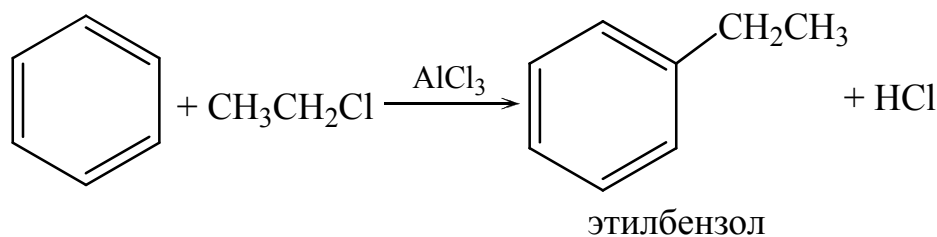
Образующийся нитробензол – тяжёлая желтоватая жидкость с запахом горького миндаля.

**Сульфирование** бензола осуществляется нагреванием с концентрированной серной кислотой (лучше «дымящей», олеумом). Установлено, что сульфорирующей частицей является  $\text{SO}_3$ . Данная реакция обратима.



Замещение атома водорода на алкильную или ацильную группу протекает в присутствии тех же катализаторов, что и галогенирование ( $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{FeBr}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ). Эти процессы носят названия алкилирования и ацилирования по Фриделю-Крафтсу. В качестве алкилирующих агентов используются алкилгалогениды, а в качестве ацилирующих – галогенангидриды и ангидриды карбоновых кислот. В обоих случаях в присутствии кислот Льюиса образуются карбокатионы, играющие роль электрофила в реакциях замещения.





Реакции электрофильного замещения долгое время рассматривались в качестве признака ароматического характера различных соединений.

#### 3.4.4.1. Влияние заместителей на протекание реакций электрофильного замещения

Если бензольное кольцо содержит какие-либо заместители, то симметричность  $\pi$ -системы нарушается, и атака электрофильного реагента направляется в определённое положение молекулы, это зависит от природы заместителя.

В реакциях электрофильного замещения с участием монозамещённого бензола электрофильная частица, атакующая кольцо, направляется в определённое положение (*орто*-, *мета*- или *пара*-), а процесс может протекать быстрее или медленнее по сравнению с незамещённым бензолом. В зависимости от ориентирующего действия и способности активировать или дезактивировать бензольное кольцо различают **заместители первого и второго рода**.

**Заместители первого рода** активируют кольцо, облегчая электрофильное замещение, при этом заместитель направляется в *орто*- и *пара*-положения. К заместителям первого рода относятся атомы или группы атомов, проявляющие  $+M$ - или  $+I$ -эффекты.

Исключительное положение в этом ряду занимают галогены, которые ориентируют заместитель в *орто*- и *пара*-положения благодаря  $+M$ -эффекту, но дезактивируют бензольное кольцо и затрудняют замещение благодаря  $-I$ -эффекту.

**Заместители второго рода** дезактивируют бензольное кольцо, затрудняют электрофильное замещение и направляют входящий заместитель в мета-положение. К заместителям второго рода относятся атомы или группы, обладающие  $-I$  эффектом, но не проявляющие  $+M$  эффекта.

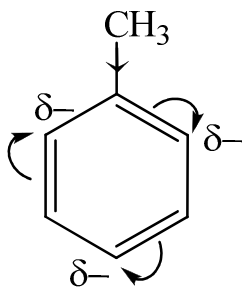
Таблица 7

**Некоторые заместители  
и их влияние на бензольное кольцо**

Заместители первого рода, <i>орто</i> - и <i>пара</i> - ориентанты	Заместители второго рода, <i>мета</i> - ориентанты
-F	-NO <sub>2</sub>
-Cl	-SO <sub>3</sub> H
-Br	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$
-I	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{R} \end{array}$
-OH	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$
-OR	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \diagdown \\ \text{OR} \end{array}$
-NH <sub>2</sub>	-CN
-NR <sub>2</sub>	-CCl <sub>3</sub>
-SH	
-R	

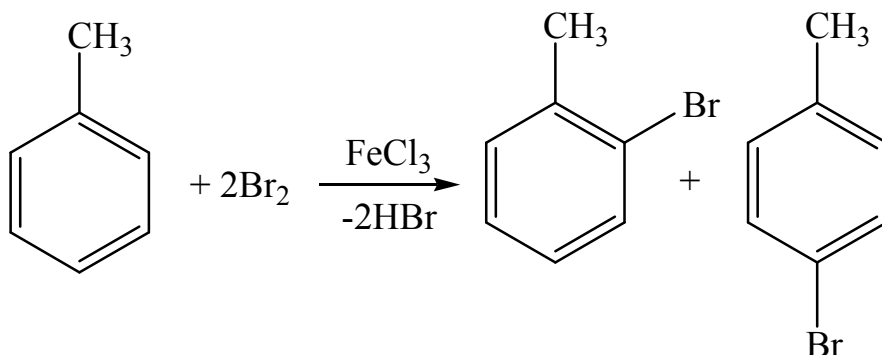
Примером влияния заместителя на реакционную способность молекулы является толуол – метилбензол. Атом углерода метильной группы, находясь в  $sp^3$ -гибридном состоянии, менее электроотрицателен, чем  $sp^2$ -гибридный атом углерода бензольного кольца. За счёт  $+I$ -эффекта электронная плотность связи  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$  смещается с метильной группы к бензольному ядру, создавая в положениях 2,4,6 повышенную электронную плотность.



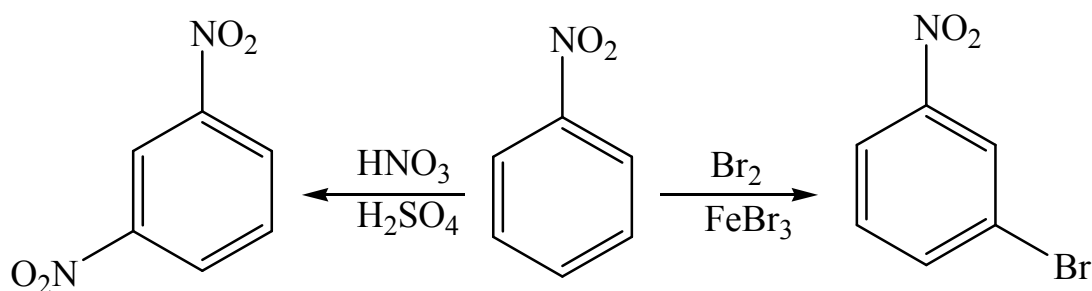


Поэтому толуол легче, чем бензол вступает в реакции электрофильного замещения.

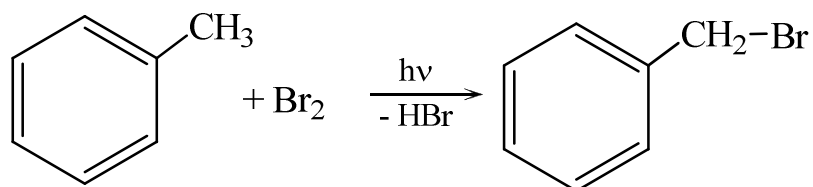
Действие галогенов на толуол в присутствии катализаторов  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{FeBr}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$  приводит к более лёгкому, по сравнению с бензолом, замещению атомов водорода в кольце в орто- и пара-положения.



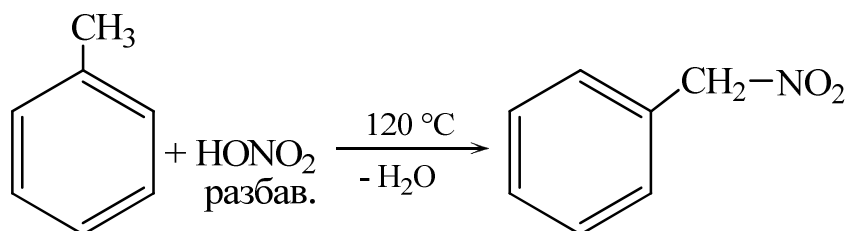
Электрофильное замещение в молекуле нитробензола, соединения, содержащего заместитель второго рода, протекает медленнее, чем для бензола, при этом замещается атом водорода в мета-положении относительно нитро-группы.



**Свободнорадикальное замещение в боковой цепи.** При действии на гомологи бензола галогенов на свету или при нагревании (без добавления катализаторов  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{FeBr}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ) происходит реакция замещения водорода при  $\alpha$ -атоме углерода боковой цепи.

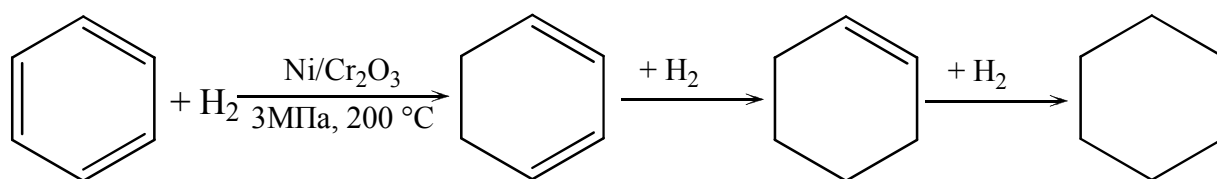


бензилбромид



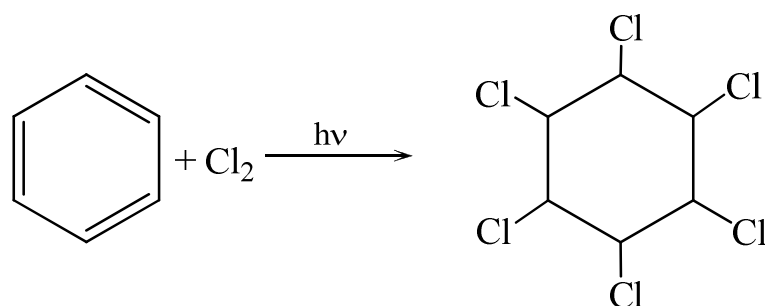
фенилнитрометан

**Реакции присоединения.** Присоединение водорода к молекуле бензола (гидрирование) осуществляется в присутствии катализатора (Ni, Pd) при повышенной температуре и давлении. Причём присоединение первой молекулы водорода требует наибольших энергзатрат, так как связано с нарушением ароматичности. Последующее присоединение протекает легче.

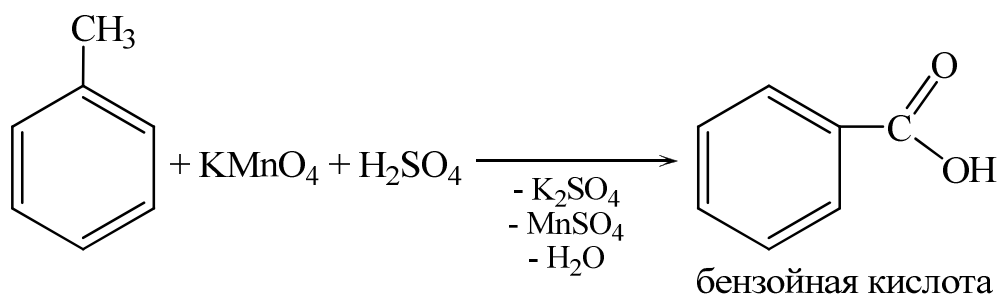


циклогексан

Присоединение хлора осуществляется под действием ультрафиолетового облучения или на ярком свете. Образуется гексахлорциклогексан.

1,2,3,4,5,6-гексахлорциклогексан,  
гексахлоран

**Реакции окисления.** Бензол устойчив к действию водных растворов  $\text{KMnO}_4$  и  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . У гомологов бензола боковая цепь окисляется до карбоксильной группы, независимо от длины этой цепи образуется бензойная кислота.



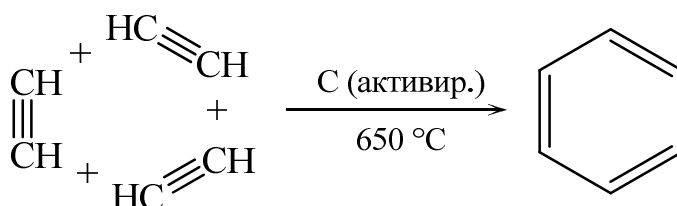
### 3.4.5. Получение и применение ароматических углеводородов

**Коксование каменного угля.** Этот процесс исторически был первым и служил основным источником бензола до Второй мировой войны. В настоящее время доля бензола, получаемого этим способом, менее 1 %.

**Каталитический риформинг бензиновых фракций нефти.** Этот процесс является основным источником бензола в США. В Западной Европе, России и Японии этим способом получают 40-60 % от общего количества. В процессе кроме бензола образуются толуол и ксилолы. Ввиду того, что толуол образуется в количествах, превышающих спрос на него, он также частично перерабатывается в бензол или смесь бензола и ксилолов.

**Пиролиз бензиновых и более тяжёлых нефтяных фракций.** До 50 % бензола производится этим методом. Наряду с бензолом образуются толуол и ксилолы. В некоторых случаях всю эту фракцию направляют на стадию деалкилирования, где и толуол и ксилолы превращаются в бензол.

Ещё один способ получения бензола открыл русский химик-органик Николай Дмитриевич Зелинский. При пропускании ацетилен над раскалённым до 600–650 °С активированным углём происходит его тримеризация и образуется бензол. Этот процесс получил название реакции Зелинского.



Бензол широко применяется в промышленном органическом синтезе стирола, кумола, фенола, анилина, фталевых кислот. Он служит исходным сырьём для производства красок, лекарств, взрывчатых веществ, пестицидов и т.д. Его применяют как растворитель и добавку к моторному топливу. Тoluол используют в основном как растворитель и как исходное вещество в синтезе 2,4,6-тринитротолуола (тротила).

### Вопросы для проверки знаний

1. Приведите структурные формулы всех изомеров ароматического углеводорода состава  $C_8H_{10}$  и назовите их.
2. Запишите последовательность реакций, с помощью которых можно получить бензол из метана.
3. Приведите структурную формулу ароматического углеводорода ряда бензола, содержащего 14 атомов водорода в молекуле.
4. Запишите структурные формулы всех ароматических углеводородов состава  $C_9H_{12}$ , содержащих только одну боковую цепь в бензольном кольце.
5. Приведите уравнения двух химических реакций, в результате которых образуется толуол. Укажите условия протекания этих реакций.
6. Запишите уравнения реакций, с помощью которых может быть осуществлено превращение: 1-бромпропан  $\rightarrow X \rightarrow$  бензол. Определите вещество X.
7. Объясните, почему бензол не обесцвечивает бромную воду и раствор  $KMnO_4$ .
8. Запишите уравнения реакций, с помощью которых можно в две стадии получить из бензола 1) 1-хлор-2-нитробензол; 2) 1-хлор-3-нитробензол.
9. Укажите отличия в химических свойствах бензола от его гомологов. Подтвердите эти отличия уравнениями реакций.
10. Приведите структурные формулы соединений, образующихся при действии азотной кислоты на 1) бензойную кислоту; 2) 4-метилбензойную кислоту; 3) 2-метилбензойную кислоту.
11. Запишите уравнения реакций для последовательности превращений: 1)  $X \rightarrow Y \rightarrow$  тринитротолуол; 2) бензол  $\rightarrow Z \rightarrow$  бензойная кислота.
12. Определите, какие вещества и в каких условиях участвовали в реакциях, если продуктами этих реакций были: 1)  $C_6H_5-CCl_3 + 3HCl$ ; 2) 4-нитротолуол +  $H_2O$ .
13. Ароматический углеводород состава  $C_8H_{10}$  при окислении раствором  $KMnO_4$  превратился в бензойную кислоту. Определите строение этого углеводорода.
14. С помощью каких химических реакций и по каким признакам можно отличить находящиеся в разных колбах бензол, этилбензол и стирол (винилбензол).
15. Определите строение ароматического углеводорода состава  $C_9H_{12}$ , если известно, что при его окислении раствором  $KMnO_4$  образуется терефталевая кислота – ароматическая двухосновная кислота, в которой карбоксильные группы находятся в пара-положении друг к другу.
16. Запишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить последовательность превращений:  $C_6H_6 + CHCl_3 (AlCl_3) \rightarrow X$ ;

$X + Cl_2 \rightarrow Y$ ;  $Y + Na \rightarrow Z$ . Приведите структурные формулы соединений X, Y, Z.

## ТЕМА 4

### КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ

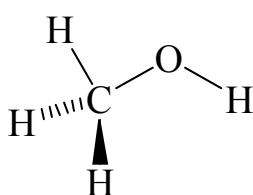
Атом кислорода входит в состав различных функциональных групп: гидроксильной, карбонильной и карбоксильной и др. Соединения, в составе которых есть эти группы, связанные с углеводородной частью молекулы, относятся к классам спиртов, альдегидов и кетонов, карбоновых кислот, сложных эфиров.

#### 4.1. Спирты

##### 4.1.1. Строение молекул, номенклатура, изомерия

**Спиртами** называют производные углеводородов алифатического ряда, в молекулах которых один или несколько атомов водорода замещены гидроксильными группами  $-OH$ . По числу гидроксильных групп спирты подразделяют на одноатомные, двухатомные, трёхатомные и т. д. С другой стороны, одноатомные спирты можно рассматривать как производные воды, где один атом водорода замещён алкильной группой.

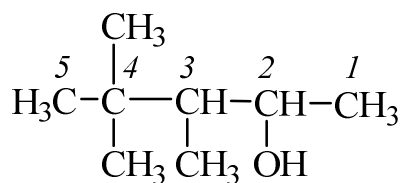
На рис.8 изображена модель молекулы метилового спирта, приведены значения длин связей и валентных углов. Из этих данных следует, что атом углерода находится в  $sp^3$ -гибридном состоянии. Длина связи O-H в спиртах примерно такая же, что и в воде.



	Длина связи, нм	Валентный угол
C-H,	0,110	H-C-H, 109°
O-H,	0,096	H-C-O, 110°
C-O,	0,143	C-O-H, 109°

Предельные одноатомные спирты образуют гомологический ряд с общей формулой  $C_nH_{2n+1}OH$ .

Названия спиртов производятся от названий соответствующих углеводородов с добавлением суффикса «*ол*», положение гидроксильной группы в цепи указывается цифрой после суффикса.

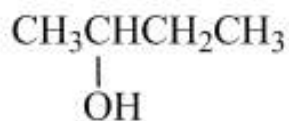


### 3,4,4-триметилпентанол-2

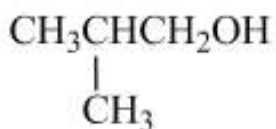
Широкое распространение имеют и более старые названия, составленные из названия радикалов с добавлением слова *спирт*, например:



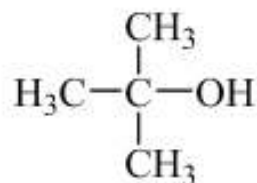
*н*-бутиловый спирт



*втор*-бутиловый спирт

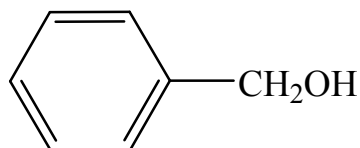


*изо*-бутиловый спирт



*трет*-бутиловый спирт.

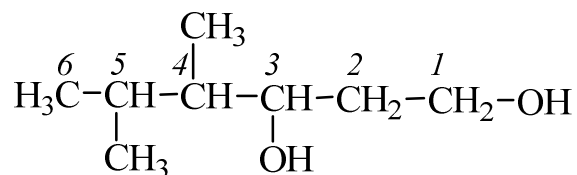
**Ароматические спирты** содержат в молекуле бензольное кольцо, отделенное от гидроксильной группы одним или несколькими насыщенными атомами углерода.



