

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Ивановская государственная текстильная академия»
(ИГТА)

***Л.А. ГАРЦЕВА, В.В. ВАСИЛЬЕВ,
С.Б. ЕВСТИГНЕЕВА***

***ОСНОВЫ
ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ***

*Рекомендовано научно-методическим советом ИГТА
в качестве учебного пособия для студентов
очной и заочной форм обучения
при изучении дисциплины
«Органическая химия»*

Иваново 2009

УДК 547 (075.8):677.027

Гарцева, Л.А. Основы органической химии: учеб. пособие / Л.А. Гарцева, В.В. Васильев, С.Б. Евстигнеева.– Иваново:ИГТА, 2009.–176 с.

Учебное пособие содержит рекомендации к самостоятельной работе студентов дневной и заочной форм обучения при изучении дисциплины «Органическая химия». В нем систематизированы сведения о способах получения и основных химических свойствах углеводородов различного химического строения и их производных, кратко изложены теоретические положения о механизмах реакций органического синтеза.

Анализ учебного материала, изложенного в пособии, позволит студентам успешно справиться с домашними контрольными заданиями, с отчетами при текущем контроле знаний и с выполнением зачетной контрольной работы.

Рецензенты: кафедра органической и биологической химии
Ивановского государственного университета (зав.
кафедрой д-р хим. наук, проф. М.В. Ключев);
д-р хим. наук, профессор кафедры органической
химии ИГХТУ В.Г. Андрианов

Научный редактор канд. техн. наук, доц. В.Р. Ополовников

ISBN 978-5-88954-304-6

© Ивановская государственная
текстильная академия, 2009

ВВЕДЕНИЕ

Предлагаемое учебное пособие рассчитано на студентов текстильных вузов технологических специальностей и составлено в соответствии с РУП по органической химии.

Большой объем теоретического курса, определенного в рабочей программе, сложно усвоить по причине малочисленности лекций. В то же время знание органической химии для студентов текстильных вузов необходимо. Они должны иметь представление о структуре, способах синтеза и химических свойствах природных и химических волокон, красителей и текстильных вспомогательных веществ. Поэтому при изучении основ органической химии очень важна самостоятельная работа студентов.

Авторы учитывали трудности, с которыми встречаются студенты, работающие над курсом самостоятельно, и стремились изложить материал в наиболее доступной форме.

Для лучшего усвоения знаний и облегчения самостоятельной работы в данном учебном пособии лекционный курс систематизирован в табличной форме по классам органических веществ. В нем изложен основной материал, который должен быть усвоен в процессе изучения органической химии. Авторы ставили задачу систематизировать и обобщить многочисленные и разнообразные сведения о структуре, свойствах и способах получения соединений различных классов, а также изложить теоретические положения о механизмах реакций с последующим пояснением их на конкретных примерах. Для лучшего усвоения материал представлен в виде наглядных схем, иллюстрирующих способы синтеза, свойства и области практического использования важнейших органических соединений.

Авторы не ставили цель дублировать лекционный курс. Основная задача – организовать самостоятельную работу студентов, выявить наиболее значимый материал среди огромного объема информации, облегчить его усвоение.

В заключение даны примерные контрольные задания, предлагаемые студентам при сдаче зачетов. Приведены примеры их решения.

1. ОСНОВНЫЕ КЛАССЫ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ, ИХ КЛАССИФИКАЦИЯ И НОМЕНКЛАТУРА

Одной из причин выделения *органической химии* в самостоятельную науку является огромное многообразие органических веществ в сравнении с химическими соединениями минерального происхождения. Это обусловлено способностью атомов углерода соединяться друг с другом, а также с атомами многих других элементов. В результате органические соединения проявляют специфические свойства, которыми обладают как родоначальники органических веществ – углеводороды, так и их производные.

В основе изучения органических веществ лежит теория химического строения органических соединений, разработанная великим русским ученым А.М. Бутлеровым. Эта теория сыграла огромную роль в развитии органической химии, поскольку позволила не только привести в систему накопленные ранее данные, но и объяснить их, открыла возможности научного предвидения.

Основные положения теории химического строения органических веществ можно сформулировать следующим образом:

1. Молекулы веществ представляют собой реально существующие материальные частицы, обладающие определенным химическим строением. Химическим строением вещества А.М. Бутлеров назвал последовательность соединения атомов друг с другом. Атомы, образующие молекулу, соединены в определенной, характерной для данного вещества последовательности и взаимно влияют друг на друга.

2. Взаимное влияние атомов, образующих молекулу, определяет реакционную способность каждого из них. Химическая активность одних и тех же атомов в различных молекулах зависит от того, с какими атомами они связаны в данной молекуле.

3. Свойства вещества определяются его качественным и количественным составом и химическим строением его молекулы. Вещества, имеющие одинаковый количественный и качественный состав, но различное химическое строение, отличаются по свойствам. Такие вещества называют изомерами.

4. Химическое строение вещества может быть установлено путем изучения его свойств. В свою очередь, знание строения вещества позволяет предсказать его свойства.

5. Углерод в органических соединениях, как правило, четырехвалентен. Атомы углерода способны соединяться не только с атомами других элементов, но и друг с другом, образуя линейные цепи или замкнутые циклы. Согласно теории строения атомы углерода могут соединяться друг с другом как простыми, так и кратными связями. В первом случае каждый из атомов затрачивает на соединение по одной валентности, во втором – по две или три валентности; при этом образуются соответственно двойные или тройные связи.

Характер связей в органических соединениях объясняют электронные представления о строении атома и природа химических ковалентных связей.

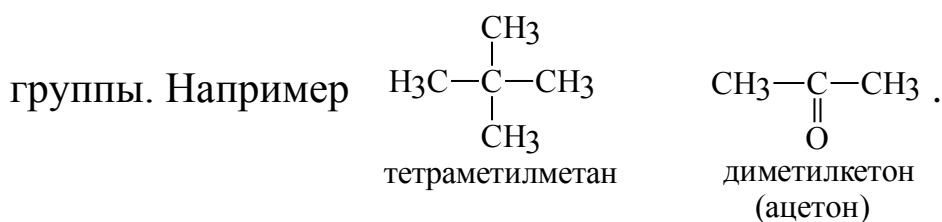
1.1. НОМЕНКЛАТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Каждое индивидуальное органическое соединение имеет название, точно выражающее его строение. Различные способы наименования индивидуальных органических веществ объединяет термин «номенклатура органических соединений», который дает возможность написать для каждого соединения только одну структурную формулу и характеризовать принадлежность этого соединения к определенному классу.

В органической химии используются эмпирическая (тривиальная), рациональная (целесообразная) и международная систематическая номенклатуры.

Тривиальная номенклатура – это случайные названия органических соединений по каким-то определенным признакам (ацетон, уксусная, муравьиная, щавелевая, лимонная и др. кислоты, ванилин, аспирин и т.д.).

Рациональная номенклатура – учитывает строение называемого соединения. В ней за основу берутся названия простейших соединений данного класса, а более сложные рассматриваются как продукты замещения в них атома водорода на другие атомы или



Современная международная *систематическая* номенклатура учитывает правила, утвержденные на конгрессе Международного

союза теоретической и прикладной химии (ИЮПАК). Основой ее служит описание строения углеродного скелета соединения с добавлением соответствующего суффикса (-ан, -ен, -ин, -ил, -ол, -он и т.д.), указывающего на принадлежность к тому или иному классу соединений. Например метан – предельный углеводород, пропиен – углеводород с двойной связью, пропанол – спирт и т.д.

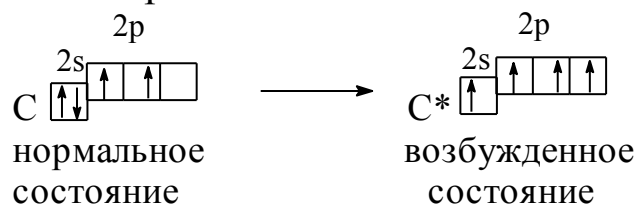
В правилах ИЮПАК приведены также укоренившиеся тривиальные и старые рациональные названия, используемые в специальной литературе.

1.2. КЛАССИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Многообразие органических соединений, отличающихся строением углеродной цепи, порядком соединения атомов в молекуле, природой других атомов и функциональных групп, вызвало необходимость в их классификации.

В основу классификации органических веществ положены электронные представления о природе химической связи в органических соединениях.

Из курса неорганической химии известно, что электронная структура невозбужденного атома углерода может быть выражена формулой $1s^2 2s^2 2p^2$, согласно которой углерод должен проявлять валентность, равную двум. Однако в органических соединениях углерод образует четыре ковалентные связи. Это объясняется тем, что при затрате некоторой энергии происходит «распаривание» 2s-электронов: один из них переводится на свободную 2p орбиталь, и атом углерода переходит в возбужденное состояние $1s^2 2s^1 2p^3$. Графически это можно изобразить так:



Проявляя валентность, равную четырем, атомы углерода могут соединяться друг с другом различными связями:

♦ простыми σ (>C-C<), образованными электронами, находящимися в sp^3 -гибридизации;

♦ двойными, состоящими из σ - и π -связей (>C=C<). σ -связи

образованы sp^2 -гибридными электронами, а π -связь р-электронами, не участвующими в гибридизации;

♦ тройными σ и 2π -связями ($—C\equiv C—$). σ -связи образованы sp -гибридными электронами, а 2π -связи негибридными р-электронами.

Взаимодействуя друг с другом, атомы углерода образуют длинные линейные или замкнутые (циклические) цепи. Наиболее термодинамически устойчивыми являются шестичленные циклы.

Соответственно различают три основные группы органических соединений: ациклические, карбоциклические и гетероциклические.

Таблица 1

ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ		
<i>АЦИКЛИЧЕСКИЕ (АЛИФАТИЧЕСКИЕ)</i>	<i>КАРБОЦИКЛИЧЕСКИЕ</i>	<i>ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ</i>
Предельные	Алициклические	Циклы включают не только атомы углерода, но и другие атомы
Непредельные (этиленовые, ацетиленовые, диеновые)	Ароматические (однойдерные, многоядерные)	

Ациклические соединения образованы открытой (незамкнутой) цепью углеродных атомов, в которой они могут быть соединены простыми (предельными), двойными (этиленовыми), тройными (ацетиленовыми) или двумя двойными (диеновыми) связями. Эти соединения называют также алифатическими или соединениями жирного ряда.

К *карбоциклическим* соединениям относят вещества, в молекулах которых имеются циклы (кольца), образованные только углеродными атомами.

Алициклические соединения, несмотря на наличие в них циклов, по свойствам существенно не отличаются от соединений с открытой цепью. В образовании связей участвуют sp^3 -гибридные электроны.

Ароматические соединения содержат циклы особого характера, обуславливающие специфические свойства ароматических веществ. В образовании связей между атомами углерода участвуют sp^2 -гибридные электроны, расположенные в одной плоскости под углом 120° (образующие шестиугольник), а р-электроны, которые не участвуют в гибридизации, образуют единую (делокализованную)

π -связь. Циклическая группировка из шести углеродных атомов, образованная такими связями, называется бензольным (ароматическим) ядром. Соответственно простейшим веществом, ее содержащим, является бензол, а все остальные ароматические соединения этого типа рассматривают как производные бензола.

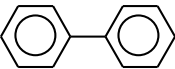
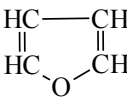
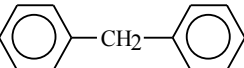
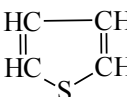
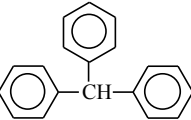

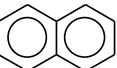
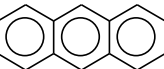
Название «ароматические соединения» они получили потому, что первые изученные производные бензола были выделены из природных ароматических веществ и обладали их запахом.

Многоядерные ароматические углеводороды содержат в молекуле два и более бензольных ядра. Они могут соединяться либо непосредственно между собой, либо через посредство других атомов углерода. Многоядерные ароматические соединения находят широкое применение в производстве красителей и лекарственных препаратов.

В *гетероциклических* соединениях в образовании цикла участвуют другие атомы (O,N,S).

Примеры многоядерных и гетероциклических соединений, имеющих практическое применение в текстильном производстве, представлены в табл. 2.

Таблица 2

Многоядерные		Гетероциклические	
	дифенил		фуран
	дифенилметан		тиофен
	трифенилметан		пиридин
	нафталин		
	антрацен		

Классификация веществ по природе функциональных групп

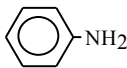
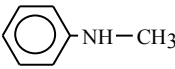
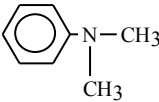
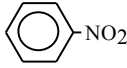
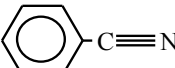
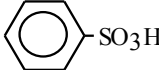
Основой ациклических и карбоциклических соединений являются углеводороды – вещества, молекулы которых состоят только

из атомов углерода и водорода. Все остальные органические соединения с тем же строением углеродных цепей представляют собой различные классы производных углеводородов. Они образуются замещением одного или нескольких атомов водорода другими атомами или группами атомов (*функциональными группами*). Классификация органических соединений по природе функциональных групп представлена в табл. 3.

Таблица 3

Классификация производных углеводородов

Функциональная группа	Класс соединений	
	<i>ациклические</i>	<i>ароматические</i>
1	2	3
$-\Gamma$ (Cl, Br, I) галогенпроизводные	CH_3Cl хлорметан	 хлорбензол
$-\text{OH}$ спирты	CH_3OH метанол	 бензиловый спирт
фенолы	 фенол	
$-\text{O}-$ простые эфиры	$\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3$ диметиловый эфир	
 сложные эфиры	$\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_3$ метиловый эфир уксусной кислоты	
 альдегиды	$\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})\text{H}$ этаналь	 бензальдегид
 кетоны	$\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$ пропанон	 дифенилкетон
 кислоты	$\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ этановая кислота	 бензойная кислота

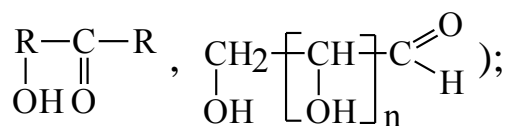
1	2	3
$\begin{array}{c} \text{—N—} \\ \\ \text{амины} \end{array}$	$\text{CH}_3\text{—NH}_2$ метиламин $\text{CH}_3\text{—NH—CH}_3$ диметиламин $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—N—CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ триметиламин	 анилин  метиланилин  диметиланилин
$\begin{array}{c} \text{—NO}_2 \\ \text{нитросоединения} \end{array}$	$\text{CH}_3\text{—NO}_2$ нитрометан	 нитробензол
$\begin{array}{c} \text{—C}\equiv\text{N} \\ \text{нитрилы} \end{array}$	$\text{CH}_3\text{—C}\equiv\text{N}$ нитрил уксусной кислоты	 нитрил безойной кислоты
$\begin{array}{c} \text{—SO}_3\text{H} \\ \text{сульфо кислоты} \end{array}$	$\text{CH}_3\text{—SO}_3\text{H}$ метилсульфо кис- лота	 бензолсульфо- кислота

Существуют также соединения со смешанными *функциональными* группами. В одной молекуле этих веществ содержится несколько различных групп.

Важнейшими представителями этих соединений являются:

– **оксикислоты** ($\begin{array}{c} \text{R—COOH} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$);

– **оксиальдегиды, оксикетоны, углеводы** ($\begin{array}{c} \text{R—C=O} \\ | \quad \backslash \\ \text{OH} \quad \text{H} \end{array}$,



– **аминоспирты** – $\left(\begin{array}{c} \text{R}-\text{NH}_2 \\ | \\ \text{OH} \end{array} \right)$;

– **аминокислоты, белки** – $\left(\text{NH}_2-\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{array} \right)$.

В указанных классах веществ R – это углеводородный радикал ациклического или ароматического ряда.

Углеводороды и их производные с одной и той же функциональной группой образуют гомологические ряды органических соединений.

Гомологический ряд представляет собой бесконечный ряд веществ, отличающихся друг от друга на любое число групп CH₂, называемых *гомологической разностью*. Эти вещества имеют сходное химическое строение, а следовательно, сходные химические свойства и способы получения. Изучение их следует начинать с углеводородов, составляющих основу всех органических соединений.

2. УГЛЕВОДОРОДЫ

К углеводородам относятся наиболее простые органические соединения, молекулы которых построены только из атомов углерода и водорода. В зависимости от характера углеродных связей, соотношения между количеством атомов углерода и водорода и порядка их соединения в молекуле углеводороды подразделяют на несколько классов. Классификация этих соединений представлена на рис. 1, который иллюстрирует химическую структуру важнейших представителей гомологического ряда углеводородов различных классов, определяющую совокупность их свойств и способов получения, присущих соединениям только данного класса.

2.1. ПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ – АЛКАНЫ

К классу алканов (предельные, насыщенные, углеводороды жирного ряда, парафины) относят такие углеводороды, в молекулах которых атомы углерода соединены между собой и с атомами водорода только простыми σ-связями.

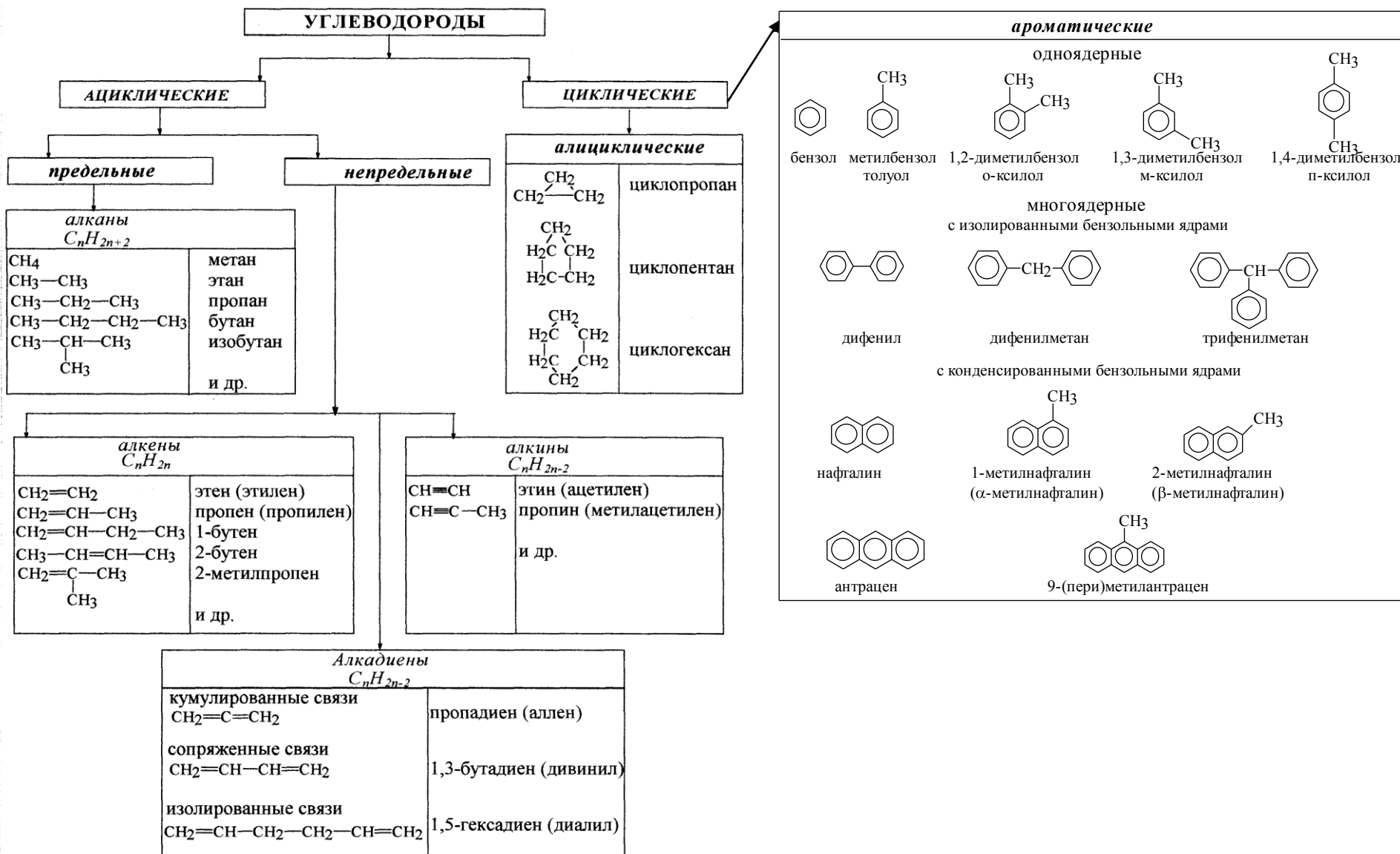


Рис. 1. Классификация и важнейшие представители углеводородов

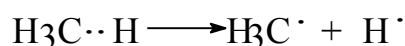
Основные химические свойства и способы получения алканов обобщены в табл. 4 и 5.

Таблица 4

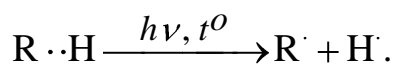
ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛКАНОВ	
<i>Реакции замещения</i>	
<p>Галогенирование – реакция замещения водородных атомов галогеном (F, Cl, Br, I):</p> $\text{R-H} + \text{Cl}_2 \xrightarrow{h\nu, t^0} \text{R-Cl} + \text{HCl}$	
<p>Сульфирование – реакция замещения водорода на остаток серной кислоты – сульфогруппу (–SO₃H):</p> $\text{R-H} + \text{HO-SO}_3\text{H} \xrightarrow{t^0} \text{R-SO}_3\text{H} + \text{HOH}$ <p style="text-align: center;">серная кислота</p>	
<p>Нитрование (реакция Коновалова) – реакция замещения водорода на остаток азотной кислоты – нитрогруппу (–NO₂):</p> $\text{R-H} + \text{HO-NO}_2 \xrightarrow{t^0, p} \text{R-NO}_2 + \text{HOH}$ <p style="text-align: center;">азотная кислота (разбавленная) нитро-соединение</p>	
<p>Правило замещения. Наиболее легко замещается водород у наименее гидрированного (третичного) атома углерода и затрудняется в ряду <i>третичный</i> → <i>вторичный</i> → <i>первичный</i> углеродные атомы</p>	
<i>Реакции расщепления</i>	
(сопровождаются разрывом цепочки атомов углерода)	
Окисление	Крекинг
<p>Кислород воздуха, <i>высокие температуры</i>: воспламенение и сгорание до CO₂ и H₂O.</p> <p>Кислород воздуха <i>при низких температурах</i> в присутствии катализаторов. Реакции идут с разрывом цепи с образованием спиртов, альдегидов, кетонов, кислот, содержащих меньшее число углеродных атомов, чем исходные углеводороды</p>	<p>Нагревание без доступа воздуха до температур 450-550°С (<i>крекинг</i>) с образованием алканов и алкенов.</p> <p>Нагревание без доступа воздуха до температур 550-650° и выше (<i>пиролиз</i>). Образуются смеси простейших алканов с ароматическими углеводородами. Последние получают при замыкании углеродных цепей в циклы и последующем дегидрировании</p>

СПОСОБЫ СИНТЕЗА АЛКАНОВ	
Гидрирование непредельных углеводородов	Для получения алканов из алкенов и алкинов последние подвергают действию водорода (<i>реакция гидрирования</i>) в присутствии катализаторов (Ni, Pt)
Из солей органических кислот (реакция декарбоксилирования)	Этот метод приводит к образованию алканов с меньшим числом углеродных атомов, чем в исходном соединении. Общая схема $\text{R}-\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{array} \longrightarrow \text{R}-\text{H} + \text{CO}_2$ Наиболее легко реакция идет при сплавлении солей кислот с твердыми щелочами: $\text{R}-\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \parallel \\ \text{ONa} \end{array} + \text{NaOH} \xrightarrow{t^0} \text{R}-\text{H} + \text{Na}_2\text{CO}_3$
Синтез Вюрца	Этот метод позволяет синтезировать более сложные углеводороды из галогенпроизводных с меньшим числом атомов углерода. В реакцию вступает смесь двух молекул галогенпроизводных с металлическим натрием: $\text{R}-\text{Cl} + 2 \text{Na} + \text{R}-\text{Cl} \longrightarrow \text{R}-\text{R} + 2 \text{NaCl}$ Если взять галогенпроизводные различного строения, то молекулы каждого из них могут реагировать попарно друг с другом
Из синтез-газа	По этому способу образуются смеси углеводородов, преимущественно предельных, путем пропускания водяного пара над раскаленным углем: $2n \text{CO} + (n+1) \text{H}_2 \xrightarrow{200^\circ\text{C}, \text{Fe}} \text{C}_n\text{H}_{2n+2} + n \text{CO}_2$

В таблицах R – это органический радикал, образующийся при разрыве общей электронной пары σ -связи атома углерода и водорода. На примере метана образование радикала можно представить следующим образом:



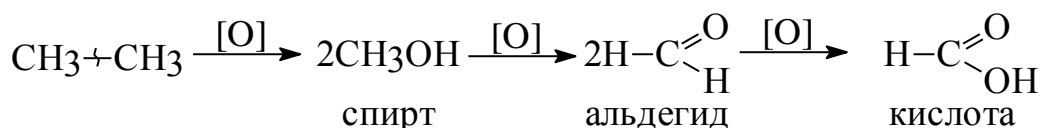
или в общем виде



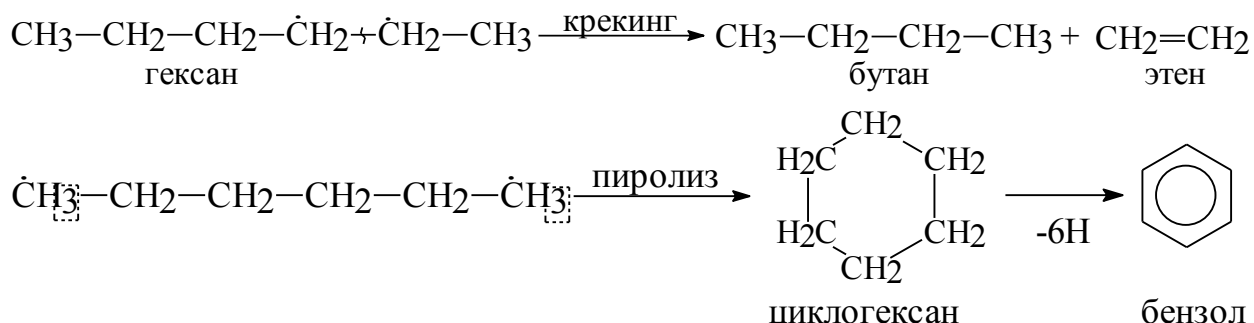
Эта реакция протекает при высокой температуре и катализируется светом ($h\nu$). Образовавшиеся радикалы подвергаются дальнейшим превращениям, переходя в устойчивые конечные продукты.

По радикальному (гомолитическому) механизму протекают реакции замещения предельных углеводородов, в результате которых, как это видно из табл.4, образуются галогенпроизводные, сульфопроизводные (сульфокислоты) и нитросоединения алканов.

При протекании реакций каталитического окисления, крекинга и пиролиза молекулы алканов разлагаются с разрушением углеродного скелета и образованием смеси продуктов с меньшим числом углеродных атомов. При окислительной деструкции по месту разрыва связи C–C идет присоединение кислорода и образование продуктов различной степени окисления, химическая природа которых зависит от условий реакции окисления. Например:



При энергетическом воздействии температур образуются смеси предельных и непредельных углеводородов или ароматические углеводороды. Например:



Представленные в табл. 5 способы получения алканов свидетельствуют о взаимосвязи отдельных классов органических соединений и путях превращений одних органических веществ в другие. Для этого необходимо знать особенности химического строения и свойств соединений данного класса.

Методика выполнения возможного контрольного задания по теме «Химическое строение, свойства и способы получения предельных углеводородов»

Задание. Получить 2-метилгексан и привести реакции его сульфирования, крекинга, пиролиза и каталитического окисления.

Классификация непредельных углеводородов и особенности их химического строения представлены в табл. 6.

Таблица 6

Непредельные углеводороды	<i>Алкены</i>	<i>Алкадиены</i>	<i>Алкины</i>
Общая формула	C_nH_{2n}	C_nH_{2n-2}	C_nH_{2n-2}
Тип связи	$\diagup C=C \diagdown$	$\diagup C=C-C=C \diagdown$	$-C\equiv C-$
Окончание названия	-ен	-диен	-ин
Тип гибридизации, валентный угол	$-sp^2$ ($120^\circ C$)	$-sp^2$ ($120^\circ C$)	$-sp$ ($180^\circ C$)
Отдельные представители гомологического ряда	$CH_2=CH_2$ этен $CH_2=CH-CH_3$ пропен	$CH_2=CH-CH=CH_2$ 1,3-бутадиен $CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2$ 2-метил-1,3-бутадиен	$CH\equiv CH$ этин $CH\equiv C-CH=CH_2$ 1-бутен-3-ин

В противоположность предельным углеводородам непредельные проявляют высокую активность в химических реакциях. Высокая реакционная способность их объясняется неустойчивостью π -связи. Вследствие ее разрыва образовавшиеся свободные электроны присоединяют к себе соответствующие атомы. В реакциях полимеризации за счет этих свободных электронов происходит объединение мономерных молекул в высокомолекулярное соединение – полимер.

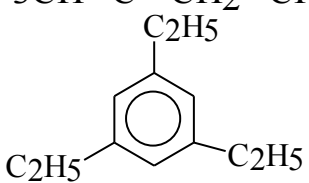
Характерными реакциями для непредельных углеводородов с двойной связью являются:

- ◆ реакции присоединения по месту разрыва кратной связи;
- ◆ реакции окисления с разрывом π -связи (мягкие условия) или с разрывом углеродной цепи по месту нахождения кратной связи (жесткие условия);
- ◆ реакции полимеризации (взаимное соединение молекул вещества (мономера) с образованием более сложного соединения – полимера).

Важнейшие химические свойства непредельных углеводородов и способы их получения сведены в табл. 7, 8.

Таблица 7

Основные типы реакций	Алкены	Алкадиены	Алкины
1	2	3	4
Присоединения (для полярных молекул по правилу В.В. Марковникова водород присоединяется преимущественно к тому углероду по месту разрыва двойной связи, при котором имеется больше атомов водорода)	<i>водорода (гидрирование)</i>		
	$\begin{array}{l} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \xrightarrow{+\text{H}_2} \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{l} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 \xrightarrow{+\text{H}_2} \\ \text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3 \xrightarrow{+\text{H}_2} \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{l} \text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \xrightarrow{+\text{H}_2} \\ \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \xrightarrow{+\text{H}_2} \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$
	<i>галогена (галогенирование)</i>		
	$\begin{array}{l} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \xrightarrow{+\text{Br}_2} \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \text{Br} \quad \text{Br} \end{array}$	$\begin{array}{l} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 \xrightarrow{+\text{Br}_2} \\ \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \text{Br} \quad \quad \quad \text{Br} \end{array}$	$\begin{array}{l} \text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \xrightarrow{+\text{Br}_2} \\ \text{CH}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \xrightarrow{+\text{Br}_2} \\ \text{Br} \quad \text{Br} \\ \text{Br} \quad \text{Br} \\ \text{HC}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \text{Br} \quad \text{Br} \end{array}$
	<i>галогенводорода (гидрогалогенирование)</i>		
$\begin{array}{l} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \xrightarrow{+\text{HCl}} \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{l} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 \xrightarrow{+\text{HCl}} \\ \text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{l} \text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \xrightarrow{+\text{HCl}} \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \xrightarrow{+\text{HCl}} \\ \quad \quad \quad \text{Cl} \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \text{Cl} \quad \quad \quad \text{Cl} \end{array}$	

1	2	3	4
	<i>воды (гидратация)</i>		
	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \text{OH} \end{array} \xrightarrow[\text{[H}_2\text{SO}_4\text{]}]{+\text{HOH}}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \text{OH} \end{array} \xrightarrow[\text{[H}_2\text{SO}_4\text{]}]{+\text{HOH}}$	$\begin{array}{c} \text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}, \text{H}_2\text{SO}_4 \\ \left[\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \right] \longrightarrow \\ \text{OH} \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \text{O} \end{array}$
Окисления	$\begin{array}{c} \dot{\text{C}}\text{H}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3 \xrightarrow{[\text{O}], \text{м.у.}} \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \text{OH} \quad \text{OH} \\ \dot{\text{C}}\text{H}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3 \xrightarrow{[\text{O}], \text{ж.у.}} \\ \text{H}-\text{C}=\text{O} + \text{CH}_3-\text{C}=\text{O} \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$		$\begin{array}{c} \text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_3 \xrightarrow{[\text{O}]} \\ \text{H}-\text{C}=\text{O} + \text{CH}_3-\text{C}=\text{O} \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$
Полимеризации	$n(\dot{\text{C}}\text{H}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-\text{CH}_3) \longrightarrow \left(-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_2}{\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}}- \right)_n$	$n(\dot{\text{C}}\text{H}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\dot{\text{C}}\text{H}-\dot{\text{C}}\text{H}_2) \longrightarrow \left(-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2- \right)_n$ <p>(синтетические каучуки)</p>	$3\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \longrightarrow$ 

1	2	3	4
<p><i>Замещения</i> (реакция характерна для гомологов ацетилена типа $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{R}$. Соединения типа $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}$, не имеющие водорода при тройной связи, ацетиленидов не образуют)</p>	Не идет	Не идет	$\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \xrightarrow[\text{NH}_4\text{OH}]{+\text{Ag}_2\text{O}}$ $\text{AgC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ <p>ацетиленид серебра</p>

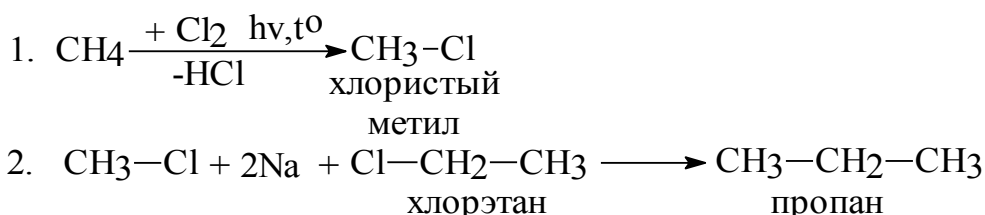
Таблица 8

Способ получения	Алкены	Алкины
<i>Дегидрирование</i> (отщепление водорода)	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_3 \xrightarrow[- \text{H}_2]{400-600 \text{ }^\circ\text{C}} \text{CH}_2=\text{CH—CH}_3$	$2 \text{CH}_4 \xrightarrow[- 3\text{H}_2]{} \text{CH}\equiv\text{CH}$
<i>Дегидратация</i> спиртов (по правилу <i>Зайцева водород отщепляется от соседнего менее гидрированного углерода</i>)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—CH—CH}_2\text{—CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array} \xrightarrow[- \text{H}_2\text{O}]{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{CH}_3\text{—CH=CH—CH}_3$	
<i>Дегидрогалогенирование</i> (отнятие галогенводорода при действии спиртовых растворов щелочей на моно- или дигалогенпроизводные) – по правилу <i>Зайцева</i>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—CH—CH}_2\text{—CH}_3 \\ \\ \text{Cl} \end{array} \xrightarrow[- \text{NaCl}, - \text{H}_2\text{O}]{+ \text{NaOH} \text{ спирт. р-р}} \text{CH}_3\text{—CH=CH—CH}_3$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—CH—CH—CH}_3 \\ \quad \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array} \xrightarrow[- 2\text{NaCl}, - 2\text{H}_2\text{O}]{+ 2\text{NaOH} \text{ спирт. р-р}} \text{CH}_3\text{—C}\equiv\text{C—CH}_3$
Получение ацетилена из карбида кальция		$\text{CaC}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CH}\equiv\text{CH} + \text{Ca}(\text{OH})_2$
Получение гомологов ацетилена действием галогенпроизводных на ацетилениды		$\text{CH}\equiv\text{CNa} + \text{I—CH}_2\text{—CH}_3 \longrightarrow \xrightarrow[- \text{NaI}]{} \text{CH}\equiv\text{C—CH}_2\text{—CH}_3$

Методика выполнения примерного контрольного задания по теме «Свойства и способы получения непредельных углеводородов»

Задание. Из метана получить пропен и написать уравнения реакций взаимодействия его с водой, окисления и полимеризации. Из пропена получить 2-бутин и написать реакции его взаимодействия с водой и окисления.

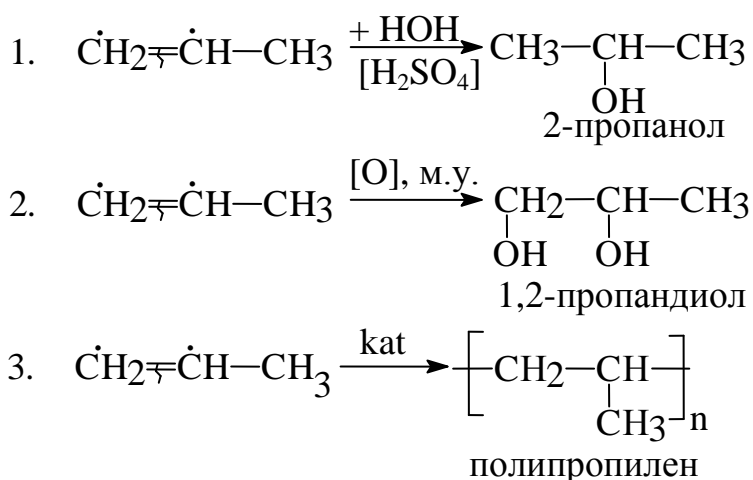
Пропен содержит большее число атомов углерода, чем исходный продукт – метан. Поэтому целесообразно использовать способ получения алканов (предыдущий раздел), позволяющий удлинить цепь. Таким способом является *синтез Вюрца*:



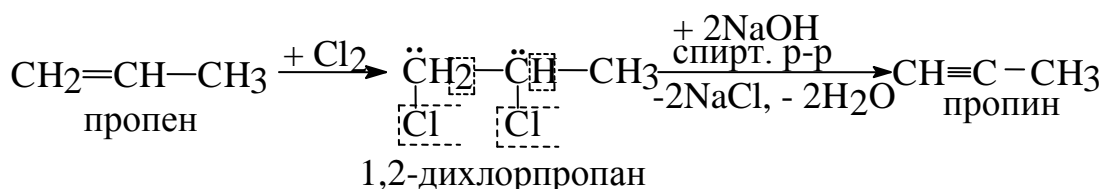
Из алкана можно получить алкен двумя способами: дегидрированием или дегидрогалогенированием соответствующего галогенпроизводного:



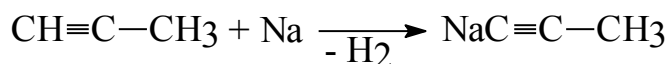
Изучение свойств алкенов на примере пропена



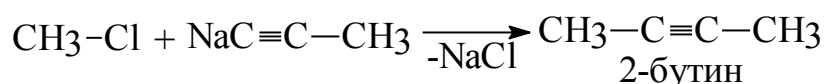
Из пропена можно получить 2-бутин, используя реакцию взаимодействия ацетиленидов. Для этого из пропена необходимо получить пропин:



Получение ацетиленида:

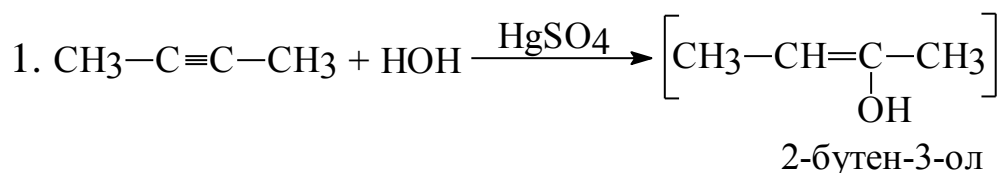


Получение 2-бутина:

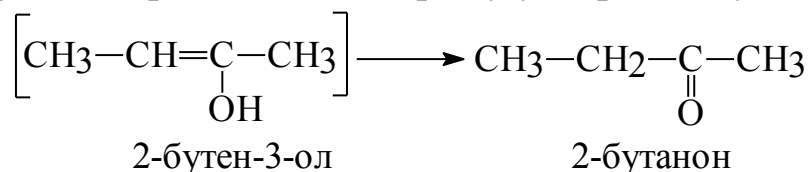


Изучение свойств алкинов на примере 2-бутина

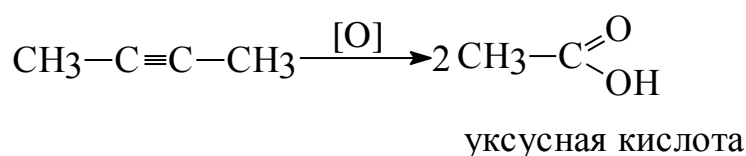
Реакция взаимодействия 2-бутина с водой проходит в две стадии:



2. Образовавшееся соединение неустойчиво и согласно правилу Эльтекова изомеризуется с разрывом π -связи и переходом атома водорода гидроксила ко второму углеродному атому:



Реакция окисления 2-бутина:



2.3. АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ – АРЕНЫ

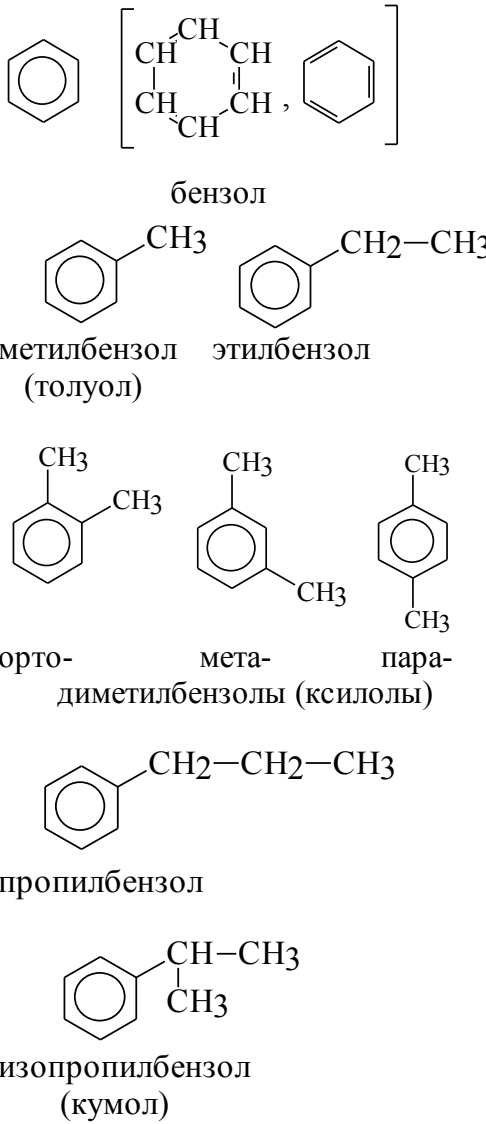
К ароматическим углеводородам относятся все карбоциклические соединения, молекулы которых состоят из атомов углерода и водорода, образующих специфическую группировку – бензольное кольцо. Эта группировка атомов обуславливает определенные физические и химические свойства ароматических соединений.

Простейшим представителем ароматических углеводородов является бензол, свойства которого могут рассматриваться как ти-

пичные, поскольку они распространяются и на производные ароматических соединений (гидроксилсодержащие, карбоновые кислоты, галогенпроизводные, амины, сульфокислоты, нитросоединения и др.). Бензольное кольцо оказывает сильное и специфическое влияние на их свойства. В свою очередь, различные функциональные группы изменяют его реакционную способность.

Особенности химического строения и свойств одноядерных ароматических углеводородов представлены в табл. 9.

Таблица 9

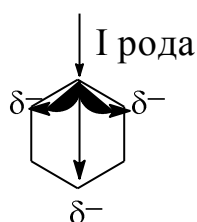
Важнейшие представители	Общность строения и специфические свойства, определяющие принадлежность к ароматическому ряду
 <p>бензол</p> <p>метилбензол (толуол) этилбензол</p> <p>орто-диметилбензолы (ксилолы) мета- пара-</p> <p>пропилбензол</p> <p>изопропилбензол (кумол)</p>	<p>Общая формула бензола C_6H_6 (свидетельство ненасыщенного характера). Вид гибридизации sp^2, валентный угол 120° (свидетельство образования шестичленного замкнутого цикла и единого π-электронного облака).</p> <p>Свойства: легкость образования ароматических колец, трудное протекание реакции присоединения по кратным связям, способность к замене водорода различными группами в реакциях электрофильного замещения, устойчивость к действию окислителей.</p> <p>По правилам ИЮПАК все органические углеводороды объединяют названием – арены, соответственно их одновалентные остатки (радикалы) называют арилами и обозначают Ar</p>

Химические свойства ароматических углеводородов

Ароматические углеводороды обладают большей склонностью к реакциям замещения, чем к реакциям присоединения. Установлено, что в молекуле бензола все шесть атомов углерода, а следовательно, и водорода равноценны, поэтому заместители могут замещать водород у любого углеродного атома. Если в бензольное ядро уже введен заместитель, то под его влиянием состояние ядра изменяется и положение, в которое вступает новый заместитель, зависит от природы первого.

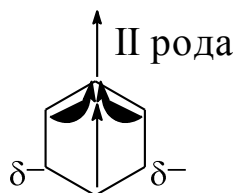
По направляющему влиянию различные заместители подразделяются на две группы:

♦ **заместители I рода** являются донорами электронов ($-\text{OH}$, $-\text{OR}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NR}_2$, $-\text{CH}_3$, $-\text{R}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$). Они направляют любой новый заместитель в орто- и пара- положения по отношению к себе. При этом все, за исключением галогенов, уменьшают устойчивость ароматической группировки и облегчают как реакции замещения, так и все другие реакции бензольного ядра.



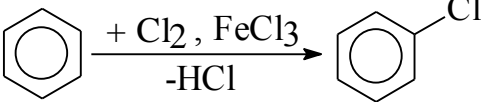
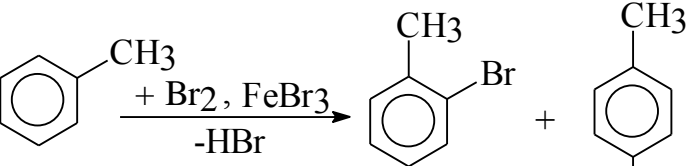
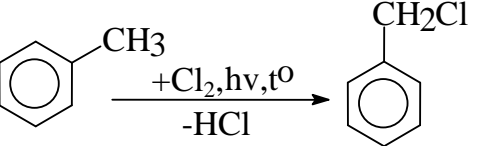
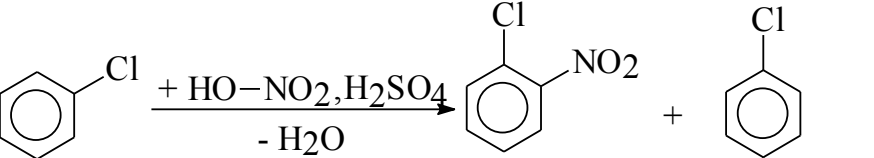
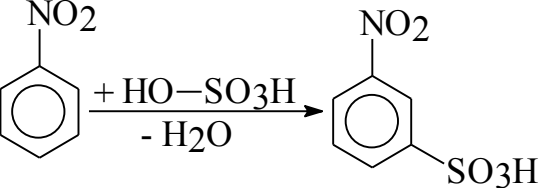
Заместители I рода, являясь донорами электронов, отдают свои электроны бензольному ядру, увеличивая его электронную плотность в орто- и пара-положениях;

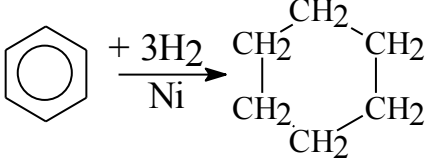
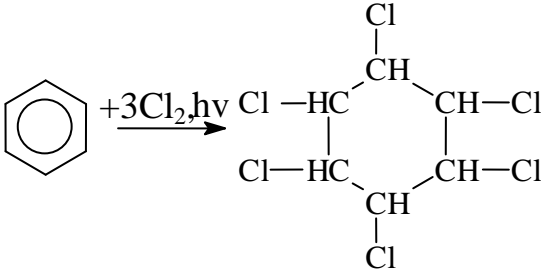
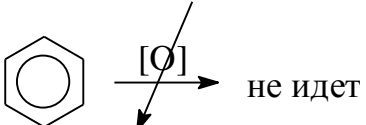
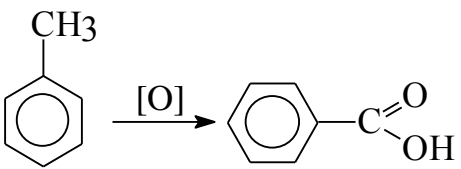
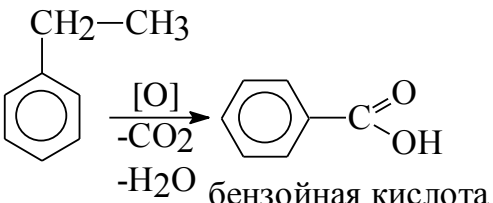
♦ **заместители II рода** являются акцепторами электронов ($-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{C}(=\text{O})\text{H}$, $-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$, $-\text{C}\equiv\text{N}$). Они направляют любой новый заместитель в мета-положение по отношению к себе, повышают устойчивость ароматической группировки и затрудняют реакции замещения по причине наличия в них кратных связей.



Вследствие электронно-акцепторных свойств заместители II рода оттягивают на себя π -электроны бензольного ядра, уменьшая его электронную плотность в основном в орто- и пара-положениях, поэтому они направляют второй заместитель в мета-положение.

Важнейшие химические свойства ароматических углеводородов представлены в табл. 10.

