

АНАСТАСИЯ ШУБАНОВА

ОРГАНИЧНА ХИМИЯ

ЗА КАНДИДАТ-СТУДЕНТИ И УЧЕНИЦИ

АНАСТАСИЯ ШУБАНОВА

ОРГАНИЧНА ХИМИЯ

ЗА КАНДИДАТ-СТУДЕНТИ И УЧЕНИЦИ

СОФИЯ

2008

Предложената органична химия е предназначена за кандидат-студенти и ученици от специализираните паралелки с разширено изучаване на химия, както и за ученици с добри познания по химия.

Тематично учебното съдържание следва кандидатстудентския конспект за висшите училища, структурирано в 12 теми. Всяка тема представлява самостоятелно обособена методична единица. Тя отразява обобщен учебен материал от действащото учебно съдържание на всички учебници за СОУ, който е необходим за кандидатстудентските изпити. Материалът е поднесен на съвременно научно ниво. Съобразен е с изискванията и потребностите на специализираните паралелки по химия и биология.

Понятията са характеризирани с всички техни съществени признаци. В съответните теми те са логически структурирани и всяко едно от тях се ползва в целия му обем. Подобен подход е предпоставка кандидат-студентите да могат да решават самостоятелно съответните тестове и задачи.

Представени са и механизмите на най-характерните химични реакции за съответните класове органични съединения. Те са подкрепени с подробно разгледани електронни ефекти. Във всяка тема се ползва методът на сравнение. Сравненията обхващат и отразяват киселинно-основните свойства на тези вещества – научно обобщени знания.

По школки образец учебното съдържание е оформено в точки и всяка точка може да се ползва като самостоятелен фрагмент, подробно развит за конкурс. В резултат на това в темите е допуснато повторение на някои определения.

С предложената методическа разработка, систематизирана и обобщена информация, книгата би била интересна и полезна както за учители, така и за всеки, който подготвя кандидат-студенти.

Анастасия Шубанова

ОРГАНИЧНА ХИМИЯ

ЗА КАНДИДАТ-СТУДЕНТИ И УЧЕНИЦИ

Трето преработено издание
Издателство "Мултипринт"

© Анастасия Тодорова Шубанова, автор, 2008
за контакти тел. 958 75 81

ISBN 954-9811-79-4

С Ъ Д Ъ Р Ж А Н И Е

СТРОЕЖ НА ОРГАНИЧНИТЕ СЪЕДИНЕНИЯ	5
Структурна теория	5
Въглеродни вериги и химични формули.....	10
Стереохимична теория.....	15
Електронна теория.....	20
Изомерия - структурна и пространствена.....	32
ВЪГЛЕВОДОРОДИ. АЛКАНИ	40
АЛКЕНИ	58
АЛКИНИ	74
АРЕНИ (АРОМАТНИ ВЪГЛЕВОДОРОДИ). БЕНЗЕН	86
ХАЛОГЕНОПРОИЗВОДНИ НА АЛКАНИТЕ	107
ХИДРОКСИЛНИ ПРОИЗВОДНИ НА ВЪГЛЕВОДОРОДИТЕ.	
АЛКОХОЛИ И ФЕНОЛИ	124
КАРБОНИЛНИ ПРОИЗВОДНИ НА ВЪГЛЕВОДОРОДИТЕ.	
АЛДЕХИДИ И КЕТОНИ	152
КАРБОКСИЛНИ КИСЕЛИНИ	175
Определение и класификация на карбоксилни киселини.....	175
Наситени мастни монокарбоксилни киселини.....	177
Ароматни карбоксилни киселини.....	197
Бензоена киселина.....	198
Производни на карбоксилните киселини.....	204
Хидроксикарбоксилни киселини.....	212
Мастни хидроксикарбоксилни киселини.....	217
Ароматни хидроксикарбоксилни киселини. Салицилова киселина	218
АЗОТСЪДЪРЖАЩИ ОРГАНИЧНИ СЪЕДИНЕНИЯ	226
Амини	227
АМИНОКАРБОКСИЛНИ КИСЕЛИНИ	244
ВЪГЛЕХИДРАТИ	259
Монозахариди. Глюкоза и фруктоза	262
Дизахариди. Захароза	276
Полизахариди. Нишесте и целулоза	281

СТРОЕЖ НА ОРГАНИЧНИТЕ СЪЕДИНЕНИЯ

Строежът на органичните съединения се разглежда на няколко научни нива в съответствие с развитието на науката химия.

Структурната теория развива представата за химичния строеж на молекулата. Той включва последователността и начина на свързване на атомите в нея в съответствие с валентността им. Химичният строеж се изразява чрез структурни формули в една равнина.

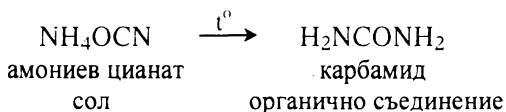
Стереохимичната теория разглежда пространствения строеж на молекулата - пространственото разположение на атомите в нея. Това определя формата на молекулата в тримерното пространство. Символично молекулата се изразява чрез перспективни формули.

Електронната теория разкрива електронния строеж на молекулата. Той включва цялостното разпределение на електронната плътност в нея. Базира се на теорията за строежа на атома и природата на химичната връзка.

СТРУКТУРНА ТЕОРИЯ

До средата на XIX век се натрупва богат емпиричен материал за много органични и неорганични вещества. Осъществяват се първите синтези на органични вещества извън живия организъм:

- синтез на оцетна киселина CH_3COOH от неорганичните вещества въглерод C, водород H_2 и кислород O_2 - Колбе;
- синтез на мазнини - Бертло;
- получаване на карбамид H_2NCONH_2 от амониев цианат NH_4OCN - Вьолер:



I. Предпоставки за създаване на структурната теория

Предпоставките се свеждат до следните научни открития и обобщения:

1. Откриване на вещества с еднакъв качествен и количествен състав, еднаква молекулна маса, но с различни свойства. Такива са:

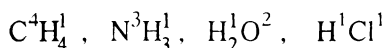
а) сребърен цианат AgOCN , получен от Вьолер и сребърен фулминат AgCNO , получен от Либих;

б) амониев цианат NH_4OCN и карбамид H_2NCONH_2 .

По предложение на Берцелиус (1830 г.) тези вещества са наречени изомери, а явлението изомерия.

2. Създаване на учението за валентността от Франкланд (1852 г.) - класически представи.

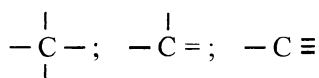
Според тях валентността е свойство на всеки атом от даден химичен елемент да се свързва с точно определен брой атоми от друг химичен елемент. Единица мярка за определянето ѝ е валентността на химичния елемент водород, който винаги е едновалентен. Например:



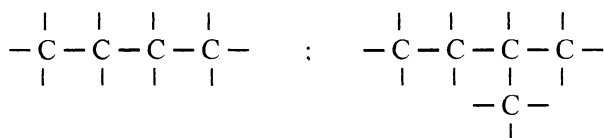
Въз основа на това учение валентността на повечето открити елементи бе определена.

3. Установяване особеностите на въглеродния атом, които се изразяват в следното:

а) в органичните съединения въглеродният атом винаги е четиривалентен - Кекуле (1857 г.):



б) въглеродните атоми могат да се свързват помежду си и да образуват въглеродни вериги - Купър (1858 г.):



Това обяснява големия брой органични съединения.

4. Утвърждаване на класическата атомно-молекулна теория

Класическата атомно-молекулна теория официално е приета на първия световен конгрес на химиците в Карсруе (1860 г.). Уточнени и възприети са единни схващания за основните понятия атом, молекула, химичен елемент, валентност и др.

II. Основни положения на структурната теория

Още през 40-те години на XIX век Жерар разглежда молекулата като единна частица, изградена от атоми, свързани в "определен, но неизвестен ред". Този ред Жерар нарекъл конституция (устройство, разпореждане).

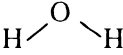
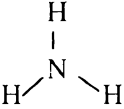
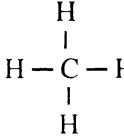
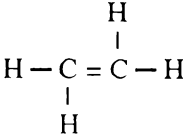
Впоследствие Бутлеров създава теорията за химичния строеж - структурата, устройството на молекулата. Това понятие включва последователността на свързване на атомите в нея, разположението им един спрямо друг в съответствие с тяхната валентност.

В основата на теорията за химичния строеж лежи идеята, че молекулата е познаваема. За първи път в историята на химията като наука се изказва мисълта, че свойствата на веществата зависят от строежа на молекулите им. Въз основа на тази идея теорията за химичния строеж на Бутлеров съществено се различава от конституционната теория на Жерар.