Бензиловый спирт

Если гидроксильная группа связана с атомом углерода бензольного кольца, соединение относится к классу фенолов.

Многоатомные спирты называют соответственно *диолами, триолами* и т.д.



4,5-диметилгександиол-1,3

Диолы называют также гликолями, содержащими OH-группы у соседних атомов углерода.

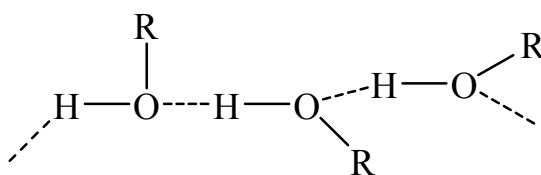
этиленгликоль;  
этандиол-1,2пропиленгликоль;  
пропандиол-1,2

Для спиртов характерна изомерия углеродного скелета, изомерия положения функциональной группы, межклассовыми изомерами одноатомных спиртов являются простые эфиры.

#### 4.1.2. Физические свойства

Низшие спирты представляют собой жидкости с характерным запахом и обжигающим вкусом, высшие спирты – твёрдые вещества без запаха.

Наличие межмолекулярных водородных связей, образующихся между гидроксильными группами разных молекул, обуславливает высокие температуры кипения низших спиртов по сравнению с другими соединениями близкой молекулярной массы, а также превосходную растворимость низших спиртов в воде.



Низшие спирты смешиваются с водой в любых соотношениях. С увеличением углеводородного радикала, имеющего гидрофобную природу, растворимость спиртов в воде уменьшается, приближаясь к значениям соответствующих углеводородов, которые в воде практически не растворимы.

Многоатомные спирты прекрасно растворимы в воде.

Таблица 8

#### Физические свойства некоторых спиртов

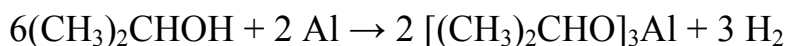
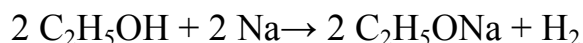
Спирт	Формула	T <sub>пл.</sub> , °C	T <sub>кип.</sub> , °C
Метанол	CH <sub>3</sub> OH	-97	64,5
Этанол	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	-114	78
Пропанол-1	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	-126	97
Бутанол-1	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OH	-90	117
Пентанол-1	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> OH	-79	138
Этиленгликоль	HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	-16	197
Глицерин	HOCH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> OH	17	290

### 4.1.3. Химические свойства

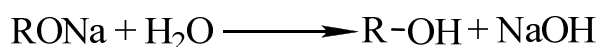
Спирты имеют четыре реакционных центра:

- 1 - довольно полярную, протонизованную связь O-H, на которой происходят многие реакции, аналогичные реакциям H<sub>2</sub>O;
- 2 - слабополярную связь C-O, на которой проходят реакции замещения O-H группы;
- 3 - связи C-H в алкильной группе, которые могут подвергаться окислению или дегидрированию;
- 4 - неподелённые электронные пары атома кислорода, способные вступать в донорно-акцепторное взаимодействие с кислотами и солями металлов.

**Кислотно-основные свойства.** Одноатомные спирты – нейтральные вещества. В их присутствии содержание ионов водорода в воде практически не изменяется. Путем взаимодействия спиртов со щелочами приготовить растворы алкоксидов щелочных металлов заметной концентрации не удаётся. Поэтому последние получают реакцией спиртов со щелочными металлами. Как слабые O-H-кислоты, спирты также реагируют со щелочноземельными металлами, алюминием, галлием и таллием с образованием ионных и ковалентных алкоколятов.



В присутствии следов влаги алкоколяты легко гидролизуются как соли очень слабых кислот:

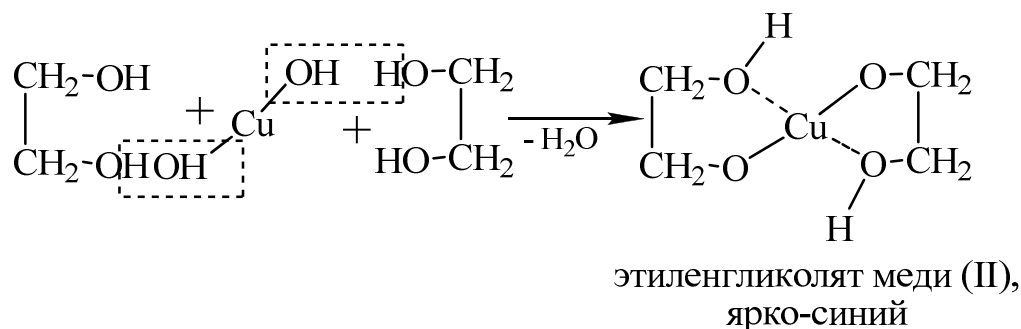


Многоатомные спирты обладают большей кислотностью по сравнению с одноатомными, а по свойствам в значительной степени напоминают одно-

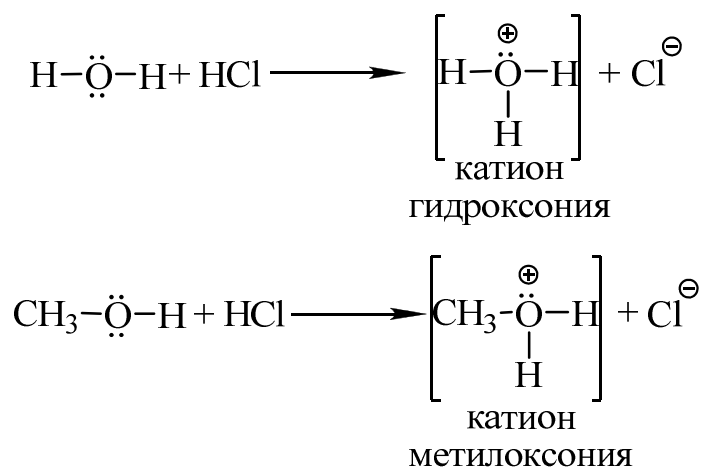


атомные, причём в реакции могут вступать одна или несколько гидроксильных групп.

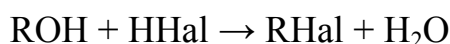
Многоатомные спирты образуют с гидроксидами некоторых тяжёлых металлов в щелочной среде хелатные соединения, имеющие характерное окрашивание. Данные реакции могут быть использованы как качественные.



По аналогии с водой спирты, как основания (более сильные, чем вода из-за влияния алкильного заместителя), в присутствии сильных Н-кислот образуют ониевые соли.

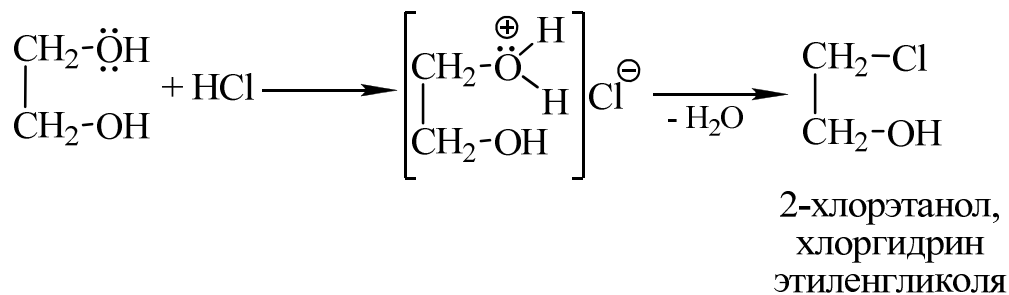


**Замещение гидроксильной группы.** Важной реакцией спиртов является замещение ОН-группы на галоген. Существует большое число методов осуществления данной реакции, которые отличаются стереоселективностью и выходом основного продукта. В качестве примера можно привести *реакцию получения алкилгалогенидов* из спирта и галогеноводородов.



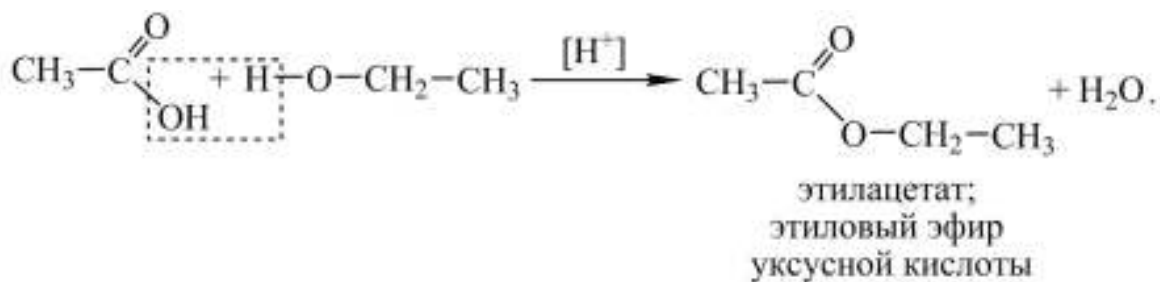
Реакционная способность галогеноводородов уменьшается в ряду  $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl} \gg \text{HF}$ . Скорость реакции с HF слишком мала для прямого превращения спиртов в алкилфториды. Скорость реакции замещения резко снижается в ряду третичный > вторичный > первичный спирт.

Как и в случае алканолов, гидроксогруппы многоатомных спиртов могут быть замещены.

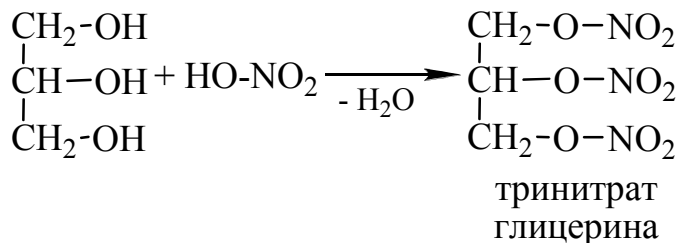
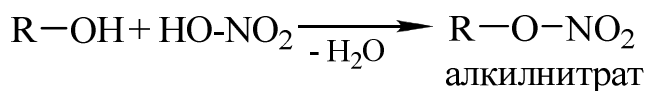


**Взаимодействие с кислотами.** Спирты, как одноатомные, так и многоатомные, образуют с кислотами сложные эфиры. Данная реакция получила название **этерификации**.

С карбоновыми кислотами реакция этерификации протекает по уравнению:

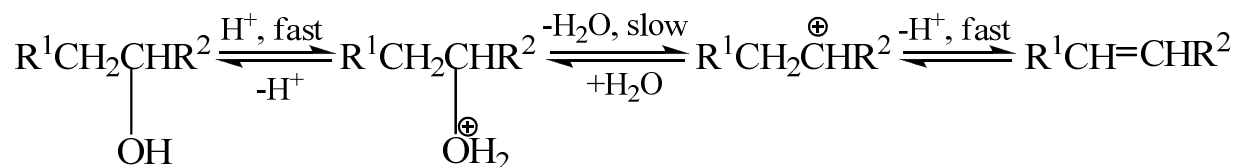


С неорганическими кислородсодержащими кислотами (азотной, серной, фосфорной и др.) взаимодействие протекает аналогично:

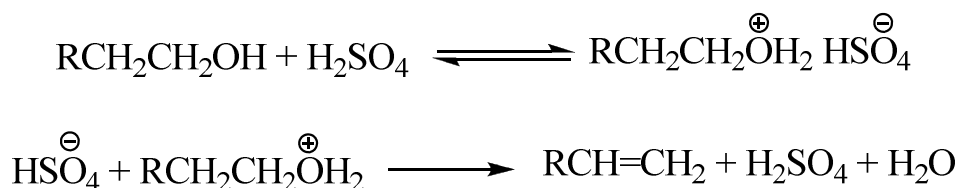


Эфиры азотной кислоты легко взрываются, особенно эфиры многоатомных спиртов, в частности, тринитроглицерин.

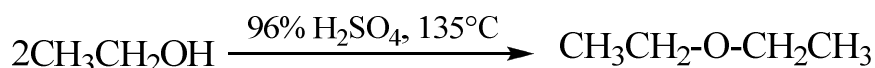
**Дегидратация спиртов.** Дегидратация спиртов происходит при нагревании с концентрированной серной или фосфорной кислотой. Для вторичных и третичных спиртов характерен механизм мономолекулярного элиминирования через превращение катиона алкоксония в карбокатион.



Первичные спирты при взаимодействии с серной кислотой легко образуют полуэфиры серной кислоты, поэтому элиминирование (отщепление) протекает в две стадии.

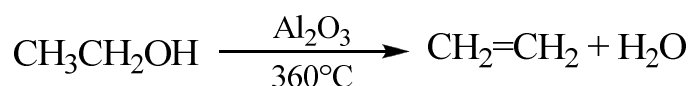


Реакции в данных условиях протекают при температурах 170–190 °С, в более мягких условиях при 130–140 °С преимущественно получают простые эфиры.

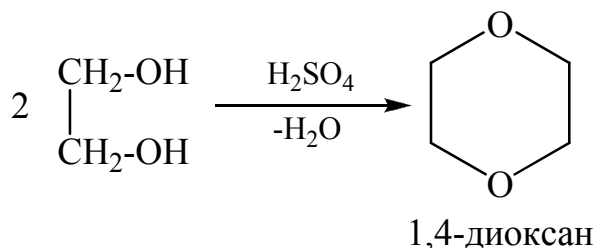


Для внутри- и межмолекулярной дегидратации спиртов, особенно в промышленности, вместо серной кислоты используют безводную окись алюминия.

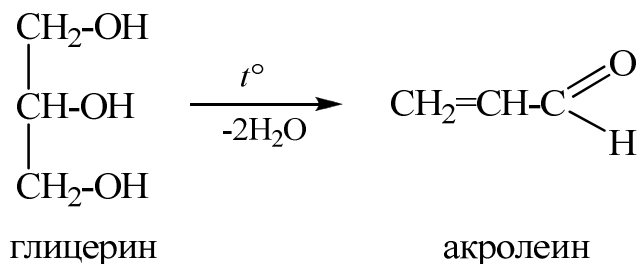
Гетеролитическая каталитическая дегидратация первичных, вторичных и третичных спиртов над окисью алюминия при 350–450 °С приводит к образованию алкенов.



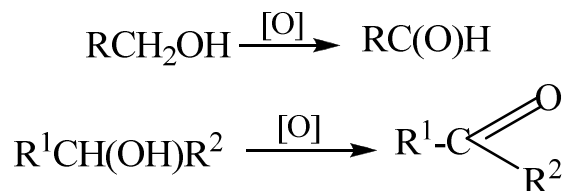
При дегидратации этиленгликоля в зависимости от условий получают различные соединения, среди которых обычно отсутствует этиленоксид – предполагаемый продукт внутримолекулярного отщепления воды. Так нагревание с разбавленной серной кислотой приводит к межмолекулярному отщеплению двух молекул воды и образованию диоксана.



Глицерин при нагревании, отщепляя две молекулы воды, образует простейший  $\alpha,\beta$ -ненасыщенный альдегид – акролеин.



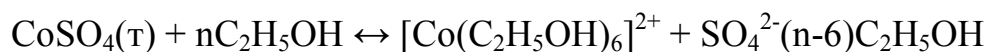
**Окисление спиртов.** Окисление первичных спиртов в альдегиды и вторичных в кетоны является одним из важнейших превращений функциональных групп и оценкой избирательного действия окислительного агента.



Третичные спирты в обычных условиях не окисляются, а в очень жёстких условиях их окисление сопровождается деструкцией углеродного скелета.

Для окисления спиртов наиболее широкое применение нашли реагенты на основе переходных металлов – производные хрома VI, марганца VII и IV.

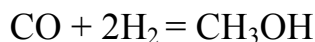
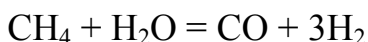
**Реакции комплексообразования.** Спирты могут координироваться солями металлов, например:



В результате образуются этанольные сольватоккомплексы.

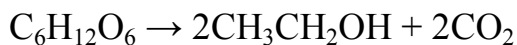
#### 4.1.4. Получение спиртов

Метанол получают из природного газа. Смесь метана и водяного пара пропускают над никелевым катализатором при повышенном давлении. Получается синтез-газ (смесь CO и H<sub>2</sub>). Синтез-газ пропускают над оксидами хрома, цинка или меди при температуре около 300°C и получают метанол.

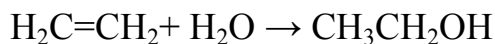


Для получения этилового спирта применяется ферментативное брожение сахаросодержащих продуктов: зерна, картофеля, отходов сахароварения,

соков плодовых культур. Для технических целей используют целлюлозу и древесину. Водные смеси сахаристых веществ смешивают с дрожжами, которые сбраживают глюкозу до этилового спирта и углекислого газа.

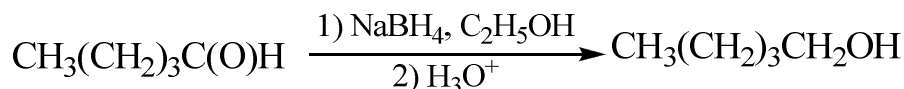


Большую часть технического этанола получают гидратацией при 250–300 °С и давлении 7–8 МПа в присутствии кислоты.

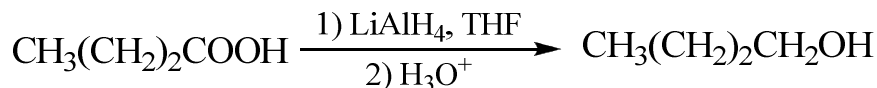
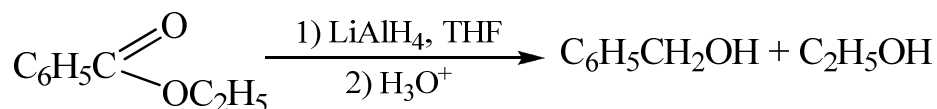


Кислотно-каталитическая гидратация алкенов лежит в основе промышленного способа получения этанола из этилена и пропанола-2 из пропилена. Для получения других спиртов этот метод имеет весьма ограниченную область применения, поскольку гидратация алкенов часто сопровождается изомеризацией углеродного скелета за счёт перегруппировок. Поэтому в лабораторной практике используют ряд других методов.

**Восстановление альдегидов и кетонов.** В качестве восстанавливающих реагентов используют алюмогидрид лития в эфире или боргидрид натрия в этаноле.



**Восстановление сложных эфиров и карбоновых кислот.** Первичные спирты образуются при восстановлении сложных эфиров и карбоновых кислот алюмогидридом лития в эфире и тетрагидрофуране (THF).



#### 4.1.5. Применение спиртов

Метанол представляет собой бесцветную, горючую жидкость, смешивающуюся во всех соотношениях с водой и многими органическими растворителями. Метанол ядовит, летальная доза составляет 25 г. Его токсичность связана с происходящим в организме биологическим окислением до формальдегида.

В основном метанол перерабатывается дальше в формальдегид. Кроме того, он служит исходным сырьем в процессах синтеза многочисленных органических соединений, а также используется как растворитель.

Этанол – бесцветная жидкость со своеобразным запахом, неограниченно смешивается с водой и большинством органических растворителей. Этанол используется как растворитель, горючее вещество, дезинфицирующее средство, как исходное вещество для синтеза ацетальдегида, уксусной кислоты, диэтилового эфира, сложных эфиров, а также в пищевой и парфюмерной промышленности и производстве алкогольных напитков. Большие количества этанола обладают токсическим действием, летальная доза чистого спирта равна 300 г.

