

Лекция по химии

Тема: ПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

План

1. Галогеналканы.
2. Спирты.
3. Альдегиды и кетоны.
4. Карбоновые кислоты.

ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ

Галогенпроизводные углеводородов относятся к функциональным производным углеводородов, в которых один или несколько атомов водорода замещен атомами галогенов (F, Cl, Br, J). Они являются реакционноспособными классами органических соединений, используя их, можно синтезировать спирты, тиоспирты, амины и др.

Номенклатура ИЮПАК производит названия галогенсодержащих соединений от названий углеводородов, причем впереди ставится название галогена и цифра, обозначающая, при каком атоме углерода от начала цепи находится галоген. Если в углеводороде присутствуют кратная связь и атом галогена, то начало нумерации определяет кратная связь.

Для галогенпроизводных углеводородов характерны два вида изомерии: структурная изомерия, связанная с изомерией углеводородного скелета и различным положением галогена.

Галогенпроизводные углеводородов получают прямым галогенированием углеводородов, присоединением галогенов или галогенводородов к алкенам и алкинам, замещением кислородосодержащих или других групп на галоген.

Свойства. Благодаря электроотрицательности атома галогена они легко вступают в реакции с металлами (М) и различными нуклеофильными реагентами, что ведет к реакциям замещения атома галогена, отщепления галогенводорода. Известны реакции замещения атома галогена водородом.

СПИРТЫ

Производные углеводородов, в которых один или несколько атомов водорода замещены на *гидроксильную группу* -ОН, называются **спиртами**. Гидроксильная группа является *функциональной группой спиртов*. В зависимости от характера углеводородного радикала спирты подразделяются на ациклические (предельные и непредельные) и циклические.

В зависимости от числа гидроксильных групп в молекуле спирты делятся на *одноатомные, двухатомные, трехатомные и многоатомные*.

Одноатомные алифатические спирты - общая формула гомологического ряда алканолов $C_nH_{2n+1}OH$.

Первым представителем гомологического ряда предельных одноатомных спиртов (алканолов) является метиловый спирт CH_3OH . Начиная с третьего члена гомологического ряда, у спиртов проявляется изомерия положения функциональной группы, а с четвертого - изомерия углеродного скелета.

Если гидроксильная группа находится у первичного углеродного атома, спирт называется *первичным*, если у вторичного - соответственно *вторичным*, у третичного - *третичным*.

В соответствии с правилами номенклатуры ИЮПАК при названии спиртов выбирается самая длинная цепочка углеродных атомов и нумеруется с того конца, к которому ближе гидроксильная группа. Основой названия служит название соответствующего углеводорода с добавлением суффикса *-ол*.

Способы получения предельных одноатомных спиртов:

1. *Гидролиз галогеналканов*. При взаимодействии моногалогенпроизводных предельных углеводородов с *водными растворами щелочей* атом галогена замещается на гидроксильную группу.

2. *Гидратация алкенов*. В присутствии кислот молекула воды присоединяется по двойной углерод-углеродной связи этиленовых углеводородов с образованием спирта. Присоединение протекает по правилу Марковникова, поэтому только при гидратации этилена можно получить первичный спирт.

3. *Восстановление карбонильных соединений*. При пропускании паров альдегида или кетона с водородом над никелевым катализатором происходит восстановление карбонильной группы.

4. Специфическим способом получения этилового спирта является *брожение углеводов*. Например, глюкоза в водном растворе под действием *ферментов* (органических катализаторов белковой природы) претерпевает спиртовое брожение, превращаясь в этиловый спирт.

Свойства. Спирты могут реагировать с разрывом связей O—H, O—C или C—H благодаря их высокой, полярности. В первом случае они проявляют очень слабые кислотные свойства. Водные растворы спиртов не действуют на индикаторы.

Кислотные свойства спиртов. Подобно слабым кислотам, спирты взаимодействуют со щелочными металлами с образованием солей – алкоголятов и выделением водорода.

Реакция этерификации. Важнейшим свойством спиртов является образование *сложных эфиров* с карбоновыми и минеральными кислотами. От молекулы спирта отщепляется атом водорода, а от кислоты – гидроксогруппа.

Спирты горят на воздухе бледно-голубым пламенем с большими выделением тепла.