Основните положения на структурната теория са:

1. Молекулите на химичните съединения са изградени от атоми, свързани помежду си в строго определен ред в съответствие с тяхната валентност. Този ред на свързване на атомите в молекулата определя нейната химична структура, т. нар. химичен строеж на веществото. На всяко съединение съответства само една структурна формула, която отразява действителния ред на свързване на атомите.

Символично химичната структура се изразява чрез структурни формули. В тях валентната връзка между атомите се изразява с валентна черта. Например съединенията вода, амоняк, метан, етен имат следните молекулни и структурни формули:

Молекулни формули	H_2O	NH_3	CH_4	C_2H_4
Структурни формули				
	вода	амоняк	метан	етен

Като се съпоставят молекулните и структурни формули, се вижда, че структурните формули освен количествения и качествения състав на молекулата изразяват и действителния ред на свързване на атомите в молекулата. Впоследствие се установява, че химичният строеж изразява и начина на свързване между атомите - вида на химичната връзка.

На всяко химично съединение с молекулен строеж съответства само една структурна формула.

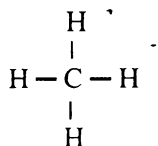
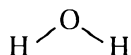
В основата на химичния строеж на молекулата (химичния строеж на веществото) стои валентността на елементите.

На съвременно ниво валентността на елементите се определя от строежа на техните атоми. Числено тя е равна на валентните електрони, с които даден атом образува химични връзки.

2. Атомите и атомните групи, които изграждат молекулата, взаимно си влияят. Това взаимно влияние определя свойствата на молекулата като цяло. То е най-силно между непосредствено свързаните атоми и с разстоянието намалява. Следователно молекулата не е механичен сбор от атоми, независещи един от друг, а качествено нова частица.

Пример 1.

Веществата вода и метан имат следните структурни формули:

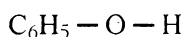
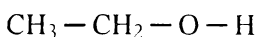


Тези вещества проявяват различни химични свойства. Водата взаимодейства с натрий и се отделя водород, а метанът не реагира с натрий. Следователно водородните атоми имат различно "поведение". Това се дължи на различното влияние на кислородния и въглеродния атоми, пряко свързани с тях. Впоследствие това влияние се обяснява с електроотрицателността χ , защото $\chi(\text{O}) > \chi(\text{C})$. Връзката $\text{H}^{\delta+} \rightarrow \text{O}^{\delta-}$ е полярна, а връзката $\text{H} - \text{C}$ е почти неполярна.

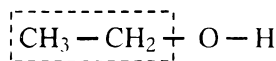
Подобно влияние на атомите и атомните групи се отчита и при органичните съединения, съдържащи една и съща функционална група.

Пример 2:

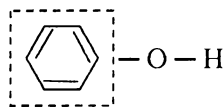
Съединенията етилов алкохол и фенол имат следните химични структури:



От формулите се вижда, че и двете съединения съдържат хидроксилна група $-\text{OH}$, но тя е свързана с различни въглеводородни остатъци - мастен $-\text{C}_2\text{H}_5$ и ароматен $-\text{C}_6\text{H}_5$



мастен
въглеводороден
остатък



ароматен
въглеводороден
остатък

Под тяхното влияние двете съединения проявяват различие в свойствата си (табл. 1).

Днес различното им поведение при химичните взаимодействия се обяснява с електронните ефекти - индукционен при алкохола и мезомерен (доминиращ) при фенола.

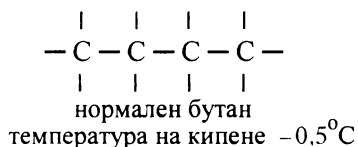
Вещества Свойства	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$
Воден разтвор	неутрален	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{O}^- + \text{H}^+$ киселинен химичен характер
Отнасяне към NaOH	не взаимодейства	$\underbrace{\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^- + \text{H}^+}_{\text{киселинен}} + \underbrace{\text{Na}^+ + \text{OH}^-}_{\text{основен}} \rightleftharpoons \underbrace{\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^- + \text{Na}^+}_{\text{соль}} + \text{H}_2\text{O}$

Таблица 1

3. Свойствата на веществата се определят не само от техния качествен и количествен състав, но и от химичния строеж на молекулите им.

Пример 1:

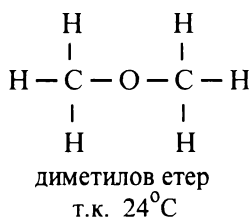
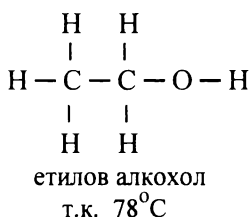
Съществуват две съединения с брутна, молекулна формула C_4H_{10} – бутан и изобутан. Те имат еднакъв качествен и количествен състав, еднаква молекулна маса, но различни свойства, защото имат различен химичен строеж (химична структура) на молекулите.



Тези съединения са синтезирани от Бутлеров. Според него разликата в техните свойства се дължи на различния химичен строеж на молекулите им. Веществата са изомери.

Пример 2:

Молекулите на етанола и диметиловия етер имат еднакъв качествен и количествен състав, еднаква молекулна маса. Те имат молекулна формула C_2H_6O , но различни свойства, защото имат различен химичен строеж.



Примерите показват, че на една молекулна формула може да съответстват няколко структурни формули, т.е. няколко химични структури. Всяка химична структура съответства на едно вещество.

Вещества с еднакъв качествен и количествен състав, с еднаква молекулна маса, но с различна химична структура се наричат изомери, а явление то - изомерия.

Структурната теория утвърди идеята, че химичният строеж е познаваем. Данни за него се получават при изследване свойствата на веществата.

III. Значение на теорията за химичния строеж

Връзката между състава, строежа и свойствата на веществата може да се изрази чрез дадената схема (схема 1):



Схема 1. Връзка между състав, строеж и свойства на веществата

Тази всеобхватност на структурната теория като обща, единна теория за строежа на веществата се потвърждава от приложението ѝ при всички вещества - органични и неорганични. Въз основа на нея се създаде нова класификация на органичните съединения. Стана възможно всички съединения, органични и неорганични, да се представят чрез съответни структурни формули. Да се съпоставя и сравнява химичният им строеж и свойствата, които той обуславя. Тази идея доведе до усилено изучаване строежа на веществата чрез химични и физични методи.

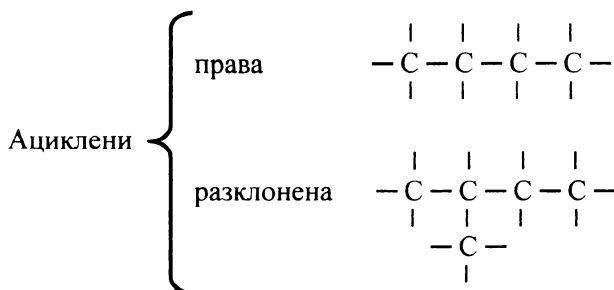
ВЪГЛЕРОДНИ ВЕРИГИ И ХИМИЧНИ ФОРМУЛИ

В органичните съединения въглеродът е четиривалентен. Въглеродните атоми могат да се свързват помежду си и да образуват въглеродни вериги.

I. Видове въглеродни вериги в зависимост от последователността на свързване на въглеродните атоми

В зависимост от последователността на свързване на С-атомите въглеродните вериги биват отворени (ациклени) и затворени (циклични).

Отворените вериги биват прави (нормални) и разклонени.



$$\begin{array}{cccccccc} | & | & | & | & | & | & | & | \\ -C & -C & -C & -C & -C & -C & -C & -C- \\ | & | & | & | & | & | & | & | \end{array} \quad \text{главна}$$

$$\begin{array}{c} -C- \\ | \\ -C- \\ | \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} -C- \\ | \\ -C- \\ | \end{array}} \right\} \text{странична}$$

странична верига

C1=CC=CC=C1N1CCCC1

затворена хетероверига

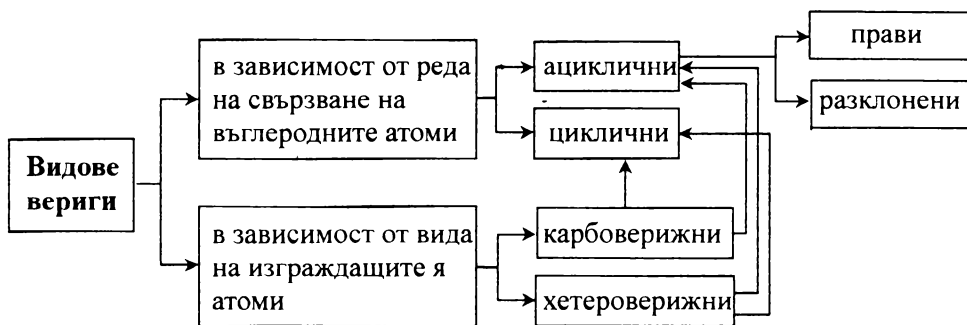
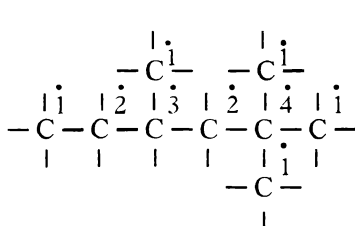


Схема 2. Видове вериги

Във веригата въглеродните атоми може да бъдат свързани само с прости въглерод-въглеродни връзки $\begin{array}{c} | \\ -\text{C}-\text{C}- \\ | \end{array}$ или с прости и сложни въглерод-въглеродни връзки - двойни $\begin{array}{c} | \\ -\text{C}=\text{C}- \\ | \end{array}$ и $\begin{array}{c} | \\ -\text{C}-\text{C}- \\ | \end{array} -\text{C}\equiv\text{C}-$.