Пропанол-2 или изопропиловый спирт используется как растворитель в производстве косметических и фармацевтических изделий, в производстве ацетона.

Этандиол-1,2 или этиленгликоль используют как растворитель, в антифризах и для получения полиэфирных волокон.

Пропантриол-1,2,3 или глицерин – бесцветная сиропообразная жидкость со сладковатым вкусом, смешивается с водой и этанолом в любых соотношениях. Глицерин входит в состав антифризов, основ мазей, тормозных жидкостей и пластификаторов. Используется как добавка к мылу, табаку и типографским краскам, в производстве взрывчатых веществ и полиэфиров.

### Вопросы для проверки знаний

1. Запишите структурные формулы всех изомерных спиртов состава  $C_3H_8O$ .
2. Запишите структурные формулы всех первичных спиртов  $C_4H_{10}O$ .
3. Приведите структурную формулу изомера пентанола-1, отличающегося от него строением углеродного скелета и положением функциональной группы.
4. Приведите структурные формулы всех двухатомных спиртов состава  $C_4H_8(OH)_2$ .
5. Запишите структурные формулы соединений: 1) 2,3-диметилбутанола-1; 2) 2-метил-3-этилпентанола-2; 3) 2,2-диметилпропанола.
6. Запишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить превращения: 1) пропанол-1  $\rightarrow$  X  $\rightarrow$  гексан; 2) пропанол-1  $\rightarrow$  Y  $\rightarrow$  2-бромпропан; 3) пропанол-2  $\rightarrow$  Z  $\rightarrow$  полипропилен; 4)  $C_2H_5Cl \rightarrow C_2H_6O \rightarrow C_4H_{10}O$ ; 5)  $C_4H_{10}O_2 \rightarrow C_4H_8Cl_2 \rightarrow C_4H_8 \rightarrow C_4H_{10}O$ .

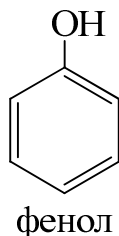
7. Запишите формулы всех возможных соединений, образующихся при нагревании смеси этилового и пропилового спиртов с концентрированной серной кислотой.

8. Приведите структурную формулу соединения состава  $C_4H_{10}O$ , которое при взаимодействии с бромоводородом превращается в  $C_4H_9Br$ , а при окислении превращается в кетон. Запишите уравнения реакций.

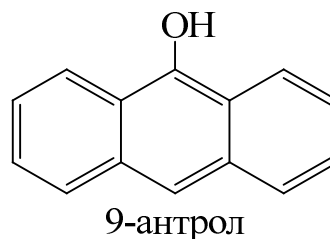
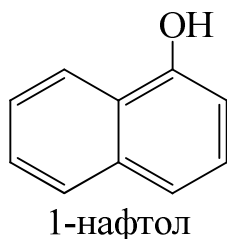
## 4.2. Фенолы

### 4.2.1. Строение молекул, номенклатура, изомерия

Фенолами называются соединения, у которых гидроксильная группа присоединена непосредственно к бензольному кольцу.



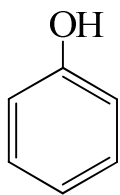
Соединения, содержащие гидроксильную группу у конденсированных ароматических соединений, называют нафтолами, фенантролами, антролами и т.д.



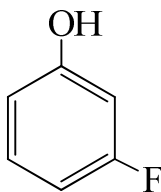
В зависимости от числа функциональных групп фенолы делятся на одноатомные, двухатомные и т.д.

Правила ИЮПАК допускают для фенолов, наряду с международными названиями, тривиальные, наиболее часто употребляемые на практике: фенол, гидрохинон, резорцин, пирокатехин и т. д.

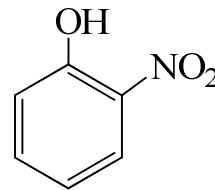
Номенклатура фенолов проста и не требует комментариев. Представители данного класса рассматриваются как производные ароматических углеводородов, в молекулах которых один или несколько атомов водорода замещены гидроксогруппами, соединёнными непосредственно с атомами углерода бензольного кольца.



фенол,  
гидроксибензол

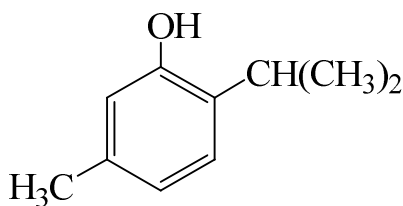


3-фторфенол,  
1-гидрокси-3-фторбензол



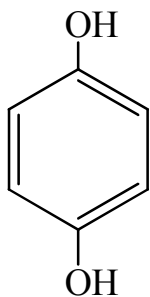
2-нитрофенол,  
1-гидрокси-2-нитробензол

При наличии нескольких заместителей начало нумерации определяет гидроксильная группа и эти соединения рассматриваются как производные фенола.

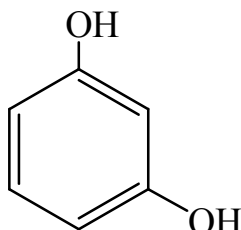


2-изопропил-5-метилфенол,  
ТИМОЛ

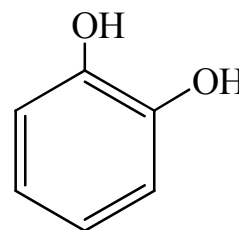
Многие фенолы имеют тривиальные названия, которые сохраняются и в систематической номенклатуре. Особенно это характерно для двух- и трёх-атомных фенолов. Так, например, для изомерных дигидроксибензолов имеется несколько названий, данных по номенклатуре разных типов.



1,4-дигидроксибензол,  
*п*-дигидроксибензол,  
гидрохинон



1,3-дигидроксибензол,  
*м*-дигидроксибензол,  
резорцин



1,2-дигидроксибензол,  
*о*-дигидроксибензол,  
пирокатехин

#### 4.2.2. Физические свойства

Фенол образует бесцветные игольчатые кристаллы, которые на воздухе и свету окрашиваются в красноватый цвет. Имеет своеобразный запах. Фенол плохо растворяется в холодной воде, при 70 °С смешивается с водой в любых соотношениях. Очень хорошо растворим в этаноле и диэтиловом эфире. С ростом числа гидроксильных групп растворимость фенолов возрастает.



Таблица 9

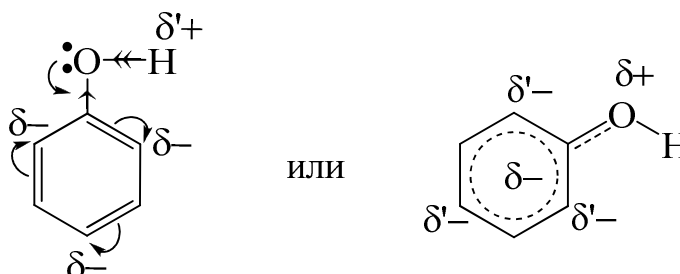
### Физические свойства некоторых фенолов

Название	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	$T_{кип}, ^\circ\text{C}$
Фенол (оксибензол)	41,0	181,7
<i>o</i> -Крезол (2-метилфенол)	30,5	191,5
<i>m</i> -Крезол (3-метилфенол)	11,8	202,8
<i>n</i> -Крезол (4-метилфенол)	34,8	203,5
Пирокатехин (1,2-диоксибензол)	105,0	245,0
Резорцин (1,3-диоксибензол)	110,0	280,8
Гидрохинон (1,4-диоксибензол)	172,3	286,2

Ассоциация спиртов, благодаря наличию водородных связей, резко повышает их плотность, температуры плавления и кипения, у фенолов эти значения ещё выше. Так, фенол имеет  $T_{пл.}=41\text{ }^\circ\text{C}$  и  $T_{кип}=181,7\text{ }^\circ\text{C}$ , что отвечает более высокой прочности водородной связи, чем в спиртах.

#### 4.2.3. Химические свойства

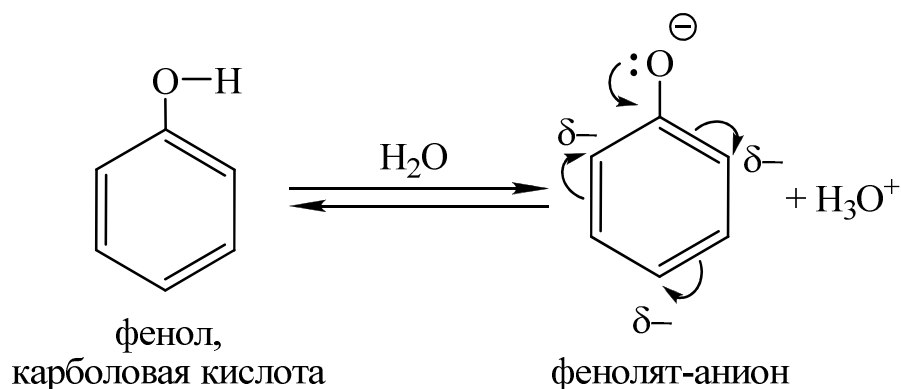
В фенолах неподелённая электронная пара кислорода вступает в  $n,\pi$ -сопряжение с  $\pi$ -электронной системой бензольного кольца, в результате чего на атоме кислорода возникает некоторый положительный заряд  $\delta^+$ , а в *орто*- и *пара*-положениях локализуется  $\delta^- = 3\delta'^-$ . В результате этого эффекта фенолы становятся по кислотности на 8 порядков сильнее спиртов и чрезвычайно химически активны в реакциях электрофильного замещения H-атома в *орто*- и *пара*-положениях на электрофил.



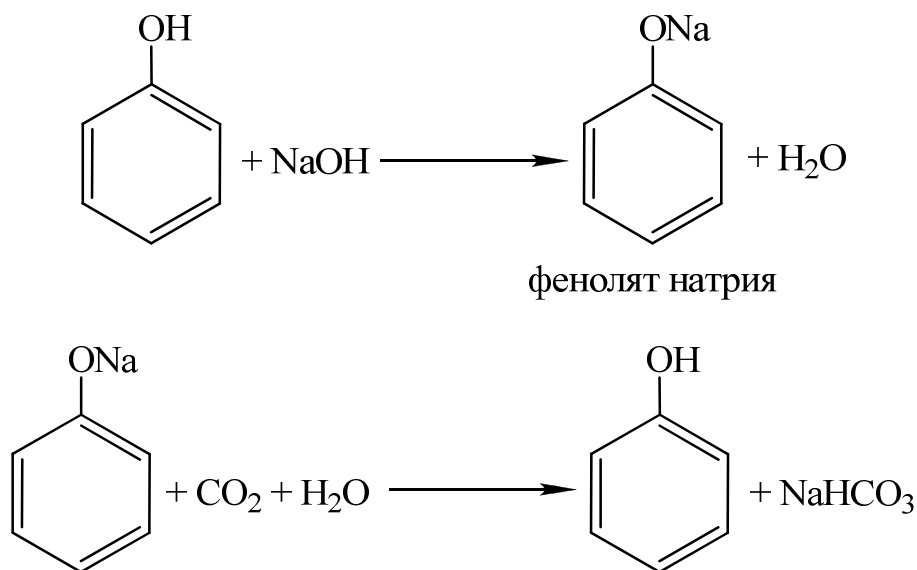
Заместители в бензольном кольце влияют на кислотность фенолов: электронодонорные заместители понижают, а электроноакцепторные – усиливают кислотные свойства фенолов.

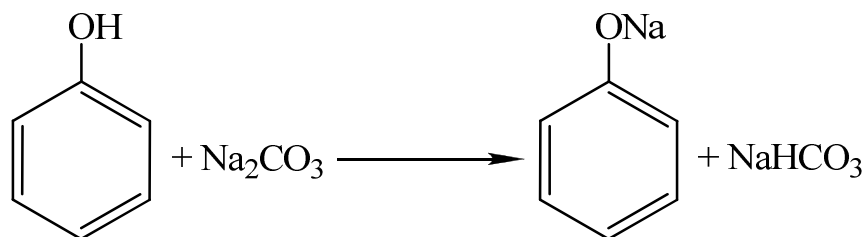
В отличие от спиртов для фенолов не характерны реакции разрыва С-ОН связи, они вступают в реакции по связям О-Н. Большая часть взаимодействий фенолов связана с реакциями электрофильного замещения по связи С-Н бензольного кольца.

**Кислотно-основные свойства.** Дефицит электронной плотности, возникающий на атоме кислорода, увеличивает поляризацию связи О-Н и подвижность атома водорода. Усиление кислотных свойств фенола можно объяснить также образованием в результате диссоциации стабильного фенолят-аниона, отрицательный заряд которого сильно делокализован.



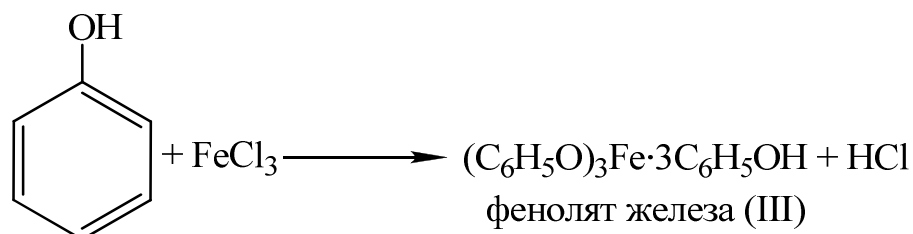
Таким образом, кислотные свойства фенолов выражены сильнее, чем у спиртов или воды, но слабее, чем у карбоновых и угольной кислот. По этой причине фенолы, в отличие от спиртов, могут вступать в реакции с щелочами, образуя соответствующие феноляты металлов, но не вытесняют  $\text{CO}_2$  из карбоната натрия.





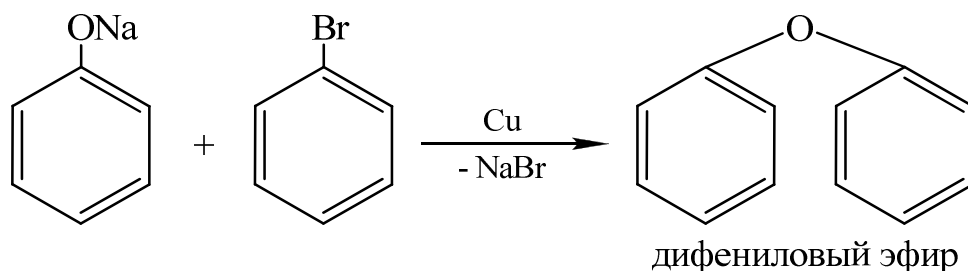
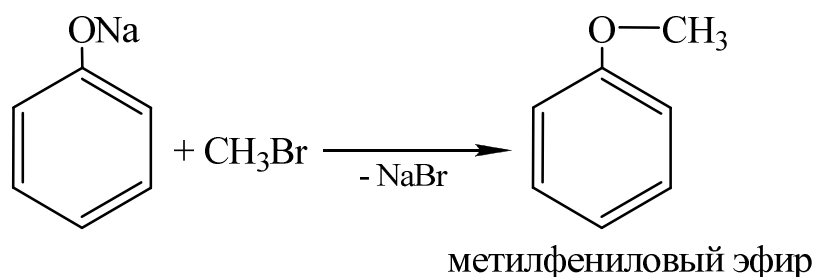
Константа диссоциации фенола  $K_a \approx 10^{-10}$ . Это означает, что уже в  $10^{-3}$  М растворе щёлочи гидролиз  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$  подавлен полностью.

Характерной реакцией для всех фенолов является взаимодействие с хлоридом железа (III)  $\text{FeCl}_3$ . Образующиеся при этом сложные продукты замещения водорода гидроксильной группы, зачастую неустановленной структуры, содержащие в составе комплекса в качестве лигандов исходные фенолы, имеют характерные интенсивные цвета. Так, с фенолом образуется фиолетовое окрашивание.



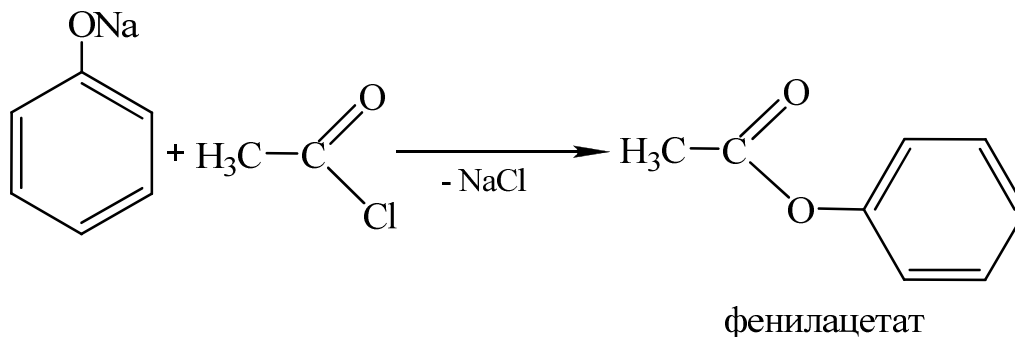
Каждый фенол даёт в подобной реакции свою окраску, например, пирокатехин – изумрудно-зелёную, пиросаллил – красную и т. д. Поэтому данная реакция является аналитической на фенолы.

**Реакции фенолят-аниона.** В отличие от спиртов фенолы труднее образуют простые и сложные эфиры. Простые эфиры нельзя получить простой межмолекулярной дегидратацией. Их получают из фенолятов, действуя на них алкилгалогенидами или арилгалогенидами.

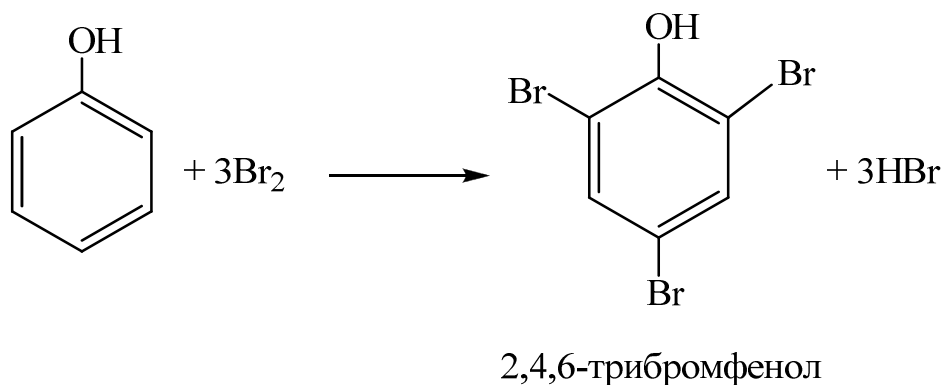


В последнем случае, ввиду малой подвижности галогена, реакцию ведут в присутствии порошкообразной меди.

