

КАЗАНСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
СУНЦ ИТ-лицей КФУ

СТРОЕНИЕ, ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Ф.Д. ХАЛИКОВА, Е.Ю. ГРОМОВА,
Е.О. МАССАРОВА, А.В. ХАЛИКОВ

КАЗАНСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Ф.Д. ХАЛИКОВА, Е.Ю. ГРОМОВА, Е.О. МАССАРОВА, А.В. ХАЛИКОВ

**СТРОЕНИЕ, ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

Учебное пособие



**КАЗАНЬ
2021**

УДК 547(075)
ББК 24.23я7
X17

*Печатается по рекомендации педагогического совета
Специализированного учебного научного центра – общеобразовательной школы-интерната
«ИТ-лицей» Казанского (Приволжского) федерального университета
(протокол № 3 от 01.11.2021)*

Авторы:

кандидат педагогических наук, учитель химии высшей квалификационной категории
СУНЦ «ИТ-лицей» КФУ, доцент кафедры химического образования Химического института
имени А.М. Бутлерова КФУ **Ф.Д. Халикова**;
кандидат химических наук, заведующий кафедрой общей и коллоидной химии Казанского
национального исследовательского технологического университета **Е.Ю. Громова**;
учитель химии высшей квалификационной категории
СУНЦ «ИТ-лицей» КФУ **Е.О. Массарова**;
учитель химии СУНЦ «ИТ-лицей» КФУ **А.В. Халиков**

Рецензенты:

доктор химических наук, профессор кафедры химического образования
Химического института имени А.М. Бутлерова КФУ **Ф.Д. Ямбушев**;
доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник НИЛ Молекулярная гене-
тика микроорганизмов Института фундаментальной медицины и биологии КФУ,
заведующий кафедрой общей и неорганической химии КГМУ **Л.Е. Никитина**

Халикова Ф.Д.

X17 **Строение, физические и химические свойства органических соединений** [Элек-
тронный ресурс]: учебное пособие / Ф.Д. Халикова, Е.Ю. Громова, Е.О. Массарова,
А.В. Халиков. – Электрон. текстовые дан. (1 файл: 3 Мб). – Казань: Издательство Ка-
занского университета, 2021. – 113 с. – Систем. требования: Adobe Acrobat Reader. –
Режим доступа:
https://kpfu.ru/portal/docs/F_1401538978/STROENIE_FIZICHESKIE.I.KhIMICHESKIESVOJSTVA.ORGANICHESKIKh.SOEDINENIJ.pdf. – Загл. с титул. экрана.

ISBN 978-5-00130-569-9

Учебное пособие предназначено для обучающихся химико-биологических классов, осваивающих программу по химии профильного уровня. Пособие состоит из нескольких составляющих: теоретические аспекты органической химии, контрольные вопросы и (или) задачи для самостоятельной работы, лабораторные работы. В пособии основное внимание уделено взаимосвязи физических и химических свойств органических веществ с их строением.

УДК 547(075)
ББК 24.23я7

ISBN 978-5-00130-569-9

© Ф.Д. Халикова, Е.Ю. Громова, Е.О. Массарова, А.В. Халиков, 2021
© Издательство Казанского университета, 2021

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1. ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ.....	5
1.1. НОМЕНКЛАТУРА ГАЛОГЕНУГЛЕВОДОРОДОВ	7
1.2. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГАЛОГЕНУГЛЕВОДОРОДОВ	8
1.3. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГАЛОГЕНУГЛЕВОДОРОДОВ	9
1.4. КРАТКОЕ ПОВТОРЕНИЕ.....	20
Вопросы для самостоятельной работы	22
Лабораторная работа 1. Галогенуглеводороды.....	23
<i>Опыт 1. Цветная реакция на галогенпроизводные</i>	<i>23</i>
<i>Опыт 2. Взаимодействие галогенпроизводных углеводородов со щелочью</i>	<i>23</i>
2. ГИДРОКСИСОЕДИНЕНИЯ.....	25
2.1. НОМЕНКЛАТУРА СПИРТОВ И ФЕНОЛОВ	27
2.2. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПИРТОВ И ФЕНОЛОВ	28
2.3. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПИРТОВ И ФЕНОЛОВ.....	29
2.4. КРАТКОЕ ПОВТОРЕНИЕ.....	41
Вопросы для самостоятельной работы	43
Лабораторная работа 2. Спирты и фенолы	44
<i>Опыт 1. Окисление этилового спирта хромовой смесью</i>	<i>44</i>
<i>Опыт 2. Реакция глицерина с гидроксидом меди (II) в щелочной среде</i>	<i>44</i>
<i>Опыт 3. Доказательство кислотного характера фенола</i>	<i>45</i>
<i>Опыт 4. Разложение фенолята натрия кислотой</i>	<i>46</i>
<i>Опыт 5. Качественная реакция обнаружения фенолов. Цветная реакция с хлоридом железа (III).....</i>	<i>46</i>
3. КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ.....	47
3.1. НОМЕНКЛАТУРА АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ	49
3.2. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ.....	52
3.3. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ	54
3.4. КРАТКОЕ ПОВТОРЕНИЕ.....	73
Вопросы для самостоятельной работы	74
Лабораторная работа 3. Альдегиды и кетоны	76
<i>Опыт 1. Окислительно-восстановительная реакция Формальдегида</i>	<i>76</i>
<i>Опыт 2. Окисление альдегидов аммиачным раствором оксида серебра (реакция «серебряного зеркала»)</i>	<i>76</i>
<i>Опыт 3. Окисление альдегидов гидроксидом меди (II) в щелочном растворе</i>	<i>77</i>
<i>Опыт 4. Иодоформная проба на ацетон.....</i>	<i>78</i>
<i>Опыт 5. Реакция ацетона с гидросульфитом (бисульфитом) натрия.....</i>	<i>78</i>
4. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ	80
4.1. НОМЕНКЛАТУРА КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ	85

4.2. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ	86
4.3. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ	87
4.4. КРАТКОЕ ПОВТОРЕНИЕ	93
Вопросы для самостоятельной работы	95
Лабораторная работа 4. Карбоновые кислоты	96
<i>Опыт 1. Растворимость в воде карбоновых кислот и их солей. Отношение кислот к индикаторам</i>	<i>96</i>
<i>Опыт 2. Окисление карбоновых кислот перманганатом калия</i>	<i>96</i>
<i>Опыт 3. Открытие уксусной кислоты. Получение комплексной железной соли и разложение ее при кипячении</i>	<i>97</i>
<i>Опыт 4. Обнаружение щавелевой кислоты</i>	<i>98</i>
<i>Опыт 5. Образование этилацетата</i>	<i>98</i>
5. АМИНЫ	100
5.1. НОМЕНКЛАТУРА АМИНОВ	101
5.2. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АМИНОВ	102
5.3. КРАТКОЕ ПОВТОРЕНИЕ	106
Вопросы для самостоятельной работы	107
Лабораторная работа 5. Амины	108
<i>Опыт 1. Основные свойства аминов</i>	<i>108</i>
<i>Опыт 2. Образование солей ароматических аминов</i>	<i>108</i>
<i>Опыт 3. Качественные реакции на первичные, вторичные и третичные амины</i>	<i>109</i>
<i>Опыт 4. Реакции обнаружения анилина</i>	<i>110</i>
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:	111

Введение

Органическая химия играет важнейшую роль в создании принципиально новых видов продукции и принципиально новых технологий практически во всех сферах человеческой деятельности. Она создает теоретический фундамент для развития таких значимых отраслей промышленности, как нефтехимия, химия полимеров, фармацевтическое производство и др. Экономический потенциал страны оценивается по уровню развития таких отраслей промышленности, как переработка нефти, природного газа и каменного угля, горючих сланцев, растительной биомассы, древесины, производство синтетического каучука и синтетических волокон, полимерных и конструкционных материалов, синтетических красителей, лекарственных веществ и т. д.

Настоящее учебное пособие предназначено для обучающихся профильных химико-биологических классов, может быть использовано для проведения элективных курсов, а также для самостоятельной работы обучающихся.

Учебно-методическое пособие содержит:

- основы теории, предоставленные в пяти главах, которые в общем виде необходимы для усвоения последующих разделов дисциплины и осознанного выполнения лабораторных работ, посвященных классам органических соединений;
- контрольные вопросы и (или) задачи для самостоятельной работы, которые могут быть использованы при текущем контроле знаний;
- лабораторные работы, включающие несложные качественные реакции на некоторые классы органических веществ, предназначенные для развития экспериментальных навыков.

В пособии основное внимание уделено взаимосвязи физических и химических свойств органических веществ с их строением.

1. Галогенпроизводные углеводородов

Структурный фрагмент органической молекулы, определяющий ее химические свойства, называется функциональной группой. К функциональным группам относятся не только группы атомов, но и атомы галогенов, кислорода, серы и металлов. Если соединение состоит из нескольких функциональных групп и галогена, то галоген рассматривают как заместитель при том классе, к которому относится данное соединение.

Если соединение включает различные функциональные группы, то только старшая из них отмечается суффиксом, а остальные отмечаются в префиксе. Существует следующий ряд старшинства функциональных групп: карбоновые кислоты > сульфокислоты > ацилгалогениды > амиды > альдегиды > нитрилы > кетоны > спирты > фенолы > тиолы > амины.

Если в углеводороде один или несколько атомов водорода заместить на галоген, то получаются галогенуглеводороды. Следовательно, галогенпроизводные – это продукты замещения атомов водорода в углеводородах на атомы галогена (F, Cl, Br, I). Как правило, методы получения и реакции алифатических и алициклических галогенпроизводных аналогичны, поэтому они в этом пособии будут рассматриваться совместно.

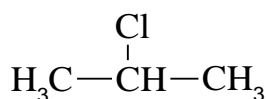
Галогенуглеводороды имеют высокую реакционную способность и поэтому используются в органической химии для синтеза других классов органических веществ. Галогенпроизводные в зависимости от типа атома галогена делятся на фтор-, хлор-, бром-, йодпроизводные и смешанные производные, например фторметан, хлорметан, бромметан, иодметан, бромхлорметан. В зависимости от числа атомов галогена в соединении они подразделяются на моно-, ди-, тригалогенпроизводные и т. д., например: дихлорметан (CH_2Cl_2), тетрахлорметан (CCl_4).

Учитывая строение углеводородного радикала, связанного с атомом галогена, выделяют следующие галогенпроизводные:

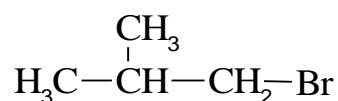
– галогеналканы, например:



хлорметан

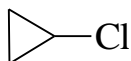


2-хлорпропан

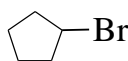


бромизобутан

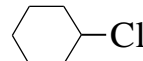
– галогенциклоалканы, например:



бромциклопропан

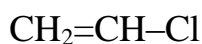


бромциклопентан

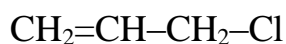


хлорциклогексан

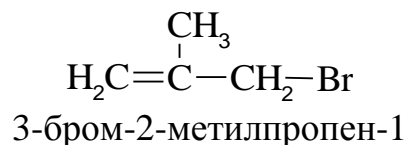
– галогеноалкены, например:



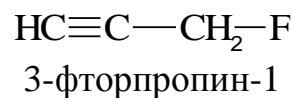
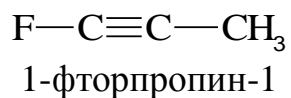
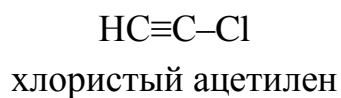
винилхлорид



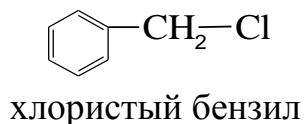
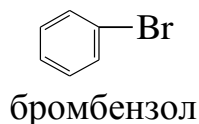
аллилхлорид



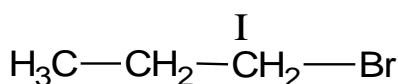
– галогеналкины, например:



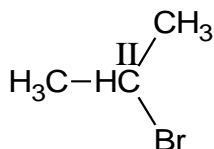
– галогенарены, содержащие галоген как в ароматическом ядре, так и в боковой цепи, например:



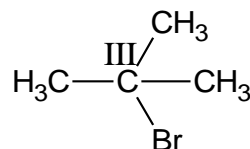
В зависимости от того, с каким атомом углерода (первичным, вторичным или третичным) связан атом галогена, галогенпроизводные могут быть первичными, вторичными или третичными:



первичный
бромистый пропил



вторичный
бромистый пропил

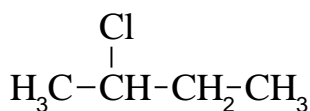


третичный
бромистый изопропил

где I – первичный, II– вторичный, III– третичный атомы углерода.

1.1. Номенклатура галогенуглеводородов

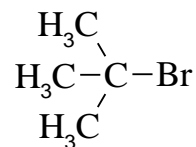
По правилам ИЮПАК галогенуглеводороды рассматриваются как продукты замещения атомов водорода в углеводородах. Соответствующие атомы галогенов указываются в префиксе. При необходимости положение атома галогена в соединении указывается цифрой, если галогенов несколько, то они в названии указываются в алфавитном порядке, например:



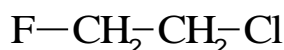
2-хлорбутан



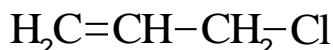
3-фторбутен



2-бром-2-метилпропан



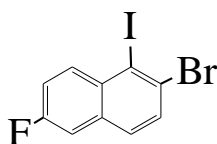
2-фтор-1-хлорэтан



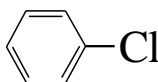
2-хлорпропен



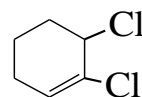
хлорэтан



2-бром-6-фтор-1-иоднафталин

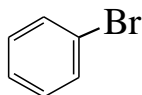


хлорбензол

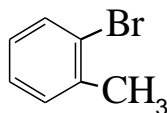


2,3-дихлорциклогексен

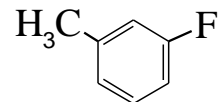
В замещенных галогенаренах положение галогена указывают наименьшими цифрами или *о*- (*орто*-), *м*- (*мета*-) или *п*- (*пара*-):



бромбензол



о-бромтолуол
2-бромтолуол



м-фтортолуол
3-фтортолуол

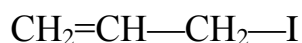
Наряду с этой систематической номенклатурой в низших гомологах алифатического ряда часто используется способ наименования, при котором галогенуглеводород рассматривается как галогенид. В этом случае название состоит из названия углеводородного остатка и концевой части -фторид, -хлорид, -бромид или -иодид, например:



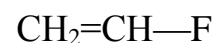
метилхлорид



метиленбромид



аллилиодид



винилфторид

1.2. Физические свойства галогенуглеводородов

Низшие гомологи галогенуглеводородов при нормальных условиях газообразные, а высшие представляют собой бесцветные жидкости и твердые вещества. Температуры кипения галогеналканов повышаются с ростом длины цепи и увеличением молекулярной массы атомов галогена, а с ростом степени разветвленности цепи падают (табл. 1).

Галогеналканы не растворимы в воде, но растворимы в большинстве органических растворителей. Они обладают характерным сладковатым запахом, некоторые из них токсичны.

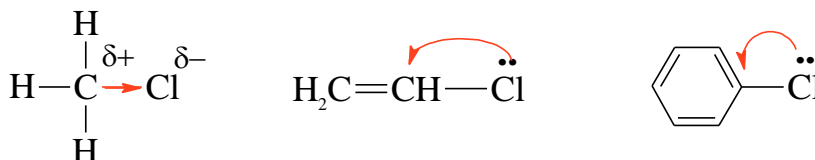
Таблица 1

Физические свойства некоторых галогенуглеводородов

Название	Структурная формула	Т. пл., °С	Т. кип., °С
Фторметан	$\text{CH}_3\text{-F}$	– 141,8	– 78,5
Хлорметан	$\text{CH}_3\text{-Cl}$	– 97,7	– 23,7
Бромметан	$\text{CH}_3\text{-Br}$	– 93,7	3,6
Иодметан	$\text{CH}_3\text{-I}$	– 66,5	42,5
Хлорэтан	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-Cl}$	–138,7	12,3
1-Хлорпропан	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Cl}$	–122,8	47,2
2-Хлорпропан	$\text{H}_3\text{C-CH(Cl)-CH}_3$	–117,0	35,4
Винилхлорид (хлорэтилен)	$\text{CH}_2=\text{CH-Cl}$	–159,7	–13,8
Аллилхлорид (3-хлорпропен)	$\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-Cl}$	–136,4	44,6
Метиленхлорид (дихлорметан)	CH_2Cl_2	–96,8	40,2
Хлороформ (трихлорметан)	CHCl_3	–63,5	61,2
Четыреххлористый углерод (тетрахлорметан)	CCl_4	–22,9	76,7
Фторбензол		–41,9	84,7
Хлорбензол		–45,2	131,7
Бромбензол		–30,6	156,2
Иодбензол		–31,3	188,5

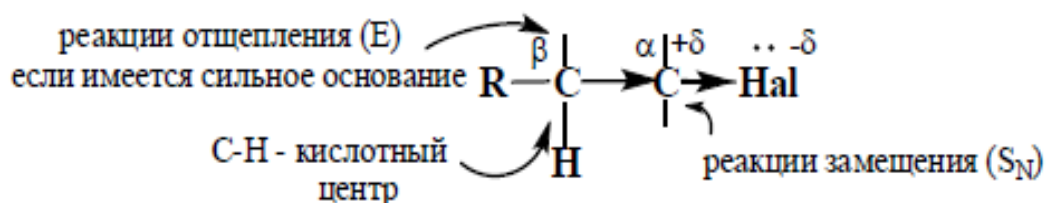
1.3. Химические свойства галогенуглеводородов

Химические свойства галогенпроизводных углеводородов определяются характером связи атома углерода с галогеном. Атом галогена в галогенпроизводных проявляет отрицательный индуктивный эффект (смещение электронной плотности по σ -связи), из-за большой электроотрицательности атома обуславливает частичный положительный заряд на атоме углерода δ^+ . При наличии p, π -сопряжения атомы галогена проявляют также и мезомерный эффект:



Полярность связи углерод–галоген наибольшая для C–F и наименьшая для C–I в соответствии с уменьшением электроотрицательности в ряду $F > Cl > Br > I$.

Поляризуемость σ -связи углерод–галогензначительно возрастает с увеличением атомной массы галогена, обуславливая большую подвижность электронной оболочки атомов, образующих связь. Атомная масса иода больше всех других галогенов представленного ряда. Поэтому поляризуемость связи C–I значительно выше, чем C–F, и в реакциях S_N иодопроизводные максимально активны, а фторопроизводные практически нереакционно способны. Наличие в молекуле электроотрицательного атома галогена приводит к перераспределению электронной плотности, в результате чего возникают два реакционных центра:



Характерные реакции для галогенпроизводных – *отщепление* (элементирование E) и *нуклеофильное замещение* (S_N), т. е. замещение атома галогена на другие атомы или группы атомов, являющихся нуклеофилами (анионы или молекулы, имеющие неподеленные электронные пары и способные образовывать новую σ -связь с другим атомом).

1.3.1. Реакции нуклеофильного замещения галогенпроизводных

Галогеналканы вступают в многочисленные реакции нуклеофильного замещения. Поэтому они часто используются для получения органических соединений, относящихся к различным классам. В табл. 2 приведены некоторые из таких реакций.

Таблица 2

Реакции нуклеофильного замещения галогеналканов

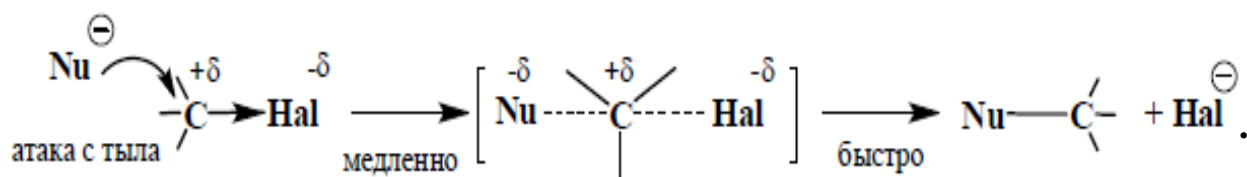
Продукты реакции		Реакция		Продукты реакции	
Первичный амин	$R-NH_2$	$\xrightarrow[-HX]{NH_3^-}$	$\leftarrow RX \rightarrow$	$\xrightarrow[-X]{HO^-}$	Спирт
Вторичный амин	$R-NHR'$	$\xrightarrow[-HX]{R'NH_2^-}$		$\xrightarrow[-X]{HS^-}$	Тиол
Третичный амин	$R-NR'_2$	$\xrightarrow[-XH]{R'_2NH^-}$		$\xrightarrow[-X]{R'O^-}$	Простой эфир
Алкан	$R-R'$	$\xrightarrow[-MX]{R'M^-}$		$\xrightarrow[-X]{R'COO^-}$	Сложный эфир
Алкин	$R-C \equiv C-R'$	$\xrightarrow[-MX]{R'-C \equiv C:^-}$		$\xrightarrow[-X]{R'S^-}$	Сульфид
Алкилнитрит и нитроалкан	$R-ONO + R-NO_2$	$\xrightarrow[-X^-]{NO_2^-}$		$\xrightarrow[-X]{R'OO^-}$	Пероксид
Нитрил и изонитрил	$R-CN + R-NC$	$\xrightarrow[-X^-]{CN^-}$		$\xrightarrow[-X]{SCN^-}$	Тиоцианат и изотиоцианат
Алкилмалоновый эфир	$R-CH(COOR')_2$	$\xrightarrow[-X^-]{(R'OOC)_2\ddot{C}H^-}$		$\xrightarrow[-X]{NCO^-}$	Изоцианат

Нуклеофильное замещение может протекать по двум механизмам:

- бимолекулярному (ассоциативному) S_N2 ;
- мономолекулярному (диссоциативному) S_N1 .

S_N2 – бимолекулярное одностадийное нуклеофильное замещение второго порядка, характерное для первичных галогенпроизводных, S_N1 – мономолекулярное двухстадийное замещение первого порядка, характерное для третичных галогенпроизводных и соединений аллильного типа. Соединения с вторичным радикалом могут реагировать по любому механизму в зависимости от природы нуклеофила, уходящей группы и растворителя. Обычно высокая концентрация сильного нуклеофила способствует прохождению реакции по S_N2 механизму, а полярный растворитель – по S_N1 , так как образующийся на первой стадии диссоциации карбонильный ион стабилизируется за счет сольватации.

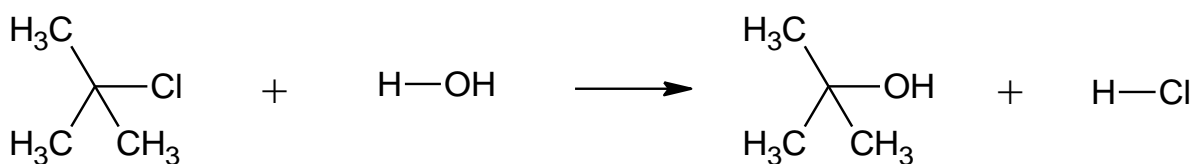
S_N2 реакции являются синхронными процессами. Нуклеофил (в данном случае OH^-) атакует атом углерода со стороны, противоположной отрицательно заряженному атому галогена. При наличии достаточной энергии гидроксид-ион приближается настолько, что между ним и атомом углерода начинает образовываться связь, а связь между атомами углерода и галогена начинает разрываться. Затем анион галогена (уходящая группа) выталкивается и образуется молекула спирта. Образование новой связи C–O и разрыв старой C–Br происходят одновременно:



В аббревиатуре S_N2 символы означают:

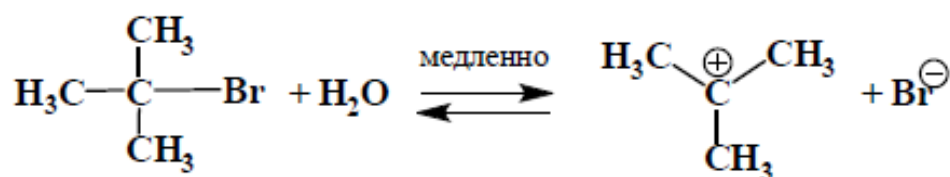
- Буква S – замещение;
- буква N – нуклеофил (атакующая частица заряженная отрицательно);
- цифра 2 – порядок реакции, так как скорость реакции зависит от концентрации как галогенпроизводного, так и нуклеофила.

S_N1 реакция гидролиза галогенуглеводорода

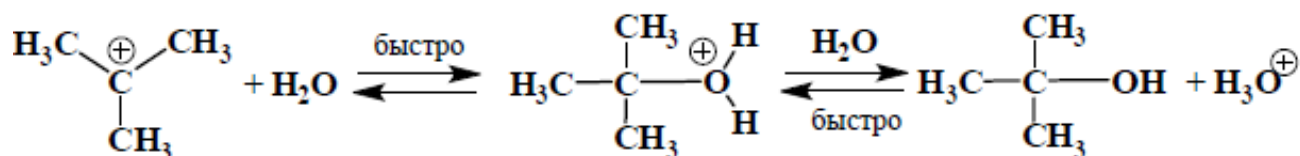


напоминает механизм реакций обмена в неорганической химии и идет в две стадии.

Стадия 1.

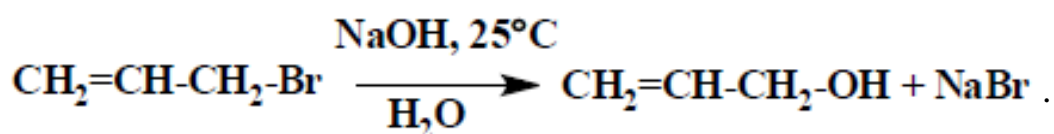
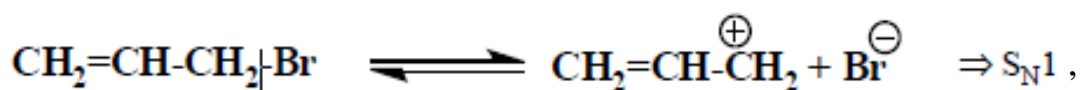


Стадия 2.



Первая стадия реакции S_N1 очень медленная (лимитирующая), она зависит от концентрации субстрата и не зависит от концентрации нуклеофила и природы нуклеофила.

У галогенпроизводных алканов в большинстве случаев легче всего замещается атом Hal, расположенный у третичного, труднее у вторичного и еще труднее у первичного атома углерода. Если же атом Hal находится у атома углерода, расположенного рядом с ненасыщенным углеродным атомом (α-положение), то он отличается повышенной реакционной способностью. Это объясняется стабилизацией образующегося аллильного карбокатиона вследствие сопряжения вакантной *p*-орбитали с соседней π-связью (*p*-, π-сопряжение) и делокализацией заряда по сопряженной системе:

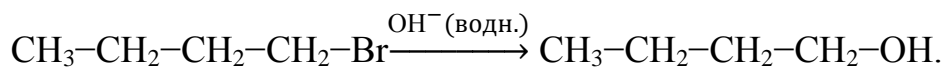


S_N1 реакции часто сопровождаются побочными процессами: реакции E1 и перегруппировки с 1,2-сдвигом.

Примерами реакций нуклеофильного замещения являются гидролиз галогеналканов, синтез Вильямсона, образование сложных эфиров и нитрилов, а также реакции галогеналканов с аммиаком, которые рассмотрим более подробно.

Гидролиз. При нагревании с обратным холодильником смеси галогеналканов с водными растворами щелочей происходит гидролиз галогеналканов с образованием спиртов (реакция замещения).

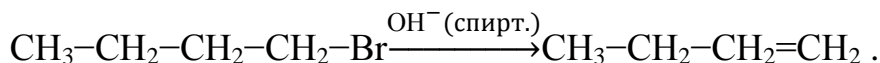
Например:



1-бромбутан

1-бутанол

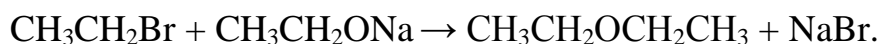
Со спиртовым раствором щелочей моногалогенпроизводные приводят к образованию алкенов (см. разд. 1.3.2.):



1-бромбутан

бутен-1

Синтез Вильямсона. При нагревании с обратным холодильником смеси какого-либо галогеналкана со спиртовым раствором алкоксида (алкоголята) натрия происходит образование соответствующего эфира. Например:

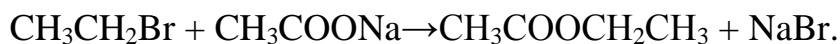


бромэтан

этоксид натрия

этоксиэтан
(диэтиловый эфир)

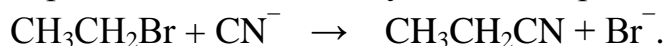
Образование сложных эфиров. При нагревании с обратным холодильником смеси какого-либо галогеналкана с натриевой или серебряной солью карбоновой кислоты образуется сложный эфир этой кислоты, где нуклеофилом является этаноатанион CH_3COO^- .



этанат
(ацетат) натрия

этилэтанат
(этилацетат)

Образование нитрилов. При нагревании с обратным холодильником смеси какого-либо галогеналкана со спиртовым раствором натрия или цианида натрия происходит образование соответствующего нитрила:

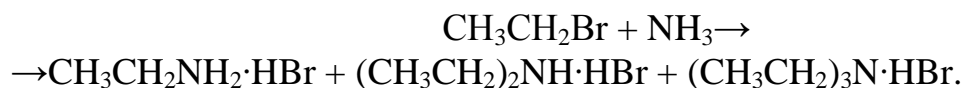


пропаннитрил
(этилцианид)

Эта реакция приводит к удлинению углеродного скелета на один атом углерода.

Реакция с аммиаком. При нагревании смеси какого-либо галогеналкана со спиртовым раствором аммиака образуется смесь первичного, вторичного и

третичного аминов, которые приводят к образованию соответствующих аммониевых солей в присутствии выделяющегося галогеноводорода.

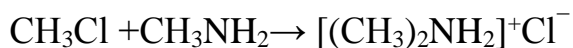


этиламмоний-
гидробромид

диэтиламмоний-
гидробромид

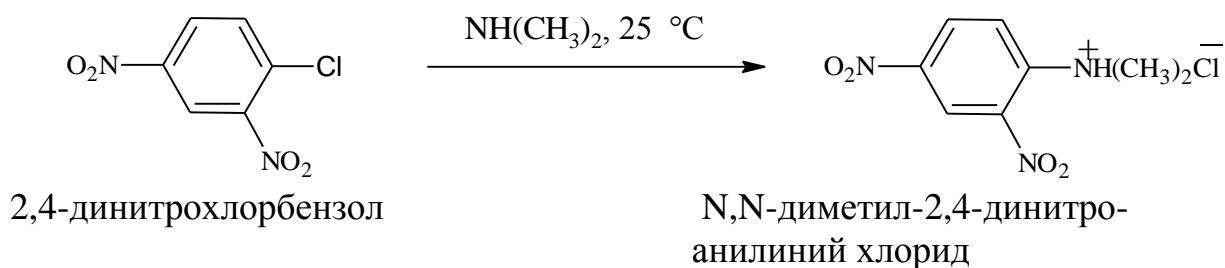
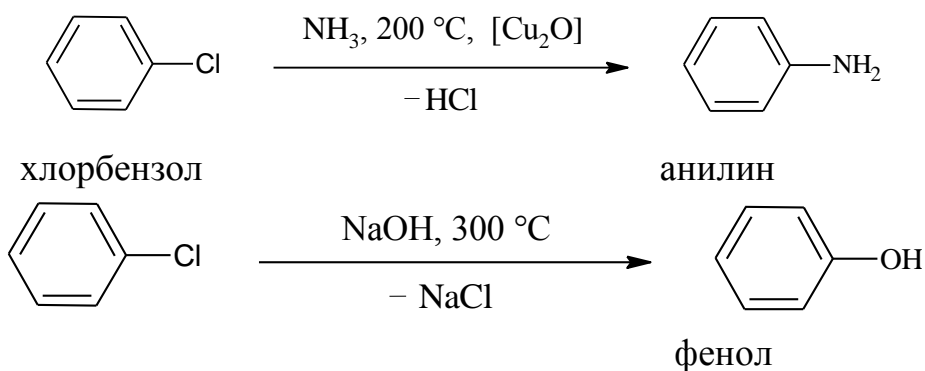
триэтиламмоний-
гидробромид

Использование аммиака в избыточном количестве улучшает выход первичного амина. С аминами галогенуглеводороды образуют соответствующие соли:



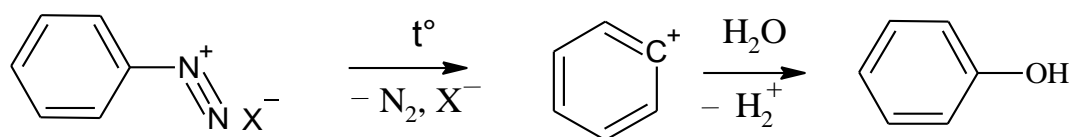
диметиламмоний
гидрохлорид

Галогенарены с трудом вступают в реакции нуклеофильного замещения. Замещение облегчается при наличии в бензольном кольце в *орто*- и *пара*-положениях по отношению к галогену электроноакцепторных заместителей, таких как нитрозо-, нитро-, циано- или карбоксильная группы. Например:

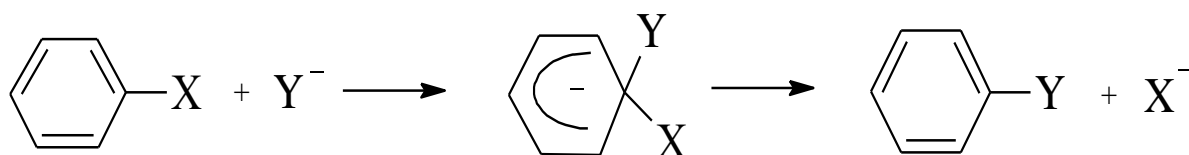


Нуклеофильное замещение в галогенаренах может протекать по трем различным механизмам.

Механизм S_N1 галогенаренов встречается очень редко из-за того, что на первой скоростьопределяющей стадии энергетически невыгодно образование аренийкатиона. Примером такой реакции является кипячение солей арендиазония:

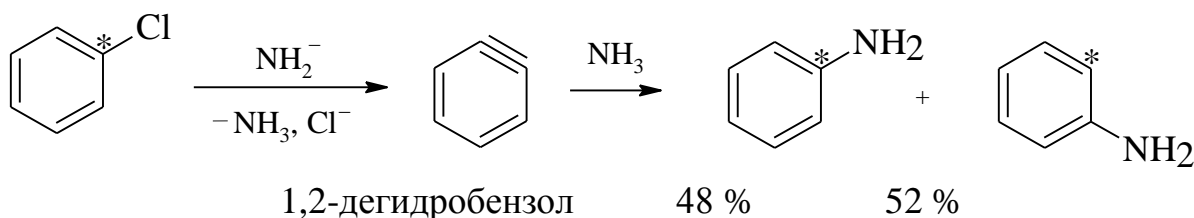


Механизм присоединения-отщепления относится к бимолекулярным реакциям, когда атакующий органическую молекулу нуклеофил образует новую связь раньше, чем успевает разрушиться старая. Образовавшееся промежуточное соединение называется комплексом, который далее распадается на продукты реакции:



Первая стадия определяет скорость всей реакции. В отличие от реакции S_N2 в реакциях присоединения-отщепления образование новой и разрыв старой связей происходит несинхронно. В некоторых реакциях нуклеофильного замещения ароматических соединений такие σ -комплексы могут быть выделены из реакционной смеси.

Механизм отщепления-присоединения подразумевает атаку нуклеофилом атома углерода в бензольном кольце, который не соединен с уходящим галогеном. Такое наблюдается в реакциях галогенаренов с сильными основаниями или с литийорганическими соединениями.



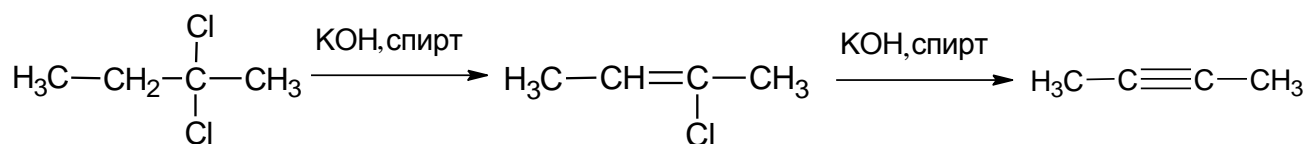
Схемы различных реакций нуклеофильного замещения галогенаренов приведены в табл. 3.