III. Видове въглеродни атоми в зависимост от мястото им във въглеродната верига

- първичен - свързан само с един друг C-атом непосредствено;
- вторичен - свързан с два C-атома непосредствено;
- третичен - свързан с три C-атома непосредствено;
- четвъртичен - свързан с четири C-атома.



- 1 - първичен
- 2 - вторичен
- 3 - третичен
- 4 - четвъртичен

IV. Химични формули

1. Брутна, молекулна формула

Химична формула, която отразява качествения и количествения състав на молекулата и молекулната ѝ маса, се нарича брутна, молекулна формула. Тя може да съответства на две и повече вещества. Например:

C_4H_{10} молекулна формула. Съответства на две вещества: нормален бутан и изобутан.

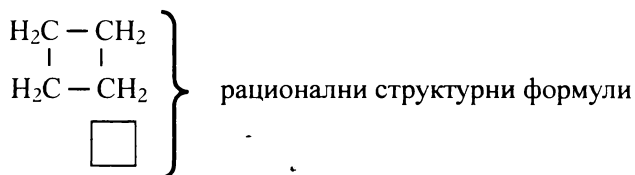
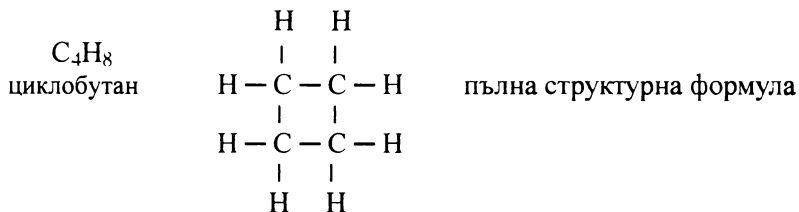
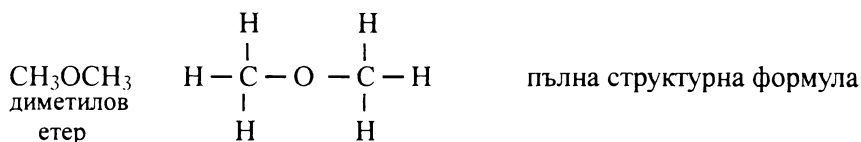
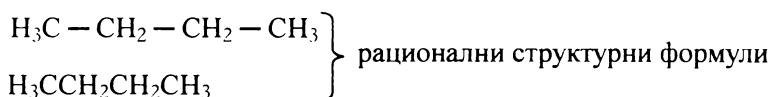
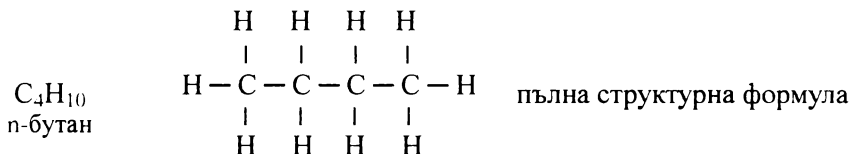
$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ - молекулна формула. Съответства на две вещества: етилов алкохол и диметилов етер.

2. Структурни формули

Химична формула, която изразява химичния строеж на молекулата в една равнина, се нарича структурна формула. В нея валентните връзки са означени с валентни черти.

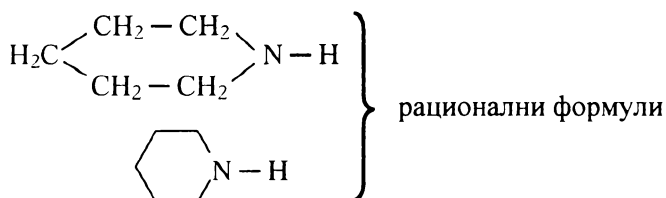
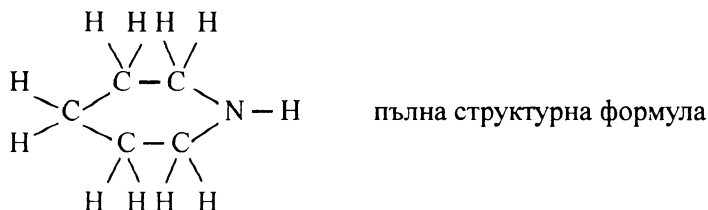
Структурните формули биват пълни и съкратени (рационални). В пълната структурна формула са изписани всички валентни връзки и всички атоми.

Рационалните формули биват няколко вида. При едни от тях отделните групи (алкилови остатъци и функционални групи) са свързани с валентни връзки. Обикновено те оформят главната верига. При други рационални формули валентните връзки не се изписват. Най-съкратените рационални формули се изписват само чрез въглерод-въглеродните връзки. Например:

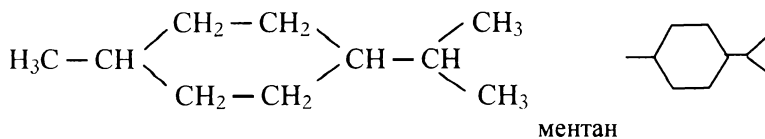
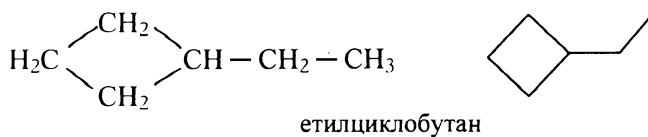
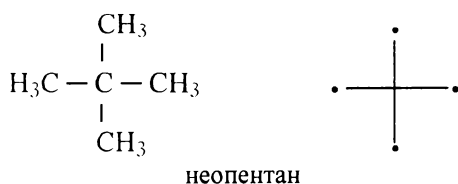
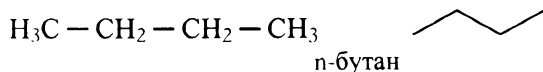


От примерите се вижда, че на едно химично съединение съответстват няколко рационални структурни формули. Като запис те са по-удобни, защото се пести място и време.

Например пиперидинът се изразява със следните структурни формули:

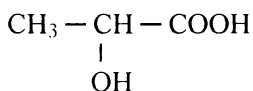


Прието е чрез най-съкратените формули да се изписват само въглерод-въглеродните връзки, като се съблюдава геометрията на молекулата. При следващите примери въглерод-въглеродните връзки са σ -връзки. Затова с най-съкратените формули се изразява σ -скелетът на молекулата.



СТЕРЕОХИМИЧНА ТЕОРИЯ

Класическата теория за химичния строеж на молекулите не може да обясни защо съединения с еднакъв качествен и количествен състав и с еднаква конституция (еднаква структурна формула), проявяват известни различия в свойствата. Например млечната киселина, която се съдържа в млякото, върти плоскостта на поляризованата светлина наляво, а млечната киселина в мускулите - надясно. Двете вещества имат еднаква конституция (еднаква структурна формула).



2-хидроксипропанова
(млечна) киселина

Тези факти са предпоставка за създаване на стереохимичната теория.

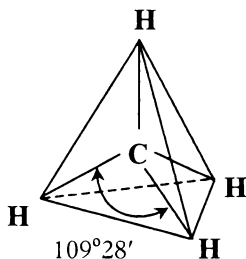
I. Същност на стереохимичната теория

Хипотезата за пространствения строеж на молекулите бе издигната от холандеца Вант Хоф и от французина Льо Бел (1878 г.), работили независимо един от друг.