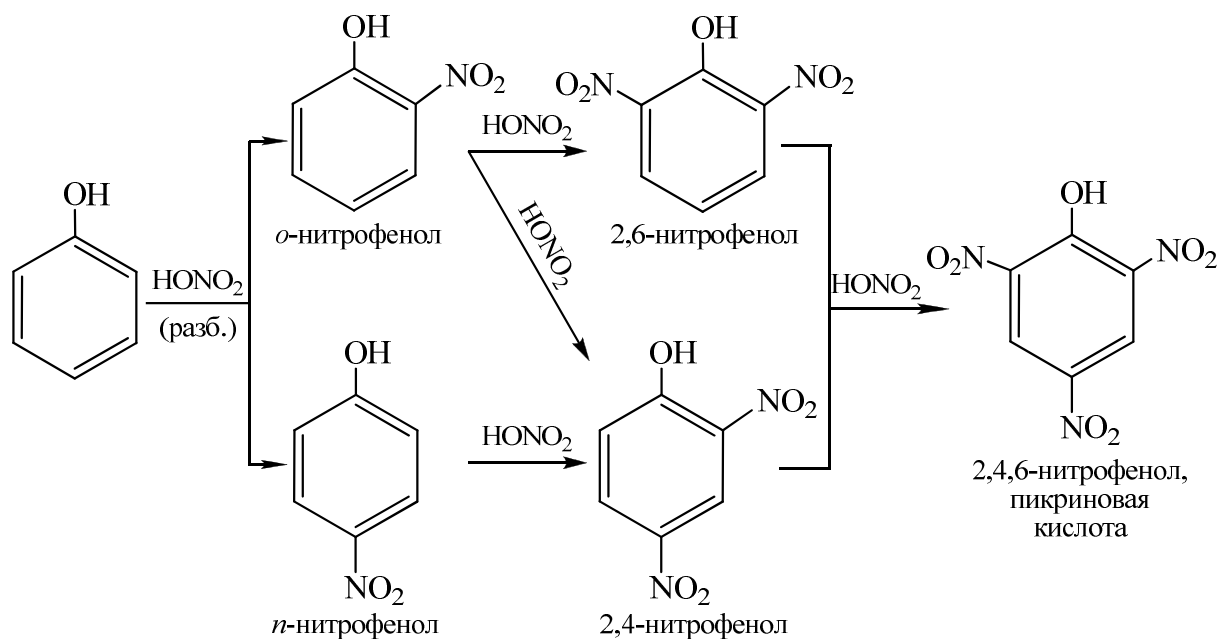
Ацилирование осуществляется действием ангидридов или галогенангидридов кислот.



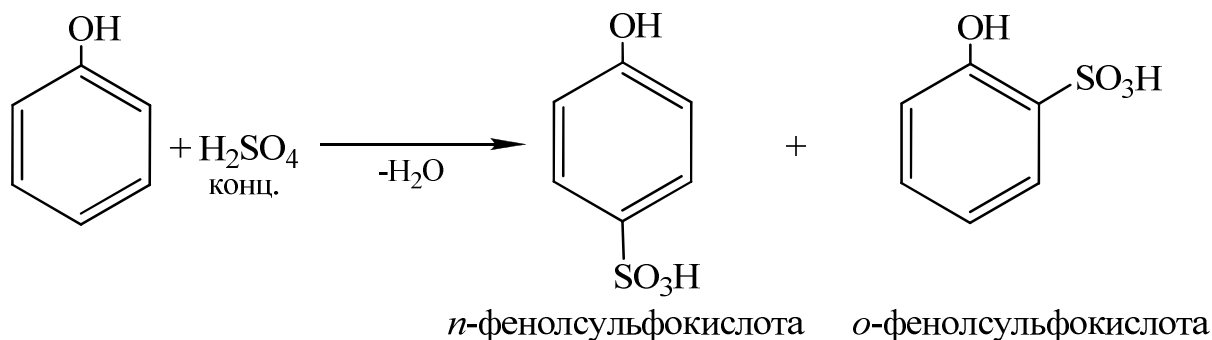
**Реакции электрофильного замещения в бензольном кольце.** Влияние гидроксогруппы на ароматическое кольцо проявляется в увеличении его реакционной способности по отношению к реакциям электрофильного замещения, которые протекают в более мягких условиях, чем в случае бензола. Вследствие  $\pi$ , $\pi$ -сопряжения электронная плотность концентрируется преимущественно в *o*- и *p*-положениях, что приводит к образованию в основном *o*- и *p*-замещённых продуктов. При этом C-H связь расщепляется с удалением протона. Реакции идут почти мгновенно. Например, фенол с бромной водой образует трибромфенол без всяких катализаторов, которые необходимы в подобных реакциях с бензолом.



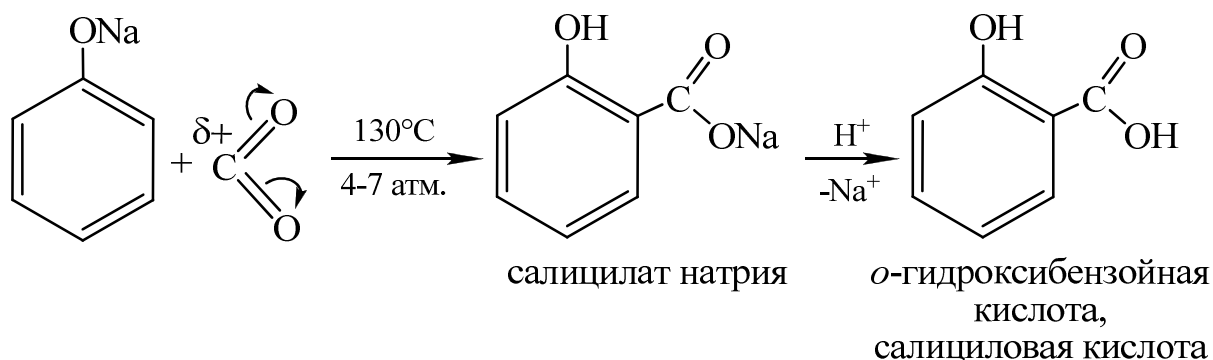
Фенол нитруется разбавленной азотной кислотой при комнатной температуре (нитрование бензола происходит смесью концентрированных азотной и серной кислот). Получается смесь *o*- и *p*-нитрофенолов. При дальнейшем нитровании, но уже концентрированной азотной кислотой, образуется тринитрофенол. Изначальное нитрование фенола концентрированной кислотой ведёт к заметному «осмолению» реакционной смеси.



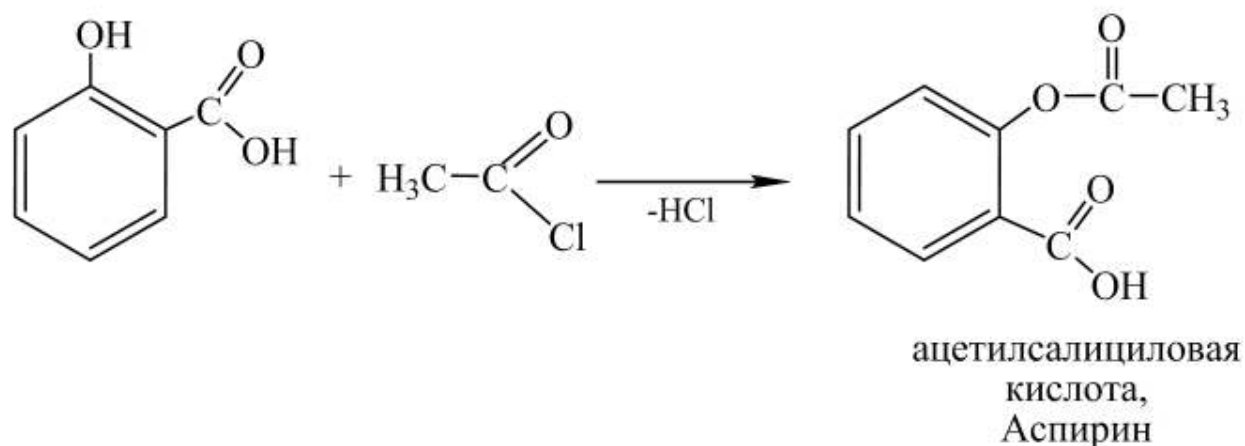
Фенолы легко подвергаются реакции сульфирования с образованием *орто*- и *пара*-фенолсульфокислот.



Обработка солей фенола двуокисью углерода приводит к замещению водорода в кольце на карбоксильную группу  $-\text{COOH}$  (карбоксилированию). Эта реакция известна под названием *реакции Кольтбе*. Её наиболее важное применение – превращение самого фенола в *o*-гидроксibenзойную кислоту, называемую салициловой кислотой.

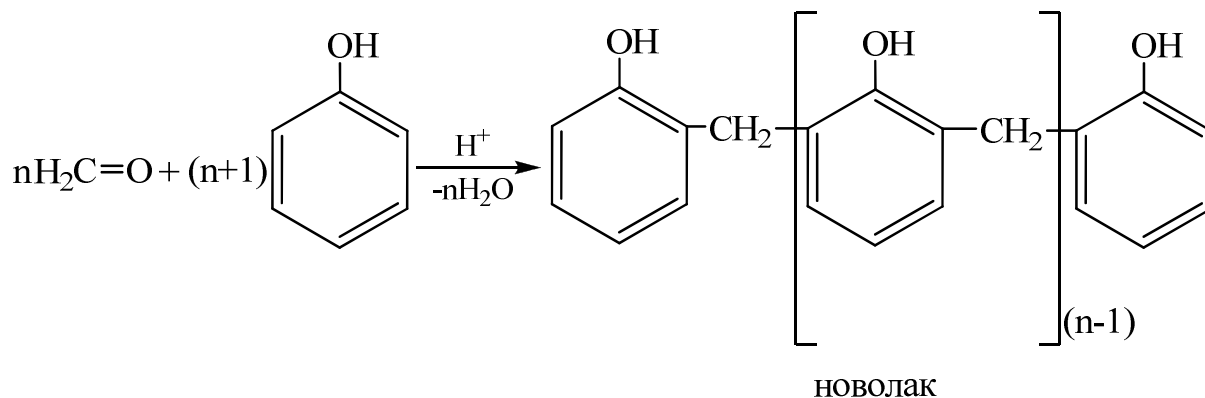


При последующем ацилировании салициловой кислоты образуется *o*-ацетилсалициловая кислота.



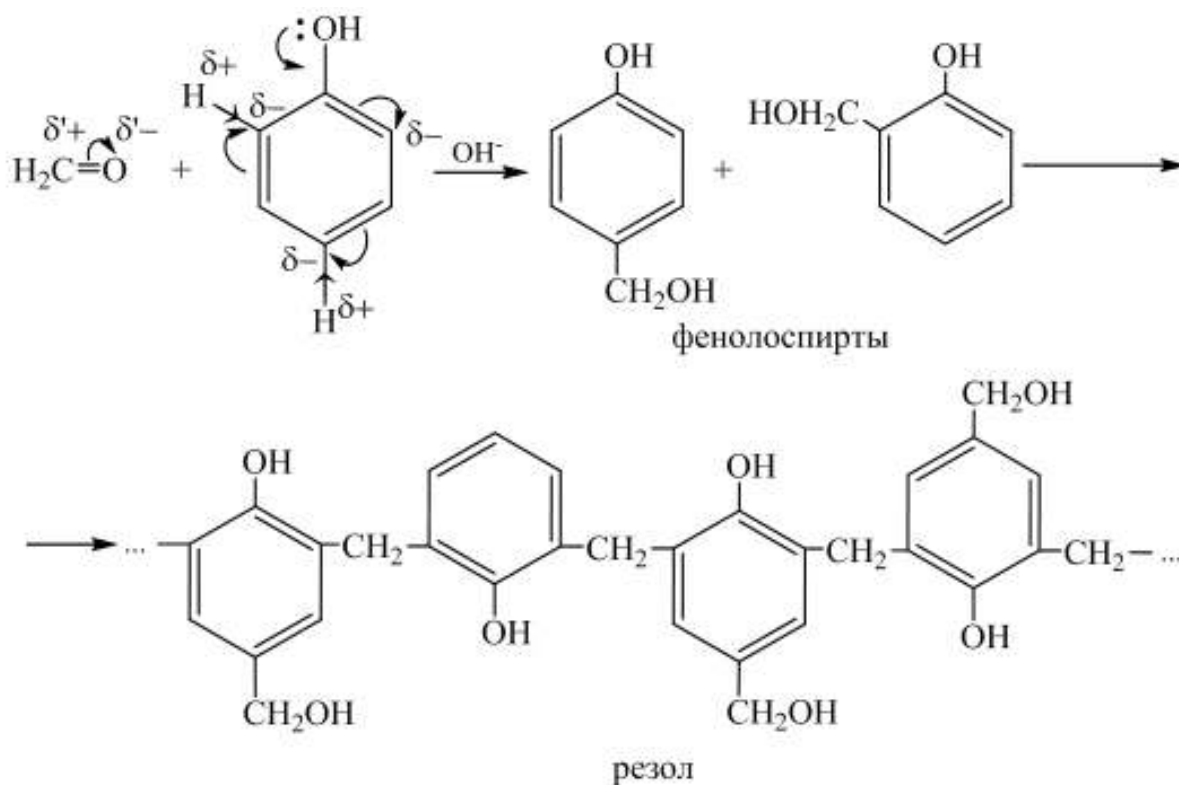
**Конденсация с альдегидами.** Атомы водорода бензольного кольца в молекулах фенолов настолько активны, что легко вступают в различные реакции конденсации с оксосоединениями (альдегидами и кетонами). Конденсация фенола с формальдегидом в кислой или щелочной среде лежит в основе получения фенолформальдегидных смол, широко используемых в различных отраслях народного хозяйства.

При действии кислых катализаторов и избытке фенола образуется линейный полимер – *новолак*, цепь которого содержит приблизительно десять фенольных остатков, соединённых метиленовыми мостиками.

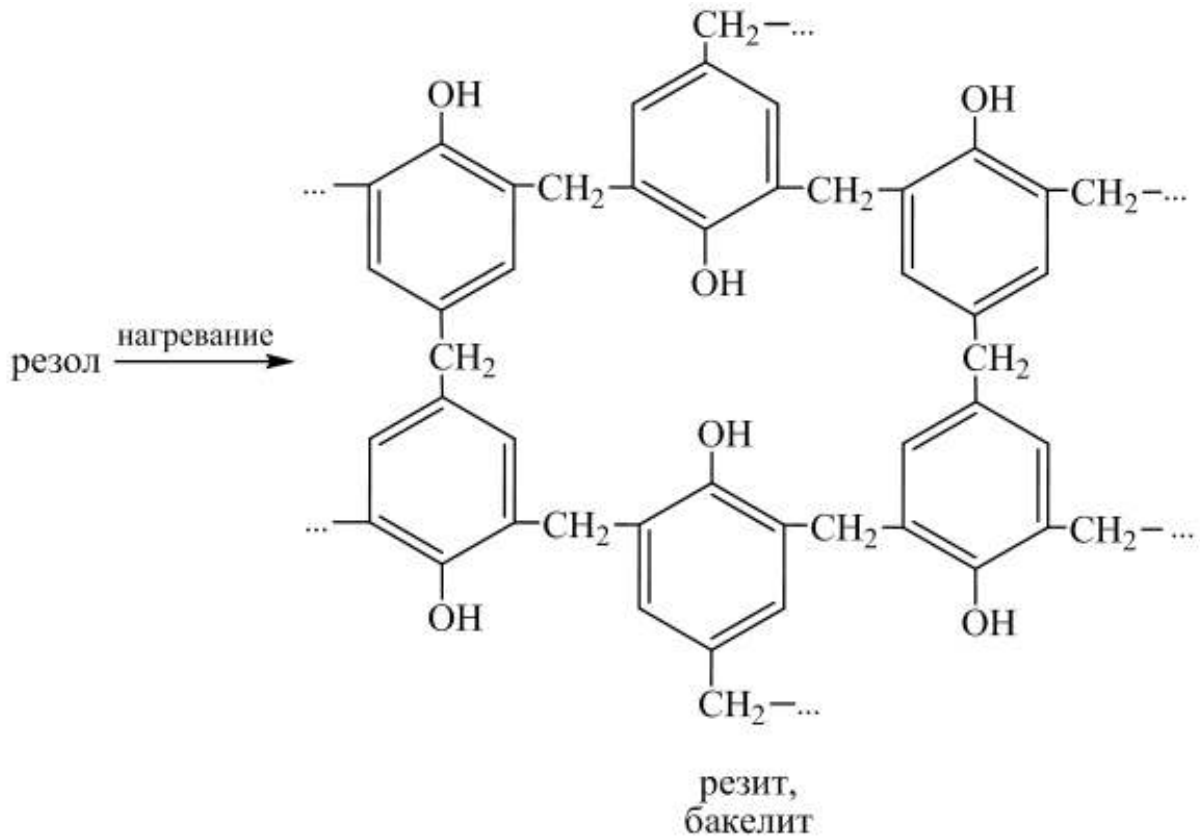


Новолаки представляют собой термопластичные смолы, неспособные сами по себе переходить в неплавкое состояние, растворимые в спиртах, кетонах, сложных эфирах, растворах щелочей.

При использовании щелочного катализатора сначала образуется смесь изомерных фенолоспиртов, которые при дальнейшем нагревании конденсируются друг с другом с образованием линейного растворимого полимера – *резола*, содержащего гидроксиметильные группы.

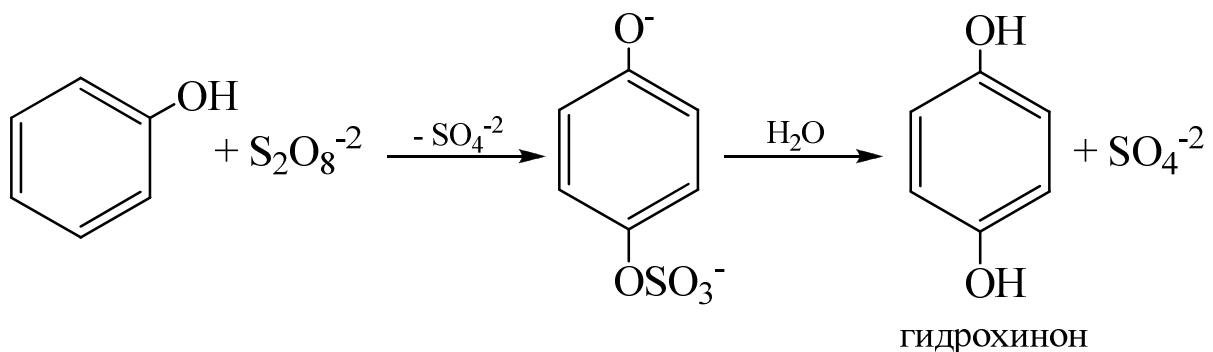


Резол – твёрдая хрупкая прозрачная масса, напоминающая янтарь, легко растворимая в органических растворителях. Из его растворов получают клеи, краски. При повышении температуры до 60–90 °С резол плавится, что используется в изготовлении пресс-порошков. Смолу смешивают с наполнителями (древесная мука, каолин, графит, кварц, волокнистые материалы), красителями и другими технологическими добавками. В горячей пресс-форме из этой смеси формуют различные изделия, которые приобретают красивую гладкую поверхность, высокую механическую и химическую прочность. В процессе прессования происходит дальнейшая конденсация молекул резольной смолы, линейные цепи которой «сшиваются» между собой за счёт свободных групп  $-\text{CH}_2\text{OH}$ , находящихся в *п*-положении относительно гидроксигруппы при бензольном кольце. В ходе этого вначале образуется пластичная легко формующаяся нерастворимая в органических растворителях смола – *резитол*. А затем, при дальнейшем нагревания при 150 °С, – устойчивая к действию химических реагентов и температур (до 300 °С) и механически очень прочная пластмасса – *резит* или *бакелит* – трёхмерный сетчатый полимер, который не плавится и не растворяется.