Дегидратация спиртов. При нагревании спиртов с водоотнимающими средствами происходит отщепление воды. Дегидратация может протекать как внутри одной молекулы (*реакция элиминирования*), так и межмолекулярно.

АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

Органические соединения, в молекулах которых имеется карбонильная группа $>C=O$, называется **карбонильными соединениями или оксосоединениями**. Они делятся на две родственные группы – альдегиды и кетоны. В молекулах **альдегидов** карбонильная группа связана с атомом водорода и с одним углеводородным радикалом, а молекулах **кетонов** – с двумя углеводородными радикалами.

Альдегидами называются органические соединения, содержащие альдегидную группу $-CHO$, связанную с углеводородным радикалом. Первым представителем гомологического ряда является *формальдегид*, в котором альдегидная группа связана с атомом водорода. Общая формула гомологического ряда альдегидов $C_nH_{2n}O$. Для альдегидов характерен единственный тип изомерии - *изомерия углеводородного скелета*. Поскольку альдегидная группа всегда занимает конечное положение в углеводородной цепочке, изомерии положения функциональной группы в ряду нет.

В соответствии с правилами номенклатуры ИЮПАК при построении названий альдегидов:

1) выбирается самая длинная цепочка углеводородных атомов, начиная от углерода карбонильной группы, получающего первый номер;

2) к основе названия – предельному углеводороду с тем же числом углеродных атомов – добавляется суффикс – *аль*;

3) перед названием перечисляются положение и названия заместителей в цепи. Наряду с международной номенклатурой для альдегидов широко используются тривиальные названия.

Кетонами называются органические вещества, в молекулах которых карбонильная группа связана с двумя углеводородными радикалами. Кетоны являются *межклассовыми изомерами* альдегидов, поскольку имеют ту же общую формулу $C_nH_{2n}O$, однако простейший представитель ряда – ацетон – имеет три углеродных атома. В отличие от альдегидов, помимо изомерии углеродного скелета для кетонов характерна и изомерия положения функциональной группы.

Способы получения карбонильных соединений

1. *Окисление спиртов* - является общим способом получения альдегидов и кетонов. В промышленности в качестве окисления используют кислород воздуха в присутствии катализаторов.

2. *Гидратация алкинов* - ацетиленовые углеводороды присоединяют молекулу воды в кислой среде в присутствии солей двухвалентной ртути.

3. *Окисление углеводов* - в промышленности разработаны экономичные и эффективные способы получения альдегидов и кетонов из углеводородного сырья.

Свойства оксосоединений. Для альдегидов и кетонов характерны реакции присоединения (циановодорода, водорода, спиртов, аминов, других альдегидов). Альдегиды в отличие от кетонов очень легко окисляются. Эти реакции используются как в целях органического синтеза, так и для качества обнаружения альдегидов. Качественной реакцией на альдегидную группу служит реакция серебряного зеркала, реакция Троммера.

КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Карбоновые кислоты – это производные углеводородов, содержащие функциональную карбоксильную группу –COOH. Общая формула карбоновых кислот: $R(-COOH)_n$, где n – число карбоксильных групп, определяющее основность кислоты.

По числу карбоксильных групп в молекуле карбоновые кислоты делятся на *одноосновные, двухосновные и многоосновные*. По типу углеводородного радикала, связанного с карбонильной группой, различают *предельные, непредельные и ароматические* кислоты.

По международной заместительной номенклатуре название кислоты производят от названия соответствующего углеводорода с добавлением окончания – овая и слова кислота. Нумерацию цепи всегда начинают с атома углерода карбоксильной группы.

Для синтеза карбоновых кислот можно использовать один из перечисленных методов.

Окисление алканов. Ряд кислот в промышленности получают окислением предельных углеводородов. Практическое значение имеет каталитическое окисление метана до муравьиной кислоты.

Окисление алкенов. Алкены с неразветвленной углеродной цепочкой окисляются по месту двойной связи с образованием карбоновых кислот.

функциональные группы, сопровождающаяся образованием побочных низкомолекулярных продуктов (воды, аммиака, хлороводорода и др.). Поэтому элементные составы полимеров и исходных веществ не совпадают. Этим поликонденсация отличается от полимеризации. Поликонденсация протекает по ступенчатому механизму, при этом промежуточные продукты являются стабильными, то есть поликонденсация может остановиться на любой стадии. Образующиеся низкомолекулярные продукты реакции могут взаимодействовать с промежуточными продуктами поликонденсации, вызывая их расщепление (гидролиз, аминолиз, ацидолиз и т.д.).