Според стереохимичната хипотеза въглеродният атом е разположен в центъра на тетраедър (правилна триъгълна пирамида, на която четирите стени са равностранни триъгълници), а валентните му връзки са насочени към върховете на тетраедъра. Те сключват помежду си валентен ъгъл от $109^{\circ}28'$. Това е максималният ъгъл, който може да сключат четири лъча с общо начало. По този начин четирите атома или атомни групи, с които въглеродният атом е свързан (наричат се заместители), са възможно най-отдалечени помежду си. Те са разположени по върховете на тетраедъра. При еднакви заместители химичните връзки са равностойни.

В съответствие с тази хипотеза пространственият строеж на метана CH_4 може да се представи по следните два начина:

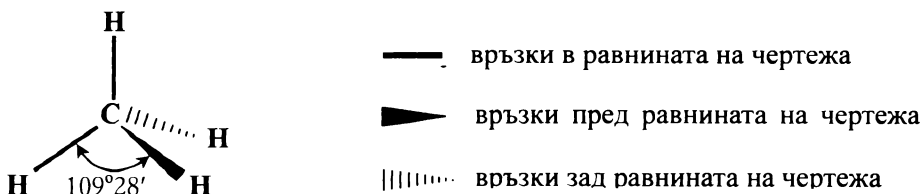
- чрез тетраедричен модел



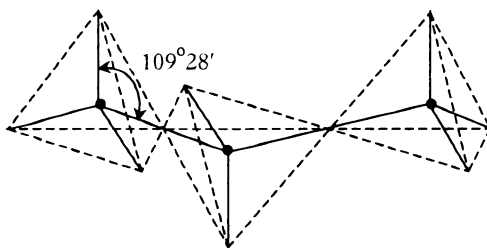
Фиг. 1. Тетраедричен
модел на метана

Тетраедричният модел на метана (фиг. 1) изразява стремежа за най-компактно обкръжение на С-атома при възможно максимално отдалечаване на свързаните с него атоми, т.е. в минимум пространство максимална отдалеченост без пространствено пречене.

- чрез перспективна формула



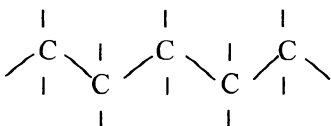
Свързването на въглеродните атоми, чрез прости връзки, във въглеродната верига, може да се представи чрез допиране на тетраедрите с върховете им.



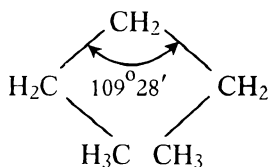
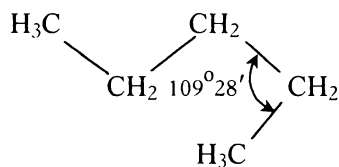
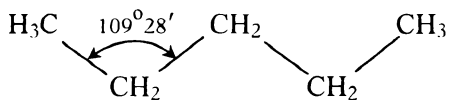
Фиг. 2. Въглеродна верига, изразена чрез тетраедри с общ връх

При наличие на двойна въглерод-въглеродна връзка тетраедрите имат общ ръб, а при тройна връзка - обща стена.

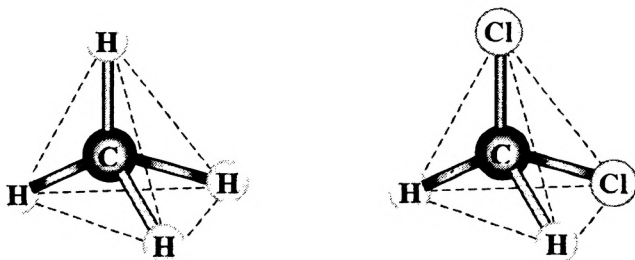
Тъй като въглеродният атом е в средата на тетраедъра, то въглеродната верига е зигзагообразна, начупена.



Някои от възможните форми на въглеродната верига в молекулата на пентана са следните:

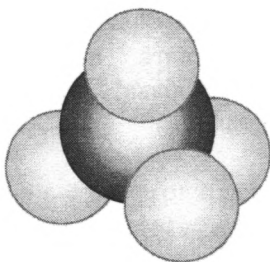


Представата за пространствения строеж на молекулите се получава, ако атомите на химичните елементи се заменят с различни по големина и цвят сфери. По този начин се получава уголемен модел на истинска молекула. (Фиг. 3).



фиг. 3. Молекулни модели на метан и дихлорометан

По точни модели са тези, при които е спазена относителната големина на атомите и пропорциите в разстоянията между тях. Тези молекулни модели представляват копие на истинска молекула, увеличена приблизително около 200 милиона пъти. (Фиг. 4).



Фиг. 4. Молекулен модел на метан

Макар и сравнително точно, моделите само в известна степен отразяват действителния строеж на молекулата.

В началото на XX век стереохимичната хипотеза прераства в стереохимична теория.

Основната идея на стереохимичната теория е следната:

Молекулата има пространствен строеж, т.е. взаимно пространствено разположение на атомите в нея, което

определя геометрията (формата) на молекулата. Обикновено тя е тримерна, но може да бъде равнинна или линейна (понятие въведено в химията). Освен от състава и химичния строеж свойствата на съединенията зависят и от пространствения строеж на техните молекули, взаимното пространствено разположение на атомите в тях.

Стереохимията е крачка към по-пълното вникване в строежа на молекулата. Тя е обща теория за пространствения строеж на химичните съединения органични и неорганични.

Преки доказателства за правилността на теорията са получени няколко десетилетия по-късно с развитието на физичните методи за изследване на молекулния строеж.

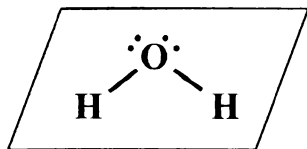
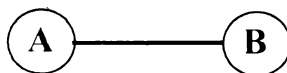
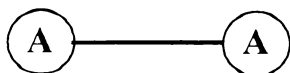
Убедително потвърждение на стереохимичната теория са рентгено-структурните изследвания на кристалите на диаманта. Те доказаха, че валентните ъгли между валентните връзки на въглеродните атоми са $109^{\circ}28'$. С помощта на същия метод бе установено тетраедрично разположение на въглеродните атоми в голям брой органични съединения.

II. Конфигурация и конформация на молекулата

1. Конфигурация

Формата на молекулата (нейната геометрия) се определя от трайното пространствено разположение на атомите в нея. Това трайно пространствено разположение на атомите в молекулата се нарича конфигурация (configuratio - облик). То е статично разположение в двумерното или тримерно пространство.

Например двуатомните молекули от типа A_2 (H_2 , Cl_2 , F_2 и др.) или AB (HCl , NF и др.) имат линейна конфигурация.

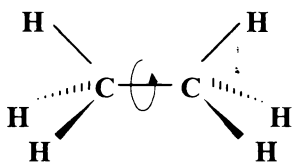


Молекулата на водата има равнинна (плоска) конфигурация с увидна форма.

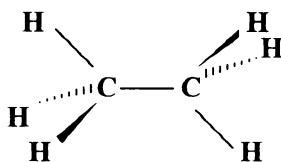
Молекулата на метана има тетраедрична форма и т.н.

2. Конформация

Доказано е, че атомите и атомните групи, свързани чрез прости σ -връзки, могат да извършват известни движения вътре в молекулата. Такова е въртенето около простата σ -връзка. Например в молекулата на етана метиловата група ($-CH_3$) извършва едно завъртане около въглерод-въглеродната връзка за милиардни части от секундата (обикновени условия). В резултат на това въртене се мени разположението на водородните атоми от едната метилова група спрямо водородните атоми от другата. Молекулата минава през различни моментни състояния, наречени конформация (conformis - подобен), т.е. моментни форми на една и съща молекула. Енергетично най-благоприятни са тези конформации, при които водородните атоми в пространството са най-отдалечени. Две от възможните конформации на етана CH_3-CH_3 са следните:



Фиг. 5. Енергетично неизгодна конформация



Фиг. 6. Енергетично изгодна конформация

Молекулите в тези състояния се наричат конформери. В случая са изразени две състояния (конформации) на молекула етан, т.е. състояния на два конформера.

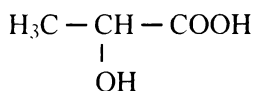
III. Стереои́зомерия

Въз основа на стереохимичната теория стана ясно, че свойствата на химичните съединения зависят и от пространствения им строеж.

При един и същ състав, еднаква молекулна маса и еднакъв химичен строеж (еднаква конституция) има молекули с различен пространствен строеж и от там различни вещества с различни свойства. Явлението се нарича стереои́зомерия, а веществата - стереои́зомери.

Стереои́зомерията се дължи на различната конфигурация или конформация.

Например химичният строеж на млечната киселина се изразява със следната структурна формула:



На една структурна формула може да съответстват поне две перспективни формули, съответно две вещества.