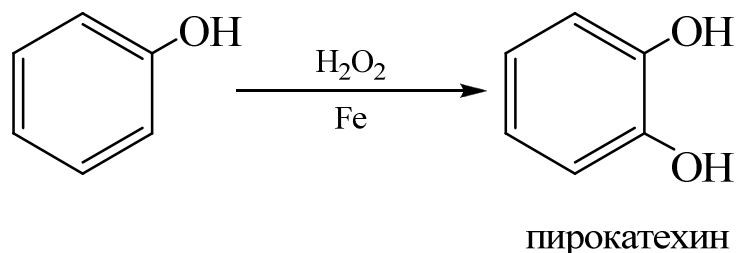
Все три стадии получения последнего называются бакелитизацией. С момента открытия в 1909 году и до настоящего времени этот вид пластмасс (с различными наполнителями) не потерял своего значения.

**Реакции окисления.** Бензольное кольцо в фенолах чрезвычайно чувствительно к окислителям. Поэтому бесцветный фенол на воздухе быстро темнеет. Окисление в щелочной и нейтральной среде приводит к образованию двухатомных фенолов, дальнейшим окислением которых получают хиноны.

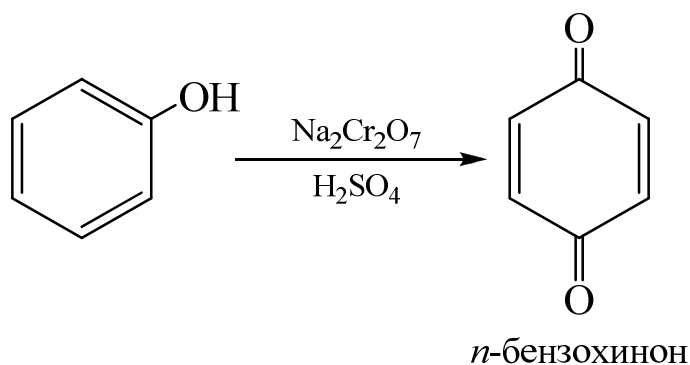


При действии на фенол пероксида водорода в присутствии железного катализатора образуется пирокатехин.

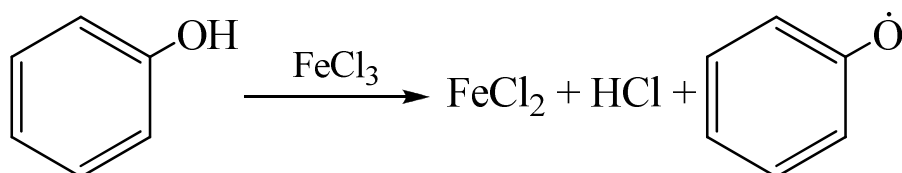




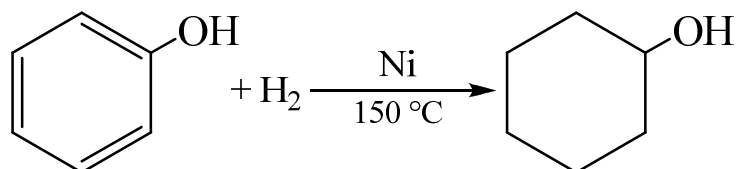
При окислении двухэлектронным окислителем – дихроматом натрия или калия в серной кислоте (хромовой смесью) или  $\text{MnO}_2$  в кислой среде – образуется с удовлетворительным выходом *n*-бензохинон.



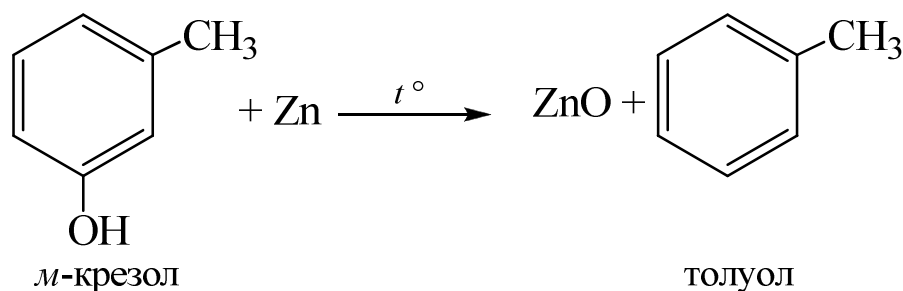
Даже такие слабые окислители, как  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , окисляют фенолы. При этом образуются феноксирадикалы (редкий случай окисления OH-группы).



**Специфические реакции фенолов.** К данным реакциям можно отнести гидрирование фенолов до циклогексанолов.

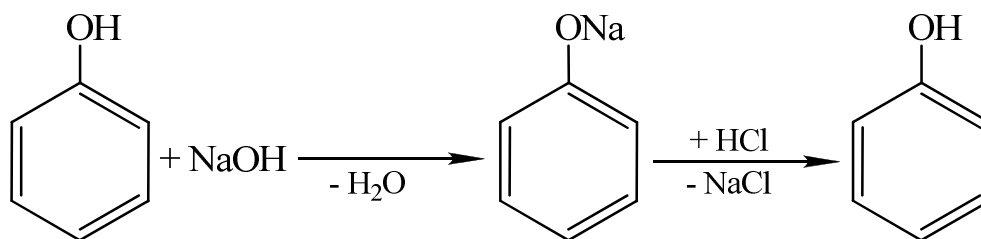


Кроме того, к специфическим относятся реакции замещения фенольного гидроксила на атом водорода при перегонке с цинковой пылью.



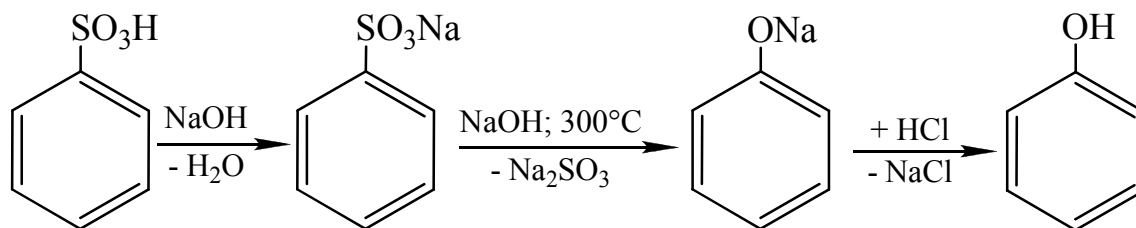
#### 4.2.4. Получение и применение фенолов

**Получение из каменноугольной смолы.** В процессе коксования каменного угля образуется каменноугольная смола, откуда фенол и его гомологи извлекаются обработкой раствором гидроксида натрия в виде фенолятов, а затем осаждаются кислотами.

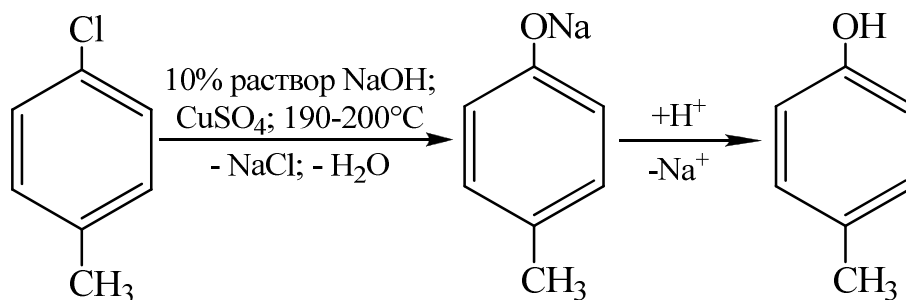


Однако коксохимическое производство не может удовлетворить потребности химической промышленности в феноле и его производных, поэтому используют ряд других методов.

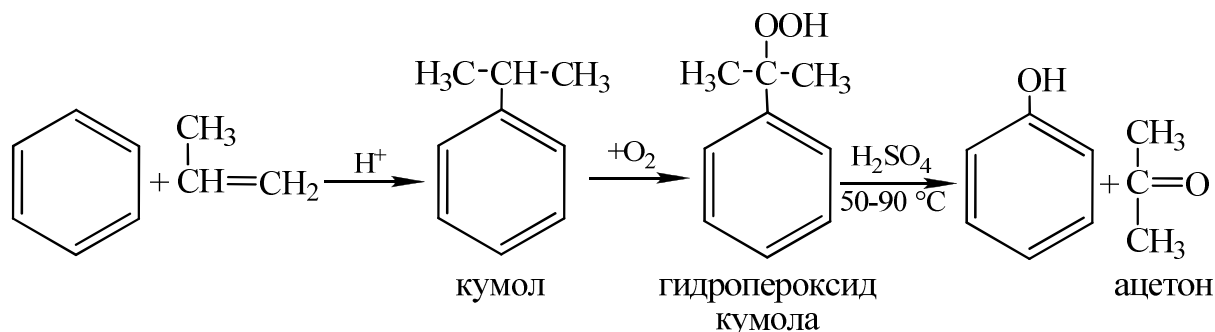
**Замещение сульфогруппы на гидроксил.** Наиболее старый промышленный метод заключается в сплавлении щелочных арилсульфонатов с твёрдым гидроксидом натрия или гидроксидом калия при 300–350°C.



**Замещение галогена на гидроксил.** Арилгалогениды, не содержащие активирующих электроноакцепторных группировок, вступают в реакции обмена в очень жестких условиях. Хлорбензол же с 15-20%-ным водным раствором гидроксида натрия при 360–390 °С и давлении 280–300 атм. образует фенол. Однако в данном случае реакция сопровождается изомеризацией промежуточного дегидробензола. Избежать этого позволяет применение солей меди (II), в присутствии которых реакция протекает региоселективно и при более низких температурах.



**Кумольный способ.** Кумол (изопропилбензол) при окислении кислородом воздуха превращается в гидропероксид, который под действием 1%-ного водного раствора серной кислоты при 50–90°C расщепляется на фенол и ацетон. В целом, очень экономичный способ получения одновременно этих двух важнейших продуктов.



Данный метод был открыт в 1942 году Р. Ю. Удрисом, П. Г. Сергеевым, Б. Д. Кружаловым, М. Е. Немцовым и был внедрён на одном из предприятий г. Дзержинска. Его можно использовать для получения различных гомологов фенола.

Фенол обладает антисептическими свойствами, его 5% водный раствор под названием карболовой кислоты использовался как дезинфицирующее средство, ещё более сильным эффектом обладают 2- и 4-хлорфенолы. Фенол используют для производства фенолоформальдегидных смол, полиамидов, многочисленных красителей и лекарственных препаратов.

Раствор смеси изомерных крезолов в мыльной воде называется лизолом, используется как дезинфицирующая жидкость. Крезолы используют для консервации дерева, в производстве фенопластов и антиоксидантов.

### Вопросы для проверки знаний

1. Представьте структурные формулы всех ароматических соединений состава  $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$ . Определите принадлежность каждого соединения к определённому классу.
2. Приведите структурные формулы изомерных фенолов, содержащих 1) две; 2) три; 3) четыре; 4) пять гидроксильных групп.

3. Приведите уравнения двух реакций, в ходе которых образуется фенол.
4. Приведите уравнения реакций, позволяющих отличить этиловый спирт от фенола.
5. Запишите уравнения реакций 4-метилфенола (*n*-крезола) с 1) натрием; 2) гидроксидом натрия; 3) избытком бромной воды.
6. Вещество X реагирует с фенолом, но не реагирует с глицерином. Вещество Y реагирует с глицерином, но не реагирует с фенолом. Вещество Z реагирует и с фенолом, и с глицерином. Определите вещества X, Y, Z.
7. Объясните, почему фенол более сильная кислота, чем этанол, а 2,4,6-тринитрофенол – ещё более сильная кислота.
8. Как из фенола можно получить: 1) 4-этилфенол; 2) 2,4,6-тринитрофенол; 3) 4-бромфенол.

### 4.3. Карбонильные соединения: альдегиды и кетоны

**Карбонильными** называются соединения, в состав которых входит оксо-группа C=O (или карбонильная группа). Эти соединения разделяют на класс *альдегидов* и класс *кетонов*. В молекулах альдегидов карбонильная группа соединена хотя бы с одним атомом водорода, а в кетонах – с двумя алкильными или арильными группами.

$R - C(O) - H$  – альдегид;  $R - C(O) - R'$  – кетон ( $R, R'$  - алкильные или арильные группы).

#### 4.3.1. Строение, номенклатура, физические свойства

По номенклатуре IUPAC название альдегида образуется путем прибавления окончания *-аль* к названию соответствующего углеводорода, в названии кетонов присутствует окончание *-он*.



Кетоны часто называют путем перечисления заместителей, соединенных с карбонильной группой, добавляя к названию слово «кетон».



Простейшие альдегиды имеют названия, происходящие от родственных им карбоновых кислот: метаналь – муравьиный альдегид (формальдгид), этаналь – уксусный альдегид (ацетальдегид) и т.д.

Общая формула гомологического ряда предельных альдегидов и изомерных им кетонов  $C_nH_{2n}O$ , молекулы содержат на два атома водорода меньше, чем соответствующие спирты.

**Важнейшие альдегиды и кетоны**

Формула	Название IUPAC	Тривиальное название	T <sub>пл</sub> , °C	T <sub>кип</sub> , °C
HCHO	Метаналь	Муравьиный альдегид	-118	-19
CH <sub>3</sub> CHO	Этаналь	Уксусный альдегид	-121	21
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CHO	Пропаналь	Пропионовый альдегид	-81	49
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CHO	Бутаналь	Масляный альдегид	-99	76
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CHO	Бензальдегид	Бензойный альдегид	-26	180
CH <sub>2</sub> =CHCHO	Пропеналь	Акриловый альдегид, акролеин	-87	53
CH <sub>3</sub> C(O)CH <sub>3</sub>	Пропанон	Ацетон	-95	56
CH <sub>3</sub> C(O)C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1-Фенилэтанон	Ацетофенон	20	202
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C(O)C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Дифенилметанон	Бензофенон	48	306

Альдегиды по сравнению со спиртами имеют более низкие температуры плавления и кипения, что свидетельствует о более слабых межмолекулярных водородных связях. За исключением газообразного формальдегида, низшие альдегиды и кетоны представляют собой подвижные жидкости хорошо растворимые в воде.

**4.3.2. Способы получения альдегидов и кетонов**

Многие методы получения альдегидов и кетонов сходны между собой.

В лаборатории альдегиды и кетоны получают **из спиртов**. Окисление первичных спиртов в мягких условиях даёт альдегиды, окисление вторичных спиртов приводит к образованию кетонов. Удобным окислителем для этих реакций является бихромат калия или натрия в кислой среде.

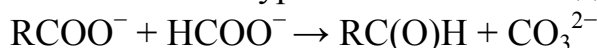


Избежать окисления уксусного альдегида при проведении этой реакции удастся в условиях постоянного избытка спирта и отгонки альдегида по мере его образования. (T<sub>кип</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) = 78,4°C; T<sub>кип</sub>(CH<sub>3</sub>C(O)H) = 21°C).

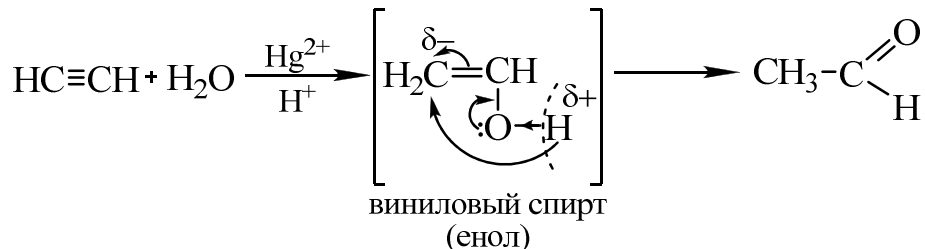
Альдегиды и кетоны могут быть получены **пиролизом солей карбоновых кислот**. При нагревании кальциевых, бариевых или ториевых солей карбоновых кислот до 300°C образуются кетоны.



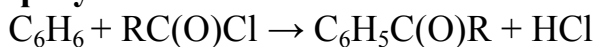
Смеси таких солей с солями муравьиной кислоты дают альдегиды.



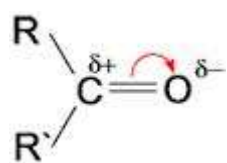
Ацетилен взаимодействует с водой в присутствии солей ртути, образуя ацетальдегид (реакция Кучерова).



Ароматические альдегиды и кетоны могут быть получены **ацилированием по Фриделю-Крафтсу**.



### 4.3.3. Реакционная способность карбонильных соединений

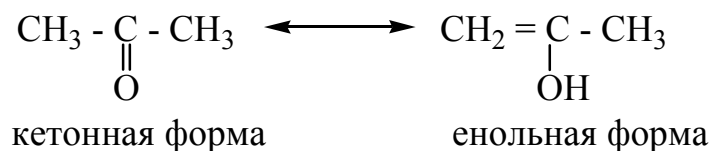


Атом углерода карбонильной группы находится в состоянии  $sp^2$ -гибридизации, поэтому группа содержит три  $\sigma$ -связи, лежащие в плоскости, и  $\pi$ -связь, образованную перекрыванием  $p$ -орбиталей атомов углерода и кислорода. Электроны  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей сильно смещены в сторону более электроотрицательного атома кислорода.

Альдегиды вступают в большинство реакций заметно легче. Это связано с пространственными препятствиями, создаваемыми двумя алкильными заместителями в кетонах. Кроме того электронодонорные свойства алкильных групп частично уменьшают положительный заряд на атоме углерода алкильной группы.

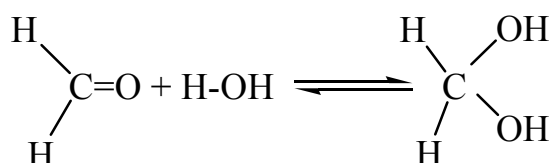
Для карбонильных соединений характерны, в первую очередь, реакции присоединения. Атом углерода карбонильной группы, несущий частичный положительный заряд, может легко атакаться нуклеофильными реагентами – водой, спиртами, цианидами и др.

Атом водорода, находящийся в  $\alpha$ -положении к карбонильной группе, обладает высокой подвижностью и может перейти к атому кислорода, образуя группу OH. Получается ненасыщенный спирт (енол), изомерный исходному карбонильному соединению.

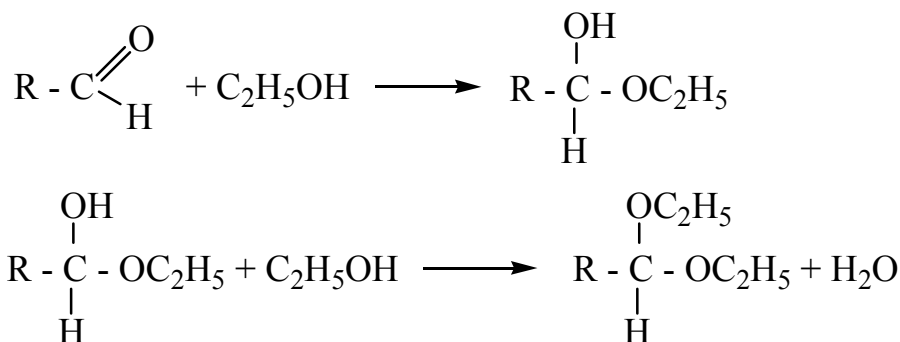


Вид изомерии, связанный со взаимным превращением изомеров друг в друга при переходе катиона водорода от одного атома к другому, называется **таутомерией**.