Реакции нуклеофильного замещения галогенаренов

Реакция			Продукты реакции
$\text{Ar-X} \rightarrow$	$\xrightarrow[\text{- X}^-]{\text{HO}^-}$	Ar-OH	Фенол
	$\xrightarrow[\text{- X}^-]{\text{RO}^-}$	Ar-O-R	Простой эфир фенола
	$\xrightarrow[\text{- X}^-]{\text{HS}^-}$	Ar-SH	тиофенол
	$\xrightarrow[\text{- X}^-]{\text{RS}^-}$	Ar-S-R	Алкиларилсульфид
	$\xrightarrow[\text{- HX}]{\text{NH}_3^-}$	Ar-NH_2	Ариламин
	$\xrightarrow[\text{- X}^-]{\text{CN}^- [\text{Cu}]}$	Ar-CN	Цианоарен
	$\xrightarrow[\text{- MX}]{\text{RM}}$	Ar-R	Алкиларен
	$\xrightarrow[\text{- MX}]{\text{ArM}}$	Ar-Ar	Биарил

1.3.2. Реакции элиминирования (отщепления)

Дегидрогалогенирование – отщепление галогенводородов (элиминирование) протекает при действии спиртовых растворов щелочей в соответствии с *правилом Зайцева* – атом водорода отщепляется от соседнего наименее гидрогенизированного атома углерода.



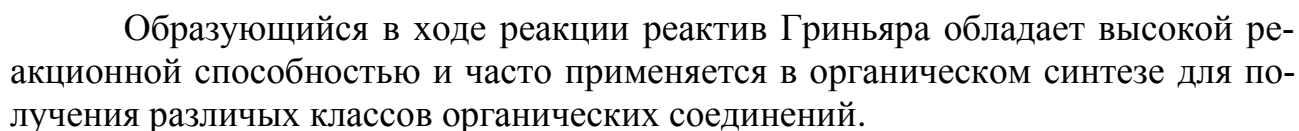
2,2-дихлорбутан

2-хлорбутен-2

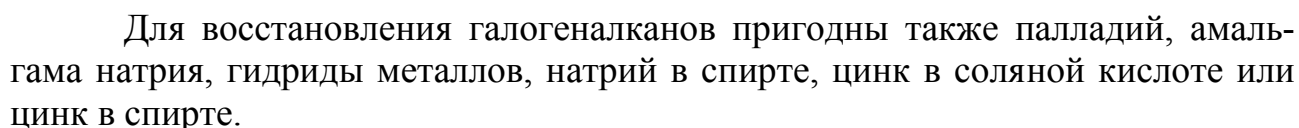
бутин-2

$$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br} + 2 \text{Na} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{NaBr}$$

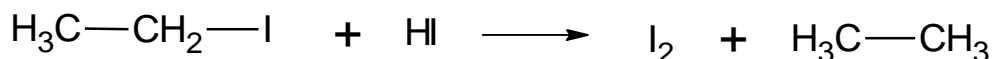

Галогенпроизводные очень энергично реагируют с магнием. Реакция протекает в абсолютном (безводном) эфире:



Каталитическое восстановление галогеналканов приводит к соответствующим предельным углеводородам:

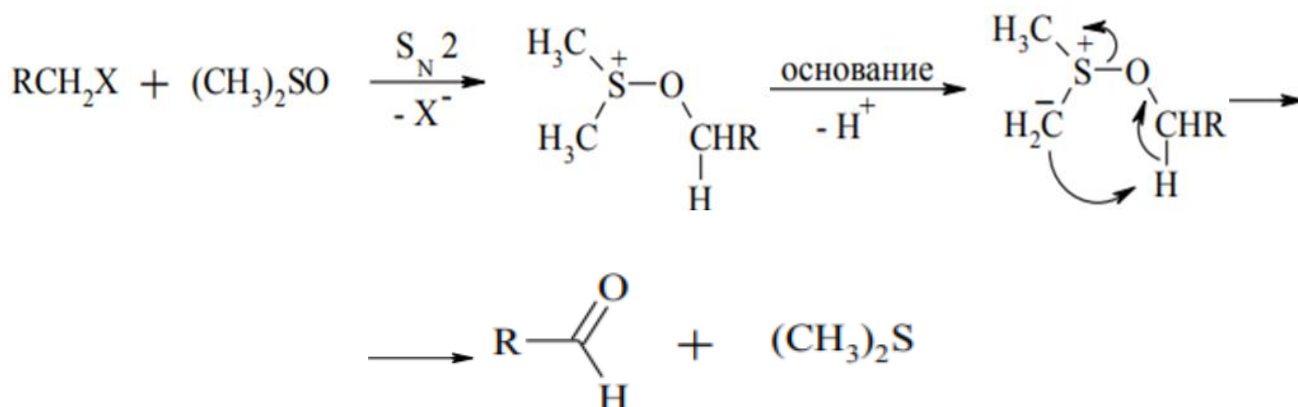


Иодалканы могут быть легко восстановлены нагреванием галогеналканов в запаянной ампуле с иодистоводородной кислотой:

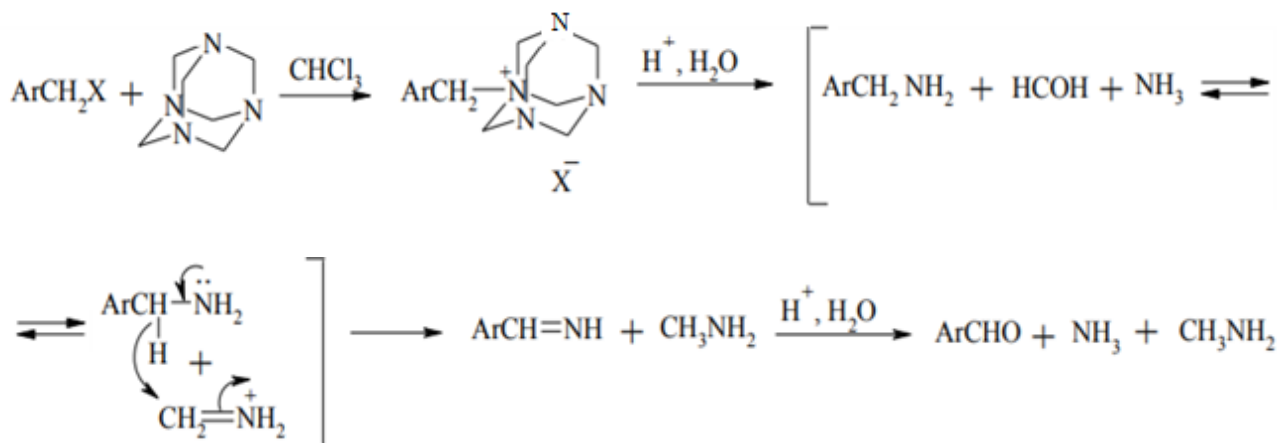


1.3.5. Реакции окисления

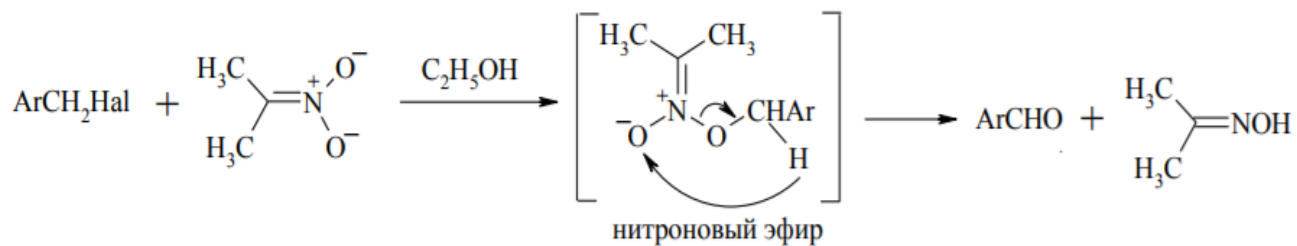
Первичные алкилгалогениды (хлориды, бромиды, иодиды) легко окисляются в альдегиды диметилсульфоксидом (реакция Корнблума):



Бензилгалогениды окисляются до альдегидов избытком уротропина (гексаметиленetetрамина) с последующим гидролизом промежуточно образующейся четвертичной соли (реакция Соммле):



щью солей 2-нитропропана.

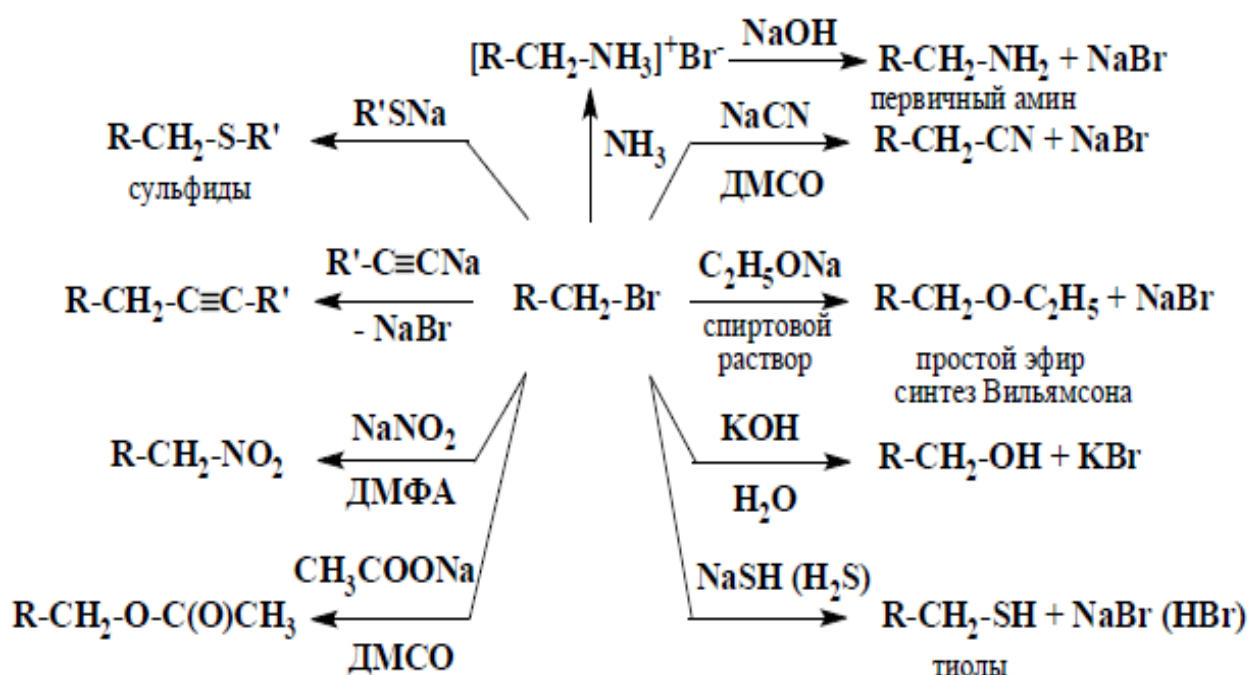


Алкилгалогениды горят:

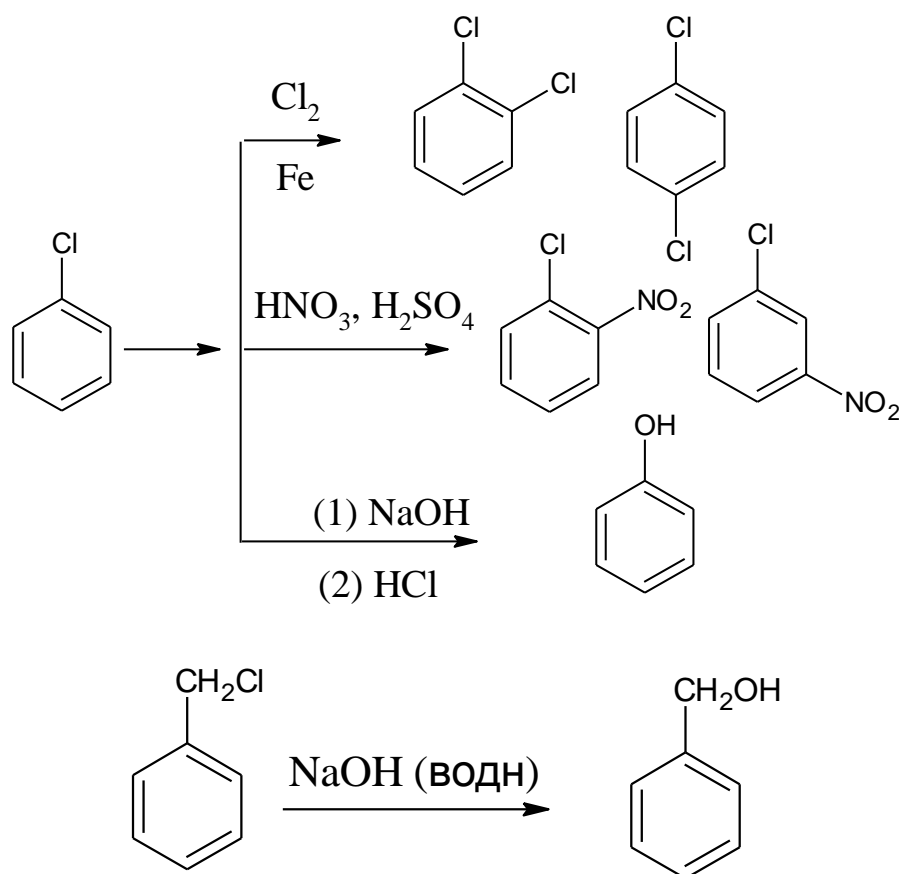


1.4. Краткое повторение

1. Галогенпроизводные – продукты замещения атомов водорода в углеводородах на атомы галогена.
2. Атом галогена в галогенпроизводных проявляет отрицательный индуктивный (–I) и положительный мезомерный (+M) эффекты.
3. Отрицательный в галогенпроизводных –I-эффект больше +M-эффекта. Наличие +M-эффекта обуславливает *o*- и *n*-ориентацию в бензольном кольце.
4. Характерные реакции для галогенпроизводных – отщепление (элементарное E) и нуклеофильное замещение (S_N).
5. Реакции замещения, протекающие с участием нуклеофилов, называются реакциями нуклеофильного замещения и обозначаются S_N.
6. Типичные реакции галогеналканов:



7. Типичные реакции галогеноаренов:



8. Алкилгалогениды горят с образованием HAl_2 , H_2O , CO и CO_2 .

Вопросы для самостоятельной работы

1. Предложите схемы получения следующих галогенпроизводных:

а) хлористый изопропил, б) 3-метил-1-бромбутан.

2. Получите любым способом бромистый изобутил и напишите для него реакции с: 1) цианистым калием; 2) аммиаком; 3) этилатом натрия; 4) спиртовым раствором щелочи; 5) водным раствором щелочи.

3. Запишите реакции получения следующих веществ:

а) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ и $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHBrCH}_3$;

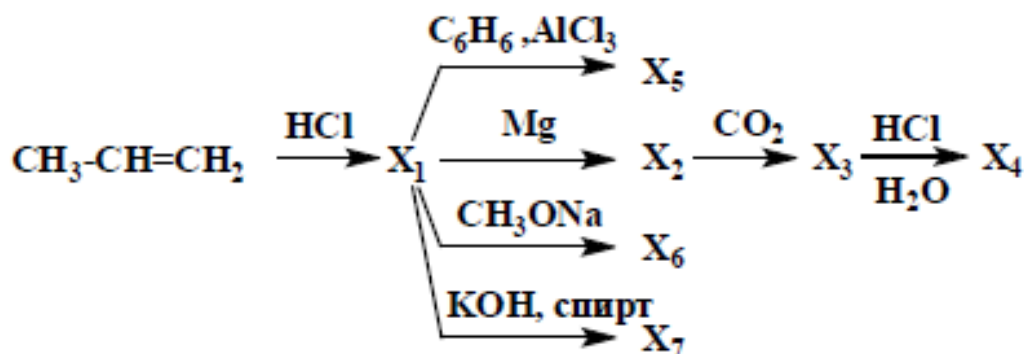
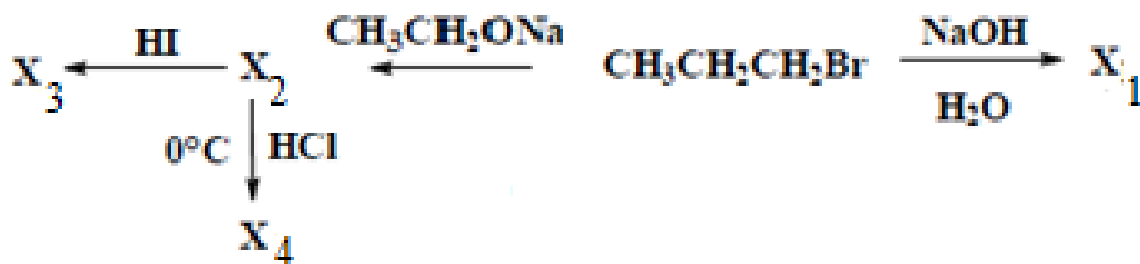
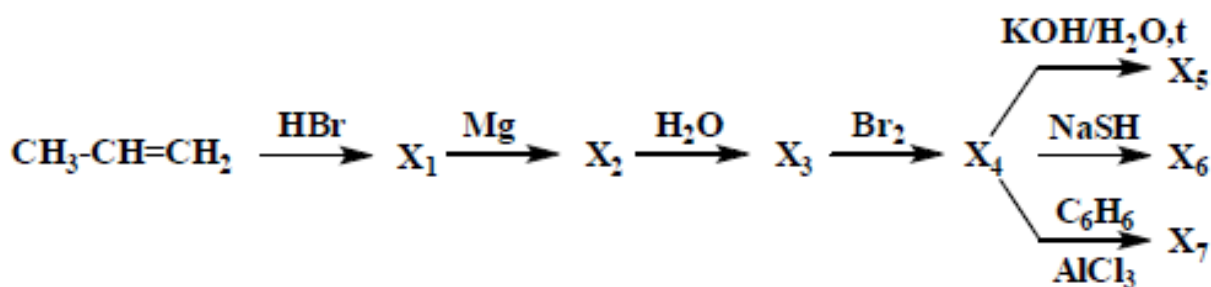
б) $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ и $[\text{CH}_2\text{CHCl}]_n$.

Укажите два каких-либо применения продукта превращения «б».

4. Опишите, указав уравнения реакций, условия проведения и тип каждой реакции следующих превращений: иодэтан \rightarrow этанол;

2-бромпропан \rightarrow пропен; иодэтан \rightarrow этилпропионат.

5. Осуществите превращения:



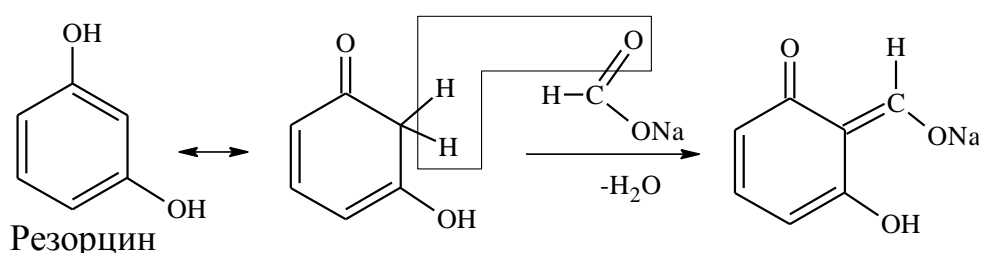
Лабораторная работа 1. Галогенуглеводороды

Опыт 1. Цветная реакция на галогенпроизводные

Реактивы и оборудование: хлороформ, вода, 2 н. раствор едкого натра (NaOH), раствор резорцина, 1 пробирка, водяная баня, электроплитка.

Выполнение опыта: в пробирку внесите 2 капли раствора резорцина, 1 мл раствора едкого натра, 2 капли хлороформа и нагрейте. При нагревании хлороформа с резорцином в присутствии щелочи появляется розовая или малиново-красная окраска.

Ход реакции:



Запишите наблюдения и уравнение реакции.

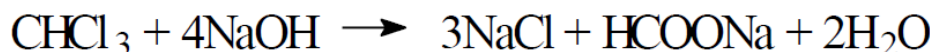
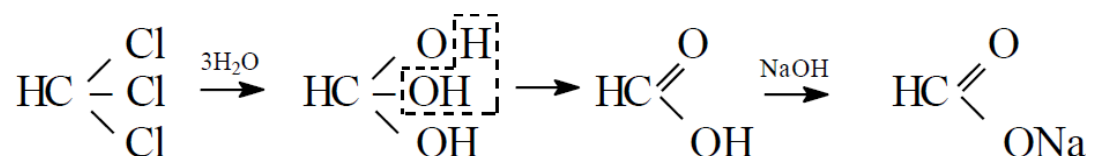
Опыт 2. Взаимодействие галогенпроизводных углеводов со щелочью

Реактивы и оборудование: хлороформ, вода, 2 н. раствор едкого натра (NaOH), азотная кислота концентрированная (HNO₃), 0,2 н. раствор нитрата серебра (AgNO₃), аммиак (NH₄OH), 0,1 н. раствор перманганата калия (KMnO₄), универсальная индикаторная бумага, 3 пробирки, водяная баня, электроплитка.

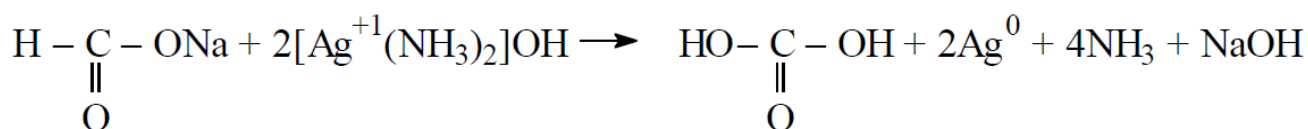
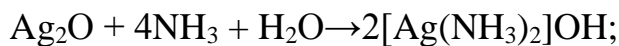
Выполнение опыта: поместите в пробирку 6 капель хлороформа, 2 мл раствора щелочи и осторожно доведите до кипения. Полученный однородный раствор (гидролизат) охладите и разделите на 3 пробирки. В первую пробирку добавьте несколько капель азотной кислоты (до кислой реакции по универсальной индикаторной бумаге) и 2 капли раствора нитрата серебра. В отдельной пробирке к 5 каплям раствора нитрата серебра прибавьте по каплям аммиак до растворения первоначально образующегося осадка, в полученный раствор добавьте вторую порцию гидролизата. В третью пробирку добавьте 1 каплю раствора перманганата калия.

Ход реакции: гидролиз в щелочной среде протекает очень быстро и при этом образуется соль муравьиной кислоты. Таким образом, связанный ранее с углеродом галоген переходит в виде ионов в водный раствор (пробирка 1). Об-

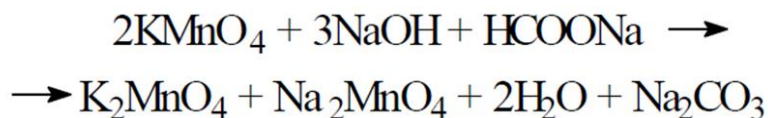
разование карбоксильной группы при гидролизе характерно для галогенпроизводных, имеющих три атома галогена при одном и том же атоме углерода.



Муравьиная кислота, являясь одновременно и альдегидом, и кислотой, легко окисляется до угольной кислоты, восстанавливая окись серебра в аммиачном растворе до металлического серебра (пробирка 2).



Перманганат калия в щелочном растворе, окисляя соль муравьиной кислоты, переходит в ярко-зеленую соль марганцовистой кислоты (пробирка 3).

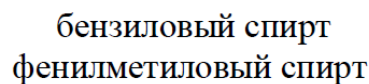
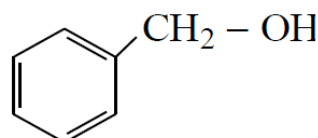
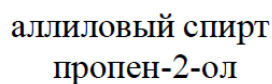
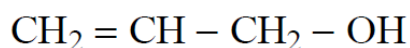
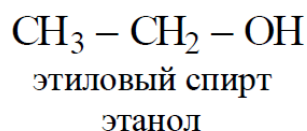
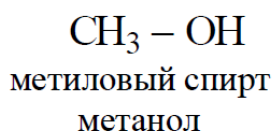


2. Гидроксисоединения

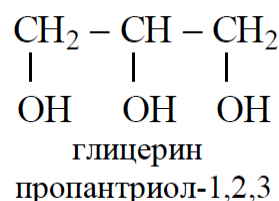
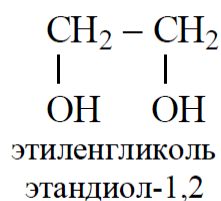
Гидроксисоединения – органические вещества, содержащие в молекулах одну или несколько гидроксильных групп –ОН, связанных с углеводородным радикалом. В зависимости от характера углеводородного радикала гидроксисоединения подразделяются на две большие группы: спирты и фенолы.

Спирты – производные углеводородов, содержащие функциональную группу –ОН. Насыщенные одноатомные спирты образуют гомологический ряд с общей формулой $C_nH_{2n-1}OH$. Два первых члена этого ряда – метанол и этанол. В молекулах спиртов гидроксильная группа образует σ -связь с sp^3 -гибридизованной орбиталью атома углерода.

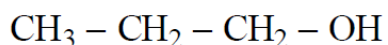
Существуют (в зависимости от характера углеводородного радикала) алифатические спирты (предельные и непредельные; например, метиловый, этиловый спирты) и ароматические спирты (например, бензиловый).



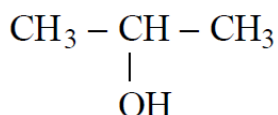
По числу гидроксильных групп спирты делятся на одноатомные (одна группа –ОН) и многоатомные (две и более групп –ОН).



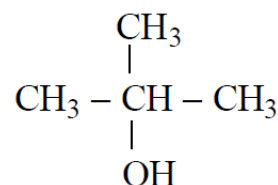
Спирты могут быть первичными, вторичными, третичными в зависимости от того, с каким атомом углерода (первичным, вторичным или третичным) связана гидроксильная группа.



н-пропиловый спирт,
первичный пропиловый
спирт, пропанол-1

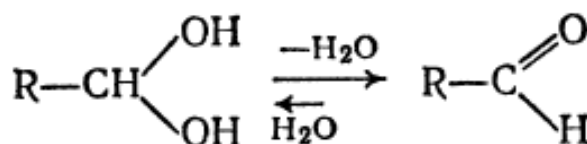


изопропиловый спирт,
вторичный пропиловый
спирт, пропанол-2



третичный
бутиловый спирт
2-метилпропанол-2

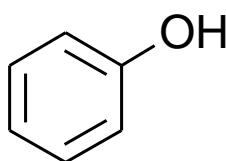
У многоатомных спиртов гидроксильные группы обычно находятся у различных атомов углерода. По правилу Эрленмейера соединения с гидроксильными группами у одного атома углерода нестабильны и отщепляют молекулу воды. Равновесия в этих случаях сдвинуты вправо:



гидратная форма альдегида

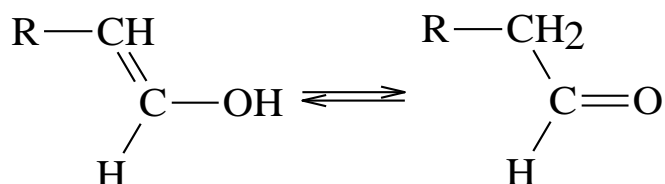
альдегид

В фенолах с общей формулы Ar-OH гидроксильная группа связана непосредственно с бензольным кольцом. Например:



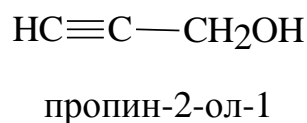
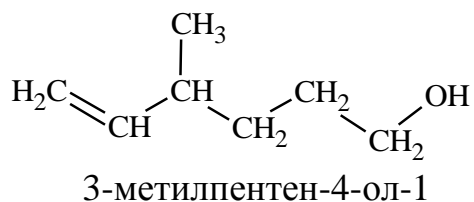
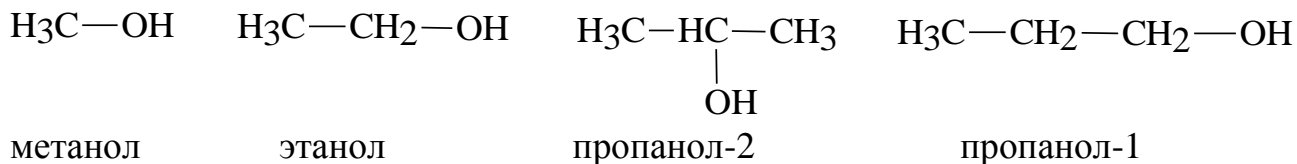
Фенол

Соединения, в которых гидроксильная группа связана с sp^2 -гибридизованным атомом углерода, участвующим в образовании двойной связи $\text{C}=\text{C}$, называются енолами. Они находятся в равновесии с альдегидами или кетонами. Такое равновесие называется кето-енольной таутомерией. Как правило, равновесие сдвинуто вправо:

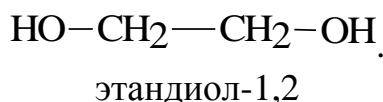


2.1. Номенклатура спиртов и фенолов

Названия спиртов по заместительной номенклатуре ИЮПАК состоят из названия соответствующего углеводорода, суффикса -ол и цифры, указывающей положение гидроксигруппы после суффикса.



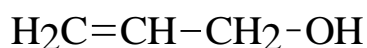
В названиях многоатомных спиртов (полиолов) положение и число гидроксильных групп указывают соответствующими цифрами и суффиксами -диол (две OH-группы), -триол (три OH-группы) и т. д.



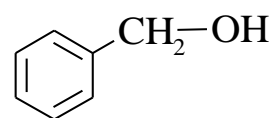
Часто используют и более старые наименования, состоящие из названия радикалов с добавлением слова спирт, например:



этиловый спирт

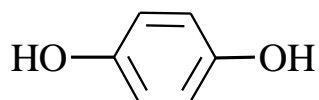


аллиловый спирт



бензиловый спирт

Большинство фенолов имеют тривиальные (исторически сложившиеся) названия. По систематической номенклатуре гидроксильная группа в фенолах рассматривается в качестве заместителя, например:



1,4-дигидроксibenзол

2.2. Физические свойства спиртов и фенолов

Низшие спирты представляют собой жидкости с характерным запахом и обжигающим вкусом, высшие спирты – твердые вещества без запаха. Температуры кипения одноатомных спиртов (табл. 4) по сравнению с соответствующими углеводородами высоки. Это особенно заметно у многоатомных спиртов, таких как этиленгликоль и глицерин. Высокая температура плавления спиртов и низкая летучесть объясняется наличием межмолекулярных водородных связей.

Образование межмолекулярных водородных связей между спиртами и водой объясняет то, что метанол, этанол, пропанол-1, пропанол-2 и 2-метилпропанол-2 смешиваются с водой во всех соотношениях. Но с увеличением числа атомов углерода в углеводородном радикале спиртов, соединенных с гидроксильной группой, их растворимость в воде падает, так как в этом случае определяющим фактором становятся гидрофобные свойства алкильного остатка.

Многоатомные спирты также хорошо растворимы в воде. С увеличением числа гидроксильных групп они проявляют повышенные липофобные свойства: этиленгликоль и глицерин уже нерастворимы в эфире, а более многоатомные спирты плохо растворимы даже в этаноле.

Физические свойства фенолов также определяются наличием группы. У фенолов вследствие взаимодействия с бензольным ядром гидроксильной группы полярность связи О–Н повышена, водородные связи в фенолах еще прочнее, чем у спиртов. За немногим исключением фенолы – твердые соединения, обычно хорошо растворимые в воде и относительно малолетучие (см. табл. 4).

2.3. Химические свойства спиртов и фенолов

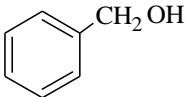
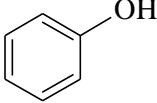
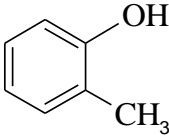
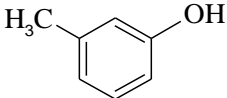
Химические свойства спиртов и фенолов сильно различаются. Поэтому реакции этих соединений рассмотрим отдельно.

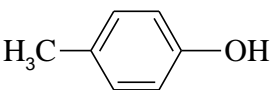
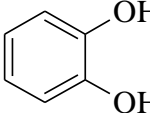
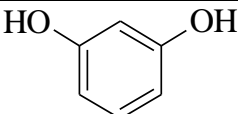
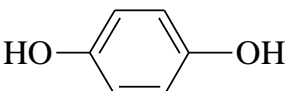
2.3.1. Химические свойства спиртов

Химические свойства спиртов связаны с наличием в их молекуле гидроксильной группы и углеводородного радикала, определяющие их реакционную способность.

Таблица 4

Физические свойства некоторых спиртов и фенолов

Название	Структурная формула	Т. пл., °С	Т. кип., °С
Метанол	$\text{H}_3\text{C}-\text{OH}$	-97,1	64,7
Этанол	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$	-114,5	78,3
Пропанол-1	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	-126,1	97,2
Пропанол-2	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$	-89,5	82,3
Бутанол-1	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	-89,8	117,3
трет-Бутанол (2-метилпропанол-2)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	25,5	82,5
этиленгликоль (этандиол-1,2)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{HO} \quad \quad \text{OH} \end{array}$	-13,2	197,2
Глицерин (пропантриол-1,2,3)	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$	18,6	290,0
Аллиловый спирт (пропенол-1)	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$	-129,0	97,0
Бензиловый спирт		-15,3	205,4
Фенол (оксибензол)		41,0	181,7
о-Крезол (2-метилфенол)		30,5	191,5
м-Крезол (3-метилфенол)		11,8	202,8

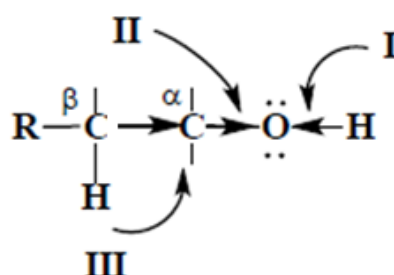
n-Крезол (4-метилфенол)		34,8	202,5
Пирокатехин (1,2-диоксибензол)		105,0	245,0
Резорцин (1,3-диоксибензол)		110,0	280,8
Гидрохинон (1,4-диоксибензол)		172,3	286,2

Реакции спиртов можно разделить на три группы:

I. Реакции, идущие с участием атома водорода гидроксильной группы (отщепление протона – кислотные свойства).

II. Реакции, протекающие с замещением или отщеплением гидроксильной группы.

III. Реакции, затрагивающие углеводородный радикал, в том числе реакции окисления.

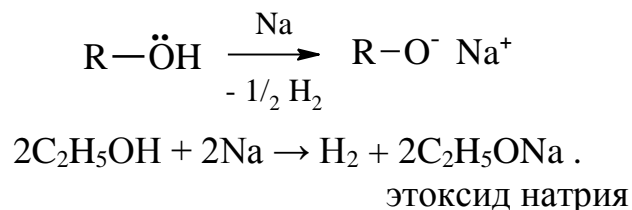


I. Реакции с участием атома водорода гидроксильной группы. *Кислотные и основные свойства спиртов.* Спирты амфотерны. Благодаря наличию полярной связи O–H они могут отщеплять протон, образуя алколяты (алкоксид)-ионы. Но спирты являются более слабыми кислотами, чем вода. Для воды $pK_a = 15,7$, для этилового спирта $pK_a = 16,0$, поэтому окраска индикаторов не подтверждает кислую среду в спирте.

Вследствие $+I$ эффекта алкильных групп при переходе от первичных к третичным алифатическим спиртам кислотность падает. Напротив, заместители с $-I$ эффектом, находящимся в α -положении к гидроксильной группе, повышают кислотность спиртов.

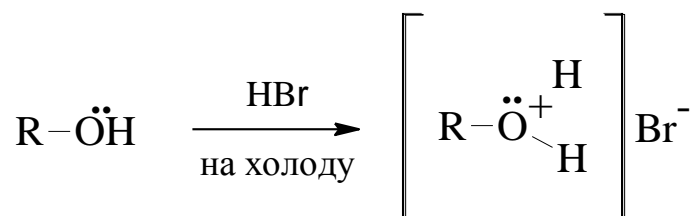
Спирты не взаимодействуют с водными растворами щелочей, но реагируют с сильно электроположительными металлами, такими как щелочные металлы, магний, алюминий по связи O–H, образуя алколяты (алкоксиды).

Например:



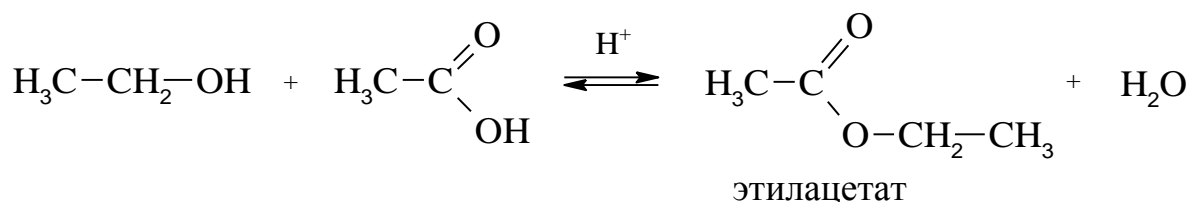
Алкоголяты представляют собой белые твердые соединения, легкогидролизуемые водой. Они используются в органическом синтезе в качестве конденсирующих агентов, поскольку являются более сильными основаниями, чем гидроксид-ионы.