За млечната киселина двете перспективни формули са:



Фиг. 7. Перспективни формули на двата енантиомера на млечната киселина

Изразени са два стереои́зомера на млечната киселина: млечна киселина в млякото и млечна киселина в мускулите:

IV. Значение на стереохимичната теория

Стереохимичната теория е единна, обща, съвременна теория за строежа на веществата - органични и неорганични. Тя доразви и задълбочи идеята на Жерар и Бутлеров за химичния строеж на молекулата, която прераста в стереохимичен строеж. Стана възможно да се обясни богатото разнообразие от неорганични и органични вещества, да се изясни в голяма степен техният пространствен строеж. Доказателство за това е синтезата на вещества с определен строеж и необходими свойства.

Перспективен метод за изясняване строежа на веществото е съвременното направление в химията, което изучава и моделира дизайна на молекулата.

ЕЛЕКТРОННА ТЕОРИЯ

Електронната теория за строежа на органичните вещества се разви въз основа на съвременната теория за строежа на атома и природата на химичната връзка. Тя разкрива електронния строеж на молекулата. Под електронен строеж на молекулата се разбира цялостното разпределение на електронната плътност в нея. За разпределението на електронната плътност определящи са съставът и строежът на молекулата - химичните връзки в нея и електронните ефекти.

I. Основно и възбудено състояние на въглеродния атом

Въглеродът е основният органогенен елемент. Той има пореден номер $Z = 6$. Атомите му съдържат 6 протона в атомното ядро и 6 електрона в електронната обвивка.

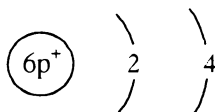
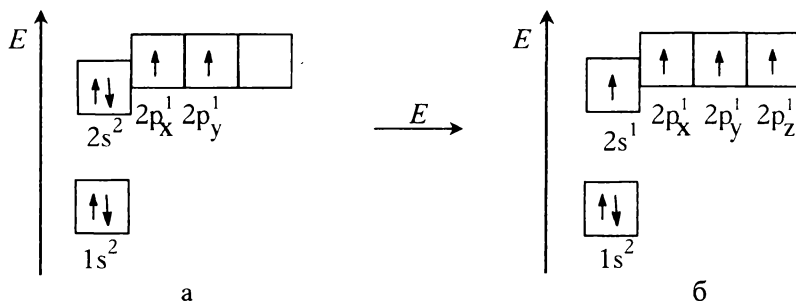


Схема 3. Схема на въглероден атом

Енергетичните диаграми на двете състояния на атома (основно и възбудено) са следните:



Фиг. 8. Енергетична диаграма на C-атом: а) в основно и б) във възбудено състояние

II. Валентни електрони, валентни АО, хибризация

В основно състояние въглеродният атом има два несдвоени електрона ($\cdot\dot{\text{C}}\cdot$), които заемат $2p_x$ -АО и $2p_y$ -АО. Това са неговите валентни електрони. С тях той участва в образуването на химични връзки. Те обуславят неговата втора валентност, характерна за основното му състояние.

Във възбудено състояние въглеродният атом има четири несдвоени електрона ($\cdot\dot{\text{C}}\cdot$). Те заемат валентните атомни орбитали $2s$ -АО, $2p_x$ -АО, $2p_y$ -АО и $2p_z$ -АО.

Валентните атомни орбитали може да се запишат и по следния начин:

$\psi_{2,0,0}$, която записваме като $2s$ -АО;

$\psi_{2,1,-1}$, която записваме като $2p_y$ -АО;

$\psi_{2,1,0}$, която записваме като $2p_z$ -АО;

$\psi_{2,1,1}$, която записваме като $2p_x$ -АО.

С тях той образува химични връзки, затова във възбудено състояние въглеродът е четиривалентен. Това е характерната му валентност във всички органични съединения и образува химични връзки както с хибридни, така и с нехибридни атомни орбитали.

В зависимост от вида и броя на изходните АО при въглеродния атом са възможни следните видове хибризация (табл. 2).

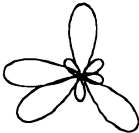
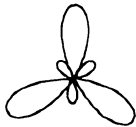
Вид	Название	Изходна АО		Брой хибридни АО	Валентен ъгъл	Геометрия на молекулата
		вид	брой			
sp^3	тетрагонална	една $2s$ три $2p$	4	4	$109^\circ 28'$	
sp^2	тригонална	една $2s$ две $2p$	3	3	120°	
sp	дигонална	една $2s$ една $2p$	2	2	180°	

Таблица 2.

III. Химични връзки в химичните съединения

В органичните съединения повечето химични връзки са ковалентни. Те се осъществяват предимно между атоми на елементи с неметален химичен характер, с близки, но различни стойности на електроотрицателността. Ковалентната химична връзка се осъществява чрез свързваща електронна двойка, като електроните са с противоположни спинове.

А. Видове ковалентни химични връзки

1. Според пространственото припокриване на валентните АО спрямо междудренината ос.

В зависимост от пространственото припокриване на изходните АО и съответните им електронни облаци ковалентната химична връзка бива σ и π (МВВ).

а) σ -връзка

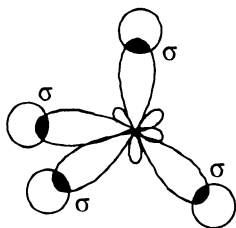
σ -връзката лежи на мислената линия, свързваща ядрата на двата атома (междудренината ос). На тази линия се припокриват изходните АО, заети с по един електрон с противоположни спинове и съответните им електронни облаци (челно припокриване).

Тази връзка е локализирана, двуцентрова, здрава. На нея съответства повишена електронна плътност между двете ядра.

В органичните съединения въглеродният атом образува σ -връзка само с хибридни си атомни орбитали sp^3 , sp^2 и sp -АО. Такава е връзката C–C.

σ -връзка може да се образува и при припокриване на хибридни и не-хибридни атомни орбитали. Такава е връзката C–H в органичните съединения. Тя се образува от припокриването на следните АО: sp^3-s , sp^2-s и $sp-s$.

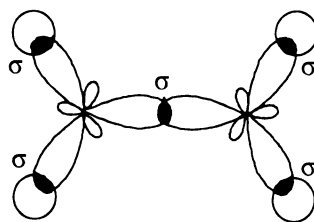
σ -връзки при алканите



Фиг. 9. Молекулно-орбитален модел на метана.

Тетраедричен строеж на молекулата

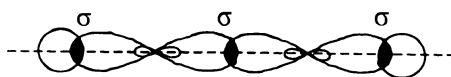
σ -връзки при алкените



Фиг. 10. Орбитален модел на σ -връзка в молекулата на етена.

Равнинен строеж на молекулата

σ -връзки при алкините

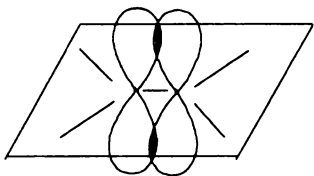


Фиг. 11. Орбитален модел на σ -връзките в молекулата на етина.

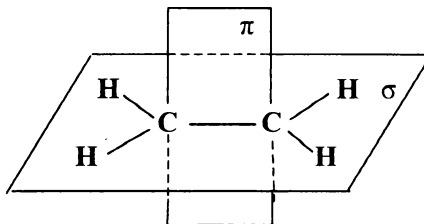
Линеен строеж на молекулата

б) π -връзка

π -връзката се образува при странично припокриване на изходните АО (p, d) и съответните им електронни облаци. Тя лежи над и под мислената линия, свързваща ядрата на двата атома и се образува при наличие на σ -връзка. π -връзката е по-слаба (по-малка област на припокриване на АО) и по-поляризуема от σ -връзката.



Фиг. 12. Орбитален модел на π -връзка в молекулата на етена

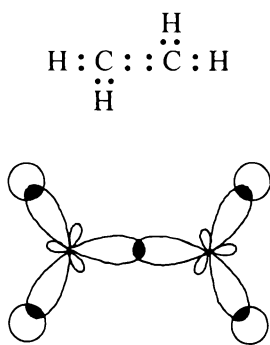


Фиг. 13. Взаимно разположение на равнините на σ и π -връзките в молекулата на етена

2. Според броя на атомите, между които се осъществява ковалентната химична връзка

а) локализирана

Локализирана ковалентна химична връзка се осъществява между два атома. Свързващите електрони са общи само за двата атома, обслужват две ядра, затова локализираната връзка е двуцентрова. Локализирани са всички σ -и част от π -връзките.