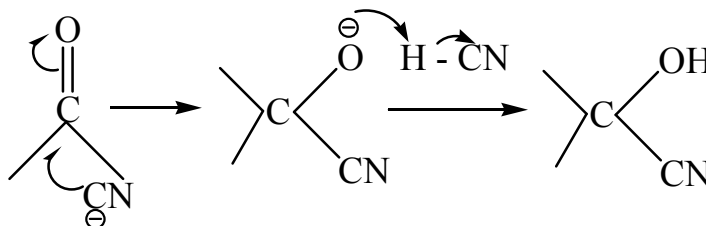
**Реакции с водой и спиртами.** При присоединении к альдегидам воды образуются гидраты (1,1-дио́лы). В большинстве случаев эти соединения неустойчивы и гидратация протекает обратимо. Но формальдегид в водном растворе практически полностью находится в гидратированной форме из-за значительного положительного заряда на атоме углерода.



Присоединение к альдегидам спиртов приводит к образованию полуацеталей и ацеталей, которые можно рассматривать как простые эфиры геминальных диолов.

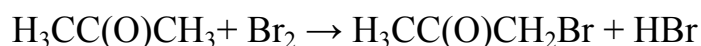


**Присоединение синильной кислоты (HCN)** к карбонильной группе приводит к образованию циангидринов.

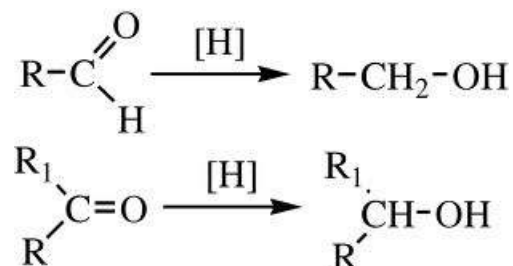


В ходе этой реакции происходит увеличение углеродной цепи на один атом углерода.

**Замещение атома водорода** при  $\alpha$ -углеродном атоме на галоген происходит при действии на карбонильные соединения хлора или брома.



При восстановлении карбонильных соединений водородом или натрийборгидридом ( $\text{NaBH}_4$ ) можно получить первичные или вторичные спирты.

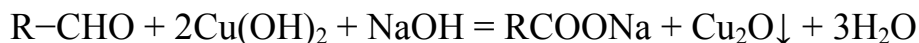


Альдегиды легко окисляются до соответствующих карбоновых кислот. В лаборатории для этого часто используют подкисленный раствор  $\text{KMnO}_4$ .

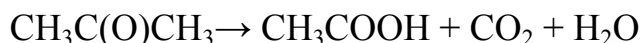
Качественными реакциями на альдегиды являются реакции серебряного и медного зеркала. Для проведения реакции серебряного зеркала используют реактив Толленса – аммиачный раствор оксида серебра, который выступает в роли окислителя.



Образующееся серебро выделяется в виде чёрного осадка либо образует тонкую металлическую (зеркальную) плёнку на стеклянной поверхности колбы. Реакция медного зеркала заключается в окислении альдегидов гидроксидом меди (II), при этом образуется оранжево-красный оксид меди (I) или металлическая медь («медное зеркало»).



Кетоны окисляются с трудом: при длительном кипячении с подкисленным раствором  $\text{KMnO}_4$  происходит разрыв связей  $\text{C}-\text{C}$  и  $\text{C}=\text{O}$  с образованием смеси продуктов.



#### 4.3.4. Применение карбонильных соединений

Формальдегид используется в качестве дезинфицирующего средства, как консервант и дубильное вещество. Наибольшее применение он находит при производстве фенолоформальдегидных и мочевиноформальдегидных смол.



Ацетальдегид используется в производстве уксусной кислоты и этилацетата.

Ацетон используется как растворитель и как исходное вещество в синтезе изопрена и некоторых фармацевтических препаратов.

### Вопросы для проверки знаний

1. Запишите структурные формулы двух карбонильных соединений состава  $C_3H_6O$  и назовите их.

2. Запишите структурные формулы следующих соединений: 1) 2-метилпропаналя; 2) 2-этилбутаналя; 3) 3,4-диметилпентаналя; 4) 4-метилпентанона-2.

3. Запишите структурную формулу простейшего непредельного альдегида. Определите общую формулу гомологического ряда, к которому относится это соединение.

4. Запишите уравнения реакций, позволяющих осуществить превращения: 1)  $C_2H_6 \rightarrow X \rightarrow Y \rightarrow CH_3CHO$ ; 2)  $C_6H_5CH_3 \rightarrow C_6H_5CH_2Cl \rightarrow Z \rightarrow C_6H_5CHO$ .

5. Какие вещества принимали участие в реакциях, если в результате образовались: 1)  $CH_3CHO$ ; 2)  $CH_3CHO + Cu + H_2O$ ? Запишите уравнения реакций.

6. Запишите уравнения реакций, позволяющих отличить друг от друга газообразные этилен и формальдегид.

7. Предложите схемы получения из ацетальдегида 1) метана; 2) бутана; 3) полиэтилена; 4) бутадиена-1,3.

## 4.4. Карбоновые кислоты

**Карбоновые кислоты** представляют собой органические соединения, молекулы которых содержат одну или несколько карбоксильных групп -COOH, соединённых с углеводородным радикалом.

### 4.4.1. Строение, номенклатура, физические свойства

По номенклатуре IUPAC название кислоты образуется из названия соответствующего углеводорода с добавлением окончания *-овая* слова «*кислота*». При нумерации атомов углерода в главную цепь входит и атом углерода карбоксильной группы.

В зависимости от природы углеводородного радикала различают предельные, непредельные и ароматические кислоты. Количество карбоксильных групп определяет основность кислоты: одно-, двух- и многоосновные кислоты.

Впервые карбоновые кислоты были выделены из растительных и животных жиров, поэтому они были названы жирными. К ним относятся карбоновые кислоты, содержащие неразветвлённую углеродную цепь с числом атомов углерода от 4 до 20. Некоторые кислоты и их свойства приведены в таблице 11.

Таблица 11

### Карбоновые кислоты

Основность	Формула	Название кислоты	T <sub>кип</sub> , °C; (Тпл, °C)	Названия солей
<b>Одноосновные</b>	HCOOH	Метановая (муравьиная)	100,7	Формиат
	CH <sub>3</sub> COOH	Этановая (уксусная)	118,1	Ацетат
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOH	Пропановая (пропионовая)	141,4	Пропионат
	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COOH	Бутановая (масляная)	163,5	Бутират
Непредельные	CH <sub>2</sub> =CHCOOH	Пропеновая (акриловая)	141	Акрилат
Ароматические	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH	Бензойная	(122)	Бензоат
<b>Двухосновные</b>	HOOC-COOH	Этандиовая (щавелевая)	(189)	Оксалат
<b>Трёхосновные</b>	H <sub>2</sub> CCOOH	Лимонная	(153)	Цитрат
	□ HOCCOOH			
	□ H <sub>2</sub> COOH			

Карбоновые кислоты в водных растворах диссоциируют с образованием катионов водорода и карбоксилат-анионов. Они слабее большинства минеральных кислот, но сильнее угольной. Карбоновые кислоты вытесняют диоксид углерода из гидрокарбоната натрия. Эта реакция иногда используется

для того, чтобы отличить карбоновые кислоты от фенолов. В таблице 12 приведены значения  $pK_a$  некоторых кислот и фенолов.

Таблица 12

**Значения  $pK_a$  некоторых алифатических и ароматических кислот и фенолов**

Алифатические кислоты	$pK_a$	Ароматические кислоты	$pK_a$	Фенолы	$pK_a$
$HCO_2H$	3,75	$C_6H_5CO_2H$	4,20	$C_6H_5OH$	10,00
$CH_3CO_2H$	4,76	$4-NO_2C_6H_4CO_2H$	3,43	$4-ClC_6H_4OH$	9,38
$CH_3CH_2CO_2H$	4,87	$4-CH_3C_6H_4CO_2H$	4,34	$4-NO_2C_6H_4OH$	7,15
$ClCH_2CO_2H$	2,86			$2,4,6-(NO_2)_3C_6H_2OH$	0,42
$CCl_3CO_2H$	0,65				

#### 4.4.2. Способы получения карбоновых кислот

**Окислительные методы.** Кислоты образуются при окислении спиртов, альдегидов и кетонов. Первичные спирты окисляются через стадию образования альдегидов до карбоновых кислот. В качестве окислителя используют дихромат или перманганат калия в кислой среде.

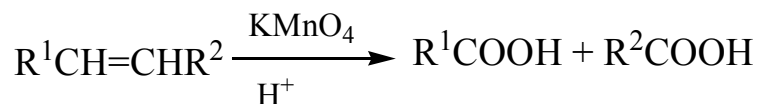


Уксусную кислоту можно получать окислением ацетальдегида, который, в свою очередь, является продуктом гидратации ацетилена.

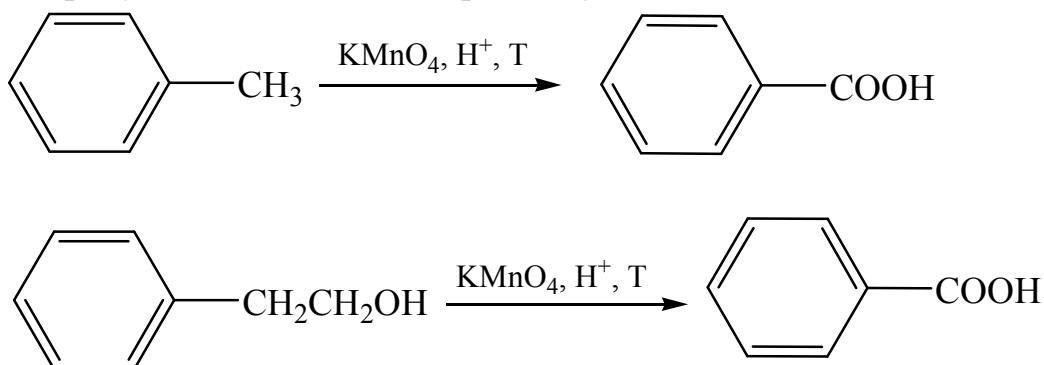


Кроме того, уксусная кислота получается брожением на воздухе спиртосодержащих жидкостей (виноградное вино). Под действием фермента бактерий происходит окисление этилового спирта с образованием уксуснокислого раствора.

Алкены окисляют перманганатом калия в кислой среде.

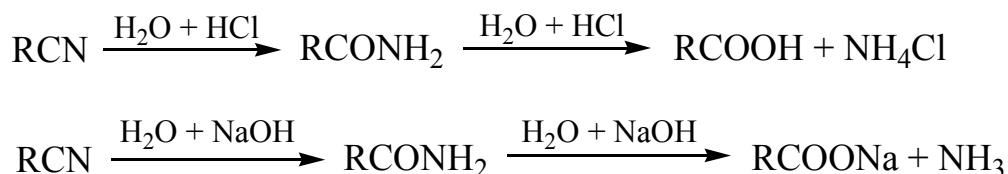


Бензойную кислоту получают окислением толуола. Однако и в том случае, если с ароматическим кольцом соединена большая группа, чем метильная, продуктом окисления всё равно будет бензойная кислота.

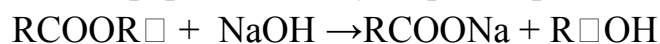


Уксусную и муравьиную кислоты в промышленности получают окислением смеси предельных углеводородов с 4-6 атомами углерода (бутан, пентан, гексан) кислородом воздуха при температурах 140-180<sup>0</sup>С в присутствии катализаторов (NaOH, MnO<sub>2</sub>). Реакцию проводят в закрытом резервуаре под давлением.

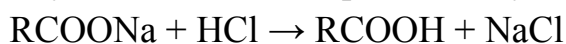
**Гидролитические методы.** Кислоты образуются при гидролизе нитрилов и сложных эфиров. Нитрилы гидролизуются при кипячении с водным раствором минеральной кислоты или щёлочи. Промежуточным продуктом реакции является амид.



Для гидролиза сложных эфиров используют раствор щёлочи.



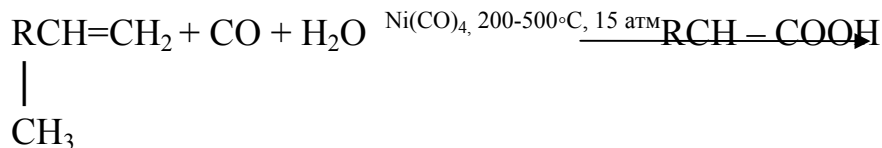
Свободную кислоту получают, подкисляя реакционную смесь.



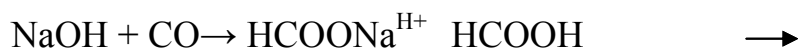
**Синтез с использованием реактива Гриньяра.** При взаимодействии реактивов Гриньяра с диоксидом углерода образуются карбоновые кислоты.



**Карбоксилирование алкенов.** В промышленности карбоновые кислоты получают путём карбоксилирования алкенов в жёстких условиях в присутствии тетракарбонилникеля.

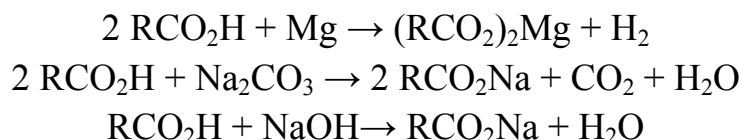


Перспективен способ получения муравьиной и щавелевой кислоты из CO и NaOH.



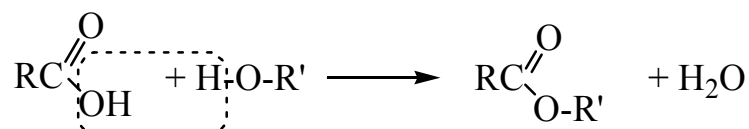
#### 4.4.3. Реакции карбоновых кислот

**Образование солей.** Карбоновые кислоты образуют соли, реагируя с металлами, карбонатами и щелочами.



Соли карбоновых кислот – кристаллические вещества, растворимые в воде.

**Этерификация.** Карбоновые кислоты реагируют со спиртами в присутствии сильных кислот, образуя сложные эфиры. Этерификация карбоновых кислот протекает по механизму гетеролитического замещения.

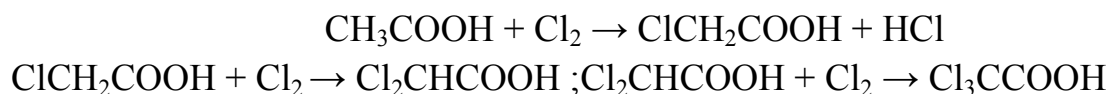


В этой реакции в кислоте рвётся связь C–O, а не C–H, как это было в случае нейтрализации. Процесс этерификации обратим. Сдвиг равновесия достигается удалением сложного эфира или воды из реакционной массы.

Сложные эфиры широко распространены в природе. Запах цветов, ягод, фруктов обусловлен присутствием в них разных сложных эфиров.

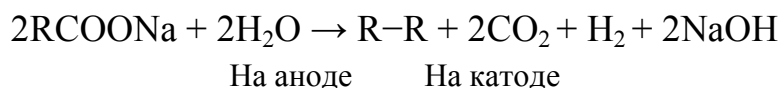
**Галогенирование.** Атомы водорода, находящиеся в α-положении к карбоксильной группе, легко замещаются на атомы галогена. При пропускании хлора в кипящую уксусную кислоту в присутствии красного фосфора образуется хлоруксусная кислота. При последующем пропускании хлора при

повышенной температуре возможно образование дихлор- и трихлоруксусной кислоты.

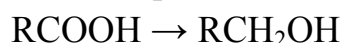


**Декарбоксилирование.** При нагревании солей карбоновых кислот со щелочами происходит декарбоксилирование – удаление карбоксильной группы – и образуется углеводород, содержащий на один атом углерода меньше, чем исходная кислота.

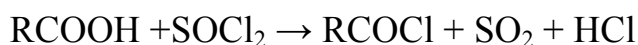
При электролизе солей карбоновых кислот на аноде образуются алканы с чётным числом атомов углерода (реакция Кольбе).



**Восстановление.** Сильные восстановители, такие, как алюмогидрид лития, восстанавливают кислоты до спиртов.



**Превращение в хлорангидриды.** Хлорангидриды образуются при обработке кислот  $\text{PCl}_5$  или  $\text{SOCl}_2$ .



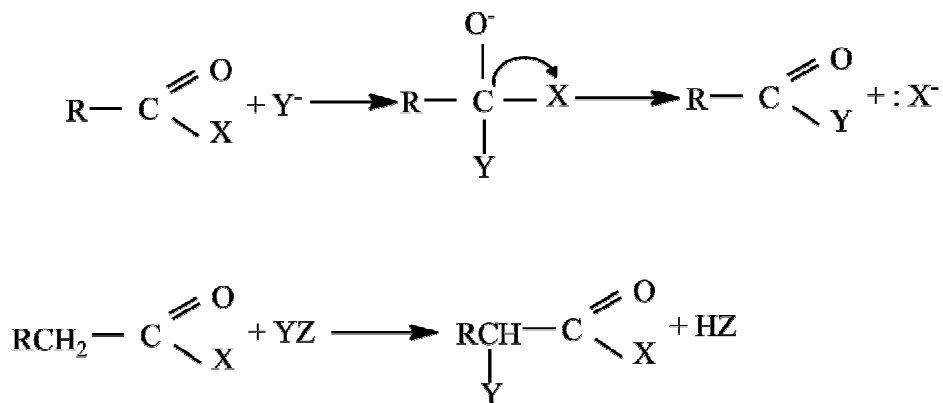
**Превращение в амиды.** Амиды получают из карбоновых кислот и аммиака через стадию образования аммониевой соли. При нагревании до  $200^\circ\text{C}$  аммониевая соль дегидратируется с образованием амида.



#### 4.4.4. Производные карбоновых кислот

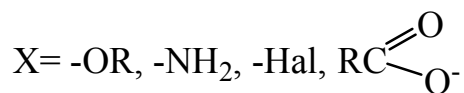
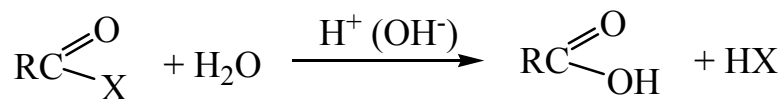
Функциональные производные карбоновых кислот представляют собой вещества, образующиеся при замещении гидроксильной группы кислоты на какую-либо другую группу X. К ним относятся **сложные эфиры, ангидриды и хлорангидриды кислот, амиды, нитрилы**. Эти вещества могут быть вновь гидролизованы в кислоту.

Карбонильная группа играет доминирующую роль в реакциях производных кислот, так же как и в реакциях самих кислот. Все процессы можно разделить на два типа: замещение группы X при атаке нуклеофила  $:\text{Y}^-$  по карбонильному атому углерода с последующим разрывом связи C–X и активированное карбонильной группой замещение при  $\alpha$ -углеродном атоме.