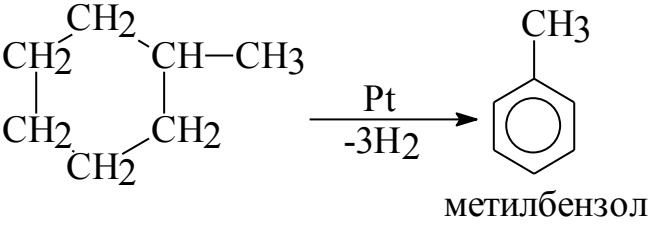
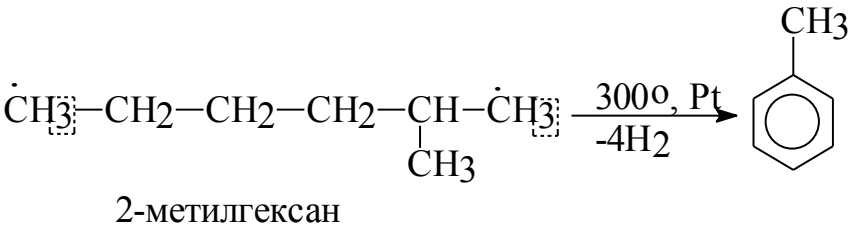
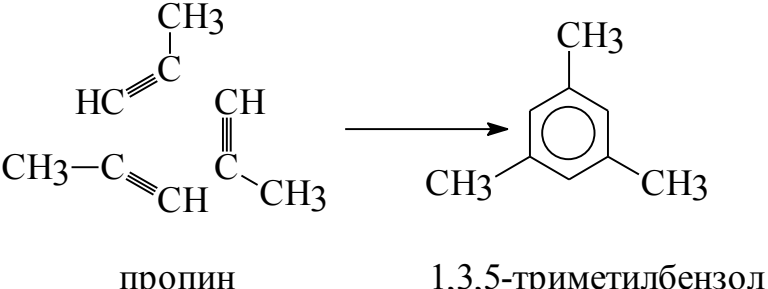
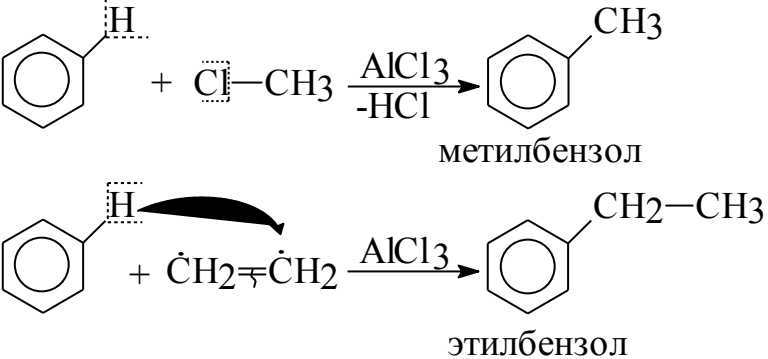
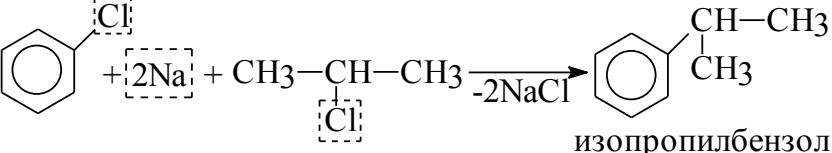
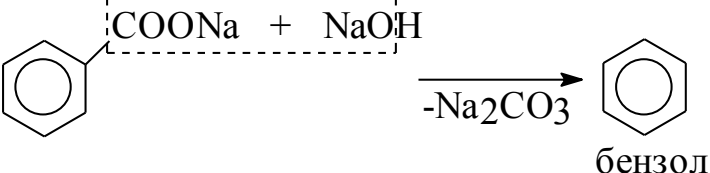
Тип реакций	Примеры химических превращений
1	2
Реакции замещения	<p><i>Галогенирование</i></p> <p>  $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{Cl}_2, \text{FeCl}_3 \xrightarrow{-\text{HCl}} \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ хлорбензол </p> <p>  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + \text{Br}_2, \text{FeBr}_3 \xrightarrow{-\text{HBr}} \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{Br} + \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{Br}$ орто-бромтолуол пара-бромтолуол </p> <p>  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + \text{Cl}_2, h\nu, t^\circ \xrightarrow{-\text{HCl}} \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ хлористый метилбензол </p> <p><i>Нитрование</i></p> <p>  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} + \text{HO}-\text{NO}_2, \text{H}_2\text{SO}_4 \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} \text{C}_6\text{H}_4(\text{Cl})(\text{NO}_2) + \text{C}_6\text{H}_4(\text{Cl})(\text{NO}_2)$ о-нитрохлорбензол п-нитрохлорбензол </p> <p><i>Сульфирование</i></p> <p>  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + \text{HO}-\text{SO}_3\text{H} \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{SO}_3\text{H}$ м-сульфонитробензол </p>

1	2
Реакции присоединения	<p><i>Гидрирование</i></p>  <p style="text-align: center;">циклогексан</p> <p><i>Присоединение галогенов</i></p>  <p style="text-align: center;">гексахлоран</p>
Действие окислителей	 <p style="text-align: center;">не идет</p>  <p style="text-align: center;">бензойная кислота</p>  <p style="text-align: center;">бензойная кислота</p>

Получение ароматических углеводородов ряда бензола

Соединения жирного и ароматического рядов способны взаимно переходить друг в друга. На этом основаны способы получения ароматических углеводородов, представленные в табл. 11.

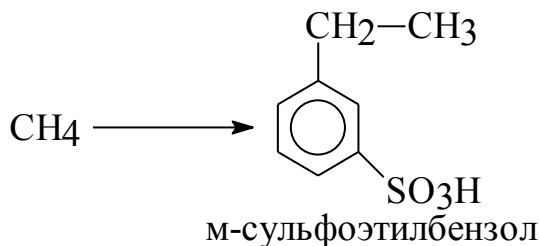
Таблица 11

Способ получения	Примеры химических реакций
<i>Из соединений жирного и ациклического рядов</i>	
Дегидрирование циклоалканов (синтез Н.Д. Зелинского)	 <p style="text-align: center;">метилбензол</p>
Дегидроциклизация алканов	 <p style="text-align: center;">2-метилгексан</p>
Тримеризация ацетиленовых углеводородов (метод Н.Д. Зелинского)	 <p style="text-align: center;">пропин 1,3,5-триметилбензол</p>
<i>Из ароматических соединений</i>	
Реакция Фриделя-Крафтса	 <p style="text-align: center;">метилбензол</p> <p style="text-align: center;">этилбензол</p>
Реакция Фиттига-Вюрца	 <p style="text-align: center;">изопропилбензол</p>
Декарбоксилирование солей бензойной кислоты	 <p style="text-align: center;">бензол</p>

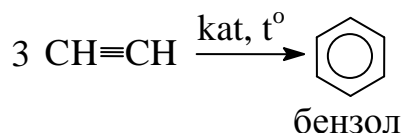
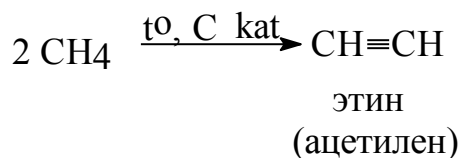
Ориентируясь на способы получения и химические свойства ароматических углеводородов, можно синтезировать любое ароматическое соединение.

Методика выполнения примерного контрольного задания по теме «Ароматические углеводороды»

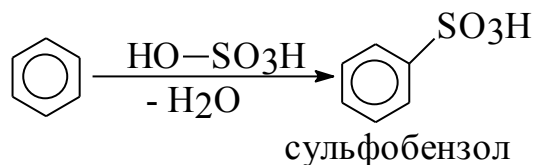
Задание. Из метана получить м-сульфоэтилбензол и написать реакцию его окисления:



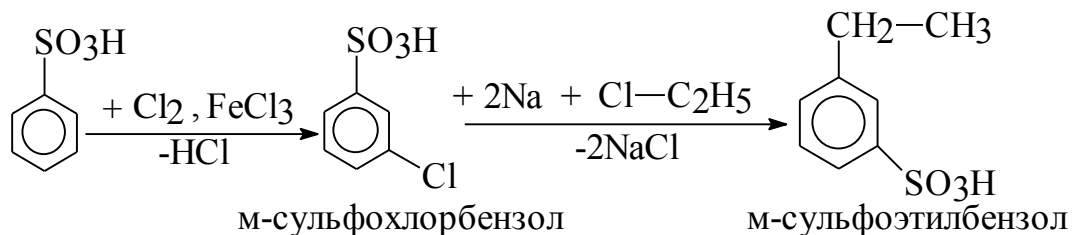
1. Применяем один из способов получения ароматических углеводородов из соединений жирного ряда, например:



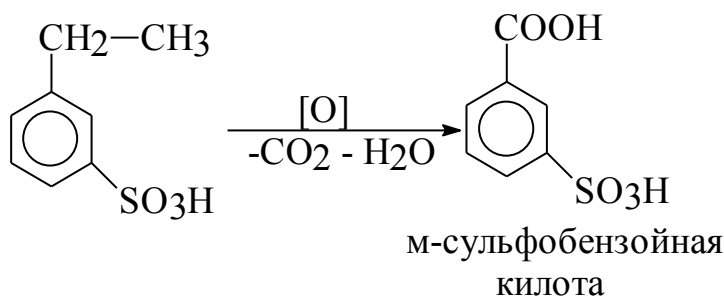
2. Вводим в молекулу бензола заместители. Поскольку требуется получить м-изомер, первым вводим заместитель II рода – сульфогруппу:



3. Используя реакцию Фиттига-Вюрца, вводим второй заместитель – радикал этил (–C₂H₅):



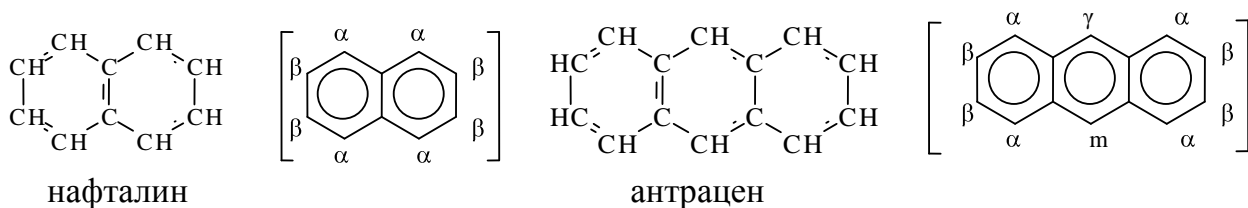
4. Проводим реакцию окисления м-сульфоэтилбензола:



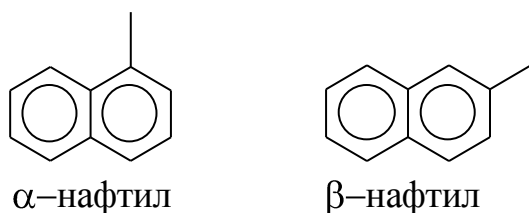
Способы получения и свойства многоядерных ароматических углеводородов

Способы получения и свойства многоядерных ароматических углеводородов с неконденсированными углеводородными ядрами, в которых каждое ядро изолировано (дифенил, дифенилметан, трифенилметан и др.), аналогичны одноядерным ароматическим углеводородам.

В ароматических углеводородах с конденсированными бензольными ядрами, у которых имеются общие углеродные атомы, делокализация нарушена, а следовательно, атомы водорода неравноценны. Это видно из приведенных ниже формул:



Поэтому от нафталина можно произвести два одновалентных радикала:



У антрацена, в молекуле которого имеется три конденсированных бензольных ядра, различают также γ-положение.

Активность α-, β- и γ-положений в химических реакциях различна. У нафталина наибольшую активность проявляет атом водорода, находящийся в α-положении, у антрацена – в γ-положении.

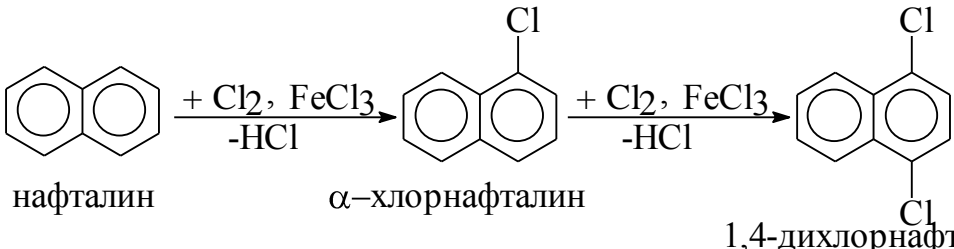
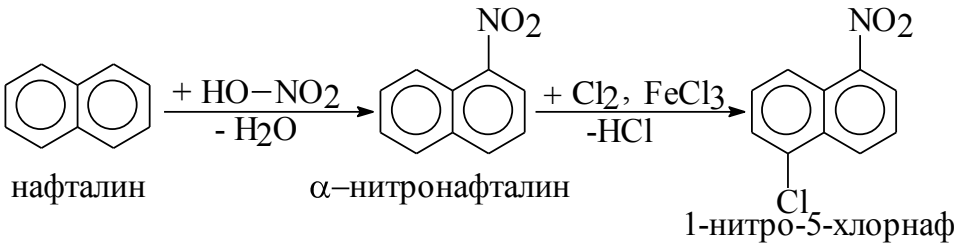
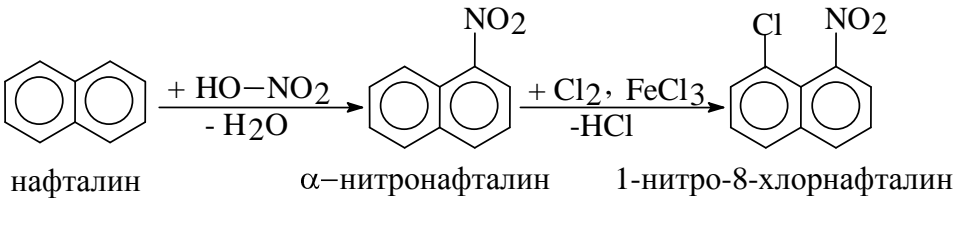
Химические свойства многоядерных углеводородов близки к одноядерным. При этом необходимо учитывать разную активность атомов углерода и правила замещения в ядре нафталина.

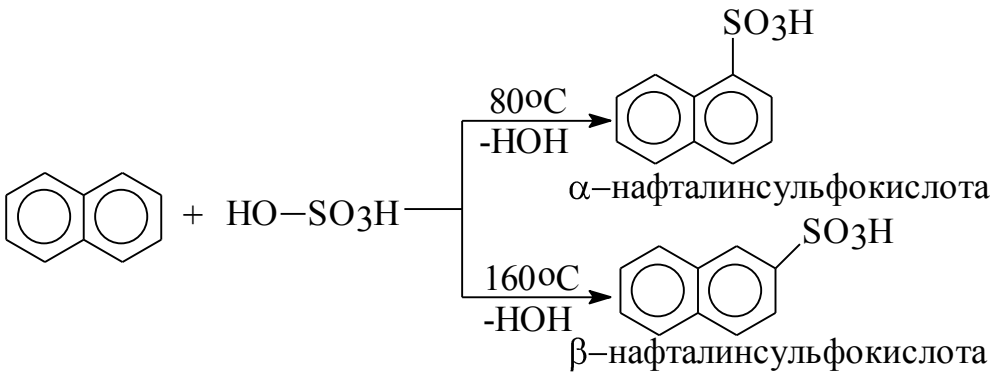
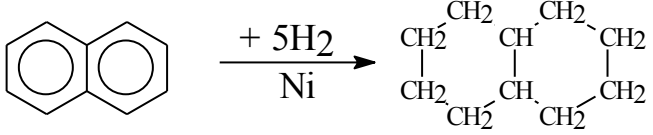
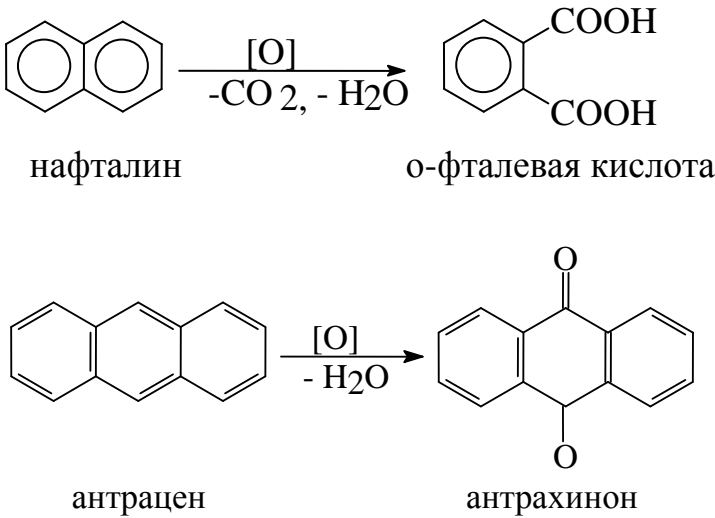
При наличии в ядре нафталина заместителя **I рода** второй заместитель вступает в то же кольцо. Если первый заместитель занимает α -положение, второй направляется преимущественно в пара-положение к нему, совпадающее с α -положением. Если заместитель I рода занимает β -положение, то новый заместитель направляется в α -положение, являющееся о-положением по отношению к ориентирующему заместителю.

При наличии в одном из колец нафталина заместителя **II рода** второй заместитель вступает во второе кольцо, преимущественно в α -положение.

Основные химические реакции многоядерных углеводородов сведены в табл. 12.

Таблица 12

Тип реакций	Примеры химических превращений
1	2
Реакции замещения	<p><i>Галогенирование</i></p>  <p>нафталин $\xrightarrow[-\text{HCl}]{+\text{Cl}_2, \text{FeCl}_3}$ α-хлорнафталин $\xrightarrow[-\text{HCl}]{+\text{Cl}_2, \text{FeCl}_3}$ 1,4-дихлорнафталин</p> <p><i>Нитрование</i></p>  <p>нафталин $\xrightarrow[-\text{H}_2\text{O}]{+\text{HO}-\text{NO}_2}$ α-нитронафталин $\xrightarrow[-\text{HCl}]{+\text{Cl}_2, \text{FeCl}_3}$ 1-нитро-5-хлорнафталин</p>  <p>нафталин $\xrightarrow[-\text{H}_2\text{O}]{+\text{HO}-\text{NO}_2}$ α-нитронафталин $\xrightarrow[-\text{HCl}]{+\text{Cl}_2, \text{FeCl}_3}$ 1-нитро-8-хлорнафталин</p>

1	2
	<p><i>Сульфирование</i></p>  <p> <chem>c1ccc2ccccc2c1</chem> + HO-SO₃H $\xrightarrow[80^{\circ}\text{C}]{-\text{HOH}}$ <chem>c1ccc2c(c1)cc(S(=O)(=O)O)ccc2</chem> α-нафталинсульфоукислота $\xrightarrow[160^{\circ}\text{C}]{-\text{HOH}}$ <chem>c1ccc2cc(S(=O)(=O)O)ccc2c1</chem> β-нафталинсульфоукислота </p>
<p><i>Реакции присоединения</i></p>	 <p> <chem>c1ccc2ccccc2c1</chem> $\xrightarrow[\text{Ni}]{+ 5\text{H}_2}$ <chem>C1CCC2CCCCC2C1</chem> нафталин декалин </p>
<p><i>Реакции окисления</i></p>	 <p> <chem>c1ccc2ccccc2c1</chem> $\xrightarrow[-\text{CO}_2, -\text{H}_2\text{O}]{[\text{O}]}$ <chem>O=C(O)c1ccccc1C(=O)O</chem> нафталин о-фталевая кислота </p> <p> <chem>c1ccc2cc3ccccc3cc2c1</chem> $\xrightarrow[-\text{H}_2\text{O}]{[\text{O}]}$ <chem>O=C1C(=O)c2ccccc2C1=O</chem> антрацен антрахинон </p>

2.4. ПРИМЕНЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ В ТЕКСТИЛЬНОМ ПРОИЗВОДСТВЕ

Почти все рассмотренные в данной главе углеводороды различного химического строения и продукты их окисления, хлорирования и сульфирования находят широкое практическое применение в текстильном производстве.

Алканы и их производные являются текстильными вспомогательными веществами (ТВВ). Так, высшие жирные кислоты, получаемые окислением высших углеводородов нефти, используют для

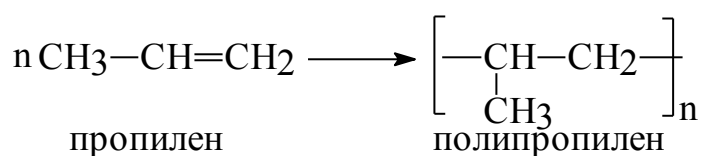
приготовления мыла, которое до недавнего времени вырабатывали только из жиров. Сульфокислоты предельных углеводородов (алкансульфокислоты) с цепью из 6-20 атомов углерода нашли применение для получения синтетических моющих средств (СМС). Мыла и СМС относятся к группе поверхностно-активных веществ (ПАВ), которые, обладая способностью снижать поверхностное натяжение жидкости, проявляют совокупность моющих, эмульгирующих, смачивающих и диспергирующих свойств. В этой связи они являются незаменимыми текстильно-вспомогательными веществами и находят широкое применение в отделочном производстве текстильных предприятий. Их применяют практически во всех технологических процессах отделки – на стадиях беления, крашения, печатания и заключительной отделки тканей из различных видов волокон.

Широкое применение в текстильной технологии находит парафин – смесь твердых углеводородов с высокой молекулярной массой и температурой плавления от 40 до 62°C. Его используют в прядении для замасливания волокон с целью улучшения их прядильных свойств, в шлихтовании для повышения качества пряжи, придания ей необходимой гладкости, в отделке хлопчатобумажных тканей для придания им эластичности, мягкости, гидрофобных свойств. Для водонепроницаемой отделки тканей используют также некоторые виды ископаемых восков (церезин, озокерит), представляющих собой смесь твердых углеводородов. Применение церезина в водостойчивой пропитке более целесообразно по сравнению с использованием парафина, так как продукт лучше удерживается поверхностью волокна, отличается большей клейкостью и пластичностью, имеет более высокую температуру плавления.

Хлорированные предельные углеводороды используют в текстильной технологии как эффективные органические растворители для удаления с ткани различных загрязнений. Наибольшее применение получил четыреххлористый углерод (CCl_4), смесь которого с растворами мыла и продуктами сульфирования масел вводят в состав специальных эмульгирующих и смачивающих веществ. Эти продукты в настоящее время внедрены в самые различные области отделочного производства.

В текстильной промышленности находят широкое применение и производные *этиленовых углеводородов*. В частности, на их основе получают полиолефиновые текстильные волокна. Наиболее часто

для этой цели используют пропилен – исходное вещество для синтеза полипропиленовых волокон:



Степень полимеризации полимера, пригодного для формования текстильных волокон, должна быть около 2000. Метильные группы в макромолекулах полимера располагаются в строго определенном порядке вдоль плоскости, проходящей в направлении оси волокна. Формуют волокно из расплава полимера в присутствии антиоксидантов, которые повышают его тепло- и светостойкость.

Полипропиленовые волокна характеризуются достаточно высокой прочностью, эластичностью, устойчивы к действию кислот и щелочей, но неустойчивы к действию окислителей. Эти волокна самые легкие из всех химических и природных волокнообразующих полимеров. Недостатком их является повышенная гидрофобность и склонность к электризации, что затрудняет процесс крашения и переработку в текстильной и трикотажной промышленности. По этой причине полипропиленовое волокно используют в смеси с другими волокнами (шерстью, хлопком, вискозой) для выработки тканей различного ассортимента, трикотажных изделий, напольных покрытий и ковров.

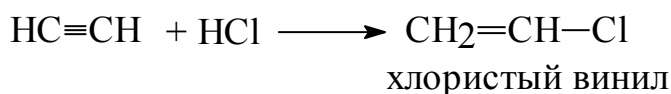
На основе продукта полимеризации этилена синтезируют полиэтиленовую эмульсию. Ее используют для получения на тканях из натуральных, искусственных и синтетических волокон и их смесей несмываемого аппрета с мягким грифом. При этом увеличивается прочность тканей на разрыв, и особенно на истирание. При обработке тканей из триацетатного шелка устраняется возможность порубок нитей при пошиве швейных изделий.

Широкое применение в текстильном производстве получили производные *диеновых углеводородов*. В частности, для улучшения потребительских свойств тканей используют эмульсии синтетических каучуков, например латексы СКС (синтетический каучук стирольный) и СКН (синтетический каучук нитрильный). Первый получают сополимеризацией 1,3-бутадиена и стирола, второй – сополимеризацией 1,3-бутадиена и нитрила акриловой кислоты. Эти полимеры называют термопластичными смолами, так как при высокой

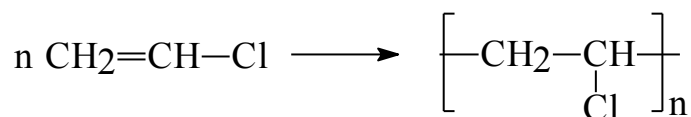
температуре они размягчаются, образуя на волокне прозрачные высокоэластичные пленки, которые проявляют хорошую адгезионную способность к целлюлозе. В результате ткани приобретают долговечность, повышенную износостойкость, наполненность и другие положительные свойства. Это в значительной степени продлевает срок службы изделий из аппретированных латексами тканей.

Алкины являются полупродуктами для синтеза важнейших соединений, нашедших практическое применение в текстильной технологии.

Так, при взаимодействии ацетилена с хлористым водородом получают хлористый винил (винилхлорид):



Под действием света или перекисей хлористый винил полимеризуется, образуя высокомолекулярный полимер – поливинилхлорид:



Поливинилхлорид применяют в производстве искусственной кожи, пленочных покрытий, синтетического волокна – хлорин. Эмульсии на основе поливинилхлорида используют для улучшения потребительских свойств тканей и для сообщения им гидрофобности.

При изготовлении синтетического волокна поливинилхлорид дополнительно хлорируют и получают хлориновую смолу. Последнюю растворяют в ацетоне, раствор продавливают через фильтры в ванну с водой.

Все поливинилхлоридные волокна, в том числе и хлорин, плохо окрашиваются вследствие того, что не набухают в воде. Высокая электризуемость затрудняет их переработку. Одновременно поливинилхлоридные волокна обладают высокой устойчивостью к действию кислот, щелочей, окислителей, имеют достаточно высокую светостойкость (кроме хлорина). Хлорин под действием солнечных лучей изменяет химический состав, что сопровождается понижением прочности и эластичности материала.

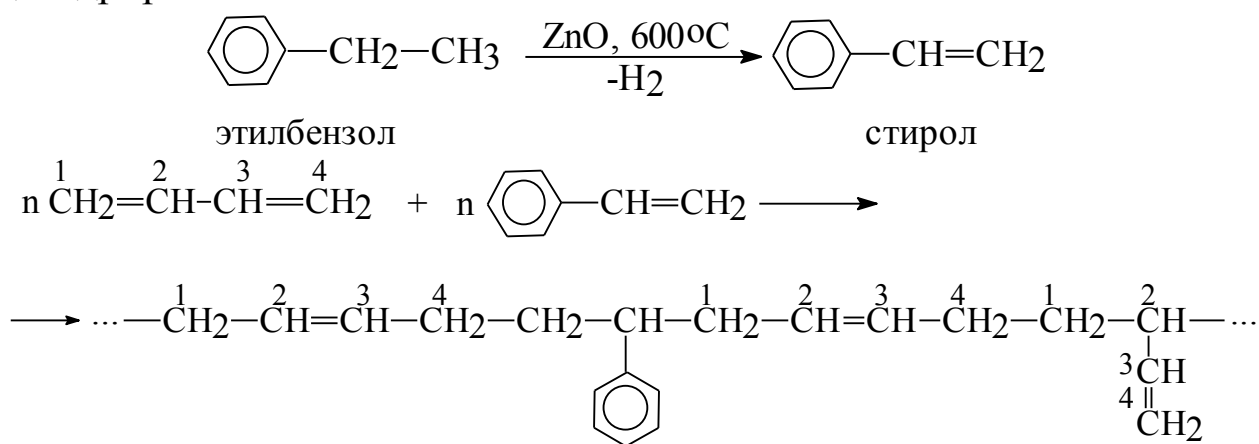
Хлорсодержащие карбоцепные волокна применяют для изготовления фильтровальных тканей и технических изделий, которые должны быть устойчивы к действию агрессивных сред. В трикотаж-

ной промышленности их используют для изготовления лечебного белья, купальных костюмов, гардин, ковров. Эти волокна малогорючи и устойчивы к действию микроорганизмов.

При взаимодействии ацетилен с хлором получают хлорзамещенные производные этилена: дихлорэтилен ($C_2H_2Cl_2$), трихлорэтилен ($CCl_2=CHCl$), перхлорэтилен ($CCl_2=CCl_2$) и тетрахлорэтан ($CHCl_2-CHCl_2$). Эти соединения являются хорошими растворителями смол, жиров и воскообразных веществ и применяются для удаления ткацких масляных пятен с тканей и пряжи. Растворением в щелочных солях некоторых жирных кислот их переводят в водорастворимую форму и используют для изготовления различных моющих средств, широко применяемых в отделке тканей. В связи с разработкой технологических режимов беления, крашения и заключительной отделки тканей в неводных средах эти соединения получили широкое применение как эффективные органические растворители.

Бензол и его гомологи (*ароматические углеводороды*) служат исходными продуктами для получения целого ряда ароматических соединений, широко используемых в производстве синтетических красителей, лекарственных веществ и других ценных промышленных товаров.

Ароматические углеводороды входят в состав бутадиенстирольных синтетических латексов, которые получают сополимеризацией 1,3-бутадиена со стиролом. Стирол является продуктом дегидрирования этилбензола:



Меняя соотношения бутадиена и стирола, получают большое количество марок СКС с различными свойствами, имеющих разное назначение.

При полимеризации стирола образуется высокомолекулярный

прозрачный полимер – полистирол, который используется как органическое стекло, электроизоляционный материал, идет на изготовление промышленных товаров (фурнитуры швейного производства).

3. КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

3.1. СПИРТЫ

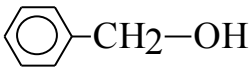
Спиртами называют производные углеводородов, в молекулах которых один или несколько атомов водорода замещены гидроксильной (гидрокси-) группой –ОН. Их можно рассматривать также как производные воды, в молекуле которой один атом водорода замещен на углеводородный радикал R. Поэтому общую формулу спиртов представляют в виде: R–ОН. В зависимости от строения углеводородного радикала спирты подразделяют на предельные, непредельные и ароматические. По положению –ОН группы в молекуле углеводорода различают первичные, вторичные и третичные спирты.

В соответствии с числом –ОН групп в молекуле спирта их подразделяют на одноатомные и многоатомные (двух-, трех- и т.д.).

Важнейшие представители спиртов, их названия и принадлежность к тому или иному виду классификации представлены в табл. 13.

Таблица 13

Химическая формула	Название	Вид классификации
1	2	3
$\text{CH}_3\text{--OH}$	Метанол (метиловый спирт)	Предельный одноатомный
$\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--OH}$	Этанол (этиловый спирт)	Предельный одноатомный
$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{OH} \end{array} \right] \rightarrow \text{CH}_3\text{--C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{H} \end{array}$ <p>уксусный альдегид</p>	Виниловый спирт	Непредельный одноатомный (неустойчивое соединение по причине расположения –ОН группы у углерода с двойной связью)

1	2	3
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$	Этандиол (этиленгликоль)	Предельный двух- атомный
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	Пропанол (пропиловый спирт)	Предельный одно- атомный
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	2-пропанол (изопропиловый спирт)	Предельный вторич- ный одноатомный
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	2-пропен-1-ол (аллиловый спирт)	Непредельный одно- томный
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$	1,2,3-пропантриол (глицерин)	Предельный трех- атомный
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	2-метил-2-пропанол (трет-изобутиловый спирт)	Предельный третич- ный одноатомный
	Бензиловый спирт	Одноатомный арома- тический

Способы получения спиртов

Способы получения спиртов многообразны. Их синтезируют из природных соединений (гидролизом сложных эфиров, брожением углеводов) и синтетическими способами, многие из которых применяются в промышленности. Важнейшие способы получения спиртов сведены в табл. 14.

Таблица 14

Способы получения	Примеры синтеза (химическая реакция)
1	2
Гидратация этиленовых углеводородов (по правилу Марковникова)	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{HOH} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \\ \text{2-пропанол} \end{array}$ <p style="text-align: center;">пропен</p>

Тип реакции	Примеры химических превращений
1	2
<p>Кисотно-основные свойства</p>	<p>Спирты – нейтральные вещества: они не показывают ни кислой, ни щелочной реакции, константы диссоциации их ниже, чем у воды. Однако в реакциях со щелочными металлами они проявляют свойства кислот, образуя неустойчивые к гидролизу соли, называемые алкоголятами. По мере увеличения числа углеродных атомов в углеводородном радикале и при переходе <i>первичный</i> → <i>вторичный</i> → <i>третичный</i> спирт кислотные свойства ослабевают.</p> <p>Увеличение числа –ОН групп повышает подвижность атомов водорода, поэтому многоатомные спирты проявляют более ярко выраженные кислотные свойства и взаимодействуют не только со щелочными металлами, но и с гидроксидами металлов:</p> $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—OH} + 2\text{Na} \longrightarrow 2 \text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—ONa} + \text{H}_2$ <p style="text-align: center;">этанол этилат натрия (алкоголят)</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{—OH} \end{array} + \text{Cu(OH)}_2 \xrightarrow{-2\text{H}_2\text{O}} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cu} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2\text{—O} \end{array}$ <p style="text-align: center;">этиленгликоль гликолят меди</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—OH} \\ \\ \text{CH—OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{—OH} \end{array} + 3 \text{Cu(OH)}_2 + \begin{array}{c} \text{HO—CH}_2 \\ \\ \text{HO—CH} \\ \\ \text{HO—CH}_2 \end{array} \longrightarrow$ <p style="text-align: center;">глицерин </p> $\longrightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—O} \\ \\ \text{CH—O} \\ \\ \text{CH}_2\text{—O} \end{array} \text{— Cu —} \begin{array}{c} \text{O—CH}_2 \\ \\ \text{O—CH} \\ \\ \text{O—CH}_2 \end{array}$ <p style="text-align: center;">глицерат меди</p> <p>Алкоголяты, как соли, образованные сильными щелочами и слабыми кислотами, легко гидролизуются, поэтому неустойчивы:</p> $\text{CH}_3\text{—CH—CH}_3 + \text{HOH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{—CH—CH}_3 + \text{NaOH}$ <p style="text-align: center;">$\begin{array}{c} \text{ONa} \\ \\ \text{алкоголят} \\ \text{2-пропанола} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$ (pH>7)</p>

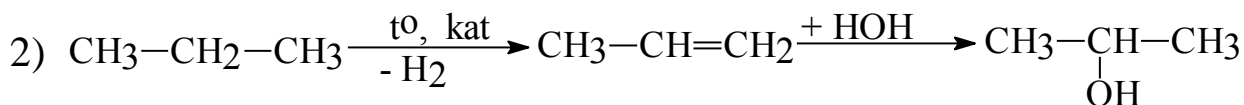
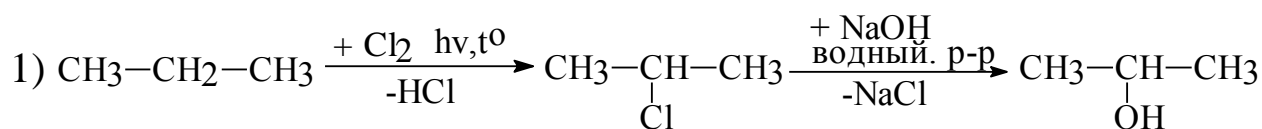
1	2
	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \xrightarrow[-\text{H}_2\text{O}]{t^0, \text{kat}} \left[\text{CH}_2=\underset{\text{OH}}{\text{CH}} \right] \longrightarrow \text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{H} \end{array} \\ \text{OH} \quad \text{OH} \\ \text{этандиол} \qquad \text{виниловый} \qquad \text{этаналь} \\ \qquad \qquad \qquad \text{спирт} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{OH} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{CH}-\text{OH} \end{array} \xrightarrow{-2\text{H}_2\text{O}} \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{CH}-\text{OH} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H} \end{array}$ <p style="text-align: right;">акролеин</p> <p>2. Межмолекулярная (выделение воды за счет гидроксильных групп двух молекул спирта с образованием простых эфиров)</p> $\text{CH}_3-\text{OH} + \text{HO}-\text{CH}_3 \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} \text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3$ <p style="text-align: right;">диметиловый эфир</p> <p>При взаимодействии большого числа молекул двухатомных спиртов (гликолей) идет реакция поликонденсации с образованием высокомолекулярных соединений – полигликолей:</p> $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} \xrightarrow{-m\text{H}_2\text{O}} \left[-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2- \right]_n$
<p>Образование сложных эфиров (реакция этерификации)</p>	<p>Сложные эфиры получают взаимодействием спиртов с кислотами:</p> $\text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_3 + \text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{OH} \end{array} \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} \text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3) \end{array}$ <p style="text-align: right;">изопропиловый эфир уксусной кислоты</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{OH} \\ \\ \text{CH}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2-\text{OH} \end{array} + 3\text{HO}-\text{NO}_2 \xrightarrow[-3\text{H}_2\text{O}]{\text{азотная кислота}} \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{O}-\text{NO}_2 \\ \\ \text{CH}-\text{O}-\text{NO}_2 \\ \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{NO}_2 \end{array}$ <p style="text-align: right;">глицерин тринитроглицерин</p>
<p>Окисление спиртов</p>	<p>Первичные спирты при окислении образуют альдегиды, вторичные – кетоны, третичные окисляются труднее с разрывом связей между углеродными атомами. В последнем случае образуются продукты окисления (кетоны, кислоты) с меньшим числом атомов углерода:</p>

1	2
	$\text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_3 \xrightarrow{[\text{O}]} \left[\text{CH}_3-\underset{\text{OH} \cdots \text{OH}}{\text{C}}-\text{CH}_3 \right] - \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}_3$ <p style="text-align: center;">2-пропанол 2-пропанон</p> $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\overset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{H} \xrightarrow{[\text{O}]} \left[\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\text{OH}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{OH} \right] - \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{H}$ <p style="text-align: center;">1-пропанол пропаналь</p> $\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}-\text{CH}_3 \xrightarrow{[\text{O}]} \text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{OH}$ <p style="text-align: center;">2-пропанол пропанон метанол</p> <p>Гликоли с двумя первичными гидроксилами окисляются в двухосновные кислоты:</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2-\text{OH} \end{array} \xrightarrow{[\text{O}]} \begin{array}{c} \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H} \\ \\ \text{H} \\ \\ \text{C}=\text{O} \end{array} \xrightarrow{[\text{O}]} \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$ <p style="text-align: center;">гликоль диальдегид щавелевая кислота</p> <p>Состав продуктов окисления глицерина зависит от природы окислителя</p>
Дегидрирование	$\text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\text{CH}_2} \xrightarrow[\text{- H}_2]{\text{Cu}} \text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{H}$ $\text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_3 \xrightarrow[\text{- H}_2]{\text{Cu}} \text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{CH}_3$

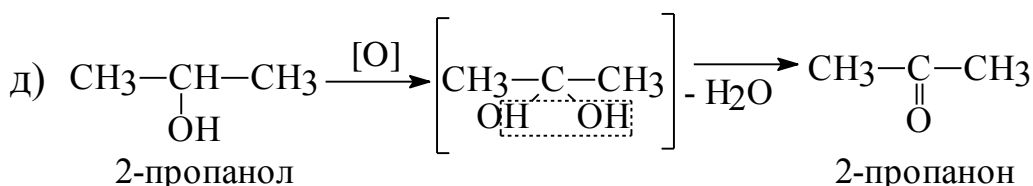
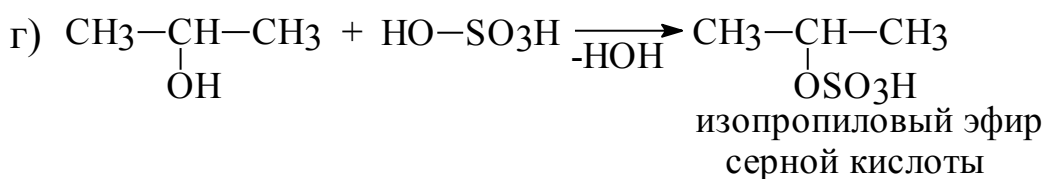
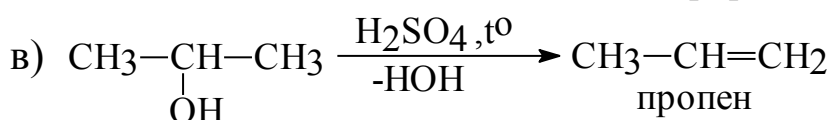
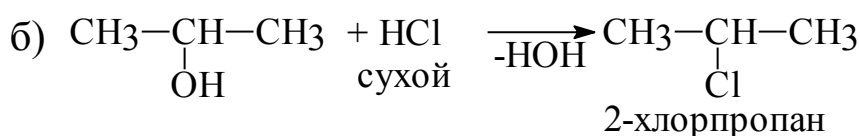
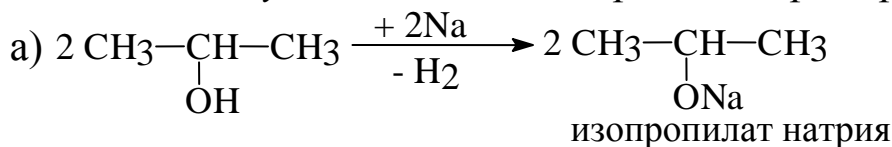
Методика выполнения примерного контрольного задания по теме «Спирты»

Задание. Из пропана получить 2-пропанол, а затем: а) пропилат натрия; б) 2-хлорпропан; в) пропен; г) сернокислый эфир 2-пропанола; д) окислить.

Из пропана 2-пропанол можно получить двумя способами:



Изучение свойств спиртов на примере 2-пропанола



Применение спиртов в текстильном производстве

Применение спиртов в текстильной промышленности многогранно. *Метиловый спирт* используется для приготовления формальдегида, красителей и специальных синтетических препаратов взамен винного спирта. Однако вследствие его летучести и токсичности область его применения ограничена. *Этиловый спирт* применяется в производстве красящих веществ, синтетических каучуков, искусственных волокон, как растворитель некоторых красителей при приготовлении печатных красок.

На основе *алифатических спиртов* разработаны интенсифицированные способы подготовки и крашения текстильных ма-

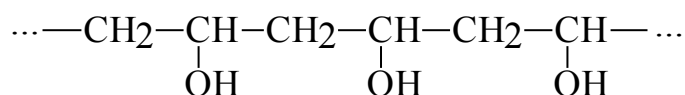
териалов; как гидрофильные вещества они применяются при мерсеризации и для улучшения растворимости красителей.

Из многоатомных спиртов в текстильной технологии используют этиленгликоль и глицерин. Из *этиленгликоля* получают полигликоли, которые являются ценными растворителями. Их применяют в производстве неионогенных синтетических моющих средств, широко используемых в отделочном производстве для улучшения смачиваемости тканей, в качестве выравнивателей окраски, а также для улучшения растворимости и повышения степени дисперсности красителей. Трехатомный спирт – *глицерин* используется как растворитель и вещество для затирания трудносмачивающихся красителей (кубовых, сернистых, пигментов). Его высокая гигроскопичность обеспечивает лучшее размягчение загустителя и более полную фиксацию красителя в процессе печатания тканей. Применяется он для придания шелковистости и мягкости шелковым тканям. Глицерин вводится в аппретирующие составы для получения мягкой, эластичной и влагоудерживающей отделки. С той же целью глицерин используют как гигроскопическое вещество в различных шлихтующих составах.

Кроме текстильной промышленности глицерин используют в кожевенной промышленности, при изготовлении пленок, пластических масс, в косметике, медицине, для приготовления взрывчатого вещества – нитроглицерина.

Глицерин содержится в сложных эфирах некоторых высших жирных кислот, называемых жирами и маслами, которые распространены в природе и имеют важное биологическое и практическое значение.

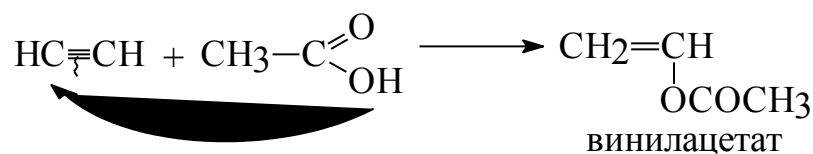
Из непредельных спиртов большой интерес представляет полимер винилового спирта – *поливиниловый спирт*:



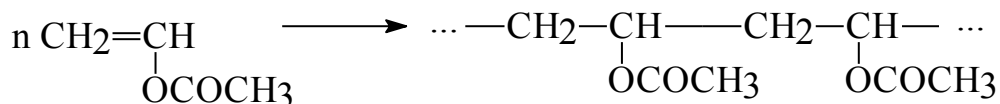
Его невозможно получить непосредственной полимеризацией винилового спирта, поскольку последний в свободном виде не существует. Поливиниловый спирт синтезируют гидролизом поливинилацетата.

Поливинилацетат представляет собой полимер винилацетата – эфира винилового спирта и уксусной кислоты. Винацетат полу-

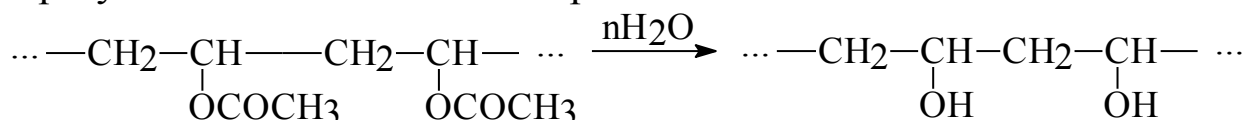
чают при пропускании смеси паров уксусной кислоты и ацетилен над ацетатами кадмия и цинка при 180-220°C:



Полимеризация винилацетата протекает по схеме:



При щелочном или кислотном гидролизе поливинилацетата образуется поливиниловый спирт:



Из поливинилового спирта получают растворимые и нерастворимые в воде волокна. В России вырабатывается нерастворимое в воде поливинилспиртовое волокно – винол со степенью полимеризации 1000-2000. Винол обладает высокой прочностью в сухом и мокром состоянии. По эластичности он уступает синтетическим волокнам, но превосходит хлопок и вискозное волокно. Изделия из винола хорошо сохраняют форму и размеры. Поливинилспиртовые волокна почти не набухают в воде, не повреждаются большинством органических растворителей, обладают высокой устойчивостью к действию разбавленных кислот, но растворяются в концентрированных. Они устойчивы к действию растворов щелочей и окислителей, микроорганизмов и насекомых, имеют хорошую свето-, термо- и теплостойкость.

В чистом виде поливинилспиртовые волокна используют для производства тканей, стойких к химическим воздействиям, а в смеси с хлопком и вискозой (реже с шерстью) – для выработки одежных, спортивных, декоративно-мебельных и обивочных тканей.

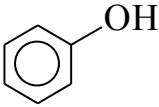
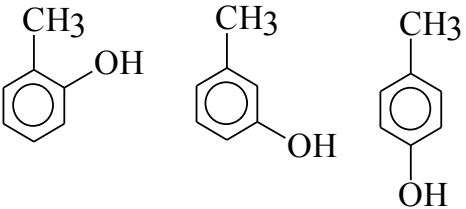
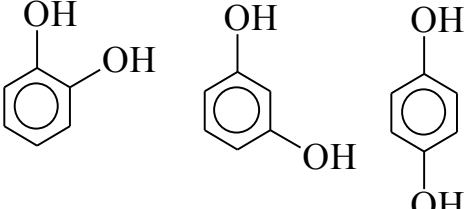
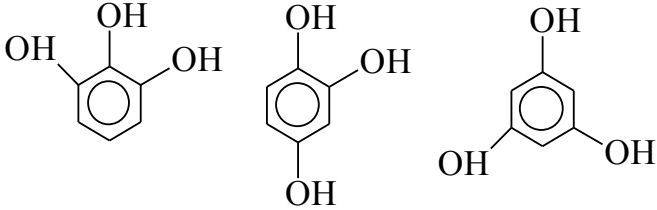
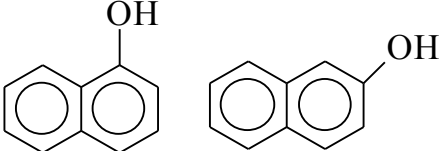
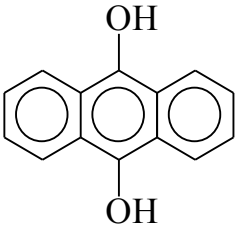
На основе поливинилового спирта, поливинилацетата и простых эфиров поливинилового спирта получают эмульсии термопластичных полимеров, которые находят широкое применение в текстильном производстве. Их используют для улучшения потребительских свойств текстильных изделий, как компоненты связующих при печати тканей пигментами, в шлихтовании пряжи.

3.2. ФЕНОЛЫ

В отличие от *ароматических спиртов*, у которых –ОН группа расположена в углеводородном радикале боковой цепи, у *фенолов* один или несколько атомов водорода *бензольного ядра* замещены гидроксильной группой –ОН.

Важнейшие представители класса фенолов приведены в табл. 16.

Таблица 16

Химическая формула	Общепринятые названия
	Фенол (оксибензол)
	Соответственно: о-, м- и п-крезолы (окситолуолы)
	Соответственно: пирокатехин, резорцин, гидрохинон (о-, м- и п-диоксибензолы)
	Соответственно: пирагаллол, оксигидрохинон, флороглюцин (1,2,3-, 1,2,4- и 1,3,5-триоксибензолы)
	Соответственно α- и β-нафтолы (оксинафталины)
	Антрагидрохинон (9,10-антрацендиол)

Фенолы – важнейшие органические соединения, которые находят широкое практическое применение в различных отраслях промышленности. Их получают из различных производных углеводов каменноугольной смолы.

Важнейшие методы синтеза фенолов сведены в табл. 17.

Таблица 17

Способы получения	Пример химической реакции
1	2
<p>Сплавление солей сульфокислот со щелочами</p>	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> <chem>c1ccc(cc1)S(=O)(=O)[Na]</chem> бензосульфокислота </div> <div style="text-align: center;"> $+ 2\text{NaOH}, 320^\circ\text{C}$ $-\text{Na}_2\text{SO}_3, -\text{H}_2\text{O}$ </div> <div style="text-align: center;"> <chem>c1ccc(cc1)[O-][Na]</chem> фенолят натрия </div> <div style="text-align: center;"> $\xrightarrow[\text{-Na}_2\text{SO}_4]{\text{H}_2\text{SO}_4}$ </div> <div style="text-align: center;"> <chem>c1ccc(cc1)O</chem> фенол </div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> <chem>c1cc(ccc1)S(=O)(=O)[Na]</chem> бензосульфокислота </div> <div style="text-align: center;"> $+ 2\text{NaOH}, 320^\circ\text{C}$ $-2\text{Na}_2\text{SO}_3, -\text{H}_2\text{O}$ </div> <div style="text-align: center;"> <chem>c1cc(ccc1)[O-][Na]</chem> фенолят натрия </div> <div style="text-align: center;"> $\xrightarrow[\text{-2Na}_2\text{SO}_4]{2\text{H}_2\text{SO}_4}$ </div> <div style="text-align: center;"> <chem>c1cc(O)cc(O)c1</chem> 2,4-дифенол </div> </div>
<p>Гидролиз галогенпроизводных растворами щелочей</p>	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> <chem>c1ccc(cc1)Cl</chem> </div> <div style="text-align: center;"> $+ \text{NaOH}$ водный р-р $-\text{NaCl}$ </div> <div style="text-align: center;"> <chem>c1ccc(cc1)O</chem> </div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> <chem>Cc1ccc(Cl)cc1</chem> </div> <div style="text-align: center;"> $+ \text{NaOH}$ водный р-р $-\text{NaCl}$ </div> <div style="text-align: center;"> <chem>Cc1ccc(O)cc1</chem> </div> </div>
<p>Окисление кумола</p>	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> <chem>CC(C)c1ccccc1</chem> изопропилбензол (кумол) </div> <div style="text-align: center;"> $\xrightarrow{[\text{O}]}$ </div> <div style="text-align: center;"> <chem>CC(C)(O)Oc1ccccc1</chem> гидроперекись </div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> <chem>CC(C)(O)Oc1ccccc1</chem> </div> <div style="text-align: center;"> $\xrightarrow{[\text{O}]}$ </div> <div style="text-align: center;"> <chem>Oc1ccccc1</chem> фенол </div> <div style="text-align: center;"> $+$ </div> <div style="text-align: center;"> <chem>CC(=O)C</chem> ацетон </div> </div>

1	2
<i>Получение из ароматических аминов через промежуточный продукт – диазосоединение</i>	Пример синтеза будет рассмотрен в разделе «Ароматические амины»

При решении контрольных заданий следует учитывать, что первый из приведенных способов получения фенолов целесообразно использовать при синтезе м-изомеров, а второй – орто- и пара-изомеров.