Спирты можно рассматривать как очень слабые основания, так как они могут протонизироваться сильными кислотами за счет неподеленной электронной пары атома кислорода с образованием непрочного оксониевого катиона. Аналогично реагируют со спиртами кислоты Льюиса, фторид бора или хлорид цинка.



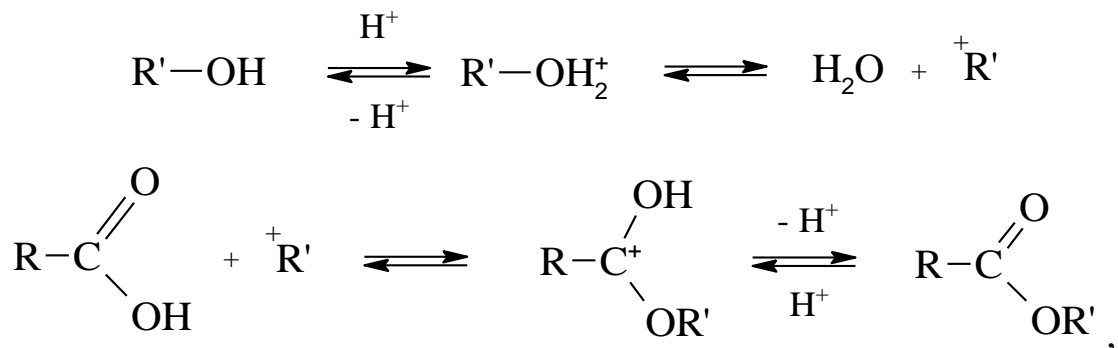
Таким образом, спирты обладают слабыми кислотными и основными свойствами, т. е. являются *амфотерными* соединениями.

Реакция этерификации (образование сложных эфиров). Этерификация является обратимой реакцией, которую можно сдвинуть вправо, либо используя большой избыток одного из реагентов, либо удаляя один из продуктов реакции из реакционной среды. Чаще всего образующуюся при реакции воду или отгоняют в виде азеотропа, или связывают с помощью молекулярных сит. Этерификация катализируется кислотами. В качестве таковых обычно используют серную кислоту, 4-толуолсульфокислоту или ионообменные смолы. Например:



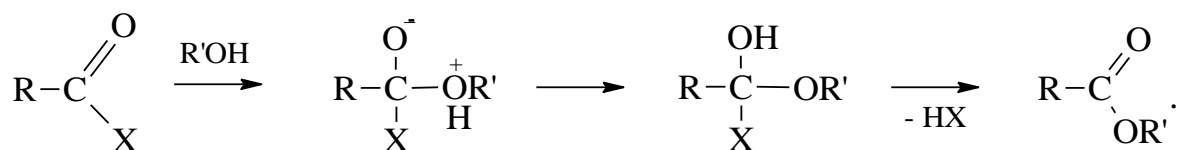
$$\begin{array}{ccccccc}
 \text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array} & \xrightleftharpoons[-\text{H}^+]{\text{H}^+} & \text{R}-\text{C}^+ \begin{array}{l} \nearrow \text{OH} \\ \searrow \text{OH} \end{array} & \xrightleftharpoons[-\text{R}'\text{OH}]{\text{R}'\text{OH}} & \text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{OH} \\ \searrow \text{OH} \end{array} -\text{O}-\text{R}' & \rightleftharpoons & \\
 & & & & & & \\
 & \rightleftharpoons & \text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{OH} \\ \searrow \text{OH}_2^+ \end{array} -\text{O}-\text{R}' & \xrightleftharpoons[\text{H}_2\text{O}]{-\text{H}_2\text{O}} & \text{R}-\text{C}^+ \begin{array}{l} \nearrow \text{OH} \\ \searrow \text{OR}' \end{array} & \xrightleftharpoons[\text{H}^+]{-\text{H}^+} & \text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OR}' \end{array}
 \end{array}$$

Этерификация третичных спиртов в большинстве своем протекает по механизму $A_{\text{Alk}}1$:



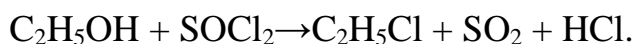
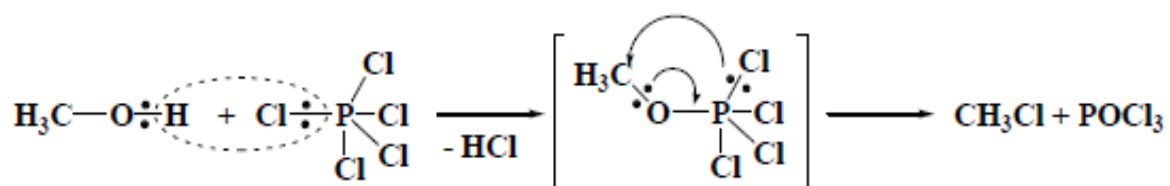
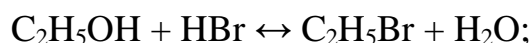
Спирты могут быть превращены в сложные эфиры также взаимодействием с ангидридами карбоновых кислот или с ацилгалогенидами. В таком случае говорят об ацилировании спирта.

При этом спирт нуклеофильно атакует ангидрид или галогенид:



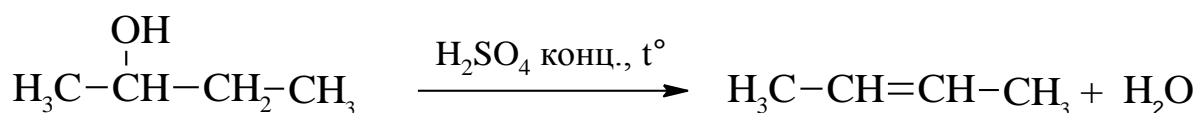
II. Реакции, протекающие с замещением или отщеплением гидроксильной группы. Реакции замещения гидроксильной группы на галоген (нуклеофильное замещение S_{N}) и отщепления группы $-\text{OH}$ в реакциях дегидратации (внутримолекулярной или межмолекулярной), как и реакции дегидрирования и окисления, протекают и приводят к получению продуктов в зависимости от характера спирта (первичного, вторичного или третичного).

Замещение $-\text{OH}$ на галоген (реакции с PCl_5 , PBr_5 , SOCl_2 , HNaI):



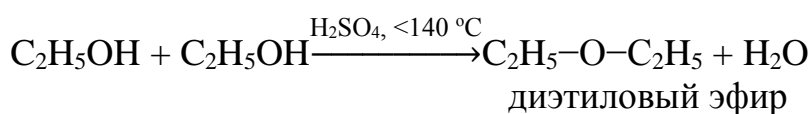
Дегидратация спиртов (реакции с участием CH -кислотного центра) возможна внутримолекулярная и межмолекулярная.

Внутримолекулярная:

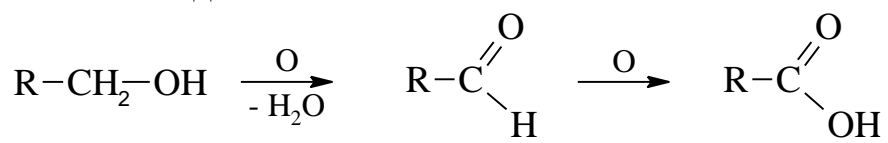


Для несимметричных спиртов внутримолекулярное отщепление воды протекает по правилу Зайцева.

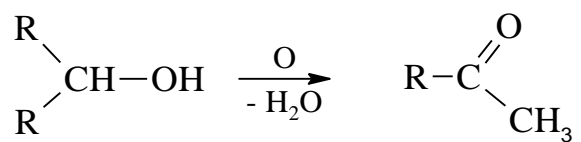
Межмолекулярная:



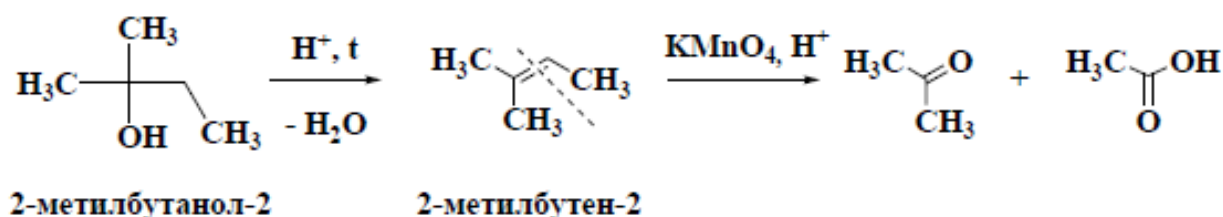
III. Реакции, затрагивающие углеводородный радикал, в том числе реакции окисления. Реакции окисления и дегидрирование. В зависимости от положения гидроксильной группы при окислении спиртов образуются различные продукты. Первичные спирты превращаются в альдегиды, которые при дальнейшем окислении дают кислоты:



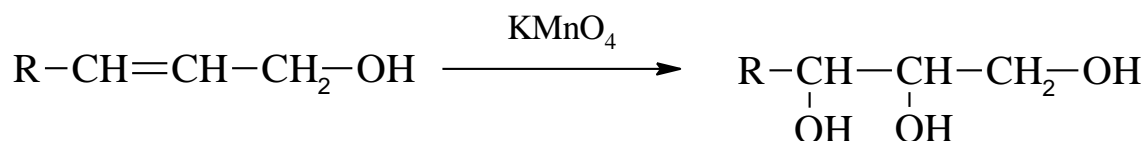
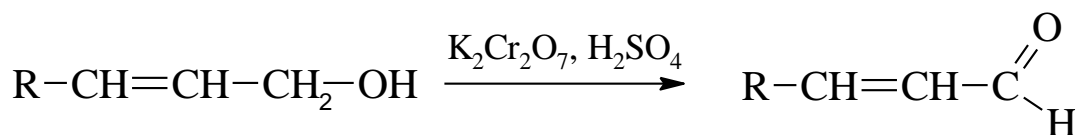
Вторичные спирты окисляются до кетонов:



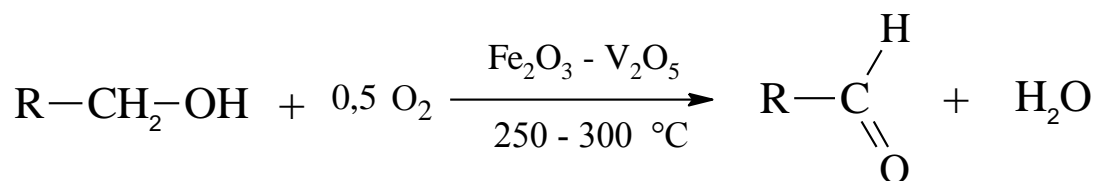
Третичные спирты не окисляются в нейтральной и щелочной среде раствором перманганата калия. Однако в кислых растворах наблюдается окислительное расщепление углеводородного скелета с образованием кетонов и карбоновых кислот с меньшим по сравнению с исходным спиртом числом атомов углерода.



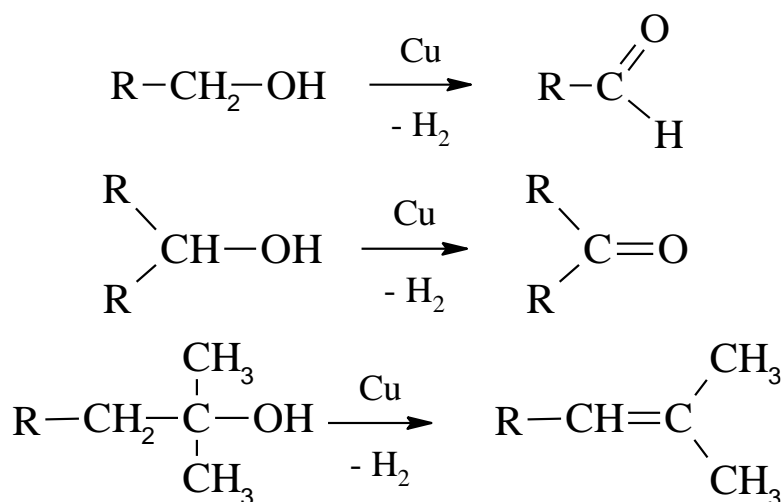
В качестве окислителей чаще всего применяют оксид хрома (VI) или бихромат калия в серной кислоте. Таким путем ненасыщенные спирты также превращают в карбонильные соединения, поскольку в противоположность окислению перманганатом калия в этих условиях двойная связь C=C реагирует медленнее:



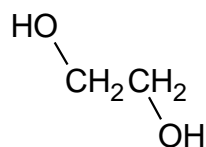
Каталитическое окисление первичных спиртов кислородом воздуха приводит к альдегидам:



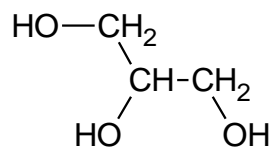
Различно ведут себя спирты и при пропускании их паров при 300 °С над медным катализатором. Первичные и вторичные спирты превращаются при этом в альдегиды или кетоны соответственно, а третичные спирты дегидратируются до алкенов:



Многоатомные спирты. Спирты, содержащие две или несколько гидроксильных групп, называются многоатомными спиртами.



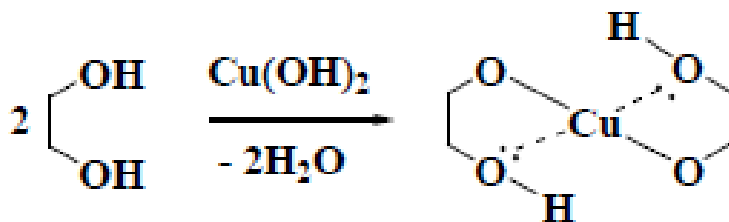
этиленгликоль
(этандиол-1,2)



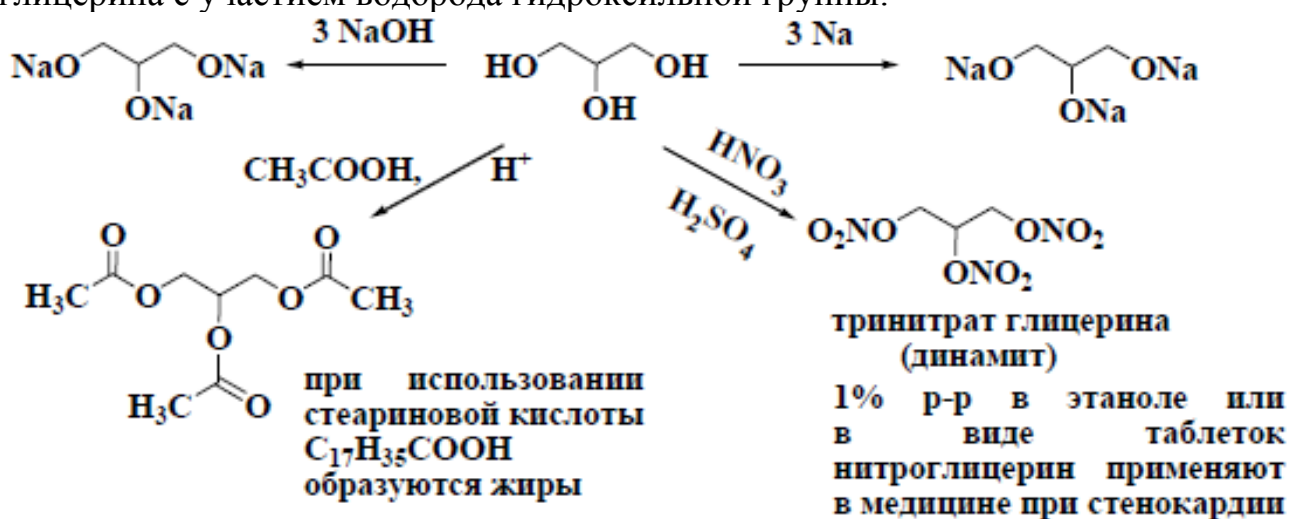
глицерин
(пропантриол-1,2,3)

Многоатомные спирты схожи по своим химическим свойствам с одноатомными спиртами, но проявляют более сильные кислотные свойства. Двухатомные (гликоли) и трехатомные (глицерины) спирты образуют алкоголяты, аналогично одноатомным спиртам. Отличительным свойством является образование соединений – хелатов с ионами тяжелых металлов.

Например, с $\text{Cu}(\text{OH})_2$ образуется раствор ярко-синего цвета (качественная реакция на многоатомные спирты).



Основные химические превращения многоатомных спиртов на примере глицерина с участием водорода гидроксильной группы:



Реакции, протекающие с участием всей гидроксильной группы:

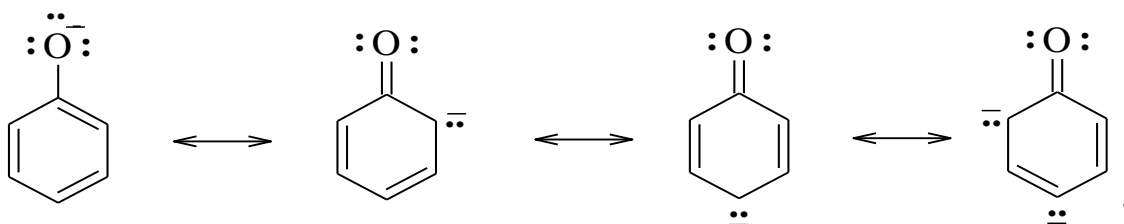


2.3.2. Химические свойства фенолов

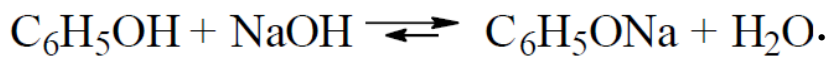
Фенолы – органические соединения, в молекулах которых гидроксильная группа непосредственно связана с атомом углерода ароматического ядра, т. е. образует σ -связь с sp^2 -гибридизованной орбиталью углеродного атома. Химические свойства фенолов объясняются их электронным строением, проявлением мезомерного эффекта (+М-эффекта) для гидроксильной группы.

В фенолах неподеленная электронная пара атома кислорода находится в сопряжении с π -электронами бензольного ядра, притягивается к ядру. В результате уменьшения электронной плотности атома кислорода прочность связи O–H уменьшается и облегчается отрыв протона, т. е. усиливается кислотность (как способность отщепления протона).

Для фенола величина $pK_a = 9,7$, что значительно меньше pK_a алифатических спиртов (для C_2H_5OH $pK_a = 16,0$). Это значит, что термодинамическая кислотность фенолов значительно выше, чем у спиртов, поскольку фенолятионы за счет участия электронной пары атома кислорода мезомерно стабилизированы:

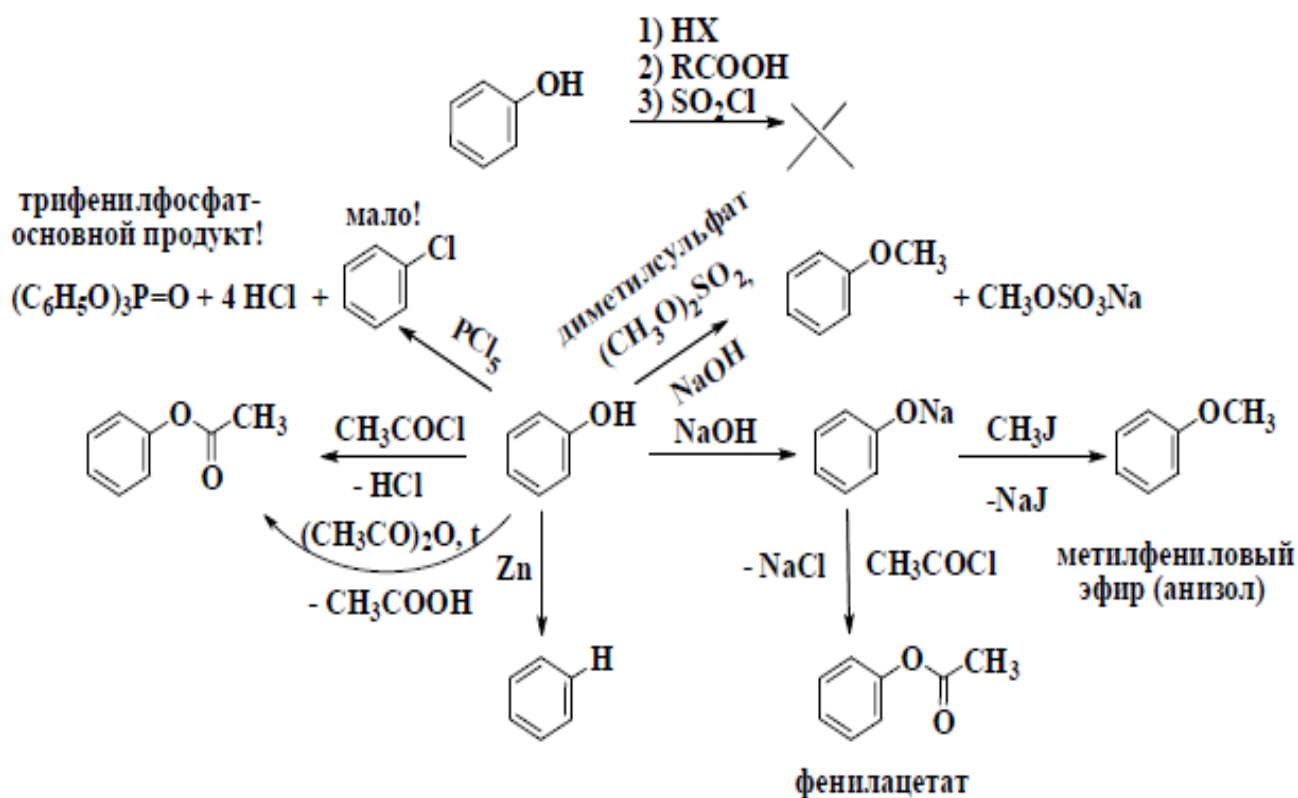


Повышенная кислотность фенолов по сравнению со спиртами проявляется во взаимодействии со щелочами с образованием фенолятов. Реакция практически необратимая, так как образуется вода, являющаяся более слабым электролитом, чем фенол (для воды $pK_a = 15,7$).



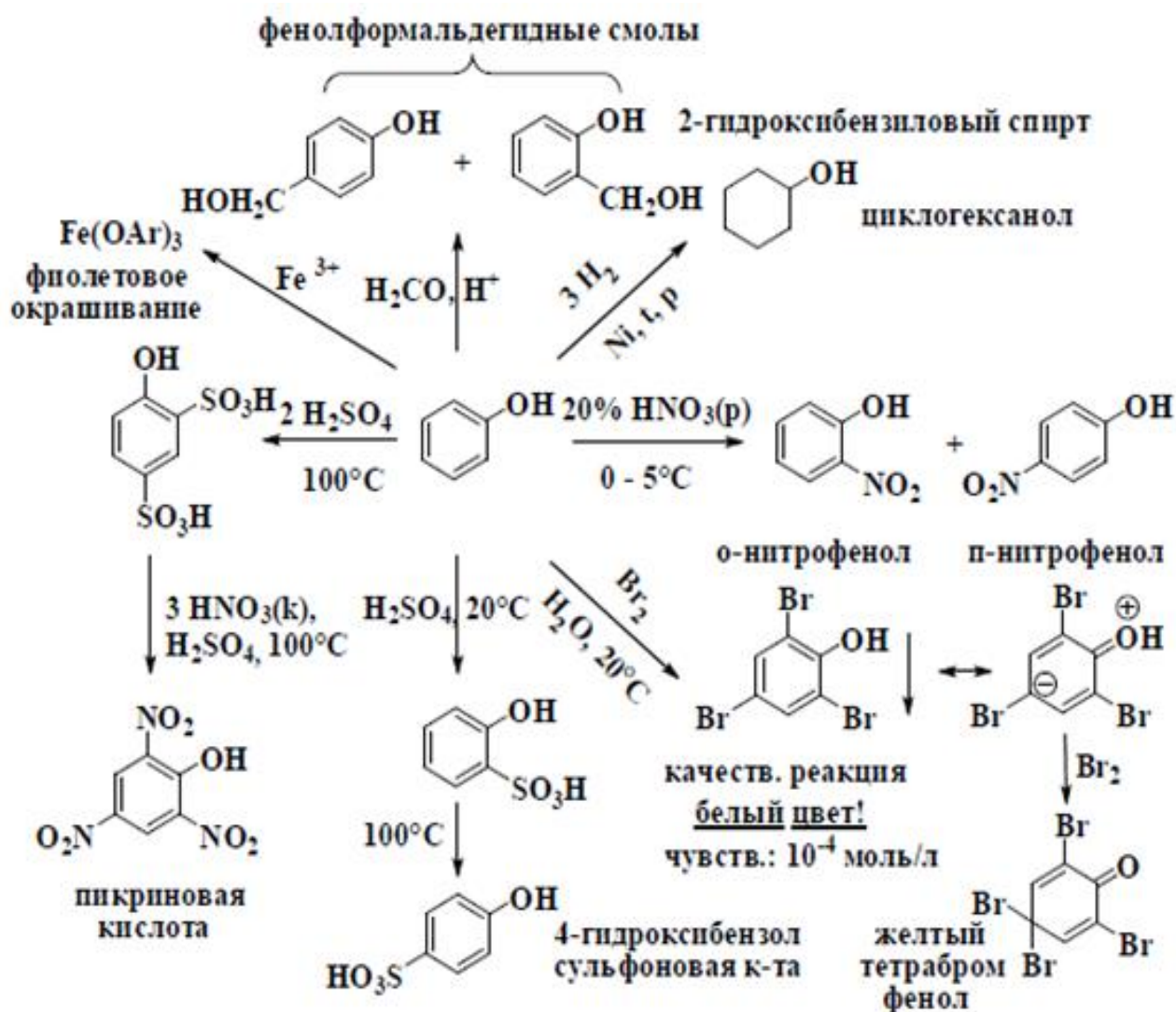
Однако фенолы – очень слабые кислоты, окраска индикаторов не подтверждает кислую среду, а феноляты в водных растворах сильно гидролизуются и кислоты более сильные, чем фенол, вытесняют из фенолятов свободные фенолы.

Важнейшие реакции фенолов по *ОН-группе* приведены схематично:

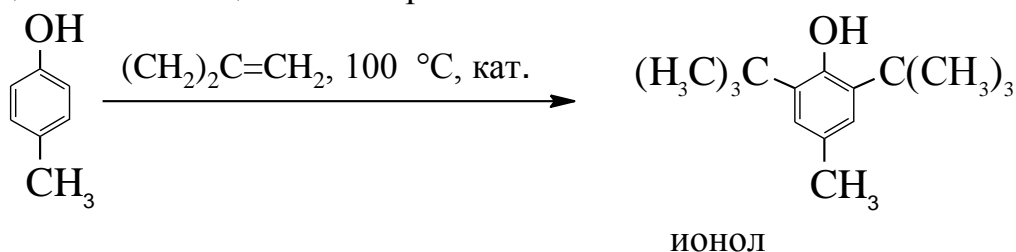


Для фенолов, как производных ароматических углеводородов характерны реакции *электрофильного замещения*. Гидроксильная группа, проявляя положительный мезомерный эффект (+M), преобладающий над отрицательным индуктивным эффектом (–I), увеличивает электронную плотность в ядре и тем самым облегчает реакции электрофильного замещения. Гидроксильная группа в фенолах является сильным *орто*-, *пара*-ориентантом (заместителем I рода).

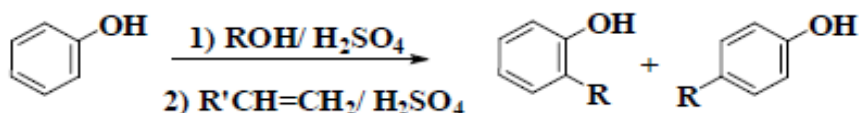
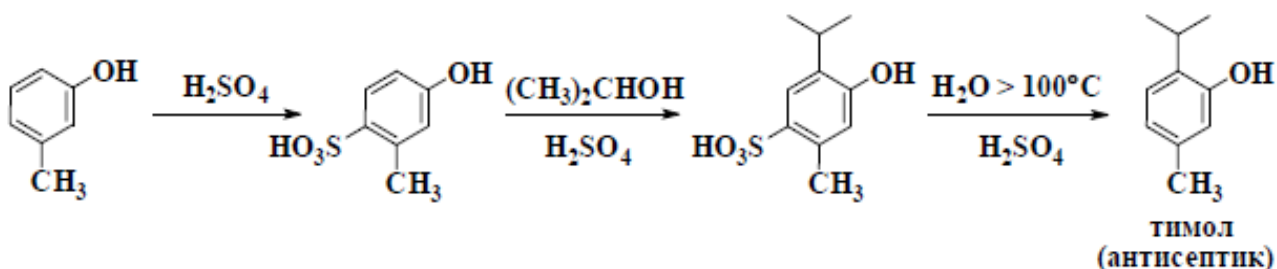
Важнейшие реакции фенолов по ароматическому кольцу:



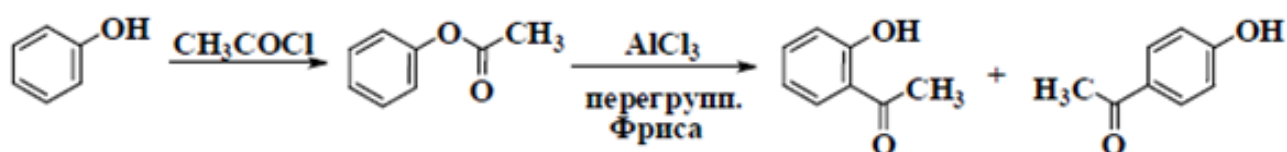
Алкилирование фенолов алкенами и спиртами возможно в присутствии кислотных катализаторов (серная, фтористоводородная, фосфорная кислоты) или в присутствии катионообменных смол. Так из крезол и изобутилена в промышленности получают 2,6-ди-*tert*-бутил-4-метилфенол (ионол), применяемый для стабилизации полимеров.



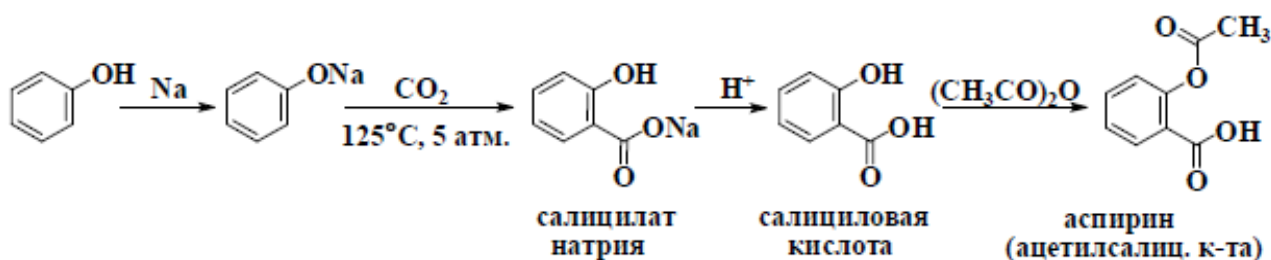
Алкилирование фенолов по Фриделю – Крафтсу возможно спиртами и алкенами в присутствии серной или фосфорной кислот.



Ацилирование фенолов по Фриделю – Крафтсу комплексом ацилгалогенида и хлорида алюминия невозможно, так как ацилированию подвергается гидроксильная группа фенола. Поэтому в качестве ацилирующего агента используется комплекс карбоновой кислоты и трехфтористого бора. Ацильная группа при этом вводится практически исключительно в *para*-положение бензольного кольца. В качестве ацилирующего агента используются галогенангидриды или ангидриды карбоновых кислот:

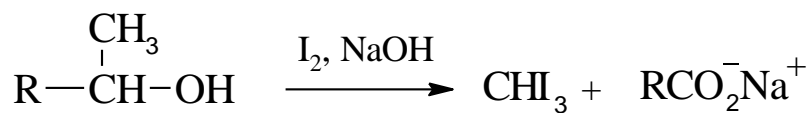
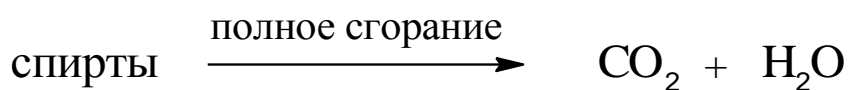
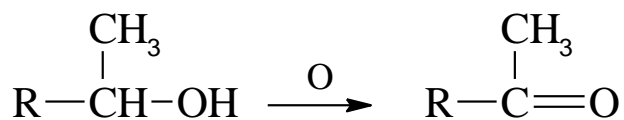
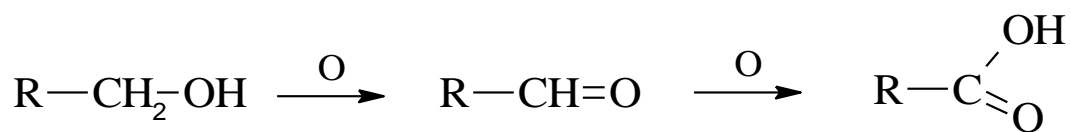
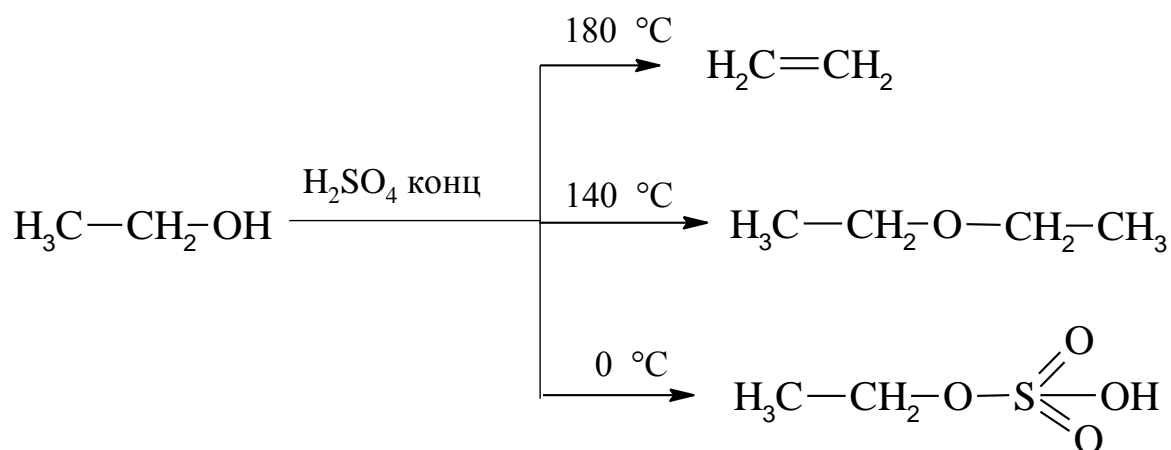
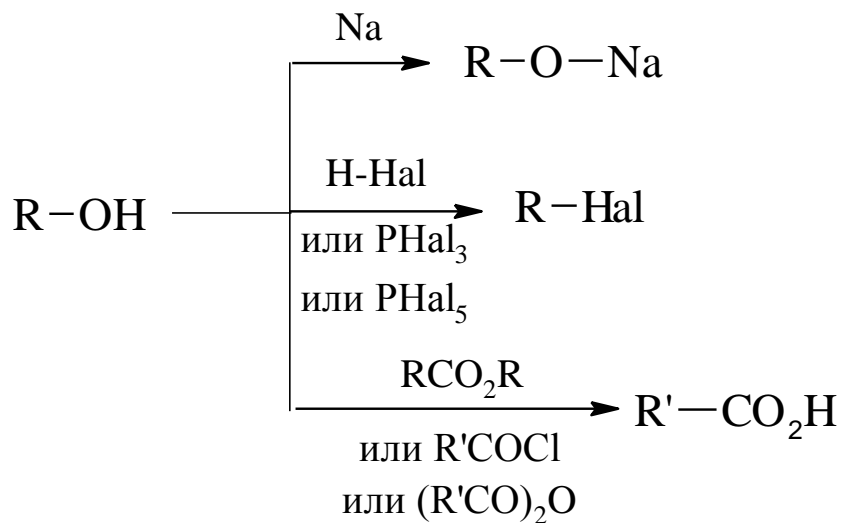


Карбоксилирование. При действии диоксида углерода на твёрдые фенокси-ды щелочных металлов образуются фенолкислоты.