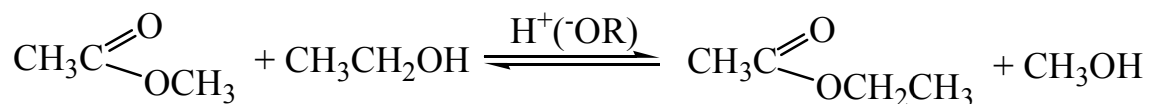


#### 4.4.4.1. Реакции замещения производных кислот

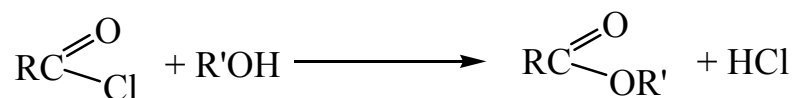
**Гидролиз.** Гидролиз до самих кислот осуществляется в условиях катализа кислотой или основанием. Ацилхлориды, как правило, гидролизуются быстро в присутствии катализатора.



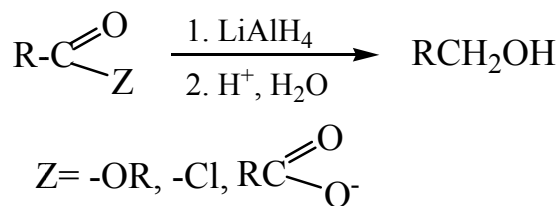
**Перезэтерификация.** Обычно проводится в присутствии кислого или основного катализатора.



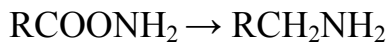
#### Образование эфиров из ацилхлоридов и ангидридов.



**Восстановление производных кислот.** Сложные эфиры, ацилхлориды и ангидриды восстанавливаются с помощью литийалюминийгидрида.



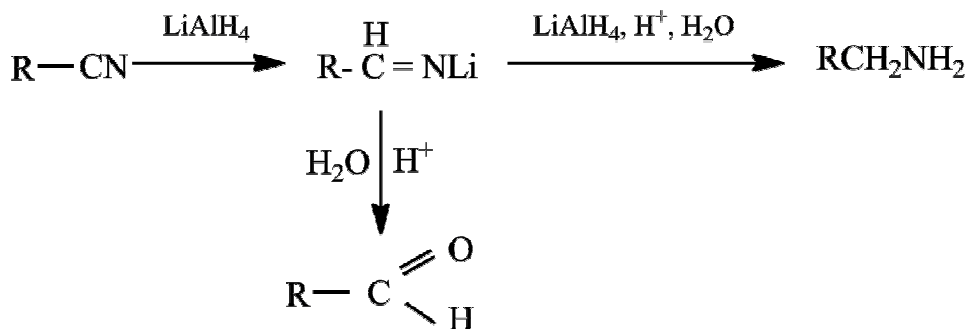
Амиды восстанавливаются в первичные амины.



#### 4.4.5. Нитрилы

Нитрилы  $\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$  отличаются от других производных кислот отсутствием карбонильной группы. Нитрилы могут быть получены из кислот, кроме того алифатические нитрилы получают из галогеналканов, а ароматические – из солей диазония. Гидролиз нитрилов даёт кислоты.

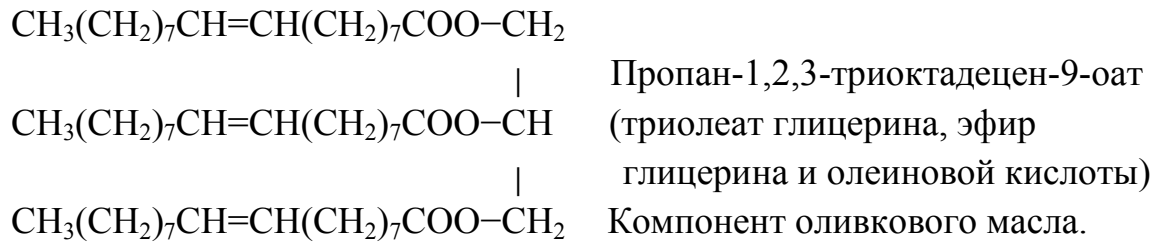
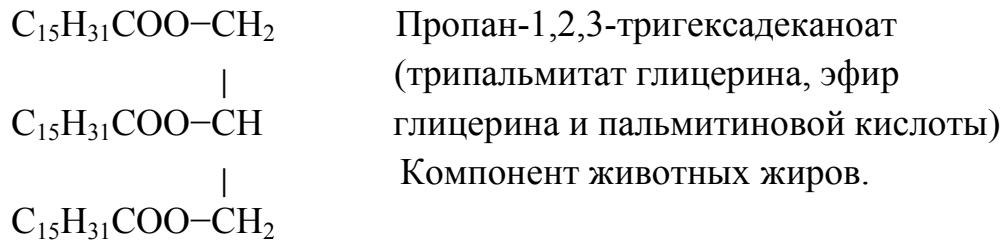
Нитрилы могут быть восстановлены в амины литийалюминийгидридом. В качестве промежуточного продукта образуется соль имина; если реакция проводится в соответствующих условиях, то эта соль оказывается основным продуктом и при гидролизе даёт альдегид.



#### 4.4.6. Жиры и масла

Жиры и масла относятся к липидам. Они представляют собой эфиры пропан-1,2,3-триола (глицерина) и карбоновых кислот с длинной углеродной цепью. Твёрдые жиры животного происхождения являются эфирами преимущественно насыщенных кислот, таких как стеариновая и пальмитиновая. Жидкие растительные масла – сложные эфиры глицерина и ненасыщенных жирных кислот, таких как олеиновая, линолевая и линоленовая.

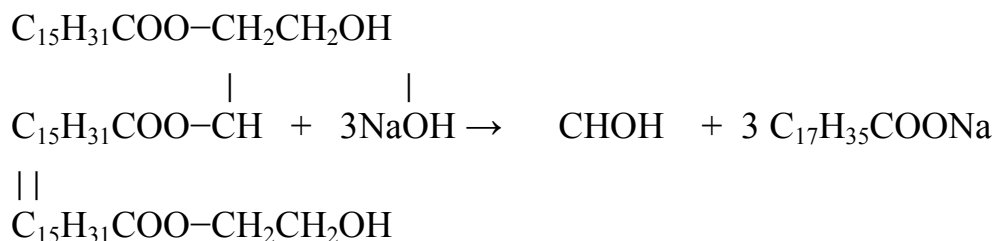




Животные жиры ценятся выше, чем масла, поэтому значительные количества масел превращаются гидрированием в твёрдые жиры – саломасы (Т.пл. 31-33<sup>0</sup>С). Реакцию гидрирования растительных жиров осуществляют в присутствии никелевых, никель-медных или металлокерамических катализаторов. Саломасы перерабатывают в маргарин, добавляя в очищенный от катализатора продукт витамин и небольшое количество β-каротина.

Особое место среди животных жиров занимает молочный жир, составляющий основную часть (около 90%) сливочного масла. В сливочном масле и молоке содержится значительное количество насыщенных жирных кислот с короткой цепью (например, масляной).

Жиры являются исходным сырьём в производстве мыла. Щелочной гидролиз (омыление) жиров даёт глицерин и натриевые или калиевые соли жирных кислот, которые и являются мылом.



Этот процесс известен с древнейших времён, когда животные жиры кипятили с золой, содержащей карбонат калия. Натриевые мыла ограниченно растворимы в воде и могут быть получены в виде твёрдых брикетов. Калиевые мыла лучше растворимы и используются в шампунях.

### Вопросы для проверки знаний

1. Запишите структурные формулы всех карбоновых кислот состава  $C_4H_8O_2$ .

2. Запишите формулу предельной одноосновной карбоновой кислоты, содержащей 12 атомов водорода.

3. Запишите структурные формулы простейшей двухосновной карбоновой кислоты и её ближайшего гомолога.

4. Запишите структурные формулы соединений: 1) 3-метилбутановой кислоты; 2) 2-этил-3-метилпентановой кислоты; 3) 2,3-диметилпенадиновой кислоты.

5. Запишите уравнения реакций получения пропановой кислоты 1) окислением первичного спирта; 2) окислением альдегида.

6. Предложите способ получения муравьиной кислоты из уксусной по схеме:  $CH_3COOH \rightarrow X \rightarrow CH_4 \rightarrow Y \rightarrow HCOOH$ . Запишите уравнения реакций.

7. Запишите уравнения реакций уксусной кислоты с 1) Zn; 2) CaO; 3)  $Cu(OH)_2$ ; 4)  $CaCO_3$ ; 5)  $Cl_2$ .

8. Запишите уравнения реакций, позволяющих отличить муравьиную кислоту от уксусной.

9. Запишите уравнения реакций, позволяющих осуществлять превращения: 1)  $CH_4O \rightarrow CH_2O \rightarrow CH_2O_2 \rightarrow CO_2$ ; 2)  $C_6H_6 \rightarrow C_7H_8 \rightarrow C_7H_6O_2 \rightarrow C_7H_5O_2Na$ ; 3)  $C_7H_8O \rightarrow C_3H_6O_2 \rightarrow C_3H_5O_2Cl \rightarrow C_6H_8O_4Cl_2Ca$ . В уравнениях приводите структурные формулы соединений.

10. Запишите структурные формулы всех сложных эфиров состава  $C_3H_6O_2$  и назовите их.

11. Запишите структурные формулы двух изомерных сложных эфиров, один из которых образован ароматической кислотой и предельным спиртом, а другой – предельной карбоновой кислотой и ароматическим спиртом.

## ТЕМА 5

### Высокомолекулярные соединения

Высокомолекулярные соединения имеют высокие молекулярные массы (обычно выше 10000 а.е.м.) . Большинство из них – **полимеры**, макромолекулы которых состоят из повторяющихся фрагментов (структурных звеньев). Число структурных звеньев, входящих в состав макромолекулы, называется **степенью полимеризации**. Низкомолекулярные соединения, из которых синтезируют полимеры, называются **мономерами**. Если в состав макромолекулы входят звенья одного мономера, высокомолекулярное соединение называют **гомополимером**, если – двух и более мономеров – **сополимером**.

В зависимости от строения макромолекул различают **линейные**, имеющие линейную структуру, **разветвлённые**, в которых две или несколько цепей связаны между собой нерегулярно, и **сетчатые** (сшитые), где различные цепи связаны между собой поперечными связями.

По используемым в технике свойствам полимеры разделяют на:

- **эластомеры**, обладающие растяжимостью более 1000% и при постоянной температуре способные обратимо восстанавливать свою форму;
- **термопласты** - при нагревании обратимо переходящие в пластичное или вязкотекучее состояние и в таком состоянии формуются в изделия;
- **реактопласты** (термореактивные полимеры) - при нагреве подвергаются необратимым химическим превращениям, после чего теряют способность вновь подвергаться деформациям;
- **волокна**, макромолекулы которых ориентированы преимущественно в одном направлении.

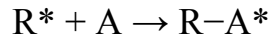
#### 5.1. Способы получения полимеров

Макромолекулы полимеров образуются в результате реакций полимеризации и поликонденсации.

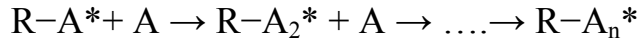
**Полимеризация** – процесс получения макромолекул путём последовательного присоединения молекул мономера к реакционному центру, находящемуся в конце полимерной цепи. При этом состав мономера и структурного звена оказываются одинаковыми.

Полимеризация является **цепной реакцией**. В ходе её выделяют несколько стадий: зарождение цепи (инициирование), рост цепи, обрыв цепи, а также реакции передачи цепи.

При зарождении цепи активная частица  $R^*$  (радикал, катион, анион) присоединяется к мономеру  $A$  и активирует его.



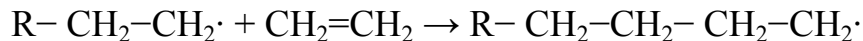
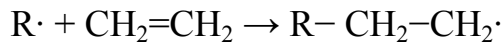
Растущая активированная цепь реагирует с последующими молекулами мономера.



Фрагмент инициатора  $R$  и зародышевый центр, отмеченный  $*$ , постоянно остаются в составе растущей цепи. После достаточно большого числа ступеней роста происходит дезактивация вследствие обрыва цепи и образуется макромолекула.

Реакции полимеризации разделяют на радикальные, катионные и анионные.

**Радикальная полимеризация** применяется наиболее часто. Иницирование производится свободными радикалами  $R\cdot$ , которые образуются при термическом распаде инициаторов типа пероксида бензоила, азобисизобутилонитрила или персульфата калия. Радикальную полимеризацию также иницирует ультрафиолетовое излучение.

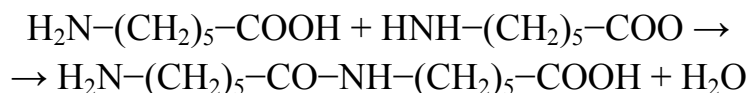


В процессе полимеризации образуются макромолекулы, содержащие от 1,5 до 60 тысяч звеньев  $CH_2$  в углеводородной цепи.

**Ионная полимеризация** начинается с образования реакционноспособных ионов (катионов или анионов). Катионную полимеризацию проводят при низких температурах в присутствии кислот или хлоридов алюминия, бора, титана. Анионная полимеризация требует присутствия щелочей или металлоорганических соединений.

В результате реакций полимеризации получают такие полимеры, как: полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид, полистирол, полиметилметакрилат и др.

**Поликонденсацией** называют реакции получения полимеров, в которых макромолекулы строятся из би-, три-, или полифункциональных молекул с отщеплением низкомолекулярных соединений (воды, галогенводородов, спиртов и т.д.). Образующиеся макромолекулы имеют суммарный состав, отличный от состава реагирующих мономеров. Образование фенолоформальдегидных полимеров рассмотрено в разделе 4.2.3. Рассмотрим образование капрона в процессе поликонденсации  $\epsilon$ -аминокапроновой кислоты.



К образовавшемуся димеру присоединяются следующие молекулы  $\epsilon$ -аминокапроновой кислоты, в результате чего образуется полимер полиамид, состава  $[-NH-(CH_2)_5-CO-]_n$ . Из него изготавливают волокно – **капрон**.

Полимерные сложные эфиры синтезируют из этиленгликоля и дикарбоновых кислот, например, терефталевой кислоты. Полученный при этом полимерный продукт называют **полиэтилентерефталатом**. Он нетоксичен, обладает высокой прочностью, низкой газопроницаемостью. В ёмкостях, выполненных из этого пластика, в продажу поступают газированные напитки, вода, растительное масло. Из расплава полиэтилентерефталата вытягивают нити волокна, называемого лавсаном. Он идёт на производство трикотажа, тканей, ковров, ремней безопасности. Из тонкой лавсановой нити изготавливают тюль. Лавсан выдерживает нагревание до  $170^{\circ}C$ .

В технике используют полимерные сложные эфиры угольной кислоты – поликарбонаты  $(-R-O-C(O)O-)_n$ . Пластики, созданные на основе поликарбонатов, по многим свойствам не уступают металлам, но устойчивы в агрессивных средах. Благодаря нетоксичности поликарбонаты применяют в качестве биоматериалов для костных протезов, из них делают фильтры для крови. Обладающие высокой ударопрочностью пластины из поликарбонатов используют в защитных экранах и щитах.

## 5.2. Полимерные материалы

**Пластмассы** (пластики) – полимерные материалы, способные при переработке в изделия приобретать заданную форму и сохранять её при эксплуатации. Кроме полимера в состав пластмасс вводятся наполнители, улучшающие их механические свойства, стабилизаторы, препятствующие их медленному окислению, пластификаторы, уменьшающие их хрупкость, красители. Наиболее часто используются твёрдые наполнители в виде порошков мела или графита. Для увеличения жёсткости пластики армируют, вводя волокна, ткани или плёнки. Такие материалы, состоящие из нескольких компонентов, каждый из которых сохраняет собственную индивидуальность и свойства, называют композиционными или **композитами**.

В качестве волокон, распределённых в полимере, часто используют стеклянные нити, которые получают из расплава оксида кремния с оксидами металлов. Стеклопластики не проводят электрический ток, не намагничиваются, имеют высокую прочность и коррозионную стойкость.

Пропитывая углеродные волокна расплавленной смолой, получают углепластики. На их основе разработаны материалы, выдерживающие нагрев

до 3000<sup>0</sup>С. Из углепластиков делают детали гоночных автомобилей, самолётов, космических кораблей.

Особой разновидностью полимерных материалов являются пенопласты. Рыхлая структура этих материалов создаётся благодаря вспениванию расплавленного полимера газами. В некоторых случаях газ получают разложением в расплаве веществ-газообразователей, таких как карбонат аммония или азодикарбонамид. Пенополистирол используется для изготовления упаковки для бытовой техники, из пенополиуретана изготавливают губки, сидения, матрасы.

Пластификаторы повышают эластичность пластмасс. В качестве пластификаторов чаще всего используют сложные эфиры карбоновых кислот или фосфорной кислоты.

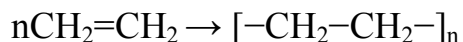
Стабилизаторы препятствуют развитию процессов деструкции пластмасс в результате действия кислорода воздуха, солнечного света, высоких температур.

Примерами наиболее распространённых пластмасс служат полиэтилен, полипропилен, полистирол, поливинилхлорид, полиметилметакрилат (органическое стекло), полиэтилентерефталат. Название полимера, из которого изготовлено изделие, указывают специальными знаками.

### 5.2.1. Наиболее распространённые полимерные материалы

Среди всех пластиков, выпускаемых мировой промышленностью, на первом месте по объёму производства находится **полиэтилен**. Он характеризуется высокой гибкостью и прочностью, инертен к действию кислот, щелочей, органических растворителей. Полиэтилен получают двумя способами – полимеризацией этилена при высоком и низком давлении.

**Полиэтилен высокого давления** (ПВД) впервые был получен в 1933-36 гг. Этилен полимеризуется радикально при давлениях 1300-2500 атм и температуре 150-320<sup>0</sup>С. Инициатором при этом служит кислород или пероксиды.



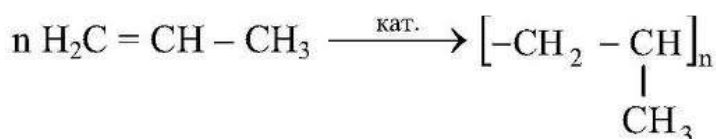
Получается сильно разветвлённый полимер с молекулярной массой до 50 000. Это эластичный мягкий материал. Особенностью структуры полиэтилена ПВД является большое количество длинных и коротких ответвлений, не позволяющих молекулам с высокой молекулярной массой создавать кристаллическую структуру. Связи поэтому между ними не сильные, а это говорит о

том, что полиэтилен имеет невысокую устойчивость на разрыв и повышенную пластичность, а также высокую текучесть в расплаве. ПВД называют также полиэтиленом низкой плотности. Он нашел свое применение в изготовлении пленки для обертки, контейнеров и пластиковых пакетов. Пакеты из полиэтилена высокого давления нешуршащие, глянцевые. На изделиях из полиэтилена высокого давления указывается латинская аббревиатура LDPE (LowDensityPolyEthylene – полиэтилен низкой плотности).

**Полиэтилен низкого давления** стали получать с 1953 года координационной полимеризацией в присутствии катализатора Циглера-Натта (хлорид титана – триэтилалюминий) при температуре 50<sup>0</sup>С и давлении 1 атм. В этих условиях образуются линейные полимеры с молекулярной массой от 10 000 до 3 000 000. Полиэтилен низкого давления отличается большей жёсткостью и меньшей эластичностью. Его используют, как правило, в технических целях. Это производство труб, полиэтиленовых прокладок и высокопрочных мешков. Его преимуществами можно назвать устойчивость на сжатие-растяжение. Молекулы внутри такого полиэтилена расположены очень плотно, поэтому он ещё более устойчив к воздействию различных химических веществ. На изделиях из полиэтилена низкого давления указывается знак HDPE (HighDensityPolyEthylene – полиэтилен высокой плотности).