Поликонденсацию проводят либо в расплаве, либо в растворе, либо на межфазной границе. Методом поликонденсации получают примерно $\frac{1}{4}$ часть выпускаемых полимеров, например, поликапроамид (капрон), полигексаметиленадипинамид (найлон) $(-\text{NH}(\text{CH}_2)_6-\text{NHCO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-)_n$, полиэфиры - полиэтилентерефталат $(-\text{OCC}_6\text{H}_4(\text{CO})\text{OCH}_2\text{CH}_2-)_n$, полиуретаны $(-\text{OROCONHR}'\text{NHCO}-)_n$, полисилоксаны $(-\text{SiR}_2-\text{O}-)_n$, полиацетали $(-\text{OROCHR}'-)_n$, фенолформальдегидные смолы $(-\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}-\text{CH}_2-)_n$, мочевиноформальдегидные смолы и другие.

Строение полимеров

Макромолекулы могут быть линейными, разветвленными и сетчатыми. Линейные полимеры образуются при полимеризации мономеров или линейной поликонденсации. Разветвлённые полимеры могут образоваться как при полимеризации, так и при поликонденсации. Сетчатые полимеры образуются в результате сшивки цепей при вулканизации, образовании термореактивных смол и так далее. Форма макромолекул влияет на структуру и свойства полимеров.

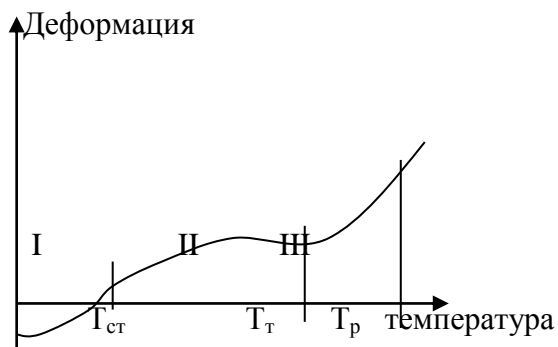
Линейные и разветвлённые макромолекулы из-за способности атомов и групп атомов вращаться вокруг одинарных связей постоянно изменяют свою пространственную форму, или, другими словами, имеют много конформационных структур. Это свойство обеспечивает гибкость макромолекул, которые могут изгибаться, скручиваться, распрямляться. Поэтому для линейных и разветвленных полимеров характерно высокоэластичное состояние, то есть способность к обратимой деформации под действием относительно небольших внешних сил. Они также обладают термопластичными свойствами, то есть способны размягчаться при нагревании и затвердевать при охлаждении без химических превращений. При разветвлении полимеров эластические термопластичные свойства уменьшаются. При образовании сетчатой структуры термопластичность теряется.

Кристаллическое состояние полимеров.

Некоторые полимеры в определенных условиях могут иметь кристаллическую структуру. Способны кристаллизоваться только стереорегулярные полимеры. Процесс кристаллизации протекает через несколько стадий. 1 стадия – возникновение пачек – ассоциатов упорядоченно расположенных молекул. Из пачек образуются фибриллы и сферолиты. Фибриллы представляют собой агрегаты пачек продолговатой формы, а сферолиты – игольчатые образования, радиально расходящиеся из одного центра. Наконец, из фибрилл и сферолитов образуются единичные кристаллы. Между кристаллами находятся участки с неупорядоченной структурой (аморфные области). Поэтому такие полимеры характеризуются определенной степенью кристалличности, например, степень кристалличности полиэтилена может достигать 80%.

Физическое состояние аморфных полимеров

Аморфные полимеры находятся в стеклообразном, высокоэластичном и вязкотекучем состояниях. Для определения температурных границ существования этих состояний изучают зависимость деформации полимера от температуры, на основании которой строят термодинамическую кривую.