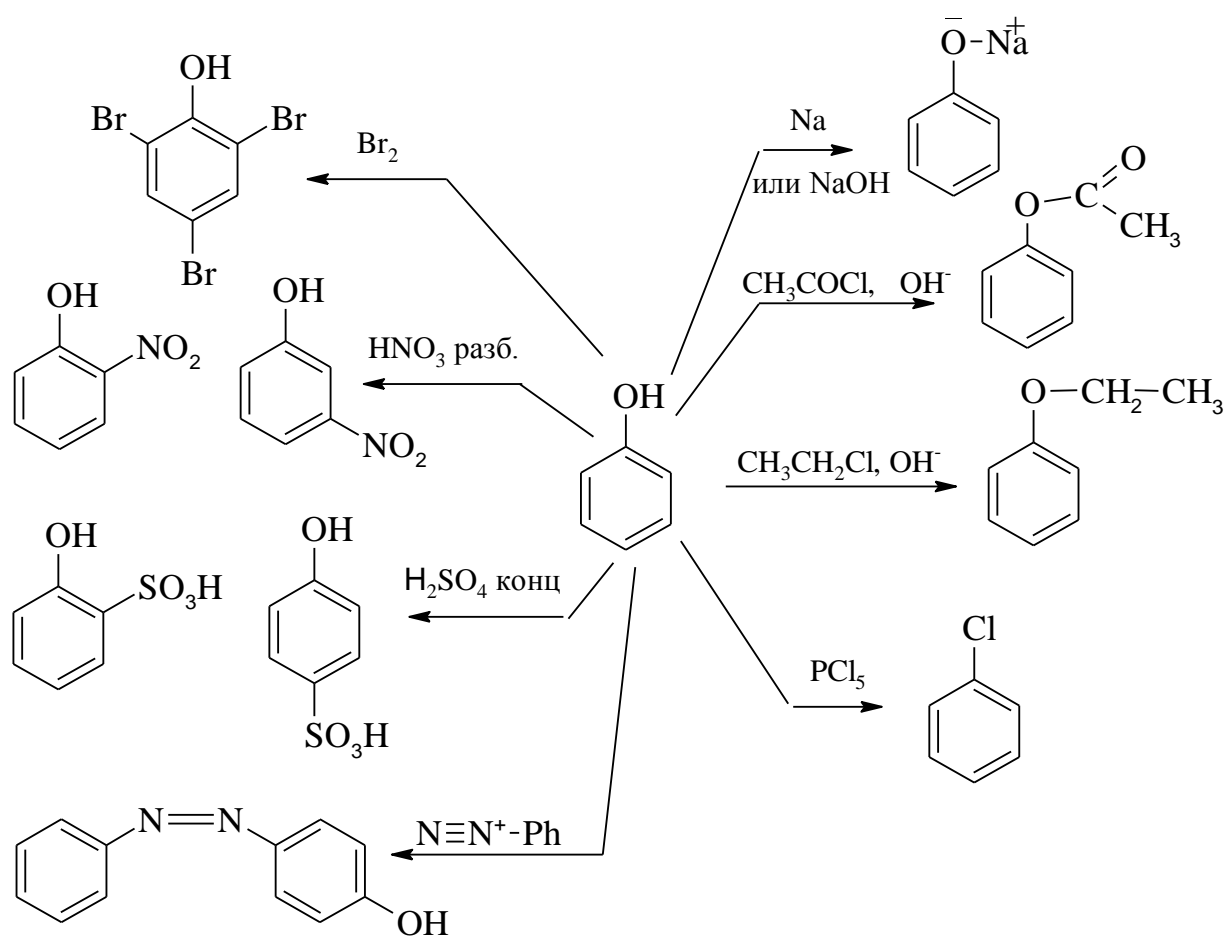


2.4. Краткое повторение

1. Типичные реакции спиртов:

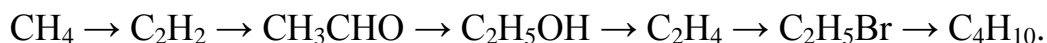


2. Типичные реакции фенола:



Вопросы для самостоятельной работы

1. Химические свойства функциональной группы зависят от того, связана ли она с алкильной, ацильной или арильной группой. Обсудите это утверждение на примере групп $-\text{OH}$, $-\text{Cl}$ и $-\text{NH}_2$. Объясните отмечаемые вами различия с учетом электронного распределения в рассматриваемых молекулах
2. При внутримолекулярной дегидратации спирта $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ образуется единственный алкен. Дегидрирование этого спирта по функциональной группе невозможно. Назовите спирт и получающийся из него алкен. Напишите уравнение реакции.
3. Осуществите следующие превращения. Напишите уравнения химических реакций, укажите условия их протекания и назовите все вещества:



4. Опишите при помощи химических уравнений (указывая в них важнейшие условия проведения реакции и все реагенты), как можно выполнить следующие превращения: этан \rightarrow этанол; бензола \rightarrow фенол, бутанол \rightarrow 1-бромбутан.
5. Относительная плотность паров предельного одноатомного спирта по водороду равна 37. Выведите его молекулярную формулу.
6. Найдите объем 80 % раствора HNO_3 ($\rho = 1,45$ г/мл), необходимой для получения тринитроглицерина из 69 г глицерина.
7. Какой объем (н. у.) и какого газа надо пропустить через водный раствор перманганата калия, чтобы получить 9,3 г простейшего двухатомного спирта, если выход продукта реакции составляет 60 % от теоретического?
8. Напишите структурные формулы всех изомерных фенолов с молекулярной формулой: а) $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$; б) $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$; в) $\text{C}_7\text{H}_6(\text{OH})_2$; г) $\text{C}_8\text{H}_8(\text{OH})_2$. Назовите эти вещества по международной номенклатуре.
9. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения: а) метан \rightarrow *o*-крезол; б) карбид алюминия \rightarrow пикриновая кислота; г) ацетиленид серебра \rightarrow фенолят натрия; д) гексан \rightarrow фенол. Укажите условия протекания реакций.
10. Раствор, содержащий 1,46 г соединения, относящегося к классу фенолов, обработали избытком брома, при этом образовалось 4,54 г трибромпроизводного. Считая, что реакция идет количественно, определите строение исходного соединения.

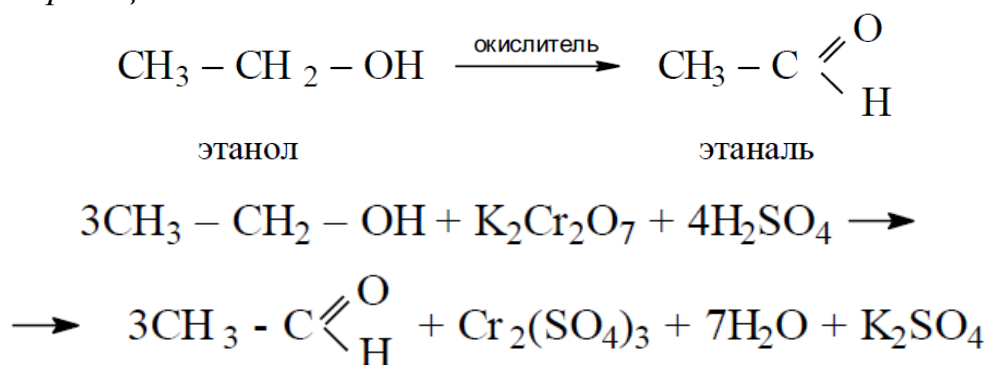
Лабораторная работа 2. Спирты и фенолы

Опыт 1. Окисление этилового спирта хромовой смесью

Реактивы и оборудование: этиловый спирт (C_2H_5OH), 2 н. раствор серной кислоты (H_2SO_4), 0,5 н. раствор бихромата калия ($K_2Cr_2O_7$), 1 пробирка, водяная баня, электроплитка.

Выполнение опыта: в пробирку внесите 5 капель этилового спирта. Добавьте 2 капли раствора серной кислоты и 1 каплю раствора бихромата калия. Полученный раствор нагрейте до начала изменения цвета.

Ход реакции:



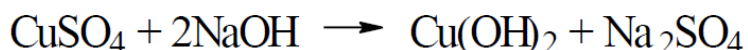
Происходит образование сульфата хрома (III) сине-зеленого цвета. Реакция может быть использована для открытия этилового спирта (по запаху альдегида).

Опыт 2. Реакция глицерина с гидроксидом меди (II) в щелочной среде

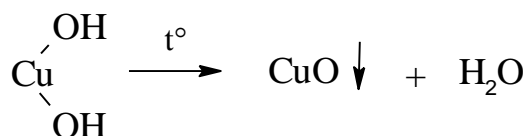
Реактивы и оборудование: 0,2 н. раствор медного купороса ($CuSO_4$), 2 н. раствор едкого натра ($NaOH$), 2 н. раствор глицерина ($C_3H_5(OH)_3$), 2 пробирки, водяная баня, электроплитка.

Выполнение опыта: приготовьте две пробирки. В каждую пробирку внесите по 2 капли раствора медного купороса, 5 капель раствора гидроксида натрия и взболтайте. Появляется студенистый голубой осадок гидроксида меди (II). В первую пробирку добавьте 1 каплю глицерина. Нагрейте полученные смеси.

Ход реакции:

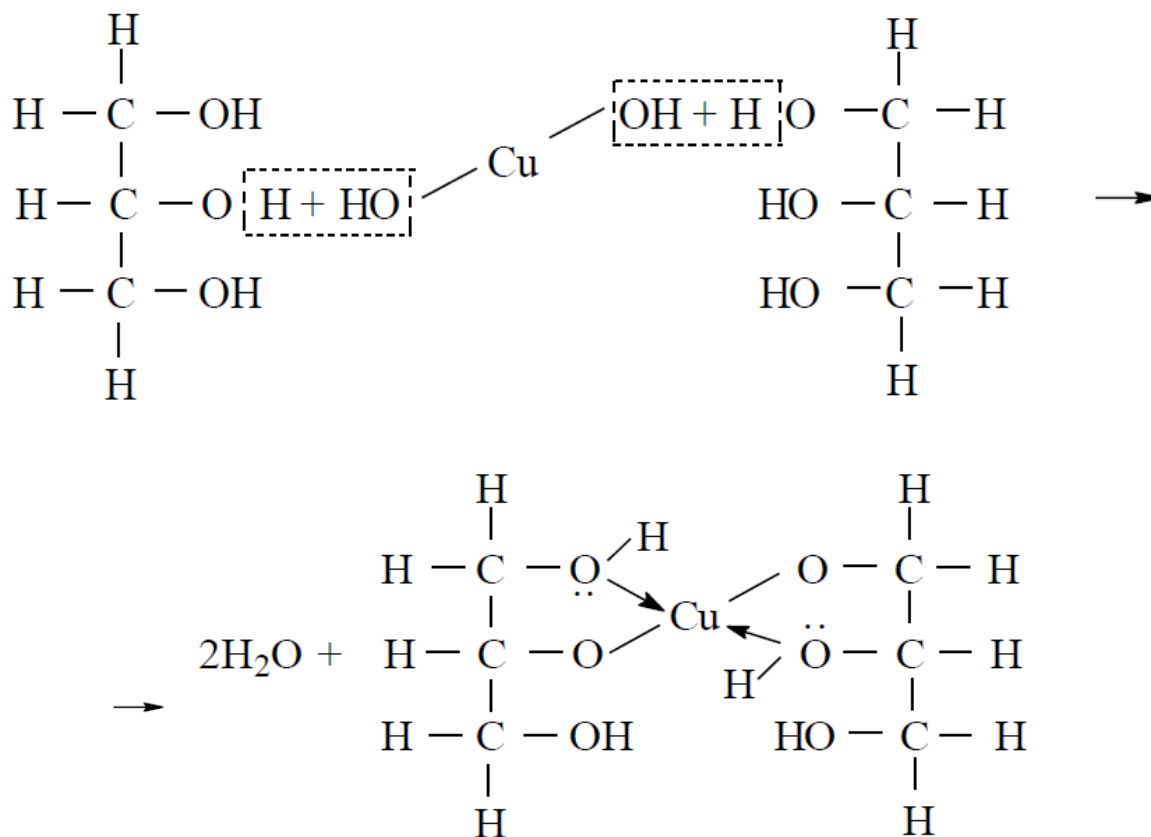


При нагревании в щелочной среде до кипения полученный гидроксид меди (II) разлагается. Это видно по выделению черного осадка меди (II).



Обратите внимание, что происходит с осадком при взбалтывании? Меняется ли цвет реакционной смеси с глицерином после нагрева?

Реакции глицерина с гидроксидом меди описывается следующей схемой:



глицерат меди

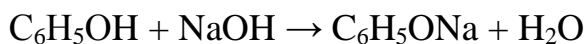
Отмытый от щелочи осадок $\text{Cu}(\text{OH})_2$ в глицерине не растворяется, растворение наблюдается только в щелочной среде. Запишите уравнение реакции и наблюдения.

Опыт 3. Доказательство кислотного характера фенола

Реактивы и оборудование: «жидкий» фенол ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$), фенольная вода, 2 н. раствор едкого натра (NaOH), 1 пробирка.

Выполнение опыта: в пробирку внесите 2 мл фенольной воды, добавьте 1 каплю «жидкого» фенола и взболтайте. К полученной мутной эмульсии фенола в воде добавьте 1 каплю раствора едкого натра. Мутность раствора связана с тем, что фенол в воде плохо растворяется. При взаимодействии с гидроксидом натрия ментально образуется прозрачный раствор фенолята натрия, так как он обладает высокой растворимостью в воде.

Ход реакции:



фенолят натрия

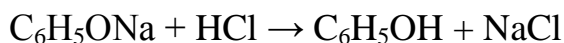
Запишите уравнение реакции и наблюдения.

Опыт 4. Разложение фенолята натрия кислотой

Реактивы и оборудование: раствор фенолята натрия, 2 н. раствор соляной кислоты (HCl).

Выполнение опыта: к раствору фенолята натрия добавьте 2 капли раствора соляной кислоты. Жидкость мутнеет вследствие выделения свободного фенола.

Ход реакции:



Запишите уравнение реакции и наблюдения.

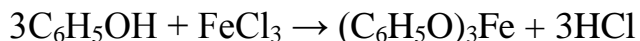
Опыт 5. Качественная реакция обнаружения фенолов. Цветная реакция с хлоридом железа (III)

С помощью этой реакции легко можно отличить различные фенолы по характерной окраске, которую они дают с хлоридом железа (III).

Реактивы и оборудование: «жидкий» фенол, 0,1 н. раствор хлорида железа (FeCl₃), 0,1 н. раствор пирокатехина, раствор β-нафтола, 3 пробирки.

Выполнение опыта: в пробирки поместите 5 капель «жидкого» фенола, раствора пирокатехина, раствор β-нафтола и добавьте 1 каплю раствора хлорида железа (III). В пробирке с «жидким» фенолом образуется фиолетовое окрашивание раствора, с раствором пирокатехина – зеленое, а с β-нафтолом – желтое.

Ход реакции:



Запишите уравнение реакции и наблюдения.

3. Карбонильные соединения

Органические соединения, в молекуле которых имеется карбонильная группа $>C=O$, называются карбонильными соединениями или оксосоединениями. Карбонильные соединения делятся на две большие группы – *альдегиды* и *кетоны*. Альдегиды и кетоны имеют одинаковую общую формулу гомологических рядов $C_nH_{2n}O$ и являются изомерными друг другу.

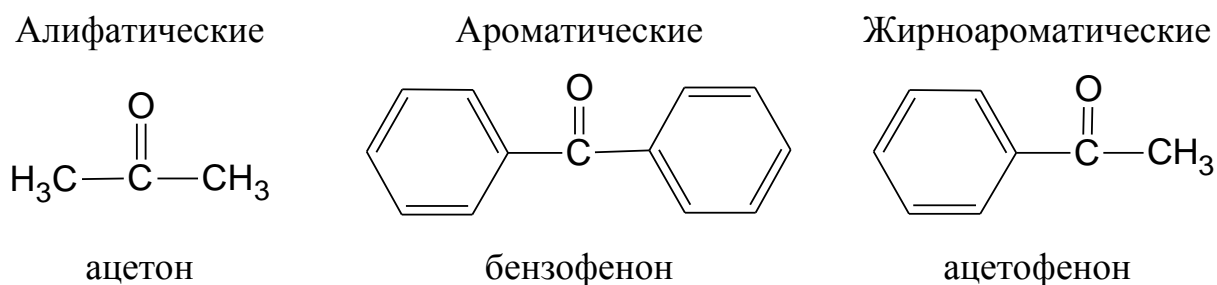
В альдегидах карбонильная группа связана с одним атомом водорода и углеводородным радикалом. В кетонах карбонильная группа связана с двумя углеводородными радикалами.



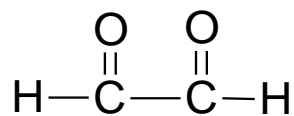
В зависимости от строения углеводородных радикалов альдегиды и кетоны бывают алифатическими, алициклическими и ароматическими.



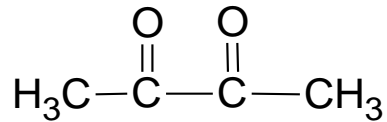
Кетоны бывают алифатическими, ароматическими и жирноароматическими. Например:



Если в молекулах содержится две карбонильные группы, такие соединения являются диальдегидами или дикетонами, например:



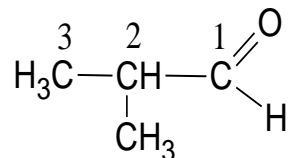
глиоксаль



диацетил

3.1. Номенклатура альдегидов и кетонов

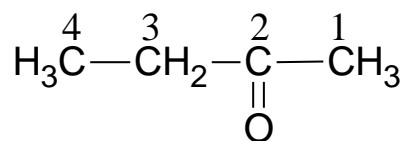
Названия альдегидов по номенклатуре ИЮПАК состояются из названия алкана с таким же числом атомов углерода с добавлением суффикса -аль. Нумерацию цепи начинают с атома углерода альдегидной группы, например:



2-метилпропаналь

Для альдегидов часто используют тривиальные названия, соответствующие названиям кислот (с тем же числом углеродных атомов), в которые альдегиды переходят при окислении (табл. 5).

Кетоны называют по наименованию радикалов, связанных с карбонильной группой, или по номенклатуре IUPAC: к названию предельного углеводорода добавляют суффикс -он и указывают номер атома углерода, связанного с карбонильным кислородом. Нумерацию начинают с ближайшего к кетонной группе конца цепи, например:



В названиях простейших кетонов – пропанона и бутанона – положение карбонильной группы не указывается, так как правила нумерации однозначно определяют ее положение. Тривиальные названия имеют только ароматические кетоны и ацетон (пропанон).

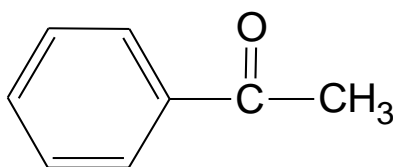
Гомологический ряд альдегидов

Структурная формула	Тривиальное название	Название по номенклатуре ИЮПАК
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C} \\ \\ \text{H} \end{array}$	Муравьиный альдегид (формальдегид)	Метаналь
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{H} \end{array}$	Уксусный альдегид (ацетальдегид)	Этаналь
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{C} \\ \\ \text{H} \end{array}$	Пропионовый альдегид	Пропаналь
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C} \\ \\ \text{H} \end{array}$	Масляный альдегид	Бутаналь
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_3-\text{C} \\ \\ \text{H} \end{array}$	Валериановый альдегид	Пентаналь
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_4-\text{C} \\ \\ \text{H} \end{array}$	Капроновый альдегид	Гексаналь

Пропанон (ацетон) присутствует в небольших количествах в крови и моче человека. У больных диабетом его концентрация выше, чем у здоровых людей. Диабетики выделяют избыточный ацетон с дыханием, которое по этой причине имеет характерный запах и называется «ацетоновым дыханием».

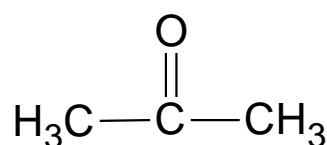
Названия кетонов по рациональной номенклатуре составляются из названий радикалов, связанных с карбонильной группой, с добавлением слова «кетон». В молекуле кетона радикалы могут быть одинаковыми или разными. Поэтому кетоны, как и простые эфиры, делятся на симметричные и смешанные. Например:

Смешанные



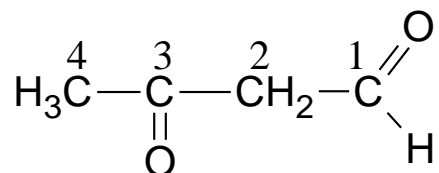
метилфенилкетон
ацетофенон

Симметричные



диметилкетон
ацетон

Если в молекуле одновременно находятся альдегидная группа и кетогруппа, альдегидная группа дает суффиксную часть, а кетогруппа указывается с соответствующим номером в префиксной части в виде приставки оксо-, например:



3-оксобутаналь

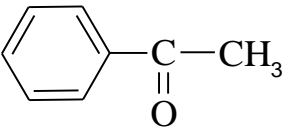
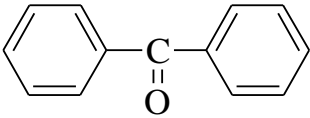
3.2. Физические свойства альдегидов и кетонов

За исключением газообразного формальдегида, низшие альдегиды и кетоны представляют собой подвижные жидкости. Их летучесть падает с увеличением молекулярной массы. Температуры кипения (табл. 6) альдегидов и кетонов ниже температур кипения соответствующих им спиртов, так как карбонильные соединения сами по себе не образуют водородных связей. Правда, их температуры кипения выше таковых для углеводородов со сходной молекулярной массой, поскольку между молекулами альдегидов и кетонов существует диполь-дипольное взаимодействие. Дипольный момент карбонильной группы равен 2,7 D.

Таблица 6

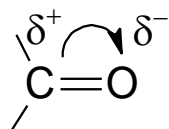
Физические свойства некоторых альдегидов и кетонов

Название	Структурная формула	Т. пл., °С	Т. кип., °С
Формальдегид (метаналь)	$\text{H}-\text{CH}=\text{O}$	-92,0	-21,0
Ацетальдегид (этаналь)	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{O}$	-123,5	20,8
Пропионовый альдегид (пропаналь)	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{O}$	-81,0	48,8
н-Масляный альдегид (бутаналь)	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{O}$	-99,0	74,7
Изомасляный альдегид (2-метилпропаналь)	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}=\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-66	61
Акролеин (пропеналь)	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{O}$	-87,7	52,5
Пропаргильный альдегид (пропиналь)	$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{O}$		60
Кротоновый альдегид (бутен-2-аль)	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{O}$	-74	104
Бензальдегид		-56	179,5
Ацетон (диметилкетон, пропанон)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	-95	56,1
Метилэтилкетон (бутанон-2)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$	-86,4	79,6
Пинаколин (3,3-диметилбутанон-2)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ (\text{H}_3\text{C})_3\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	-52,5	106,2
Метилвинилкетон (бутен-3-он)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$		79,1

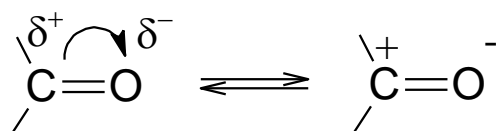
Ацетофенон (метилфенилкетон)		19,6	202,3
Бензофенон (дифенилкетон)		49	305,4

3.3. Химические свойства альдегидов и кетонов

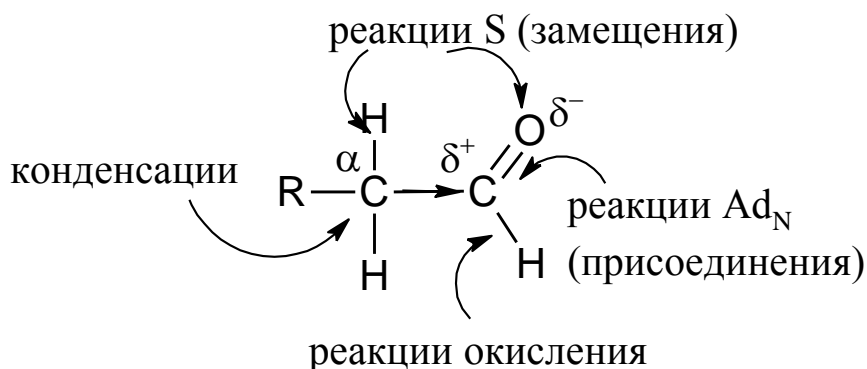
Химические свойства альдегидов и кетонов определяются электронным строением карбонильной группы, в которой происходит значительное смещение электронов двойной связи (особенно π -связи как менее прочной и легко поляризуемой по сравнению с σ -связью) в сторону атома кислорода. В результате возникают большие величины частичных зарядов (δ^+ и δ^- соответственно), высокая степень поляризации связи C=O и большая величина дипольного момента этой связи:



Поэтому состояние карбонильной группы можно описать двумя резонансными формами:

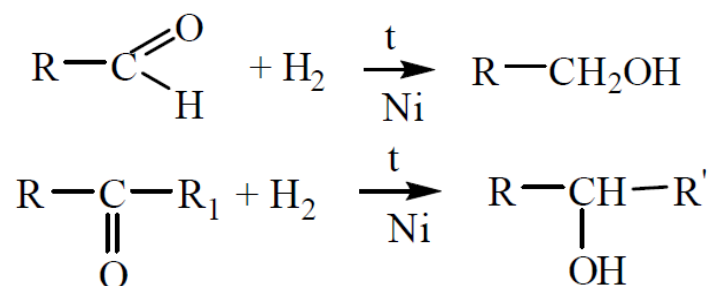


Следовательно, для карбонильных соединений, обладающих высокой реакционной способностью, возможно протекание четырех типов реакций:



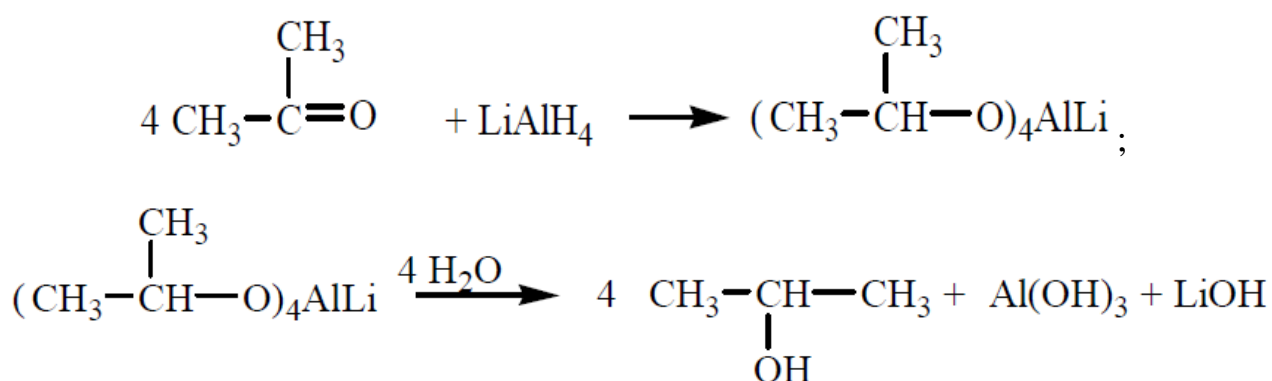
3.3.1. Реакции присоединения по карбонильной группе

Реакции восстановления (гидрирования). Подобно непредельным углеводородам, альдегиды и кетоны присоединяют каталитически возбужденный водород. При этом альдегиды превращаются в первичные, а кетоны – во вторичные спирты:

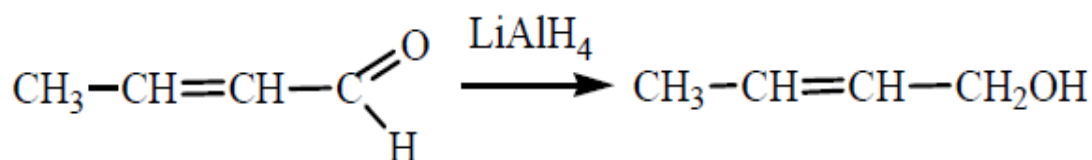


В качестве катализаторов используют никель, платину, палладий. Условия гидрирования альдегидов и кетонов: температура 50–150 °С, давление до 2 МПа (на никелевом катализаторе).

Для восстановления альдегидов и кетонов можно использовать алюмогидрид лития (LiAlH₄) или боргидрид натрия (NaBH₄):

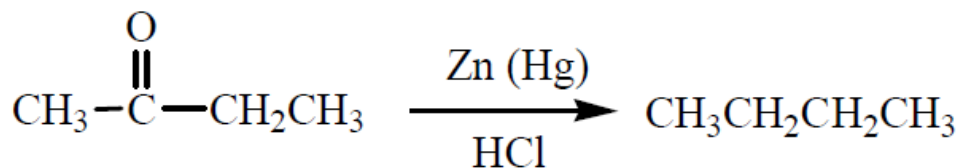


Алюмогидрид лития восстанавливает карбонильную группу в спиртовую, но не затрагивает двойную связь. Например:



Это связано с тем, что для двойной связи алкенов характерны реакции Ад_Е, а алюмогидрид лития – это нуклеофил.

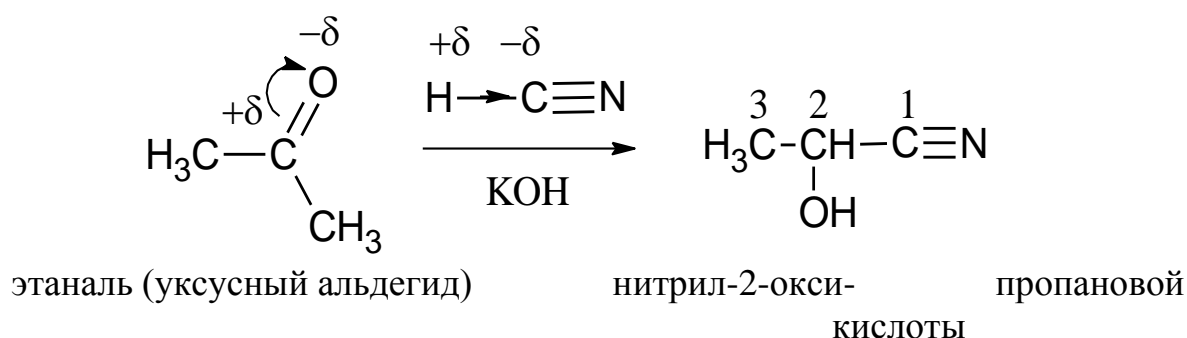
Альдегиды и кетоны могут быть восстановлены не только до спиртов, но и до углеводородов.



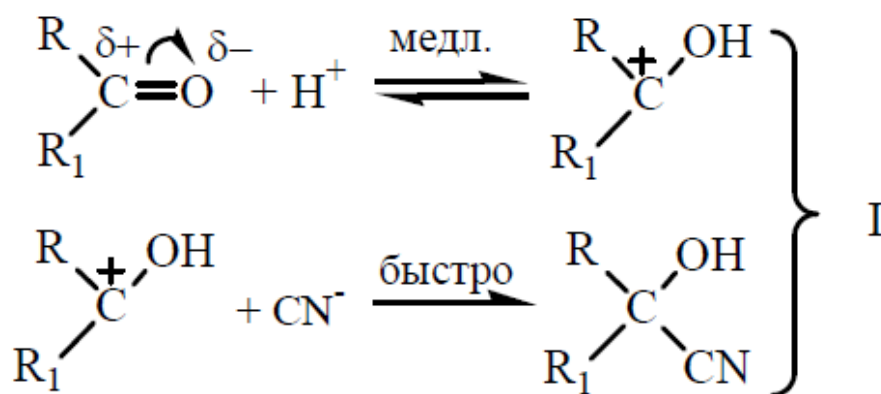
Реакции нуклеофильного присоединения. Альдегиды и кетоны вступают в реакции нуклеофильного присоединения. Чем выше заряд на атоме углерода, тем легче идут эти реакции. Кетоны, как правило, обладают меньшей реакци-

онной способностью по отношению к нуклеофильным агентам, чем альдегиды. Это объясняется электронодонорными свойствами алкильных групп. Поскольку кетоны содержат две такие группы, положительный заряд на карбонильном атоме углерода у них меньше, чем у альдегидов.

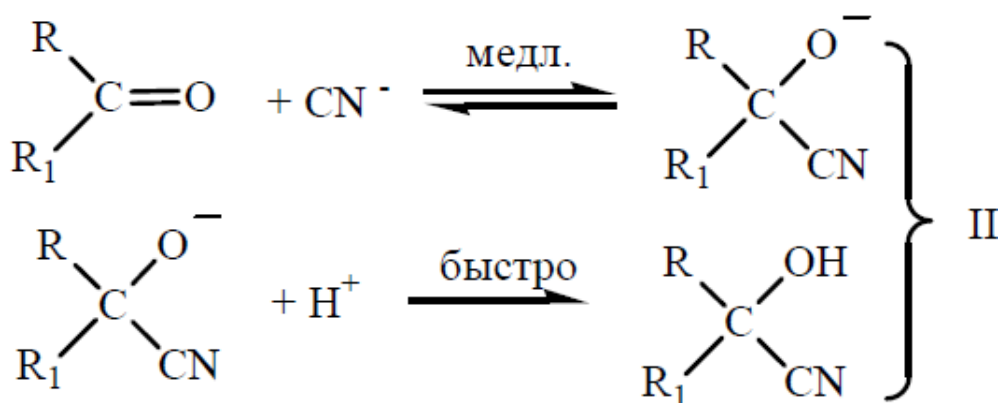
Присоединение циановодорода. И альдегиды, и кетоны вступают в реакцию нуклеофильного присоединения с циановодородом, образуя 2-гидроксинитрилы (циангидрины). Эта реакция имеет важное значение в органической химии. Во-первых, в результате реакции можно удлинить углеродную цепь; во-вторых, продукты реакции – гидроксинитрилы – служат исходными соединениями для синтеза гидроксикарбоновых кислот. Например, при обработке этанала (ацетальдегида) цианидом натрия протекает следующая реакция:



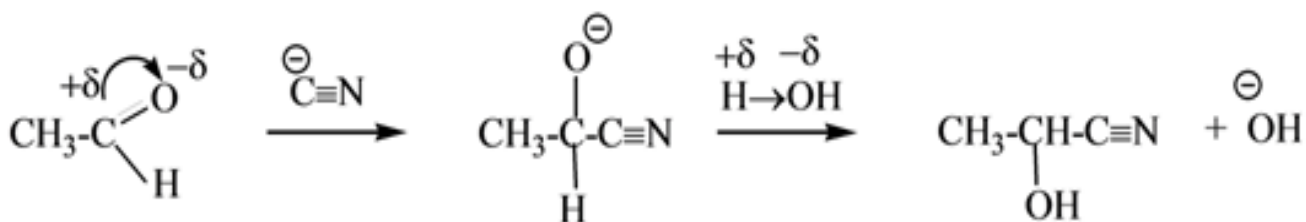
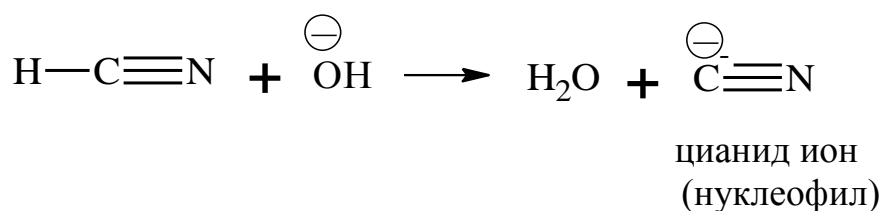
Если предположить, что молекула альдегида или кетона реагирует с электрофильным агентом, то механизм реакции можно представить следующим образом:



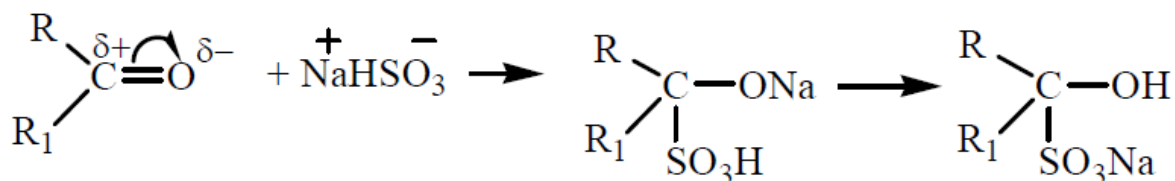
Если присоединение идет по нуклеофильному механизму, то первой стадией является медленное присоединение аниона:



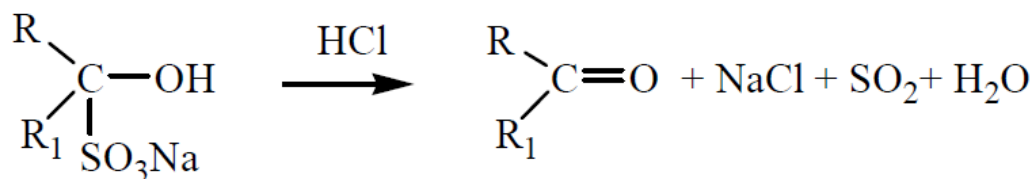
В первом случае в результате медленной стадии образуется катион с положительным зарядом на углероде, во втором – анион с отрицательным зарядом на кислороде. Реакция пойдет по механизму, требующему меньшей затраты энергии, т. е. в сторону образования наиболее устойчивого катиона и аниона. Известно, что наиболее устойчивы анионы с зарядом на кислороде и неустойчивы катионы с положительным зарядом на углероде. Значит, присоединение синильной кислоты к альдегидам и кетонам должно протекать по механизму II. Такой механизм нуклеофильного присоединения обозначается A_N (Addition Nucleophilic). Синильная кислота представляет собой нуклеофильный агент. Реакция носит название *циангидринного синтеза* и используется при получении 2-окси- и 2-аминокислот. Схема этой реакции в щелочной среде будет выглядеть следующим образом:



Присоединение гидросульфита. Альдегиды и метилкетоны при комнатной температуре присоединяют гидросульфит натрия NaHSO_3 по тому же механизму:

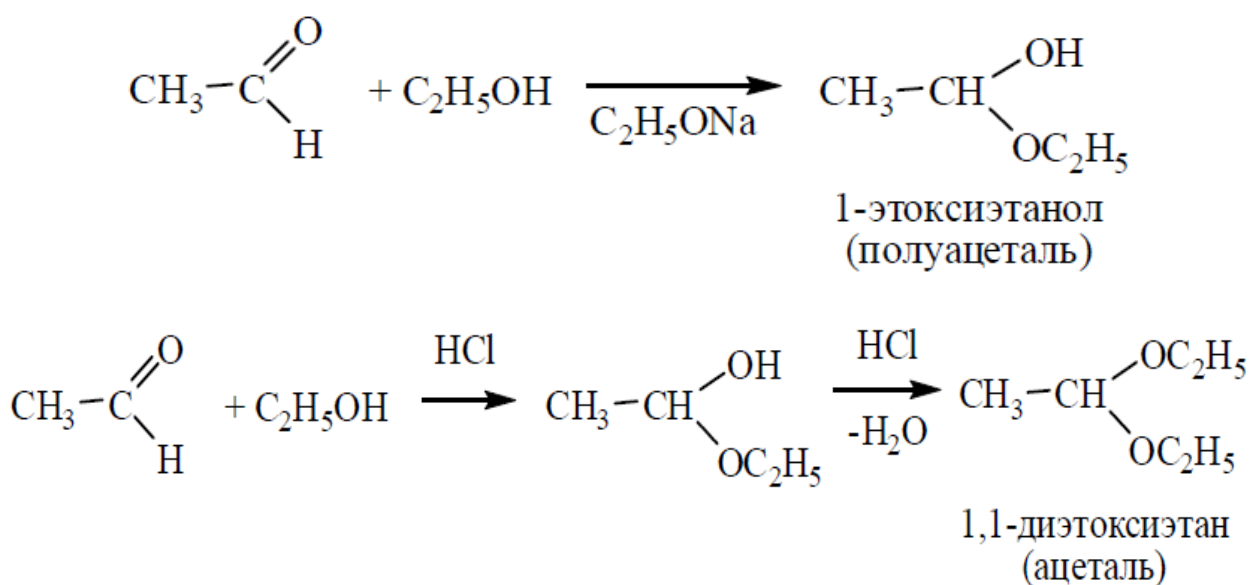


При нагревании с разбавленными кислотами они вновь распадаются с образованием альдегидов и кетонов:



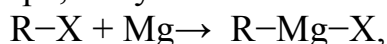
Поэтому эта реакция используется для *выделения* альдегидов и кетонов из их смесей с другими веществами и для получения чистых альдегидов и кетонов.