Химические свойства фенолов

Фенолы, как и спирты, содержат реакционную гидроксильную группу, поэтому они проявляют свойства спиртов, рассмотренные ранее. Однако в фенолах эта группа введена в бензольное ядро, следовательно, она существенно влияет на свойства ядра, так же как и ароматический характер ядра изменяет реакционную способность гидроксильной группы.

С учетом сказанного в фенолах различают два типа химических превращений:

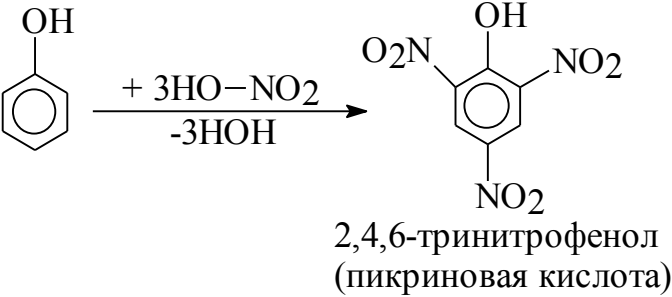
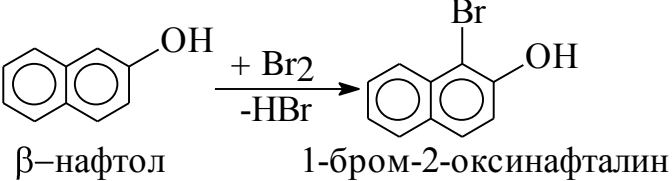
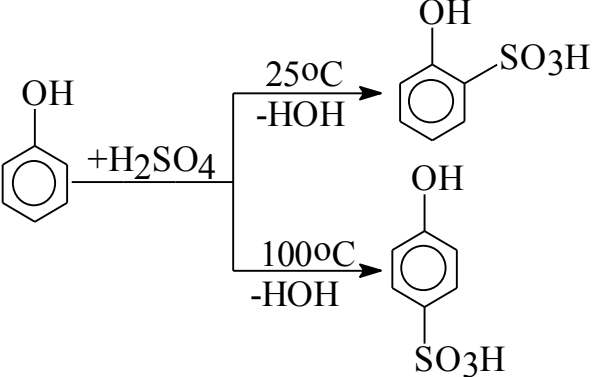
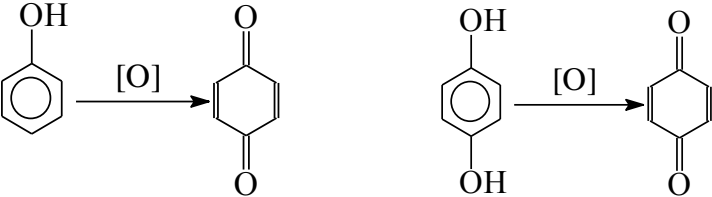
- 1) реакции фенолов за счет фенольной гидроксильной группы;
- 2) реакции за счет бензольного ядра.

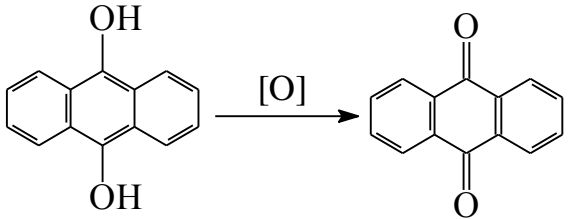
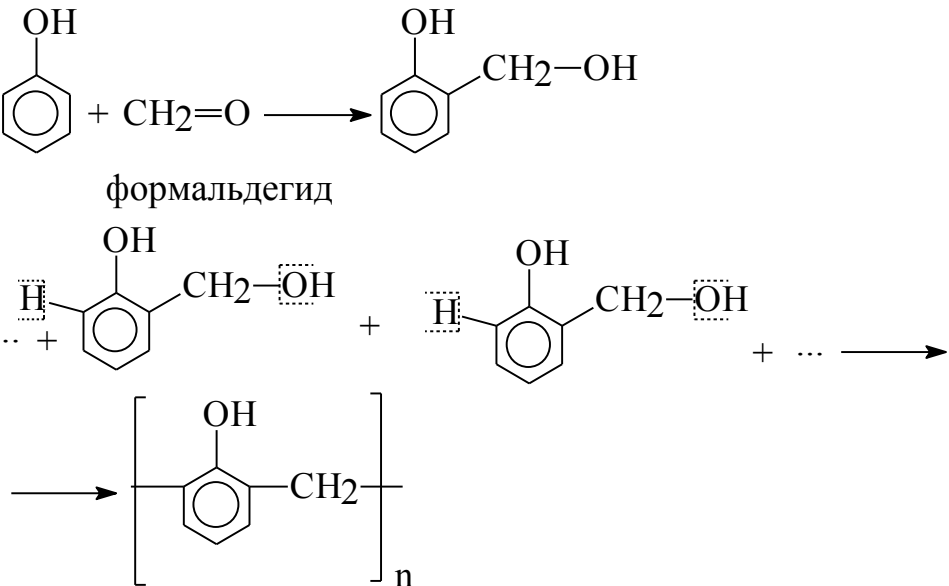
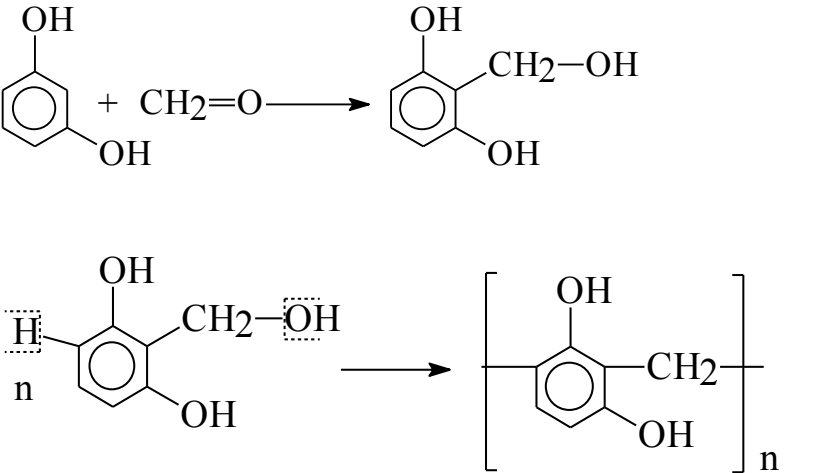
Важнейшие свойства фенолов иллюстрируют данные табл. 18.

Таблица 18

Свойства фенолов	Примеры химических реакций
1	2
<i>Реакции гидроксильной группы</i>	
<i>Образование фенолятов</i>	Благодаря влиянию ароматического ядра фенолы являются более сильными кислотами, чем спирты, а их соли (феноляты) более устойчивы, чем алкоголяты. Многоатомные фенолы проявляют более сильные кислотные свойства, чем фенол. Поэтому фенолы реагируют не только со щелочными металлами, но и

1	2
	<p>со щелочами, а двухатомные фенолы с солями металлов:</p> $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$ <p>фенол фенолят натрия</p> $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2 + (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb} \xrightarrow{-2\text{CH}_3\text{COOH}} \text{C}_6\text{H}_3(\text{O})_2\text{Pb}$ $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{OH} + \text{NaOH} \xrightarrow{-\text{HOH}} \text{C}_{10}\text{H}_7\text{ONa}$
<p>Образование сложных эфиров (реакция ацилирования)</p>	<p>Реакция протекает сложнее, чем у спиртов, и только при действии ангидридов или галогенангидридов кислот на феноляты:</p> $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa} + \text{CH}_3\text{COCl} \xrightarrow{-\text{NaCl}} \text{C}_6\text{H}_5\text{OC(=O)CH}_3$ <p>фенолят натрия хлорангидрид уксусной кислоты уксуснофениловый эфир</p> $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{CH}_3\text{CO-O-CO-CH}_3 \xrightarrow{-\text{CH}_3\text{COOH}} \text{C}_6\text{H}_5\text{OC(=O)CH}_3$ <p>фенол ангидрид уксусной кислоты уксуснофениловый эфир</p>
<p>Образование простых эфиров (реакция алкилирования)</p>	<p>Это реакция введения в фенольный гидроксил алкильных радикалов:</p> $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa} + \text{Br-CH(CH}_3)_2 \xrightarrow{-\text{NaBr}} \text{C}_6\text{H}_5\text{O-CH(CH}_3)_2$ <p> фенолизопропиловый эфир</p> $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa} + \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} \xrightarrow{-\text{NaCl}} \text{C}_6\text{H}_5\text{O-C}_6\text{H}_5$ <p> дифениловый эфир</p>

1	2
<i>Реакции бензольного ядра</i>	
<p>Реакции замещения (нитрования, галогенирования, сульфирования)</p>	<p>Гидроксильная группа в молекуле фенолов влияет на ароматическое ядро как заместитель I рода, поэтому бензольное ядро активируется. Последующие заместители направляются в орто- и пара-положения по отношению к гидроксилу:</p> <div style="text-align: center;">  <p>2,4,6-тринитрофенол (пикриновая кислота)</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>β-нафтол 1-бром-2-оксинафталин</p> </div> <div style="text-align: center;">  </div>
<p>Реакции окисления</p>	<p>Введение гидроксильной группы в бензольное ядро делает его менее устойчивым к действию окислителей. Фенолы окисляются даже кислородом воздуха, а сильные окислители разрушают бензольное ядро, содержащее гидроксильную группу:</p> <div style="text-align: center;">  </div>

1	2
	 <p style="text-align: center;">антрахинон</p>
<p>Конденсация фенолов с альдегидами</p>	 <p style="text-align: center;">формальдегид</p> <p style="text-align: center;">фенолформальдегидная смола</p>  <p style="text-align: center;">резорциноформальдегидная смола</p>

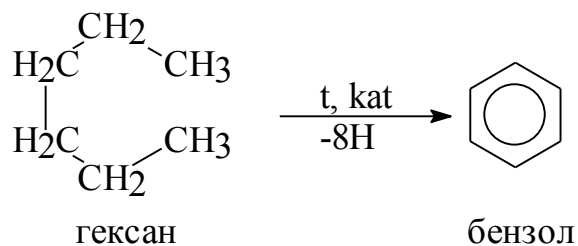
1	2
	<div style="text-align: center;"> <p>При действии щелочей фенолфталеин окрашивается в красный цвет, за счет образования хиноидной группы:</p> </div>

**Методика выполнения примерного контрольного задания
по теме «Фенолы»**

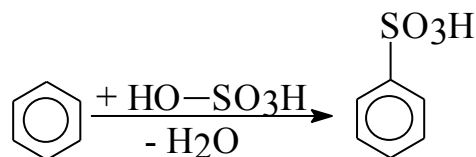
Задание. Из гексана синтезировать м-крезол, для которого написать реакции: а) ацилирования, б) окисления, в) нитрования, г) поликонденсации с формальдегидом.

Из гексана (алкана) м-крезол можно получить, используя последовательно следующие реакции:

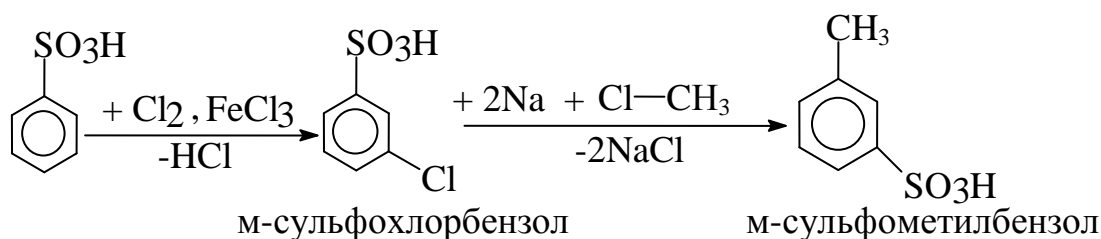
1) синтез бензола из алканов (способ Н.Д. Зелинского);



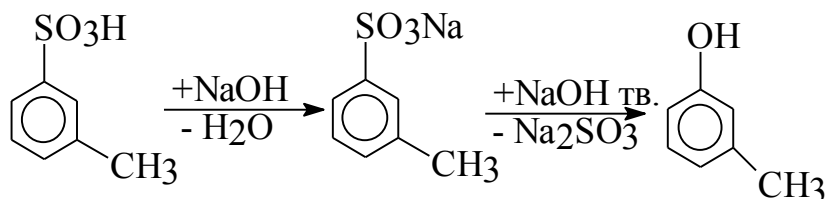
2) сульфирование бензола. В данном случае введение заместителя II рода позволит направить второй заместитель в мета-положение:



3) ввод в бензольное ядро радикала метил ($-\text{CH}_3$) с использованием реакции Фиттига-Вюрца:

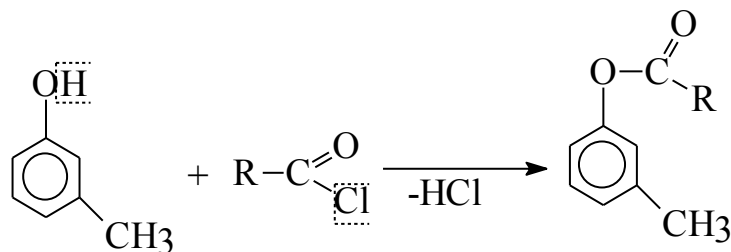


4) синтез фенола переводом сульфогруппы в гидроксильную:

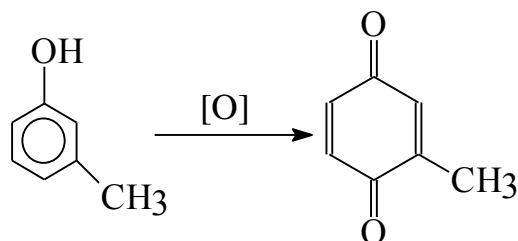


Изучение свойств полученного соединения

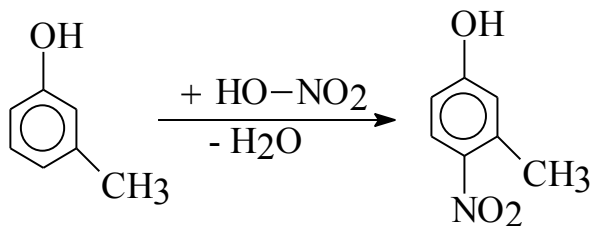
а) реакция ацилирования:



б) реакция окисления:

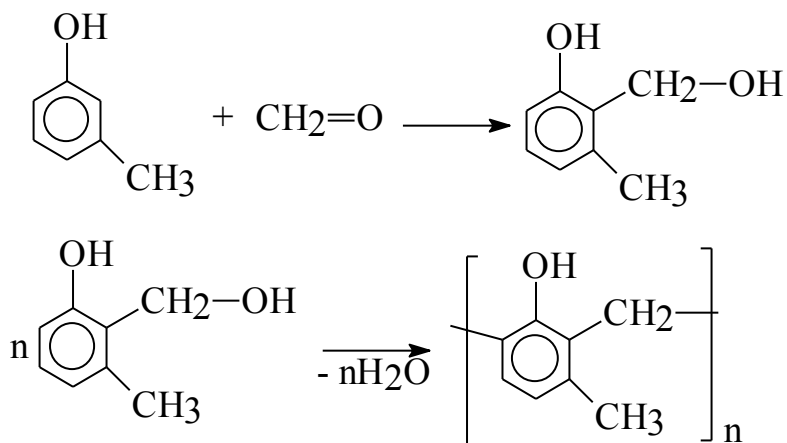


в) реакция нитрования:



3-метил-4-нитрофенол

г) реакция поликонденсации с формальдегидом:



3.3. АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

Альдегиды и кетоны представляют собой производные углеводородов, в молекулах которых содержится карбонильная (оксо-) группа $\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}\text{—}$.

Общая формула альдегидов – $\text{R—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}\text{—H}$, т.е. у них одна валентность карбонильной группы затрачивается на соединение с атомом водорода. В этой связи альдегидная группа всегда стоит в начале углеродной цепи.

Общая формула кетонов – $\text{R—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}\text{—R}$. У них обе валентности карбонильной группы связаны с радикалами, т.е. эта группа стоит в середине цепи.

В зависимости от химического строения углеводородных радикалов различают альдегиды и кетоны жирного ряда (предельные и непредельные) и ароматические.

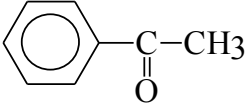
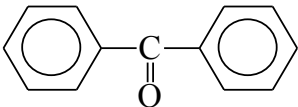
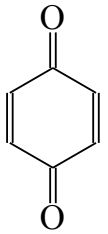
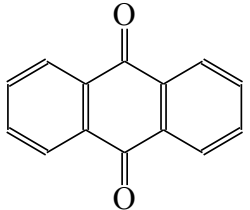
Благодаря наличию в молекулах карбонильной группы эти со-

единения характеризуются общностью свойств. В то же время характерное для альдегидов сочетание карбонильной группы с водородом определяет ряд специфических химических реакций альдегидов.

В табл. 19 приведены химическое строение и общепринятые названия важнейших представителей этого класса соединений.

Таблица 19

Химическое строение	Название (по тривиальной, международной заместительной и радикально-функциональной номенклатуре)
1	2
Альдегиды	
$\text{H}-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{H} \end{array}$	Муравьиный (формальдегид), метаналь
$\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{H} \end{array}$	Уксусный (ацетальдегид), этаналь
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{H} \end{array}$	Пропионовый, пропаналь
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{H} \end{array}$	Масляный, бутаналь
$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{H} \end{array}$	Изомасляный, 2-метилпропаналь
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{H} \end{array}$	Акролеин (акриловый альдегид), 2-пропеналь
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{H} \end{array}$	Кротоновый альдегид, 2-бутеналь
	Бензойный альдегид (бензальдегид)
	Фенилуксусный альдегид
Кетоны	
$\text{CH}_3-\underset{\text{O}}{\text{C}}-\text{CH}_3$	Ацетон, пропанон, диметилкетон

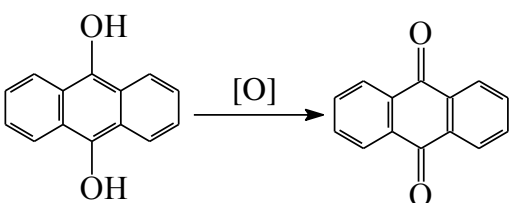
1	2
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	Бутанон, метилэтилкетон
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3$	3-метил-2-бутанон, метилизопропилкетон
	Ацетофенон, метилфенилкетон
	Бензофенон, дифенилкетон
	Хинон, п-бензохинон
	Антрахинон, 9,10-антрахинон

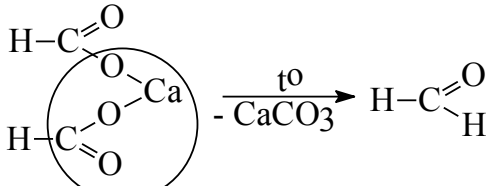
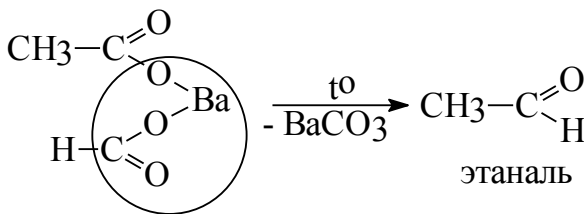
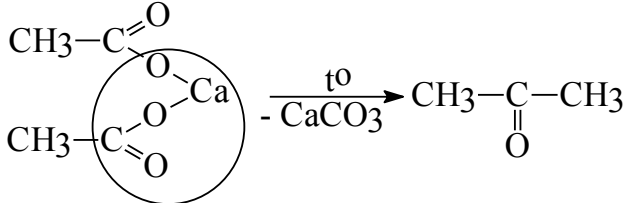
Способы получения альдегидов и кетонов

Альдегиды и кетоны могут быть синтезированы общими методами, приведенными в табл. 20.

Таблица 20

Способ получения	Пример химической реакции
1	2
Окисление и каталитическое дегидрирование спиртов	<p>Альдегиды образуются из первичных спиртов:</p> $1) \text{CH}_3-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\overset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{H} \xrightarrow{[\text{O}]} \left[\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\text{OH}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\overset{\text{OH}}{\text{H}} \right] \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}=\text{H}$ <p style="text-align: center;">1-пропанол пропаналь</p>

1	2
	<p>2) $\text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\text{CH}_2} \xrightarrow[-\text{H}_2]{\text{Cu}} \text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$</p> <p>Кетоны получают из вторичных спиртов:</p> <p>$\text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_3 \xrightarrow{[\text{O}]} \left[\text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\text{C}}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}_3} \right] \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} \text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$</p> <p>2-пропанол 2-пропанон</p> <p></p> <p style="text-align: center;">антрахинон</p>
<p>Гидролиз дигалогенпроизводных, в которых оба атома галогена расположены при одном углеродном атоме</p>	<p>$\text{CH}_3-\underset{\text{Cl}}{\underset{\text{Cl}}{\text{C}}}-\text{Cl} \xrightarrow[-2\text{NaCl}]{\text{+NaOH, водный р-р}} \left[\text{CH}_3-\underset{\text{H}}{\overset{\text{OH}}{\text{C}}}-\text{OH} \right] \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} \text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$</p> <p>$\text{CH}_3-\underset{\text{Cl}}{\text{C}}(\text{Cl})-\text{CH}_3 \xrightarrow[-2\text{NaCl}]{\text{+NaOH, водный р-р}} \left[\text{CH}_3-\underset{\text{HO}}{\text{C}}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}_3} \right] \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} \text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$</p>
<p>Гидратация ацетиленовых углеводов</p>	<p>При взаимодействии <i>ацетилена</i> с водой получают альдегид, а его <i>гомологов</i> – кетоны:</p> <p>$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{CH} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{HgSO}_4} \left[\text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\text{C}}=\text{CH}_2 \right] \longrightarrow \text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$</p> <p>При написании реакций следует применять правило Марковникова и перегруппировку Эльтекова</p>
<p>Пиролиз кальциевых или бариевых солей карбоновых кислот</p>	<p>Альдегиды получают, если в образовании соли принимает участие муравьиная кислота. Во всех остальных случаях образуются кетоны – простые или смешанные:</p>

1	2
	<div style="text-align: center;">  <p>формиаг кальция</p> <p>метаналь</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>этаналь</p> </div> <p>(В этой реакции использована бариевые соли ук- сусной и муравьиной кислот.)</p> <div style="text-align: center;">  <p>ацетат кальция</p> <p>пропанон</p> </div>
<p>Оксосинтез (промышленный способ получения альдегидов)</p>	<p>Способ предусматривает прямое присоединение оксида углерода (II) и водорода к этиленовым углеводородам:</p> $\text{CH}_3\text{-CH=CH}_2 + \text{CO} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{matrix}$ <p style="text-align: right;">бутаналь</p>

Химические свойства

Альдегиды и кетоны отличаются высокой реакционной способностью. Большинство их реакций обусловлено присутствием активной карбонильной группы, энергия двойной связи которой значительно больше, чем энергия двойной углерод-углеродной связи. С другой стороны, высокая электроотрицательность кислорода вызывает поляризацию двойной связи и смещение электронов от углерода к кислороду. В ряду альдегидов реакционная способность уменьшается при увеличении числа углеродных атомов (усложнении алкильных радикалов). В кетонах под влиянием двух алкилов активность карбонильной группы еще более снижается.

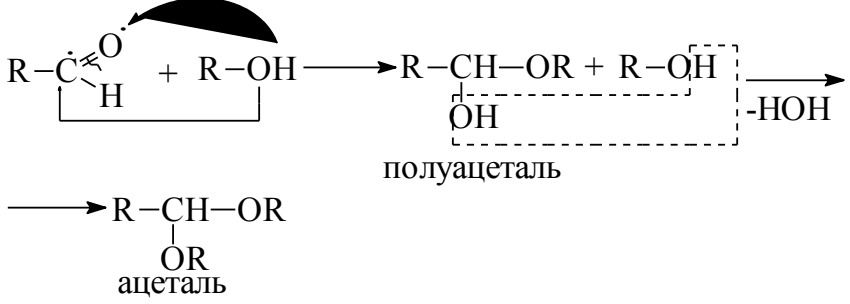
Основными группами реакций альдегидов и кетонов являются:
 ◆ присоединение по месту разрыва двойной связи карбонильной группы;

- ◆ замещение карбонильного кислорода;
- ◆ замещение в углеводородном радикале;
- ◆ окисление;
- ◆ межмолекулярные реакции.

Основные типы химических превращений в альдегидах и кетонах представлены в табл. 21.

Таблица 21

Химические свойства	Примеры химических реакций
1	2
<i>Реакции присоединения к карбонильной группе</i>	
Гидрирование (восстановление)	<p>В результате присоединения водорода к альдегидам получают первичные спирты, к кетонам – вторичные спирты:</p> $\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}} + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{kat}} \text{R}-\text{CH}_2-\text{OH}$ $\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{R} + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{kat}} \text{R}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{R}$
Присоединение цианистого водорода (получение α-оксинитрилов)	$\text{R}-\overset{\cdot\cdot}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}=\overset{\cdot\cdot}{\text{O}} + \text{H}-\text{C}\equiv\text{N} \longrightarrow \text{R}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{C}\equiv\text{N}$ <p style="text-align: center;">α-оксинитрил</p> <p>Оксинитрилы являются важнейшими полупродуктами в синтезе оксикислот:</p> $\text{R}-\overset{\cdot\cdot}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{R} + \text{H}-\text{C}\equiv\text{N} \longrightarrow \text{R}-\underset{\text{OH}}{\overset{\text{R}}{\text{C}}}-\text{C}\equiv\text{N} \longrightarrow \text{R}-\underset{\text{OH}}{\overset{\text{R}}{\text{C}}}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{OH}$
Присоединение гидросульфита натрия	$\text{R}-\overset{\cdot\cdot}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}=\overset{\cdot\cdot}{\text{O}} + \text{NaHSO}_3 \longrightarrow \text{R}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{SO}_3\text{Na}$ $\text{R}-\overset{\cdot\cdot}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}_3 + \text{NaHSO}_3 \longrightarrow \text{R}-\underset{\text{OH}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{SO}_3\text{Na}$ <p>Данные реакции используют для идентификации</p>

1	2
	альдегидов и кетонов, а также для их выделения и очистки, так как при нагревании с раствором соды они разлагаются с образованием свободных альдегидов и кетонов
Взаимодействие со спиртами (образование полуацеталей). Реакция характерна для альдегидов	 <p style="text-align: center;">полуацеталь</p> <p style="text-align: center;">ацеталь</p>
Реакции замещения кислорода карбонильной группы	
Замещение карбонильного кислорода на галоген (реакции с PCl_5 , PBr_5)	$\text{R}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{H} \end{matrix} + \text{PCl}_5 \longrightarrow \text{R}-\text{C}\begin{matrix} \text{Cl} \\ \\ \text{Cl} \end{matrix} + \text{POCl}_3$ $\text{R}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{R} \end{matrix} + \text{PBr}_5 \longrightarrow \text{R}-\text{C}\begin{matrix} \text{Br} \\ \\ \text{Br} \end{matrix} + \text{POBr}_3$
Взаимодействие с аммиаком и его производными (гидроксиламином, гидразином)	$\text{R}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{H} \end{matrix} + \text{NH}_3 \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} \text{R}-\text{CH}=\text{NH} \text{ альдимин}$ $\text{R}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{R} \end{matrix} + \text{NH}_3 \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} \text{R}-\text{C}\begin{matrix} \text{NH} \\ \\ \text{R} \end{matrix}$ $\text{R}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{H} \end{matrix} \xrightarrow[\text{-H}_2\text{O}]{\text{NH}_2-\text{OH}} \text{R}-\text{CH}=\text{N}-\text{OH}$ $\text{R}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{R} \end{matrix} \xrightarrow[\text{-H}_2\text{O}]{\text{NH}_2-\text{OH}} \text{R}-\text{C}\begin{matrix} \text{N}-\text{OH} \\ \\ \text{R} \end{matrix}$ $\text{R}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{H} \end{matrix} \xrightarrow[\text{-H}_2\text{O}]{\text{NH}_2-\text{NH}_2} \text{CH}_3-\text{CH}=\text{N}-\text{NH}_2$ $\text{R}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{R} \end{matrix} \xrightarrow[\text{-H}_2\text{O}]{\text{NH}_2-\text{NH}_2} \text{R}-\text{C}\begin{matrix} \text{N}-\text{NH}_2 \\ \\ \text{R} \end{matrix}$

1	2
<i>Реакции, в которых участвуют радикалы</i>	
Замещение водорода в радикале на галоген	<p>Галоген замещает подвижные атомы водорода в α-положении к карбонильной группе:</p> $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—C}\begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{H} \end{array} + \text{Cl}_2 \xrightarrow{-\text{HCl}} \text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}\begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{H} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$
Реакции на двойную связь в непредельных альдегидах и кетонах	<p>Для непредельных альдегидов и кетонов характерны все свойства этиленовых углеводородов: присоединения, окисления, полимеризации. При этом присоединение полярных молекул идет против правила Марковникова: галоген, –ОН группа присоединяются к углероду в β-положении к карбонильной группе:</p> $\text{CH}_2=\text{CH—C}\begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{H} \end{array} + \text{HCl} \longrightarrow \text{CH}_2\begin{array}{l} \\ \text{Cl} \end{array}\text{—CH}_2\text{—C}\begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{H} \end{array}$ <p style="text-align: center;">акролеин β-хлорпропаналь</p>
<i>Реакции окисления</i>	
Действие окислителей	<p>Окислители окисляют как альдегиды, так и кетоны. Альдегиды окисляются легко до карбоновых кислот:</p> $\text{R—C}\begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{H} \end{array} \xrightarrow{[\text{O}]} \text{R—C}\begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{array}$ <p>Кетоны окисляются только сильными окислителями с разрывом цепи около карбонильной группы, образуя при этом кетоны и кислоты:</p> $\text{CH}_3\text{—CH}\begin{array}{l} \text{a} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}\text{—C}\begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{O} \end{array}\text{—CH}\begin{array}{l} \text{б} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \xrightarrow{[\text{O}]} \begin{cases} \text{a} \rightarrow \text{CH}_3\text{—C}\begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{O} \end{array}\text{—CH}_3 + \text{CH}_3\text{—C}\begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{array} \\ \text{б} \rightarrow \text{H—C}\begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{array} + \text{CH}_3\text{—CH}\begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \end{cases}$
Качественные реакции на альдегиды	<p>Качественными реакциями на альдегиды являются окисление их аммиачным раствором оксида серебра (реакция серебряного зеркала), гидроксидом меди и жидкостью Фелинга</p>

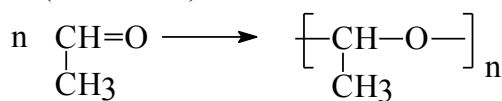
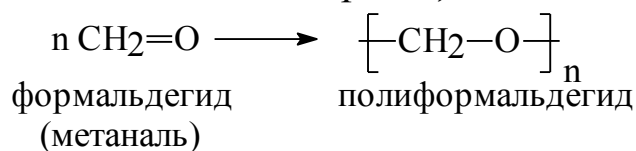
1	2
	<p>Реакция серебряного зеркала:</p> $\text{R}-\text{C}\begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{H} \end{array} + \text{Ag}_2\text{O} \xrightarrow{\text{NH}_3} \text{R}-\text{C}\begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{array} + \text{Ag}\downarrow$ <p>Реакция с $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и реактивом Фелинга:</p> $\text{R}-\text{C}\begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{H} \end{array} + 2\text{Cu}(\text{OH})_2 \longrightarrow \text{R}-\text{C}\begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{array} + \text{Cu}_2\text{O}\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$ <p style="text-align: center;">голубой красный</p> $\text{R}-\text{C}\begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{H} \end{array} + \begin{array}{c} \text{COOK} \\ \\ \text{CH}-\text{O} \\ \\ \text{CH}-\text{O} \\ \\ \text{COONa} \end{array} \text{Cu} \longrightarrow \text{R}-\text{C}\begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{array} + \text{Cu}_2\text{O}\downarrow + 2\text{H}_2\text{O} + \begin{array}{c} \text{COOK} \\ \\ \text{CH}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}-\text{OH} \\ \\ \text{COONa} \end{array}$ <p style="text-align: center;">жидкость Фелинга</p>

Межмолекулярные реакции альдегидов и кетонов

Полимеризация альдегидов

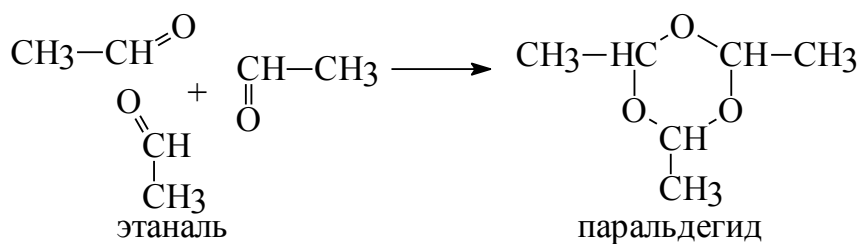
Реакция идет с разрывом двойных связей и зависит от условий полимеризации и природы альдегида. Особенно склонны к полимеризации низшие представители этого класса:

– *линейная полимеризация*



этаналь

– *циклическая полимеризация*

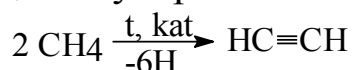


1	2
Альдольная конденсация	<p>Это реакция взаимодействия двух молекул альдегидов, как одного вида, так и разных:</p> $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{-H} + \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{-H} \longrightarrow$ $\longrightarrow \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{-}\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{-H}$ <p style="text-align: center;">альдоль</p>
Кротоновая конденсация	<p>Это реакция отщепление воды в молекуле альдоля с образованием непредельных альдегидов:</p> $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{-}\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{-H} \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{-H}$

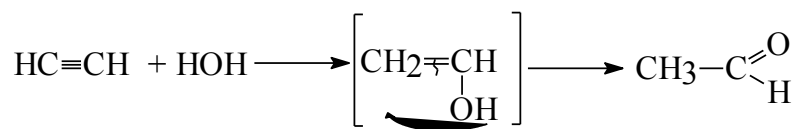
**Методика выполнения примерного контрольного задания
по теме «Альдегиды и кетоны»**

Задание. Из метана синтезировать уксусный альдегид, из которого получить: а) уксусную кислоту; б) полуацеталь; в) альдимин и альдоксим; г) альдоль; д) кротоновый альдегид; е) β-хлормасляный альдегид (3-хлорбутаналь).

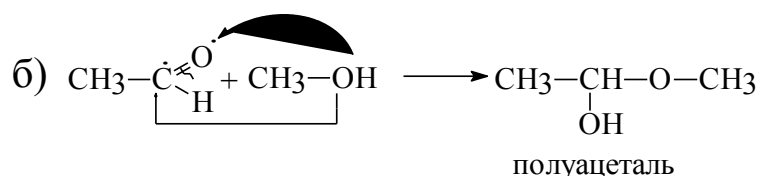
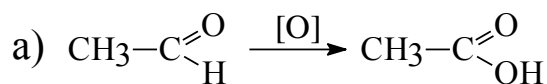
Для синтеза уксусного альдегида целесообразно использовать реакцию Кучерова. С этой целью из метана получаем ацетилен:

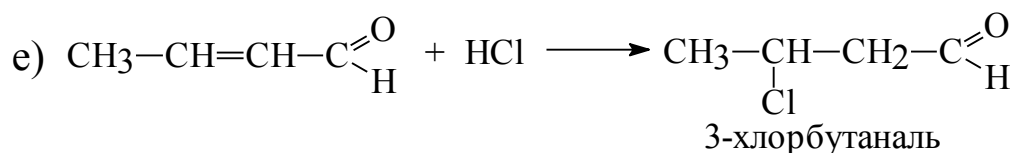
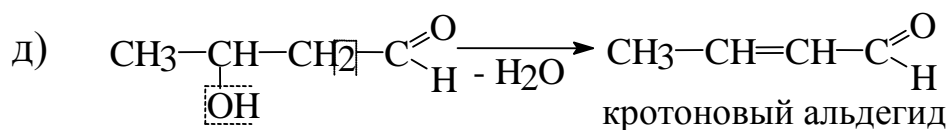
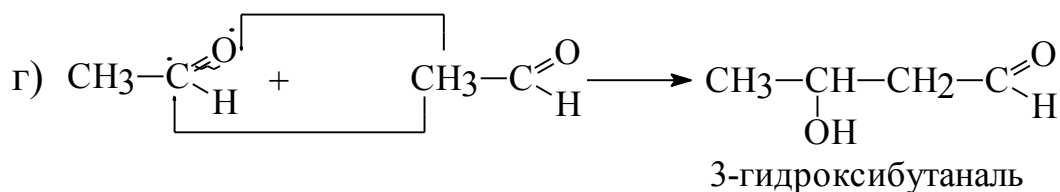
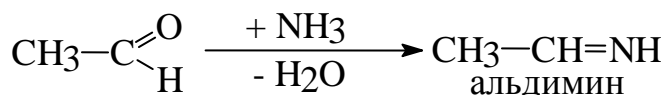
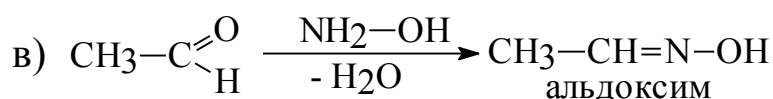


При взаимодействии ацетилена с водой образуется уксусный альдегид:



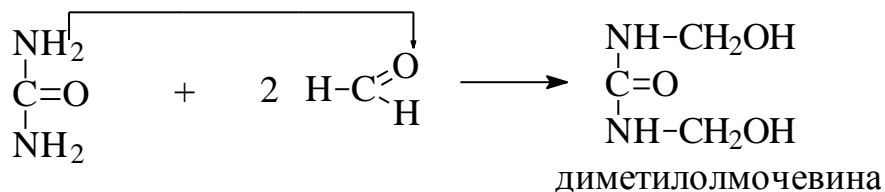
Изучение свойств уксусного альдегида (этанала)





Применение альдегидов и кетонов в текстильной промышленности

В текстильном производстве большое практическое применение получил раствор муравьиного альдегида (формальдегида) – формалин. Его используют на текстильных предприятиях с целью предохранения товара от энергично протекающих процессов брожения, возникающих при обработке суровых тканей в отбельном цехе отделочных фабрик. Он находит большое применение в синтезе ряда органических веществ, широко используемых для улучшения потребительских свойств текстильных изделий. Например, для придания им свойств малосминаемости и малоусадочности используют продукт конденсации формальдегида с мочевиной, получаемый по реакции:

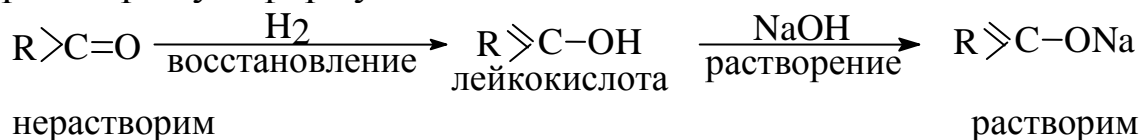


Аналогичные реакции конденсации формальдегида могут протекать и с другими органическими соединениями. В результате химическая промышленность выпускает целый ряд препаратов, кото-

рые, взаимодействуя друг с другом и образуя термореактивные смолы, а также взаимодействуя с макромолекулами текстильных волокон, придают им улучшенные потребительские свойства. Формальдегид используют также в приготовлении ТВВ ронгалита ($\text{NaHSO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) – восстановителя наиболее ценных и широко применяемых в текстильном производстве кубовых красителей. Формальдегид представляет значительный интерес как препарат, способствующий получению водонепроницаемых бумаги и тканей (брезента).

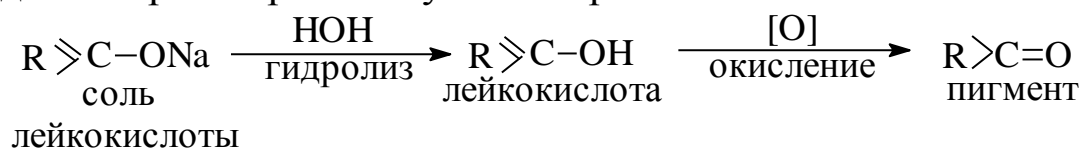
Для студентов, специализирующихся в области изготовления и переработки текстильных изделий, полезно знать, что один из самых больших и ценных классов органических красителей – кубовых – по своему химическому строению относится к классу кетонов. Именно на способности кетонов к восстановлению основана технология применения этих красителей в колорировании текстильных изделий способами крашения и печати.

Механизм крашения нерастворимыми в воде кубовыми красителями в общем виде можно представить следующим образом. Сначала их восстанавливают в щелочной среде, чтобы перевести в водорастворимую форму:



Здесь R – органический радикал сложного химического строения.

Образующееся соединение типа алкоколятов легко гидролизуется в водных растворах и непосредственно на ткани переходит в исходный нерастворимый кубовый краситель:



3.4. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

Органическими карбоновыми кислотами называются производные углеводородов, в молекулах которых содержится карбоксильная группа $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$. В этой группе объединены друг с другом две простые кислородсодержащие группировки: карбонильная

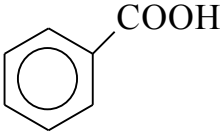
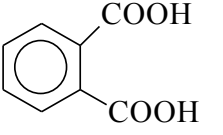
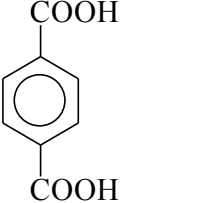
>C=O и гидроксильная -OH , что и обусловило ее название.

Карбоновые кислоты по строению углеводородного радикала подразделяют на соединения жирного ряда (предельные и непредельные) и ароматические кислоты. В зависимости от числа карбоксильных групп, атомы водорода которых характеризуют кислотность кислоты, они подразделяются на одноосновные и многоосновные. В лекционном курсе рассматриваются одноосновные (монокарбоновые), двухосновные (дикарбоновые), предельные кислоты (карбоксил связан с радикалом алкилом) и одноосновные непредельные кислоты, производные алкенов. Студентам текстильных вузов необходимо также знать химическое строение и свойства важнейших ароматических кислот, нашедших применение в текстильной технологии.

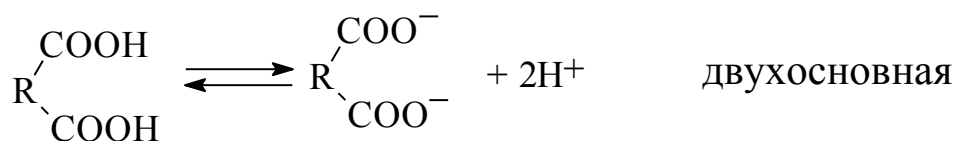
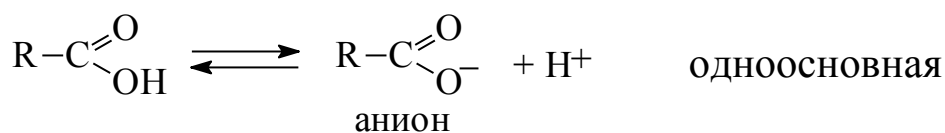
В табл. 22 приведены важнейшие представители карбоновых кислот.

Таблица 22

Химическое строение	Название
1	2
$\text{H}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{matrix}$	Метановая, муравьиная
$\text{CH}_3-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{matrix}$	Этановая, уксусная
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{matrix}$	Пропановая, пропионовая
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{matrix}$	Бутановая, масляная
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{matrix}$	Пентановая, валериановая
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{matrix}$	Гексановая, капроновая
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{matrix}$	Пальмитиновая
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{matrix}$	Стеариновая
$\text{HOOC}-\text{COOH}$	Этандиовая, щавелевая
$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	Пропандиовая, малоновая

1	2
$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$	Бутандиовая, янтарная
$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$	Адипиновая
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{matrix}$	Пропеновая, акриловая
$\text{CH}_2=\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	2-метилпропеновая, α -метилакриловая (метакрило- вая)
$\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$	Олеиновая (одна $>\text{C}=\text{C}<$ связь)
$\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$	Линолевая (две $>\text{C}=\text{C}<$ связи)
$\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{COOH}$	Линоленовая (три $>\text{C}=\text{C}<$ связи)
	Бензойная
	о-фталевая (фталевая)
	п-фталевая (терефталевая)

При изучении темы «Карбоновые кислоты» очень важно различать два понятия: анион кислоты и кислотный радикал. Анион кислоты (карбоксилатанион) – это продукт диссоциации ее с образованием ионов водорода (количество которых определяет основность кислоты) и анионов:



Таким образом, анионы – это отрицательно заряженные ионы, образовавшиеся в результате отщепления протона при диссоциации.

Названия анионов карбоновых кислот производят из корня тривиального названия кислоты и окончания –**ат**.

Кислотный радикал (ацил) представляет собой остаток кислоты, образованный отнятием от карбоксильной группы гидроксила, поэтому общее строение радикала изображают как $R-C \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} O$. Название ацильных радикалов производят из корня латинского тривиального названия кислоты и окончания –**ил**.

Таблица 23

Кислота	Анион	Радикал
Муравьиная	Формиат	Формил
Уксусная	Ацетат	Ацетил
Пропионовая	Пропионат	Пропионил
Масляная	Бутилат	Бутирил
Щавелевая	Оксалат	

Способы получения кислот

Карбоновые кислоты встречаются среди природных продуктов и в чистом виде, но чаще в составе сложных эфиров, при гидролизе которых образуются спирт и кислота. Таким путем получают высшие одноосновные кислоты. В промышленности кислоты синтезируют главным образом двумя способами:

1. Окислением предельных и непредельных углеводородов кислородом воздуха или техническим кислородом при высоких температурах и давлении в присутствии катализаторов (металлов, их солей или оксидов). Непредельные углеводороды окисляются легко с разрывом двойной связи, предельные – значительно труднее, причем разрыв углеродной цепи происходит в нескольких местах. В результате образуются сложные смеси кислот с различным числом углеродных атомов.

Наибольшее применение имеет способ окисления высших парафинов нефти с целью получения синтетических жирных кислот. В случае низших углеводородов этот способ окисления вызывает трудности по следующим причинам:

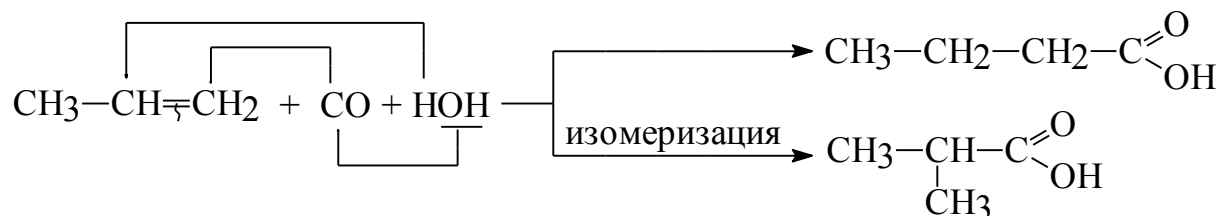
♦ последовательное окисление углеводородов до спиртов, альдегидов, кетонов, кислот (реакции рассмотрены выше) происходит с возрастающим тепловым эффектом, и поэтому остановить процесс

на нужной стадии очень трудно;

♦ окисление требует высоких температур, вызывающих крекинг углеводородов;

♦ углеводороды образуют с кислородом взрывчатые смеси.

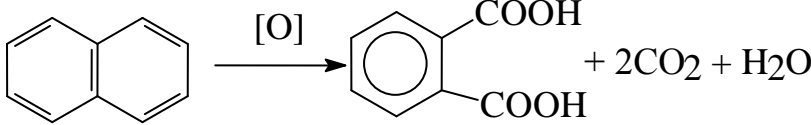
2. Взаимодействием непредельных углеводородов с оксидом углерода II и водяным паром (оксосинтез):



Синтетические способы получения кислот представлены в табл. 24.