При низкой температуре полимер находится в стеклообразном состоянии (область I), в котором полимер ведёт себя как упругое твёрдое тело. При повышении температуры полимер переходит в высокоэластичное состояние, свойственное высокомолекулярным соединениям (область II). Высокоэластичное состояние проявляется в интервале температур от $T_{ст}$ (температуры стеклования) до T_t (температуры текучести). Если температурный интервал $T_{ст}-T_t$ достаточно широк и захватывает обычные температуры, то такие полимеры называют эластичными или эластомерами, или каучуками. Полимеры с узким интервалом температур $T_{ст}-T_t$, смещенным в область повышенных температур, называют пластиками или пластомерами. При обычных температурах пластики находятся в стеклообразном состоянии. При температуре выше T_t (область III) полимер переходит в вязкотекучее состояние. Повышение температуры выше T_p ведет к деструкции, разрушению полимера. Вещество в вязкотекучем состоянии под действием напряжений сдвига течёт как вязкая жидкость, причём деформация полимера является необратимой (пластической).

Свойства полимеров

Химические свойства полимеров зависят от состава, молекулярной массы и структуры. Полимерам свойственны реакции соединения макромолекул поперечными связями, взаимодействие функциональных групп друг с другом и низкомолекулярными веществами, деструкция. Наличие у макромолекул двойных связей и функциональных групп обуславливает повышение реакционной способности полимеров.

Вследствие наличия двойных связей и функциональных групп отдельные макромолекулы могут сшиваться поперечными связями, например, при вулканизации каучука происходит переход линейных макромолекул в сетчатую структуру резины (0,5-5% серы) или эбонита (более 20% серы).

К реакциям взаимодействия функциональных групп с низкомолекулярными веществами относятся галогенирование полиолефинов, гидролиз полиакрилатов и др. Полимеры могут подвергаться деструкции, то есть разрушению под действием кислорода, света, теплоты и радиации. В результате деструкции уменьшается молекулярная масса макромолекул, изменяются физические и химические свойства. Процесс ухудшения свойств полимеров во времени в результате деструкции называется старением и в конце концов полимеры становятся непригодными для дальнейшего применения. Для замедления деструкции вводят стабилизаторы, чаще всего антиоксиданты, то есть ингибиторы реакции окисления (фосфиты, фенолы, ароматические амины).

Механические свойства полимеров

Они определяются элементарным составом, молекулярной массой, структурой и физическим состоянием макромолекулы.

Механическая прочность полимеров возрастает с увеличением их молекулярной массы, при переходе от линейных к разветвленным и далее к сетчатым структурам. Стереорегулярные структуры имеют более высокую прочность, чем полимеры с разупорядоченной структурой. Дальнейшее увеличение механической прочности полимеров наблюдается при их переходе в кристаллическое состояние. Механическая прочность может быть также повышена путём добавления наполнителей, например, сажи и мела, армированием волокнами (например, стекловолокном).

Электрические свойства полимеров

По этим свойствам все вещества подразделяются на диэлектрики, полупроводники и проводники.

Диэлектрики имеют очень низкую проводимость ($\sigma < 10^{-8} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$), которая увеличивается с повышением температуры. Большинство полимеров относится к диэлектрикам. Однако их диэлектрические свойства лежат в широких пределах и зависят от состава и структуры макромолекул, в значительной степени определяются наличием, характером и концентрацией полярных групп в макромолекулах. Наличие галогенных, гидроксильных карбоксидных и других полярных групп ухудшают диэлектрические свойства полимеров. Поэтому хорошими диэлектриками являются полимеры, не имеющие полярных групп, такие, как фторопласт, полиэтилен, полиизобутилен, полистирол. С увеличением молекулярной массы полимера улучшаются его диэлектрические свойства. При переходе к стеклообразному к высокоэластичному и вязкотекучему состояниям возрастает удельная электрическая проводимость.

Некоторые функциональные группы, например, гидроксильные, обуславливают гидрофильность полимеров. Такие полимеры поглощают воду, которая приводит к повышению электрической

проводимости. Поэтому гидроксильные группы связывают между собой или с другими группами реакциями конденсации. Полимерные диэлектрики широко используют в электро- и радиотехнике как материалы различных электротехнических изделий, защитных покрытий кабелей, проводов, изоляционных эмалей и лаков.