Присоединение спиртов. Альдегиды могут взаимодействовать с одной или двумя молекулами спирта, образуя соответственно полуацетали или ацетали. *Полуацеталими* называются соединения, содержащие при одном атоме углерода гидроксильную и алкоксильную группы. *Ацетали* – это соединения, содержащие при одном атоме углерода две алкоксильные группы:



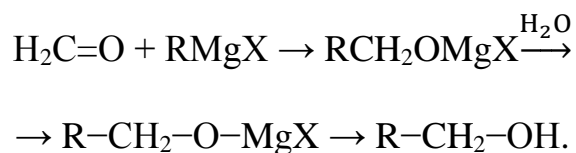
Реакцию получения ацеталей широко используют в органических синтезах для защиты активной альдегидной группы от нежелательных реакций.

Присоединение реактива Гриньяра. В органическом синтезе очень часто используется реактив Гриньяра, получаемый из галогеналкана:

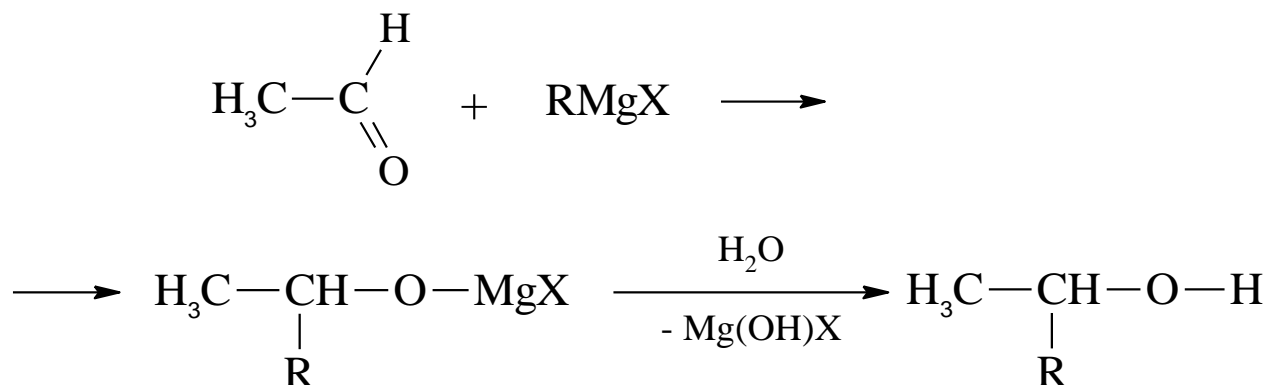


где R – алкильный или арильный радикал, X – галоген.

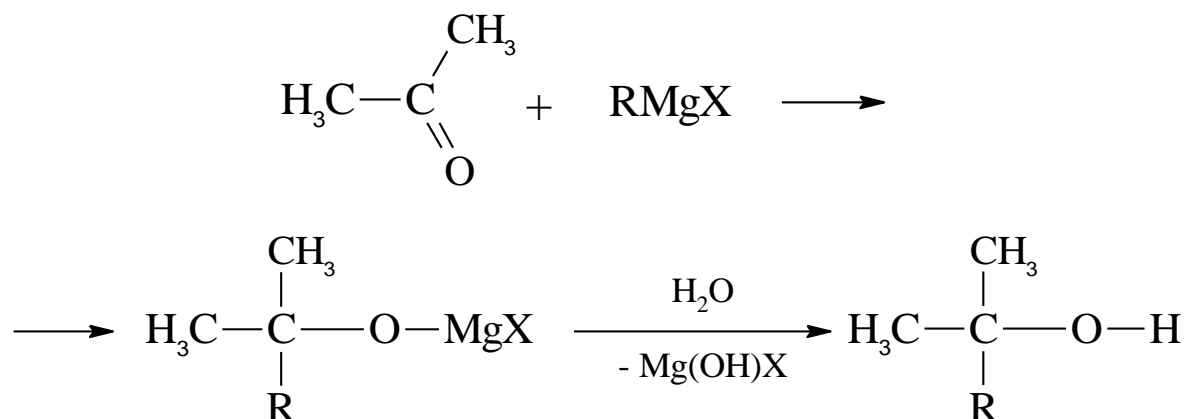
Взаимодействием реактива Гриньяра с формальдегидом можно получить практически любой первичный спирт (кроме метанола). Для этого продукт присоединения реактива Гриньяра гидролизуют водой:



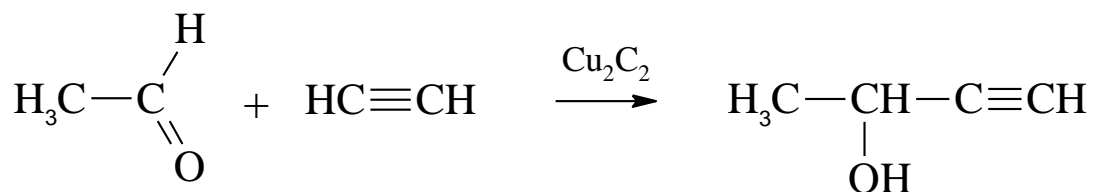
При использовании любых других алифатических альдегидов могут быть получены вторичные спирты:



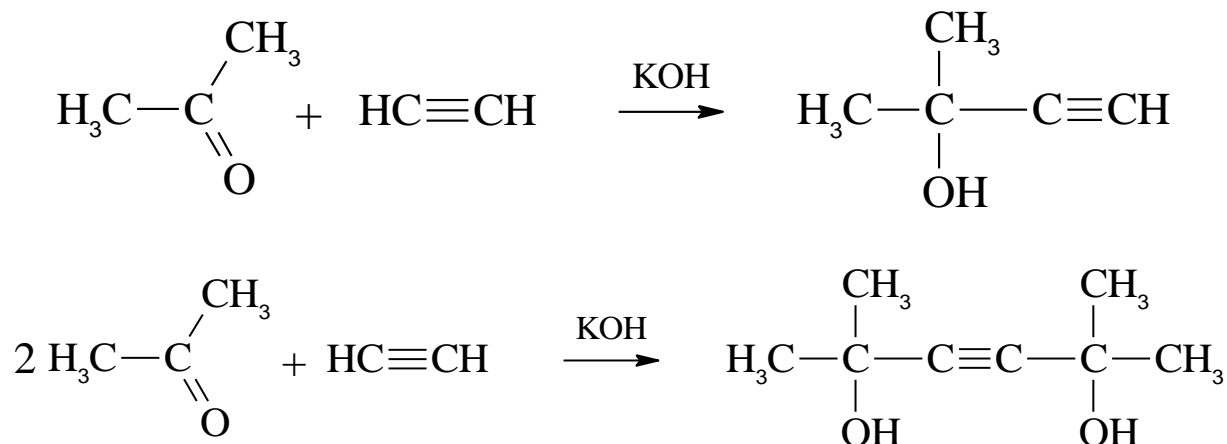
Взаимодействием реактивов Гриньяра с кетонами получают третичные спирты:



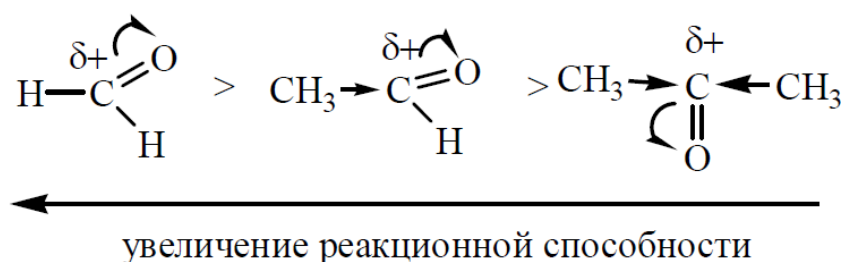
Присоединение ацетилена. Альдегиды присоединяют ацетилен в присутствии ацетиленида меди:



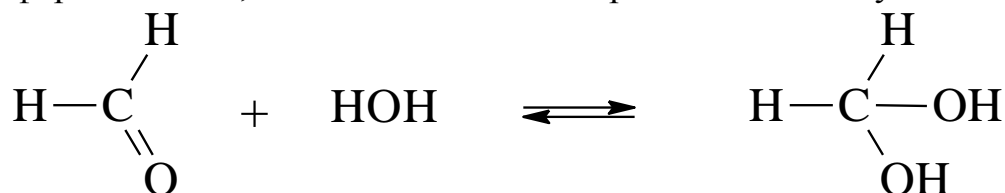
Присоединение ацетилен к кетонам осуществляют при каталитическом действии щелочи:



Присоединение воды. Воду могут присоединять не все альдегиды и кетоны. Связано это с их реакционной способностью. По активности в реакциях присоединения к карбонильной группе первые представители альдегидов и кетонов располагаются в ряд:

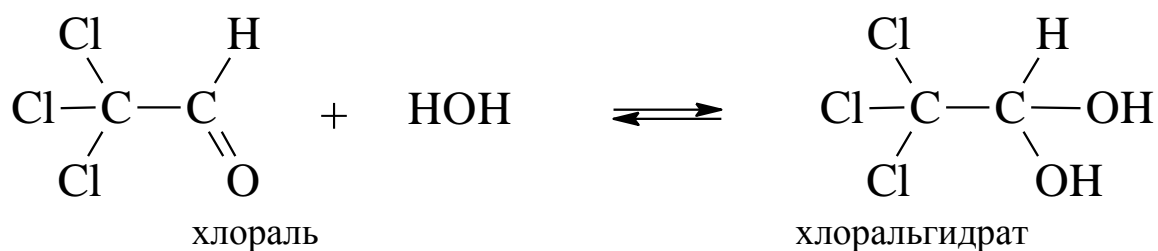


Такая закономерность объясняется величиной δ^+ -заряда на углеродном атоме карбонильной группы. Наибольший δ^+ -заряд на атоме углерода формальдегида, алкильные группы других альдегидов, а также кетонов из-за +I-эффекта частично гасят этот заряд. Поэтому самым активным в реакциях присоединения является формальдегид, именно он способен присоединять воду:



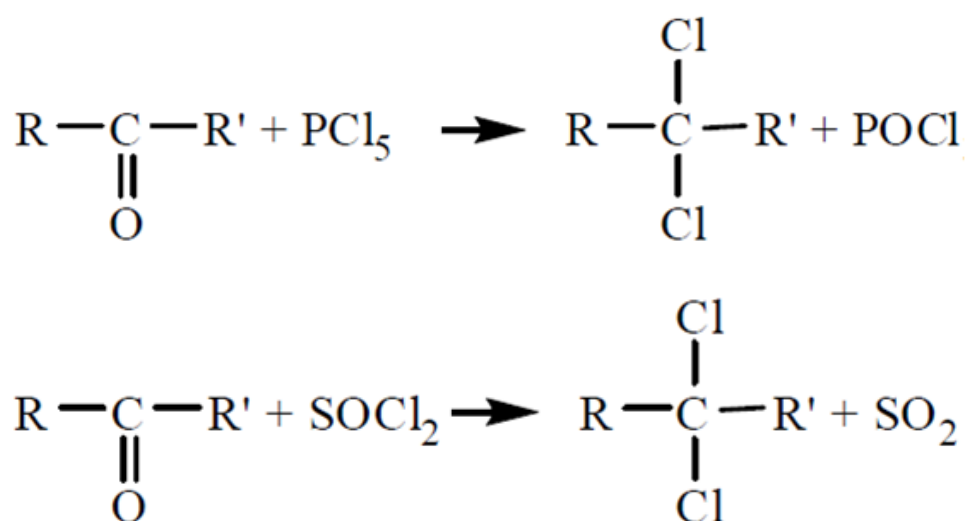
Однако известно, что гликоли с двумя гидроксильными группами у одного атома неустойчивы, при образовании они отщепляют воду и превращаются в альдегид. Поэтому данная реакция является равновесной, продукт присоединения воды существует только в водном растворе.

Жидкий хлораль присоединяет воду, образуя кристаллический хлоральгидрат:

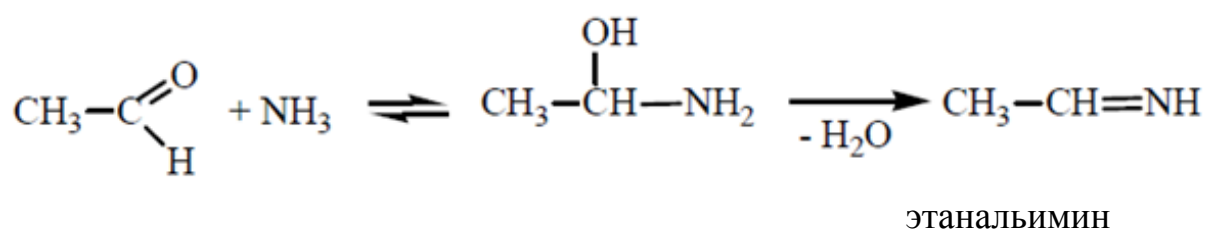


3.3.2. Реакции замещения карбонильного кислорода

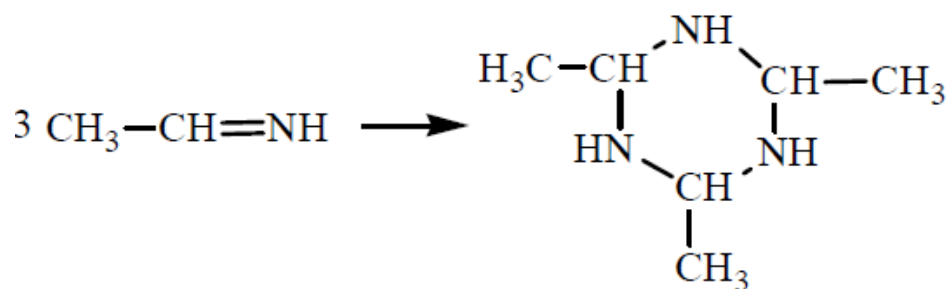
Реакции с галогенидами фосфора и серы. Альдегиды и кетоны взаимодействуют с галогенидами фосфора (III и V) и серы. Реакция идет как нуклеофильное присоединение. В результате образуются геминальные дигалогенпроизводные, например:



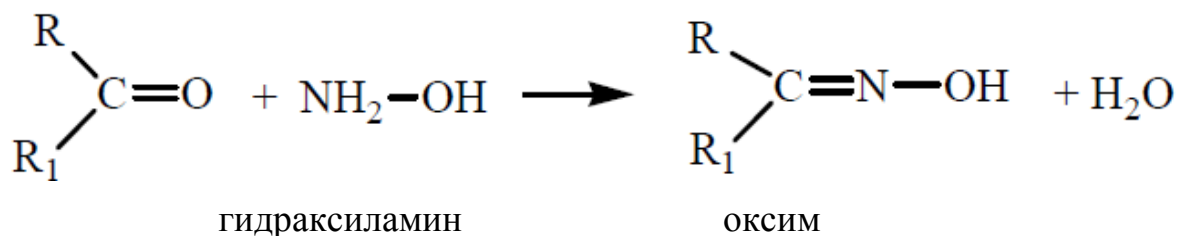
Реакции с аммиаком и его производными. Альдегиды, присоединяя аммиак, образуют неустойчивые соединения, которые дегидратируются в альдегидимины:



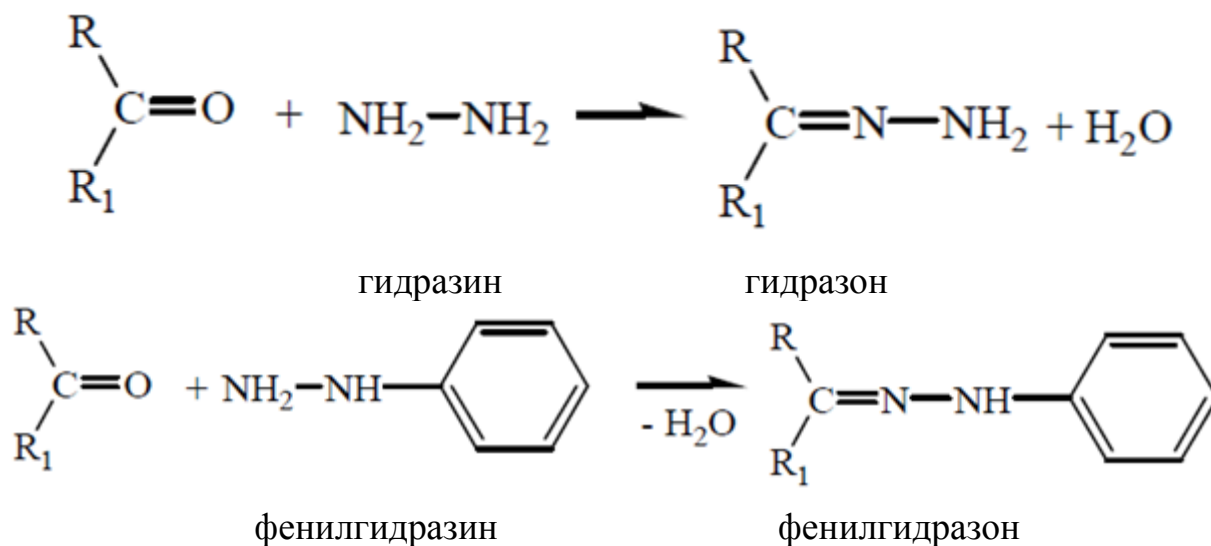
членные гетероциклические соединения:



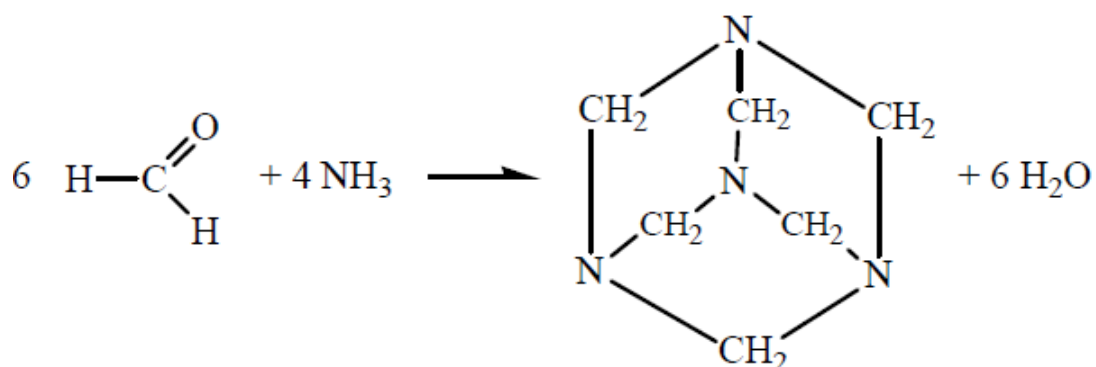
Особенно характерными для альдегидов и кетонов являются реакции с такими азотистыми основаниями, как гидроксилламин, гидразин, фенилгидразин:



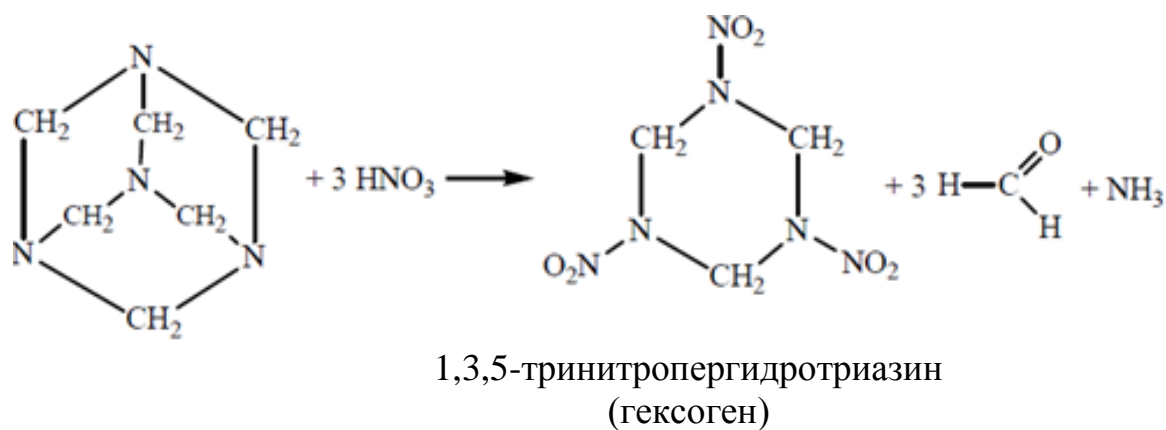
Аналогично образуются альдоксимы и кетоксимы. При взаимодействии с гидразином и фенилгидразином образуются гидразоны и фенилгидразоны соответственно:



Формальдегид взаимодействует с аммиаком с образованием гексаметилентетрамина, называемого также *уротропином*:

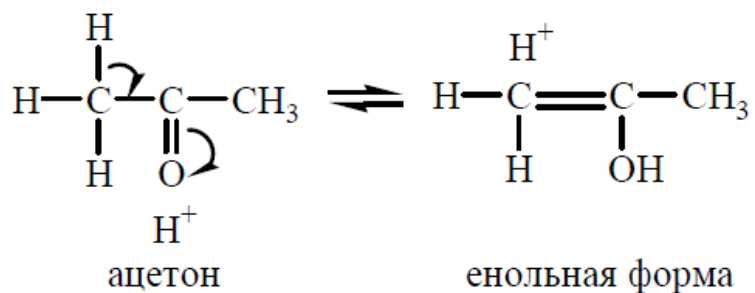


Реакция открыта А. М. Бутлеровым в 1860 г. Уротропин используется в урологии как антисептик; в виде комплекса с хлоридом кальция (кальцекс) – как противогриппозное средство. Спрессованный уротропин применяется в качестве бездымного твердого горючего (твердый спирт). Кроме того, он служит исходным веществом для синтеза мощного взрывчатого вещества – *гексогена*:



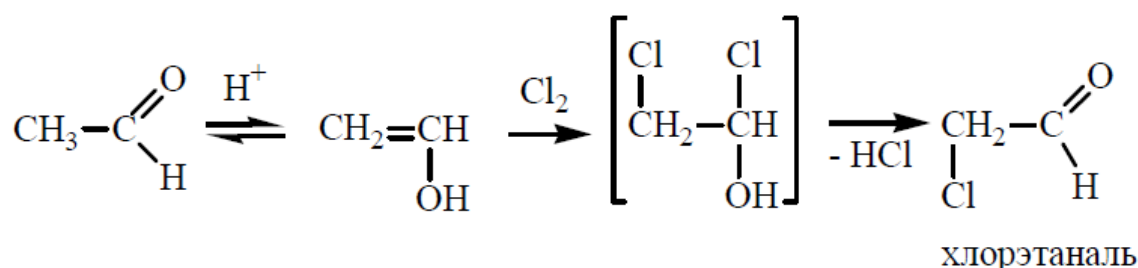
3.3.3. Реакции замещения в углеводородном радикале

Наличие на углеродном атоме карбонильной группы значительного положительного заряда сказывается на поведении атомов водорода, находящихся у соседнего с карбонильной группой атома углерода (*α-углеродного атома*). Эти атомы водорода легче, чем другие, удаляются из молекулы в виде протонов. Одним из проявлений этих отношений является реакция енолизации:

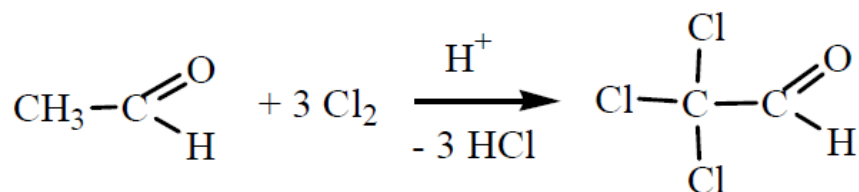


В кислой среде равновесие смещено в сторону образования енольной формы за счет протонизации водорода α -углеродного атома. При обычных условиях содержание енольной формы незначительно. Скорость большинства реакций альдегидов и кетонов, протекающих с замещением α -водородного атома, равна скорости образования енольной формы и не зависит от концентрации действующего реагента.

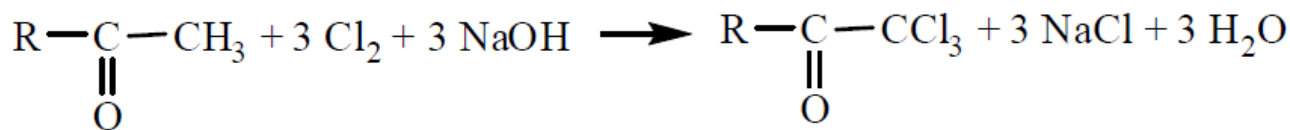
Галогенирование альдегидов и кетонов в кислой среде протекает через стадию образования енола и идет как присоединение по двойной связи. Образующееся неустойчивое соединение стабилизируется за счет отщепления хлороводорода:



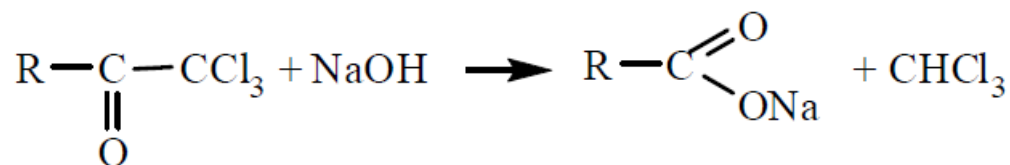
В избытке хлора получается хлораль (трихлорэтаналь):



Галогенирование в щелочной среде протекает легче, чем в кислой. При щелочном катализе продукты моногалогенирования выделить не удастся, реакция приводит к замещению всех атомов водорода у α -углеродного атома, например:



В избытке щелочи образующиеся трихлорпроизводные гидролизуются с образованием *галоформа* (хлороформа, бромформа или иодоформа) и соли карбоновой кислоты:



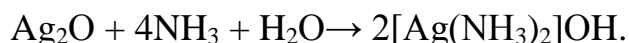
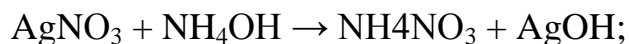
Галоформная реакция при иодировании приводит к образованию *иодоформа*, выделяющегося в виде плохо растворимого твердого вещества ярко-желтого цвета с характерным запахом. Эта реакция называется *иодоформной реакцией* или *пробой Люголя*. В галоформную реакцию вступают карбонильные соединения с фрагментом $\text{CH}_3\text{—C(O)R}$, где R может быть водородом или любым другим радикалом.

3.3.4. Реакции окисления

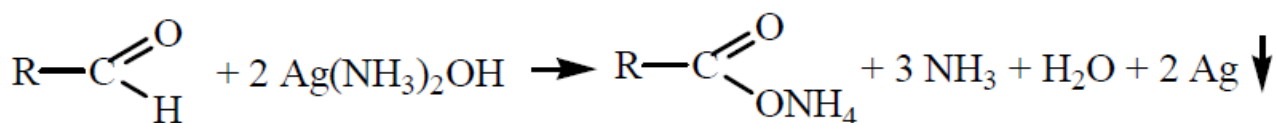
Альдегиды и кетоны по-разному относятся к действию окислителей. В целом реакционная способность кетонов ниже, чем альдегидов, так как карбонильная группа в молекуле кетона связана с двумя углеводородными радикалами, которые, обладая положительным индуктивным эффектом (+I), снижают частичный положительный заряд (δ^+) на карбонильном углероде и уменьшают величину дипольного момента группы CO. Кроме того, наличие двух радикалов в молекуле кетона снижает доступность карбонильной группы для реагента, т. е. с учетом стерического (пространственного) фактора также объяснима пониженная реакционная способность кетонов по сравнению с альдегидами.

Альдегиды легко (легче, чем спирты) окисляются в соответствующие карбоновые кислоты. Для их окисления можно использовать такие окислители, как оксид серебра, гидроксид меди (II), бромная вода, раствор перманганата калия и другие более сильные окислители.

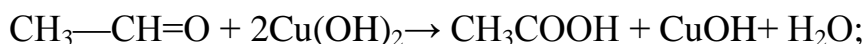
Качественных реакций для обнаружения альдегидной группы является реакция окисления альдегидов свежеприготовленным аммиачным раствором оксидом серебра (реактив Толленса) – реакция «серебряного зеркала»:



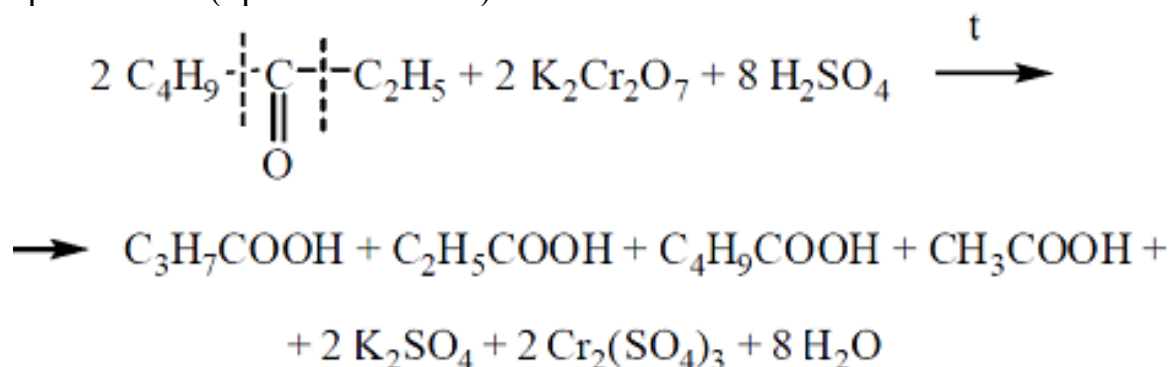
В растворе аммиака оксид серебра образует комплексное соединение, при действии которого на альдегид при небольшом нагревании происходит окислительно-восстановительная реакция. Альдегид окисляется в соответствующую кислоту (точнее, в ее аммонийную соль), а комплексный катион восстанавливается до металлического серебра, которое дает блестящий тонкий налет на стенках сосуда. Эта реакция называется реакцией «серебряного зеркала»:



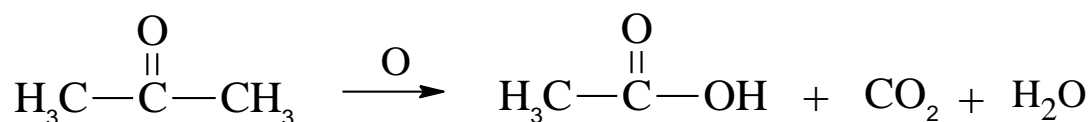
Другая качественная реакция на альдегиды – окисление гидроксидом меди (II). При окислении альдегида светло-голубой гидроксид меди (II) превращается в желтый гидроксид меди (I) при комнатной температуре. Если подогреть раствор, то гидроксид меди (I) превращается в оксид меди (I) красного цвета, который плохо растворим в воде и выпадает в осадок:



Кетоны не окисляются ни реактивом Толленса, ни гидроксидом меди (II). Для их окисления необходимы жесткие условия – нагревание с азотной кислотой или хромовой смесью. При этом происходит разрыв углеродной цепи по обе стороны от карбонильной группы. И в общем случае получается смесь четырех кислот (правило Попова):

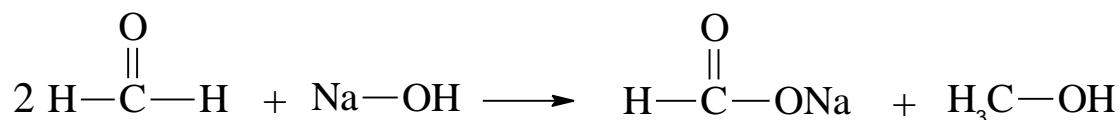


При окислении ацетона в жестких условиях получают уксусную кислоту, углекислый газ и воду, так как образующаяся муравьиная кислота в этих условиях окисляется до CO_2 и H_2O :

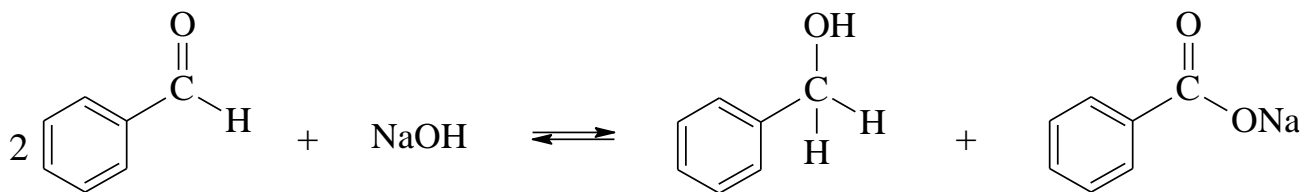


3.3.5. Реакция диспропорционирования (реакция Канницаро)

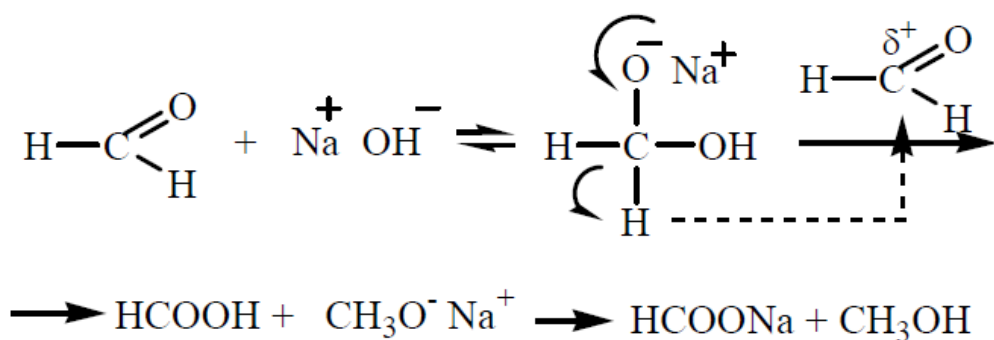
При действии сильных щелочей – гидроксида натрия или калия – формальдегид претерпевает окисление–восстановление (диспропорционирование), при котором одна молекула альдегида окисляется до кислоты, а вторая восстанавливается до спирта:



Таким же образом ведет себя бензальдегид. При нагревании его с концентрированной щелочью исчезает запах горького миндаля и образуются бензиловый спирт и соль бензойной кислоты:



Механизм реакции Канниццаро заключается в нуклеофильном присоединении к формальдегиду (или бензальдегиду) гидроксид-иона:

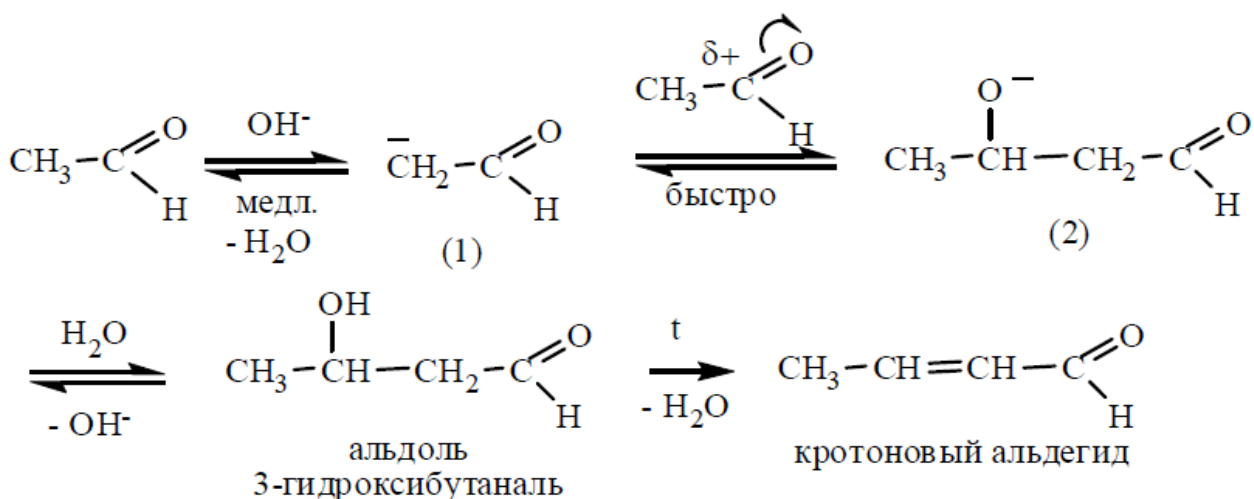


В образовавшемся анионе происходит перенос гидридиона ко второй молекуле метанала за счет *p*- π -сопряжения.