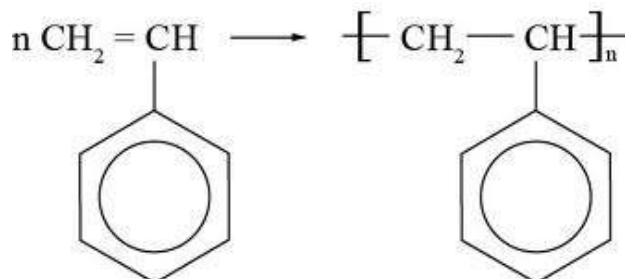
**Полипропилен** получают полимеризацией пропилена в присутствии металлокомплексных катализаторов Циглера—Натта.



Параметры, необходимые для получения полипропилена близки к тем, при которых получают полиэтилен низкого давления. По свойствам полипропилен напоминает полиэтилен, однако из него можно изготавливать волокно, которое пригодно для изготовления технических и бытовых тканей. Из полипропилена изготавливают следующие виды изделий для строительной техники: трубы, плёнки, листы, вентиляционные решётки и санитарно-техническое оборудование. Полипропиленовые трубы применяют для горячего водоснабжения и для транспортировки агрессивных жидкостей. Плёнки из полипропилена прозрачны и прочны, обладают хорошей свариваемостью, малой водо-, паро- и газопроницаемостью.

Применяют их для различных видов изоляции сооружений. Аморфный полипропилен используют для изготовления строительных клеев, замазок, уплотняющих мастик и липких плёнок.

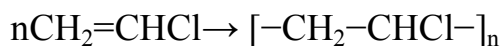
Среди всех пластиков первым был получен **полистирол** (1839), промышленное производство его было налажено в 1920 г.



Полистирол – твёрдый прозрачный материал, который легко окрашивается в любой цвет. В отличие от полиэтилена и полипропилена он сохраняет прозрачность даже в толстом слое, что позволяет изготавливать из него шкалы приборов, плафоны светильников. Этот полимер нетоксичен, его применяют для изготовления галантерейных товаров, посуды, тары и др., температура эксплуатации не выше 60<sup>0</sup>С. На основе полистирола получают пенополистирол, называемый пенопластом. Его применяют как упаковочный материал, в строительстве – как звуко- и теплоизоляционный материал. Полистирол хрупок, но этого недостатка лишены сополимеры полистирола с каучуками (например, получаемый из акрилонитрила, бутадиена и стирола АБС-пластик), из которых делают защитные шлемы, корпуса приборов бытовой техники, спортивный инвентарь.



Примером негорючего пластика служит **поливинилхлорид** (ПВХ), более половины массы которого приходится на хлор. ПВХ получают радикальной полимеризацией винилхлорида.



Преобладающей технологией является эмульсионная полимеризация. Средняя молекулярная масса поливинилхлорида от 25 000 до 100 000. Поливинилхлорид устойчив к действию щелочей, кислот и неполярных растворителей. При нагревании выше 120<sup>0</sup>С легко происходит отщепление хлороводорода, что вызывает необходимость добавки стабилизаторов. Температура эксплуатации не выше 100<sup>0</sup>С.

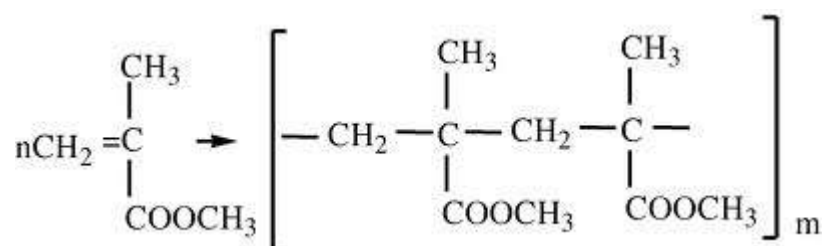


На основе поливинилхлорида выпускают пластмассы двух видов: жёсткого продукта – винипласта и мягкого – пластиката. Винипласт



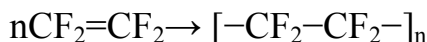
представляет собой термопластичный материал с достаточно высокой прочностью. Он обладает хорошими изоляционными и антикоррозионными свойствами. Из него делают вентиляционные и канализационные трубы, оконные рамы, бытовые изделия. Пластикат - мягкий термопластичный материал, обладающий высокой эластичностью. Он используется для изготовления плёнок, шлангов, плитусов, карнизов, линолеума, изоляции для электропроводов. Пенополивинилхлорид идёт на производство вспененных рулонных материалов (например, искусственной кожи).

**Полиметилметакрилат** (ПММА) получают радикальной полимеризацией метилового эфира метакриловой кислоты при температуре 40-60°C.



В результате получается прозрачный полимер, способный пропускать 74% ультрафиолетового излучения. Он легко окрашивается в различные цвета и используется в виде листов (органическое стекло) для декоративных ограждений, высокопрочных стёкол для салонов самолётов, автомобилей, оптических стёкол, линз и призм, а также для изготовления светильников, реклам и дорожных знаков. Поскольку оргстекло практически безвредно для человеческого организма, оно нашло применение в качестве материала для зубных протезов и контактных линз.

Полимеризацией тетрафторэтилена получают **политетрафторэтилен – тефлон**, открытый в 1938 г. в лаборатории американской компании «Дю-Пон».

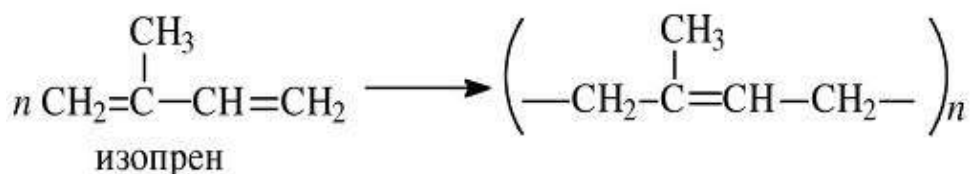


Тефлон – тяжёлый полимер сероватого цвета, нерастворимый в органических растворителях, очень устойчивый к воздействию химических реагентов. Его используют в химической промышленности для изготовления трубопроводов и уплотнительных материалов. Благодаря высокой механической прочности тефлон применяется в производстве подшипников, поршневых колец и т.д. Полимер нашёл применение в хирургии для изготовления костных и суставных протезов.

### 5.2.2. Эластомеры

Традиционными эластомерами являются каучуки – продукты полимеризации диеновых углеводородов. Молекулы диеновых углеводородов с двумя двойными связями, разделёнными одинарной, при полимеризации образуют вещества, содержащие двойные связи.

**Природный каучук**, содержащийся в млечном соке тропических растений (гевеи и фикуса), представляет собой полимер 2-метилбутадиена-1,3 – изопрена.

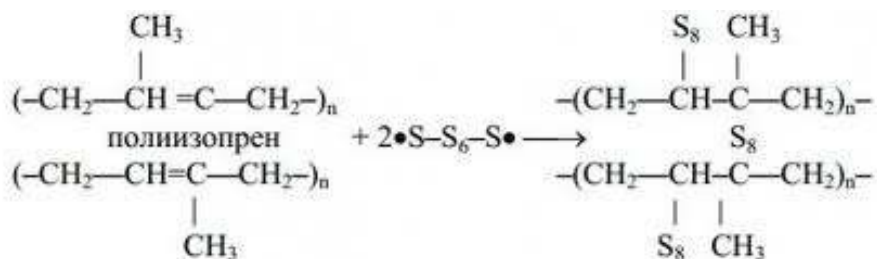


Каучук представляет собой эластичный материал жёлто-коричневого цвета, растворимый в углеводородах (бензин, бензол, толуол). В макромолекулах природного каучука все метильные группы расположены строго по одну сторону от двойных связей. В обычном состоянии все макромолекулы закручены в клубки, а при растяжении раскручиваются. При снятии нагрузки они возвращаются в прежнее состояние, что и обеспечивает материалу эластичность.

При температурах 15-40<sup>0</sup>С каучук размягчается, поэтому в чистом виде он используется лишь в производстве резинового клея. При хранении на воздухе каучук стареет, постепенно теряет эластичность вследствие окисления по кратным связям.

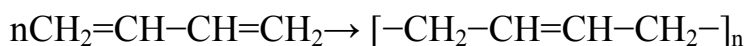
**Гуттаперча** – другой природный полимер изопрена – имеет транс-строение. По сравнению с каучуком гуттаперча напоминает кожу, становится пластичной при нагревании, обладает большой клейкостью. Она используется в качестве изолятора в электротехнике, в производстве клеев.

В промышленности получают синтетические полимеры, по свойствам напоминающие натуральный каучук. Они представляют собой гибкие и эластичные материалы. Большую часть производимых каучуков вулканизируют – нагревают с серой без доступа воздуха. При этом отдельные макромолекулы сшиваются по местам двойных связей мостиками из атомов серы - образуется резина.



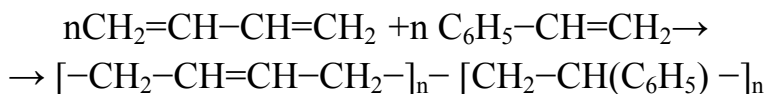
По сравнению с каучуком она более износостойка и устойчива к изменениям температуры. Чем больше добавлено серы, тем выше степень вулканизации и тем твёрже образующийся материал. Резина с большим содержанием серы идёт на изготовление шлангов, шин, обуви. Дальнейшая вулканизация резины приводит к образованию эбонита – твёрдого материала, используемого в качестве изолятора.

В настоящее время промышленность производит около ста видов синтетических каучуков. Наиболее распространённым является **бутадиеновый каучук**, получаемый полимеризацией бутадиена-1,3.



Этот каучук относится к каучукам общего назначения. Его вулканизируют серой, в качестве наполнителя используют сажу. Резины из этого каучука обладают высокой износо- и морозостойкостью. Они устойчивы ко многим деформациям. Применяют этот каучук в производстве шин, резинотехнических изделий, для изоляции кабелей.

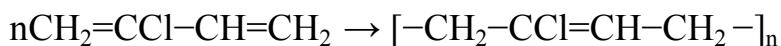
**Бутадиен-стирольный каучук** – каучук общего назначения, получаемый совместной полимеризацией бутадиена-1,3 и стирола.



Этот каучук также вулканизируют серой, в качестве наполнителя используется сажа. Применяют в производстве шин, резинотехнических изделий, обуви.

**Изопреновый каучук** по техническим свойствам близок к натуральному каучуку. Он является его заменителем в производстве шин, рассчитанных на большие нагрузки (для самолётов, грузовых автомобилей, вездеходов).

**Хлоропреновый каучук** (наирит, неопрен) получают полимеризацией хлоропрена.



Вулканизируют оксидами цинка и магния. Резины обладают масло-, бензо-, тепло- и износостойкостью. Не горючи и устойчивы к кислотам и щелочам. Применяют в производстве резинотехнических изделий, клеев и изоляции.

**Полиуретаны** — гетероцепные полимеры, макромолекула которых содержит незамещённую и/или замещённую уретановую группу  $\text{—N(R)—C(O)O—}$ , где R = H, алкилы, арил или ацил. В макромолекулах полиуретанов также могут содержаться простые и сложноэфирные функциональные группы, мочевиная, амидная группы и некоторые другие функциональные группы, определяющие комплекс свойств этих полимеров. Полиуретаны относятся к синтетическим эластомерам и нашли широкое применение в промышленности благодаря широкому диапазону прочностных характеристик. Используются в качестве заменителей резины при производстве изделий, работающих в агрессивных средах, в условиях больших знакопеременных нагрузок и температур. Диапазон рабочих температур — от  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $+80\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Резины широко используются в различных сферах производственной и бытовой жизни человека, особенно в строительстве. Она входит в элементы строительных конструкций, начиная от фундамента и кончая деталями отделки зданий. Применение резины позволяет сделать возводимые здания устойчивыми к землетрясениям. В Малайзии на «рессоры» из натурального каучука ставят многие здания. В мировой практике имеется немало примеров строительства сооружений на резиновом фундаменте.

Полимерные материалы используются в качестве герметиков, в том числе и эластомер — гернит, основу которого составляет хлоропреновый каучук. Гидроизоляция с применением жидкой резины (композиции, состоящей из битумной эмульсии и бутадиен-стирольных полимеров) по своим характеристикам приравнивается к многослойной гидроизоляции из рубероида.

Большую часть олифы в масляных красках можно заменить на изопреновый каучук. Для защиты стальных конструкций от коррозии используются покрытия из резины или эбонита (гуммирование). Для заливки рельсовых швов и для заполнения швов во всех местах движения бетона и асфальта используют битумные композиции, содержащие резины.

### **Вопросы для проверки знаний**

1. Объясните смысл терминов «полимер», «мономер», «степень полимеризации», «гомополимер», «сополимер».

2. В чем отличие реакций полимеризации от реакций поликонденсации?
3. Почему полимеры не имеют определённой молекулярной массы?
4. По каким свойствам полимеры сходны со смесями веществ?
5. При нагревании полистирола без доступа воздуха он разлагается, превращаясь в жидкость, которая обесцвечивает бромную воду и раствор  $\text{KMnO}_4$ . Запишите структурную формулу молекулы образующейся жидкости. Запишите уравнение реакции бромирования.
6. Почему пламя горящего полиэтилена имеет едва заметную окраску, а пламя горящего полистирола сильно коптит?
7. Объясните, почему изделия из лавсана разрушаются при обработке кислотами или щелочами, а изделия из полиэтилена – нет.
8. Назовите полимерные материалы, из которых изготавливают пластиковые пакеты, одноразовую посуду, плёнку для теплиц, упаковку для бытовой техники, листы утеплителей, бутылки для газированных напитков.

### Рекомендованная литература

1. Реутов, О.А. Органическая химия [Текст]: учебник в 4 частях / О.А.Реутов, А.Л.Курц, К.П.Бутин. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2013.
2. Юровская, М.А. Основы органической химии [Текст]: учебник для высшей школы / Юровская М.А., Куркин А.В. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2012 г. – 240 с.
3. Артеменко, А.И. Органическая химия [Текст]: учеб. для студентов строит. специальностей / А.И.Артеменко. – М.: Высшая школа, 2009. – 560 с.
4. Яблоков, В.А. Химия. Теоретические основы курса [Текст]: учебное пособие / В.А.Яблоков. – Н.Новгород: ННГАСУ, 2009. – 148 с.
5. Грандберг, И.И. Органическая химия [Текст]: учебник для вузов / И.И.Грандберг. – М.: Юрайт, 2011. – 608 с.
6. Кузьменко, Н.Е. Начала химии Т.2 [Текст]: современный курс для поступающих в вузы / Н.Е. Кузьменко, В.В. Еремин, В.А. Попков. – М.: Экзамен, 2007. – 384 с.
7. Еремин, В.В. Химия. 10 класс. Профильный уровень [Текст]: учеб. для общеобразоват. учреждений / В.В.Еремин, Н.Е.Кузьменко, В.В.Лунин, А.А. Дроздов, В.И.Теренин – М.: Дрофа, 2008. – 463 с.
8. Еремин, В.В. Химия. 11 класс. Профильный уровень [Текст]: учеб. для общеобразоват. учреждений – М.: Дрофа, 2010. – 462 с.
9. Яблоков, В.А. Химия-10 [Текст]: учебное пособие / Яблоков В.А., Монич Т.П., Яблокова Н.В. – Н.Новгород: Нижегородский гуманитарный центр, 2006. – 280 с.
10. Артеменко, А.И. Удивительный мир органической химии [Текст] / А.И.Артеменко. – М.: Дрофа, 2008. – 255 с.

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
Тема 1. Особенности строения атома углерода	4
1.1. Типы гибридизации атома углерода	5
Вопросы для проверки знаний	6
Тема 2. Теория химического строения органических соединений	7
2.1. Изомерия	7
2.2. Химические связи и электронные эффекты	8
2.3. Классификация органических соединений. Гомологические ряды	9
Вопросы для проверки знаний	10
Тема 3. Углеводороды	10
3.1. Алканы	11
3.1.2. Химические свойства алканов	14
3.1.3. Получение и применение алканов	16
3.1.4. Природные источники углеводородов	16
Вопросы для проверки знаний	18
3.2. Алкены	18
3.2.1. Строение молекул и номенклатура	18
3.2.2. Химические свойства алкенов	19
3.2.3. Получение и применение алкенов	21
Вопросы для проверки знаний	22
3.3. Алкины	23
3.3.1. Строение молекул и номенклатура	23
3.3.2. Химические свойства алкинов	23
3.3.3. Способы получения и применение алкинов	25
Вопросы для проверки знаний	25
3.4. Ароматические углеводороды. Арены	26
3.4.1. Строение бензольного кольца	26
3.4.2. Номенклатура и изомерия гомологов бензола	27
3.4.3. Физические свойства бензола и его гомологов	28
3.4.4. Химические свойства	28
3.4.4.1. Влияние заместителей на протекание реакций электрофильного замещения	31
3.4.5. Получение и применение ароматических углеводородов	35
Вопросы для проверки знаний	36
Тема 4. Кислородсодержащие соединения	37
4.1. Спирты	37
4.1.1. Строение молекул, номенклатура, изомерия	37
4.1.2. Физические свойства	39
4.1.3. Химические свойства	40
4.1.4. Получение спиртов	44

4.1.5. Применение спиртов	45
Вопросы для проверки знаний	46
4.2. Фенолы	47
4.2.1. Строение молекул, номенклатура, изомерия	47
4.2.2. Физические свойства	48
4.2.3. Химические свойства	49
4.2.4. Получение и применение фенолов	58
Вопросы для проверки знаний	59
4.3. Карбонильные соединения: альдегиды и кетоны	60
4.3.1. Строение, номенклатура, физические свойства	60
4.3.2. Способы получения альдегидов и кетонов	61
4.3.3. Реакционная способность карбонильных соединений	62
4.3.4. Применение карбонильных соединений	64
Вопросы для проверки знаний	65
4.4. Карбоновые кислоты	65
4.4.1. Строение молекул, номенклатура, физические свойства	65
4.4.2. Способы получения карбоновых кислот	67
4.4.3. Реакции карбоновых кислот	69
4.4.4. Производные карбоновых кислот	70
4.4.4.1. Реакции замещения производных карбоновых кислот	71
4.4.5. Нитрилы	72
4.4.6. Жиры и масла	72
Вопросы для проверки знаний	74
Тема 5. Высокомолекулярные соединения	75
5.1. Способы получения полимеров	75
5.2. Полимерные материалы	77
5.2.1. Наиболее распространенные полимерные материалы	78
5.2.2. Эластомеры	82
Вопросы для проверки знаний	84
Рекомендованная литература	86



Захарова Ольга Михайловна

Пестова Ирина Ивановна

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
Основы курса

Учебное пособие

Подписано в печать \_\_\_\_\_ Формат 60x90 1/16 Бумага газетная. Печать трафаретная.  
Уч.изд.л. 17,1. Усл.печ.л.17,7. Тираж 100 экз. Заказ №  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Нижегородский государственный архитектурно-строительный университет» 603950, Н.Новгород, ул.Ильинская,65. Полиграфцентр ННГАСУ, 603950, Н.Новгород, ул.Ильинская,65.