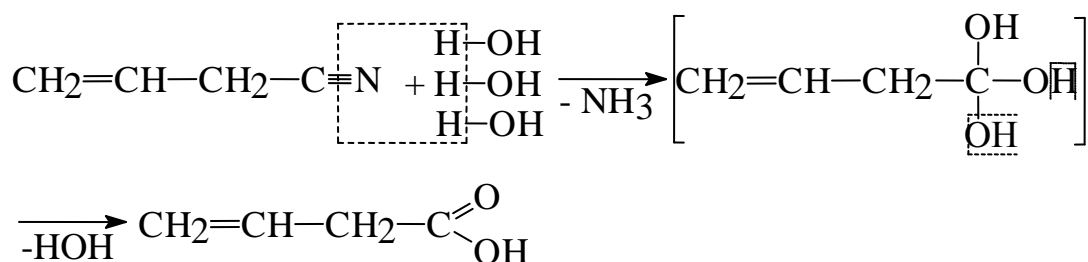
Таблица 24

Способ получения	Пример химической реакции
1	2
<p>Окисление первичных спиртов</p>	<p>В данном случае получают карбоновые кислоты тем же числом углеродных атомов:</p> $ \text{R}-\text{CH}_2-\text{OH} \xrightarrow{[\text{O}]} \text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{H} \xrightarrow{[\text{O}]} \text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{OH} $ <p style="text-align: center;">спирт альдегид кислота</p> <p>Двухосновные кислоты синтезируют окислением двухатомных спиртов:</p> $ \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2-\text{OH} \end{array} \xrightarrow{[\text{O}]} \begin{array}{c} \text{C}(=\text{O})\text{H} \\ \\ \text{C}(=\text{O})\text{H} \end{array} \xrightarrow{[\text{O}]} \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{COOH} \end{array} $ <p style="text-align: center;">гликоль диальдегид щавелевая кислота</p> <p>Ароматические кислоты образуются при окислении гомологов бензола, ароматических спиртов и алкилов:</p> $ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \xrightarrow{[\text{O}]} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{C}(=\text{O})\text{OH} \end{array} $ <p style="text-align: center;">бензойная кислота</p>

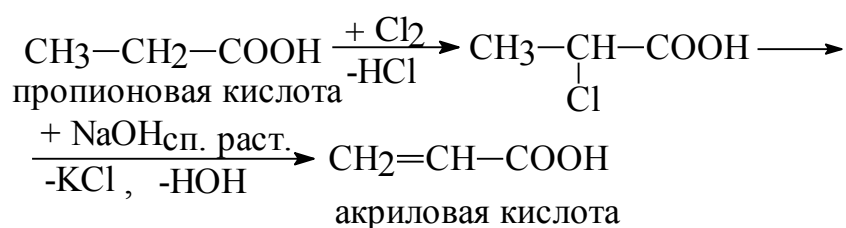
1	2
	<p>При окислении нафталина образуется фталевая лота:</p>  <p>Это промышленный способ получения фтал кислоты</p>
<p>Гидролиз тригалоген-производных (галогены расположены у одного атома углерода)</p>	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\overset{\text{Cl}}{\text{C}}}-\text{Cl} \xrightarrow[\text{-3NaCl}]{\substack{+3\text{NaOH} \\ \text{ВОДНЫЙ р-р}}} \left[\text{CH}_3-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\overset{\text{OH}}{\text{C}}}-\text{OH} \right]$ $\xrightarrow{\text{-HOH}} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\overset{\text{O}}{\text{C}}}$ <p>Число атомов углерода сохраняется</p>
<p>Нитрильный синтез (омыление нитрилов)</p>	<p>Нитрилами называют производные углеводорода, содержащие нитрильную группу $-\text{C}\equiv\text{N}$. Их получают при взаимодействии солей синильной (цианводородной) кислоты с галогенпроизводными углеводородов (предельных, непредельных, ароматических):</p> $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\text{Cl}}{\text{C}}-\text{C}\equiv\text{N} + \text{K}^+ \xrightarrow{\text{-KCl}} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{N}$ <p style="text-align: center;">нитрил пропионовой кислоты</p> $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{N} + \text{H}-\text{OH} \xrightarrow{\text{-NH}_3} \left[\text{CH}_3-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\overset{\text{OH}}{\text{C}}}-\text{O}-\text{H} \right]$ $\xrightarrow{\text{-HOH}} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\overset{\text{O}}{\text{C}}}$ $\begin{array}{ccccc} \text{Cl} & & \text{CN} & & \text{COOH} \\ & & & & \\ \text{CH}_2 & \xrightarrow[\text{-2KCl}]{+2 \text{K}-\text{C}\equiv\text{N}} & \text{CH}_2 & \xrightarrow[\text{-2NH}_3]{+4\text{H}_2\text{O}} & \text{CH}_2 \\ & & & & \\ \text{Cl} & & \text{CN} & & \text{COOH} \end{array}$ <p>дихлор-метан динитрил 1,3-пропандиовая кислота 1,3-пропановой кислоты</p> <p>При нитрильном синтезе происходит удлинение углеродной цепи</p>

Непредельные кислоты получают по одному из двух вариантов:

1. Из производных этиленовых углеводородов путем введения в молекулу карбоксильной группы:



2. Из предельной кислоты путем образования в ее молекуле двойной связи:



Химические свойства кислот

Химические свойства карбоновых кислот определяются:

- ♦ свойствами карбоксильной группы, обусловленными подвижностью атома водорода и основанными на способности –ОН группы замещаться на различные атомы и функциональные группы;

- ♦ свойствами углеводородного радикала, связанного с карбоксиллом.

Непредельные кислоты проявляют свойства не только кислот, но и этиленовых углеводородов.

Важнейшие свойства кислот сведены в табл. 25.

Таблица 25

Свойства	Пример химических реакций
1	2
<i>Свойства, обусловленные подвижностью атома водорода группы –COOH</i>	
Диссоциация карбоновых кислот	<p>Растворимые в воде карбоновые кислоты являются электролитами и проявляют кислотные свойства по причине диссоциации на ионы:</p> $\text{R}-\text{COOH} \rightleftharpoons \text{R}-\text{COO}^- + \text{H}^+$ <p style="text-align: center;">карбоксилат-анион</p>

1	2
	<p>Диссоциация обусловлена тем, что подвижность водорода гидроксильной группы кислоты значительно больше, чем у спиртов. Способность к диссоциации (сила кислот) зависит от влияния связанного с карбоксильной группой углеводородного радикала и количества карбоксиллов. С учетом этого константы диссоциации кислот уменьшаются с увеличением числа углеродных атомов и возрастают у непредельных кислот. Увеличение числа карбоксильных групп также повышает диссоциацию. Чем дальше группы отстоят друг от друга, тем кислота слабее. Введение в углеводородный радикал галогенов и гидроксильных групп увеличивает склонность кислот к диссоциации</p>
<p>Образование солей</p>	<p>Органические кислоты способны образовывать соли с металлами, их оксидами и гидроксидами. Двухосновные кислоты образуют средние и кислые соли:</p> $\text{H-COOH} + 3 \text{NaOH} \xrightarrow{-\text{HOH}} \text{H-COONa}$ <p style="text-align: center;">формиат натрия</p> $\text{CH}_3\text{-COOH} + \text{NH}_3 \longrightarrow \text{CH}_3\text{-COONH}_4$ <p style="text-align: center;">ацетат аммония</p> $2 \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COOH} \xrightarrow[-\text{HOH}]{+\text{BaO}} \begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \diagdown \text{O} \\ \diagup \text{O} \end{array} \\ \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \diagdown \text{O} \\ \diagup \text{O} \end{array} \end{array} \text{Ba}$ <p style="text-align: center;">пропионат бария</p> $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{COOH} \end{array} \xrightarrow[-\text{H}_2]{+\text{Na}} \begin{array}{c} \text{COONa} \\ \\ \text{COOH} \end{array} \xrightarrow[-\text{H}_2]{+\text{Na}} \begin{array}{c} \text{COONa} \\ \\ \text{COONa} \end{array}$ <p style="text-align: center;">кислая соль средняя соль</p>

1	2
<i>Функциональные производные карбоновых кислот</i>	
	<p>Функциональные производные карбоновых кислот образуются в результате замещения гидроксильной группы карбоксила различными атомами и группами (X). Строение их может быть представлено формулой $R-C \begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{X} \end{matrix}$</p> <p>Двухосновные кислоты содержат две карбоксильные группы, поэтому замещение возможно только в одной (неполные производные) или в обеих группах (полные):</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> $R-C \begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{X} \end{matrix} \\ \\ R-C \begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{matrix}$ </div> <div style="text-align: center;"> $R-C \begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{X} \end{matrix} \\ \\ R-C \begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{X} \end{matrix}$ </div> </div>
Образование галогенангидридов	<p>Их получают при действии на кислоты PCl_5, PBr_5:</p> $CH_3-CH_2-C \begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{matrix} \xrightarrow[\substack{-POCl_3 \\ -HCl}]{+PCl_5} CH_3-CH_2-C \begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{Cl} \end{matrix}$ <p style="text-align: center;">хлорангидрид пропионовой кислоты</p> $\begin{matrix} \text{COOH} \\ \\ \text{COOH} \end{matrix} + PBr_5 \xrightarrow[\substack{-POBr_3 \\ -HBr}]{-} \begin{matrix} \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{Br} \\ \\ \text{OH} \\ \\ \text{C}=\text{O} \end{matrix}$ <p style="text-align: center;">неполный</p> $\begin{matrix} \text{COOH} \\ \\ \text{COOH} \end{matrix} + 2PBr_5 \xrightarrow[\substack{-2POBr_3 \\ -2HBr}]{-} \begin{matrix} \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{Br} \\ \\ \text{Br} \\ \\ \text{C}=\text{O} \end{matrix}$ <p style="text-align: center;">полный бромангидрид щавелевой кислоты</p>

1	2
<p>Образование ангидридов кислот</p>	<p>Ангидриды образуются при отнятии воды от двух молекул кислоты:</p> $ \begin{array}{ccc} \text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—C}\begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{OH} \end{array} & & \text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—C}\begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{O} \end{array} \\ \text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—C}\begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{OH} \end{array} & \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} & \text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—C}\begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{O} \end{array} \\ & & \text{ангидрид} \\ & & \text{пропионовой кислоты} \end{array} $ <p>Их можно получить также при взаимодействии галогенангидридов кислот с солями той же кислоты:</p> $ \begin{array}{ccc} \text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—C}\begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{Cl} \end{array} & & \text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—C}\begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{O} \end{array} \\ \text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—C}\begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{O} \end{array} \text{Na} & \xrightarrow{-\text{NaCl}} & \text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—C}\begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{O} \end{array} \\ & & \text{ангидрид} \\ & & \text{пропионовой кислоты} \end{array} $ <p>Двухосновные кислоты с положением карбоксильных групп 1,4 и 1,5 теряют воду, образуя циклические ангидриды:</p> $ \begin{array}{ccc} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{—C}\begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{OH} \end{array} \\ \\ \text{CH}_2\text{—C}\begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{OH} \end{array} \end{array} & \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} & \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{—C}\begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{O} \end{array} \\ \\ \text{CH}_2\text{—C}\begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{O} \end{array} \end{array} \\ & & \text{ангидрид} \\ & & \text{янтарной кислоты} \end{array} $ <p>Двухосновные кислоты с карбоксильными группами в положениях 1,2 и 1,3 не образуют циклических ангидридов, а при нагревании разлагаются, выделяя за счет одной карбоксильной группы молекулу CO₂. В результате они превращаются в одноосновную кислоту (реакция декарбоксилирования):</p> $ \begin{array}{ccc} \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{COOH} \end{array} & \longrightarrow & \text{НСООН} + \text{CO}_2 \\ \text{щавелевая} & & \text{муравьиная} \\ \text{кислота} & & \text{кислота} \end{array} $

1	2
	<p>Ортофталевая кислота при нагревании выделяет воду и образует внутрениий ангидрид с устойчивым пятичленным циклом:</p> <p style="text-align: center;">фталевый ангидрид</p>
<p>Образование сложных эфиров</p>	<p>Сложными эфирами называют производные кислот, образованные в результате замещения гидроксильной группы на остаток спирта. Их получают: а) по реакции этерификации – при непосредственном взаимодействии кислоты и спирта</p> $\text{CH}_3-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{matrix} + \text{CH}_3-\text{OH} \xrightarrow{-\text{HOH}} \text{CH}_3-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OCH}_3 \end{matrix}$ <p style="text-align: center;">метилевый эфир уксусной кислоты</p> <p>б) из солей кислот при действии на них галогенпроизводных</p> $\text{CH}_3-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{ONa} \end{matrix} + \text{CH}_3-\text{Cl} \xrightarrow{-\text{NaCl}} \text{CH}_3-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OCH}_3 \end{matrix}$ <p style="text-align: center;">ацетат натрия</p> <p>в) из галогенангидридов</p> $\text{CH}_3-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{Cl} \end{matrix} + \text{CH}_3-\text{ONa} \xrightarrow{-\text{NaCl}} \text{CH}_3-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OCH}_3 \end{matrix}$ <p>г) из ангидридов кислот</p> $\text{CH}_3-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{matrix} + \text{CH}_3-\text{OH} \xrightarrow{-\text{CH}_3\text{COOH}} \text{CH}_3-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OCH}_3 \end{matrix}$
<p>Образование амидов кислот</p>	<p>Амидами называют производные кислот, образующиеся при замещении гидроксила в карбоксильной группе на остаток аммиака, группу $-\text{NH}_2$ – аминогруппой. Их получают:</p>

1	2
	<p>а) нагреванием сухих аммониевых солей карбоновых кислот:</p> $\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{ONH}_4 \end{array} \xrightarrow[\text{-HOH}]{t_0} \text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{NH}_2 \end{array}$ <p>б) при взаимодействии аммиака с галогенангидридами и ангидридами кислот</p> $\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{Cl} \end{array} + \text{NH}_3 \xrightarrow[\text{-HCl}]{} \text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{NH}_2 \end{array}$ $\begin{array}{l} \text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \\ \text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \end{array} + \text{NH}_3 \xrightarrow[\text{-CH}_3\text{COOH}]{} \text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{NH}_2 \end{array}$ <p>При нагревании амидов с фосфорным ангидридом или другими сильными водоотнимающими средствами образуются нитрилы кислот:</p> $\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{NH}_2 \end{array} \xrightarrow[\text{-HOH}]{t, \text{P}_2\text{O}_5} \text{CH}_3-\text{C} \equiv \text{N}$
Гидролиз производных кислот	<p>Производные кислот отличаются высокой реакционной способностью и могут не только переходить друг в друга, но и гидролизироваться в водных растворах с образованием исходной кислоты:</p> $\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{Cl} \end{array} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow[\text{-HCl}]{} \text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{array}$ $\begin{array}{l} \text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \\ \text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \end{array} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{array}$ $\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OCH}_3 \end{array} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{array} + \text{CH}_3-\text{OH}$ $\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{NH}_2 \end{array} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow[\text{-NH}_3]{} \text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{array}$

1	2
Галогенирование карбоновых кислот	<p>Эта реакция протекает в углеводородном радикале. Галогены замещают водород в α-положении к карбоксильной группе:</p> $\overset{\gamma}{\text{CH}_3}-\overset{\beta}{\text{CH}_2}-\overset{\alpha}{\text{CH}_2}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}} + \text{Cl}_2 \xrightarrow{-\text{HCl}} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}$ <p style="text-align: right;">α-хлормасляная кислота</p>

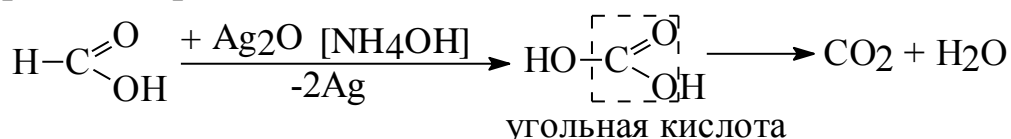
Специфические свойства отдельных представителей карбоновых кислот и их производных

В табл. 25 приведены свойства кислот, обусловленные присутствием в них общей функциональной группы $-\text{COOH}$. В то же время на специфику химических свойств в значительной степени оказывает влияние природа связанного с карбоксилем углеводородного радикала. В этой связи полезной является информация об особенностях свойств важнейших представителей карбоновых кислот, использование которых связано с текстильным производством.

Отдельные представители карбоновых кислот. Применение их в текстильной промышленности

Муравьиная кислота. Поскольку в муравьиной кислоте карбонильная группа связана не с радикалом, а с атомом водорода, она проявляет ряд специфических свойств.

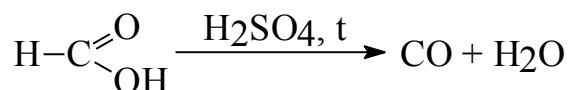
1. Муравьиная кислота легко окисляется по причине присутствия альдегидной группы $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}$, связанной с гидроксильной группой. В частности, в отличие от всех других кислот для нее характерна реакция серебряного зеркала:



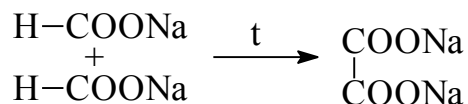
Таким образом, муравьиная кислота проявляет восстановительные свойства, благодаря чему ее используют в различных технологических процессах красильно-отделочного производства.

2. При нагревании муравьиной кислоты с концентрированной

серной кислотой она разлагается с выделением воды и оксида углерода (II):



3. При сплавлении натриевых солей муравьиной кислоты получают соли щавелевой кислоты:



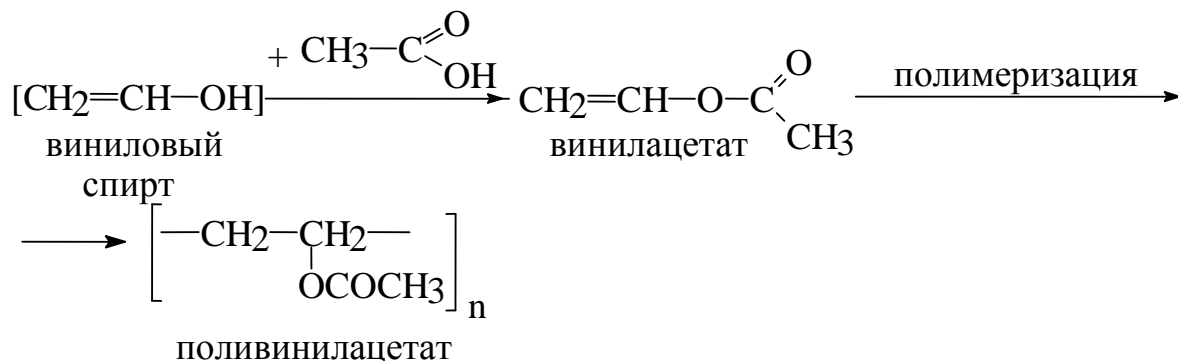
Из производных муравьиной кислоты в текстильном производстве используют диметилформамид $\text{H}-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{/} \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$.

Это соединение является отличным растворителем. Его применяют в производстве синтетических полиакрилонитрильных волокон (нитрон).

Уксусная кислота. Незаменимый продукт пищевой промышленности, используется также в медицине для производства лекарств. В текстильном производстве ее применяют в качестве текстильно-вспомогательного вещества практически во всех технологических процессах отделочного производства: белении, крашении, печатании и заключительной отделке тканей.

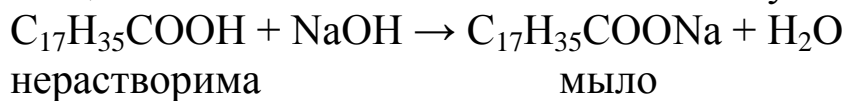
Из производных уксусной кислоты большое значение в текстильном производстве имеет ангидрид уксусной кислоты, используемый в качестве полупродукта при получении ацетатного шелка (искусственного химического волокна).

Уксусная кислота широко используется в производстве поливинилацетата – важнейшего текстильно-вспомогательного вещества, применяемого в отделочном производстве для улучшения потребительских свойств тканей:

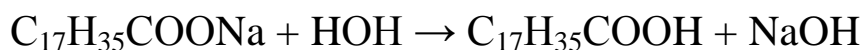


Высшие жирные кислоты: $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$ (пальмитиновая),

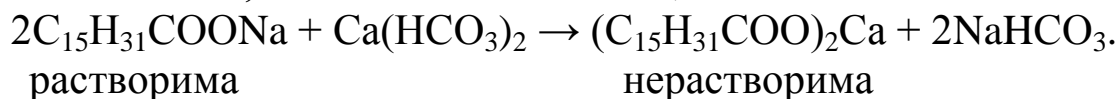
$C_{17}H_{35}COOH$ (стеариновая), $C_{17}H_{33}COOH$ (олеиновая). Эти кислоты представляют значительный интерес, поскольку их щелочные соли обладают моющей способностью и относятся к классу мылов:



Мыла, являясь солями слабых кислот и сильных оснований, легко гидролизуются, поэтому их растворы имеют щелочную реакцию:



В жесткой воде моющая способность мыла резко снижается из-за присутствия в ней солей жесткости, главным образом кислой соли карбоната кальция $Ca(HCO_3)_2$. Эти соли, взаимодействуя с мылом, образуют липкие осадки нерастворимых кальциевых солей высших карбоновых кислот, что снижает их моющие свойства:



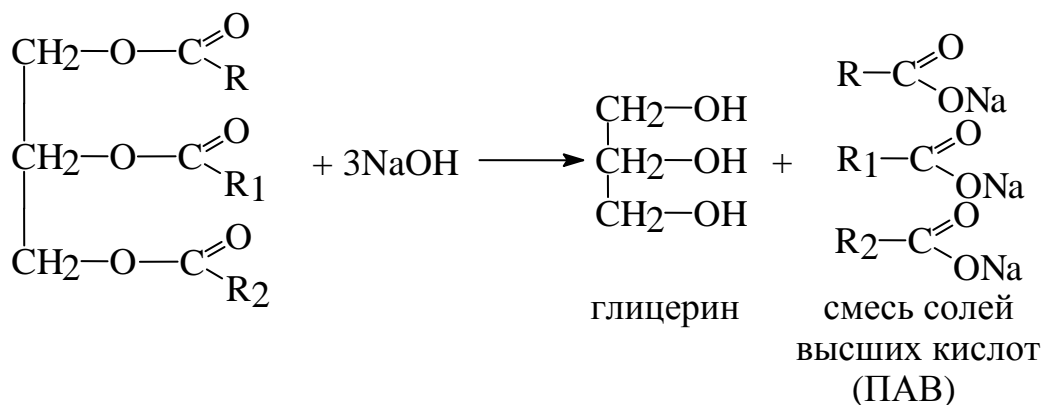
Мыла относятся к классу поверхностно-активных веществ (ПАВ), моющая способность которых объясняется тем, что они резко снижают поверхностное натяжение воды, вызывая смачивание материала и образование устойчивой пены. Молекулы мыла, адсорбируясь на поверхности твердых частиц, жиров, воскообразных веществ, загрязняющих текстильные материалы или другие поверхности, удерживают их в воде во взвешенном состоянии благодаря образованию устойчивых эмульсий или суспензий (пен). Вместе с пеной эти загрязнения удаляются с ткани при промывке.

Мыла получают главным образом из растительных и животных жиров, что экономически невыгодно. В настоящее время большое практическое применение находят синтетические моющие средства, изготавливаемые путем синтеза из непищевого сырья: продуктов переработки нефти, каменного угля, а также высшие спирты и кислоты, получаемые путем оксисинтеза.

К *ионогенным* ПАВ относятся:

- алкилкарбонаты – соли высших органических кислот $C_nH_{2n}COONa$, содержащих 10-18 атомов углерода;
- алкилсульфаты – неполные эфиры серной кислоты и высших спиртов $R-O-SO_3Na$ (R – содержит 11 и более атомов углерода);
- алкилсульфонаты – соли сульфокислот жирного ряда $R-SO_3Na$. Углеводородная цепь состоит из 8-20 углеродных атомов.

лизу (омылению) действием водных растворов щелочей, минеральных кислот или биологическим способом с помощью энзимов.

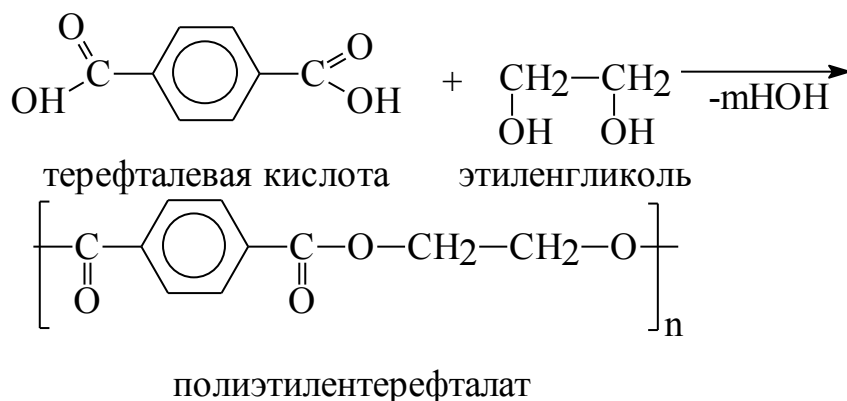


Этим методом из природных жиров получают трехатомный спирт – глицерин.

Жидкие жиры и масла, содержащие ненасыщенные кислоты, способны окисляться на воздухе (высыхать), а путем каталитического присоединения водорода по месту двойных связей гидрироваться, образуя твердые жиры.

Воски по химической природе также относятся к сложным эфирам. Их молекулы образованы высшими жирными кислотами и высшими спиртами. Это инертные вещества с низкой реакционной способностью, которые всегда сопутствуют природным растительным и белковым волокнам как примеси, затрудняющие их обработку в отделочном производстве. Поэтому примеси удаляют на начальной стадии технологического процесса отделки тканей – при подготовке к крашению и печатанию. В этой связи студенты текстильных вузов должны иметь представление о строении и свойствах этих органических веществ.

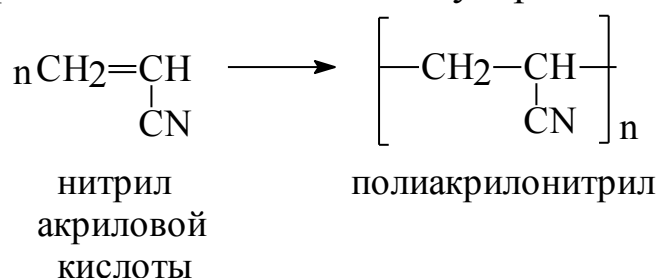
Ароматические кислоты. Из ароматических кислот наиболее важными для текстильных технологий являются бензойная кислота, как интенсификатор процесса крашения полиэфирных волокон дисперсными красителями, и фталевые кислоты. Ангидрид ортофталевой кислоты является полупродуктом в синтезе красителей. Теревфталевая кислота в результате поликонденсации с этиленгликолем образует полиэфир – полиэтиленгликольтерефталат (полиэтилентерефталат), применяемый для изготовления синтетического волокна – лавсан:



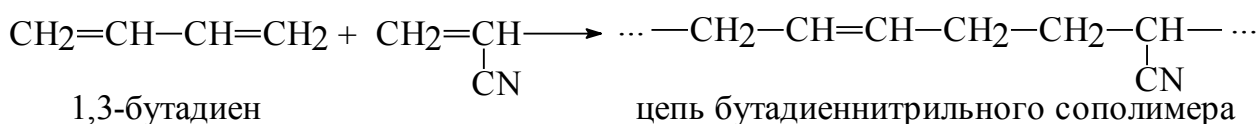
Непредельные кислоты. В текстильной химии из непредельных кислот наибольший интерес представляет акриловая (пропенвая) кислота: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$. Одним из промышленных способов ее синтеза является следующая цепь превращений:



Нитрил акриловой кислоты в присутствии катализаторов полимеризуется с образованием высокомолекулярной смолы:



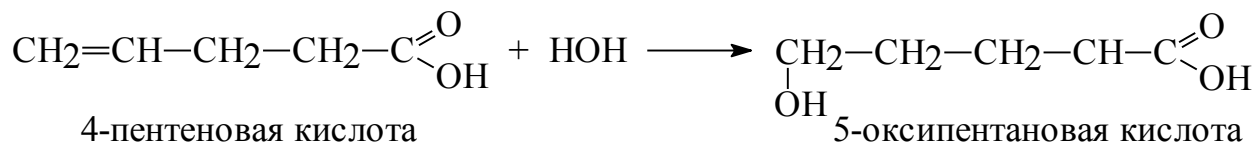
Из полиакрилонитрила вырабатывают синтетическое волокно нитрон (заменитель шерсти), а также один из видов синтетического каучука – СКН (синтетический каучук нитрильный). Его получают сополимеризацией 1,3-бутадиена с нитрилом:



Эмульсии на основе СКН при нанесении на ткань образуют на ее поверхности прозрачные эластичные пленки, улучшающие внешний вид ткани и повышающие износостойкость текстильных изделий.

Этиленовые кислоты типа акриловой образуют все обычные производные кислот (галогенангидриды, ангидриды, сложные эфиры, амиды), а за счет двойной связи вступают в реакции полимери-

зации, окисления и присоединения. Благодаря взаимному влиянию карбоксила и двойной связи присоединение полярных молекул идет вопреки правилу Марковникова:



Полимеры на основе акриловой и метакриловой кислот обладают хорошей клеящей и загущающей способностью и могут быть использованы в качестве загустителей печатных красок.

Из непредельных двухосновных кислот промышленное значение имеет адипиновая кислота: $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$.

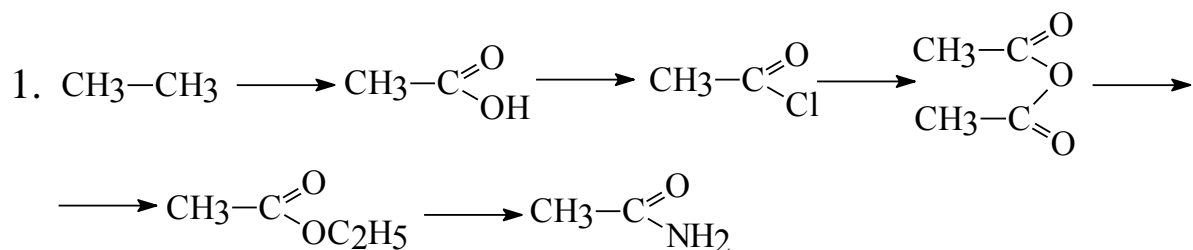
Из полимера, получаемого поликонденсацией адипиновой кислоты и гексаметилендиамина, вырабатывают синтетические волокна: анид, нейлон 6,6 и др.

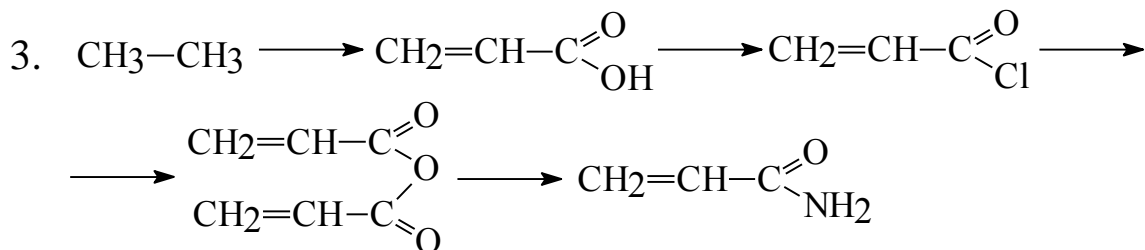
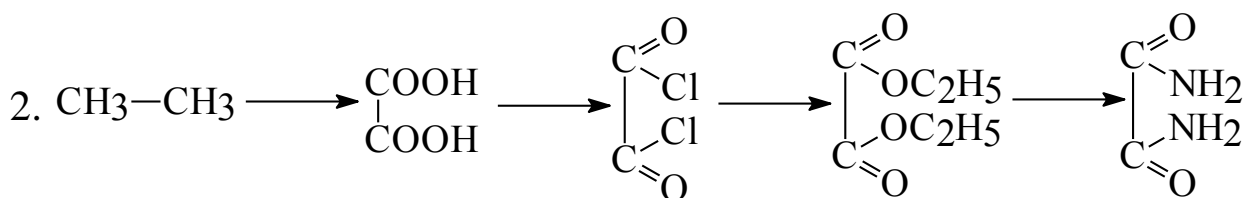
Таким образом, карбоновые кислоты – незаменимые текстильные вспомогательные вещества. Основным преимуществом их перед минеральными кислотами является меньшее деструктирующее действие на целлюлозу. Их можно использовать в качестве катализаторов процессов сшивки макромолекул целлюлозы и процессов смолообразования при малосминаемой и малоусадочной отделках тканей.

Методика выполнения примерного контрольного задания по теме «Карбоновые кислоты»

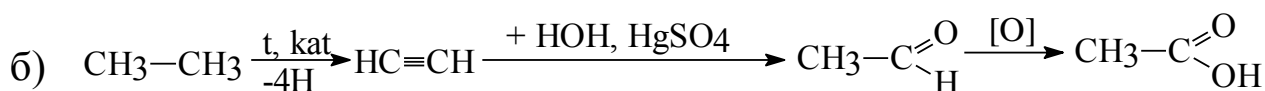
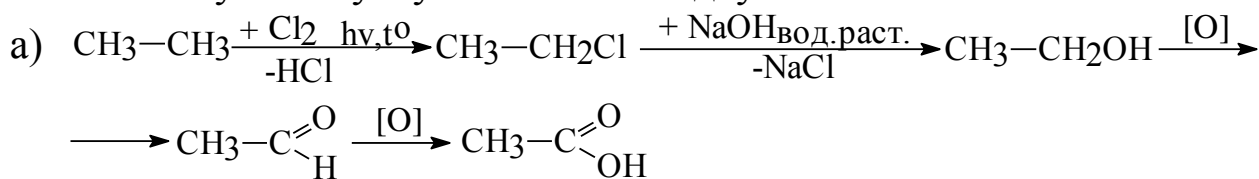
Задание. Из этана получить: уксусную, щавелевую и акриловую кислоты, их галогенангидриды, ангидриды, этиловые эфиры и амиды кислоты.

Требуется написать следующие три цепочки превращений:

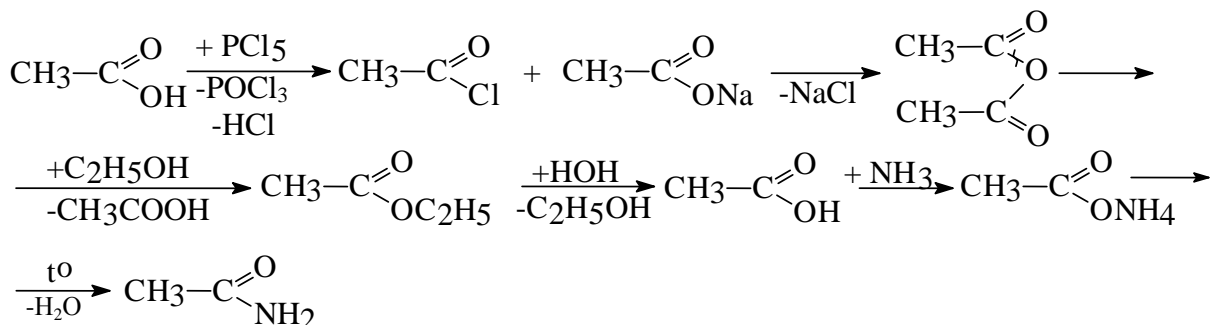




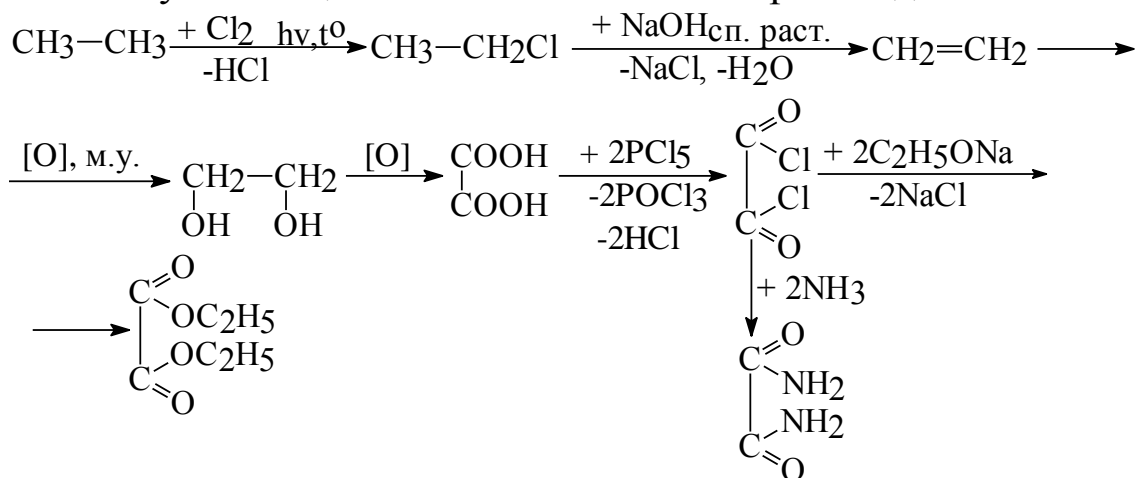
I. Получение уксусной кислоты двумя способами:



Получение производных уксусной кислоты:

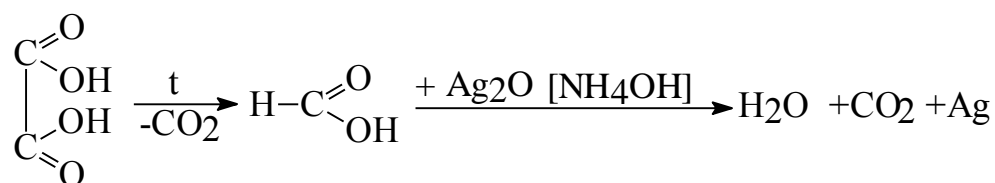


II. Получение щавелевой кислоты и ее производных:

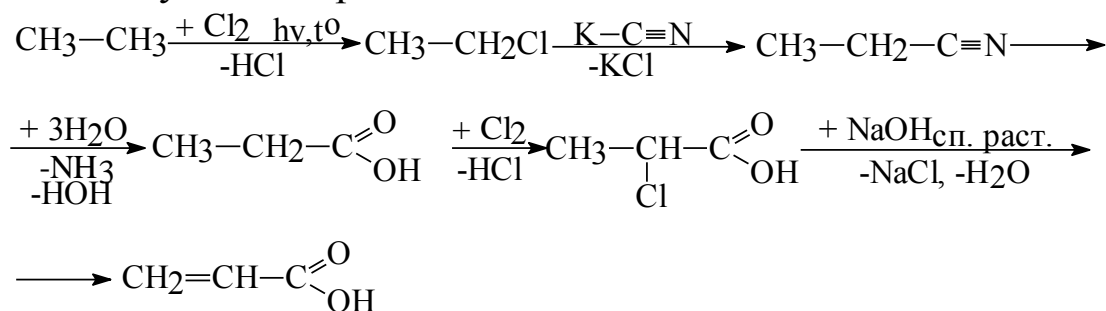


Примечание: щавелевая кислота внутренних ангидридов не образует. При ее нагревании получается муравьиная кислота по при-

чине декарбоксилирования, поэтому щавелевая кислота дает реакцию серебряного зеркала.



III. Получение акриловой кислоты:



Далее следует написать все реакции получения производных акриловой кислоты аналогично реакциям получения производных уксусной кислоты.

4. КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ С НЕСКОЛЬКИМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

Ранее были рассмотрены кислородсодержащие производные углеводородов, имеющие либо одну функциональную группу (одноатомные спирты, альдегиды, кетоны, одноосновные кислоты), либо несколько одинаковых по природе групп. Большое значение имеют органические вещества, в молекулах которых две и более различные реакционные группы. Их называют соединениями со смешанными функциями. Из кислородсодержащих соединений такого типа наиболее важны оксикислоты, оксиальдегиды и оксикетоны (углеводы).

4.1. Оксикислоты. Понятие оптической изомерии

Оксикислотами называют карбоновые кислоты, в углеводородных радикалах которых один или несколько атомов водорода замещены гидроксильными (окси-) группами $-\text{OH}$. В общем виде химическое строение оксикислот можно выразить формулой $\begin{array}{c} \text{R}-\text{COOH} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$.

Число карбоксильных групп в молекулах оксикислот характеризует их основность; число гидроксильных, замещающих водород в углеводородном радикале, также может быть различным и определяет их атомность.

В табл. 26 приведены важнейшие представители оксикислот.

Таблица 26

Химическая формула	Общепринятое название
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COOH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	Оксиуксусная (гликолевая кислота)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—CH—COOH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	α -оксипропионовая (молочная) кислота
$\begin{array}{c} \text{HOOC—CH}_2\text{—CH—COOH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	Моноксиянтарная (яблочная) кислота
$\begin{array}{c} \text{HOOC—CH—CH—COOH} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$	Диоксиянтарная (винная) кислота
$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{HOOC—CH}_2\text{—C—CH}_2\text{—COOH} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	Лимонная кислота

Отдельные соединения со смешанными функциями, в частности оксикислоты, обладают особым видом пространственной изомерии, называемой *оптической изомерией*. Она имеет очень важное биологическое значение, поскольку большинство органических веществ, принимающих участие в процессах жизнедеятельности, обладают свойствами оптической изомерии, причем в организмах образуются и усваиваются лишь определенные оптические изомеры оксикислот, углеводов, аминокислот и др. соединений, которые будут рассмотрены ниже.

Оптическая изомерия

Оптической изомерией обладают оптически активные вещества – органические соединения, которые в растворах и в жидком состоянии способны отклонять (вращать) плоскость луча поляризованного света на некоторый угол, называемый углом вращения.

Поляризация света достигается путем пропускания обыкновенного луча света через поляризатор (призму Николи). Схематично это представлено на рис. 2.

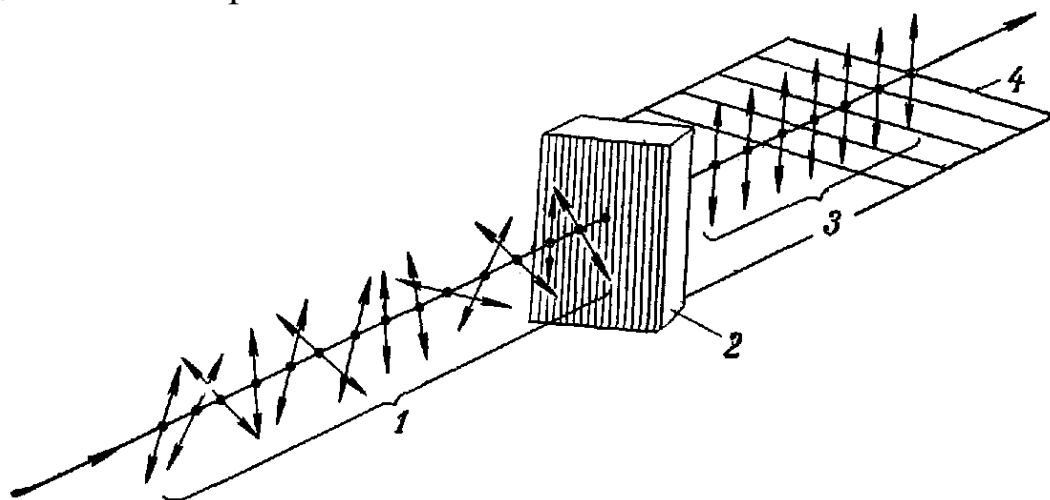


Рис. 2. Схема поляризации света:

- 1 – колебания в обыкновенном луче;
- 2 – призма-поляризатор;
- 3 – колебания в поляризованном луче;
- 4 – плоскость поляризации

При пропускании поляризованного луча через оптически неактивное вещество никаких изменений в направлении колебаний не происходит (рис. 3). Если же луч поляризованного света пропустить через вещество, обладающее оптической активностью, то по выходу из него плоскость луча поляризованного света расположится по отношению к первоначальной под определенным углом (рис. 4).

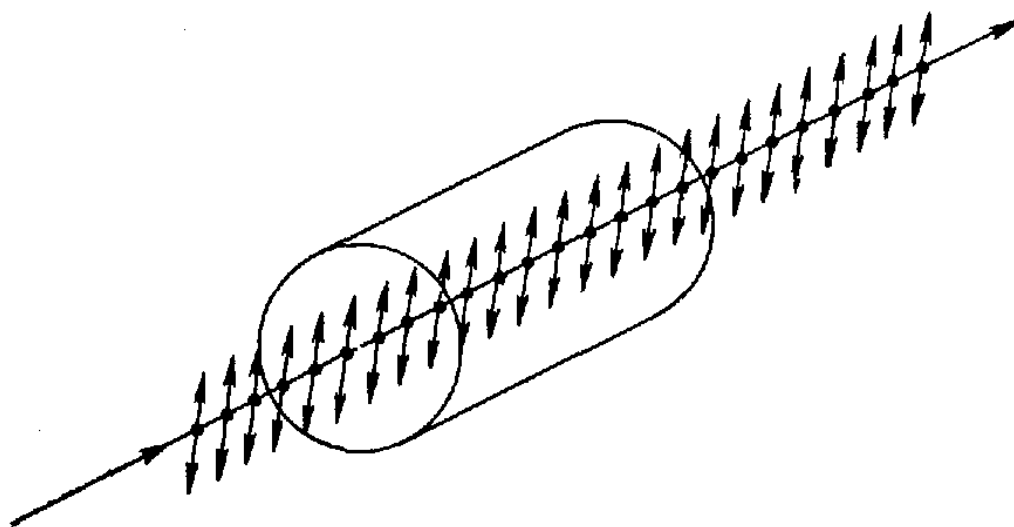


Рис. 3. Прохождение поляризованного луча через оптически неактивное вещество

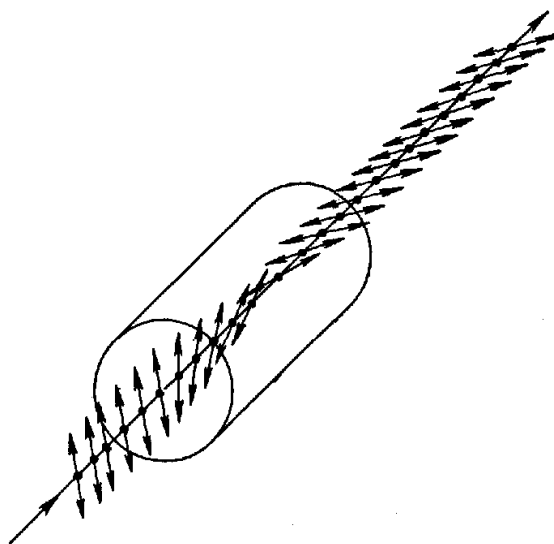
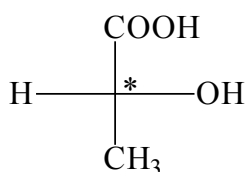


Рис. 4. Вращение плоскости колебаний и плоскости поляризации оптически активным веществом

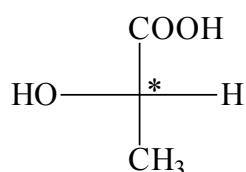
Угол вращения измеряется на специальном приборе – поляриметре. Величина этого угла и направление вращения плоскости поляризации для разных оптически активных веществ различны.

Явление оптической изомерии состоит в том, что два или более оптически активных вещества, имеющие одинаковое химическое строение и одинаковые химические свойства, отличаются друг от друга направлением отклонения поляризованного луча, а иногда и величиной угла вращения.

Установлено, что оптической активностью обладают органические соединения, в молекулах которых содержится асимметрический атом углерода, т.е. атом, который соединен с четырьмя различными атомными группами. Их принято помечать звездочками, а строение оптически активных веществ изображать проекционными формулами. В проекционных формулах главная функциональная группа размещается сверху, группы, связанные с асимметрическим углеродом, соединяют валентными черточками, а остальные группы, входящие в цепь, пишут в неразвернутом виде:



D(–)-молочная кислота



L(+)-молочная кислота

Указанные оптические изомеры молочной (2-оксипропионовой) кислоты имеют одинаковые физические и химические свой-

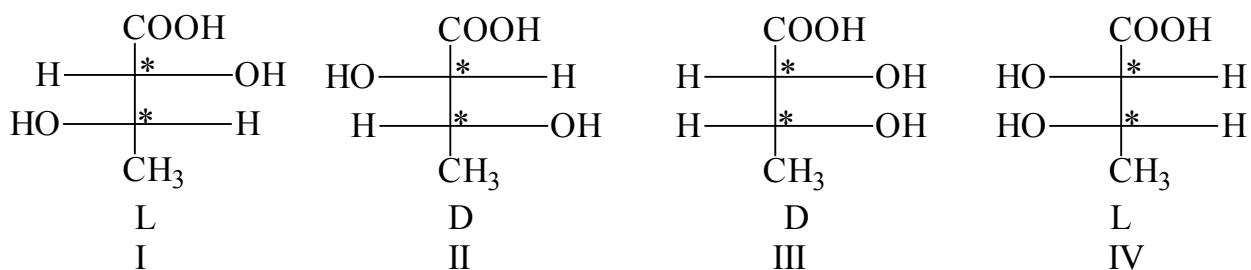
ства, одну и ту же величину угла вращения и отличаются лишь тем, что один изомер D(–) вращает плоскость поляризации влево (на это указывает символ (–)), а другой L(+) – вправо (+). Такие оптические изомеры называют *оптическими антиподами*, или зеркальными изомерами.

Специальные символы **D** и **L** означают различие в пространственном расположении групп при асимметрических углеродных атомах: D-изомером принято считать вещество, в проекционной формуле которого вращение от водорода к гидроксилу через главную функциональную группу идет по часовой стрелке, а L-изомером – против часовой стрелки.

Смеси равных количеств двух зеркальных изомеров не вращают плоскость поляризации, поскольку один из них вызывает правое вращение, а другой на тот же угол – левое. Такие смеси называют *рацемическими*.

Множество органических соединений содержат не один, а несколько асимметрических атомов углерода, а следовательно, и большее число оптических изомеров. Их количество (m) вычисляют по формуле 2^n , где n – число асимметрических атомов. Так, 2,3-дигидроксибутановая кислота $\text{CH}_3-\overset{\ast}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}-\overset{\ast}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}-\text{COOH}$, в молекуле которой со-

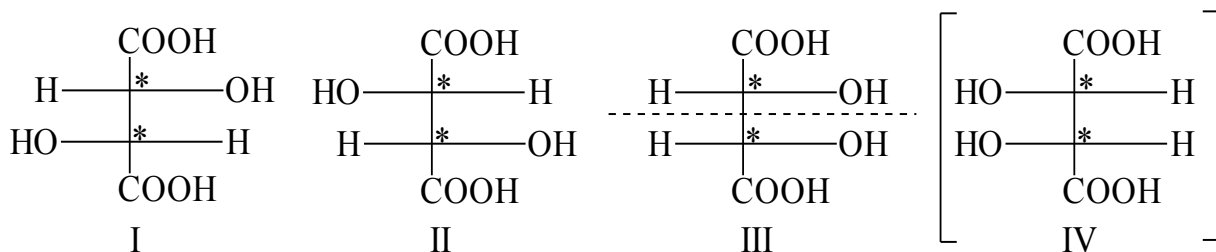
держится 2 асимметрических углерода, имеет 4 оптических изомера; их строение выражается следующими проекционными формулами:



Принадлежность к D и L ряду у таких стереоизомеров определяется по положению групп (H) и (–OH), расположенных у асимметрических углеродах, *наиболее удаленных от главной функциональной группы*. Поэтому I и IV являются L-изомерами, а II и III – D-изомерами, при этом I и II, III и IV соединения – зеркальные изомеры (оптические антиподы). Они могут образовывать рацемические смеси. Стереоизомеры I и IV, II и IV, I и III, II и III не являются зеркальными. Они имеют противоположную конфигурацию групп не

при всех асимметрических атомах, поэтому в отличие от зеркальных их называют *диастереоизомерами*. Они могут отклонять плоскость поляризации как в одном и том же, так и противоположных направлениях, но в отличие от зеркальных изомеров их углы вращения различны по величине. Поэтому они различаются по физическим свойствам.