3.3.6. Реакции конденсации

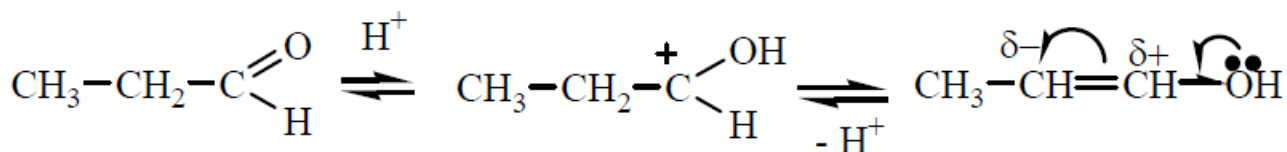
Альдольно-кетоновая конденсация. Эта реакция открыта русским химиком А. П. Бородиным. В реакцию вступают альдегиды, имеющие подвижные атомы водорода (у α -углеродного атома). При конденсации оксосоединений одновременно вовлекаются в реакцию α -метиленовая группа одной молекулы и оксогруппа второй молекулы. Альдегиды вступают в эти реакции значительно легче, чем кетоны, – уже под влиянием слабой щелочи или разбавленной кислоты.

Щелочной катализ. Механизм катализируемых основаниями реакций конденсации можно рассмотреть на примере уксусного альдегида. На первой стадии катализатор отщепляет от метиленового компонента протон. Вторая стадия реакции конденсации заключается в нуклеофильной атаке аниона (1) положительно заряженного атома углерода карбонильного компонента. Реакция завершается взаимодействием аниона (2) с молекулой воды и регенерацией катализатора гидроксид-иона:

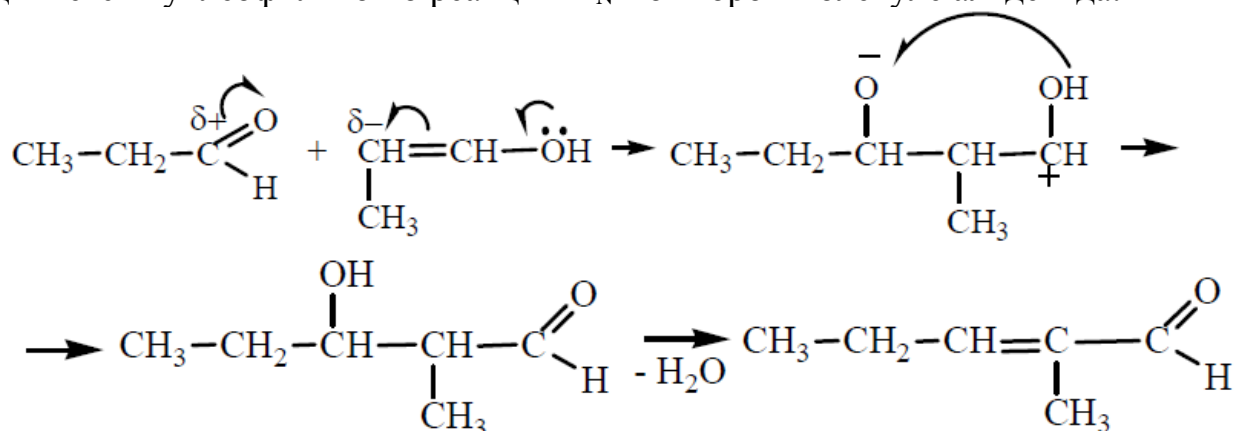


Образовавшийся альдоль (альдегидоспирт) устойчив только при низких температурах. При нагревании альдоли отщепляют воду и образуются ненасыщенные оксоединения. Конденсация по такому механизму альдегидов носит название *альдольно-кротоновой конденсации*.

Кислотный катализ. Суть этого механизма реакции состоит в том, что минеральная кислота (серная, фосфорная, соляная) протонирует атом кислорода карбонильной группы альдегида или кетона. В образовавшемся карбокатионе протон отщепляется от соседней метиленовой группы, при этом образуется енол:



Несмотря на то, что равновесие реакции сильно смещено влево и концентрация енола небольшая, именно енольная форма реагирует далее с альдегидом или кетоном. В еноле вследствие большого +М-эффекта гидроксигруппы π -электронная плотность двойной связи смещена от нее. Поэтому енол присоединяется нуклеофильно по реакции A_N ко второй молекуле альдегида:



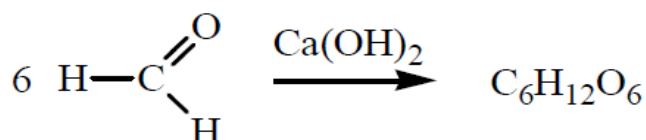
Отличительной чертой реакций конденсации, проводимых в присутствии кислот, является то, что остановить реакцию на стадии образования аль-

доля обычно не удается, так как сразу отщепляется вода и получается продукт кротоновой конденсации.

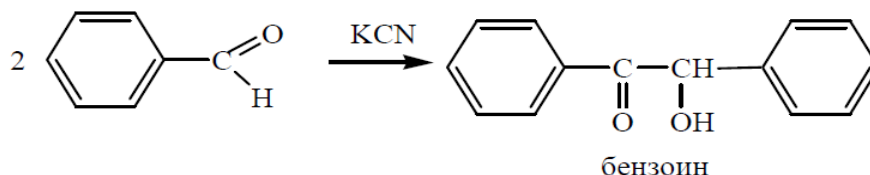
В реакциях конденсации *метиленовыми* компонентами могут быть не только карбонильные соединения, но и любые соединения, обладающие СН-кислотностью, т. е. соединения, у которых с атомом углерода связаны атомы водорода, способные при действии оснований отщепляться в виде протона. Например, в качестве метиленовой компоненты могут быть использованы нитрометан, нитрил уксусной кислоты и др.

В качестве *карбонильного* компонента используют альдегид с большим положительным зарядом на атоме углерода карбонильной группы. По карбонильной активности метаналь превосходит все альдегиды, поэтому в присутствии основных катализаторов он легко реагирует с алифатическими альдегидами, не давая возможности последним самоконденсироваться. Но в качестве метиленового компонента формальдегид может реагировать только в исключительных случаях, так как у него нет подвижных α -водородных атомов.

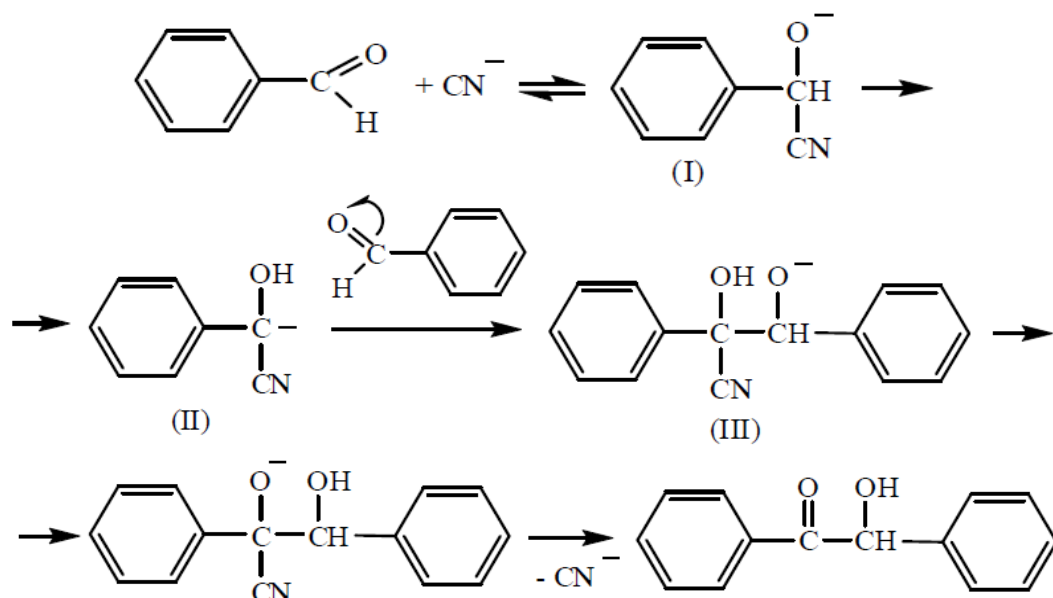
При использовании менее сильных оснований – $\text{Ca}(\text{OH})_2$ или $\text{Ba}(\text{OH})_2$ – формальдегид конденсируется с образованием смеси изомерных гексоз (синтез А. М. Бутлерова):



Бензоиновая конденсация протекает при катализе цианида калия в водно-спиртовом растворе:



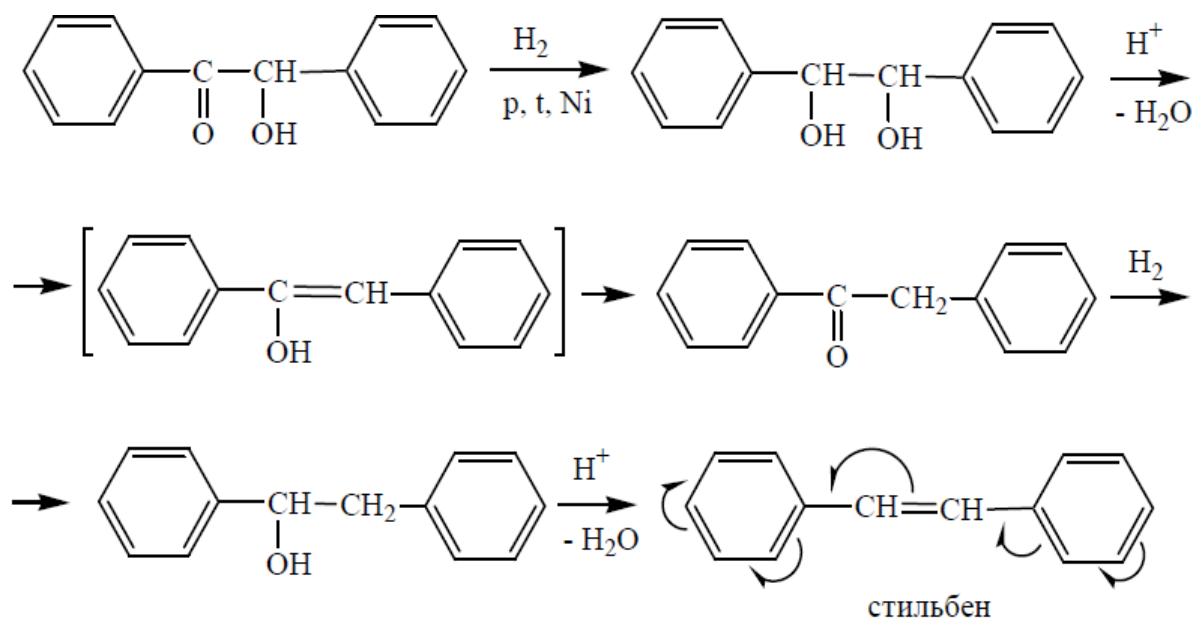
Механизм реакции:



На первой стадии анион CN^- атакует атом углерода карбонильной группы. В образовавшемся аддукте (I) атом водорода обладает протонной подвижностью, так как находится под влиянием двух электроноакцепторных групп $-\text{C}_6\text{H}_5$ и $-\text{CN}$. Он может отщепиться в виде протона и затем присоединиться по месту с наибольшей электронной плотностью атома кислорода, образуя анион (II). Этот анион устойчив, так как его отрицательный заряд делокализован в *орто*-, *пара*-положениях кольца и на CN-группе.

Присоединение аниона (II) ко второй молекуле бензальдегида является лимитирующей стадией всей реакции. Затем атом водорода гидроксильной группы в продукте присоединения (III), обладающей кислотностью, отщепляется в виде протона и присоединяется к несущему полный отрицательный заряд атому кислорода, после чего реакция завершается вытеснением иона CN^- , играющего роль катализатора.

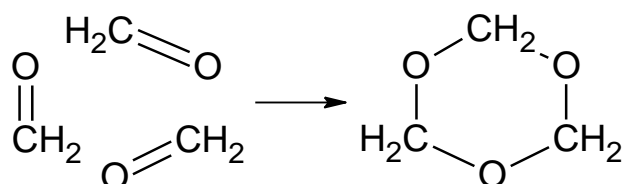
Кроме самого бензальдегида подобным образом реагируют только его гомологи и алкоксипроизводные. Производные бензальдегида, содержащие электроноакцепторные группы ($-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$) или сильные электронодонорные группы [$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{OH}$], не вступают в бензоиновую конденсацию. Бензоиновая конденсация используется при получении 1,2-дифенилэтена (*стильбена*):



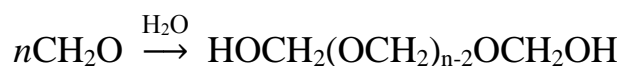
Стильбен – основа сцинтилляционных счетчиков (приборов для регистрации ядерных излучений).

3.3.7. Реакции олиго- и полимеризации

Эти реакции характерны для альдегидов алифатического ряда. Кетоны не полимеризуются. Так, *газообразный* метаналь самопроизвольно тримеризуется до циклического ацетала – 1,3,5-триоксана:

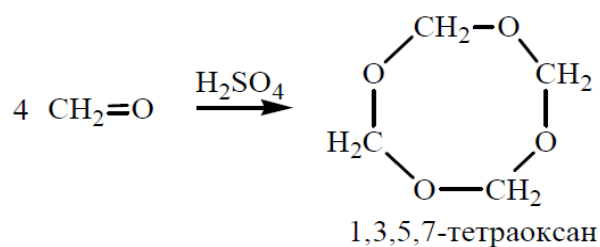


При стоянии *водного* раствора метаналья (формалина) происходит самопроизвольная полимеризация и выпадение в осадок продукта полимеризации линейного полимера – *параформа* (полиоксиметилена):

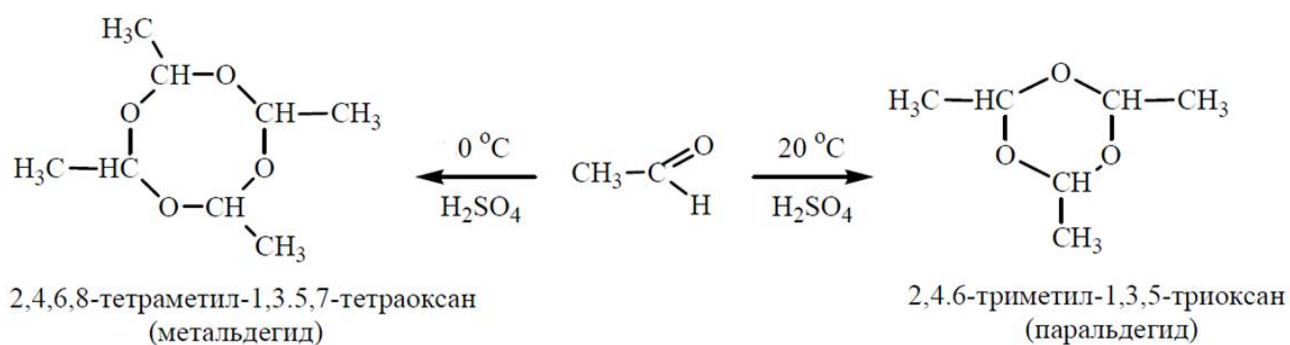


Степень полимеризации n равно нескольким сотням единиц.

В присутствии серной кислоты метаналь тетрамеризуется:



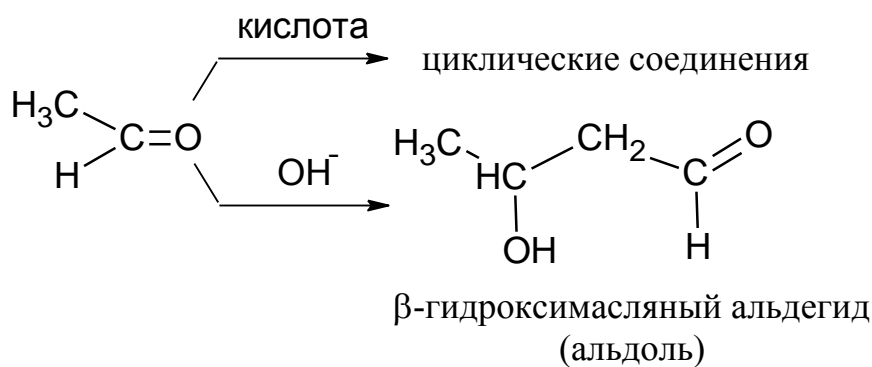
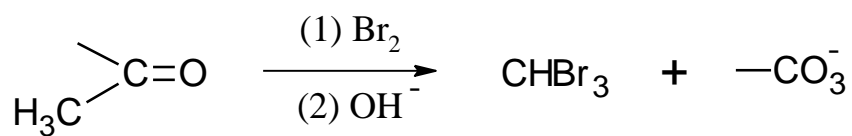
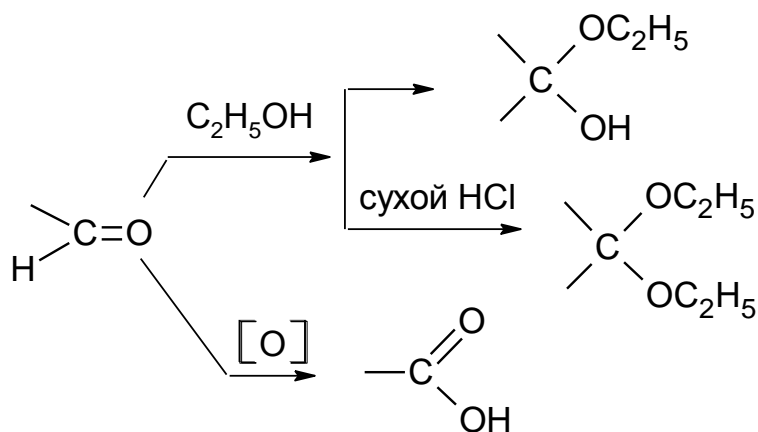
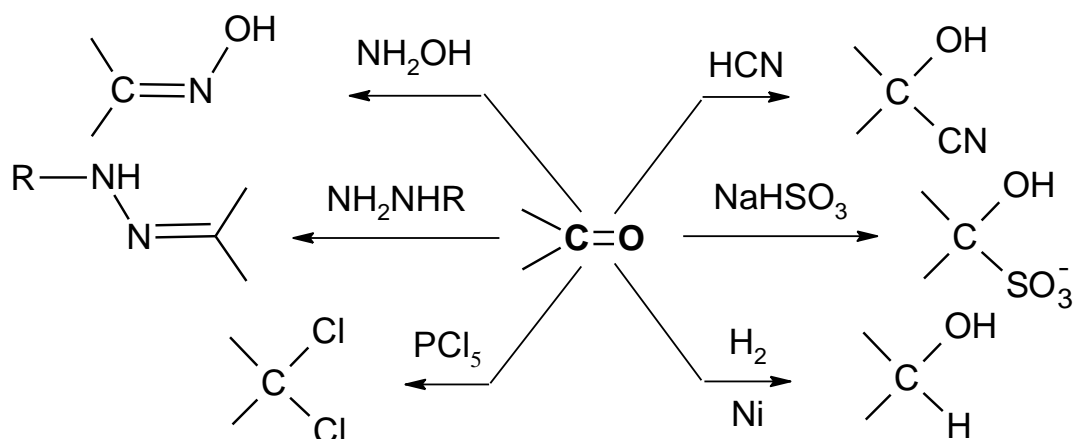
Этаналь также может полимеризоваться. Например, в присутствии серной кислоты этаналь образует тример (20 °С), а при температуре ниже 0 °С – тетрамер:



Паральдегид используется как успокоительное и снотворное средство, метальдегид – как твердое горючее.

3.4. Краткое повторение

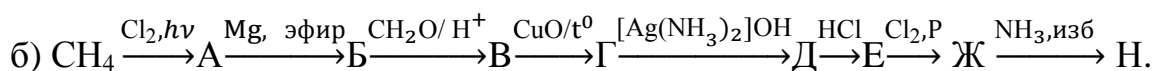
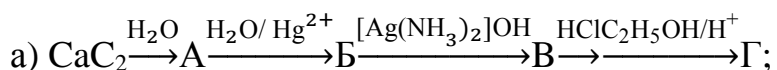
Типичные реакции альдегидов и кетонов:



Вопросы для самостоятельной работы

1. В чем заключается разница в электронном строении двойной связи в альдегидах и алкенах?
2. Укажите основные отличия химических свойств альдегидов и кетонов.
3. Приведите примеры реакций присоединения, характерных для альдегидов.
4. Как в две стадии из уксусного альдегида получить бромэтан?
5. Укажите структуру продукта, образующегося из этаналь (ацетальдегида) при альдольной конденсации
6. Как должен подействовать концентрированный водный раствор щелочи на этаналь (ацетальдегид)?
7. Напишите схему реакции гидрирования ацетона. Назовите полученный продукт.
8. Определите строение соединения состава C_4H_8O , если известно, что оно при каталитическом восстановлении образует вторичный бутиловый спирт.
9. Какие спирты образуются при восстановлении водородом в присутствии никелевых катализаторов следующих веществ: а) масляного альдегида; б) 2-метилпентанона-3?
10. Приведите уравнение реакции с участием альдегида, в результате которой образуется двухатомный спирт.
11. Вычислите массу ацетальдегида, полученного окислением этилена, если на реакцию затрачено 5,6 л кислорода. Напишите уравнение реакции присоединения гидросульфита натрия к формальдегиду.
12. Приведите механизм реакции присоединения циановодородной кислоты к пропионовому альдегиду.
13. Напишите уравнение реакции присоединения воды к трихлор-уксусному альдегиду. Объясните, почему продукт обладает большей устойчивостью, чем гидрат формальдегида.
14. Какие вещества образуются при действии хлорида фосфора (V) на следующие соединения: а) пропаналь; б) бутанон; в) бензофенон?
15. Напишите реакцию получения бутанона из бутанола-1.
16. Соединение неизвестного строения состава $C_4H_8Cl_2$ нагрели с водным раствором гидроксида натрия и получили органическое соединение, которое при окислении гидроксидом меди (II) превратилось в соединение состава $C_4H_8O_2$. Определите строение исходного соединения.
17. Вещество состава $C_5H_{10}O$ не реагирует со свежесажленным гидроксидом меди (II) в присутствии NaOH. При частичном восстановлении водородом в присутствии катализаторов гидрирования оно превращается во вторичный спирт симметричного строения, а при полном восстановлении – в *n*-пентан. Определите строение исходного соединения и назовите его по систематической номенклатуре.

18. Напишите химические уравнения, соответствующие схемам а и б:



19. Бесцветный газ А немного легче воздуха, почти неимеющий запаха, при окислении кислородом в присутствии хлоридов палладия и меди превращается в соединение В. При пропускании паров вещества В вместе с водородом над нагретым никелевым катализатором образуется соединение С, обладающее наркотическим действием. Приведите формулы веществ А, В, С. Напишите уравнения реакций.

20. Пары 1,2 моля одноатомного первичного спирта пропустили с воздухом над раскаленной медной сеткой. Реакционную смесь охладили и пропустили в аммиачный раствор оксида серебра. Образовавшийся осадок массой 129,6 г отфильтровали. Раствор подкислили, проэкстрагировали эфиром и полученную после отгонки эфира смесь нагрели с концентрированной серной кислотой. При этом получили 52,8 г сложного эфира. Какой спирт был взят? С каким выходом протекало его окисление, и какой эфир был получен?

Лабораторная работа 3. Альдегиды и кетоны

Опыт 1. Окислительно-восстановительная реакция Формальдегида

Реактивы и оборудование: раствор формальдегида, индикатор метиловый оранжевый, 1 пробирка.

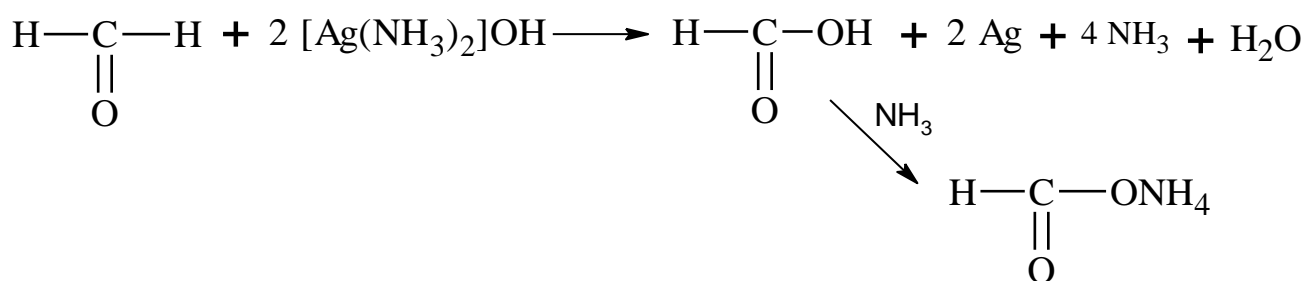
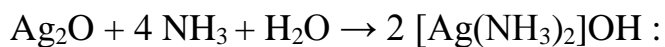
Выполнение опыта: в пробирку поместите 1 мл раствора формальдегида и добавьте 1 каплю индикатора (диапазон изменения окраски pH 4,8 – 6,0). Наблюдается появление красного окрашивания. Запишите наблюдения. Дайте объяснение наблюдаемому явлению.

Опыт 2. Окисление альдегидов аммиачным раствором оксида серебра (реакция «серебряного зеркала»)

Реактивы и оборудование: 0,2 н. раствор нитрата серебра (AgNO_3), раствор аммиака (NH_4OH), 1 %-ный раствор формалина, 1 пробирка, водяная баня, электроплитка.

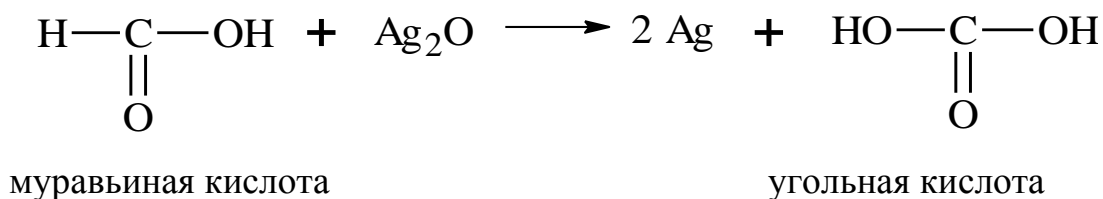
Выполнение опыта: в пробирку внесите 1 мл раствора нитрата серебра, 1 мл раствора гидроксида натрия. К полученному бурому осадку добавьте несколько капель раствора аммиака, до растворения осадка. Затем к полученному прозрачному раствору добавьте 1 мл раствора формалина. Пробирку слегка подогрейте. Наблюдается почернение или даже побурение бесцветного раствора, дальнейшее нагревание которого без встряхивания приводит к образованию блестящего зеркального налета серебра на внутренних стенках пробирки. Поэтому реакцию окисления альдегидов аммиачным раствором оксида серебра называют реакцией «серебряного зеркала».

Ход реакции:



формиат аммония

При избытке серебряного реактива муравьиная кислота окисляется до угольной кислоты, так как в своем составе содержит карбонильную группу:

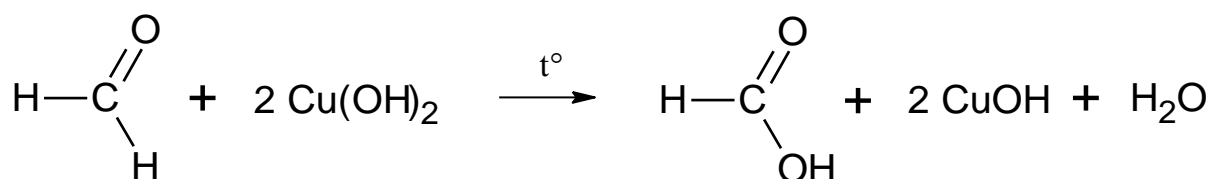


Опыт 3. Окисление альдегидов гидроксидом меди (II) в щелочном растворе

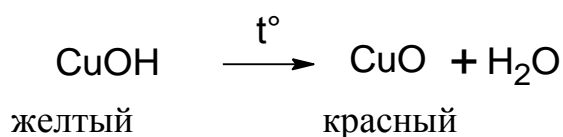
Реактивы и оборудование: 2 н. раствор едкого натра (NaOH), 0,2 н. раствор медного купороса (CuSO₄), 1 %-ный раствор формалина, 1 пробирка, водяная баня, электроплитка.

Выполнение опыта: в пробирку внесите 1мл раствора гидроксида натрия и добавьте 3 капли раствора медного купороса. К выпавшему осадку гидроксида меди прибавьте 1 мл раствора формалина и взболтайте раствор. Нагрейте. Образуется желтый осадок, краснеющий при нагревании.

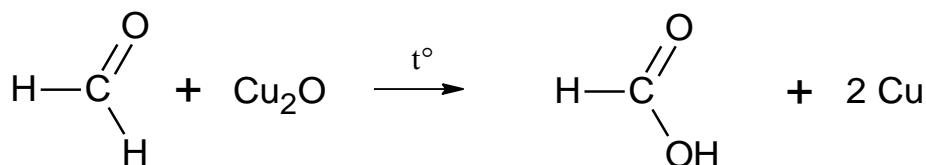
Ход реакции:



Желтый осадок гидроксида меди (I) при нагревании легко теряет воду и превращается в оксид меди (II) красного цвета:



В некоторых случаях, в частности у формальдегида, являющегося наиболее активным из альдегидов, реакция может идти и дальше – до образования металлической меди («медного зеркала»):



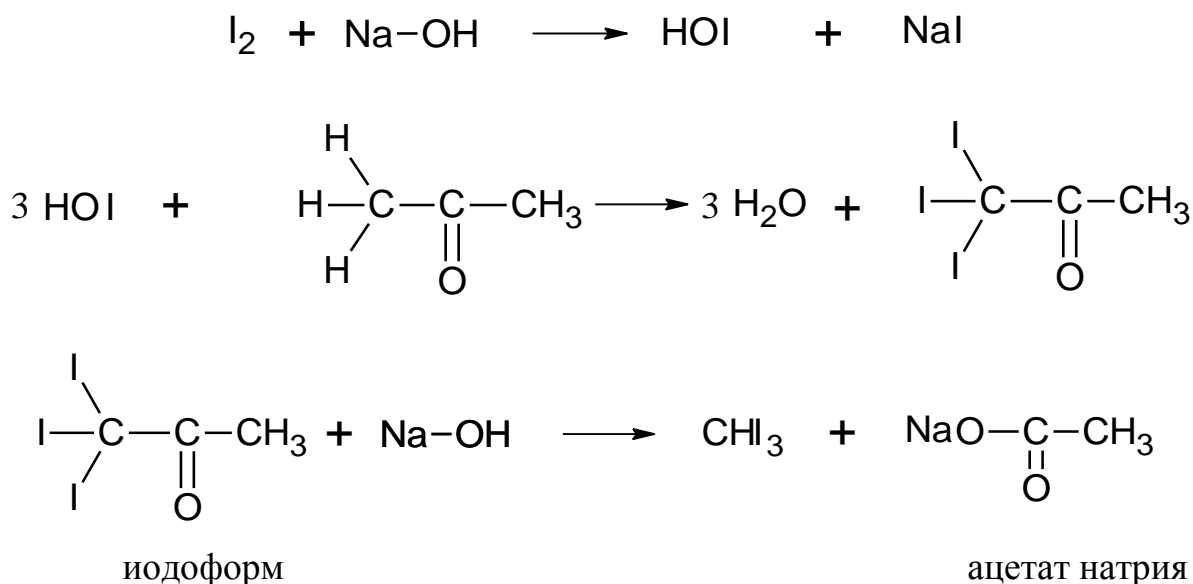
Опыт 4. Иодоформная проба на ацетон

Реакция называется пробой Либена и применяется для открытия ацетона.

Реактивы и оборудование: ацетон, раствор иода в иодиде калия (I_2+KI), 2 н. раствор гидроксида натрия ($NaOH$), 1 пробирка.

Выполнение опыта: в пробирку поместите 1 мл раствора иода в иодиде калия и прибавьте 3 капли раствора гидроксида натрия. К раствору добавьте 3 капли ацетона. Наблюдается мгновенное выпадение желтовато-белого осадка иодоформа с характерным запахом.

Ход реакции:

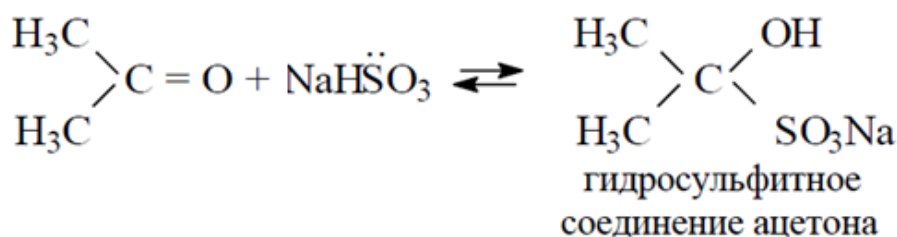


Опыт 5. Реакция ацетона с гидросульфитом (бисульфитом) натрия

Реактивы и оборудование: ацетон, насыщенный раствор бисульфита натрия ($NaHSO_3$), 1 пробирка.

Выполнение опыта: в пробирку поместите 5 капель раствора бисульфита натрия, добавьте 5 капель ацетона и встряхните пробирку. Наблюдается выпадение кристаллического осадка бисульфитного соединения ацетона.