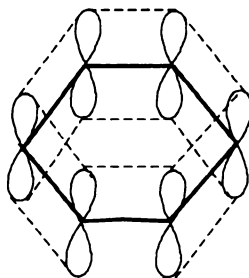


Фиг. 14. Локализирана σ - и π -връзка в молекулата на етена

б) Делокализирана

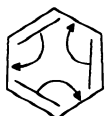
Делокализираната ковалентна химична връзка е предимно π -връзка. Свързващите електрони са общи за повече от два атома, обслужват повече от две ядра, затова делокализираната връзка е многоцентрова. Делокализирана е π -връзката в бензеновото ядро. Тя се образува от шестте p -АО, които се намират при всеки C -атом. Шестте p -АО са перпендикулярни на равнината на

σ -връзката, близко разположени една до друга и успоредни помежду си. Те се припокриват над и под равнината на σ -връзката. Тази електронна връзка е шестелектронна, шестцентрова, делокализирана.

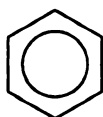


Фиг. 15. Делокализирана π -връзка в молекулата на бензена

Делокализираната π -връзка в бензолното ядро може да се представи схематично по няколко начина:



по Кекуле



с пръстен



с прекъснат пръстен

Според метода на молекулните орбитали (ММО) от шест p -АО в бензолното ядро се образуват три свързващи π -молекулни орбитали (π -МО) и три антисвързващи π -молекулни орбитали (π^* -МО). Шестте p -електрона заемат трите свързващи π -МО, които са по бедни на енергия от изходните p -АО.

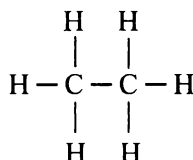
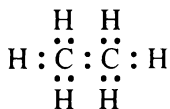
3. Според броя на свързващите електронни двойки между два атома

Според броя на свързващите електронни двойки между два атома ковалентната химична връзка бива проста и сложна (кратна).

а) проста ковалентна химична връзка

Проста ковалентна химична връзка се осъществява посредством една свързваща електронна двойка между два атома.

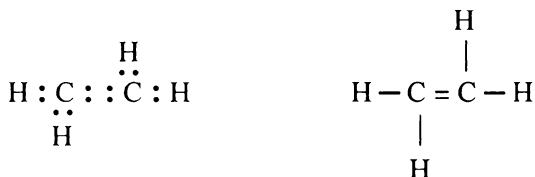
Такива са всички σ -връзки в алканите.



б) сложна (кратна) ковалентна химична връзка

Сложна ковалентна химична връзка се осъществява посредством две или три свързващи електронни двойки между два атома. В зависимост от това сложните връзки биват двойни (две свързващи електронни двойки) и тройни (три свързващи електронни двойки).

- двойна ковалентна химична връзка



Въглеродният атом при двойната химична връзка е в sp^2 -хибридно състояние.

- тройна ковалентна химична връзка



Тройна ковалентна химична връзка образува въглероден атом в sp -хибридно състояние.

4. Според разположението на свързващата електронна двойка между двете ядра.

Според разположението на свързващата електронна двойка (електронна плътност) между двете ядра ковалентната химична връзка бива неполярна и полярна.

а) неполярна ковалентна химична връзка

Неполярна ковалентна химична връзка се осъществява между атоми на един и същ химичен елемент предимно с неметален химичен характер. Свързващата електронна двойка принадлежи по равно на двете ядра. Електронната плътност е симетрично разположена между двете ядра. Такава е връзката C—C в алканите.

б) полярна ковалентна химична връзка

Полярна ковалентна химична връзка се осъществява между атоми на различни химични елементи с различни, но близки по стойности на електроотрицателността. Свързващата електронна двойка е частично изтеглена към атома на елемента с по-голяма електроотрицателност. Електронната плътност е несиметрично разположена между двете ядра, в резултат на което възникват частични заряди. Такива са връзките $\text{O}^{\delta-} \leftarrow \text{H}^{\delta+}$, $\text{C}^{\delta+} \rightarrow \text{Cl}^{\delta-}$ и др.

5. Според механизма на образуване

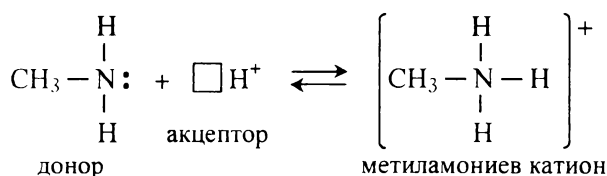
а) чрез sdвояване на единичните електрони на взаимодействащите атоми

Обща свързваща електронна двойка се образува от единичните (не-сдвоени) електрони на двата атома. За сдвояването им електроните трябва да

бъдат с противоположни спинове, а взаимодействащите атоми на благоприятно разстояние ($\min E$).

б) по донорно-акцепторен механизъм

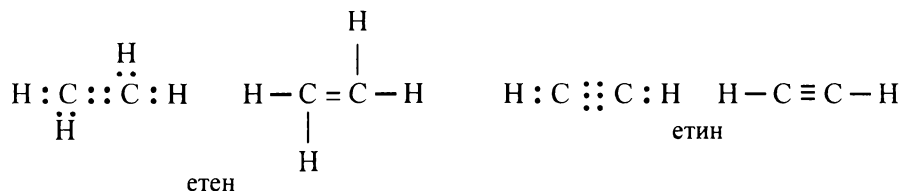
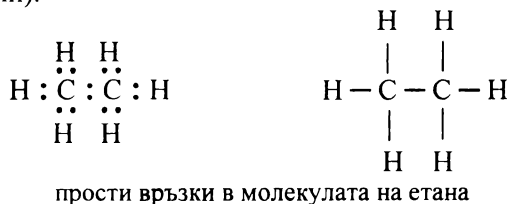
Донорът предоставя своята неподделена електронна двойка за образуване на ковалентна химична връзка, а акцепторът - вакантната си атомна орбитала. След образуването си тя по нищо не се различава от ковалентните химични връзки, образувани чрез sdвояване на електроните. Такава е връзката в метиламониевия катион:



Б. Особености и физични характеристики на ковалентната химична връзка

1. Кратност

Определя се от броя на общите (свързващи) електронни двойки между два атома. Според кратността си ковалентните връзки биват прости и сложни (кратни).



Сложни въглерод-въглеродни връзки: двойна в молекулата на етена и тройна в молекулата на етина

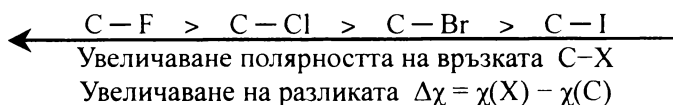
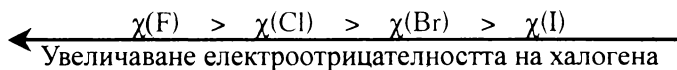
2. Полярност

Определя се от разликата в електроотрицателността на съответните химични елементи. Например химичните връзки $\text{C}^{\delta_1^+} \rightarrow \text{Cl}^{\delta_1^-}$ и $\text{C}^{\delta_2^+} \rightarrow \text{Br}^{\delta_2^-}$ имат различна степен на полярност (различно $\Delta\chi$), защото $\chi(\text{Cl}) \neq \chi(\text{Br})$. Това показва, че $\delta_1^+ \neq \delta_2^+$ и $\delta_1^- \neq \delta_2^-$.

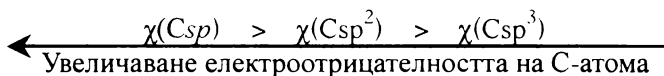
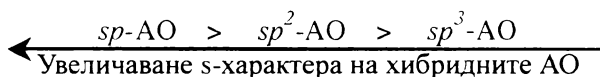
Върху поляриността на химичните връзки, а от там и върху цялостното разпределение на електронната плътност в молекулата влияят множество фактори:

а) разликата в електроотрицателността на двата елемента

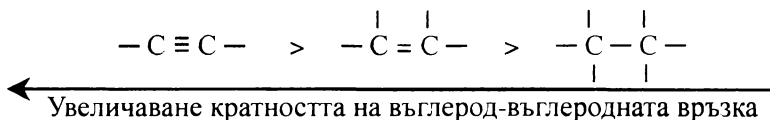
Колкото по-голяма е тази разлика, толкова по-полярна е ковалентната връзка. Например разликата $\Delta\chi = \chi(X) - \chi(C)$ за различните халогенни елементи е различна ($X = F, Cl, Br, I$).



б) s-характерът на хибридните АО и кратността на въглерод-въглеродната връзка



Колкото по-голям е s-характерът на хибридните АО, толкова по-електроотрицателен е C-атомът в това хибридно състояние.