К органическим полупроводникам относят вещества, электрическая проводимость которых лежит в пределах 10^{-10} – 10^{-3} Ом⁻¹см⁻¹. Электрическая проводимость полупроводников возрастает с увеличением температуры и при воздействии света. Некоторые полимеры с системой сопряженных двойных связей обладают полупроводниковыми свойствами, которые обусловлены наличием нелокализованных π -электронов сопряженных двойных связей. Примеры органических полупроводников: полиацетилен $(-\text{CH}_2=\text{CH}_2-)_n$, поливинилены $(-\text{CH}=\text{CR}-)_n$, полинитрилы $(-\text{N}=\text{CR}-)_n$ и другие. Электрическая проводимость может резко возрастать при химическом или электрохимическом окислении или восстановлении некоторых полимеров, например, полиацетилена, полианилина $(-\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2-)_n$, полипиролла $(-\text{C}_4\text{H}_3\text{N}-)_n$, других. При электрохимическом окислении в состав полимера внедряются анионы, например, ClO_4^- , при восстановлении – катионы (например, Li^+). Такие органические полупроводники применяют в качестве электродных материалов аккумуляторов, пластин конденсаторов, материалов сенсоров, а в перспективе и для замены металлов (органические металлы).

Смесь некоторых полимеров, находящихся в аморфном состоянии, например, полиэтиленоксида $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)_n$ с солями металлов, например, LiClO_4 , обладает ионной проводимостью. Такие твёрдые электролиты могут получить применение в аккумуляторах.

Применение полимеров

На основе полимеров получают следующие материалы: волокна, плёнки, резины, лаки, клеи, пластмассы, композитные материалы (композиты).

Волокна получают путём продавливания растворов или расплавов полимеров через тонкие отверстия (фильеры) в пластине с последующим затвердеванием. К волокнообразующим полимерам относятся полиамиды, полиакрилонитрилы и другие.

Полимерные плёнки из расплавов полимеров используют в качестве электроизоляционного и упаковочного материала, основы магнитных лент и так далее.

Лаки – растворы плёнокообразующих веществ в органических растворителях. Кроме полимеров, лаки содержат вещества, повышающие пластичность (пластификаторы), растворимые красители, отвердители и др. Применяются для электроизоляционных покрытий, в качестве основы грунтовочного материала и лакокрасочных эмалей.

Клеи – композиции, способные соединять различные материалы за счёт образования прочных связей между поверхностями и клеевой прослойкой. Клеи подразделяют на термопластические, термореактивные и резиновые. В качестве полимерной основы термореактивных клеев служат фенол- и мочевиноформальдегидные и эпоксидные смолы, полиуретаны, полиэферы и др., термопластичных – полиакрилы, полиамиды, поливинилацетаты, поливинилхлорид и другие полимеры.

Пластмассы – это материалы, содержащие полимер, который при формировании изделия находится в вязкотекучем состоянии, а при его эксплуатации – в стеклообразном. Они подразделяются на термопласты и реактопласты. При формовании реактопластов происходит необратимая реакция отвердевания, к ним относятся материалы на основе фенолформальдегидных, мочевиноформальдегидных, эпоксидных и других смол. Термопласты способны многократно переходить в вязкотекучее состояние при нагревании, и стеклообразное – при охлаждении. К ним относятся материалы на основе полиэтилена, полипропилена, политетрафторэтилена, поливинилхлорида, полистирола и др. Кроме полимеров, в состав пластмасс входят пластификаторы (диоктилфталат, дибутилсебацат, хлорированный парафин), снижающие температуру стеклования и повышающие текучесть полимеров; красители и наполнители (графит, сажа, мел, металл, бумага, ткань и др.), улучшающие физико-механические свойства полимеров.

Композиты – состоят из основы (органической, полимерной, углеродной, керамической, металлической), армированной наполнителем (высокопрочными волокнами или нитевидными кристаллами). Армирующие наполнители в значительной степени определяют механические, теплофизические и электрические свойства композитов. Композиты на основе полимеров используются как конструкционные, электро- и теплоизоляционные, коррозионностойкие, антифрикционные материалы в автомобильной, станкостроительной, электротехнической, авиационной, радиотехнической, горнорудной промышленности, космической технике, химическом машиностроении и строительстве.