Среди оптически активных соединений встречаются такие, у которых асимметрические атомы одинаковы по характеру соединенных с ними групп. У них число оптических изомеров меньше, чем 2^n , поскольку одна половина молекулы является оптическим антиподом другой, поэтому обе отклоняют плоскость поляризации на одинаковые углы, но в противоположных направлениях. Такими свойствами обладает винная кислота, которая вместо четырех изомеров имеет три:



Стереизомеры I и II являются зеркальными, изомеры III и IV идентичны и отражают строение одного и того же изомера, поскольку при наложении совместятся всеми четырьмя группировками (поэтому формула IV заключена в скобки). В целом стереоизомер III оптически неактивен благодаря взаимной внутримолекулярной компенсации вращений, вызываемых каждым из асимметрических атомов его молекулы. Такие оптически недеятельные изомеры называются *мезоизомерами*.

Способы получения оксикислот

Оксикислоты могут быть получены из карбоновых кислот введением гидроксильной группы (–OH) или из спиртов введением карбоксильной группы. Важнейшие способы получения оксикислот сведены в табл. 27.

Таблица 27

Способ синтеза	Пример химической реакции
Гидролиз галогензамещенных кислот	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—COOH} \xrightarrow[\text{-HCl}]{+\text{Cl}_2} \text{CH}_3\text{—}\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}\text{—COOH} \xrightarrow[\text{-KCl}]{+\text{KOH в.р.}}$ $\longrightarrow \text{CH}_3\text{—}\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{—COOH}$ <p style="text-align: center;">α-оксипропановая кислота</p>
Омыление оксинитрилов	$\text{CH}_3\text{—C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{H} \end{matrix} \xrightarrow{+\text{HCN}} \text{CH}_3\text{—}\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{—CN} \xrightarrow[\text{-NH}_3, \text{-H}_2\text{O}]{+\text{H}_2\text{O}} \text{CH}_3\text{—}\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{—COOH}$ <p style="text-align: center;">альдегид оксинитрил оксикислота</p> <p>Первым и вторым способами получают α-оксикислоты, β-оксикислоты получают из непредельных кислот</p>
Присоединение воды к непредельным кислотам	$\text{CH}_2=\text{CH—COOH} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CH}_2\text{—}\underset{\text{OH}}{\text{CH}_2}\text{—COOH}$ <p style="text-align: center;">β-оксипропановая кислота</p> <p>Благодаря взаимному влиянию карбоксила и двойной связи присоединение полярных молекул идет против правила Марковникова</p>

Химические свойства оксикислот

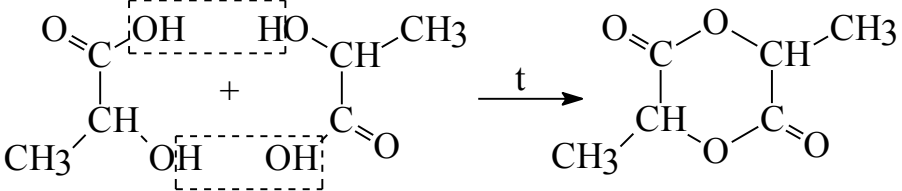
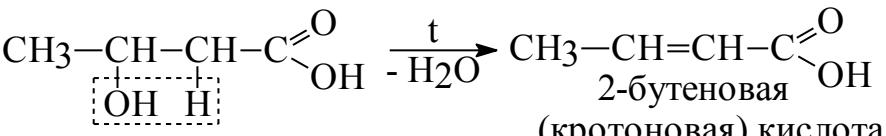
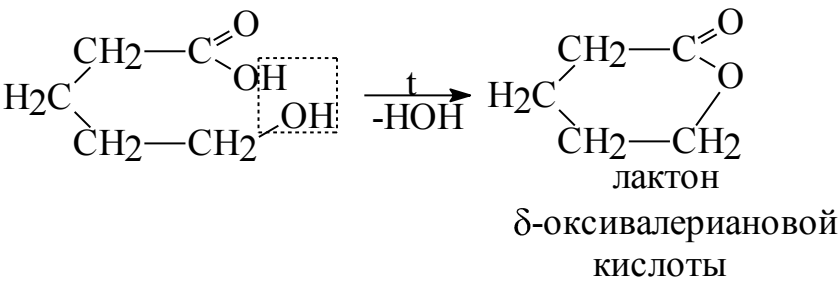
Спиртовая (–ОН) и карбоксильная (–COOH) группы в оксикислотах могут реагировать независимо друг от друга. Поэтому оксикислоты проявляют свойства как кислот, так и спиртов. В то же время эти группы оказывают влияние друг на друга, что определяет специфические свойства оксикислот. Примеры химических превращений представлены в табл. 28.

Таблица 28

Химические свойства	Примеры химических реакций
1	2
Кислотные свойства (образование солей)	Оксикислоты в результате влияния спиртовых гидроксильных групп являются более сильными, чем незамещенные карбоновые кислоты.

Продолжение табл. 28

1	2
	<p>Они могут образовывать соли с металлами и гидроксидами металлов:</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—COOH} \\ \\ \text{OH} \end{array} \xrightarrow[-\text{H}_2]{+2 \text{ Na}} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—COONa} \\ \\ \text{ONa} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—COOH} \\ \\ \text{OH} \end{array} \xrightarrow[-\text{H}_2\text{O}]{+ \text{ NaOH}} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—COONa} \\ \\ \text{OH} \end{array}$
<p>Образование сложных эфиров (реакция этерификации)</p>	<p>Сложные эфиры образуются при взаимодействии оксикислот как с кислотами (реакция 1), так и со спиртами (реакция 2):</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—COOH} \\ \\ \text{OH} \end{array} + \begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—C=O} \\ \\ \text{OH} \end{array} \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—COOH} \\ \\ \text{OCOCH}_3 \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—COOH} \\ \\ \text{OH} \end{array} + \begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—OH} \end{array} \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—C=O} \\ \\ \text{OH} \end{array} \text{OCH}_3$
<p>Образование простых эфиров</p>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—COOH} \\ \\ \text{OH} \end{array} + \text{CH}_3\text{—OH} \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} \begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—COOH} \\ \\ \text{OCH}_3 \end{array}$ <p style="text-align: right;">метилловый эфир молочной кислоты</p>
<p>Образование галогенангидридов и амидов</p>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—COOH} \\ \\ \text{OH} \end{array} \xrightarrow[-2\text{HCl}]{+ 2\text{PCl}_5, -2\text{POCl}_3} \begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—C=O} \\ \\ \text{Cl} \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{Cl} \end{array}$ <p style="text-align: right;">хлорангидрид α-хлорпропановой кислоты</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—C=O} \\ \\ \text{OH} \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{Cl} \end{array} \xrightarrow[-\text{HCl}]{+ \text{NH}_3} \begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—C=O} \\ \\ \text{OH} \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$ <p style="text-align: right;">амид α-оксипропановой кислоты</p>
<i>Специфические свойства оксикислот</i>	
	<p>Оксикислоты с различным расположением карбоксильных и спиртовых групп проявляют специфические свойства, обусловленные способностью этих групп взаимодействовать друг с другом. В зависимости от расположения —ОН и —СООН групп образуются различные соединения</p>

1	2
<p>Нагревание α-оксикислот (межмолекулярное отщепление воды)</p>	<p>Карбоксильная и OH-группы внутри одной молекулы α-оксикислоты не реагируют. В реакцию вступают две молекулы с образованием циклических сложных эфиров – <i>лактидов</i>:</p>  <p style="text-align: center;">лактид</p>
<p>Нагревание β-оксикислот</p>	<p>β-оксикислоты при нагревании теряют молекулу воды и образуют непредельные кислоты:</p>  <p style="text-align: center;">2-бутеновая (кротоновая) кислота</p>
<p>Нагревание γ- и δ-оксикислот (внутримолекулярное отщепление воды)</p>	<p>В γ- и δ-оксикислотах –OH и –COOH группы могут взаимодействовать друг с другом внутри одной молекулы. Образующиеся при этом соединения называются <i>лактонами</i>:</p>  <p style="text-align: center;">лактон δ-оксивалериановой кислоты</p>

Лактоны и лактиды, подобно другим сложным эфирам, в щелочной среде легко гидролизуются с образованием солей оксикислот.

Оксикислоты и их производные играют решающую роль в микробиологии. Они содержатся в растительных и животных клетках, находят широкое применение в пищевой, текстильной промышленности и в медицине.

4.2. УГЛЕВОДЫ

Углеводы – группа природных веществ, по химическому строению относящихся к оксиальдегидам и оксикетонам.

Большинство углеводов имеют общую формулу $C_n(H_2O)_m$, поэтому они представляют собой как бы гидраты углерода. С другой стороны, обнаружены соединения, имеющие свойства углеводов, но не отвечающие этой формуле, и есть вещества, которые можно рассматривать как гидраты углерода, но они не обладают свойствами углеводов. Поэтому название «углеводы» условно.

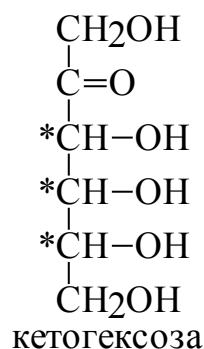
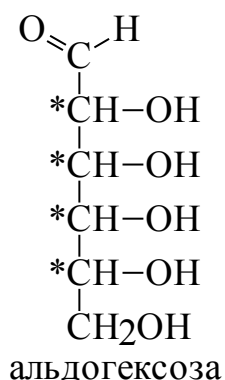
Углеводы широко распространены в природе, особенно в растительном мире: до 80% сухого вещества растений приходится на долю углеводов. Содержание их в живых организмах около 20% сухого вещества. Углеводы – важнейшие продукты жизнедеятельности и являются основными компонентами пищи. В промышленности они используются как сырье, но особенно широко углеводы применяются в текстильном производстве (целлюлоза, крахмал, их производные).

Углеводы делятся на две группы:

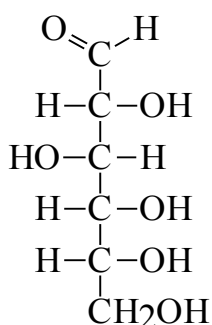
- ◆ моносахариды (монозы);
- ◆ полисахариды (полиозы).

Моносахариды

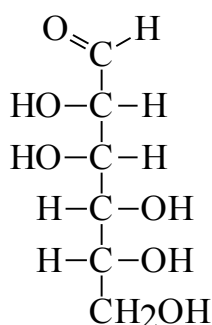
Моносахаридами называют простейшие углеводы, молекулы которых не подвергаются гидролизу. В природе наиболее распространены два вида моноз: пентозы $C_5H_{10}O_5$ и, особенно, гексозы $C_6H_{12}O_6$. Одни из них по химическому строению относятся к альдегидспиртам (альдозы), другие – к кетоспиртам (кетозы), которые, в свою очередь, способны переходить в циклические полуацетали. Таким образом, моносахаридам свойственно явление «таутомерии» – способность существовать в нескольких таутомерных формах, взаимно переходящих друг в друга. Рассмотрим это явление на примере гексоз:



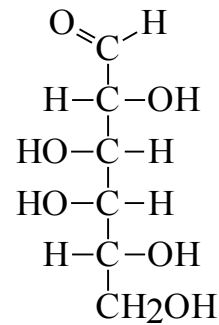
Эти изомеры отличаются положением карбонильной группы. Она может располагаться также у третьего углеродного атома. Кроме того, у углеводов имеются асимметрические углеродные атомы (C*), поэтому им свойственно явление оптической изомерии. Таким образом, одна молекула гексозы имеет большое число изомеров. Только у альдогексозы – 16 стереоизомеров (2⁴). Важнейшими среди них являются:



D-глюкоза



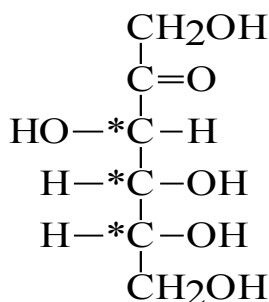
D-манноза



D-галактоза

Все они – диастереоизомеры, поэтому имеют разные температуры плавления, растворимость в воде и т.д.

Среди кетоз наибольшее значение имеет кетогексоза, которую называют D-фруктозой (плодовым сахаром):

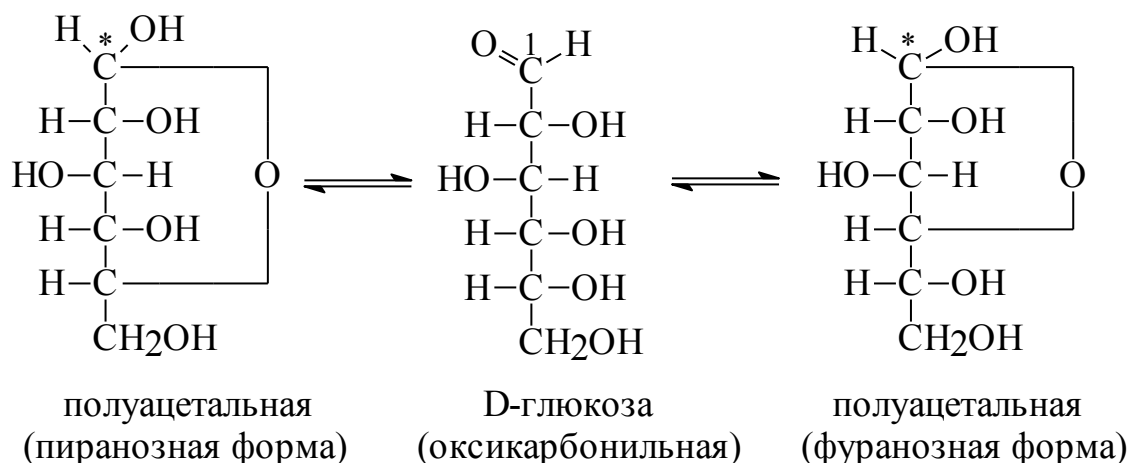


D-фруктоза

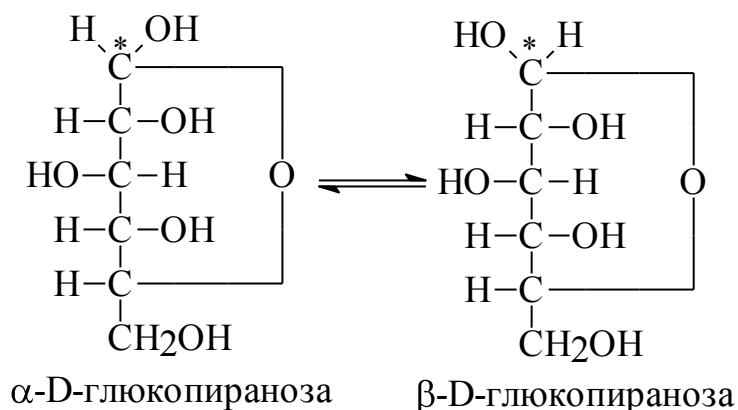
У нее только три асимметрических углерода, так как карбонильная группа (>C=O) расположена у второго углеродного атома, а положение групп у других атомах такое же, как в молекуле D-глюкозы.

Поскольку моносахариды содержат одновременно карбонильную и несколько спиртовых групп, они могут образовывать внутренние полуацетали, имеющие циклическое строение за счет взаимодействия групп внутри молекулы. Однако свободно сблизиться в пространстве с карбонильным углеродом могут лишь гидроксилы, стоящие у пятого либо четвертого атома углерода. При этом двойная связь карбонильной группы разрывается, водород гидроксила переходит к кислороду, а его кислород соединяется с первым ато-

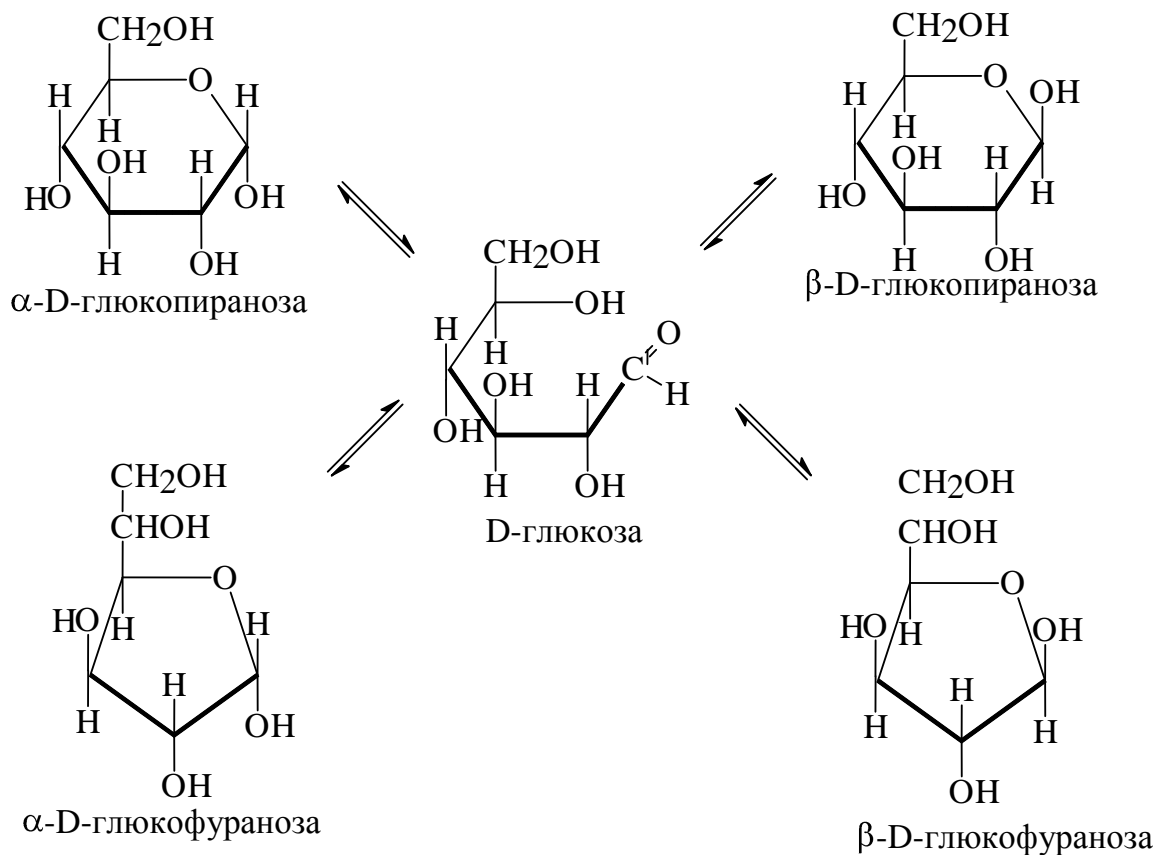
мом углерода, образуя шестичленное (*пиранозное*) или пятичленное (*фуранозное*) кольцо, как это показано ниже:



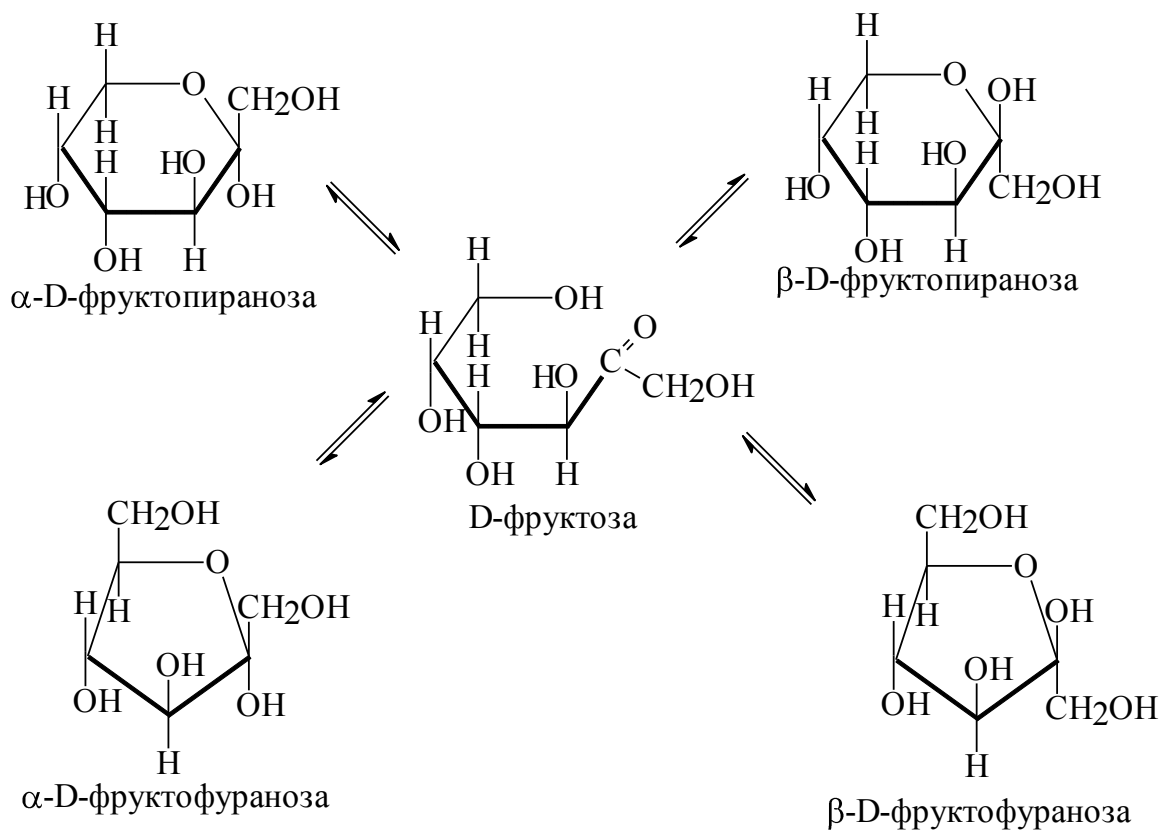
Видно, что в результате образования циклических полуацеталей первый атом углерода становится асимметрическим, а следовательно, у D-глюкозы (как и у других моносахаридов) в полуацетальной циклической форме появляются дополнительные стереоизомеры, которые принято изображать символами α (если гидроксил стоит справа) и β (если гидроксил стоит слева):



Представленные формулы внутренних циклических полуацеталей плохо отражают форму кольца и пространственное расположение групп по отношению к нему. В связи с этим Хеуорс предложил другой способ изображения полуацетальных форм – в виде перспективных формул. В них атомы углерода, образующие кольцо, располагаются перспективно, как бы в горизонтальной плоскости, а атомы и группы при асимметрических углеродах изображаются вверх (*группы, расположенные слева*) и вниз от плоскости кольца (*группы, расположенные справа*). При этом символы углеродов, образующих кольцо, не пишут. Для D-глюкозы упрощенные перспективные формулы представлены ниже:

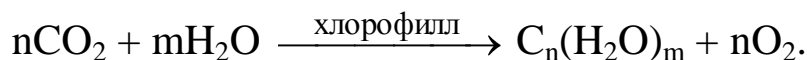


Аналогичным образом можно представить таутомерные превращения любого моносахарида. Например, для D-фруктозы таутомерные превращения можно иллюстрировать следующим образом:



Способы получения моносахаридов

Как указано выше, углеводы образуются в природе. В растениях они являются продуктом фотосинтеза из углекислого газа и воды, в животные организмы углеводы попадают с пищей. В общем виде реакцию фотосинтеза можно представить следующим образом:



Важнейшим источником получения моносахаридов являются природные полисахариды (целлюлоза, крахмал) и дисахариды. Под влиянием кислот или ферментов они гидролизуются с образованием простых углеводов.

Разработаны синтетические способы получения моноз, важнейшими из которых являются:

- ◆ окисление многоатомных спиртов;
- ◆ альдольная конденсация формальдегида;
- ◆ оксинитрильный синтез.

Недостаток синтетических способов состоит в том, что они приводят к образованию смесей углеводов, разделить которые сложно.

Химические свойства моносахаридов

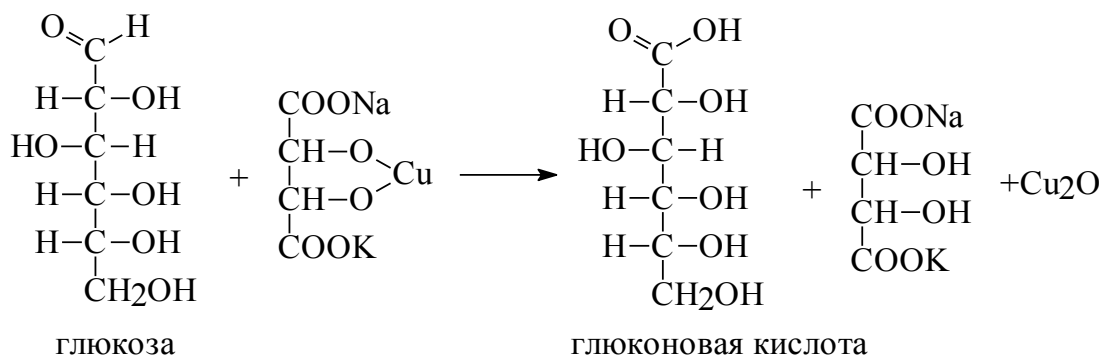
Моносахариды представляют собой соединения со смешанными функциями, поэтому проявляют свойства как альдегидов и кетонов, так и многоатомных спиртов. С учетом того, что в полуацетальной форме карбонильная группа отсутствует, реакции, характерные для альдегидов и кетонов, в моносахаридах протекают в *оксикарбонильной линейной* форме, а свойства многоатомных спиртов они проявляют в *циклической полуацетальной* форме.

Реакции моносахаридов в линейной оксикарбонильной форме

1. Окисление моносахаридов

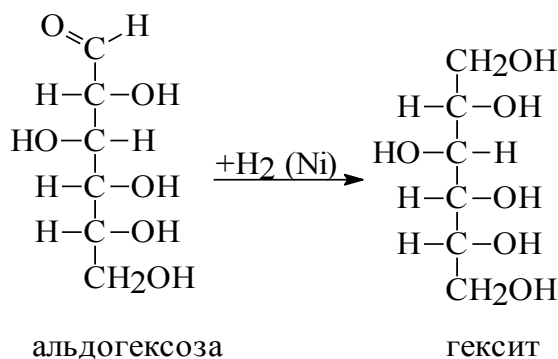
При окислении моносахаридов в мягких условиях образуются оксикислоты. В качестве окислителей можно использовать бромную воду, которая содержит бромноватистую кислоту (HOBr), аммиачный раствор оксида серебра (Ag₂O, NH₄OH) или жидкость Фелинга.

Эти реакции, благодаря присутствию оксигрупп, дают как альдозы, так и кетозы. В качестве примера приведена реакция глюкозы с жидкостью Фелинга:



2. Восстановление моносахаридов

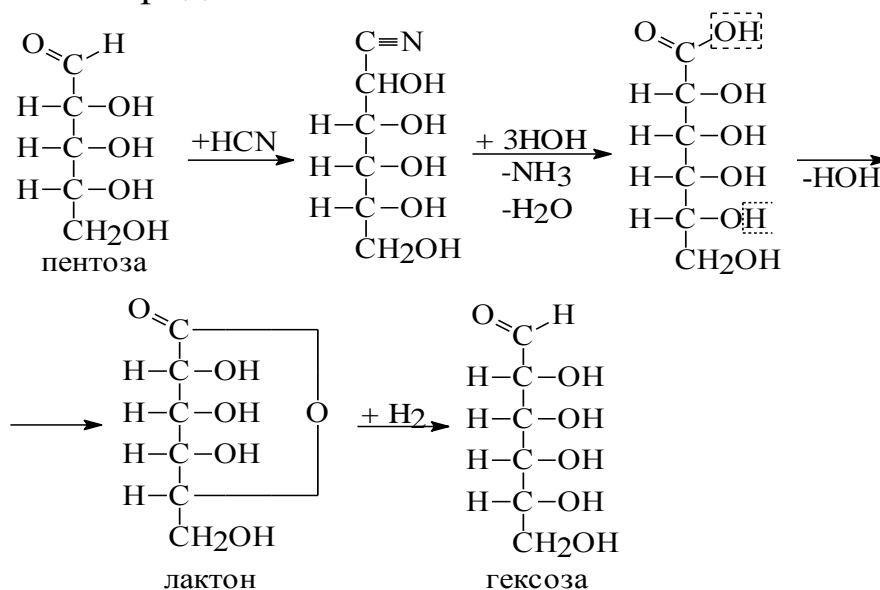
При восстановлении происходит присоединение каталитически активированного водорода к карбонильной группе. В результате реакции образуются многоатомные спирты:



Указанные соединения используют как заменители сахара.

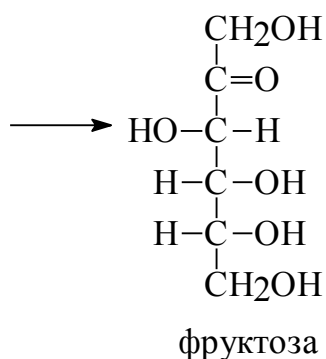
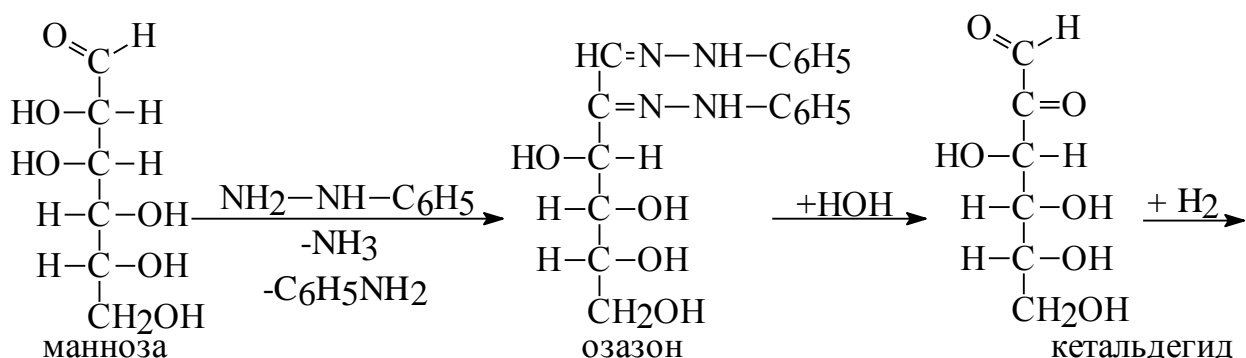
3. Оксинитрильный синтез

Это реакция присоединения к карбонильной группе цианистого водорода с образованием оксинитрилов. Способ позволяет получить высшие моносахариды из низших:



4. Реакции замещения карбонильной группы

К ним относятся реакции взаимодействия с гидросиламином и фенилгидразином. Последняя реакция позволяет перейти от альдоз к кетозам:



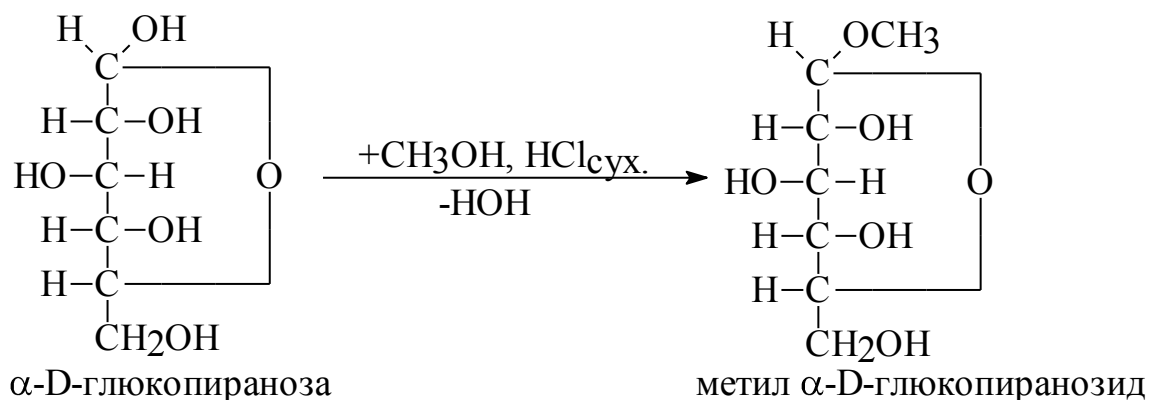
Реакции моносахаридов в циклических формах

В циклических полуацетальных формах молекулы моносахаридов не содержат карбонильных групп, поэтому проявляют свойства многоатомных спиртов. При этом следует иметь в виду, что реакционная способность гидроксильных групп неодинакова. Наибольшую активность проявляет полуацетальный гидроксил, высокую подвижность водорода которого обуславливает таутомерное превращение полуацетальных форм в оксикарбонильные.

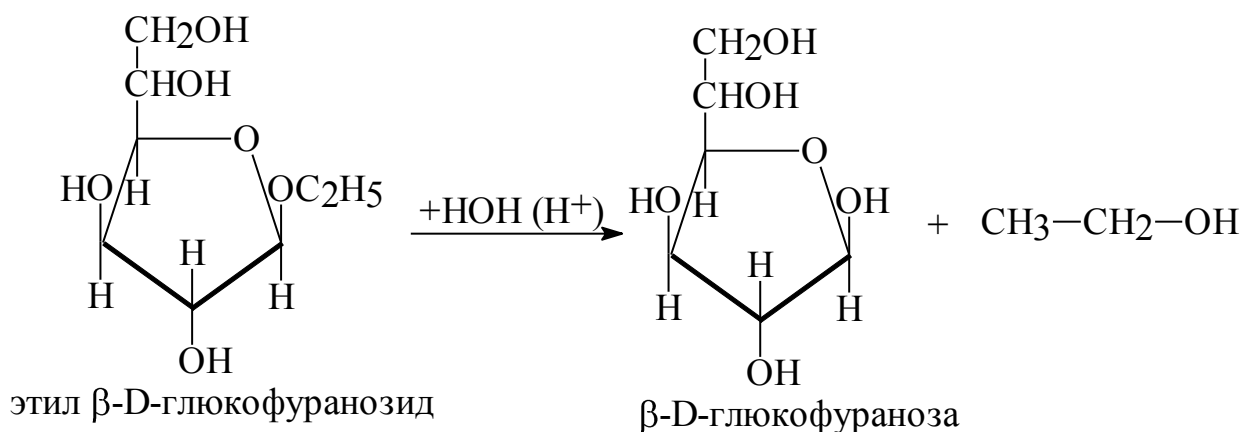
Важнейшими реакциями моносахаридов в полуацетальной форме являются реакции образования простых и сложных эфиров.

Реакция образования простых эфиров носит название *реакции алкилирования*. В данном случае атом водорода гидроксильной группы замещается на алкильный радикал. В зависимости от природы алкилирующего реагента, его активности в реакцию вступают только полуацетальный гидроксил или все пять гидроксильных групп. Первая реакция протекает при нагревании моносахаридов со спиртами в присутствии сухого хлористого водорода. Остальные гидроксиль-

ные группы в этих условиях простые эфиры не образуют. Производные моносахаридов, в молекулах которых водород полуацетального гидроксила замещен алкильным радикалом, называются *гликозидами*, а полуацетальный гидроксил получил название *гликозидного гидроксила*. На примере глюкозы в α -пиранозной форме реакцию образования гликозида можно представить схемой:



В отличие от обычных простых эфиров, которые характеризуются низкой реакционной способностью, алкилгликозиды под действием воды в присутствии разбавленных кислот гидролизуются с образованием полуацетальных форм. Реакции образования алкилгликозидов и их гидролиза записывают как проекционными, так и перспективными формулами. В качестве примера приведена реакция гидролиза этилглюкозида в β -D-фуранозной форме с использованием перспективных формул (по Хеурсу):



Гликозиды распространены в природе и имеют важное биологическое значение.

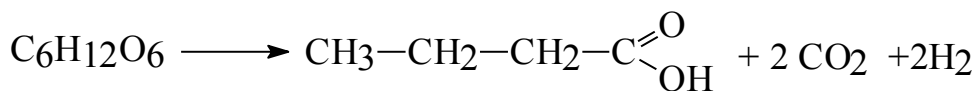
Полные простые эфиры – продукты замещения водорода на алкильные радикалы во всех пяти гидроксильных группах – образуются при взаимодействии моносахаридов с йодистыми алкилами. Строение полных эфиров можно представить, используя как пер-

трех. Этот процесс протекает сложно, через ряд промежуточных продуктов, так как различные микроорганизмы вызывают определенные виды брожения.

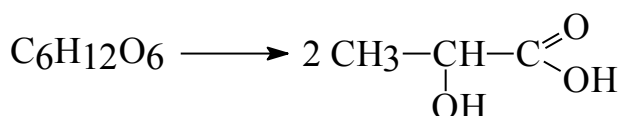
Спиртовое брожение



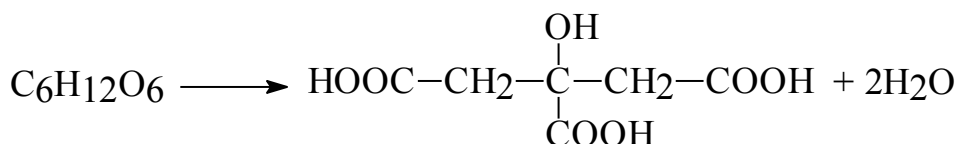
Маслянокислое брожение



Молочнокислое брожение



Лимоннокислое брожение



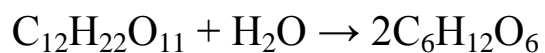
Дисахариды (биозы)

Моносахариды, взаимодействуя друг с другом, образуют более сложные углеводы, которые подразделяются на олигосахариды и полисахариды.

К олигосахаридам относятся дисахариды (биозы), трисахариды и т.д. Эти вещества хорошо растворимы в воде и образуют истинные растворы, имеют сравнительно невысокую молярную массу, при гидролизе распадаются на небольшое число моносахаридов. Они имеют сладкий вкус, поэтому получили название *сахароподобные углеводы*. Соединения, молекулы которых образованы двумя остатками моносахаридов, называются *дисахаридами*.

Химическое строение дисахаридов

Среди природных дисахаридов наибольшее значение имеют соединения состава $C_{12}H_{22}O_{11}$, распадающиеся при гидролизе на две молекулы гексоз:



Из приведенного уравнения видно, что дисахариды являются своеобразными ангидридами моносахаридов. Их молекулы могут быть образованы как одинаковыми, так и различными моносахаридными молекулами. В любом случае в их образовании хотя бы одна из молекул вступает в реакцию своим полуацетальным гидроксильным, т.е. в полуацетальной форме. Поэтому все дисахариды относятся к классу гликозидов. Вторая молекула реагирует либо полуацетальным гидроксильным, либо за счет одной из своих спиртовых гидроксильных групп (как правило, стоящих у *четвертого* углеродного атома). Молекулы одного и того же моносахарида могут участвовать в образовании дисахаридов в α - и β - формах, как пиранозных, так и фуранозных. Образующиеся при этом дисахариды различны по свойствам и по строению.

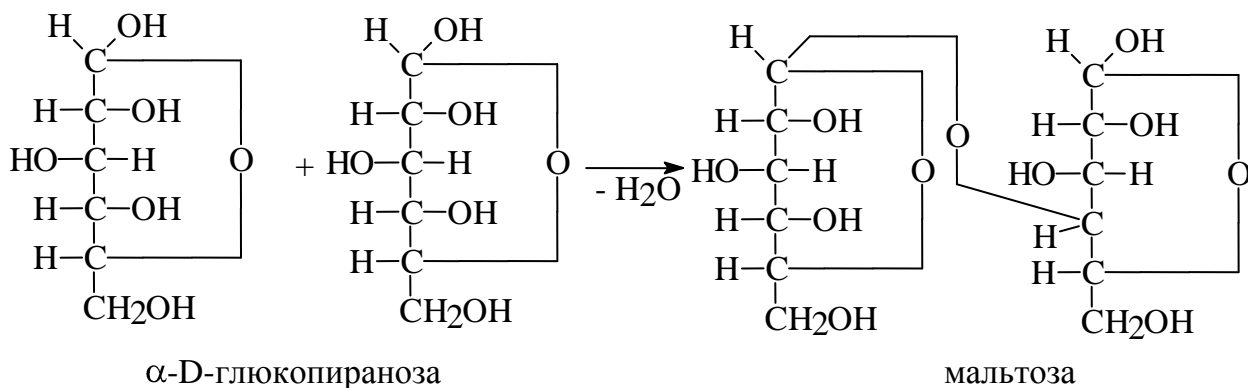
Все дисахариды по химическому строению и свойствам можно разделить на восстанавливающие и невосстанавливающие.

Восстанавливающие дисахариды (гликозил-гликозы)

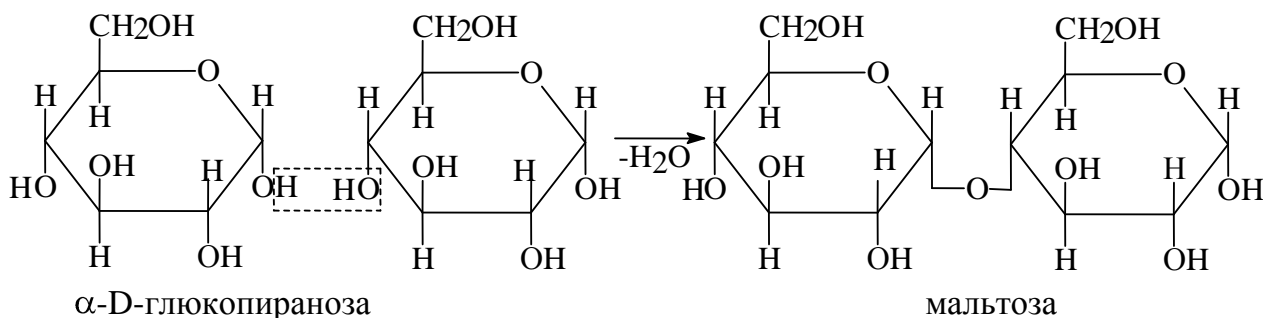
К этой группе относятся дисахариды, молекулы которых образованы в результате выделения воды за счет полуацетального гидроксильного атома одной молекулы и спиртового гидроксильного атома другой. Типичными представителями дисахаридов этой группы являются мальтоза, целлобиоза и лактоза.

Мальтоза представляет собой дисахарид, образующийся при неполном гидролизе сложного углевода – крахмала. В ее молекуле содержится два остатка D-глюкозы в α -пиранозной форме. Одна из молекул моносахарида вступает в реакцию за счет своего полуацетального (гликозидного) гидроксильного атома, другая – за счет спиртовой гидроксильной группы, стоящей у четвертого углеродного атома. Связь, образуемая между моносахаридными остатками, называется *гликозидной* (гликозидной) связью.

Исходя из сказанного, образование мальтозы можно представить схемой:



или более наглядно следующим образом:

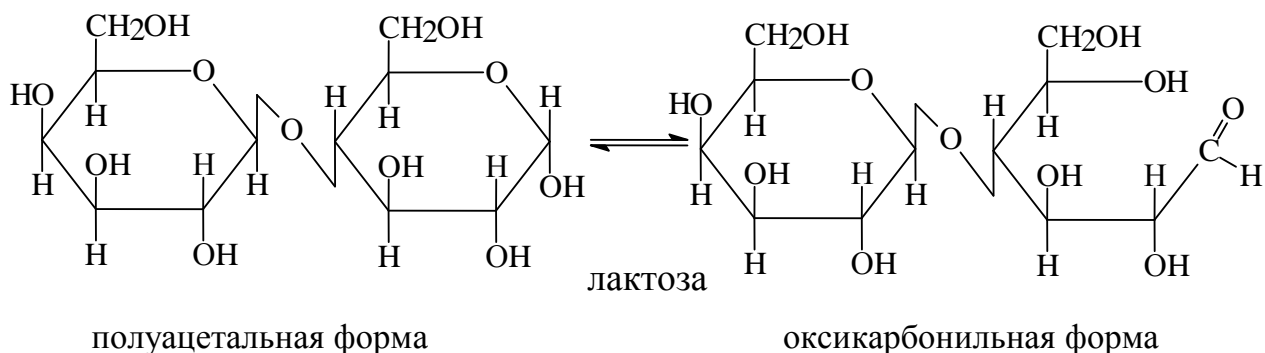
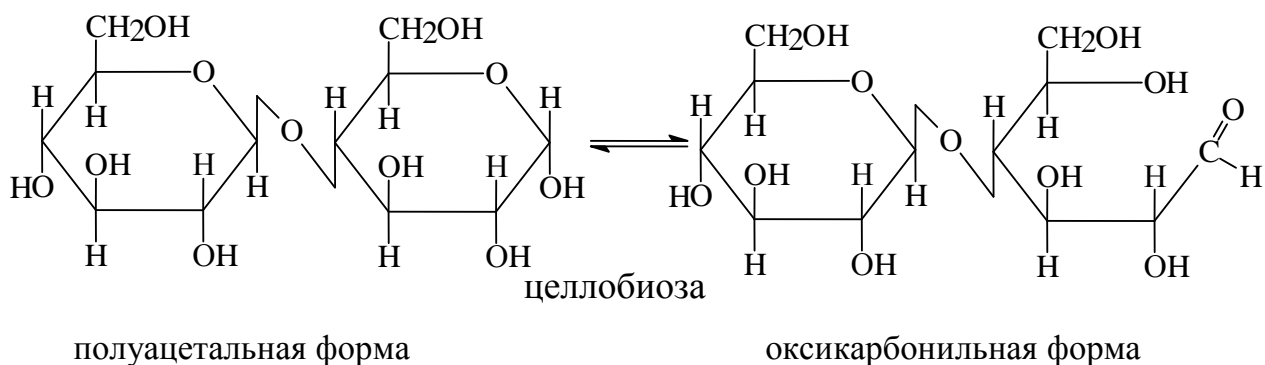


Из приведенной схемы видно, что в молекуле мальтозы сохраняется один полуацетальный гидроксил, за счет которого она может переходить в таутомерную оксикарбонильную форму. Следовательно, мальтоза проявляет все свойства моносахаридов, как характерные для альдегидов (оксикарбонильная форма), так и свойственные многоатомным спиртам (полуацетальная форма).

В оксикарбонильной форме мальтоза окисляется, восстанавливая жидкость Фелинга, и дает реакцию серебряного зеркала, характерную для альдегидов. Поэтому дисахариды, построенные по этому типу, называются *восстанавливающими*.

В полуацетальной форме мальтоза реагирует со спиртами (за счет гликозидного гидроксила), галогеналкилами, галогенангидридами и ангидридами кислот (по всем пяти гидроксильным группам). Механизмы этих реакций аналогичны тем, которые характерны для моносахаридов.

Из других восстанавливающих дисахаридов, построенных по типу мальтозы, представляют интерес целлобиоза и лактоза, перспективные формулы которых имеют вид:

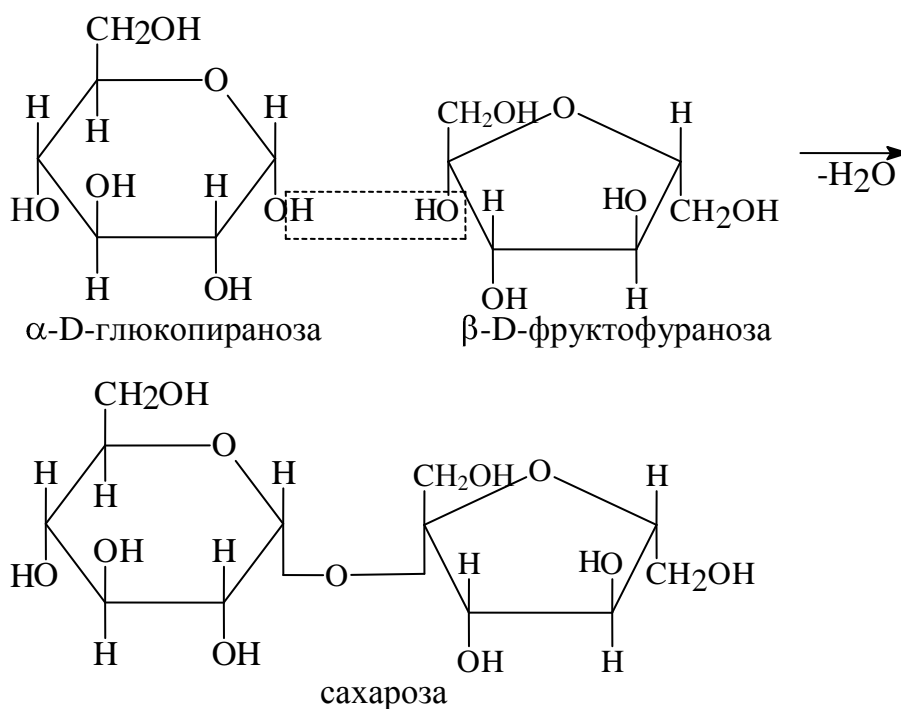
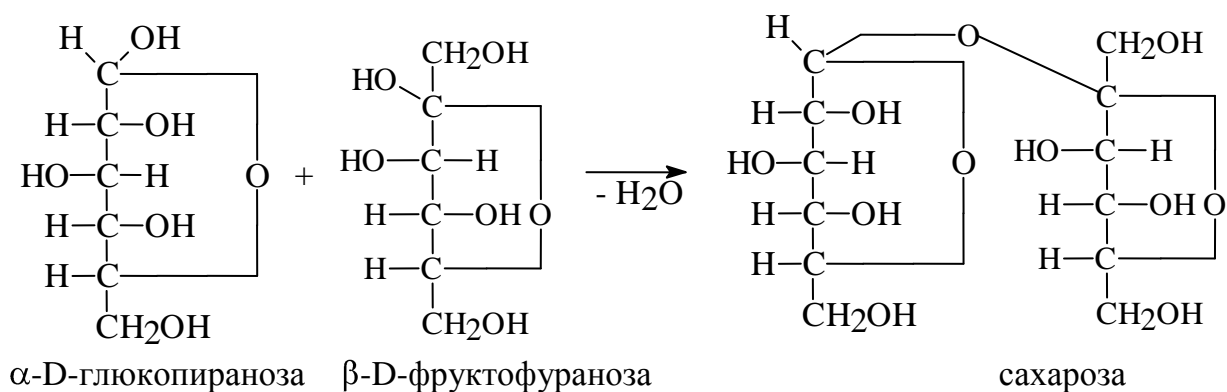


При гидролизе целлобиоза распадается на две молекулы β -D-глюкопиранозы, а лактоза – на β -D-галактопиранозу и β -D-глюкопиранозу.

Целлобиоза и лактоза проявляют все свойства восстанавливающих дисахаридов (дают реакции серебряного зеркала, восстанавливают жидкость Фелинга, образуют гликозиды, алкилируются и ацилируются).

Невосстанавливающие дисахариды (гликозил-гликозиды)

К ним относятся дисахариды, образованные дегидратацией двух молекул моносахаридов за счет своих полуацетальных гидроксильных групп. Типичным представителем дисахаридов этой группы является *сахароза*. В образовании ее молекулы участвует α -D-глюкопираноза и β -D-фруктофураноза. Строение сахарозы в проекционной и перспективной записях представлено ниже:



Поскольку в молекуле сахарозы отсутствуют полуацетальные (гликозидные) гидроксильные группы, она существует только в полуацетальной форме и проявляет все свойства многоатомных спиртов (реакции алкилирования, ацилирования). Сахароза и дисахариды этого типа не дают реакции серебряного зеркала при нагревании с аммиачным раствором оксида серебра или осадка закиси меди с жидкостью Фелинга, т.е. не окисляются и не проявляют восстанавливающих свойств. Поэтому их называют *невосстанавливающими дисахаридами*.