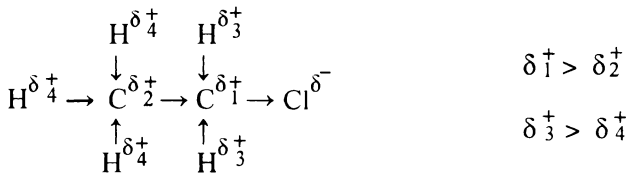


в) електронните ефекти

Електронни ефекти възникват в многоатомни молекули на химични съединения. Те биват индукционни и мезомерни. Под тяхно влияние една химична връзка може да се превърне от неполярна в полярна или поляриността ѝ да се измени (да се увеличи или намали).

- индукционен ефект

Възниква в многоатомна молекула при наличие на силно полярна връзка. Например връзката $C^{\delta+} \rightarrow Cl^{\delta-}$ в едноклороетана е силно полярна, защото $\chi(Cl) > \chi(C)$. Тя поляризира останалите връзки. Този индукционен ефект се предава само по σ -връзката и затихва с разстоянието. Означава се по следния начин:



Индукционният ефект бива положителен и отрицателен.

Атоми и атомни групи, които подават електронна плътност, проявяват положителен индукционен ефект (+I). Такива са алкиловите въглеводородни остатъци +I(-R).

Атоми и атомни групи, които изтеглят към себе си електронна плътност проявяват отрицателен индукционен ефект (-I). С отрицателен индукционен ефект са хидроксилната група -I(-OH), нитрогрупата -I(-NO₂) и др.

- ефект на спрягане (мезомерен ефект, М-ефект)

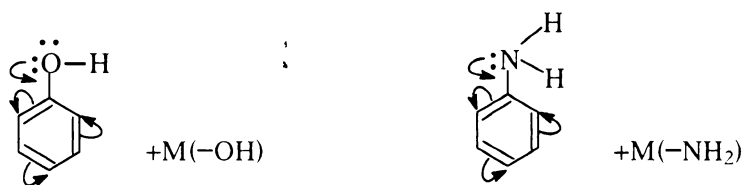
Мезомерният ефект се проявява в многоатомни молекули, в които има редуване на прости и сложни връзки (бутадиен $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$) или в съседство с π -връзка има атом с неподелени електронни двойки (винилхлорид $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$). Между π -връзката и неподелените електронни двойки (обикновено от р-електрони) се осъществява взаимодействие. То се нарича р- π -спрягане или мезомерен ефект. Той се предава само по π -връзката и не затихва с разстоянието. Означава се с извита стрелка, която сочи накъде се изтегля електронната плътност. При $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$ $-\text{I}(-\text{Cl}) > +\text{M}(-\text{Cl})$



Мезомерните ефекти протичат без или с поява на частични заряди. Например в бутадиена частични заряди не се образуват. В този случай електронната плътност се преразпределя и молекулата се стабилизира. При хлороетена (винилхлорида) възникват частични заряди.

Мезомерният ефект също бива положителен и отрицателен.

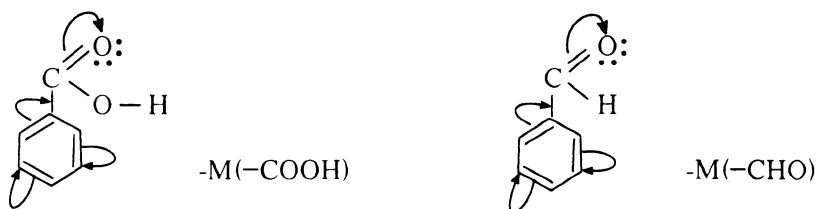
Атоми и атомни групи, които подават електронна плътност към останалата част от молекулата, са с положителен ефект на спрягане (+M). Например: $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, Cl , Br , $-\text{CH}_3$.



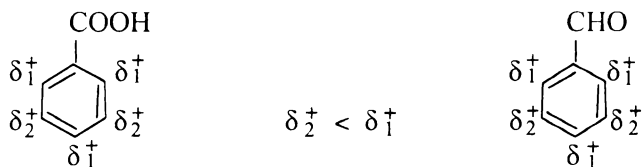
В резултат на положителния мезомерен ефект при С-атомите в ароматното ядро на о- и р-място възникват частични отрицателни заряди.



Атоми и атомни групи, които изтеглят към себе си електронна плътност от останалата част на молекулата, са с отрицателен ефект на спрягане. Например: -NO₂, -SO₃H, -COOH.



В резултат на отрицателния мезомерен ефект при всички С-атоми в ароматното ядро възникват частични положителни заряди, но най-малки са те на m-място.



Когато атом или атомна група проявяват различни по знак електронни ефекти (-I, +M), крайният резултат се получава като алгебрична сума от двата ефекта.

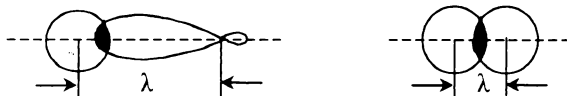
3. Поляризуемост

Превръщането на една неполярна химична връзка в полярна или промяна в степента на полярност на полярната връзка под действие на външно електрично поле или електронни ефекти се нарича поляризуемост.

Поляризуемостта на ковалентната химична връзка зависи от подвижността на свързващите електронни двойки и вида на химичната връзка. При равни други условия π-връзката се поляризира по-лесно от σ-връзката.

4. Дължина на връзката (λ)

Дължината на ковалентната химична връзка е равна на разстоянието между ядрата на свързаните атоми. Измерва се в нанометри (nm) или ангстрьоми (Å).



Фиг. 16. Определяне дължината на някои ковалентни връзки

Колкото дължината на връзката е по-малка, толкова тя е по-здрава, а енергията на връзката по-голяма. Например:

$$\lambda(\text{C}-\text{C}) = 0,154 \text{ nm}$$

$$\lambda(\text{C}=\text{C}) = 0,134 \text{ nm}$$

5. Енергия

Количествена мярка за здравината на ковалентната химична връзка е енергията за нейното разкъсване (хомолитично).

$$E(\text{C}-\text{C}) = 348 \text{ kJ/mol}$$

$$E(\text{C}=\text{C}) = 607 \text{ kJ/mol}$$

Енергията зависи от степента на припокриване на изходните АО. Степента на припокриване зависи от множество фактори:

- характера на химичните елементи и тяхната електроотрицателност, между чиито атоми се образуват химични връзки;

- вида на изходните АО, които могат да бъдат нехибридни (s, p, d) или хибридни (sp^3 , sp^2 , sp):

- типа на припокриване - по междудренната ос или странично, т.е. σ - или π -връзка;

- кратност на връзката.

6. Валентен ъгъл

Това е ъгълът, който се образува между две съседни връзки при един и същ атом, свързан с други два атома.

7. Насоченост

Връзката е насочена, защото изходните АО (хибридни и нехибридни) и съответните електронни облаци имат определена форма и насоченост в пространството. Изключение прави s-АО, която е ненасочена. Например sp^3 -хибридизация е тетрагонална, sp^2 - тригонална, а sp - дигонална.

Най-общо пространствената насоченост на σ -връзките определя геометрията на молекулата.

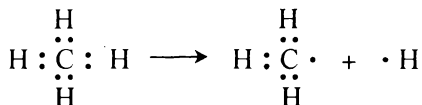
8. Наситеност

Връзката е наситена, защото един несдвоен електрон, заемащ АО, може да образува химична връзка само с един друг несдвоен електрон. Двата електрона трябва да бъдат с противоположни спинове и заемат съответната МО.

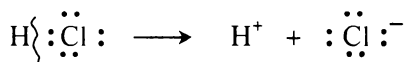
9. Разкъсване

Ковалентната химична връзка се разкъсва по два начина:

а) симетрично (хомолитично)



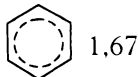
б) хетеролитично



При хетеролитичното разкъсване се получават йони, а при хомолитичното - силно реактивоспособни частици, съдържащи един несдвоен електрон (радикали). Енергията за разкъсване на ковалентната химична връзка по абсолютна стойност е равна на енергията, която се отделя при нейното образуване.

Внимание!

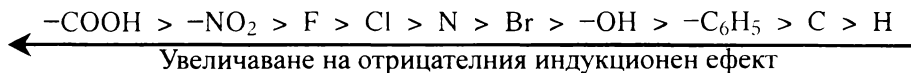
1. Локализираните връзки имат целочислен порядък. Порядъкът на простата връзка е 1, на двойната - 2, на тройната - 3. Делокализираните връзки имат дробен порядък, т.е. порядъкът на простата връзка се увеличава, а на сложната намалява. Например в бензена порядъкът на въглерод-въглеродната връзка е еднакъв и равен на 1,67.



2. Индукционният ефект бива положителен и отрицателен.