СПИРТЫ

органические соединения, содержащие одну или несколько функциональных гидроксигрупп OH

Для предельных одноатомных спиртов общая формула $C_nH_{2n+1}OH$

Физические свойства: спирты с числом атомов C < 15 — жидкости, далее — твердые вещества. В спиртах наблюдается значительная ассоциация молекул за счет образования водородных связей

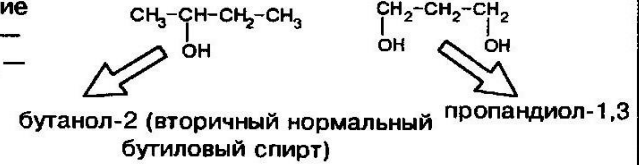
Горение — светлым пламенем

Химические свойства определяются наличием OH-группы

Некоторые спирты имеют исторические названия: C_2H_5OH — винный, $C_3H_5(OH)_3$ — глицерин

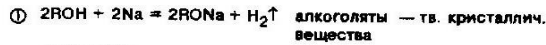
Номенклатура

систематическая (номенклатура ИЮПАК) название углеводорода + ол (с указанием № атома C), диол, триол и т.д.



Реакции с участием водородного атома группы OH

Т.к. O-H связь поляризована — некоторая кислотность

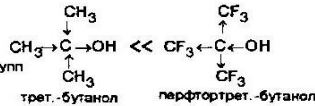


гидролиз

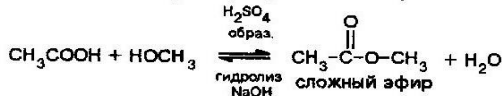


т.к. H_2O — более сильная кислота, чем спирт алкоголяты нельзя получить действием раствора щелочи на спирт

Кислотность: увеличивается с увеличением поляризации OH-групп



② реакция этерификации (с кислотами)

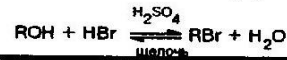


отличие от реакции нейтрализации

неорганические кислоты



Отщепление OH-группы



отдельные члены гомологического ряда
Метанол CH_3OH — особенность — дегидратация с образованием диметилового эфира CH_3-O-CH_3

Получение в промышленности: $CO + 2H_2 \xrightarrow{KAT} CH_3OH$

Этанол C_2H_5OH — растворитель, сырье для бутадиена

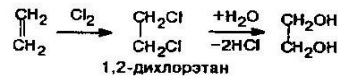
Получение: ферментативное брожение сахаристых в-в:



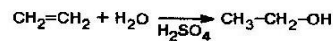
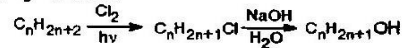
гидратация этилена: $CH_2=CH_2 + H_2O \xrightarrow{H^+} C_2H_5OH$

Этиленгликоль, глицерин — многоатомные спирты. Взаимное влияние OH-групп. Как следствие, увеличение подвижности атомов H — растворяют свежеосажд. $Cu(OH)_2$ с получением синего раствора глицерата меди. Аналогично с этиленгликолем

Получение: из галогенпроизводных

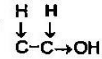


Получение:

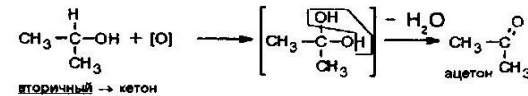
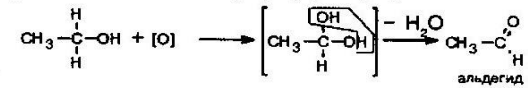


Реакции с участием OH-группы и H-атома — соседнего или ближайшего

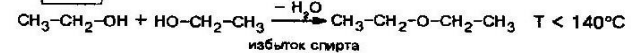
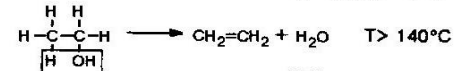
влияние -OH группы: повышение подвижности и реакционной способности H



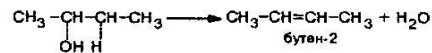
① окисление спиртов (отщепление 2-x H и окисл. их в H_2O , увелич. % O) $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$ + H_2SO_4 , кат. Cu, Pt



② дегидратация — нагрев + H_2SO_4 (конц.), Al_2O_3



вторичные — отщепление H от атома с min H (правило Зайцева), но простые эфиры также образуются



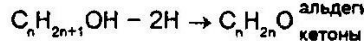
третичные — в основном непредельные углеводороды, т.к. образование эфира затруднено стерическими причинами

АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ



органические соединения, имеющие в своем составе карбонильную функцию

альдегид в переводе на русский — спирт, лишенный водорода



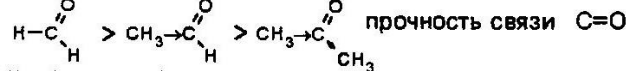
альдегиды
кетоны

ональную группу $\text{C}=\text{O}$ (карбонил)

изомерные соединения, также возможна изомерия углеводородного радикала

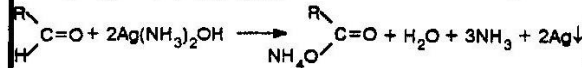
Номенклатура: исторически сложившиеся названия		систематическая номенклатура ИЮПАК
альдегиды	от соотв. кислот	углеводород + «аль»
кетоны	названия радикалов + кетон	углеводород + «он»
$CH_3-C(=O)H$	уксусный альдегид	этаналь
$CH_3-C(=O)CH_2-CH_3$	метилэтилкетон	бутанон-2

Строение: характерные химические свойства определяются наличием поляризованной двойной связи $\overset{\delta^+}{C}=\overset{\delta^-}{O}$. Для альдегидов характерны реакции присоединения к группе $C=O$ молекул воды, спиртов и др.

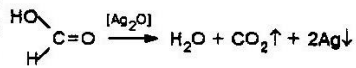


Окисление

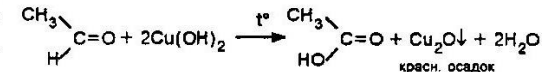
для альдегидов характерна реакция «серебряного зеркала»:



муравьиный альдегид окисляется до CO_2 :



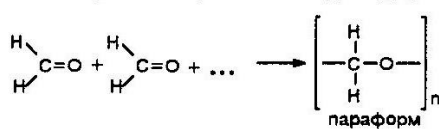
реакция с гидроксидом меди:



кетоны окисляются только сильными окислителями ($K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$), причем происходит разрыв $C-C$ связей:

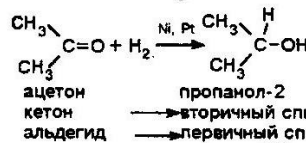


3. Полимеризация (только альдегиды):

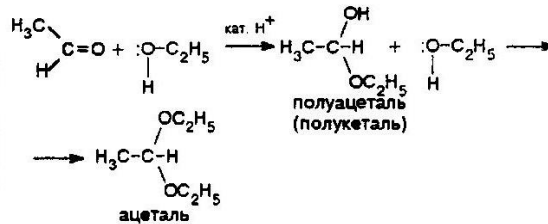


Присоединение по $C=O$

1. Восстановление H_2



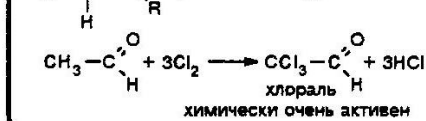
2. Присоединение спиртов (H^+ - кат.)



4. Поликонденсация (с фенолом) — образуется фенолформальдегидная смола

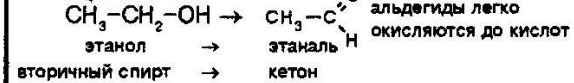
Реакции с участием α -H-атома

$H_3C-C(=O)-H$ — увеличение подвижности α -атома H

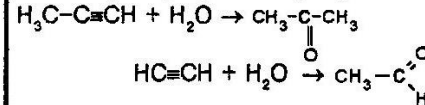


Получение:

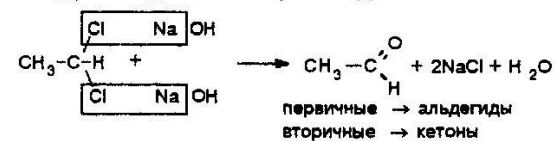
1. Окисление спиртов (O_2 над Cu , $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$):



2. Реакция Кучерова в присутствии солей Hg^{2+} :



3. Гидролиз дигалогенпроизводных:



КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ



предельные одноосновные кислоты

основность = число карбоксильных групп -COOH

органические соединения, содержащие одну или несколько карбоксильных групп: карбонил + гидроксил



Номенклатура

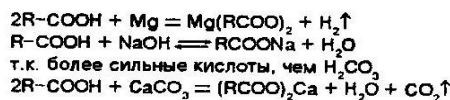
исторические тривиальные названия
 CH_3CH_2COOH пропионовая
 $CH_3CH_2CH_2COOH$ масляная