Как восстанавливающие (мальтоза, целлобиоза, лактоза), так и невосстанавливающие (сахароза) дисахариды подвергаются гидролизу при нагревании с минеральными кислотами. При этом молеку-

ла дисахарида распадается на две молекулы образующих ее моносахаридов. Последние могут проявлять восстанавливающие свойства, т.е. окисляться, поскольку моносахаридам свойственно явление таутомерии, приводящее к образованию оксикарбонильных форм. Гидролизированные растворы дисахаридов дают реакции с реактивом Фелинга и серебряного зеркала.

Высшие полисахариды (несахароподобные сложные углеводы)

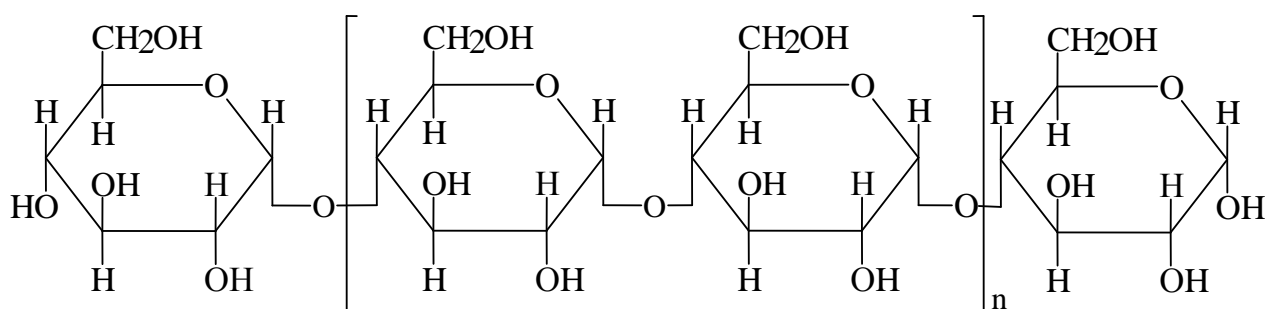
Как уже было указано, сложные углеводы подразделяются на сахароподобные (олигосахариды) и несахароподобные. Последние не имеют сладкого вкуса и либо совсем нерастворимы в воде, либо набухают в ней, образуя коллоидные растворы. Их называют *высшими полисахаридами*.

Полисахариды представляют собой высокомолекулярные соединения, являющиеся продуктами поликонденсации моносахаридов. При частичном гидролизе они распадаются на более простые полисахариды или дисахариды, а при полном – на сотни и тысячи молекул моносахаридов. Важнейшими представителями природных полисахаридов являются крахмал и целлюлоза, молекулы которых построены из пиранозных звеньев D-глюкозы, поэтому они имеют общую формулу $(C_6H_{10}O_5)_n$. Несмотря на общность формулы, крахмал и целлюлоза отличаются друг от друга химической структурой и свойствами.

Крахмал

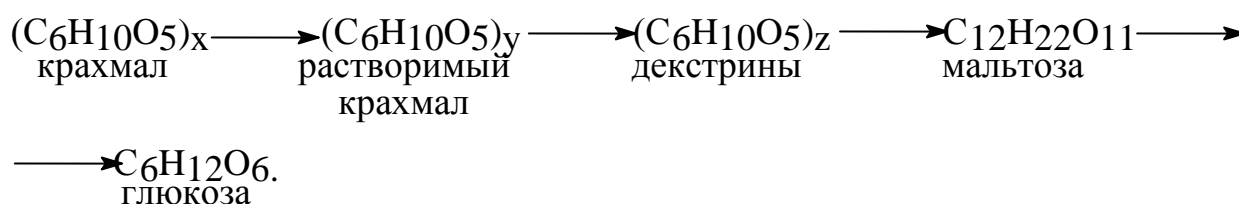
Крахмал – широко распространенный в природе полисахарид, являющийся важнейшей составной частью пищевых продуктов растительного происхождения. В текстильном производстве его используют как текстильное вспомогательное вещество.

По химическому строению крахмал – неоднородное вещество. Он представляет собой смесь полисахаридов с различной степенью полимеризации. Полисахариды крахмала построены по типу дисахарида мальтозы, а следовательно, представляют собой высокомолекулярные соединения, состоящие из остатков α -D-глюкопиранозы, соединенных между собой 1-4 глюкозидными связями. Используя перспективные формулы, строение молекулы крахмала можно представить следующим образом:



Крахмал нерастворим в холодной воде, в горячей он набухает, образуя коллоидный раствор – клейкую жидкость, называемую крахмальным клейстером. Качественной реакцией на крахмал является обработка йодом, в результате которой появляется синее окрашивание, исчезающее при нагревании до кипения и появляющееся снова при охлаждении.

Важнейшим свойством крахмала является его склонность к гидролизу, который происходит при нагревании с разбавленными минеральными кислотами. Он протекает ступенчато, с образованием промежуточных продуктов:



Здесь $z < y < x$.

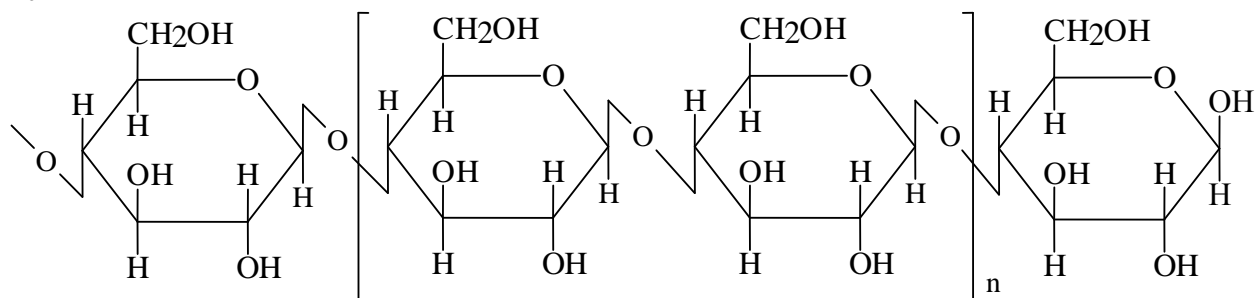
Способность крахмала гидролизоваться обуславливает его широкое применение в текстильном производстве.

Целлюлоза (клетчатка)

Полисахарид *целлюлоза* имеет общую формулу, аналогичную формуле крахмала – $(C_6H_{10}O_5)_n$, однако свойства их различны. Целлюлоза – прочное волокнистое вещество, из которого строятся стенки растительных клеток древесины, хлопкового и льняного волокон. Различия в свойствах обусловлены различиями в химическом строении полимерных молекул крахмала и целлюлозы.

Основное отличие целлюлозы от крахмала состоит в том, что ее макромолекула образована остатками не α -D-глюкопиранозы, а β -D-глюкопиранозы. Поэтому по химической структуре целлюлоза представляет собой продукт поликонденсации молекул β -D-глюкопиранозы, остатки которых соединены между собой 1-4 глюкозидными связями. Химическое строение целлюлозы отражает фор-

мула



Упрощенно формулу целлюлозы можно записать как $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$. Сравнивая строение макромолекул крахмала и целлюлозы, не трудно видеть, что они отличаются пространственным расположением глюкопиранозных звеньев, а именно у целлюлозы эти звенья поочередно повернуты на 180° . Таким образом, полисахарид целлюлоза построен по типу дисахарида – целлобиозы.

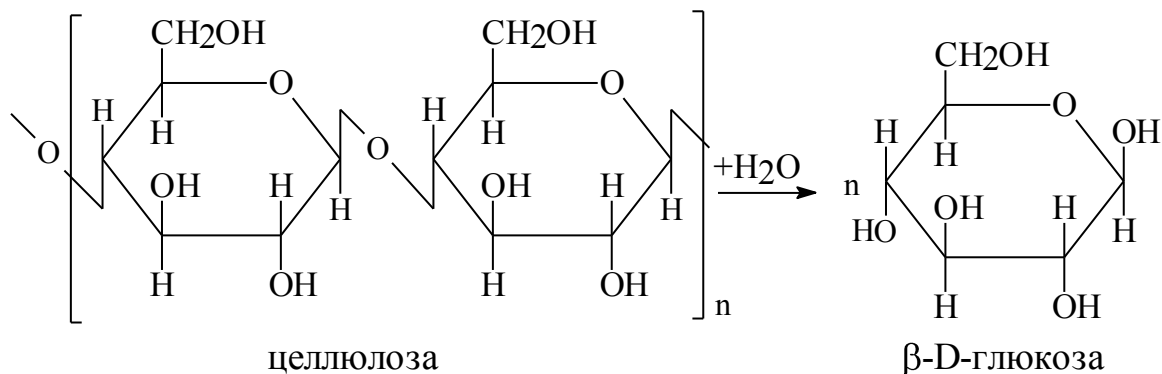
Свойства целлюлозы

Целлюлоза не растворяется в воде (даже при кипячении), не дает синего окрашивания с растворами йода. В этом ее отличие от крахмала, обусловленное особенностями химической структуры.

Химические свойства целлюлозы определяются устойчивостью глюкозидной связи к действию химических веществ и наличием в макромолекуле большого числа гидроксильных групп.

Свойства целлюлозы, обусловленные прочностью глюкозидной связи

1. Гидролиз целлюлозы. Глюкозидная связь неустойчива к действию кислот. Это является причиной низкой устойчивости целлюлозы к гидролизу (гидролитической деструкции) при взаимодействии с минеральными кислотами. Механизм разрушения глюкозидных связей можно представить схемой:



Конечным продуктом гидролитической деструкции целлюлозы является глюкоза. Однако степень гидролиза зависит от концентрации кислоты, температуры и времени ее воздействия. Поэтому гидролиз целлюлозы протекает ступенчато, через ряд промежуточных стадий:

$(C_6H_{10}O_5)_x \rightarrow (C_6H_{10}O_5)_y \rightarrow (C_6H_{10}O_5)_z \rightarrow C_{12}H_{22}O_{11} \rightarrow C_6H_{12}O_6$,
где $x > y > z$;

$(C_6H_{10}O_5)_y$ – целлодекстрины, продукты частичного гидролиза целлюлозы со степенью полимеризации $y \sim 80$;

$(C_6H_{10}O_5)_z$ – олигосахариды, смесь сложных углеводов, растворимых в воде;

$C_{12}H_{22}O_{11}$ – дисахарид целлобиоза.

Смесь продуктов различной степени гидролиза целлюлозы называется *гидроцеллюлозой*.

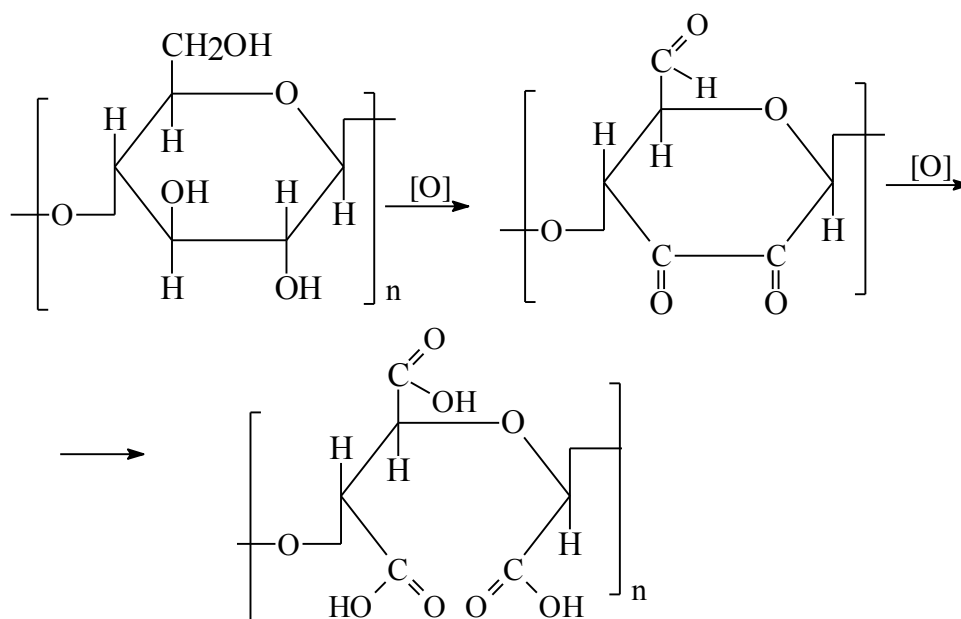
Следует отметить, что в сравнении с крахмалом гидролиз целлюлозы протекает медленнее. Это свойство используют в текстильном производстве для удаления с ткани крахмальной шлихты.

Реакцию гидролиза целлюлозы используют в производстве гидролизованного этилового спирта как продукта брожения глюкозы.

На свойстве целлюлозы растворяться при низких температурах в концентрированной серной кислоте основано получение пергамента – плотной, не пропускающей жиров и воды бумаги, на поверхности которой образуется слой амилоида. Амилоид представляет собой нерастворимый в воде осадок, который образуется на поверхности бумаги после обработки ее в растворе концентрированной серной кислоты на холоду и последующей промывки водой.

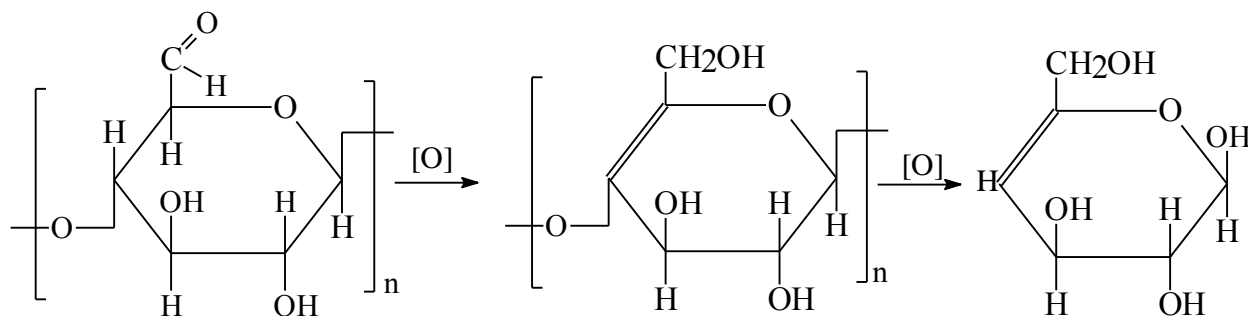
2. Окислительная деструкция целлюлозы. Целлюлоза очень чувствительна к действию окислителей. В зависимости от условий процесса окисления, природы окислителя, температуры, времени воздействия, pH среды механизм действия окислителей может быть различным.

Поскольку каждое элементарное звено макромолекулы целлюлозы содержит три гидроксильные группы – одну первичную и две вторичные, в мягких условиях окисления они соответственно преобразуются в альдегидную и кетонные группы. При более глубоком окислении эти группы превращаются в карбоксильные:



При таком механизме окисления не разрушаются глюкозидные связи и не затрагивается целостность макромолекулярных цепей.

В жестких условиях окисления происходит разрыв β -глюкозидных связей и распад макромолекул целлюлозы на менее сложные углеводы. Этому предшествует перегруппировка атомов водорода в процессе образования альдегидной группы, приводящая к образованию двойной связи между 4-м и 5-м углеродными атомами. Соседство двойной связи с β -глюкозидной приводит к разрыву последней с разрушением полимера:



Таким образом, продукты окислительной деструкции целлюлозы представляют собой сложную смесь неизменной целлюлозы и соединений различной степени ее окисления, содержащих альдегидные, карбонильные, карбоксильные группы с различной степенью полимеризации. Такая смесь получила название «*оксицеллюлоза*».

Реакции окисления имеют большое практическое значение в текстильном производстве, поскольку окислители различной природы являются незаменимыми веществами в белении, крашении и при

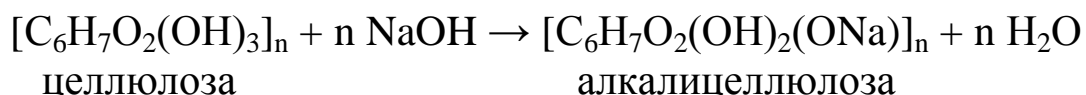
заключительной отделке тканей.

Реакции целлюлозы по гидроксильным группам

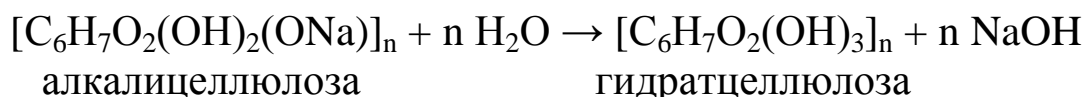
Поскольку в макромолекуле целлюлозы содержится множество гидроксильных групп, во многих химических реакциях они проявляют свойства многоатомных спиртов.

1. Образование алкоголятов целлюлозы

Глюкозидные связи в молекуле целлюлозы устойчивы к щелочам, даже при высокой температуре и концентрации. Поэтому деструкцию целлюлозы щелочи не вызывают. Однако, как и многоатомные спирты, гидроксильные группы вступают со щелочами в химическое взаимодействие, образуя соединение, подобное алкоголятам. Наиболее вероятно образование алкалицеллюлозы – продукта неполного замещения водорода гидроксильных групп на натрий:



Точнее, при взаимодействии целлюлозы с концентрированной щелочью образуется смесь продуктов щелочной обработки, так как в реакцию могут вступать и другие гидроксильные группы. Эту смесь принято называть *щелочной целлюлозой*. Как соль сильной щелочи и слабой кислоты (многоатомного спирта) щелочная целлюлоза легко гидролизуется с образованием *гидратцеллюлозы*:



Гидратцеллюлоза по химическому составу аналогична исходной целлюлозе, но представляет собой ее структурную модификацию. Макромолекула гидратцеллюлозы имеет более низкую степень полимеризации, а главное, глюкопиранозные цепи в ней имеют иное пространственное расположение. Это связано с тем, что в концентрированных растворах щелочей целлюлозные материалы сильно набухают, что приводит к разрыву существующих межмолекулярных связей и появлению новых между макромолекулами, образованными при гидролизе щелочной целлюлозы.

Гидратцеллюлоза более гигроскопична, реакционноспособна, легко гидролизуется и более интенсивно окрашивается, чем исходная целлюлоза. Это свойство целлюлозы используют в текстильном производстве для улучшения качества хлопчатобумажных тканей.

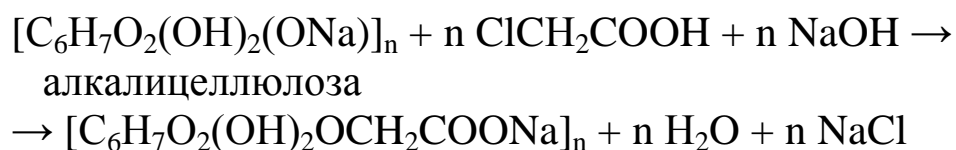
Они становятся более плотными, прочными, появляется не исчезающий при стирках блеск, ткани более интенсивно окрашиваются, приобретают гигроскопичность. Процесс носит название *мерсеризации*.

2. Взаимодействие целлюлозы с аммиачным раствором оксида меди (реактивом Швейцера)

Подобно многоатомным спиртам целлюлоза взаимодействует с гидроксидом меди ($\text{Cu}(\text{OH})_2$), образуя вязкий раствор темно-синего цвета. Для этой реакции используют специальный растворитель целлюлозы – реактив Швейцера. Он представляет собой комплексное соединение гидроксида меди с аммиаком $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$. При обработке кислотой полученная медно-аммиачная соль целлюлозы легко гидролизует, образуя гидратцеллюлозу. Это свойство целлюлозы используют в производстве искусственного химического волокна – медно-аммиачного шелка.

3. Образование простых эфиров целлюлозы

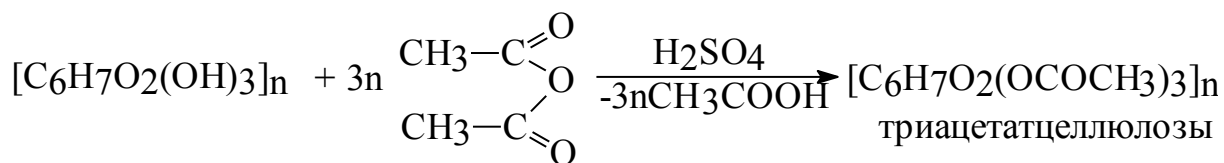
Простые эфиры целлюлозы получают в основном при действии на целлюлозу галоидных алкилов в присутствии щелочей. Практическое применение в текстильной технологии из простых эфиров целлюлозы находят: метилцеллюлоза, этилцеллюлоза, карбоксиметилцеллюлоза. Эти соединения представляют собой вязкие растворы, которые используют в текстильной технологии для изготовления шлихты и как загустители печатных красок. В качестве примера ниже приведена реакция образования *карбоксиметилцеллюлозы* (КМЦ). Ее получают при взаимодействии алкалицеллюлозы с монохлоруксусной кислотой в щелочной среде:



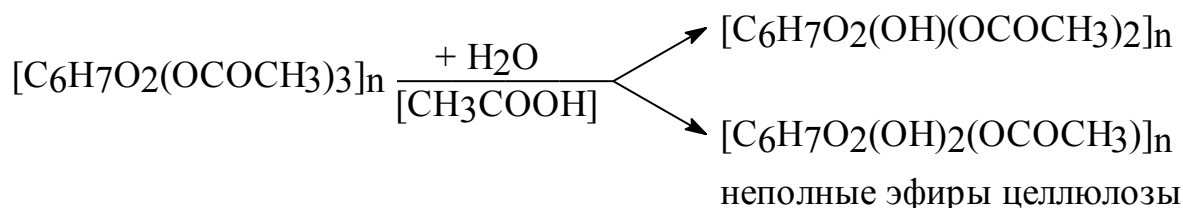
4. Образование сложных эфиров целлюлозы

Сложные эфиры целлюлозы имеют большое практическое применение. Они представляют собой продукты полного или частичного замещения атомов водорода гидроксильных групп на кислотные радикалы – *ацилы*. В результате получают полные или неполные эфиры целлюлозы.

Получение ацетилцеллюлозы. Ацетилцеллюлоза – продукт взаимодействия целлюлозы с уксусным ангидридом (реакция ацилирования):

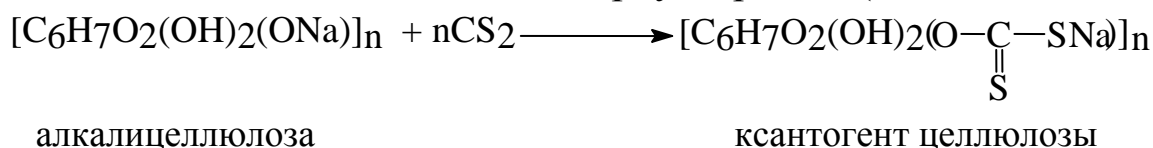


Образовавшийся полный уксуснокислый эфир целлюлозы при обработке водой в присутствии CH_3COOH частично гидролизуется. При этом образуется смесь диацетата целлюлозы и моноацетата целлюлозы:

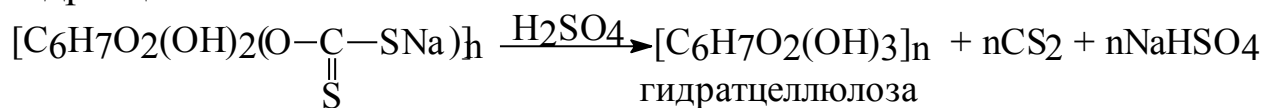


Указанные соединения используют в текстильной промышленности для получения искусственных химических волокон – триацетатного и ацетатного шелка.

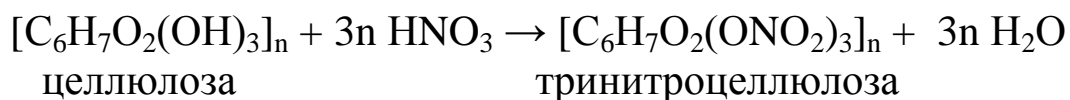
Образование ксантогенатов целлюлозы. Это продукты взаимодействия щелочной целлюлозы с сероуглеродом (CS_2):



При растворении в разбавленных щелочах ксантогенат целлюлозы образует вязкий раствор, называемый *вискозой*. Из него при гидролизе серной кислотой получают искусственное химическое гидратцеллюлозное волокно:



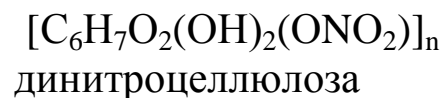
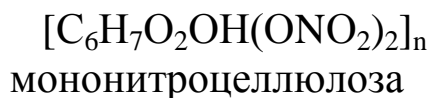
Получение нитроцеллюлозы. Нитроцеллюлозой называют смесь азотнокислых эфиров целлюлозы, которые образуются при взаимодействии целлюлозы с азотной кислотой в присутствии водоотнимающих средств (серной кислоты):



Тринитроцеллюлоза – взрывчатое вещество, используемое для изготовления бездымного пороха.

При неполном замещении гидроксильных групп образуются

неполные азотнокислые эфиры целлюлозы:



Эти соединения огнеопасны, но в отличие от тринитроцеллюлозы не взрываются. Их используют для изготовления нитролаков и пленок (целлулоид).

5. АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Важнейшими азотсодержащими соединениями являются амины и их производные: аминокислоты, белки, азо- и диазосоединения. Атом азота содержат и другие органические вещества: нитросоединения, амиды кислот, нитрилы, которые рассматривались ранее.

5.1. АМИНЫ

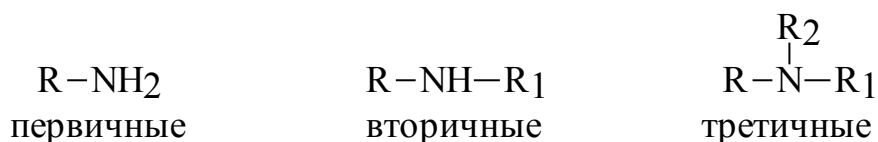
Аминами называют органические соединения, образованные в результате замещения атомов водорода в молекулах углеводородов на остаток аммиака (аминогруппу $-\text{NH}_2$). В этой связи общую формулу аминов можно представить как:



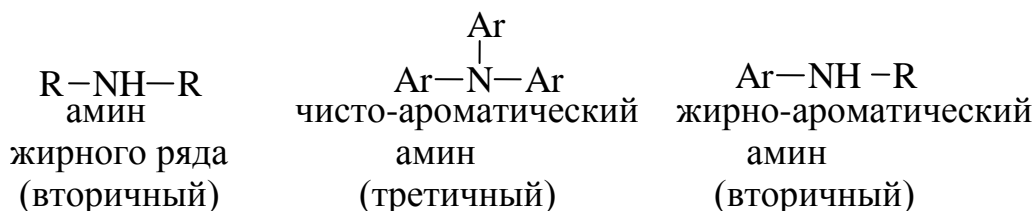
где R– и Ar– соответственно радикалы жирного и ароматического рядов.

Благодаря наличию аминогруппы, они проявляют много общих свойств, однако при изучении ароматических аминов следует учитывать взаимовлияние бензольного ядра и функциональной группы.

Одновременно амины можно рассматривать как производные аммиака, в молекуле которого один или несколько атомов водорода замещены углеводородными радикалами. В зависимости от числа замещенных атомов водорода различают амины:



По природе радикала амины подразделяются на амины жирного ряда, чисто-ароматические и жирно-ароматические:



Амины могут содержать: одну, две и более аминогруппы; соответственно различают моноамины, диамины и т.д. При этом следует иметь в виду, что диаминов с двумя аминогруппами при одном углеродном атоме не существует.

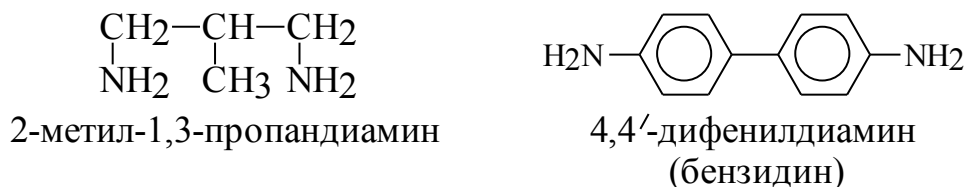
Название моноаминов производят из названий, связанных с азотом радикалов, с добавлением окончания – амин (радикально-функциональная номенклатура). Например:



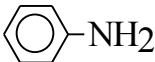
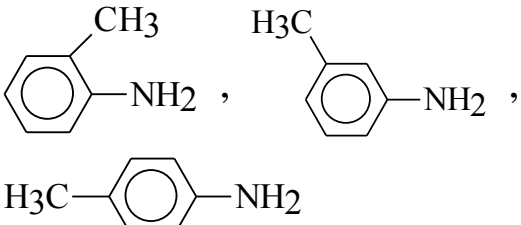
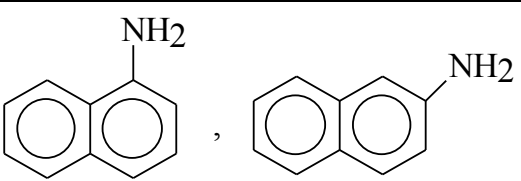
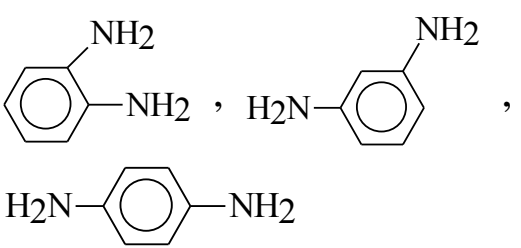
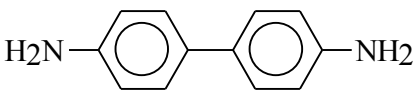
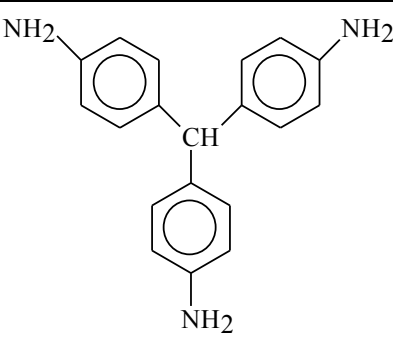
Для ароматических аминов наиболее употребимы тривиальные названия:



Для диаминов (полиаминов) и моноаминов со сложными радикалами наиболее часто используют международную заместительную номенклатуру. При этом окончание – амин или – диамин добавляют к заместительному названию углеводорода; положение аминогрупп указывают цифрами – номерами атомов углерода в углеродной цепи:



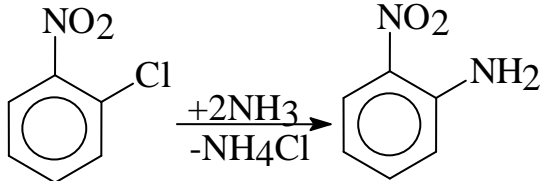
В табл. 29 приведены важнейшие представители аминов, их химическое строение и наиболее часто встречающиеся названия.

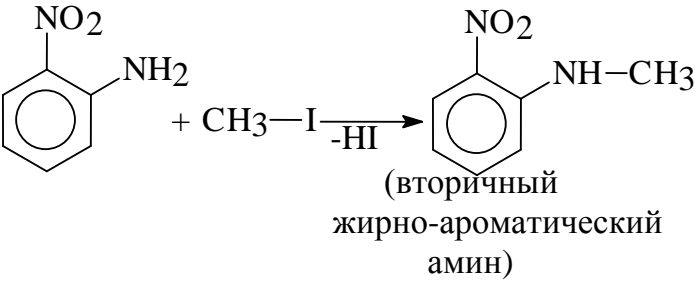
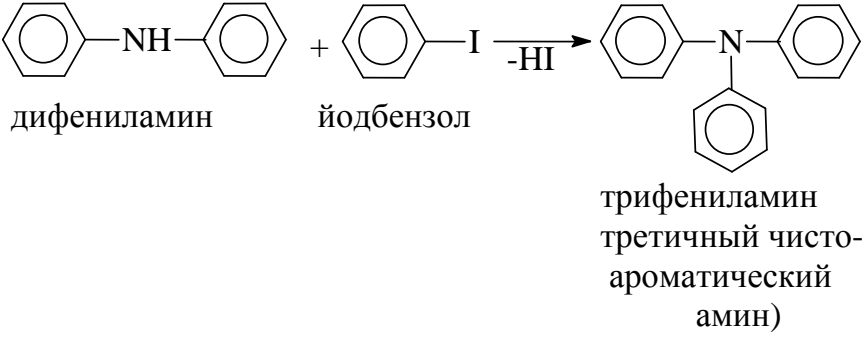
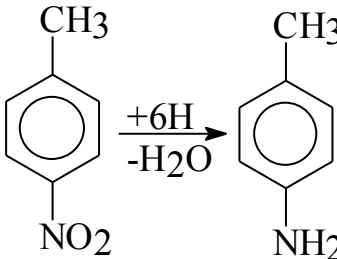
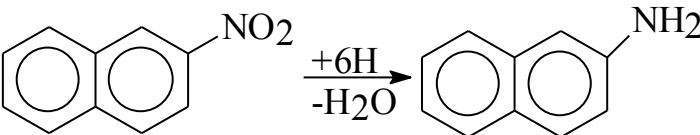
Химическое строение амина	Название (общепринятое)
$\text{CH}_3\text{-NH}_2$	Метиламин
	Анилин (аминбензол)
	Соответственно о-, м- и п-толуидины
	Соответственно α - и β -нафтил-амины
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_4\text{-CH}_2 \\ \qquad \qquad \\ \text{NH}_2 \qquad \qquad \text{NH}_2 \end{array}$	Гексаметилендиамин (1,6-гександиамин)
	Соответственно о-, м- и п-фенилендиамины
	Бензидин
	Триаминотрифенилметан (полу-продукт для получения трифенилметановых красителей)

Способы получения аминов

Амины широко используются в производстве и лабораторной практике, поэтому разработано много способов их получения. В табл. 30 приведены важнейшие способы синтеза аминов, которые распространяются как на амины жирного ряда, так и на ароматические.

Таблица 30

Способ получения	Пример химической реакции
1	2
<p>Синтез из галогенпроизводных (реакция Гофмана)</p>	<p>Метод заключается во взаимодействии галогенпроизводных с аммиаком. В результате получается смесь, состоящая из первичного, вторичного и третичного аминов, поскольку образовавшийся первоначально первичный амин вступает в свою очередь в реакцию с галогенпроизводными. Далее осуществляют разделение аминов, используя их различную реакционную способность:</p> $\text{CH}_3\text{—I} \xrightarrow{+\text{NH}_3} [\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{I} \xrightarrow[-\text{NH}_4\text{I}]{+\text{NH}_3} \text{CH}_3\text{—NH}_2$ <p style="text-align: center;">первичный</p> $\text{CH}_3\text{—NH}_2 + \text{CH}_3\text{—I} \xrightarrow{+\text{NH}_3} [(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]\text{I} \xrightarrow[-\text{NH}_4\text{I}]{+\text{NH}_3} \longrightarrow \text{CH}_3\text{—NH—CH}_3$ <p style="text-align: center;">вторичный</p> $\text{CH}_3\text{—NH—CH}_3 + \text{CH}_3\text{—I} \xrightarrow{+\text{NH}_3} [(\text{CH}_3)_3\text{NH}]\text{I} \xrightarrow[-\text{NH}_4\text{I}]{+\text{NH}_3} \longrightarrow \text{CH}_3\text{—N—CH}_3$ <p style="text-align: center;">третичный</p> <p>Аналогично могут быть получены и ароматические амины, однако вследствие малой подвижности галогена, связанного с ароматическим ядром, реакция протекает значительно труднее:</p> <div style="text-align: center;">  </div> <p>о-хлорнитробензол о-нитроанилин (первичный чисто-ароматический амин)</p>

1	2
	<div style="text-align: center;">  <p>(вторичный жирно-ароматический амин)</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>дифениламин йодбензол</p> <p>трифениламин третичный чисто- ароматический амин)</p> </div>
<p>Восстановление нитросоединений</p>	<p>Эта реакция в основном используется для синтеза первичных ароматических аминов (<i>реакция Зини-на</i>):</p> <div style="text-align: center;">  <p>п-нитротолуол п-толуидин</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>β-нитронафталин β-нафтиламин</p> </div> <p>Амины жирного ряда получают восстановлением нитросоединений водородом в присутствии катализаторов Pt, Pd, Ni:</p> $\text{CH}_3\text{-NO}_2 \xrightarrow[-\text{H}_2\text{O}]{+\text{6H}} \text{CH}_3\text{-NH}_2$

1	2
Восстановление нитрилов ($\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{N}$) и изо-нитрилов ($\text{CH}_3\text{-N}=\text{C}$)	Это способ получения первичных и вторичных аминов жирного ряда: $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{N} + 2\text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-NH}_2$ <p style="text-align: center;">первичный</p> $\text{CH}_3\text{-N}=\text{C} + 2\text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{-NH-CH}_3$ <p style="text-align: center;">вторичный</p>

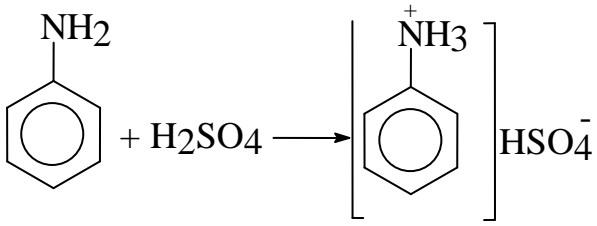
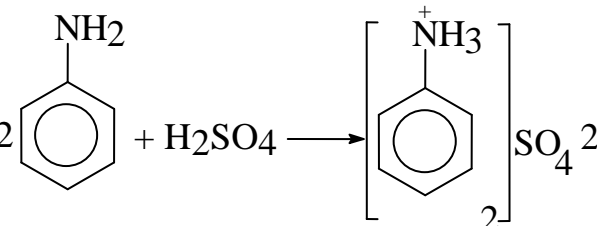
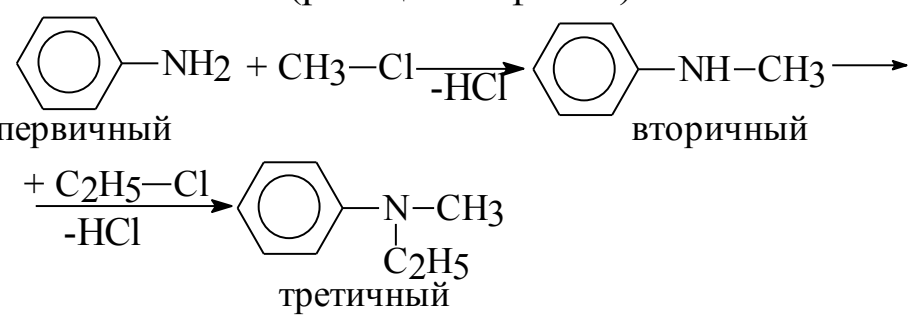
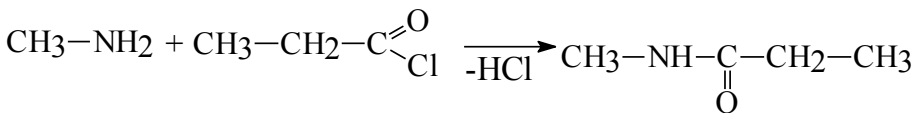
Химические свойства аминов

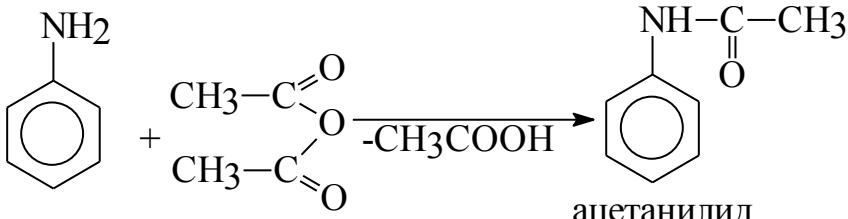
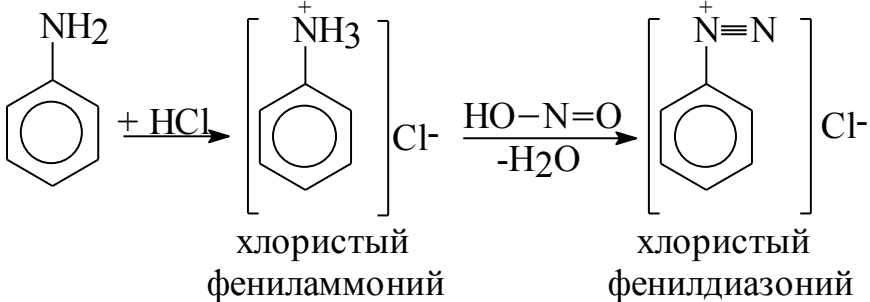
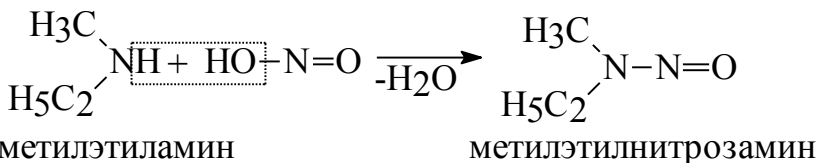
В химическом отношении амины очень сходны с аммиаком, производными которого они являются.

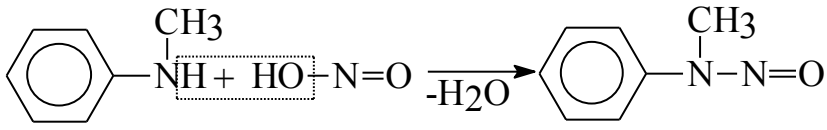
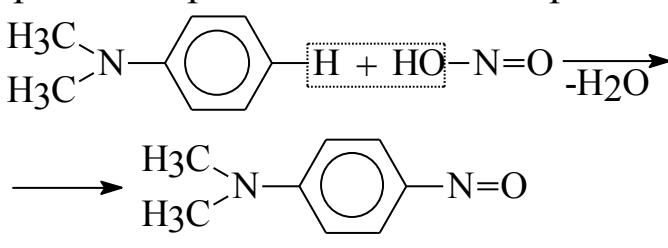
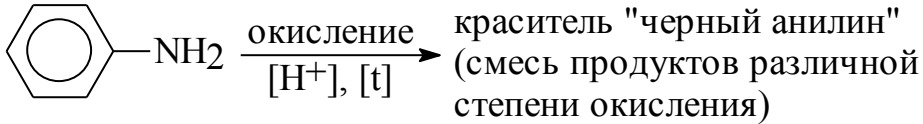
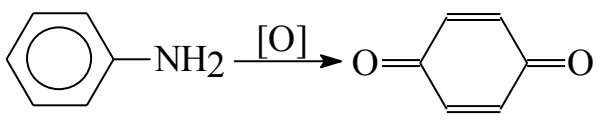
Необходимо помнить, что введение *радикала жирного ряда* (донора электронов) увеличивает электронную плотность на атоме азота, делает их более активными. В результате склонность к присоединению протона у аминов жирного ряда выше, чем у аммиака, поэтому они являются более сильными основаниями. Напротив, введение *ароматического радикала* (акцептора электронов) снижает электронную плотность на атоме азота, поэтому ароматические амины – более слабые основания, чем аммиак. Они не дают щелочной реакции с фенолфталеином. Наиболее характерные свойства аминов представлены в табл. 31. Ароматические амины проявляют специфические свойства, обусловленные наличием бензольного ядра.

Таблица 31

Химические свойства	Примеры химических реакций
1	2
Основные свойства аминов (образование оснований и солей)	Основания образуют только амины жирного ряда при взаимодействии с водой: $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-NH}_3^+]\text{OH}^-$ <p style="text-align: center;">гидроокись этиламмония</p> Соли образуются при взаимодействии аминов (как жирного ряда, так и ароматических) с кислотами: $\text{CH}_3\text{-NH-C}_2\text{H}_5 + \text{HCl} \longrightarrow [\text{CH}_3\text{-NH}_2^+\text{-C}_2\text{H}_5] \text{Cl}^-$ <p style="text-align: center;">хлористый метилэтиламмоний</p>

1	2
	<div style="text-align: center;">  <p>кислый сернокислый фениламмоний (кислая соль)</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>сернокислый фениламмоний (средняя соль)</p> </div> <p>Соли ароматических аминов, как образованные слабыми основаниями и сильными кислотами, легко гидролизуются, поэтому их водные растворы показывают кислую реакцию и окрашивают лакмус в красный цвет</p>
<p>Реакции алкилирования аминов (замещение водорода аминогруппы на радикал алкил)</p>	<p>Реакция рассмотрена выше как метод синтеза различных аминов (реакция Гофмана):</p> <div style="text-align: center;">  <p>первичный вторичный</p> <p>третичный</p> </div>
<p>Реакция ацилирования (замещение водорода аминогруппы на радикал ацил)</p>	<p>Это реакция получения ацильных производных аминов путем их взаимодействия с галогенангидридами и ангидридами кислот (получение анилидов):</p> <div style="text-align: center;">  <p>пропионилметиламин</p> </div>

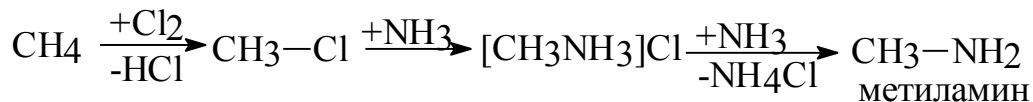
1	2
	 <p style="text-align: center;">ацетанилид</p> <p>По свойствам анилиды подобны амидам кислот, производными которых они являются</p>
<p>Реакции аминов с азотистой кислотой</p>	<p>В зависимости от химической природы амина реакции протекают специфично с образованием различных соединений.</p> <p><i>Реакция первичных аминов жирного ряда:</i></p> $\text{CH}_3\text{-NH}_2 + \text{HO-N=O} \xrightarrow[-\text{H}_2\text{O}]{-\text{N}_2} \text{CH}_3\text{-OH}$ <p><i>Реакция первичных ароматических аминов (реакция диазотирования). Ее проводят в присутствии кислот:</i></p>  <p style="text-align: center;">хлористый фениламмоний хлористый фенилдиазоний</p> <p>Эта реакция представляет большой интерес. Образовавшиеся диазосоединения очень реакционноспособны, посредством их первичная аминогруппа ароматических аминов может быть замещена гидроксильной группой, галогеном, нитрильной группой и другими атомами и группами.</p> <p><i>Реакции вторичных аминов жирного и ароматического рядов с азотистой кислотой приводят к образованию нитрозаминов:</i></p>  <p style="text-align: center;">метилэтиламин метилэтилнитрозамин</p>

1	2
	<div style="text-align: center;">  <p>метилфениламин метилфенилнитрозамин</p> <p><i>Третичные ароматические амины</i> дают с азотистой кислотой пара-нитрозосоединения. При этом третичная аминогруппа проявляет себя как электронодонорный заместитель I рода:</p> <div style="text-align: center;">  <p>п-нитрозодиметиланилин</p> </div> <p><i>Третичные амины жирного ряда</i> с азотистой кислотой не реагируют</p> </div>
<p>Окисление ароматических аминов</p>	<p>Ароматические амины в отличие от аминов жирного ряда легко окисляются, благодаря чему при хранении приобретают окраску. Эта способность используется в текстильном производстве при крашении текстильных материалов из различных волокон оксидационными красителями:</p> <div style="text-align: center;">  <p>краситель "черный анилин" (смесь продуктов различной степени окисления)</p> </div> <p>При контролируемом окислении анилина в кислой среде образуется хинон:</p> <div style="text-align: center;">  <p>п-хинон</p> </div>
<p>Реакции за счет ароматического ядра (галогенирование, сульфирование, нитрование)</p>	<p>Аминогруппа как заместитель I рода облегчает реакции замещения в бензольном ядре и направляет последующие заместители в пара- и орто-положения</p>

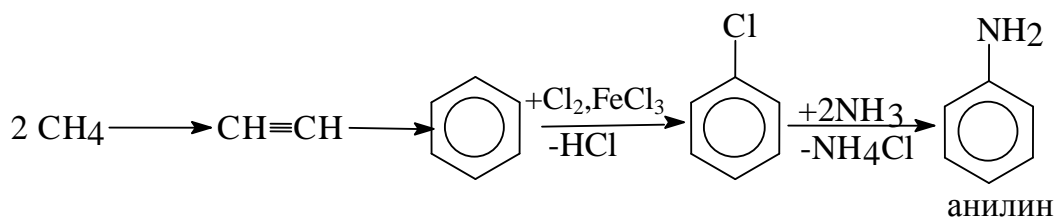
по теме «Амины»

Задание. Из метана синтезировать: 1) метиламин; 2) анилин; 3) п-толуидин; 4) дифениламин. Расположить полученные амины в порядке ослабления основных свойств. Написать реакции взаимодействия аминов с азотистой кислотой.