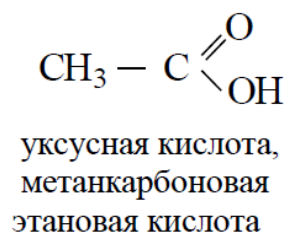
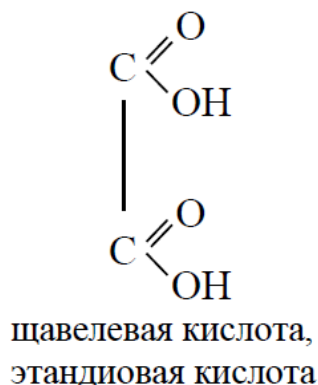
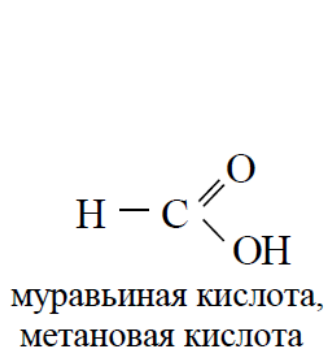
Ход реакции:



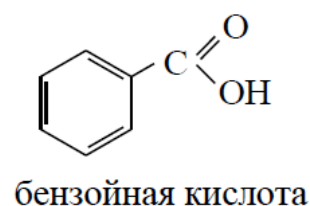
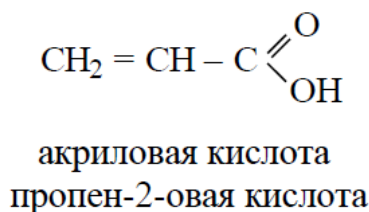
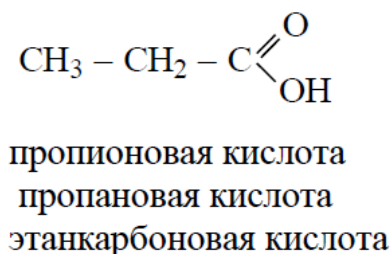
Приведенная реакция представляет один из многочисленных примеров присоединения по карбонильной группе. Запишите наблюдения и уравнение реакции.

4. Карбоновые кислоты и их производные

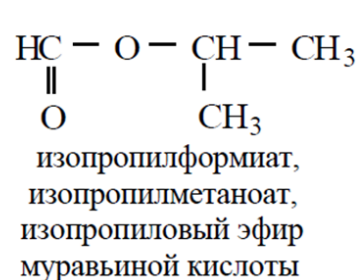
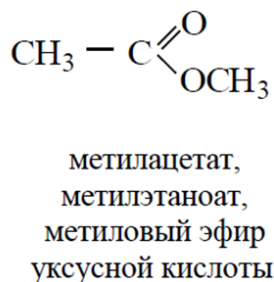
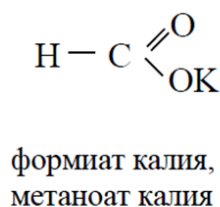
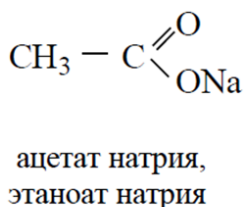
Карбоновые кислоты – органические соединения, содержащие в своей молекуле карбоксильную группу –COOH, связанную с углеводородным радикалом. В зависимости от числа карбоксильных групп карбоновые кислоты делятся на одноосновные (монокарбоновые) и многоосновные (дикарбоновые, трикарбоновые и т. д.).



В зависимости от характера и строения углеводородного радикала различают алифатические кислоты (пропановая, акриловая кислоты) и ароматические (бензойная кислота).

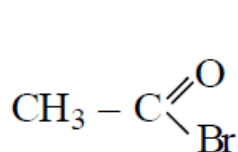


К важнейшим производным карбоновых кислот относятся соли (ацетат натрия, формиат калия), сложные эфиры (метилацетат и изопропилацетат) а также галогенангидриды, ангидриды и амиды карбоновых кислот.

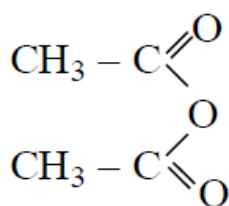


Галогенангидридами карбоновых кислот называют продукт замещения гидроксильной группы кислоты на атом галогена (бромангидрид уксусной кислоты). Ангидриды карбоновых кислот могут рассматриваться как продукт де-

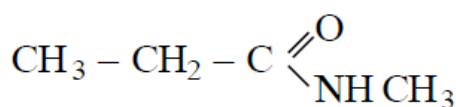
гидратации двух молекул кислоты (ангидрид уксусной кислоты). Амиды кислот – продукт замещения гидроксильной группы кислоты на аминогруппу (или замещенную аминогруппу).



бромангидрид
уксусной кислоты
ацетилбромид

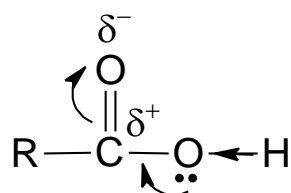


ангидрид
уксусной кислоты
ацетангидрид



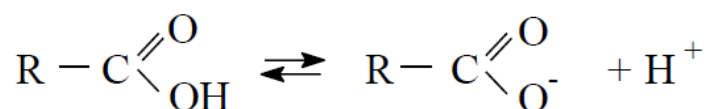
метиламид
пропионовой кислоты

Строение карбоновых кислот. Атом углерода карбонильной группы находится в состоянии sp^2 -гибридизации. Он образует три σ -связи – две с атомами кислорода и одну с водородом (муравьиная кислота) или с углеродом. Негибридизованные p -орбитали атома углерода карбонильной группы и атома кислорода перекрываются с образованием π -связи. Наличие у атома кислорода на p -орбитали неподеленной электронной пары, находящейся в сопряжении с двойной связью карбонильной группы (p - π -сопряжение), приводит к возникновению положительного мезомерного эффекта (+M), который гасит частичный положительный заряд атома углерода карбонильной группы:



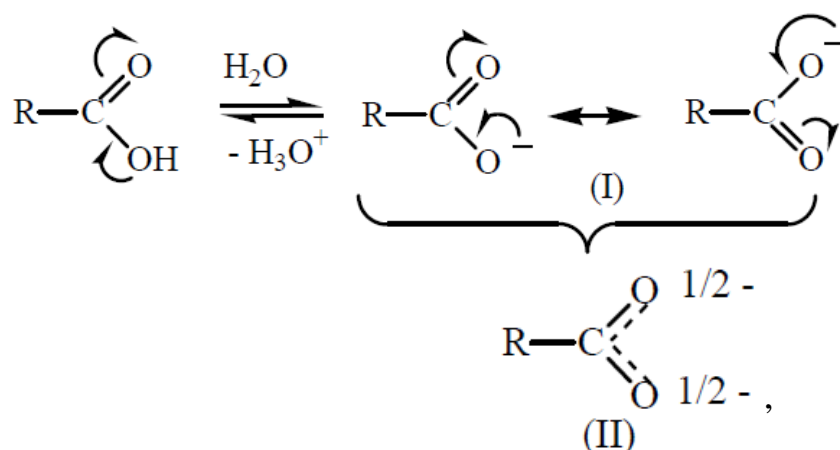
Поэтому по сравнению с альдегидами и кетонами атом углерода карбонильной группы в кислоте имеет меньший положительный заряд, что приводит к уменьшению поляризации карбонильной группы. В результате двойная связь $\text{C}=\text{O}$ в карбоксильной группе фактически неспособна к реакциям присоединения.

Так как пара атома кислорода вследствие +M-эффекта частично ушла на образование связи с атомом углерода карбонильной группы, возрастает полярность связи $\text{O}-\text{H}$ гидроксильной группы и катион водорода способен легче отщепляться. Таким образом, *возрастают кислотные свойства гидроксильной группы* в карбоновых кислотах по сравнению со спиртами и фенолами. В водном растворе карбоновые кислоты диссоциируют.



Однако большинство из них являются слабыми электролитами, имеющими степень диссоциации $\alpha < 1$. Химическое равновесие между ионами (продуктами диссоциации) и недиссоциированными молекулами карбоновых кислот выражается константой кислотности K_a , которая по существу является константой равновесия и константой диссоциации. Значения pK_a ($pK_a = -\lg K_a$) для одноосновных карбоновых кислот находятся в интервале 3,7–6,0.

При отщеплении катиона водорода образуется анион кислоты (карбоксилат-ион):



формула которого должна отражаться структурой (I). Однако вследствие +М-эффекта кислорода происходит выравнивание длин и энергий связей С–О и истинная структура образующегося аниона представляется формулой (II). Связи атома углерода с атомами кислорода становятся полуторными. Такое явление выравнивания связей называется *мезомерией*. Выравнивание электронной плотности в молекуле по сравнению с крайними структурами с энергетической точки зрения всегда более выгодно. Таким образом, карбоксилат-анион более устойчив, чем карбоновая кислота. И это также является причиной легкого отщепления протона от гидроксильной группы кислот, т. е. причиной проявления кислотных свойств молекулы.

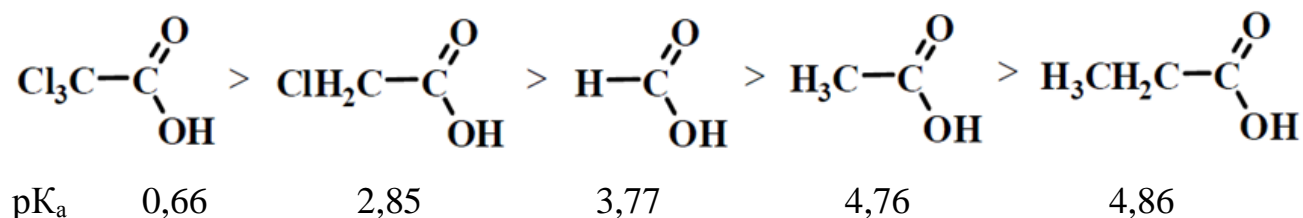
Введение в радикал вместо атома Н *электроноакцепторных группировок*, особенно в α -положение, уменьшает электронную плотность у атома С карбонильной группы, что приводит к увеличению силы кислоты.



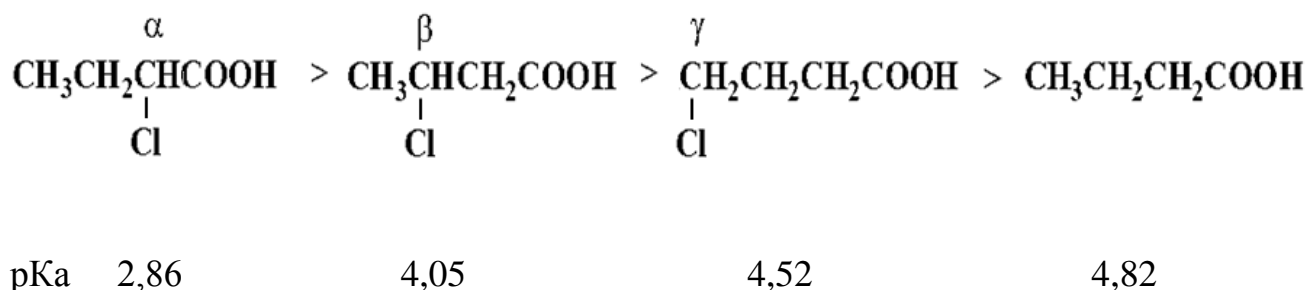
Присутствие донорного заместителя приводит к уменьшению силы кислоты. Если R – донор, то кислота более слабая, чем H-COOH.



Если R – акцептор, то кислота более сильная, чем HCOOH. Примеры:

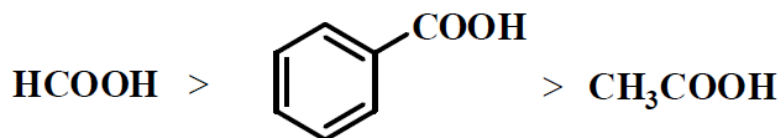


По мере удаления заместителя от карбоксильной группы его влияние на кислотность быстро ослабевает:

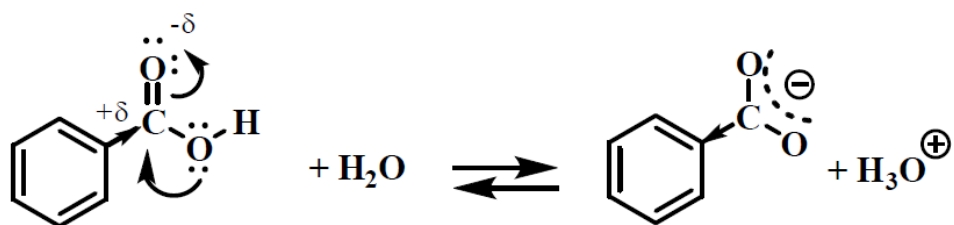


Органические карбоновые кислоты являются слабыми кислотами, за исключением муравьиной кислоты (это объясняется отсутствием электронодонорного эффекта алкильных групп). Они слабее, чем HCl, HNO₃, но сильнее, чем угольная кислота.

Бензойная кислота является более слабой, чем муравьиная, но более сильной, чем уксусная кислота.



Согласно этим данным по сравнению с метильной группой фенильная группа является электроакцепторной и несколько стабилизирует карбоксилат-анион.

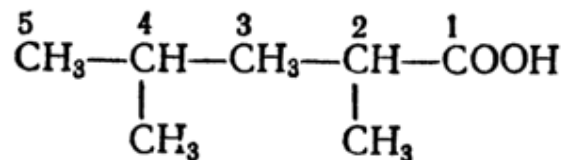


Электроноакцепторные заместители ароматического ядра повышают кислотность, а электронодонорные оказывают противоположное действие.

		>		>	
	<i>м</i> -нитробензойная		бензойная		<i>п</i> -метоксибензойная
	кислота		кислота		кислота
pKa	3,49		4,21		4,47

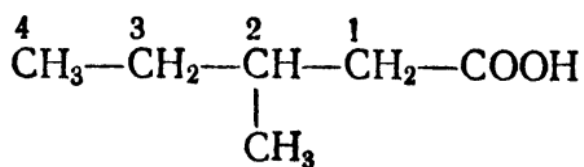
4.1. Номенклатура карбоновых кислот

По систематической номенклатуре названия монокарбоновых кислот производят от названий углеводородов с тем же числом атомов углерода, добавляя к ним суффикс –овая. Положение радикалов и заместителей в главной цепи обозначают цифровыми индексами, при этом атом углерода карбоксильной группы получает первый номер. Например:

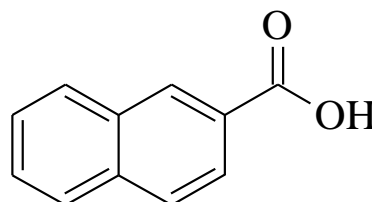


2,4-диметилпентановая кислота

Карбоксильная группа также может рассматриваться в качестве самостоятельного заместителя, при этом она обозначается в названии главной углеводородной цепи окончанием «карбоновая кислота». Например:

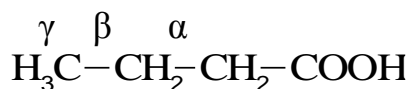


2-метилбутан-1-карбоновая
кислота

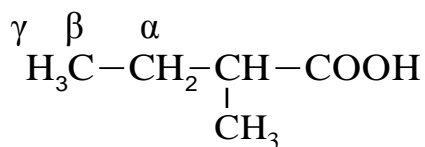


нафталин-2-карбоновая
кислота

Для распространенных монокарбоновых кислот природного происхождения чаще всего используют тривиальные названия. Положение заместителей по отношению к карбоксильной группе обозначают при этом греческими буквами. Например:



n-масляная кислота,
бутановая кислота,
пропан-1-карбоновая кислота

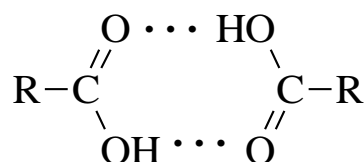


α -метилмасляная кислота,
2-метилбутановая кислота,
бутан-2-карбоновая кислота

4.2. Физические свойства карбоновых кислот

Низшие члены гомологического ряда насыщенных алифатических монокарбоновых кислот (жирных кислот) представляют собой бесцветные жидкости с раздражающим резким (C_1 до C_3) или прогорклым (напоминающим запах пота) (C_4 – C_9) запахом. Высшие гомологи являются твердыми соединениями, лишенными запаха.

Вследствие высокой полярности связи C–H монокарбоновые кислоты образуют более прочные межмолекулярные водородные связи, чем спирты или фенолы. Поэтому низшие карбоновые кислоты менее летучи, чем можно было бы ожидать на основании их молекулярных масс. Физико-химические исследования показывают, что в жидкой фазе, а также частично в газообразном состоянии преобладают димерные молекулы. Например:



Эти димеры разрушаются только при сильном разбавлении в растворах или при высоких температурах. Кислоты могут также образовывать водородные связи с растворителями, например с водой. Поэтому муравьиная, уксусная, пропионовая и *n*-масляная кислоты смешиваются с водой во всех отношениях. С возрастанием молекулярной массы растворимость кислот в воде падает, так как гидрофобные свойства углеводородного радикала начинают преобладать над гидрофильными свойствами карбоксильной группы. Температуры плавления жирных кислот проявляют те же закономерности, что и в ряду *n*-алканов, но при этом наблюдается следующая закономерность: кислоты с нормальной цепью, имеющие четное число углеродных атомов, плавятся обычно при более высокой температуре, чем предыдущий и последующий члены гомологического ряда, имеющие нечетное число углеродных атомов (табл. 7).

4.3. Химические свойства карбоновых кислот

В карбоновых кислотах имеется три реакционных центра, отвечающих за химические свойства карбоновых кислот:

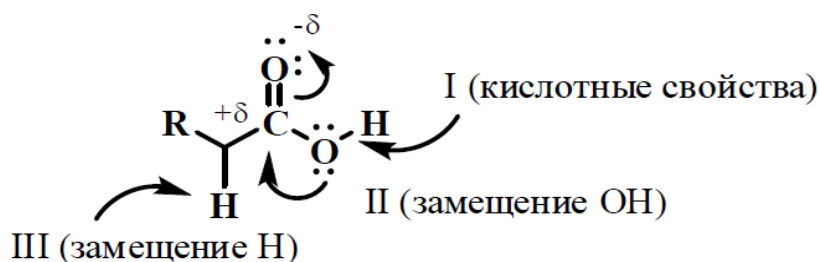


Таблица 7

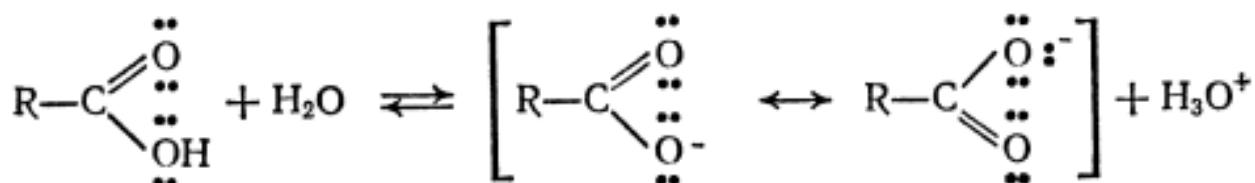
Физические свойства некоторых монокарбоновых кислот

Название	Структурная формула	Т. пл. °С	Т. кип. °С	pK _a (H ₂ O, 298 К)
Муравьиная (метановая)	H-COOH	8,4	100,7	3,75
Уксусная (этановая)	CH ₃ -COOH	16,7	118,1	4,76
Пропионовая (пропановая)	CH ₃ -CH ₂ -COOH	- 22,0	141,1	4,87
n-Масляная (бутановая)	CH ₃ -CH ₂ -COOH	- 6,5	163,5	4,82
Изомасляная (2-метилпропановая)	CH ₃ -CH(CH ₃)-COOH	- 47,0	154,4	4,86
n-Валерьяновая (пентановая)	CH ₃ -(CH ₂) ₃ -COOH	- 34,5	187	4,86
Капроновая (гексановая)	CH ₃ -(CH ₂) ₄ -COOH	- 9,5	205	4,88
Энантовая (гептановая)	CH ₃ -(CH ₂) ₅ -COOH	- 10	223	4,89
Каприловая (октановая)	CH ₃ -(CH ₂) ₆ -COOH	16,0	237,5	4,90
Пеларгоновая (нонановая)	CH ₃ -(CH ₂) ₇ -COOH	12,0	254	
Каприновая (декановая)	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -COOH	31,5	270	
Лауриновая (додекановая)	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -COOH	44		
Пальмитино- вая(гексадекановая)	CH ₃ -(CH ₂) ₁₄ -COOH	64		
Стеариновая (октадекановая)	CH ₃ -(CH ₂) ₁₆ -COOH	64,9		
Акриловая (пропен-2-овая)	CH ₂ =CH-COOH	12,3	142	
Метакриловая (2-метилпропен-2-овая)	CH ₂ =C(CH ₃)-COOH	16	163	
Кротоновая (2- бутен-2-овая)	CH ₃ -CH=CH-COOH	71,6	189	4,69
Олеиновая 9- октадеценовая)	CH ₃ -(CH ₂) ₇ CH=CH- -(CH ₂) ₇ -COOH	16,3		
Бензойная	C ₆ H ₅ -COOH	121,7	249	4,17

(бензолкарбоновая)				
Коричная (3-фенилпропен-2-овая)	$C_6H_5-CH=CH-COOH$	135	300	4,44

4.3.1. Реакции по связи О–Н

Кислотные свойства. Карбоновые кислоты диссоциируют в водных растворах по следующей схеме:

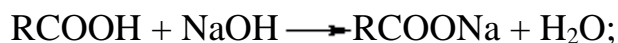
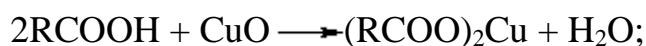
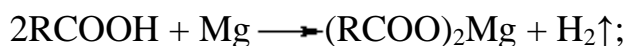


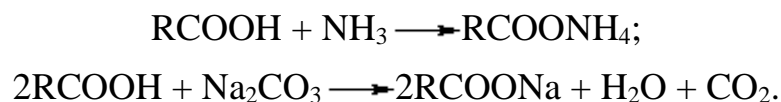
Положение равновесия определяется тем, что образуемому карбоксилат-аниону могут быть приписаны две равноценные по энергии граничные структуры. В соответствии с этим обе связи С–О имеют одинаковую длину. Поэтому монокарбоновые кислоты являются более сильными кислотами, чем спирты, при диссоциации которых не происходит делокализация отрицательного заряда. Значения pK_a для соединений, приведенных в табл. 7, лежат в пределах от 4 до 5. Большинство из них являются слабыми электролитами, имеющими степень диссоциации $\alpha < 1$.

Заместители с $+I$ -эффектом понижают кислотность. Введение электронодонорной группы, в том числе углеводородного радикала (обладающего $+I$ эффектом), ослабляет все сдвиги электронной плотности в карбоксильной группе, повышая прочность связи О–Н, а значит, понижая кислотность молекулы. Поэтому в гомологическом ряду одноосновных карбоновых кислот наиболее сильной является первая кислота – муравьиная, значение $pK_a = 3,75$. Для уксусной кислоты $pK_a = 4,76$, для пропионовой кислоты $pK_a = 4,89$.

Заместители с $-I$ -эффектом повышают кислотность, по мере удаления от карбоксильной группы их влияние падает. Введение в молекулу карбоновой кислоты любой электроноакцепторной группы (обладающей отрицательным индуктивным или мезомерным эффектами), смещающей электронную плотность на себя, увеличивает частичный положительный заряд δ^+ на углероде карбоксильной группы и тем самым усиливает все сдвиги электронной плотности между атомами, ослабляя связь О–Н, тем самым повышая кислотность молекулы. В результате, значение pK_a понижается.

Карбоновые кислоты легко образуют соли при взаимодействии с металлами, их оксидами, со щелочами или основаниями при действии аммиака и солей более слабых кислот:

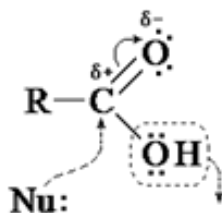




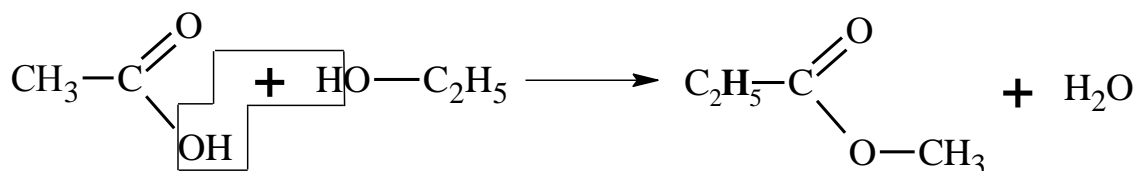
Соли карбоновых кислот находят широкое применение в народном хозяйстве. Они используются в качестве катализаторов, стабилизаторов полимерных материалов, при изготовлении красок и т. д.

4.3.2. Реакции с разрывом связи C–O

Данные реакции идут под действием нуклеофильного реагента Nu:, который замещает OH-группу.



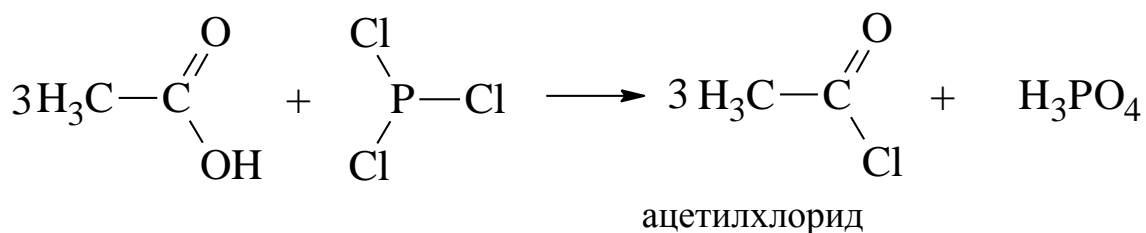
Это реакции нуклеофильного замещения (S_N), идущие с образованием функциональных производных карбоновых кислот, среди которых наибольшее значение имеют сложные эфиры, ангидриды, галогенангидриды и амиды карбоновых кислот. Образование сложных эфиров происходит при взаимодействии карбоновых кислот со спиртами:

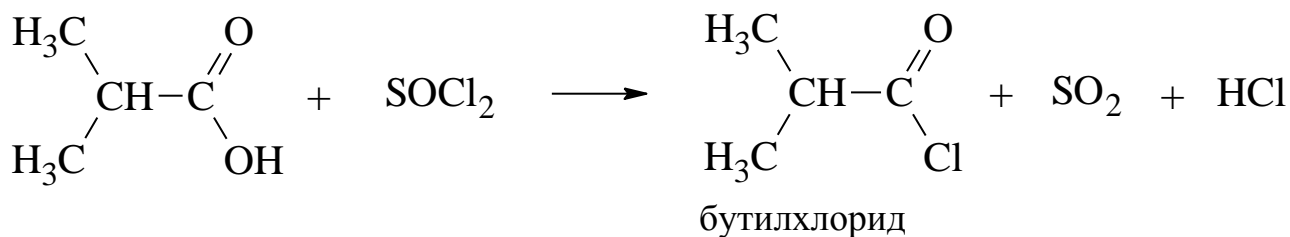


этиловый эфир уксусной кислоты,
этилацетат

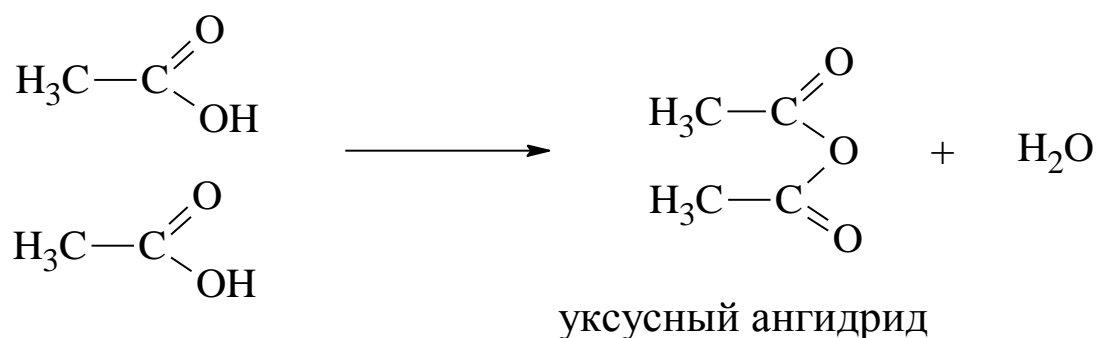
Таким образом, данная реакция, именуемая этерификацией, идет с замещением гидроксильной группы на алкоксильную, (см. механизм по теме «Спирты»).

При действии на кислоты галогенидов фосфора или SOCl_2 получают галогенангидриды кислот:

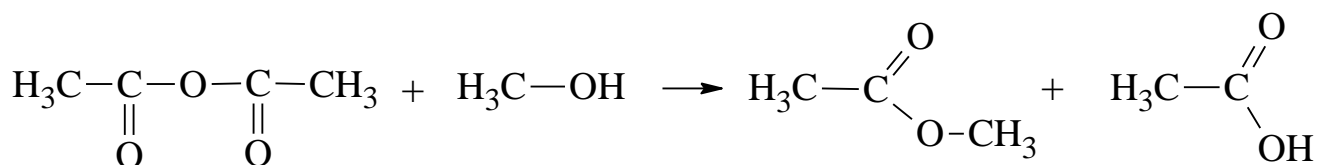




Галогенангидриды – очень реакционноспособные вещества, применяемые для разнообразных синтезов. Ангидрид карбоновой кислоты получают путем отнятия одной молекулы воды от двух молекул карбоновых кислот (в присутствии водоотнимающих веществ P_2O_5 и др.):



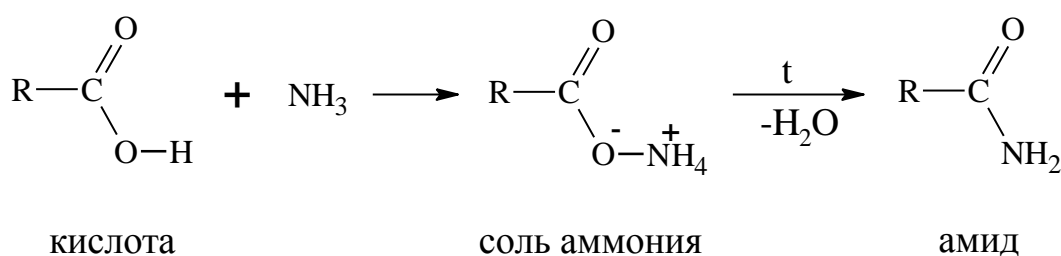
Ангидриды кислот, подобно галогенангидридам, очень реакционноспособны. Они разлагаются различными соединениями с активным водородом, образуя производные кислоты и свободную кислоту:



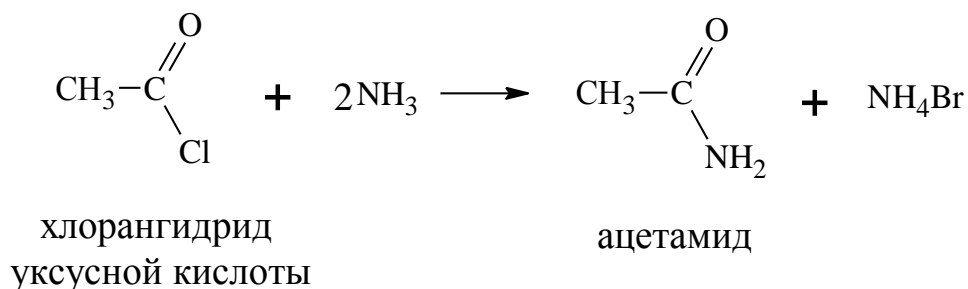
уксусный ангидрид

метилацетат

Амиды карбоновых кислот получают через аммониевые соли карбоновых кислот:



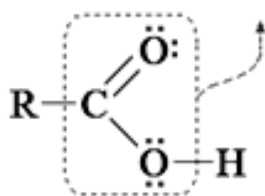
Часто вместо карбоновых кислот используют их галогенангидриды:



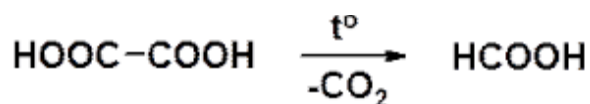
Амиды играют важную роль в природе. Молекулы природных пептидов и белков построены из α -аминокислот с участием амидных групп – пептидных связей.

4.3.3. Реакции идущие с разрывом связи R–C

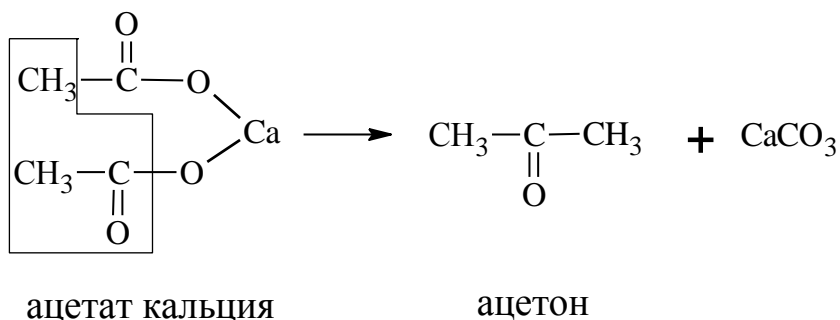
К этому типу относят реакции, сопровождающиеся отщеплением CO_2 , также их называют реакцией декарбоксилирования:



В качестве примера можно привести реакцию получения муравьиной кислоты из щавелевой:

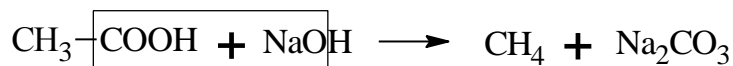


Часто вместо углекислого газа образуются соответствующие карбонаты. Например, сухая перегонка кальциевых и бариевых солей карбоновых кислот (кроме муравьиной кислоты), приводящие к образованию кетонов:

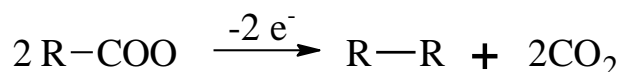


Сплавление солей щелочных металлов карбоновых кислот со щелочами (реакция Дюма) протекает с вытеснением CO_2 из соли, в результате которого

углеводородный радикал кислоты превращается в соответствующий углеводород. Например:

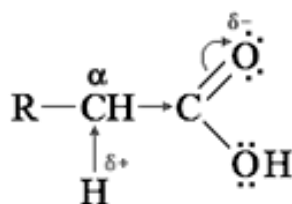


К этому типу реакций также можно отнести реакцию Кольбе – электролиз растворов карбоновых кислот с их декарбоксилированием и образованием углеводородов:

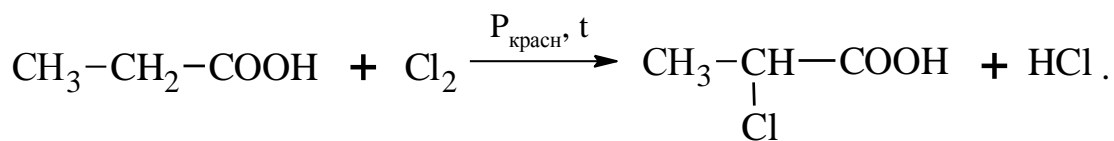


4.3.4. Реакции с участием связи С–Н в α-положении

Карбоксильная группа влияет на подвижность атомов водорода в радикале, т. е. на их способность к реакциям замещения. Под ее влиянием наиболее легко замещаются атомы водорода при соседнем с карбоксилем атоме углерода (α-положение).