систематическая ИЮПАК

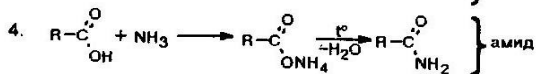
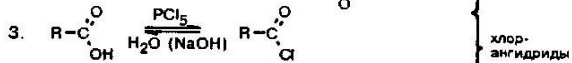
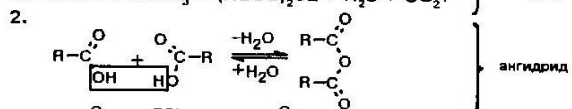
углеводород + к-та
 пропановая
 бутановая

Превращения карбоксильной группы

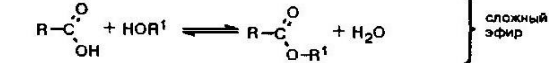
1. как кислоты



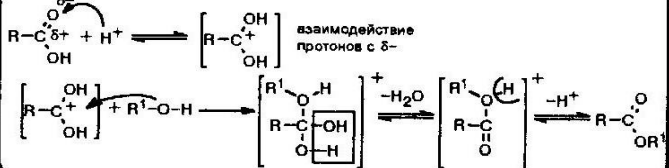
функциональные производные



5. этерификация (катализируется кислотами)



механизм



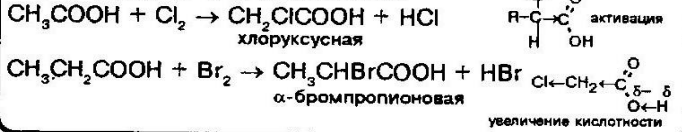
Структура:

Химические свойства определяются

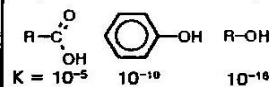
Взаимное влияние карбонила и гидроксила: смещение электронов в C=O группе вызывает смещение электронов в OH и поляризует связь -O-H

В результате

Замещение H- в α -положении



1. увеличение кислотности

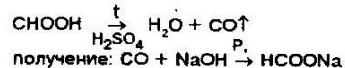
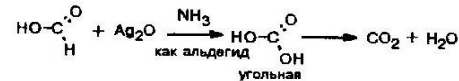


сильнее угольной кислоты
 лакмус — красное окрашивание
 2. Увеличение прочности C=O — связи. Отсутствуют реакции присоединения. Увеличение прочности C-OH — невозможно заместить HNaI

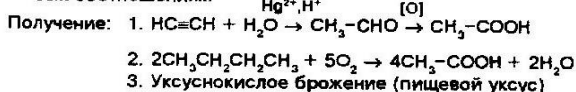
ОТДЕЛЬНЫЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ

① Муравьиная (метановая) кислота — бесцветная жидкость с острым запахом, хорошо растворима в H_2O , довольно сильная кислота, т.к. нет $CH_3 \rightarrow$ группы

особенность — сочетание карбоксильной группы с атомом H

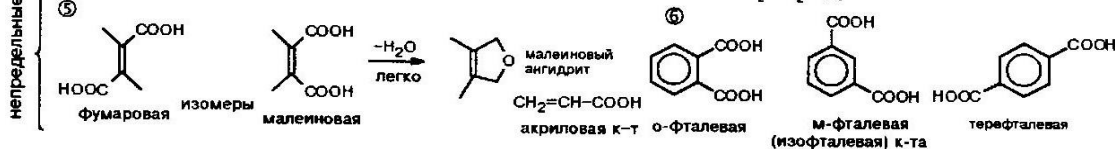


② Уксусная (этановая) кислота — безводная — кристаллич. в-во (ледяная к-та), $t_m = 17^\circ C$, смешивается с водой в любых соотношениях.



③ Пальмитиновая $C_{15}H_{31}COOH$, стеариновая $C_{17}H_{35}COOH$ — тв. в-ва, нерастворимые в H_2O . Смесь — стеарин. Входят в состав жиров.

④ Олеиновая $CH_3(-CH_2)_7-CH=CH(-CH_2)_7-COOH$ способна присоединять H_2 , Br_2 и др.



Получение:

1. окисление спиртов, альдегидов
2. окисление предельных углеводородов ($80-120^\circ C$, $NaOH$, $MnCl_2$ — катализатор, крекинг)