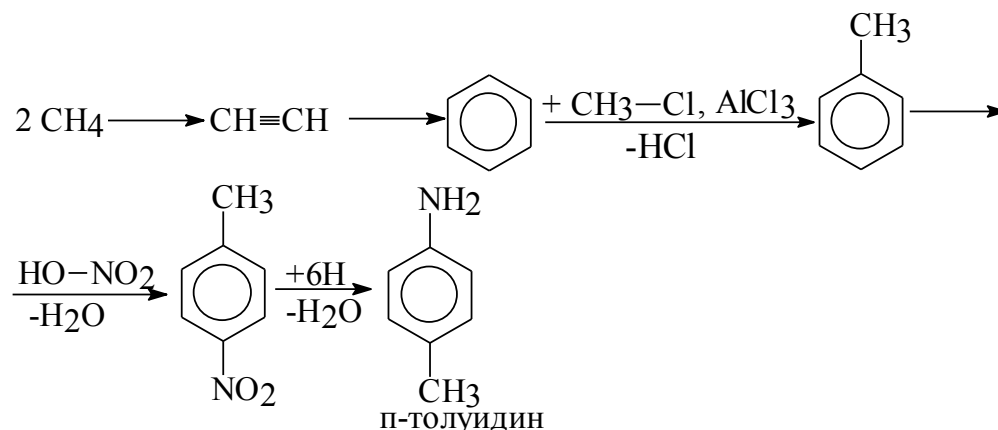
1) Синтез метиламина:



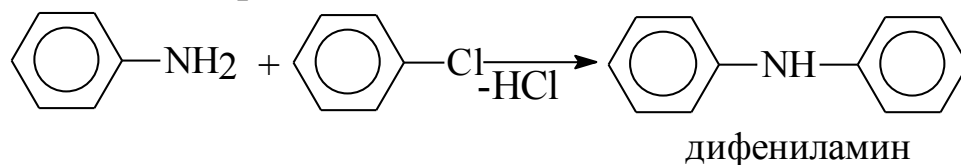
2) Синтез анилина:



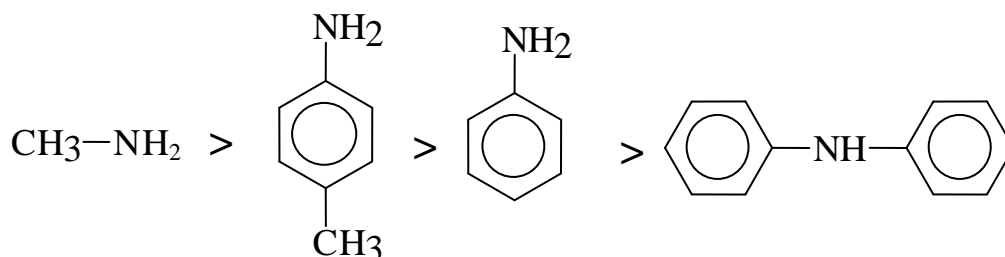
3) Синтез п-толуидина:



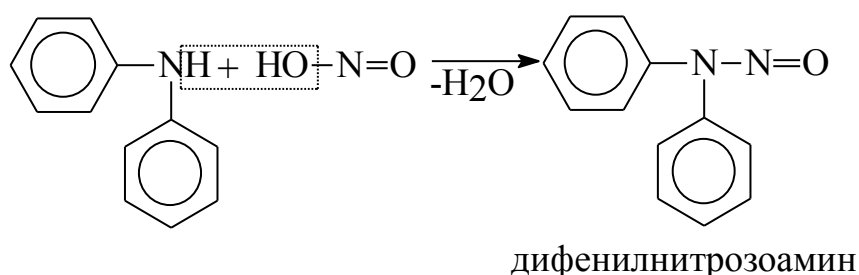
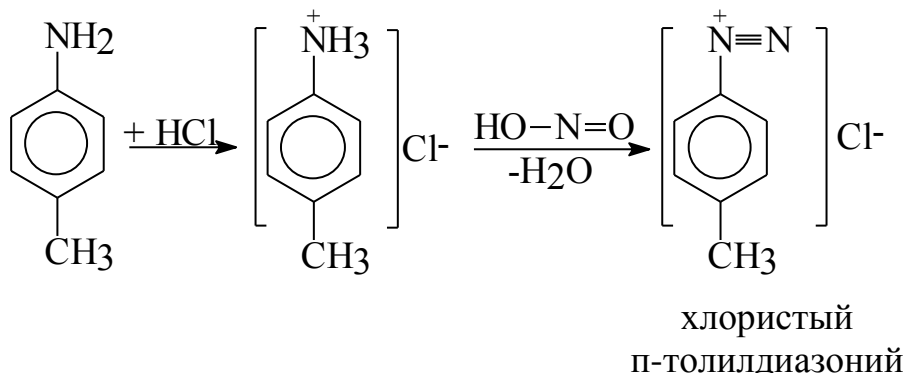
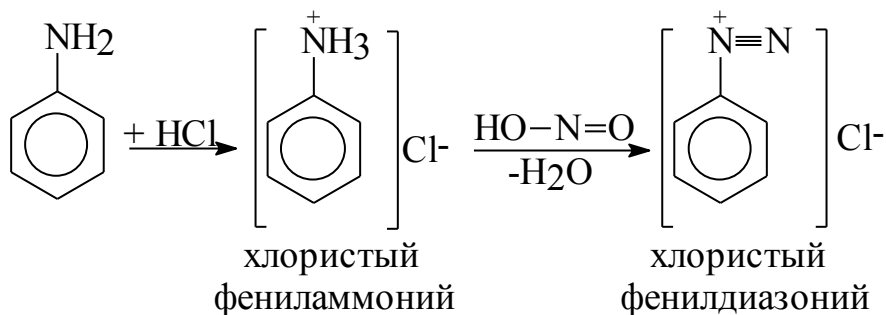
4) Синтез дифениламина:



Полученные амины приведены в порядке ослабления основных свойств:



Реакции взаимодействия аминов с азотистой кислотой:



5.2. АМИНОКИСЛОТЫ. БЕЛКИ

Ранее рассмотрены производные углеводов, содержащие функциональные группы одной природы: галоген (Cl, Br, I), гидроксильные (–OH), карбонильные ($-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$), карбоксильные (–COOH), амино- (–NH₂), нитро- (–NO₂), сульфо- (–SO₃H), нитрильные (–CN). Они определяют совокупность свойств, присущих соединениям данного класса. Множество органических веществ представляют собой производные углеводов, в молекулах которых содержатся функциональные группы различной природы. Их называют соединениями со смешанными функциями: оксикислоты, альдегидо- и кетокислоты, оксиальдегиды, оксикетоны, углеводы, аминокислоты, аминокислоты. Эти соединения проявляют свойства, обусловленные обеими функциональными группами.

Наибольшее значение среди соединений со смешанными функциями имеют *аминокислоты* – органические вещества, содержащие в молекуле карбоксильную и аминогруппы. Из остатков аминокислот построены *белковые вещества*, составляющие основу жизни на Земле.

В общем виде строение аминокислот может быть представлено формулой: $\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{COOH}$.

Число карбоксильных групп в молекулах аминокислот определяет их *основность*, а в зависимости от числа аминогрупп различают моноаминокислоты, диаминокислоты.

Название аминокислот обычно формируется из соответствующих карбоновых кислот, при этом положение аминогруппы обозначается буквами греческого алфавита. Используется также систематическая номенклатура, а для простейших аминокислот – тривиальные (эмпирические) названия. Некоторые из аминокислот применяют в технологиях текстильного и швейного производств. Химическое строение и названия важнейших из них сведены в табл. 32.

Таблица 32

Химическое строение	Название
1	2
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{C}=\text{O} \\ \quad \diagdown \\ \text{NH}_2 \quad \text{OH} \end{array}$	Аминоуксусная кислота, аминоэтановая кислота, глицин
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{C}=\text{O} \\ \quad \diagdown \\ \text{NH}_2 \quad \text{OH} \end{array}$	α -аминопропионовая кислота, 2-аминопропановая кислота, аланин
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O} \\ \quad \diagdown \\ \text{NH}_2 \quad \text{OH} \end{array}$	β -аминопропионовая кислота, 3-аминопропановая кислота, β -аланин

Окончание табл. 32

1	2
---	---

$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - (\text{CH}_2)_4 - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	<p>ε-аминокапроновая кислота, б-аминогексановая кислота – полупродукт в синтезе полиамидного волокна – капрон</p>
$\text{HOOC} - \underset{\text{NH}_2}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{S} - \text{S} - \text{CH}_2 - \underset{\text{NH}_2}{\text{CH}} - \text{COOH}$	<p>Цистиновая кислота (входит в состав шерсти, определяя ее специфические свойства)</p>
$\begin{array}{c} \text{HO} \text{CO} \text{CH}_2 \\ \text{HO} \text{CO} \text{CH}_2 \end{array} \setminus \text{N} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{N} \begin{array}{l} / \text{CH}_2 \text{COOH} \\ / \text{CH}_2 \text{COOH} \end{array}$	<p>Этилендиаминтетрауксусная кислота (динатриевая соль этой кислоты известна как препарат «Трилон Б» – важнейшее текстильное вспомогательное вещество)</p>

Способы получения аминокислот

Важнейшим источником получения α-аминокислот являются природные белки, образующие при гидролизе сложные смеси различных аминокислот, которые трудно разделить на составные части. В последнее время разработан микробиологический синтез α-аминокислот из микроорганизмов, вырабатывающих в процессе жизнедеятельности аминокислоты определенного химического строения.

В настоящее время разработаны и находят значительное практическое применение синтетические способы получения аминокислот.

Важнейшие общие методы синтеза аминокислот сведены в табл. 33.

Таблица 33

Способ получения	Пример химической реакции
Из галогензамещенных кислот действием аммиака	<p>В зависимости от положения галогена в исходной кислоте получают α- или β-аминокислоту:</p> $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—COOH} \xrightarrow[-\text{HCl}]{+\text{Cl}_2} \text{CH}_3\text{—}\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}\text{—COOH} \xrightarrow[-\text{HCl}]{+\text{NH}_3} \text{CH}_3\text{—}\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}\text{—C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{matrix}$ $\text{CH}_2=\text{CH—COOH} \xrightarrow[-\text{HCl}]{+\text{HCl}} \underset{\text{Cl}}{\text{CH}_2}\text{—CH}_2\text{—COOH} \xrightarrow[-\text{HCl}]{+\text{NH}_3} \underset{\text{NH}_2}{\text{CH}_2}\text{—CH}_2\text{—C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{matrix}$
Нитрильный синтез аминокислот (метод Н.Д. Зелинского)	$\text{CH}_3\text{—C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{matrix} \xrightarrow[-\text{H}_2\text{O}]{+\text{NH}_3} \text{CH}_3\text{—CH=NH} \xrightarrow{+\text{HCN}} \text{CH}_3\text{—}\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}\text{—C}\equiv\text{N}$ $\xrightarrow[-\text{H}_2\text{O}]{+3\text{HOH}} \text{CH}_3\text{—}\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}\text{—COOH}$ <p>Н.Д. Зелинский упростил этот метод, применив вместо последовательного действия аммиака и синильной кислоты цианид аммония NH₄CN:</p> $\text{CH}_3\text{—C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{matrix} \xrightarrow[-\text{H}_2\text{O}]{+\text{NH}_4\text{CN}} \text{CH}_3\text{—}\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}\text{—C}\equiv\text{N} \xrightarrow[-\text{H}_2\text{O}]{+3\text{HOH}} \text{CH}_3\text{—}\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}\text{—COOH}$

Химические свойства аминокислот

Подобно другим соединениям со смешанными функциями аминокислоты проявляют свойства как кислот, так и аминов. Однако в ряде превращений следует учитывать взаимовлияние двух функциональных групп. Важнейшие химические свойства аминокислот представлены в табл. 34.

Таблица 34

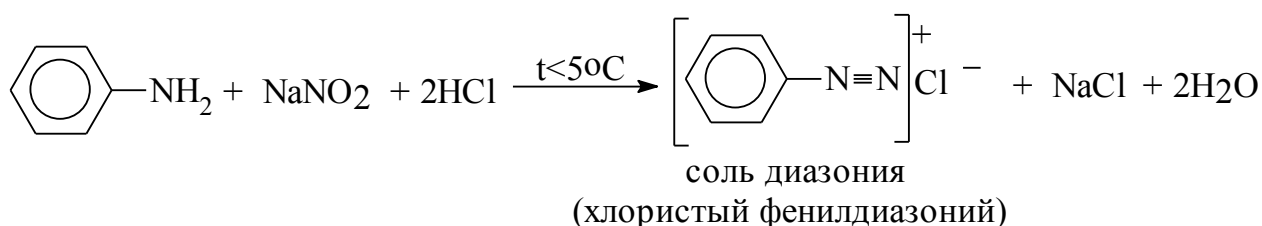
Химические свойства	Примеры химических реакций
1	2
Амфотерность аминокислот	Аминокислоты – амфотерные соединения, проявляют свойства кислот (благодаря наличию групп –COOH) и оснований (вследствие присутствия –NH ₂). При диссоциации они образуют внутренние соли,

1	2
	<p>способные взаимодействовать со щелочами и неорганическими кислотами:</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array} \xrightarrow{+\text{H}_2\text{O}} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—COO}^- \\ \\ \text{NH}_2 \end{array} + \text{H}^+ \longrightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—COO}^- \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$ <p style="text-align: right;">внутренняя соль</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array} \xrightarrow[\text{-H}_2\text{O}]{+\text{NaOH}} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—COONa} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array} \xrightarrow{+\text{HCl}} \left[\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—COOH} \\ \\ \text{NH}_3 \end{array} \right]^+ + \text{Cl}^-$
<p>Реакции за счет аминогрупп в аминокислотах (алкилирование, ацилирование, действие азотистой кислоты)</p>	<p>При <i>алкилировании</i> аминогруппы получают вторичные и третичные аминокислоты:</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array} \xrightarrow{+\text{CH}_3\text{Cl}} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—COOH} \\ \\ \text{NH—CH}_3 \end{array}$ <p style="text-align: center;">вторичная</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array} \xrightarrow{+2\text{CH}_3\text{Cl}} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—COOH} \\ \\ \text{N—CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ <p style="text-align: center;">третичная</p> <p>Аминогруппа в аминокислотах легко <i>ацилируется</i> при действии ангидридов и галогенангидридов кислот:</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array} + \text{CH}_3\text{—C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{Cl} \end{array} \xrightarrow{-\text{HCl}} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—COOH} \\ \\ \text{N—C—CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$ <p style="text-align: center;">ацетанилид аминоуксусной кислоты</p> <p>Взаимодействие с <i>азотистой кислотой</i>:</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array} + \text{HO—N} \equiv \text{O} \xrightarrow[\text{-H}_2\text{O}]{-\text{N}_2} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—COOH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$ <p style="text-align: center;">оксиуксусная кислота</p>

1	2
<p>Образование функциональных производных аминокислот (галогенангидридов, ангидридов, сложных эфиров, амидов кислот)</p>	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array} \xrightarrow[\text{-HCl}]{\text{+PCl}_5, \text{-POCl}_3} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—C} \\ \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH}_2 \quad \text{O} \quad \text{Cl} \end{array}$ <p style="text-align: center;">хлорангидрид</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—C} \\ \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH}_2 \quad \text{O} \quad \text{OH} \end{array} + \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—C} \\ \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH}_2 \quad \text{O} \quad \text{Cl} \end{array} \xrightarrow{\text{-HCl}} \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}_3\text{—C} \\ \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$ <p style="text-align: center;">ангидрид</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array} \xrightarrow[\text{-H}_2\text{O}]{\text{+CH}_3\text{OH}} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—C} \\ \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH}_2 \quad \text{O} \quad \text{OCH}_3 \end{array}$ <p style="text-align: center;">сложный эфир</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—C} \\ \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH}_2 \quad \text{O} \quad \text{Cl} \end{array} \xrightarrow[\text{-HCl}]{\text{+NH}_3} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—C} \\ \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH}_2 \quad \text{O} \quad \text{NH}_2 \end{array}$ <p style="text-align: center;">амид</p>
<p>Специфические свойства α-, β-, γ-, δ-аминокислот</p>	<p>Различное взаимоположение амино- и карбоксильных групп в молекулах аминокислот определяет их различное поведение при нагревании.</p> <p><i>Межмолекулярная дегидратация</i></p> <p>1) α-аминокислоты могут образовывать циклические соединения – дикетопиперазины:</p> $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{OH} \quad \text{H} \\ \parallel \quad \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \quad \text{N} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{NH} \quad \text{H} \quad \text{OH} \end{array} \xrightarrow{t^\circ} \begin{array}{c} \text{O} \quad \text{NH} \\ \parallel \quad \\ \text{C} \quad \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{C} \\ \quad \\ \text{NH} \quad \text{O} \end{array}$ <p style="text-align: center;">дикетопиперазин</p> <p>2) β-аминокислоты при нагревании образуют непредельные кислоты:</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—CH—CH}_2\text{—C} \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH}_2 \quad \quad \quad \text{O} \quad \text{OH} \end{array} \xrightarrow{t^\circ} \begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—CH=CH—C} \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{O} \quad \text{OH} \end{array}$ <p style="text-align: center;">2-бутеновая кислота (кротоновая)</p>

1	2
	<p><i>Внутримолекулярная дегидратация</i></p> <p>В γ- и δ-аминокислотах возможно внутримолекулярное взаимодействие амино- и карбоксильных групп. При этом образуются циклические амиды – лактамы.</p> $ \begin{array}{ccc} \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C} \\ \quad \text{O} \\ \text{OH} \end{array} & \xrightarrow[\text{-H}_2\text{O}]{t^0} & \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C} \\ \quad \text{O} \\ \text{NH} \end{array} \xrightarrow{\text{полимеризация}} \\ \text{аминокапроновая кислота} & & \text{капролактама} \end{array} $ $ \longrightarrow \left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C}-(\text{CH}_2)_5-\text{NH} \end{array} \right]_n $ <p style="text-align: center;">капрон</p> <p>При гидролизе лактамов в присутствии кислот или щелочей образуется соответствующая аминокислота. Полимеризацией капролактама получают синтетическое полиамидное волокно – капрон</p>
<p>Образование полипептидов (белков)</p>	<p>В особых условиях α-аминокислоты могут образовывать полипептиды, лежащие в основе синтеза в организмах белковых веществ:</p> $ \begin{array}{c} \dots \text{H}-\text{NH}-\underset{\text{R}}{\text{CH}}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{array} + \text{H}-\text{NH}-\underset{\text{R}}{\text{CH}}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{array} + \dots \longrightarrow \\ \longrightarrow \dots -\text{NH}-\underset{\text{R}}{\text{CH}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-\underset{\text{R}}{\text{CH}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\dots \end{array} $ <p>Группы $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-$, соединяющие остатки аминокислот, называют <i>пептидными</i> связями.</p> <p>Данная реакция лежит в основе образования природных белковых волокон: шерсти и шелка. Белок, входящий в состав шерсти, <i>кератин</i> образован большим числом α-аминокислот сложного строения. Белок натурального шелка <i>фибруин</i> образован в основном четырьмя α-аминокислотами простейшего строения</p>

следняя в свободном виде неустойчива, реакцию диазотирования проводят путем добавления к раствору первичного ароматического амина солей азотистой кислоты в присутствии избытка минеральной кислоты:



Избыток кислоты необходим для стабилизации солей диазония, которые являются очень неустойчивыми соединениями. Поэтому реакцию проводят при низких температурах. В сухом виде соли диазония взрываются.

Химические свойства диазосоединений

Соли диазония – очень реакционноспособные соединения. Они представляют практический интерес, поскольку открывают путь к синтезу различных классов соединений.

Реакции солей диазония можно подразделить на реакции, которые сопровождаются выделением азота, и реакции, протекающие без выделения азота. Классификация и примеры таких реакций представлены в табл. 35.

Таблица 35

Химические свойства	Примеры химических реакций
1	2
<i>Реакции с выделением азота</i>	
Кипячение кислых растворов солей диазония	<p>При нагревании в растворе кислоты диазогруппа обменивается на гидроксил, получают фенолы и выделяется азот:</p> $\left[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}\equiv\text{N} \right]^+ \text{Cl}^- \xrightarrow[-\text{N}_2, -\text{HCl}]{+\text{HOH}, t} \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ <p style="text-align: center;">хлористый фенилдиазоний фенол</p>

1	2
<p>Замещение диазогруппы на другие атомы или группы</p>	<p>Эти реакции требуют применения в качестве катализаторов соответствующих солей меди (I). Они могут быть использованы для получения ароматических соединений различных классов.</p> <p>Получение галогенпроизводных</p> $\left[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2 \right]^+ \text{Cl}^- \xrightarrow[-\text{N}_2, -\text{KCl}]{+\text{KCl}, \text{Cu}_2\text{Cl}_2, t} \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ $\left[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2 \right]^+ \text{Cl}^- \xrightarrow[-\text{N}_2, -\text{KCl}]{+\text{KBr}, \text{Cu}_2\text{Br}_2, t} \text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ <p>Получение нитросоединений</p> $\left[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2 \right]^+ \text{Cl}^- \xrightarrow[-\text{N}_2, -\text{NaCl}]{+\text{NaNO}_2, \text{CuNO}_2, t} \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ <p>Получение нитрилов</p> $\left[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2 \right]^+ \text{Cl}^- \xrightarrow[-\text{N}_2, -\text{KCl}]{+\text{KCN}, \text{CuCN}, t} \text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ <p>Образовавшиеся нитрилы путем гидролиза могут быть превращены в ароматические карбоновые кислоты:</p> $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN} \xrightarrow[-\text{NH}_3, -\text{H}_2\text{O}]{+3\text{HOH}} \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ <p style="text-align: center;">бензойная кислота</p>
<p>Восстановление диазониевых соединений, обеспечивающее замену диазогруппы водородом (синтез ароматических углеводов)</p>	<p>Восстановление этого типа дает возможность использовать аминогруппу для активирования бензольного ядра или для получения соединений требуемой ориентации. Впоследствии аминогруппа может быть удалена диазотированием и восстановлением. В качестве восстановителей можно использовать различные соединения, например алифатические спирты:</p>

1	2
	$\left[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2 \right]^+ \text{Cl}^- + \text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—OH} \xrightarrow{-\text{N}_2, -\text{HCl}}$ $\longrightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + \text{CH}_3\text{—C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{array}$
<i>Реакции без выделения азота</i>	
Реакции восстановления	<p>Реакции восстановления имеют большое практическое значение в синтезе некоторых красящих и лекарственных веществ и протекают по схеме:</p> $\left[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2 \right]^+ \text{Cl}^- \xrightarrow{\text{NaHSO}_3 + \text{Zn}} \text{C}_6\text{H}_5\text{—NH—NH}_2$ <p style="text-align: center;">хлористый фенилдиазоний фенилгидразин</p> <p>Фенилгидразин используют как реагент на карбонильную группу при идентификации альдегидов и кетонов различного химического строения</p>
Реакции азосочетания (синтез азокрасителей)	<p>Среди реакций этого типа наиболее важны реакции взаимодействия солей диазония с фенолами и ароматическими аминами, приводящие к образованию азосоединений (азокрасителей).</p> <p>Активным реагентом в реакциях азосочетания является только диазокатион. Другие формы азосоединений в реакции азосочетания не вступают и красителей не образуют. Это свойство азосоединений используют при разработке технологий крашения и печатания нерастворимыми в воде оксиазокрасителями (азоидными). Сочетание всегда идет в <i>пара-положении</i>, т.к. —ОН и —NH₂ группы являются заместителями I рода. Если <i>пара-положение</i> занято, то заместитель вступает в <i>орто-положение</i></p>

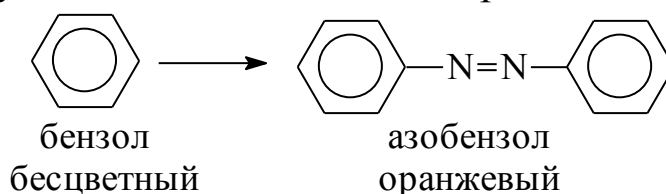
1	2
	<p>Азосочетание с фенолами</p> <p>Фенолы проявляют свойства слабых кислот и растворяются в щелочах, поэтому реакцию сочетания с фенолами проводят в щелочной среде</p>
	<p>Азосочетание с аминами</p> <p>Реакция сочетания с ароматическими аминами протекает в слабокислой среде, поскольку амины проявляют свойства оснований и активны только в присутствии кислот</p>

5.4. ПОНЯТИЕ О КРАСИТЕЛЯХ

Специалистам текстильного производства азо- и диазосоединения интересны как полупродукты синтеза важнейшего класса синтетических красителей – азокрасителей. Все азосоединения пред-

ставляют собой окрашенные вещества, т.е. способные поглощать световые лучи электромагнитного спектра и отражать их в видимой области. Такую способность им придают азогруппы (—N=N—), которые называют *хромофорными группами* (придающими цвет).

Для появления окраски необходимо присутствие в соединении достаточно длинной, лучше замкнутой, сопряженной системы кратных связей (чередующиеся двойные и одинарные связи):

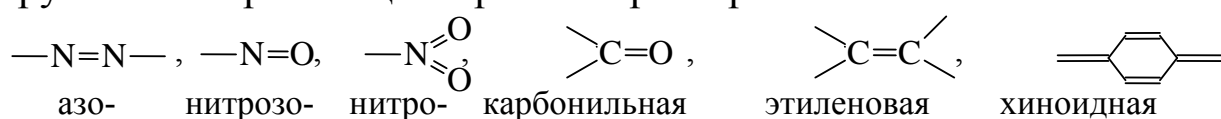


У бензола три кратные связи, у азобензола, благодаря наличию хромофорной азогруппы, их семь. Удлинение цепи сопряжения приводит к сдвигу максимума поглощения света в длинноволновую видимую часть электромагнитного спектра, что сопровождается появлением окраски.

Кроме хромофоров в красителях имеются группы основного (амино-) или кислотного (окси-) характера, усиливающие действие хромофорных групп. Они оказывают влияние на интенсивность окраски, углубляют ее и придают определенный оттенок. Такие группы названы *ауксохромными*. Ауксохромные группы имеют и другое значение: они обуславливают способность красителя фиксироваться на текстильном материале. Органическое соединение, содержащее хромофорную систему, окрашено (азобензол), но красителем не является, т.к. не проявляет сродства к волокну и не обладает способностью вступать во взаимодействие с функциональными группами окрашиваемого волокна. Эту способность проявляют ауксохромные группы.

Большую роль в красителях играют карбоксильные (—COOH) и сульфо- (—SO₃H) группы. Они не оказывают существенного влияния на цвет, но придают красителю растворимость в воде, а в ряде случаев способность фиксироваться на окрашенном материале.

В качестве хромофорных групп могут выступать и другие группы электроноакцепторного характера:



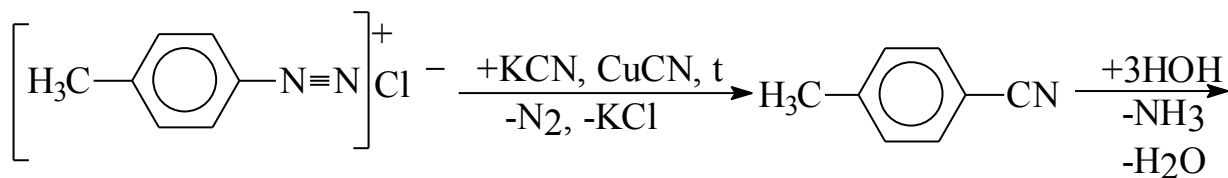
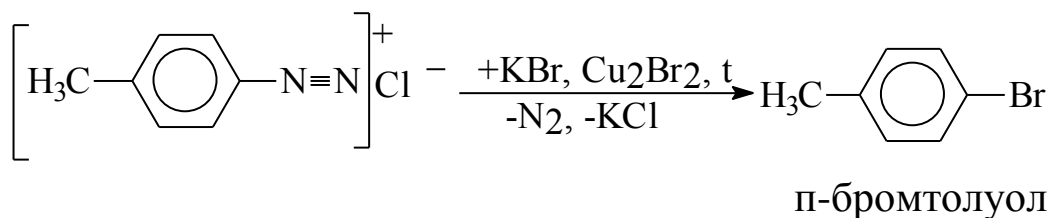
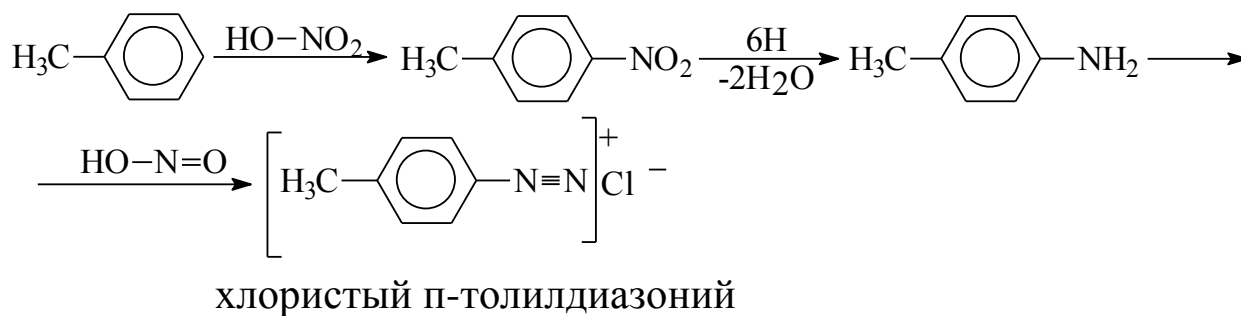
Их отличительной особенностью является ненасыщенный характер. Они в меньшей степени влияют на сдвиг максимума погло-

щения света (цветность), поэтому соединение приобретает окраску только при определенном сочетании нескольких таких групп.

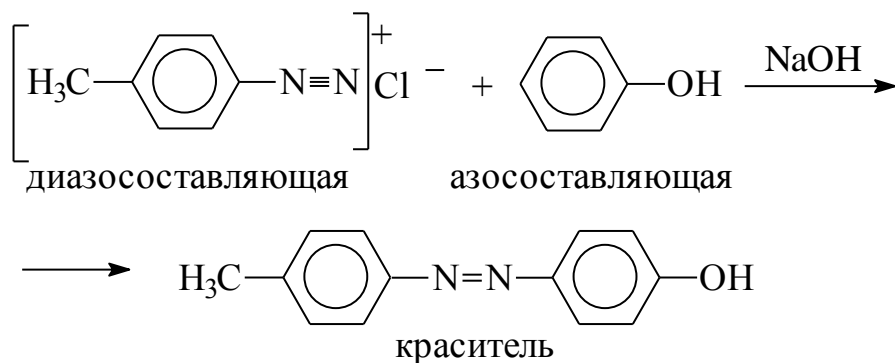
Методика выполнения примерного контрольного задания по теме «Азо- и диазосоединения»

Задание. Из толуола получить соответствующее диазосоединение. Из образовавшейся соли диазония синтезировать: галогенпроизводное, ароматическую карбоновую кислоту, азокраситель, содержащий в качестве ауксохромной группы гидроксил (–ОН).

В полученном красителе указать диазосоставляющую (диазосоединение, из которого получен краситель) и азосоставляющую (амин или фенол), используемые для проведения реакции азосочетания:



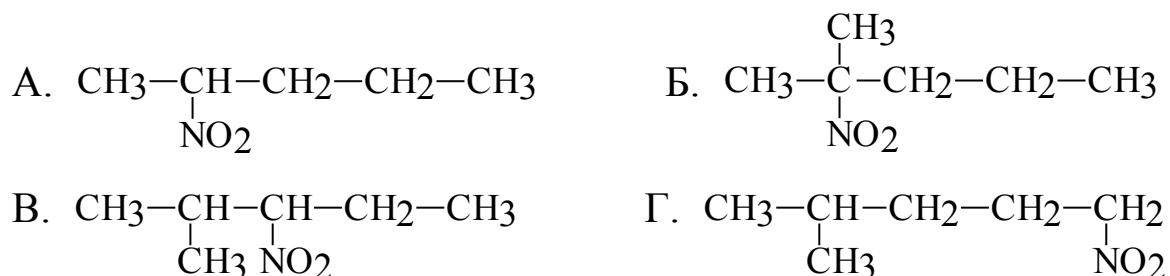
Реакция азосочетания



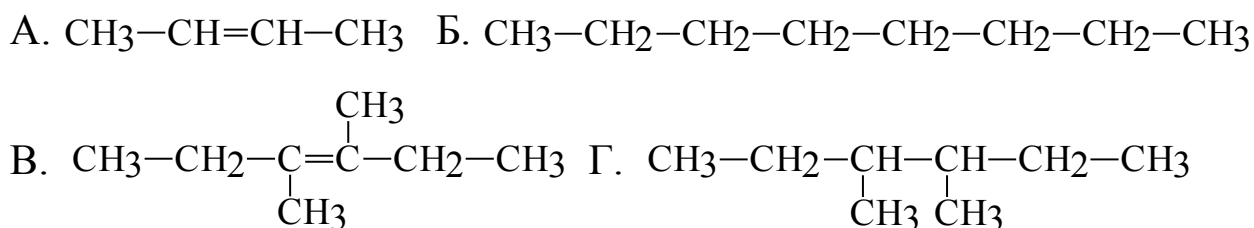
ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

Поскольку основной целью написания данного пособия является облегчение самостоятельной работы студентов, проконтролировать качество усвоения теоретического материала им помогут тестовые задания, приведенные ниже. Они акцентируют внимание на наиболее важных моментах, помогают проанализировать полученные знания и выявить правильное решение. Поэтому после теста даны ответы с комментариями.

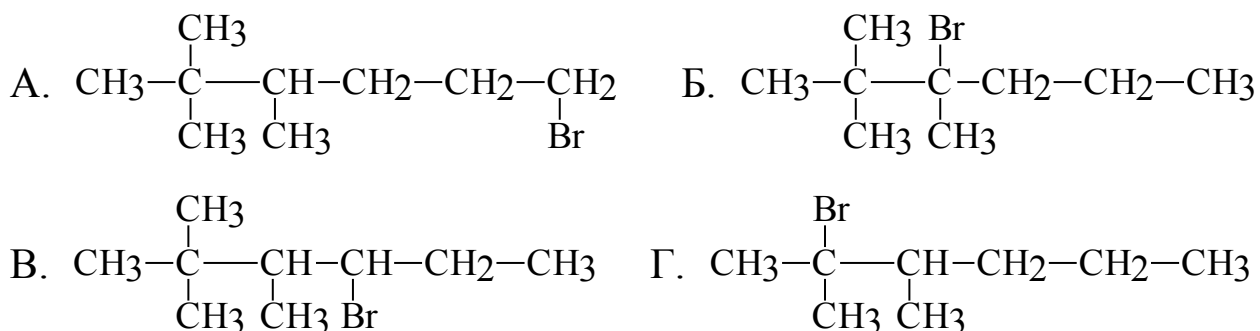
1. Какое из указанных соединений образуется при действии азотной кислоты на 2-метилпентан?



2. Какое из указанных соединений образуется при взаимодействии металлического натрия с 2-хлорбутаном?



3. Какое из указанных соединений образуется при бромировании 2,2,3-триметилгексана?

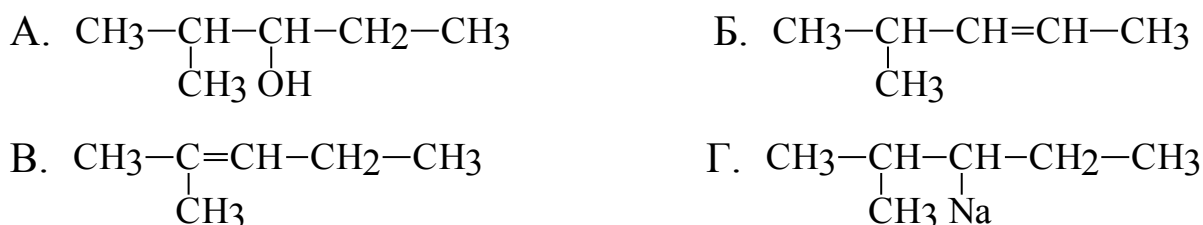


4. Из 2-метилпентана можно получить $\text{CH}_3-\overset{\text{NO}_2}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

по реакции:



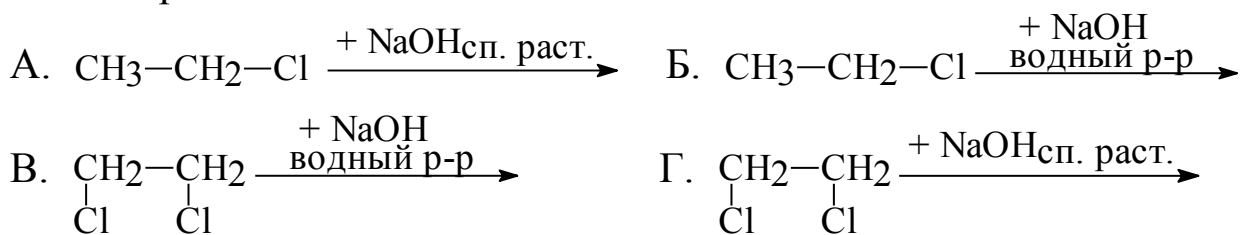
5. Какое из указанных соединений образуется при действии спиртового раствора щелочи на 2-метил-3-хлорпентан?



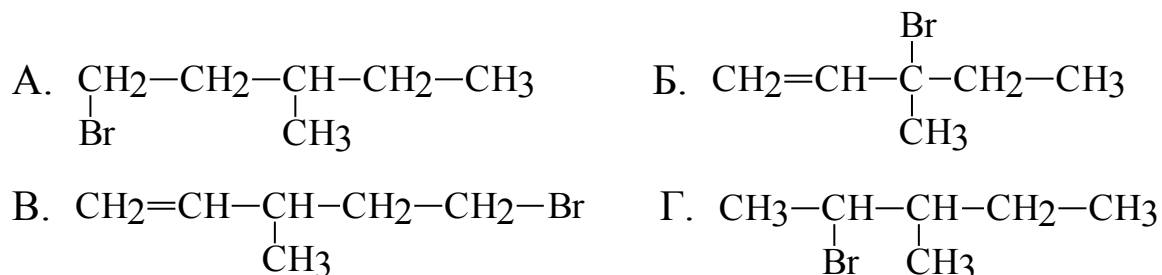
6. Какое из указанных соединений образуется при окислении 2-бутена в жестких условиях?



11. По какой из указанных реакций можно получить одноатомный спирт?



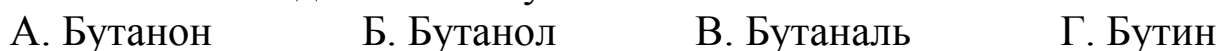
12. Какое из указанных соединений образуется при взаимодействии 3-метил-1-пентена с бромводородом?



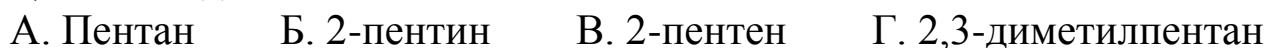
13. Какие из указанных соединений реагируют с водным раствором NaOH: 1) хлорэтан; 2) пропанол; 3) уксусная кислота; 4) фенол; 5) ацетон; 6) пропаналь?



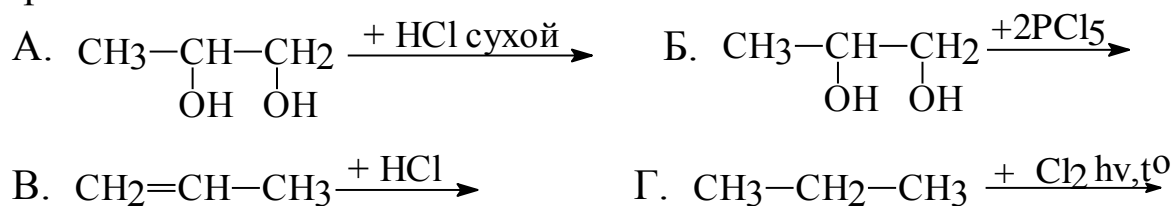
14. На 1,1-дихлорбутан подействовали водным раствором щелочи. Какое соединение получится?



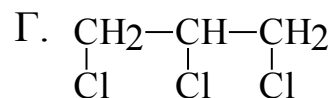
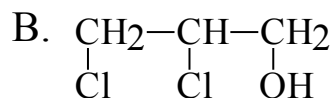
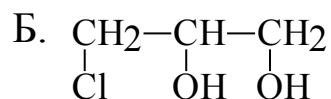
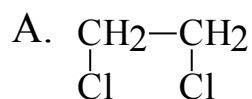
15. Окислением какого углеводорода может быть получен 2,3-пентандиол?



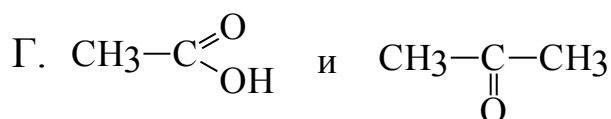
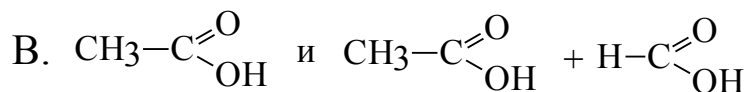
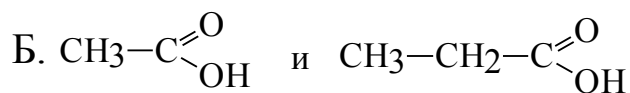
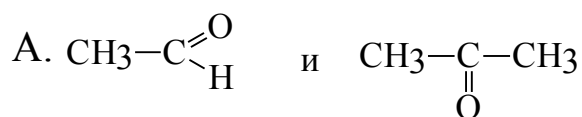
16. По какой из указанных реакций можно получить 1,2-дихлорпропан?



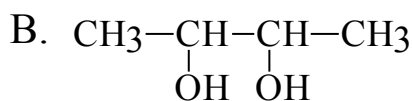
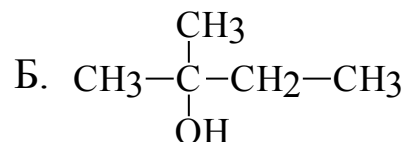
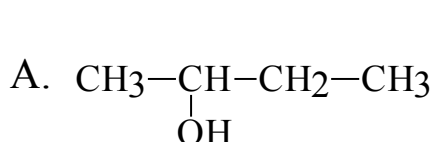
17. Какое из указанных соединений образуется при действии 2 молей PCl_5 с глицерином?



18. До каких соединений окисляются спирты: этанол и 2-пропанол?



19. При окислении какого вещества произойдет разрыв молекулы?



20. По какой реакции можно получить из алкинов альдегиды и кетоны?

A. Реакции Вюрца

Б. Реакции Зелинского

В. Реакции Кучерова

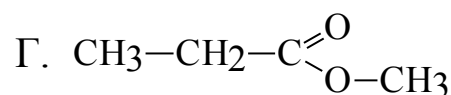
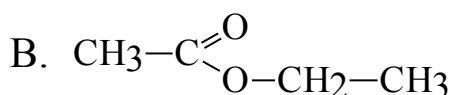
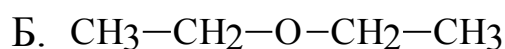
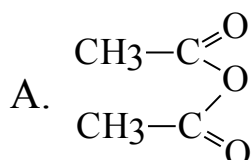
Г. Реакции Фиттига-Вюрца

21. С помощью какой реакции можно различить бутаналь и бутанон?

A. Действием водорода

- Б. Действием пентахлорида фосфора
- В. Действием синильной кислоты
- Г. Действием аммиачного раствора оксида серебра

22. Указать продукт взаимодействия этанола с уксусной кислотой:



23. По химическому строению моносахариды представляют собой:

- А. Альдегидо- или кетоспирты
- Б. Альдегидо- или кетофенолы
- В. Аминоспирты
- Г. Альдегидокислоты

24. Химическое строение моносахаридов может быть представлено только в следующих таутомерных формах:

- А. α -фуранозной или β -фуранозной
- Б. Оксикарбонильной
- В. α -пиранозной или β -фуранозной
- Г. Оксикарбонильной и четырех полуацетальных формах

25. Изомерия оксикарбонильных форм моносахаридов определяется:

- А. Положением карбонильной группы
- Б. Наличием асимметрических атомов углерода
- В. Положением карбонильной группы и наличием асимметрических атомов углерода
- Г. Положением гидроксильных групп

26. Пиранозная форма моносахаридов отличается от фуранозной:

- А. Наличием шестичленного кислородсодержащего кольца
- Б. Наличием пятичленного кислородсодержащего кольца
- В. Различным расположением полуацетального (гликозидного) гидроксила

Г. Пиранозная форма является оксикарбонильной, а фуранозная – полуацетальной

27. В реакции окисления моносахариды вступают в следующих формах:

- А. В полуацетальной α -пиранозной
- Б. В оксикарбонильной форме
- В. В полуацетальной β -пиранозной
- Г. В полуацетальных пиранозных и фуранозных формах

28. Ацилирование моносахаридов – это реакция:

А. Взаимодействия полуацетального гидроксидов с галоидными алкилами

Б. Взаимодействия полуацетального гидроксидов с галогенангидридами или ангидридами кислот

В. Взаимодействия всех пяти гидроксидов с галоидными алкилами

Г. Взаимодействия всех пяти гидроксидов с галогенангидридами и ангидридами кислот

29. Мальтоза относится к классу восстанавливающих дисахаридов потому, что ее молекула образована:

А. Двумя молекулами α -D-глюкопиранозы, одна из которых образует гликозидную связь с полуацетальным гидроксидом, а другая – спиртовым гидроксидом у 4-го углеродного атома

Б. Двумя молекулами β -D-глюкопиранозы, одна из которых образует гликозидную связь с полуацетальным гидроксидом, а другая – спиртовым гидроксидом у 4-го углеродного атома

В. Двумя молекулами α -D-глюкопиранозы, которые образуют гликозидную связь со своими полуацетальными гидроксидами

Г. Двумя молекулами β -D-глюкопиранозы, которые образуют

гликозидную связь со своими полуацетальными гидроксилами

30. Сахароза не проявляет восстанавливающих свойств потому, что:

А. В молекуле D-глюкозы, образующей ее, сохранен полуацетальный гидроксил

Б. В молекуле D-фруктозы, образующей ее, сохранен полуацетальный гидроксил

В. Полуацетальные гидроксилы D-глюкозы и D-фруктозы задействованы в образовании гликозидной связи

Г. Полуацетальные гидроксилы сохранены в остатках обеих молекул

31. Основное различие в строении полисахаридов крахмала и целлюлозы состоит в том, что:

А. Крахмал – это ВМС, состоящее из остатков β -D-глюкопиранозы, а целлюлоза – α -D-глюкопиранозы

Б. В крахмале остатки α -D-глюкопиранозы соединены 1-4 гликозидными связями, а в целлюлозе – 1-1

В. В крахмале остатки β -D-глюкопиранозы соединены 1-4 гликозидными связями, а в целлюлозе – 1-1

Г. Крахмал – это ВМС, состоящее из остатков α -D-глюкопиранозы, соединенных 1-4 гликозидными связями, а целлюлоза – из остатков β -D-глюкопиранозы, соединенных 1-4 гликозидными связями

32. Ацетилцеллюлоза – это продукт взаимодействия целлюлозы:

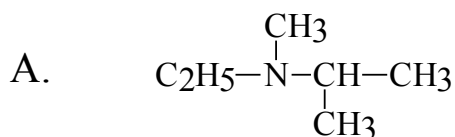
А. С серной кислотой

Б. Азотной кислотой

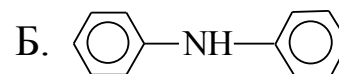
В. Ангидридом уксусной кислоты

Г. Со щелочью

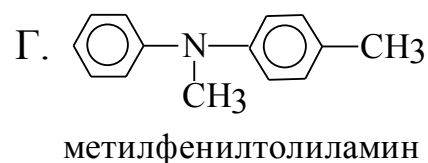
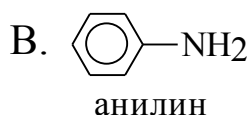
33. К классу третичных жирно-ароматических аминов относятся:



метилэтилизопропиламин



дифениламин



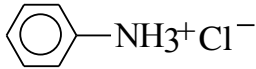
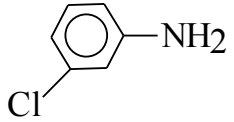
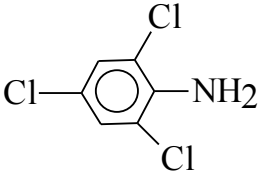
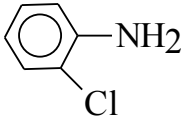
34. п-аминотолуол можно получить одним из следующих способов:

- А. Восстановлением нитробензола
- Б. Восстановлением п-нитрометилбензола
- В. Алкилированием анилина
- Г. Алкилированием п-аминотолуола

35. При взаимодействии первичного ароматического амина с азотистой кислотой (HNO_2) получается:

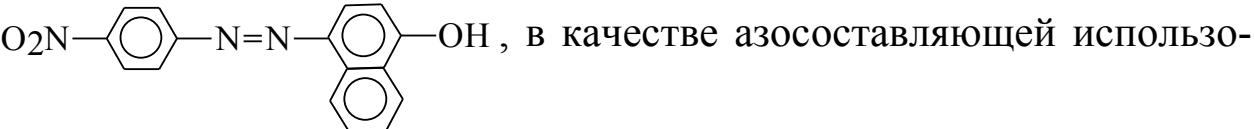
- А. Фенол
- Б. Диазосоединение
- В. Азосоединение
- Г. Нитросоединение

36. В результате реакции галогенирования анилина образуется:

- А. 
солянокислый анилин
- Б. 
м-хлоранилин
- В. 
2,4,6-трихлоранилин
- Г. 
о-хлоранилин

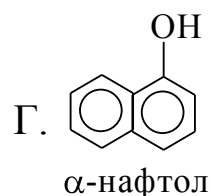
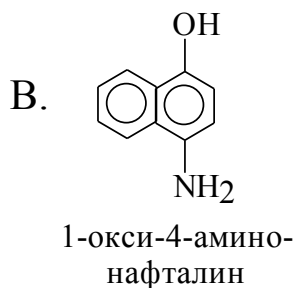
37. Органические красители получают по реакции:

- А. Азосочетания
- Б. Диазотирования
- В. Алкилирования
- Г. Ацилирования

38. Для синтеза органического красителя, имеющего формулу , в качестве азосоставляющей используют:

ван:

- А. 
нитробензол
- Б. 
п-нитроанилин



39. Белковые и полиамидные волокна представляют собой высокомолекулярные соединения, состоящие:

А. Из остатков α -аминокислот, соединенных карбамидными (пептидными) связями

Б. Остатков β -аминокислот, соединенных гликозидными связями

В. Остатков α -аминокислот, соединенных гликозидными связями

Г. Остатков β -аминокислот, соединенных карбамидными (пептидными) связями

ОТВЕТЫ С КОММЕНТАРИЯМИ

1. Б. Наиболее легко замещается водород у наименее гидрированного (третичного) атома углерода. Замещение затрудняется в ряду *третичный* \rightarrow *вторичный* \rightarrow *первичный* углеродные атомы.

2. Г. Получение алканов по реакции Вюрца позволяет синтезировать более сложные углеводороды из галогенпроизводных с меньшим числом атомов углерода.

3. Б. Наиболее легко замещается водород у наименее гидрированного (третичного) атома углерода.

4. В. Концентрированная азотная кислота при нагревании окисляет предельные углеводороды, а на холоду не действует на них. В 1889 г. М.И. Коновалов открыл, что при действии на алканы разбавленной HNO_3 при нагревании и под давлением возможно замещение водорода на остаток азотной кислоты $-\text{NO}_2$.

5. В. При действии спиртового раствора щелочи на моно- и дигалогенпроизводные образуются алкены или алкины соответственно. Реакции протекают с выделением HCl , причем водород отщеп-

ляется от менее гидрированного углеродного атома (правило Зайцева).

6. А. При окислении алкенов в жестких условиях кратная связь разрушается полностью. По месту ее разрыва присоединяется максимально возможное количество атомов кислорода.

7. Г. Полимеризация – многократное взаимодействие молекул непредельных веществ с образованием высокомолекулярных соединений. При записи таких реакций в основной цепи оставляют только атомы углерода, между которыми имела связь π -связь.

8. Б. Реакция присоединения HCl по месту разрыва π -связи идет по правилу Марковникова – водород присоединяется преимущественно к более гидрированному углеродному атому.