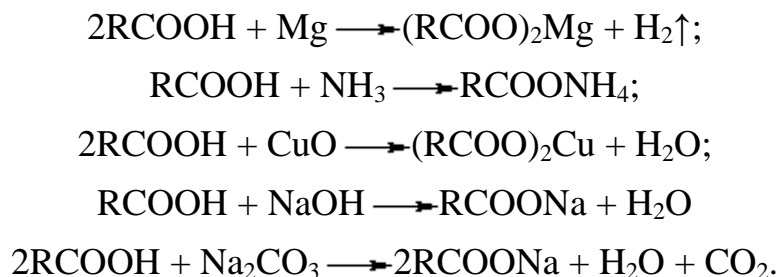
Например, замещение α-водородородного атома на галоген в присутствии красного фосфора в качестве катализатора:



4.4. Краткое повторение

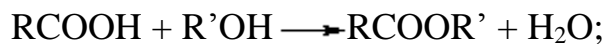
Реакции, характерные для карбоновых кислот

1. Образование солей:

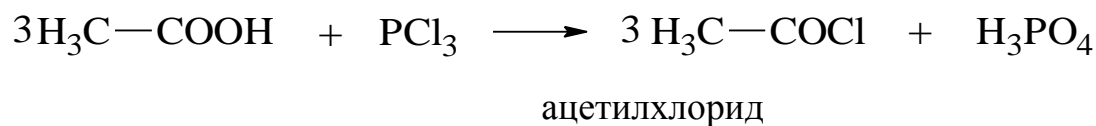


2. Образование производных карбоновых кислот:

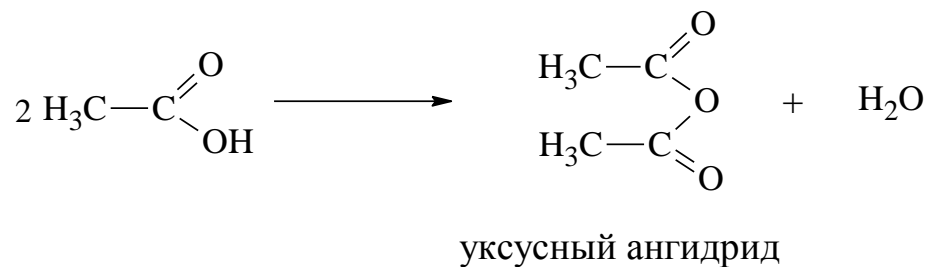
а) сложные эфиры



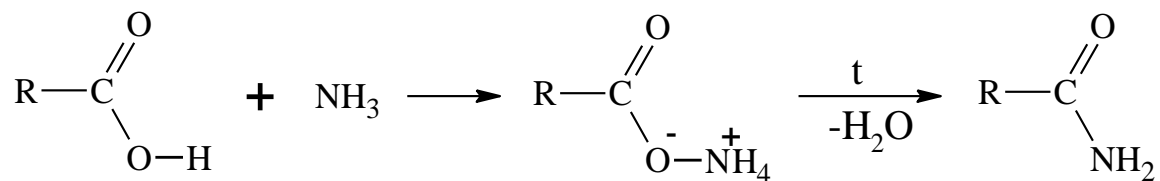
б) галогенангидриды



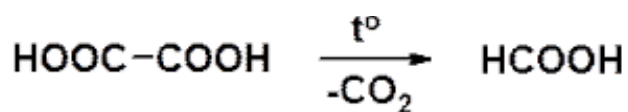
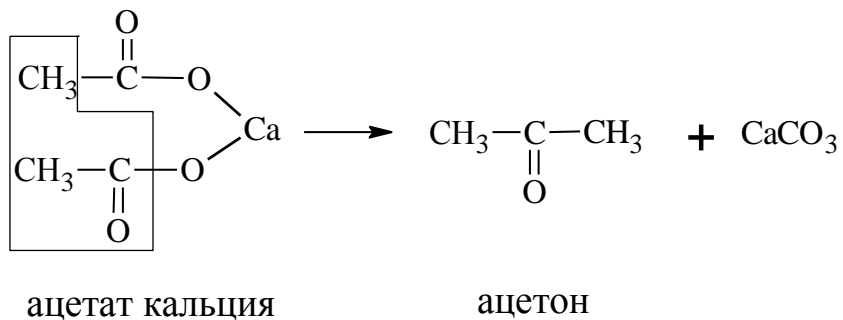
в) ангидриды



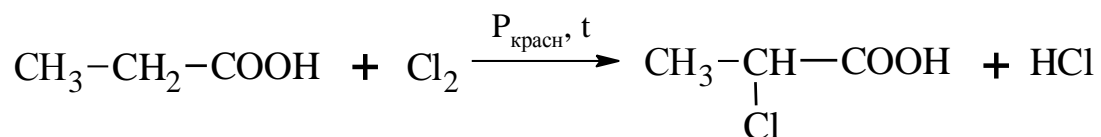
г) амиды



3. Декарбоксилирование:



4. Реакции замещения α -водорода:



Вопросы для самостоятельной работы

1. Напишите структурные формулы всех веществ, изомерных соединению C_3H_7COOH . Назовите эти вещества.
2. Молекулярная масса предельной одноосновной карбоновой кислоты равна 256. Напишите формулу и дайте название этой кислоте.
3. Напишите структурные формулы хлоркарбоновых кислот:
а) 2-хлорбутановая кислота; б) 1,1-дихлорпропановая кислота.
4. Массовая доля углерода в предельной одноосновной карбоновой кислоте равно 48,65 %. Сколько изомеров имеет эта кислота?
5. Осуществите схему превращений: спирт \rightarrow пропаналь \rightarrow карбоновая кислота \rightarrow метилпропаноат.
6. Взаимодействие уксусной кислоты и этилового эфира относится к реакции: а) гидратации; б) нейтрализации; в) этерификации; г) присоединения.
7. При помощи какого реактива можно отличить пропановую кислоту от пропеновой? Напишите реакцию.
8. Смешали по 50 мл 1 М растворы муравьиной кислоты и гидроксида натрия. Определите массу образовавшейся соли. Какова ее массовая доля в растворе?
9. Определите массу кислоты, которая образуется при окислении 40 г уксусного альдегида, если выход продукта составляет 80 %.
10. Определите массу сложного эфира, который образуется при взаимодействии 35 г пропионовой кислоты и 50 г этилового спирта.

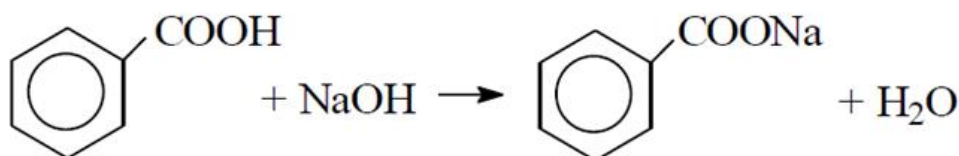
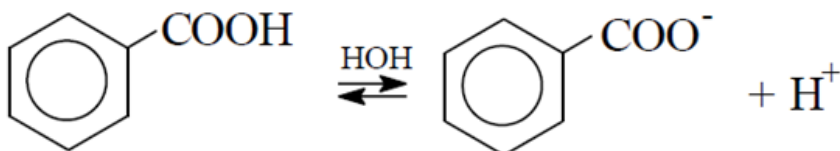
Лабораторная работа 4. Карбоновые кислоты

Опыт 1. Растворимость в воде карбоновых кислот и их солей. Отношение кислот к индикаторам

Реактивы и оборудование: концентрированная муравьиная кислота (НСООН), концентрированная уксусная кислота (СН₃СООН), бензойная кислота (С₆Н₅СООН), дистиллированная вода, 2 н. раствор едкого натра (NaOH), универсальная индикаторная бумага, 3 пробирки, водяная баня, электроплитка.

Выполнение опыта: в три пробирки внесите по 1 мл воды и добавьте в первую пробирку 5 капель уксусной кислоты, во вторую – 5 капель муравьиной кислоты, в третью – 1 лопатку бензойной кислоты. Пробирки с осадком нагрейте до растворения. По капле полученных растворов органических кислот стеклянной палочкой нанесите на полоску универсальной индикаторной бумаги и определите рН растворов. Нагретые смеси охладите, отметьте, выделяются ли снова кристаллы кислоты и добавьте 3 капли гидроксида натрия, встряхните и отметьте происходящие изменения.

Ход реакции:



бензойная кислота

бензоат натрия

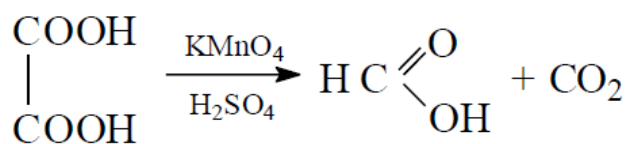
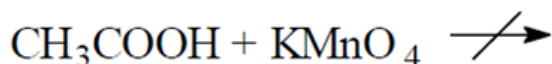
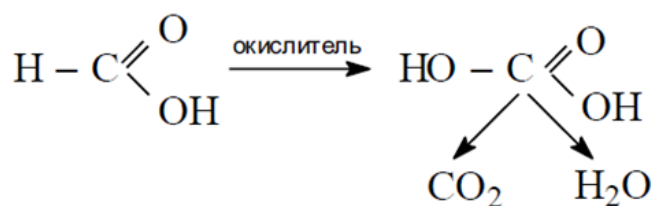
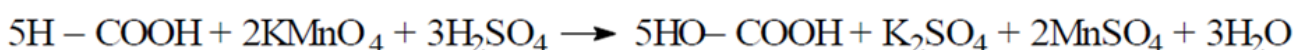
Опыт 2. Окисление карбоновых кислот перманганатом калия

Реактивы и оборудование: 10 % раствор муравьиной кислоты (НСООН), 10 % раствор уксусной кислоты (СН₃СООН), 10 % раствор щавелевой кислоты, 10 % раствор серной кислоты (H₂SO₄), 0,1 М раствор перманганата калия (KMnO₄), 3 пробирки, водяная баня, электроплитка.

Выполнение опыта: в 3 пробирки внесите по 1 мл растворов муравьиной, уксусной и щавелевой кислот, прибавьте 5 капли раствора серной кислоты и 2 капли раствора перманганата калия. Нагрейте осторожно пробирки.

Одноосновные предельные кислоты, за исключением муравьиной кислоты, устойчивы по отношению к окислителям. Муравьиная кислота, являющаяся по своему строению также и альдегидом, легко окисляется с образованием двуокиси углерода и воды. Щавелевая кислота, легко переходящая в муравьиную с отщеплением CO_2 , также легко окисляется перманганатом калия в кислой среде.

Ход реакции:



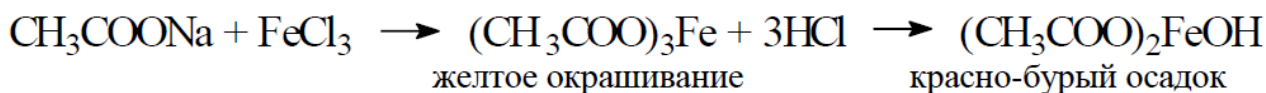
Опыт 3. Открытие уксусной кислоты. Получение комплексной железной соли и разложение ее при кипячении

Реактивы и оборудование: ацетат натрия (CH_3COONa), вода, 0,1 М раствор хлорида железа (FeCl_3), 1 пробирка, водяная баня, электроплитка.

Выполнение опыта: в пробирку внесите 1 лопатку ацетата натрия, добавьте 1 мл воды и 2 капли раствора хлорида железа. Появляется желтое окрашивание от образующейся железной соли уксусной кислоты (ацетата железа). Нагрейте пробирку.

Фактически ацетат железа частично гидролизуетсся с образованием комплексного соединения, имеющего гораздо более сложное строение. Подогрейте раствор до кипения. Немедленно происходит гидролиз железной соли. Выделяется красно-бурый осадок нерастворимого в воде основного ацетата железа.

Ход реакции:



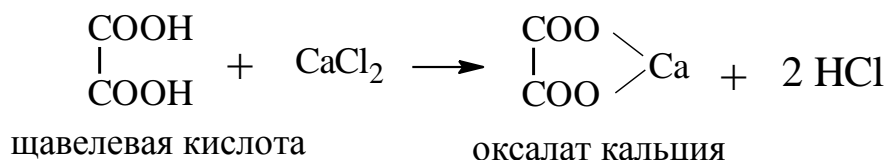
Получающийся над ним раствор, не содержащий ионов железа, становится бесцветным. Описанную реакцию применяют в качественном анализе для удаления оксида железа (III) из раствора. Реакцию эту можно провести и со свободной уксусной кислотой, предварительно нейтрализовав ее щелочью (пользуясь лакмусовой бумажкой).

Опыт 4. Обнаружение щавелевой кислоты

Реактивы и оборудование: 10 % раствор щавелевой кислоты, 5 % раствор хлорида кальция (CaCl_2), конц. уксусная кислота (CH_3COOH), конц. соляная кислота (HCl), 2 пробирки.

Выполнение опыта: в две пробирки поместите по 1 мл щавелевой кислоты и добавьте по 2 капли хлорида кальция. Что вы наблюдаете? Прибавьте по 5 капель в одну пробирку уксусной кислоты, а в другую – соляной кислоты. Что происходит с растворами?

Ход реакции:

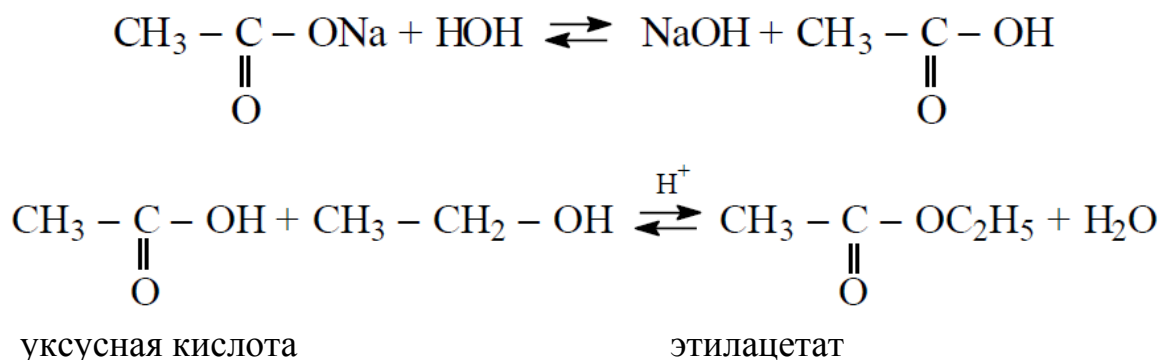


Опыт 5. Образование этилацетата

Реактивы и оборудование: ацетат натрия (CH_3COONa), этиловый спирт ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), конц. серная кислота (H_2SO_4), 1 пробирка, водяная баня, электроплитка.

Выполнение опыта: в пробирку поместите 1 лопатку порошка обезвоженного ацетата натрия и 10 капель этилового спирта. Добавьте 3 капли серной кислоты и осторожно нагрейте. Отметить запах образовавшегося сложного эфира.

Ход реакции:



Уксусно-этиловый эфир, или этилацетат, употребляется в качестве растворителя. Реакция используется для открытия этилового спирта (по запаху эфира).

5. Амины

Амины – органические производные аммиака NH_3 , в молекуле которого один, два или три атома водорода замещены органическими радикалами.

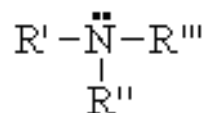
По числу радикалов амины делятся на первичные, вторичные и третичные:



первичный амин



вторичный амин

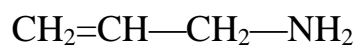


третичный амин

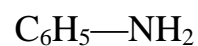
По типу простейших радикалов амины делятся на предельные, непредельные и ароматические:



этиламин
(аминоэтан)

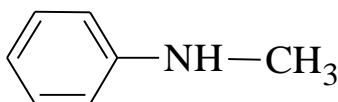


аллиламин
(3-аминопропен-1)



фениламин
(анилин)

Также амины могут быть смешанного типа. Например:

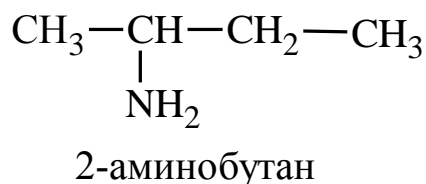


метилфениламин

5.1. Номенклатура аминов

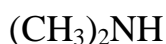
Названия аминов образуются путем прибавления к наименованиям органических радикалов, связанных с атомом азотом, слова «амин». При этом радикалы в названии записывают в алфавитном порядке. Например, $\text{CH}_3\text{NHC}_3\text{H}_7$ – метилпропиламин, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)$ – фенилэтиламин.

Также можно составлять названия аминов, рассматривая аминогруппу как заместитель. В таком случае ее положение в углеводородной цепи указывают с помощью числового индекса:

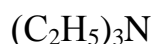


Для некоторых аминов сохранились тривиальные (упрощенные) названия: $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ – анилин (название по правилам номенклатуры – фениламин). В некоторых случаях устоявшиеся названия представляют собой искаженные правильные названия: $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ – моноэтаноламин.

При наличии одинаковых радикалов используют приставки *ди-* и *три-* и т. д.

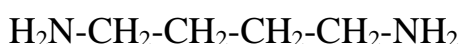


диметиламин



триэтиламин.

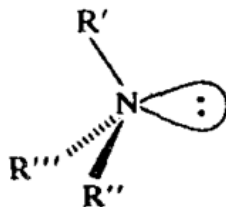
Для аминов, содержащих две группы $-\text{NH}_2$, соединенных с неразветвленной углеродной цепью или с циклом, используется название двухвалентного углеводородного радикала и суффикс *-диамин*:



тетраметилендиамин

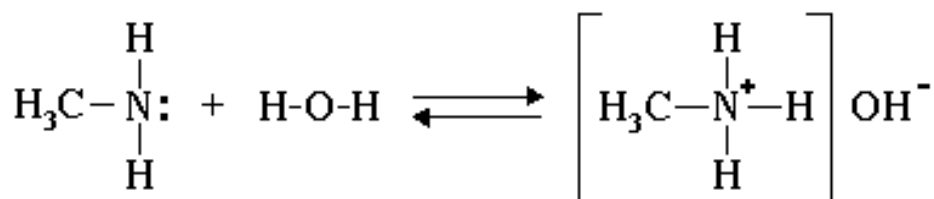
5.2. Химические свойства аминов

Химические свойства аминов определяются наличием в них атома азота, который в алифатических аминах находится в sp^3 -гибридизации. На оставшейся негибридизованной p -орбитали находится неподеленная пара электронов, которая обуславливает основные свойства аминов:



5.2.1. Основность аминов

Для аминов характерны ярко выраженные основные свойства (за что их часто называют органическими основаниями). Водные растворы алифатических аминов проявляют щелочную реакцию, так как при их взаимодействии с водой образуются гидроксиды алкиламмония, аналогичные гидроксиду аммония:



гидроксид метиламмония

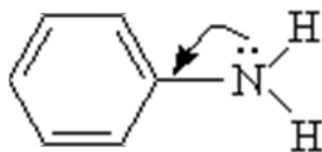
Связь протона с амином, как и с аммиаком, образуется по донорно-акцепторному механизму за счет неподеленной электронной пары атома азота.

Алифатические амины – более сильные основания, чем аммиак, так как алкильные радикалы увеличивают электронную плотность на атоме азота за счет $+I$ -эффекта. По этой причине электронная пара атома азота удерживается менее прочно и легче взаимодействует с протоном.

Электронодонорные заместители повышают электронную плотность на атоме азота и усиливают их основные свойства, по этой причине вторичные амины являются более сильными основаниями, чем первичные, так как два радикала у атома азота создают большую электронную плотность, чем один.

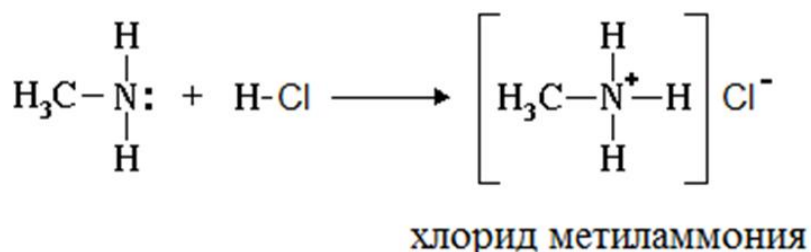
В третичных атомах играет важную роль пространственный фактор, так как три радикала заслоняют неподеленную пару азота, к которой сложно подступить другим реагентам. Основность таких аминов меньше, чем у первичных или вторичных.

Ароматические амины являются более слабыми основаниями, чем аммиак, поскольку неподеленная электронная пара атома азота смещается в сторону бензольного кольца, вступая в сопряжение с его π -электронами.

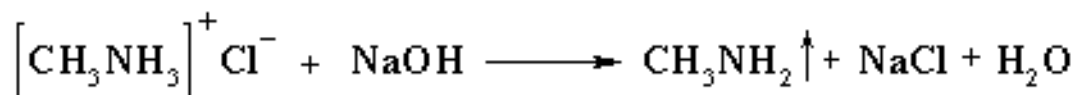


Уменьшение электронной плотности на атоме азота приводит к снижению способности отщеплять протоны от слабых кислот. Поэтому анилин взаимодействует лишь с сильными кислотами (HCl , H_2SO_4) и не образует с водой гидроксида в отличие от алифатических аминов и аммиака.

Взаимодействуя с кислотами, амины образуют соли:

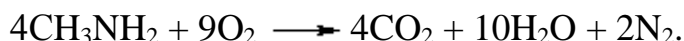


Соли аминов – твердые вещества, хорошо растворимые в воде. Щелочи (более сильные основания) легко вытесняют из них амины:



5.2.2. Окисление аминов

Алифатические амины окисляются под действием сильных окислителей. В отличие от аммиака низшие газообразные амины способны воспламеняться от открытого пламени. Реакция горения (полного окисления) аминов на примере метиламина:

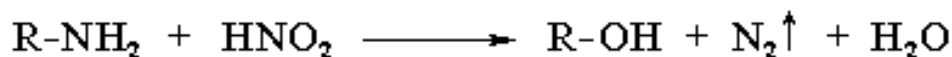


Ароматические амины легко окисляются даже кислородом воздуха. Являясь в чистом виде бесцветными веществами, на воздухе они темнеют. Неполное окисление ароматических аминов используется в производстве красителей.

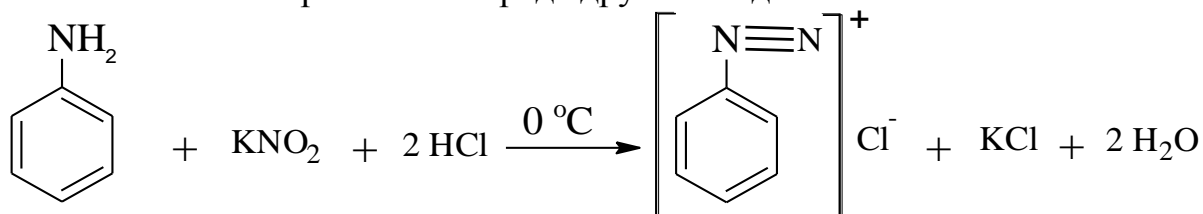
5.2.3. Взаимодействие с азотистой кислотой

Первичные и вторичные амины взаимодействуют с азотистой кислотой различным образом. При помощи азотистой кислоты первичные, вторичные и третичные амины отличают друг от друга. Важное практическое значение имеет реакция азотистой кислоты с первичными ароматическими аминами.

Первичные алифатические амины реагируют с HNO_2 путем образования спиртов. Характерным признаком реакции является выделение азота (дезаминирование аминов):



Первичные ароматические амины при комнатной температуре реагируют аналогично, образуя фенолы и выделяя азот. При низкой температуре (около 0°C) реакция идет иначе. Например, реакция анилина с азотистой кислотой при температуре около 0°C идет с образованием соли диазония, которые используются в синтезе азокрасителей и ряда других соединений:

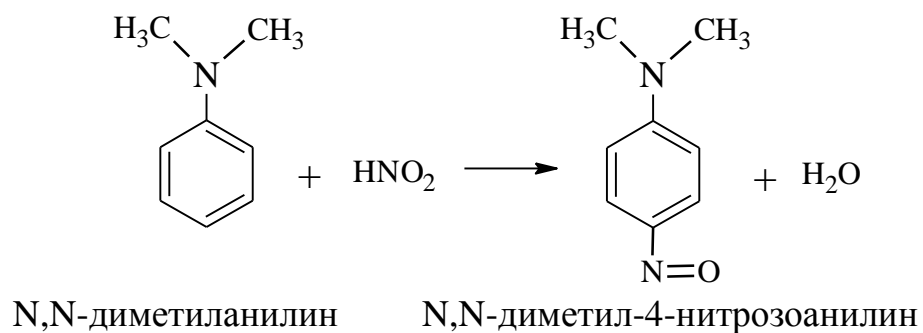


Вторичные амины (алифатические, ароматические и смешанные) под действием азотистой кислоты превращаются в нитрозоамины с общей формулой $\text{R}_2\text{N-N=O}$ (нитрозо – название группы $-\text{N=O}$):

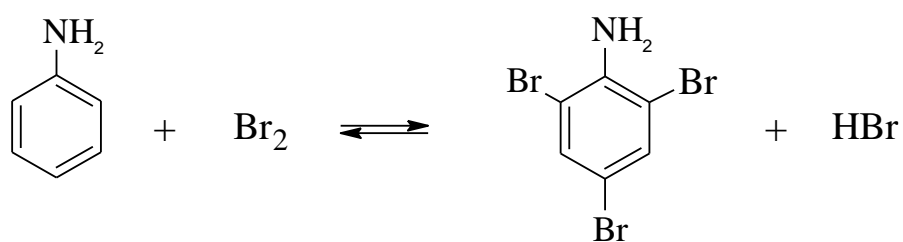


Третичные алифатические амины при комнатной температуре и низкой концентрации HNO_2 с ней не реагируют. Реакция при нагревании приводит к образованию смеси продуктов и не имеет практического значения.

Третичные жирноароматические амины при действии азотистой кислоты вступают в реакцию электрофильного замещения по бензольному кольцу и превращаются в *пара*-нитрозопроизводные (кристаллические вещества зеленого цвета):

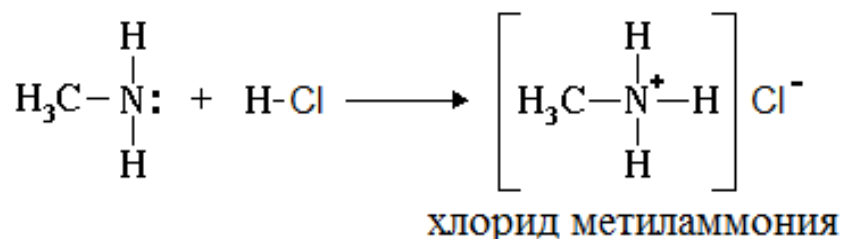


Ароматические амины реагируют с галогенами по механизму электрофильного замещения в бензольном ядре. При галогенировании анилина бромной водой при комнатной температуре образуется 2,4,6-триброманилин (в виде осадка белого цвета):

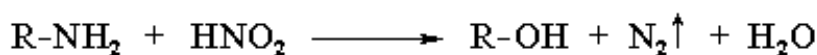


5.3. Краткое повторение

1. Амины – азотсодержащие соединения, производные аммиака, которые проявляют основные свойства.
2. Основность простейших аминов (в растворе) возрастает в ряду: $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 < \text{NH}_3 < (\text{CH}_3)_3\text{N} < \text{CH}_3\text{NH}_2 < (\text{CH}_3)_2\text{NH}$.
3. Амины взаимодействуют с кислотами образуя соли:



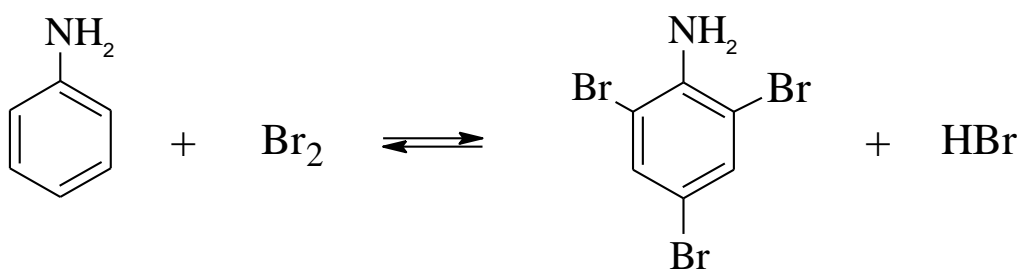
4. При помощи азотистой кислоты можно отличить первичные, вторичные и третичные амины друг от друга.
5. Первичные алифатические амины реагируют с HNO_2 путем образования спиртов и выделения азота:



6. Вторичные амины образуют нитрозоамины:



7. Третичные амины с азотистой кислотой не реагируют при комнатной температуре.
8. Анилин реагирует с бромной водой путем образования белого осадка 2,4,6-триброманилина:



Вопросы для самостоятельной работы

1. Напишите структурные формулы изомеров первичных аминов состава $C_5H_{13}N$. Назовите их.
2. Напишите структурные формулы: а) триметиламина; б) метилфениламина; в) 2-аминопропана; д) 4-амино-2-метилбутана.
3. Какие вещества образуются при нитровании и бромировании анилина? Напишите уравнения реакций.
4. В каком направлении сместится равновесие реакции при добавлении щелочи:
 $CH_3-CH_2-NH_2 + H_2O \rightleftharpoons CH_3-CH_2-NH_3^+ + OH^-$?
5. Определите общую формулу и структурные формулы возможных изомеров, если при горении амина образуются азот, оксид углерода (IV) и вода в молярном соотношении 2:8:14.
6. Осуществите цепочку превращения:



7. При сжигании 295 г вещества образовалось 3,42 г воды и 5,57 г оксида углерода (IV). В состав вещества кроме водорода и углерода входит азот, массовая доля которого 23 %. Какова молекулярная формула вещества?
8. Смесь газов объемом 6 л (н. у.), содержащую метиламин, сожгли, при этом получили 2,24 л азота (н. у.). Определите объемную долю метиламина в исходной смеси.
9. Какую массу нитробензола нужно взять чтобы восстановлением получить 186 г анилина, выход которого составляет 92 % от теоретического?
10. Вычислите массу бромной воды с массовой долей брома 2 %, которая потребуется для полного взаимодействия со 186 г 1 %-го раствора анилина.

Лабораторная работа 5. Амины

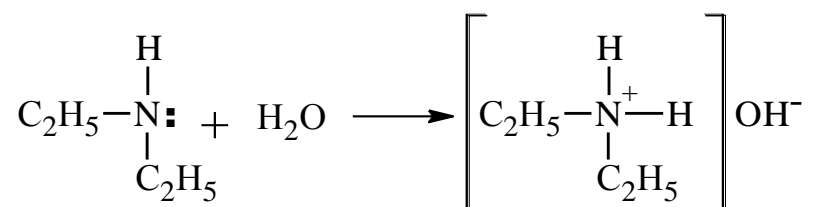
Опыт 1. Основные свойства аминов

Реактивы и оборудование: водные растворы этиламина, диэтиламина, триэтиламина, анилина и аммиака, универсальная индикаторная бумага, концентрированный раствор соляной кислоты.

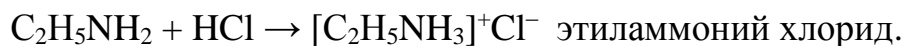
Выполнение опыта: на полоску индикаторной бумаги нанесите каплю исследуемых аминов. Сравните окраску пятен со шкалой pH, определите значения pH исследуемых аминов и соотнесите с pH раствора аммиака.

Стеклянную палочку, смоченную концентрированной соляной кислотой, поднесите к горлышку емкости с амином. Палочка окутывается туманом.

Ход реакции: в водных растворах амины проявляют щелочную реакцию, так как при их взаимодействии с водой образуются гидроксиды алкиламмония, аналогичные гидроксиду аммония:



Амины как органические основания взаимодействуют с кислотами с образованием солей.



Опыт 2. Образование солей ароматических аминов

Реактивы и оборудование: пробирки, пипетки; анилин, спирт этиловый, 10 % раствор гидроксида натрия, 10 % раствор серной кислоты, концентрированная соляная кислота.

Выполнение опыта: в пробирку поместите 5–6 капель анилина (свежеперегнанного), добавьте 2–3 мл воды и сильно встряхивайте. Происходит ли растворение анилина?

Разделите образовавшуюся эмульсию на две части. К одной части эмульсии добавляйте по каплям концентрированную HCl, а к другой – разбавленную H₂SO₄. Сравните процессы, происходящие в пробирках. В обе пробирки добавляйте по каплям раствор гидроксида натрия до расслоения жидкости. Дайте объяснение наблюдаемым явлениям.

Ход реакции: при взаимодействии анилина с соляной кислотой происходит просветление мутной жидкости вследствие образования легко растворимой в воде соли – хлорида фениламмония:


$$\text{C}_6\text{H}_5\text{—NH}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow [\text{C}_6\text{H}_5\text{—N}^+\text{H}_3]\text{O}^-\text{SO}_3\text{H}$$

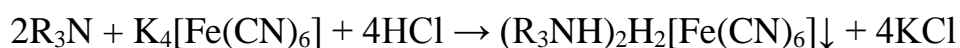
анилин

гидросульфат
фениламмония

$$[\text{C}_6\text{H}_5\text{-N}^+\text{H}_3]\text{O}^-\text{SO}_3\text{H} + \text{NaOH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2 + \text{NaHSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$$
$$\text{R-NH}_2 + \text{NaNO}_2 + \text{HCl} \rightarrow [\text{R-N}\equiv\text{N}]^+ \text{Cl}^- \rightarrow \text{R-OH} + \text{N}_2 \uparrow + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}.$$

Вторичные амины определяют по реакции с нитропруссидом натрия $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$, в результате которой образуются комплексные соединения фиолетового цвета. При этом первичные амины при смешении с нитропруссидом натрия сразу дают красно-фиолетовое окрашивание, а вторичные окрашиваются в сине-фиолетовый цвет только после добавления к смеси уксусного альдегида и соды.

Для всех третичных аминов характерны реакции комплексообразования, поэтому их открывают с помощью гексацианоферрата (II) калия по образованию нерастворимой в воде комплексной соли – дигидротриалкиламмоний-ферроцианида:



Опыт 4. Реакции обнаружения анилина

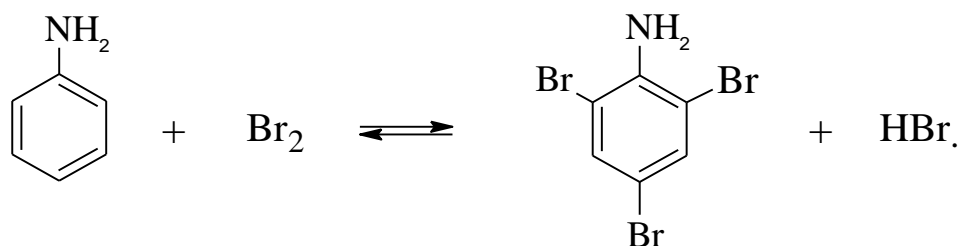
Реактивы и оборудование: водная эмульсия анилина, хромовая смесь (состоящая из равных объемов 10 % раствора дихромата калия и 10 % раствора серной кислоты) или 10 % раствор хлорной извести, бромная вода, пробирки, пипетки.

Выполнение опыта: в пробирку поместите 0,5 мл эмульсии анилина и по каплям добавляйте хромовую смесь. Наблюдайте изменение цвета раствора. Сначала раствор зеленеет, далее становится фиолетовым, затем темнеет. Выпадает осадок черного анилина. Вместо хромовой смеси можно взять раствор хлорной извести.

В другую пробирку налейте 1–2 мл эмульсии анилина и по каплям прибавляйте бромную воду. Пронаблюдайте выпадение белого осадка триброманилина.

Ход реакции: анилин достаточно легко окисляется, даже при хранении происходит его окисление кислородом воздуха. При взаимодействии с сильными окислителями происходит глубокое окисление анилина, конечным продуктом которого является черный анилин – краситель для хлопчатобумажных тканей, меха. Образование черного красителя при окислении является качественной реакцией на анилин.

При действии на эмульсию анилина бромной водой без нагревания и катализатора получается белый осадок 2,4,6-триброманилина:



Список литературы:

1. Травень, В. Ф. Органическая химия: учебное пособие для вузов в 3 т. Т.1 / В. Ф. Травень. – 3-е изд. – М.: Лаборатория знаний, 2013. – 368 с.
2. Травень, В. Ф. Органическая химия: учебное пособие для вузов в 3 т. Т.2 / В. Ф. Травень. – 3-е изд. – М.: Лаборатория знаний, 2013. – 517 с.
3. Травень, В. Ф. Органическая химия: учебное пособие для вузов в 3 т. Т.3 / В. Ф. Травень. – 3-е изд. – М.: Лаборатория знаний, 2013. – 392 с.
4. Семенов, И. Н. Химия: учебник для вузов / И. Н. Семенов, И. А. Перфилова. – СПб.: Химиздат, 2014. – 656 с.
5. Боровлев, И. В. Органическая химия: термины и основные реакции: учебное пособие для вузов / И. В. Боровлев – М.: Лаборатория знаний, 2015. – 362 с.
6. Юровская, М. А. Основы органической химии: учебное пособие / М. А. Юровская, А. В. Куркин – М.: Лаборатория знаний, 2015. – 239 с.
7. Травень, В. Ф. Практикум по органической химии / В. Ф. Травень, А. Е. Щекотихин – М.: Лаборатория знаний, 2014. – 595 с.
8. Альметкина Л. А. Лабораторные работы по органической химии: учебное пособие / Л. А. Альметкина – Оренбург: ГОУ ОГУ, 2003. – 112 с.

*Электронное учебное издание
сетевого распространения*

Халикова Фидалия Дамировна
Громова Евгения Юрьевна
Массарова Екатерина Олеговна
Халиков Адель Василевич

СТРОЕНИЕ, ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Учебное пособие

Подписано к использованию 25.11.2021.
Формат 60х84 1/16. Гарнитура «Times New Roman».
Усл. печ. л. 6,5. Заказ 162/11

Издательство Казанского университета

420008, г. Казань, ул. Профессора Нужи́на, 1/37
тел. (843) 233-73-59, 233-73-28