9. А. Для алкинов реакция с водой происходит в присутствии сульфата ртути с образованием уксусного альдегида из ацетилена и кетонов – из любых других алкинов.

10. В. Алканы галогенируются при действии хлора на свету.

11. Б. Одноатомные спирты можно получить при гидролизе моногалогенпроизводных алканов водным раствором щелочи.

12. Г. Реакция присоединения HBr по месту разрыва π -связи идет по правилу Марковникова – водород присоединяется преимущественно к более гидрированному углеродному атому.

13. А. С водным раствором щелочи реагируют: галогенпроизводные с образованием спиртов, кислоты и фенолы с образованием солей. Спирты, альдегиды и кетоны не реагируют.

14. В. В процессе гидролиза первичных дигалогенпроизводных образуются альдегиды.

15. В. При окислении алкенов в мягких условиях разрывается только π -связь. При этом образуются двухатомные спирты.

16. Б. Многоатомные спирты повторяют свойства одноатомных, но во взаимодействие вступает одна или несколько гидроксильных групп, в зависимости от количества действующего реагента. Однако существуют особенности при замещении на галоген гидроксильных групп в многоатомных спиртах: под действием сухого хлористого водорода на галоген замещается только один гидроксил, а под действием PCl_5 – все гидроксильные группы.

- 17. В.** См. комментарии к 16-му вопросу.
- 18. А.** При окислении первичных спиртов (этанол) образуется альдегид, вторичных (2-пропанол) – кетон.
- 19. Б.** Третичные спирты окисляются труднее, чем первичные и вторичные. При этом происходит разрыв связи у углеродного атома, содержащего гидроксильную группу.
- 20. В.** По реакции Кучерова: присоединение воды к алкинам в присутствии солей ртути.
- 21. Г.** Различие в свойствах альдегидов и кетонов проявляется при действии окислителей. Альдегиды более активны и окисляются легко, образуя соответствующие кислоты, а кетоны со слабыми окислителями не реагируют.
- 22. В.** При взаимодействии кислот и спиртов образуются сложные эфиры.
- 23. А.** Основными функциональными группами моносахаридов являются карбонильная (>C=O) и гидроксильные (-OH).
- 24. Г.** Молекулы моносахаридов образуют пять таутомерных форм: линейную оксикарбонильную и циклические α -пиранозную, β -пиранозную, α -фуранозную, β -фуранозную.
- 25. В.** Наличие асимметрических атомов углерода обуславливает оптическую изомерию моносахаридов.
- 26. А.** Пиранозная форма является разновидностью таутомерных превращений моносахаридов и представляет собой шестичленную циклическую полуацетальную форму.
- 27. Б.** Только в оксикарбонильной форме моносахариды содержат альдегидную группу, которая может окисляться.
- 28. Г.** Реакция ацилирования – это реакция замещения атомов водорода гидроксильных групп на кислотный радикал – ацил, который содержат ангидриды и галогенангидриды кислот.
- 29. А.** У восстанавливающих дисахаридов (гликозил-гликоз) присутствует полуацетальный гидроксил, поэтому они могут переходить в оксикарбонильную форму и окисляться.
- 30. В.** При образовании дисахарида сахарозы обе молекулы вступают в реакцию дегидратации своими полуацетальными гид-

роксилами. В результате сахара не может переходить в оксикарбонильную форму и проявлять восстанавливающие свойства.

31. Г. Основное различие крахмала и целлюлозы состоит в том, что макромолекула крахмала образована остатками α -D-глюкопиранозы, а молекула целлюлозы – остатками β -D-глюкопиранозы.

32. В. Ацетилцеллюлоза – это продукт ацилирования целлюлозы (замещение водорода в гидроксилах на кислотный радикал уксусной кислоты). Наиболее легко реакция ацилирования протекает с ангидридами и галогенангидридами кислот.

33. Г. Третичные жирно-ароматические амины содержат три радикала, из которых хотя бы один должен быть ароматическим.

34. Б. Основным способом получения ароматических аминов является восстановление нитросоединений (реакция Зинина). В данном конкретном случае восстанавливается п-нитротолуол.

35. Б. Реакция взаимодействия первичных ароматических аминов с азотистой кислотой носит название реакции *диазотирования*. Она приводит к образованию важнейших производных ароматических аминов – diaзосоединений. Из diaзосоединений можно синтезировать многие другие ароматические соединения, в том числе азокрасители.

36. В. Аминогруппа является заместителем I рода, который активирует бензольное ядро, поэтому реакция замещения протекает легче. При этом замещается на галоген атом водорода как в орто-, так и в пара – положении.

37. А. Азокрасители получают по реакции азосочетания, в которой участвуют diaзосоединения и ароматические амины или фенолы (азосоставляющие).

38. Г. В роли азосоставляющих выступают ароматические амины или фенолы (в данном случае β -нафтол). В молекуле обязательно должна присутствовать группа –NH₂ или –ОН.

39. А. В реакции поликонденсации, приводящей к образованию белков или полиамидов, участвуют α -аминокислоты, при этом остатки молекул соединяются связью ($\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{—NH—}$)– карбамидной, ко-

торая в природных белках называется пептидной.

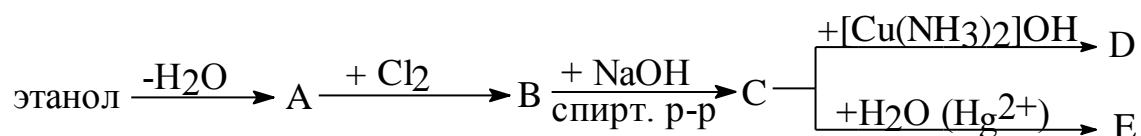
ПРИМЕРНЫЕ ВАРИАНТЫ ЗАДАНИЙ ПО КОНТРОЛЮ ЗНАНИЙ СТУДЕНТОВ

Важнейшей задачей высшей школы является подготовка и выпуск специалистов, умеющих быстро адаптироваться к условиям бурного роста научно-технического прогресса и сочетать теоретические знания с умением решать практические задачи. В этой связи все формы дисциплины «Органическая химия» имеют профессиональную направленность, которая отражается в лекционном курсе, при выполнении лабораторно-практических работ, при составлении вариантов домашних заданий. В конце каждого раздела приводятся сведения из области использования органических соединений данного класса в текстильном, и прежде всего в отделочном производстве.

Поскольку учебное пособие предназначено для студентов текстильных вузов нехимических специальностей, изучающих курс органической химии по сокращенной программе, очень важно правильно организовать самостоятельную работу студентов, чтобы активизировать ее, облегчить подготовку к лабораторно-практическим занятиям, к сдаче коллоквиума и итогового зачета.

УГЛЕВОДОРОДЫ

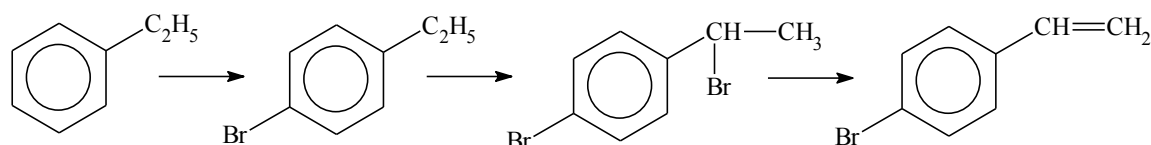
1. Из 1-бутена получите в 2 стадии 3,4-диметилгексан.
2. Осуществите превращения:



3. Проведите нитрование хлорбензола, бензойной кислоты, о-нитроэтилбензола. Какие из этих соединений нитруются легче? Почему?
4. Из бензола получите п-хлорбензолсульфокислоту.
5. Из ацетилена синтезируйте дифенилметан.

ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫЕ, СПИРТЫ, ФЕНОЛЫ

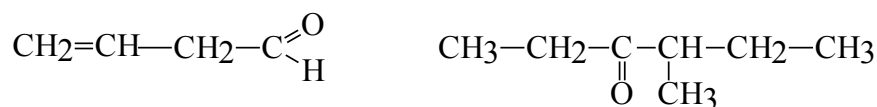
1. 2-метил-2-хлорбутан подвергните гидролизу (водный раствор гидроксида натрия), а полученное соединение окислите.
2. Из бензола получите фенол, на который затем подействуйте:
а) разбавленной азотной кислотой (1 моль); б) йодистым этилом.
3. На 2-метилбутан подействуйте хлором (на свету и при нагревании), а на полученное соединение – металлическим натрием.
4. Осуществите цепочку превращений:



5. 1-бутен окислите в мягких условиях. На полученный продукт подействуйте последовательно PCl₅, спиртовым раствором KOH.

АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

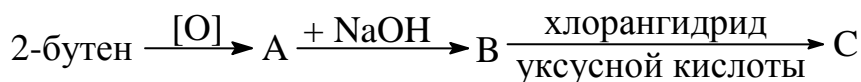
1. Назовите следующие соединения:



2. 2-бутанол подвергните окислению, на полученное соединение подействуйте: а) NaHSO₃; б) PCl₅; в) сильным окислителем.
3. Напишите уравнение альдольной конденсации 2-метил-бутанала. Возможна ли кротоновая конденсация этого альдегида?

КИСЛОТЫ

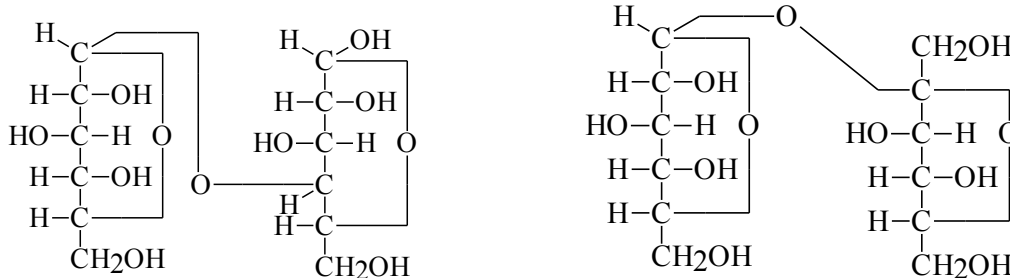
1. Напишите структурную формулу бутановой кислоты и назовите ее радикал (ацил).
2. С помощью каких реакций можно из пропена получить 2-метилпропановую кислоту?
3. Осуществите ряд превращений:



Назовите полученное соединение.

УГЛЕВОДЫ

1. Напишите формулу кетогексозы в линейной и одной из циклических форм. Назовите последнюю.
2. Какой из указанных дисахаридов может взаимодействовать с Ag_2O ?

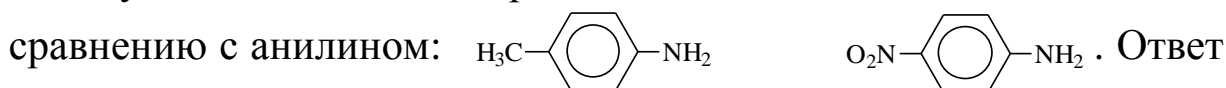


Запишите уравнение реакции.

3. Чем отличается строение крахмала и целлюлозы? Изобразите структурные формулы их элементарных звеньев. Почему из крахмала не получают искусственные волокна?

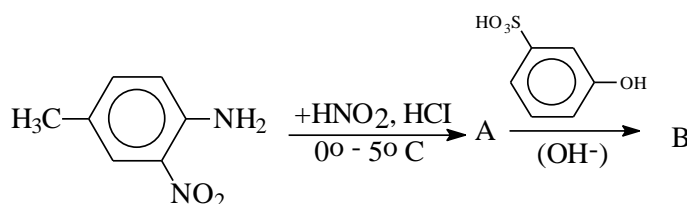
АРОМАТИЧЕСКИЕ АМИНЫ

1. Получите из бензола м-хлоранилин.
2. Из двух соединений выберите наиболее сильное основание по сравнению с анилином:



обоснуйте.

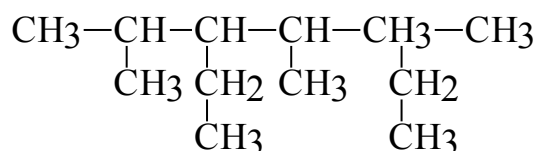
3. Осуществите цепочку превращений. Является ли полученное соединение красителем? Ответ поясните с точки зрения современных представлений о цветности, растворимости и сродстве к волокнам.



1. Написать дисахарид, состоящий из альдогексозы и кетогексозы, связь между которыми осуществляется за счет полуацетальных гидроксильных групп. Написать реакцию гидролиза этого дисахариды.
2. Из диизопропиламина получить пропионилдиизопропиламин.
3. Из бензола получить п-сульфобромбензол. На полученное соединение подействовать бромэтаном в присутствии металлического натрия.
4. Привести примеры реакций, идущих за счет бензольного ядра у фенолов.
5. Написать ряд реакций с анилином, идущих за счет аминогруппы.
6. Провести реакцию азосочетания хлористого п-хлорфенилдиазония с метиланилином.

ЗАЧЕТНАЯ РАБОТА

1. Назовите соединение по номенклатуре ИЮПАК:

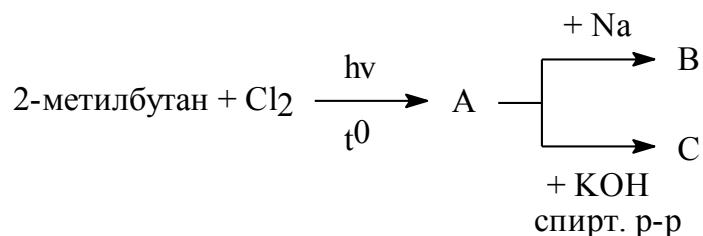


2. На 2-хлорпропан подействуйте металлическим натрием (реакция Вюрца), а на полученное соединение – разбавленной азотной кислотой при нагревании.
3. На 2-хлорпропан подействуйте спиртовым раствором щелочи, а на полученное соединение – водой.
4. Напишите реакцию окисления этилового спирта, а на полученное соединение подействуйте бисульфитом натрия (NaHSO_3).
5. Уксусный альдегид подвергните окислению.
6. На уксусную кислоту подействуйте метиловым спиртом, а на полученное соединение – водным раствором щелочи. Напишите конечные продукты.
7. На бутановую кислоту подействуйте PCl_5 . Назовите полученное соединение.
8. Напишите реакцию окисления глюкозы.
9. Из бензола получите м-нитрохлорбензол.

10. На анилин (аминобензол) подействуйте соляной кислотой, затем азотистой. Напишите реакцию взаимодействия полученного соединения с фенолом в щелочной среде.

ДОМАШНЕЕ ЗАДАНИЕ 1

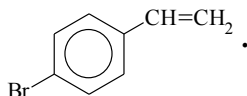
1. Осуществите следующие превращения:



На продукт С подействуйте: а) водой; б) хлористым водородом; в) окислителем в жестких условиях. Проведите полимеризацию.

2. Из какого дигалогенпроизводного действием спиртового раствора щелочи можно получить 3-метил-1-бутин? Подействуйте на последний: а) водой в присутствии Hg^{2+} (H_2SO_4); б) металлическим натрием.

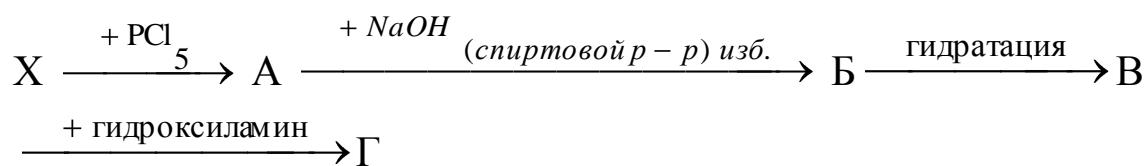
3. Запишите реакции, с помощью которых можно из бензола получить п-бромстирол



Производные стирола используются в производстве синтетических каучуков, способных образовывать пленки на текстильных волокнах, что придает тканям из них повышенную износостойкость и другие положительные потребительские свойства. Можно ли получить каучук а) при полимеризации п-бромстирола? б) при совместной полимеризации п-бромстирола с 1,3-бутандиеном?

ДОМАШНЕЕ ЗАДАНИЕ 2

1. Какое соединение (X) надо взять, чтобы при восстановлении его получить 2-бутанол? Напишите соответствующую реакцию. Осуществите, исходя из этого соединения, следующие превращения:



Назовите вещества X, A, B и B.

2. Напишите реакцию окисления 3-метил-2-пентанона в жестких условиях. Какое из полученных соединений обладает наиболее сильными кислотными свойствами? Напишите реакции взаимодействия этого вещества с гидроксидом железа (III) и с PCl_5 . Назовите все полученные вещества.
3. Напишите реакции, позволяющие из метана получить хлорангидрид бензойной кислоты. При этом не используйте других органических веществ. Назовите все органические вещества, полученные в процессе синтеза. С какой целью в текстильной промышленности применяется бензойная кислота?

ДОМАШНЕЕ ЗАДАНИЕ 3

1. Некоторые стадии отделки хлопчатобумажных тканей сопровождаются кислотным гидролизом целлюлозы. Изобразите процесс гидролиза в виде схемы. Укажите факторы, влияющие на процесс, и объясните, почему гидролиз нежелателен.
2. Полиамидное волокно энант получают реакцией поликонденсации ω -аминоэнантовой кислоты $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{COOH}$. Составьте схему получения этого волокна.

ЭКЗАМЕНАЦИОННЫЙ БИЛЕТ

- | | |
|--|-----------|
| 1. Какие натуральные и искусственные волокна (не менее трех) являются полимерами глюкозы или ее производными? | 5 баллов |
| 2. Приведите реакцию Вюрца для 2-хлорпентана. В какой технической смеси находятся изомеры продукта данной реакции? | 10 баллов |
| 3. Приведите структурную формулу и название аминокислоты, используемой для синтеза капрона. | 10 баллов |
| 4. Напишите реакцию, описывающую какой-либо недостаток мыла. | 10 баллов |

- | | | |
|-----|--|-----------|
| 5. | Напишите реакцию восстановления п-нитротолуола. Для получения каких реагентов для текстильной промышленности используется продукт этой реакции? | 10 баллов |
| 6. | Приведите реакцию серебряного зеркала для какой-либо альдегексозы. | 10 баллов |
| 7. | Расположите в порядке увеличения токсичности формулы следующих веществ: метанол, этанол, уксусная кислота, синильная кислота. | 10 баллов |
| 8. | Рассчитайте молекулярную массу элементарного звена полимера, образующего хлопковое волокно. | 10 баллов |
| 9. | Приведите реакции, описывающие следующие превращения:
1-пропанол $\xrightarrow{?}$ А $\xrightarrow{\text{реакция серебряного зеркала}}$ Б | 10 баллов |
| 10. | Сколько граммов полипропиленового волокна можно получить из 200л (при н.у.) пропена, если практический выход реакции составляет 90% от теоретического? | 15 баллов |

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Писаренко, А.П. Курс органической химии [Текст]/А.П. Писаренко, З.Я. Хавин.–М.: Высшая школа, 1985.
2. Нечаев, А.П. Органическая химия [Текст]/А.П. Нечаев, Т.В. Еременко.–М.: Высшая школа, 1985.
3. Петров, А.А. Органическая химия [Текст]/ А.А. Петров, Х.В. Бальян, А.Н. Трощенко.–М.: Высшая школа, 1983.
4. Гарцева, Л.А. Органическая химия в текстильном производстве [Текст]: учебное пособие /Л.А. Гарцева.– Иваново: ИГТА, 1998.
5. Контрольные задания по общей химии [Текст]: метод. указ. /сост. В.В. Васильев [и др.].– Иваново: ИГТА, 2007.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

А

- Азобензол 136, 141
Азогруппа 136, 140, 141
Азокрасители 140
Азосоединения 136
Азосоставляющие красителей 140-142, 149
Азосочетание 142
Азотсодержащие соединения 118-143
Акрилонитрил 35, 84
Акролеин 43, 63 см. также Альдегид акриловый
Аланин 130
Алифатические соединения см. Ациклические соединения
Алициклические соединения 7, 12
Алкадиены 18-22
 применение в отделочном производстве 35-36
Алкалицеллюлоза 115, 116, 117
Алканы 11-16
Алкены 18-24
 гидрирование 19
 окисление 20, 23, 40
 полимеризация 20, 23
 получение 22
 присоединение
 воды (гидратация) 20, 23, 39
 галогенов 19, 24
 галогеноводородов 19
 применение в отделочном производстве 34-35
Алкилирование
 аминов 124
 ароматических углеводородов 29, 30-31
 фенолов 51
 моносахаридов 102-104
Алкилкарбонаты 81
Алкилсульфаты 81
Алкилсульфонаты 81
Алкины 18-24
 гидрирование 19
 замещение 21
 окисление 20, 24
Алкины
 полимеризация 20
 получение 22
 присоединение
 воды (гидратация) 20, 24, 59
 галогенов 19
 галогеноводородов 19
 применение в отделочном производстве 36-37
Алкоголяты 41, 45, 50
Альдегид
 акриловый см. Пропеналь
 бензойный 8, 56
 изомасляный 56
 кетоновый 64
 масляный см. Бутаналь
 муравьиный см. Формальдегид;
 Метаналь
 пропионовый см. Пропаналь
 уксусный см. Этаналь
 фенилуксусный 57
Альдегиды 9, 56-67
 ароматические 56, 57, 71
 восстановление 61
 жирного ряда 56, 57
 реакции
 замещения кислорода карбонильной группы 62
 присоединения к карбонильной группе 61-62
 углеводородных радикалов 63
 свойства 60-65
 качественные реакции 63-64
 межмолекулярные реакции 64-65, 66
 непредельные 56
 образование полуацеталей 62, 65
 окисление 63, 71, 86
 получение 58-60
 применение в отделочном производстве 66-67
Альдимин 66
Альдогексозы 97, 101
Альдозы 96, 101-102
Альдоксимы 62, 66

- Альдольная конденсация 65
- Амиды
 карбоновых кислот 77-78, 86
 оксикислот 94
- Амилоид 113
- Аминобензол см. Анилин
- Аминокислоты 11, 130-135
 амфотерность 132-133
 белков 135
 внутренние соли 132-133
 получение 131-132
 основность 130
 отношение к нагреванию 134-135
 свойства 132-135
 функциональные производные 136
- Аминотолуолы см. Толуидины
- Амины
 ароматические 10, 118-119
 получение 121-122
 реакция с азотистой кислотой 125-126, 129
 свойства 123-128
 вторичные 118, 121, 122, 124
 жирно-ароматические
 жирного ряда 10, 118-119
 получение 121-123
 реакция с азотистой кислотой 125-126
 свойства 123-128
 первичные 118, 121, 125, 129, 124
 третичные 118, 121, 122, 124, 126, 129, 124
- Аммиачный раствор оксида серебра 22, 64
- Ангидрид
 пропионовой кислоты 76
 уксусной кислоты 51, 78, 80, 86
 фталевой кислоты 54, 77, 83
 янтарной кислоты 76
- Ангидриды
 кислот 76, 78, 86
 оксикислот 94
- Анилиды кислот 124-125
- Анилин 10, 119-121, 128, 129
 алкилирование 124
 ацилирование 124-125
 diazotирование 125-126, 129, 137
- Анилин
 нитрование 127-128
 окисление 126
 получение 121
 соли 123-124
- Антрагидрохинон 48
- Антрахинон 33, 53, 58, 59
- Антрацен 8, 12, 31, 33
- Ароматические соединения 7-8
- Ароматические углеводороды 24-33
 галогенирование 27, 32
 действие окислителей 28
 изомерия двузамещенных 25
 конденсированные 31-33
 многоядерные 8, 12, 31-33
 направляющее влияние заместителей 26
 неконденсированные (изолированные) 8, 12, 31
 нитрование 27, 32
 одноядерные 12
 окисление 28, 31, 33
 получение 28-29, 55
 строение 25
 сульфирование 27, 30
 применение в отделочном производстве 37-38
- Асимметрические атомы 90-91, 97
- Ауксохромные группы
 (ауксохромы) 141
- Ацетали 62
- Ацетальдегид см. Альдегид уксусный
- Ацетаты целлюлозы см. Ацетилцеллюлоза
- Ацетил 70
- Ацетилен 12, 30, 36, 37, 84, 86
- Ацетилениды 21, 24
- Ацетилцеллюлоза 116-117
- Ацетон 5, 49, 57, 59
- Ацетофенон 58
- Ациклические соединения
 непредельные 7, 12
 предельные 7, 12
- Ацилирование
 аминов 124-125
 аминокислот 133
 моносахаридов 104

Ацилирование
 фенолов 51, 55
 целлюлозы 116
Ацильные радикалы (ацилы) 70

Б

Бездымный порох 117
Белки 11, 29, 130, 135
Бензальдегид см. Альдегид бензойный
Бензидин 119, 120
Бензол 8, 12, 15, 25-31, 37, 128
Бензольное ядро 7-8, 26, 36
Бензолсульфокислота 10
Бензофенон 58
Бензохинон см. Хинон
Биозы см. Дисахариды
Бисульфитные производные 61-62
Брожение 104-105
 лимоннокислое 105
 маслянокислое 105
 молочнокислое 105
 спиртовое 105
Бромангидрид щавелевой кислоты 75
Бромбензол 138
Бромтолуол 27
Бутадиен-1,3 (дивинил) 12, 35, 37, 84
Бутан 12, 15
Бутаналь 57, 60
Бутанон 24, 58
Бутен 12
Бутин 23, 24
Бутирил 70

В

Валентные углы 18, 25
Винилацетат 46-47, 80
Волокна
 искусственные 80, 116
 карбоцепные 36
 полиамидное 135
 полиакрилонитрильные 80
 поливинилспиртовое 47
 полипропиленовые 34-35
 синтетическое 36, 80, 83, 84, 135
 штапельное
Воски 34, 82-83

Восстановление
 алкенов 14, 19
 альдегидов и кетонов 40, 61
 бензола 28
 диазосоединений 138-139
 изонитрилов 123
 моносахаридов 100-101
 нафталина 33
 нитрилов 123
 нитросоединений 122
Вращение плоскости поляризации 89-90
Вторичные спирты 38, 41-43, 59, 61
Вторичный углеродный атом 13
Высшие жирные кислоты 33, 80, 82

Г

Галактоза 97
Галактопираноза 104, 108
Галогенангидриды
 карбоновых кислот 75
 оксикислот 94
 аминокислот 134
Галогензамещенные кислоты 79
Галогенирование
 ароматических углеводородов 27, 32
 предельных углеводородов 13, 23
 фенолов 52
Галогенпроизводные 9, 14-15
 гидролиз 40, 59, 72
 отщепление галогеноводородов
 получение 13, 23, 27, 32, 52
Гексан 15, 55
Гексаметилендиамин 120
Гексахлоран 28
Гекситы 102
Гексозы 96, 102, 105
Гетероциклические соединения 7, 8
Гибридизация электронных облаков 6-7, 18, 25
Гидразин 62
Гидратация
 алкенов 20, 39
 алкинов 20, 24, 59, 65, 86
Гидратцеллюлоза 115
Гидрирование см. Восстановление

- Гидроксиламин 62
 Гидроксильная (окси-) группа 38, 50
 Гидролиз
 алкоголятов 41
 амидов 78
 ангидридов 78
 галогенангидридов 78
 Гидролиз
 галогенпроизводных 40, 49, 59, 72, 86, 93
 гликозидов 103
 дисахаридов 105, 109-110
 жиров 83
 крахмала 111
 лактамов 135
 лактидов 95
 лактонов 95
 нитрилов 72, 87, 102
 оксинитрилов 93
 производных карбоновых кислот 78
 сложных эфиров 78, 82-83
 целлюлозы 112-113
 Гидроцеллюлоза 113
 Гидрохинон 48
 Гликозидный (полуацетальный) гидроксил 102
 Гликозиды 102-103
 Гликозил-гликозиды 106-108
 Гликозил-гликозы 108-110
 Гликоли см. Двухатомные спирты
 Гликоль см. Этиленгликоль
 Глицераты 41
 Глицерин 39, 40, 43, 46, 82-83
 Глицин 130
 Глюкоза (виноградный сахар) 97, 99, 101
 брожение 104-105
 восстановление 101
 окисление 100-101
 Глюкопираноза 98-99, 103-104, 106-107, 108-109, 110-112
 Глюкофураноза 99
 Гомологическая разность 11
 Гомологический ряд 11, 18
- Д
- Двойные связи 6, 17
 Двухатомные спирты (гликоли) 39
 окисление 44, 71
 поликонденсация 43
 получение 20, 23, 40
 Дегидратация спиртов 22, 42-43
 Дегидрирование
 предельных углеводородов 22, 23
 спиртов 44, 59
 Дегидрогалогенирование 22, 23, 86, 87
 Дегидроциклизация 29, 55
 Декалин 33
 Декстрины 111, 113
 Диазогидрат 136
 Диазосоединения
 из анилина 120-126, 129, 136-137
 из п-метиланилина 143
 реакции без выделения азота 140-141
 реакции с выделением азота 137-139
 Диазосоставляющие красителей 140-142
 Диазотат 136
 Диазотирование 125
 Диамины 119
 Диастереоизомеры 92
 Диацетат целлюлозы 117
 Дивинил см. Бутадиен-1,3
 Диеновые углеводороды 18-24
 Дикетопиперазин 134
 Диметиламин 10
 Диметиланилин 10
 Диметилбензолы см. Ксилолы
 Диметилкетон см. Ацетон
 Диметиловый эфир 9, 43
 Диметилолмочевина 66
 Диметилформамид 80
 Динитроцеллюлоза 118
 Дисахариды 105-110
 восстанавливающие 106-108
 невосстанавливающие 108-110
 Дифенил 8, 12
 Дифениламин 129
 Дифенилкетон см. Бензофенон
 Дифенилметан 8, 12
 Дифенилнитрозоамин 129
 Дихлорметан 72

Дихлорпропан 24

Ж

Жидкость Фелинга 63, 64, 101

Жиры 32, 82

 гидролиз (омыление) 83

 животные 82

 растительные (масла) 82

З

Загустители 85

Заместители

 I рода 26, 32, 126

 II рода 26, 30, 32, 55

 электроакцепторные 26

 электронодонорные 26

Зеркальные изомеры

 моносахаридов 91

И

Изомерия оптическая 87-90

Изонитрил 124

Изопропилбензол 25, 29

Изопропиловый эфир

 уксусной кислоты 43

Изопропилфениламин 119

Ионогенные ПАВ 81

К

Капролактан 135

Капрон 131, 135

Карбамид см. Мочевина

Карбид кальция 22

Карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) 116

Карбонильная группа (карбонил) 56

 влияние на подвижность водорода
 63

Карбоновые кислоты 67-87

 ароматические 68, 69, 71, 83

 высшие 80

 двухосновные 68, 72, 76

 декарбоксилирование 76

Карбоновые кислоты

 диссоциация и образование солей
 73, 74, 86

 галогензамещенные 79

 непредельные 68, 73, 84

Карбоновые кислоты

 образование производных 75-78, 86

 основность 69

 получение 63, 70-73, 86

 предельные 68

 радикалы (ацилы) 70

 реакции в углеводородном радикале
 79, 87

 свойства 73-79

 сухая перегонка кальциевых и ба-
 риевых солей 59-60

 применение в отделочном произ-
 водстве 79-85

Карбоциклические соединения 7

Каучуки 20, 84

 бутадиен-нитрильные (СКН) 35, 84

 бутадиен-стирольные (СКС) 35, 37

Кератин 135

Кетогексозы 97

Кетозы 97, 102

Кетоны 56-67

 ароматические 56, 58

 бисульфитная реакция 61

 восстановление 61

 свойства 60-65

 окисление 63

 получение 58-60

 применение в отделочном произ-
 водстве 66-67

Кислородсодержащие соединения 87-
118

Кислота

 адипиновая 69, 85

 акриловая 69, 73, 84

 аминокапроновая 131, 135

 аминопропионовая 131

 аминоуксусная см. Глицин
 бензойная 9, 69, 71, 83, 138

 бутандиовая см. янтарная

 бутановая 17 см. также масляная
 валериановая 68

 винная 88, 92

 гликолевая кислота 88

 глюконовая 101

 диоксибутановая 91

 диоксиянтарная см. винная
 капроновая 68

Кислота

- котоновая 134
 - лимонная 88
 - линолевая 68
 - линоленовая 68
 - малоновая 68
 - масляная 68, 70, 79
 - метакриловая 69, 85
 - метановая см. муравьиная
 - метилакриловая см. метакриловая
 - молочная 88, 90, 93
 - монооксиантарная см. яблочная
 - муравьиная 68, 70, 74, 76, 79-80
 - оксибензойная см. салициловая
 - α -оксипропионовая см. молочная
 - оксиуксусная см. гликолевая
 - олеиновая 69, 80-81
 - пальмитиновая 68, 80-81
 - пентановая см. валериановая
 - пикриновая 52
 - пропандиовая 72 см. также малоно-
вая
 - пропановая см. пропионовая
 - пропенная см. акриловая
 - пропионовая 68, 70, 72, 73-76
 - сульфаниловая 127
 - терефталевая 69, 83
 - угольная 79
 - уксусная 9, 24, 68, 70, 74, 77
 - фталева 33, 69, 72, 77
 - цистиновая 131
 - щавелевая 68, 70, 71, 74, 75, 76, 86
 - этандиовая см. щавелевая
 - этановая см. уксусная
 - янтарная 69, 76
 - яблочная 88
 - этилендиаминтетрауксусная 32
- Кислотные радикалы (ацилы) 70
- Клетчатка см. Целлюлоза
- Красители (красящие вещества)
общие сведения 141-143
- Крахмал 110-111
- Крашение кубовое 67
- Крезолы 48
- Крекинг углеводов 13, 15, 17
- Котоновая конденсация 65
- Ксантогенат целлюлозы 117

Ксилолы 12, 25

Кумол см. Изопропилбензол

Л

Лавсан (терилен) 83

Лактамы 135

Лактиды 95

Лактоза 107-108

Лактоны 95, 102

Латексы 35, 37

Лейкокислота 67

М

Мальтоза 106-108, 109-111

Манноза 97, 102, 104

Масла 32, 82

Мезоизомеры (мезоформы) 92

Мерсеризация 115

Метан 12, 30

Метаналь 40, 57, 60, 64

Метанол 38, 40, 44 см. также Спирт
метилловый

Метиламин 120

Метиланилин 10, 126

Метилантрацен 12

Метилбензол см. Толуол

Метилглюкозиды 103

Метилизопропилкетон 58

Метилнафталины 12

Метилловый эфир молочной кислоты
94

Метилловый эфир уксусной кислоты 9,
77, 78

Метилфениламин 126

Метилфенилкетон см. Ацетофенон

Метилэтиламин 125

Метилэтилбензол

Метилэтилкетон см. Бутанон

Метилэтиленнитрозоамин 125

Молочный сахар см. Лактоза

Моноамины 119

Монозы см. Моносахариды

Мононитроцеллюлоза 118

Моносахариды 96

брожение 104-105

восстановление 101

классификация 96

Моносахариды
 оксикарбонильная 98, 101
 оптическая изомерия 97-98
 перспективные формулы 99-100
 получение 100
 реакции в оксикарбонильной форме 100-102
 реакции в циклических формах 102-105
 свойства 100-105
 таутомерия 97-100
 α - и β -формы 98
 циклические полуацетальные формы 98
Мочевина (карбамид) 66
Моющая способность 81
Моющие средства 81
Мыло 33, 34, 81

Н

Найлон 85
Насыщенные углеводороды см. Предельные углеводороды
Нафталин 8, 12, 31-33, 72
Нафтил 31
Нафтил амины 121
Нафтолы 48
Неионогенные ПАВ 81-82
Ненасыщенные углеводороды см. Непредельные углеводороды
Непредельные углеводороды
 диеновые см. Диеновые углеводороды
 ряда ацетилена см. Алкины
 ряда этилена см. Алкены
Нитрилы
 акриловой кислоты 84 см. также Акрилонитрил
 бензойной кислоты 10, 139
 гидролиз 72, 139
 α -оксикислот 93
 пропионовой кислоты 72
 уксусной кислоты 10
Нитрильный синтез 72, 73, 84, 87
о-нитроанилин 122
Нитробензол 10, 138

Нитрование
 ароматических соединений 27, 32, 56, 127-128
 предельных углеводов 13
Нитроглицерин 46
Нитрозоамины 125-126, 129
Нитрозодиметиланилин 126
Нитролаки 118
Нитрометан 10
Нитрон 80, 84
Нитронафталины 32, 122
Нитросоединения
 ароматические 10
 восстановление нитрогруппы 122
 жирного ряда 10, 14-15
Нитроцеллюлоза 117
Нитрохлорбензол 27

О

Одноатомные спирты 38-46
 отдельные представители 45-46
 свойства 40-44
 способы получения 39-40
Озаны 102
Окисление
 альдегидов 63, 65, 71, 86
 алкенов 20, 23, 70, 86
 алкинов 20
 анилина 126
 гомологов бензола 28, 31, 49, 71
 двухатомных спиртов (гликолей) 71
 кетонов 63
 многоатомных спиртов 71
 моносахаридов 101
 нафталина 33, 72
 предельных углеводов 13, 70
 спиртов 43-44, 58, 71, 86
 фенолов 52-53, 55
Окись этилена 82
Оксигруппа см. Гидроксильная группа
Оксикарбонильная форма моносахаридов 101-102
Оксикислоты 10, 87-96
 оптическая изомерия 87-92
 получение 92-93

- Оксикислоты
 превращения при нагревании 95
 свойства 92-94
- Оксинфталены см. Нафтолы
- Оксинитрилы 61
- Оксинитрильный синтез 93
- Окситолуолы см. Крезолы
- Оксосинтез 60, 71
- Оксицеллюлоза 114
- Олигосахариды см. Дисахариды
- Омыление (гидролиз) см. Гидролиз
- Оптическая активность 88, 90
- Оптическая изомерия 88-90, 97-98
 диоксималяной кислоты 91
 диоксиянтарной (винной) кислоты 92
 молочной кислоты 90
 моносахаридов 97-98
 соединений с несколькими асимметрическими атомами 91-92
- Оптические антиподы 91
 обозначение 91
- Оптические изомеры 91
 обозначения 91
 проекционные формулы 91
- Органические соединения (вещества)
 классификация 6-11, 12
 номенклатура 5-6
- Одинарные (простые) связи 11
- Основания органические 123, 129
- Основность кислот 87
- Отделочное производство 34, 79
 беление 34, 37, 80, 115
 крашение и печать 34, 37, 45, 80, 83, 85
 мерсеризация 46
 подготовка к крашению и печатанию 45, 86
 заключительная отделка 34, 37, 80
 износостойкость 84
 малосминаемая 66, 85
 малоусадочная 66, 85
 улучшение внешнего вида 84
- П**
- Парафин 34
- Пентозы 96, 102
- Пептидные связи (группы) 135
- Пептиды 135
- Первичные амины 118, 121, 124-125, 129
- Первичные спирты 38, 41-43, 58, 61
- Первичный углеродный атом 13
- Пергаментная бумага 113
- Перспективные формулы 99-100, 107, 108-109
- Пиранозы 98
- Пиридин 8
- Пирогаллол 48
- Пирокатехин 48
- Пиролиз углеводородов 15, 17
- Плодовый сахар см. Фруктоза
- Плоскость поляризации 89
- Поверхностно-активные вещества 34, 81-82
 ионногенные 81
 неионогенные 81
- Полиакрилонитрил 84
- Полиамидные смолы 135
- Поливинилацетат 46-47, 80
- Поликонденсация
 диаминов с кислотами 85
 мочевины с альдегидами 66-67
 фенолов с альдегидами 52-54, 56
- Полимеризация
 акрилонитрила 84
 альдегидов 29, 64
 алкенов 20, 23
 ацетилена 20
 винилацетата 46-47, 80
 капролактама 135
 совместная см. Сополимеризация
- Полимеры
 термопластичные 47
 термореактивные 67
- Полипептидные связи 135
- Полипептиды 135
- Полипропилен 23
- Полисахариды высшие 110-118
- Полиформальдегид 634
- Полиэтилентерефталат 83-84
- Полиэферы 83-84
- Полуацетали 98

Полуацетальный (гликозидный) гидроксил 102
Поляризованный свет 88-90
Правило
 Зайцева 22, 42
 замещения в бензольном ядре 26
 Марковникова 19, 39, 42
 Эльтекова 24, 59
Предельные углеводороды
 взаимодействие с галогенами 13, 86
 нитрование 13
 окисление 13
 свойства 13
 способы получения 14
 сульфирование 13
Присоединение
 водорода см. Гидрирование
 воды см. Гидратация
 галогенов 19, 28
 галогеноводородов 19
Пропан 12, 23
Пропаналь 57, 58
Пропандиамин 119
Пропандиол 23, 40
Пропанол 39
2-пропанол 23, 39-40, 44, 59 см. также
 Спирт изопропиловый
Пропанон 9, 17, 40, 44, 59, 60 см. также
 Ацетон
1,2,3-пропантриол 39, 42 см. также
 Глицерин
Пропен 12, 23, 39, 40
Пропеналь 57
Пропилбензол 25
Пропин 12
Пропионилметиламин 124
Пространственная изомерия 88
Простые эфиры 9
 моносахаридов 102-104
 оксикислот 94
 фенолов 51

Р

Радикалы
 ароматические (арилы) 25
 карбоновых кислот (ацилы) 70
Растворимый крахмал 111

Рацемические смеси (соединения) 91
Реактив
 Фелинга см. Жидкость Фелинга
 Швейцера 116
Реакции
 азосочетания 140, 142
 алкилирования см. Алкилирование
 альдольной конденсации 65
 ацилирования см. Ацилирование
 бисульфитная 62
 гидратации см. Гидратация
 гидрирования см. Гидрирование
 гидролиза см. Гидролиз; Омыление
 Гофмана 121, 124, 128
 дегидратации см. Дегидратация
 дегидрирования см. Дегидрирование
 дегидроциклизации 29, 55
 декарбоксилирования 14, 29, 76, 86
 диазотирования см. Диазотирование
 замещения 13, 21, 27, 32-33
 Зинина 122
 Коновалова см. Нитрование предельных углеводородов
 Кучерова см. Гидратация алкинов
 нитрования см. Нитрование
 окисления см. Окисление
 поликонденсации см. Поликонденсация
 полимеризации см. Полимеризация
 присоединения см. Присоединение
 серебряного зеркала 63, 64, 79
 сульфирования см. Сульфирование
 Фиттига-Вюрца 29, 30
 Фриделя-Крафтса 29, 31, 55
 щелочного плавления 49, 80
 этерификации 43, 51
Резорцин 48
Резорцино-формальдегидная смола 53
Ронгалит 67

С

Сахароза 108-109
Связи
 ароматические 7

Связи

- в органических соединениях 6
- двойные см. Двойные связи
- изолированные 12
- кумулярованные 12
- простые 6, 11
- сопряженные 12
- тройные см. Тройная связь

Сернокислый фениламмоний 124

Синтез Вюрца 14, 16, 23

Синтез-газ 14

Синтетические волокна см. Волокна

Синтетические моющие средства 34

Синтетический каучук см. Каучуки

Сложные эфиры 9

- гидролиз (омыление) 82-83
- гликолей 86
- глицерина 43, 82
- карбоновых кислот 43, 77
- моносахаридов 104
- оксикислот 94
- получение 43, 77, 86
- фенолов 51
- целлюлозы (клетчатки) 116-117

Смолы

- мочевино-альдегидные 66-67
- полиамидные 85
- полиэфирные 83-85
- феноло-альдегидные 53-54, 56

Соли

- аминов 123-124
- аминокислот 132-133
- высших кислот (мыла) 33-34, 81
- диазония 125, 129, 136-141
- карбоновых кислот 74, 86
- оксикислот 93-94

Солодовый сахар см. Мальтоза

Сополимеризация 35

Спирт

- бензиловый 9, 39, 40
- виниловый 38, 43, 46, 80
- изопропиловый 39-40
- метиловый 9, 38, 45
- поливиниловый 46-47
- пропиловый 39
- этиловый 38, 45

Спиртовая группа 38

Спирты 38-47

- ароматические 9, 39, 71
- взаимодействие с альдегидами 62, 65

дегидратация 42, 45

дегидрирование 44, 59

замещение гидроксила на галоген 42, 45

многоатомные см. Двухатомные

спирты; Трехатомные спирты

непредельные 38-39

образование

алкоголятов 41

простых эфиров 43

сложных эфиров 43

одноатомные см. Одноатомные спирты

окисление 43-44, 45, 58, 71, 86

подвижность водорода в гидроксиле 41

получение

из альдегидов и кетонов 40

из галогеналкилов 40, 45

из первичных аминов 125

из этиленовых углеводов 39-40

предельные 38-39

применение в отделочном производстве 45-47

Сродство к волокну 142

Стеарокс 82

Стереоизомерия 91-92

Стирол 35, 37

Сульфирование

анилина 127

ароматических соединений 27, 33

нафталина 33

предельных углеводов 13, 16

фенолов 52

Сульфобензол 30 см. также Бензол-сульфо кислота

Т

Таутомерия 96

Таутомерные превращения см. Таутомерия

Текстильные вспомогательные вещества 33, 34, 67, 80, 131
Терилен см. Лавсан
Тетраметилметан 5
Тетрахлорэтилен 37
Тиофен 8
Толуидины 120, 122, 128, 129
Толуол 12, 25, 29, 71, 128
Третичные спирты 38, 41, 42, 43
Третичный углеродный атом 13, 16
Трехатомные спирты см. Глицерин
Триацетат целлюлозы 117
Триаминотрифенилметан 120
Триметиламин 10
Тринитроглицерин 43
Тринитрофенол см. Пикриновая кислота
Тринитроцеллюлоза 117
Трифениламин 119, 122
Трифенилметан 8, 12
Трифенилметановые красители 120
Трихлорэтилен 37
Тройная связь 7
Тростниковый сахар см. Сахароза

У

Углеводородные радикалы (остатки)
Углеводороды
 предельные см. Предельные углеводороды
 непредельные см. Непредельные углеводороды
 производные см. Производные углеводородов
 применение в отделочном производстве 34-38
Углеводы
 простые см. Моносахариды
 сложные несхароподобные см. Полисахариды высшие
 сложные сахароподобные см. Дисахариды
Углерод
 валентные состояния 6
 валентные углы 7, 18
Углубление окраски (цвета) 142

Ф

Фенилгидразин 139
Фенилендиамин 120
Фенол 9, 48
Феноло-формальдегидная смола 53-54
Фенолфталеин 54
Фенолы 48-56
 получение 49-50, 55, 137
 свойства 50-54
Феноляты 50-51
Ферменты (энзимы) 104
Флороглюцин 48
Формальдегид 64 см. также Альдегид муравьиный
Формиат 60, 70, 74
Формил 70
Фотосинтез 100
Фруктоза (плодовый сахар) 97, 99-100, 102
Фруктопираноза 100
Фруктофураноза 100, 108-109
Фуран 8
Фуранозы 98

Х

Хиноидная группировка 141
Хинон 126
Хлорангидрад
 пропионовой кислоты 75
 уксусной кислоты 51, 78, 86
 щавелевой кислоты 86
Хлорангидрады см. Галогенангидриды
Хлорбензол 9, 27, 138
Хлорин 36
Хлорметан 9
о-хлорнитробензол 121
Хлорпропан 40
Хлорэтан 23
Хлористый ацетил см. Хлорангидрид уксусной кислоты
Хлористый бензоил см. Хлорангидрид бензойной кислоты
Хлористый винил 36
Хлористый метил 23
Хлористый метилэтиламмоний 123

Хлористый п-нитрофенилдиазоний
Хлористый п-толилдиазоний 143
Хлористый фениламмоний 125
Хлористый фенилдиазоний 125, 129,
137-141
Хлорнафталин 32
Хромофорные группы 142

Ц

Целлобиоза 107-108, 112, 113
Целлулоид 118
Целлюлоза 111-118
 гидролиз 112-113
 деструкция 113-114
 образование эфиров 116
 строение 111-112
Циклические полуацетальные формы
 моносахаридов 102-105
Циклоалканы 12, 15

Ч

Четыреххлористый углерод 34

Ш

Шелк
 ацетатный 80, 117
 вискозный 117
 искусственный 117
 медно-аммиачный 135
 натуральный (природный) 135
Шерсть 131, 135

Э

Электроноакцепторные заместители
 (группы) 26
Электронодонорные заместители
 (группы) 26
Энант
Энзимы см. Ферменты
Этан 12, 16, 86
Этаналь 9, 43, 59, 60, 65 см. также
 Альдегид уксусный
Этанидиол 39, 40, 42, 43 см. также
 Этиленгликоль
Этанол 38, 42 см. также Спирт этило-
 вый
Этен 12, 15, 18, 17-24, 86
Этиламин 119
Этилбензол 25, 29, 37
Этиленгликоль 39, 44, 46, 82
Этин 18, 30 см. также Ацетилен
Эфиры см. Простые эфиры; Сложные
 эфиры

Я

Явление мутаротации см. Мутарота-
 ция
Явление таутомерии см. Таутомерия

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
1. Основные классы органических веществ, их классификация и номенклатура	4
1.1. Номенклатура органических соединений	5
1.2. Классификация органических соединений	6
2. Углеводороды	11
2.1. Предельные углеводороды – алканы	11
2.2. Непредельные углеводороды	17
2.3. Ароматические углеводороды – арены	24
2.4. Применение углеводородов в текстильном производстве ...	33
3. Кислородсодержащие производные углеводородов	38
3.1. Спирты	38
3.2. Фенолы	48
3.3. Альдегиды и кетоны	56
3.4. Карбоновые кислоты и их производные	67
4. Кислородсодержащие соединения с несколькими функциональными группами	87
4.1. Оксикислоты. Понятие оптической изомерии	87
4.2. Углеводы	95
5. Азотсодержащие соединения	118
5.1. Амины	118
5.2. Аминокислоты. Белки	129
5.3. Азо- и diaзосоединения	136
5.4. Понятие о красителях	140
Тестовые задания для самоконтроля	143
Ответы с комментариями	152
Примерные варианты заданий по контролю знаний студентов	156
Библиографический список	162
Предметный указатель	163

Учебное издание

Людмила Александровна Гарцева,
Виктор Владимирович Васильев,
Сусанна Борисовна Евстигнеева

ОСНОВЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Научный редактор В.Р. Ополовников
Редактор Т.В. Федорова
Корректор Н.Е. Балыкова
Компьютерная верстка С.Б. Евстигнеевой

Подписано в печать 14.04.2009. Формат 1/16 60x84. Бумага писчая.
Плоская печать. Усл.печ.л. 10,23. Уч.-изд.л. 9,78. Тираж 300 экз.

Заказ №

Редакционно-издательский отдел
Ивановской государственной текстильной академии
153000 г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 21
Отпечатано в ОАО «Информатика»
153032 г. Иваново, ул. Ташкентская, 90