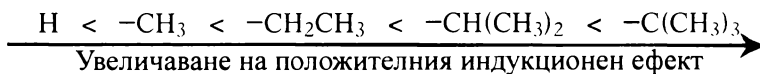
а) отрицателен индукционен ефект

Атоми и атомни групи с отрицателен индукционен ефект се намират преди водорода в следния ред:



б) положителен индукционен ефект

Атоми и атомни групи с положителен индукционен ефект се намират след водорода в следния ред:



ИЗОМЕРИЯ - СТРУКТУРНА И ПРОСТРАНСТВЕНА

Една от причините за многообразието на веществата е явлението изомерия.

I. Определение

Съществуването на съединения с еднакъв качествен и количествен състав, с еднаква молекулна маса (една и съща брутна, молекулна формула), но с различен строеж, а от там и различни свойства, се нарича изомерия, а съединенията - изомерни или изомери.

II. Видове изомерия

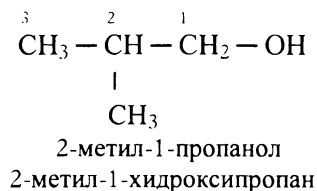
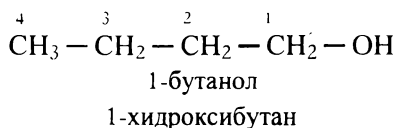
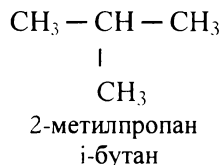
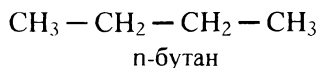
Въз основа на химичния строеж бе развита структурната (конституционна) изомерия, а въз основа на стереохимичния строеж - пространствената изомерия (стереоизомерия).

1. Структурна изомерия

Структурните (конституционни) изомери се различават по химичния си строеж (химична структура) на молекулите, т.е. различна последователност на свързване на атомите в тях и различно взаимно влияние на атомите в молекулите им.

Структурната изомерия бива: верижна, позиционна, функционална и метамерия.

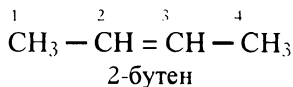
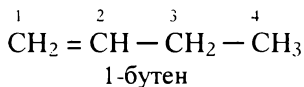
а) верижна изомерия - определя се от способността на С-атомите да образуват прави и разклонени въглеродни вериги (наличие поне на един третилен С-атом). Молекулите се различават по вида на въглеродните вериги, а веществата са верижни изомери:



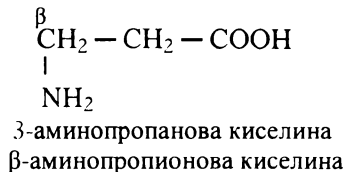
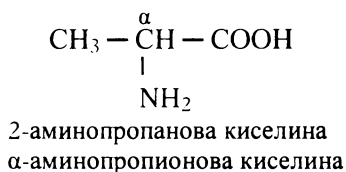
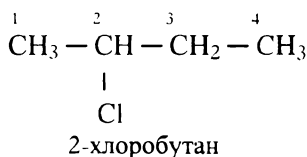
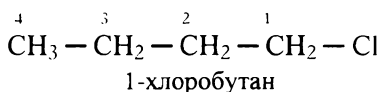
Верижните изомери имат различни физични свойства (т.т., т.к. и др.) и сходни химични свойства.

б) позиционна изомерия - определя се от различното място на сложната връзка или от различното място на заместителите (атоми или атомни групи) в дадена въглеродна верига, която е една и съща за позиционните изомери.

- според мястото на сложната връзка:

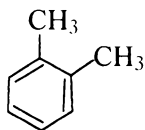


- според мястото на заместителя при отворена въглеродна верига:
Позиционна изомерия при наличие на един заместител.

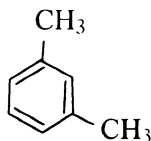


- според мястото на заместителя при затворена въглеродна верига:

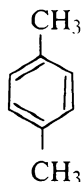
Позиционна изомерия при наличие на два заместителя в бензеновото ядро:



1,2-диметилбензен
о-ксилен

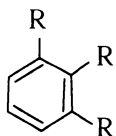


1,3-диметилбензен
m-ксилен

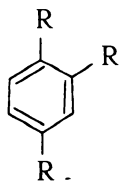


1,4-диметилбензен
p-ксилен

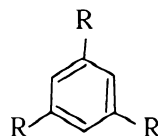
Позиционна изомерия при наличие на три еднакви заместителя в бензеновото ядро. При тризаместен бензен са възможни следните три изомера:



1,2,3-триалкилбензен
(v) вициален



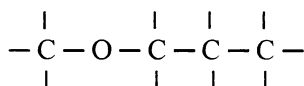
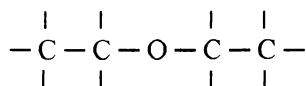
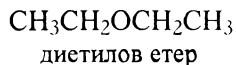
1,2,4-триалкилбензен
(as) асиметричен



1,3,5-триалкилбензен
(s) симетричен

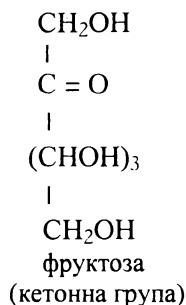
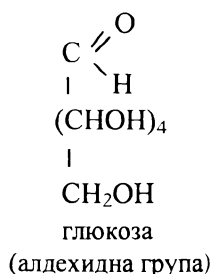
Позиционните изомери обикновено имат сходни химични свойства, но различни физични и биологични свойства.

в) метамерия - определя се от различното място на хетероатома в хетероверигата. Изомерите се наричат метамери.

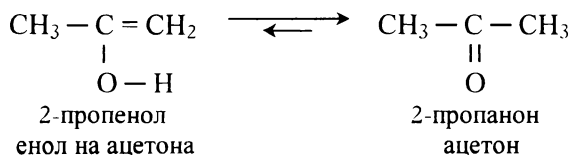


г) Функционална изомерия - определя се от наличието на различни функционални групи. Функционалните изомери се различават и по физични, и по най-важните си химични свойства, защото съдържат различни функционални групи, които взаимно си влияят.

Глюкозата и фруктозата са функционални изомери.



Към функционалната изомерия спада и тавтомерията - дължи се на "прескачане" на водороден атом в молекулата на един структурен изомер, при което се оформя друг структурен изомер. Една от най-срещаните видове е кето-енолната тавтомерия.



Ацетонът и 2-пропенолът са изомери в равновесие. Тавтомерите са с различни функционални групи, затова имат различни химични свойства. Енолът е ненаситен алкохол. Хидроксилната група е при въглеродния атом, свързан с двойната връзка.

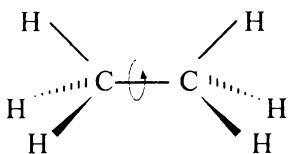
2. Пространствена изомерия (стереоизомерия)

При един и същ химичен строеж на молекулата (една и съща молекулна конституция) пространствените изомери (стереоизомерите) се различават по взаимното пространствено разположение на атомите и атомните групи в молекулите им.

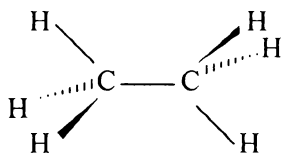
Стереоизомерията бива два вида: конфигурационна и конформационна.

а) конформационна изомерия

Конформационната изомерия възниква при завъртане на част от молекулата около простата σ -връзка. В резултат на това въртене молекулата на едно вещество минава през различни моментни състояния, наречени конформации. Например две от възможните конформации на молекулата на етана са следните:

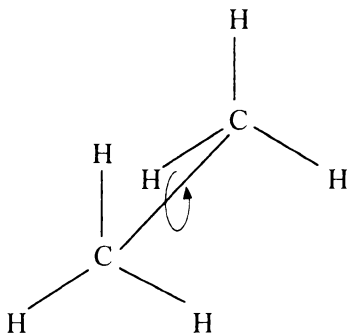


Фиг. 17. Енергетично неблагоприятна конформация

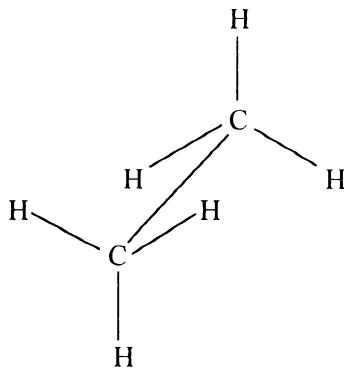


Фиг. 18. Енергетично благоприятна конформация

При изразяване на конформациите може да се използват и следните перспективни формули:



Фиг. 19. Енергетично неблагоприятна конформация



Фиг. 20. Енергетично благоприятна конформация

При енергетично благоприятна конформация водородните атоми в молекулата са максимално отдалечени, а при енергетично неблагоприятната те са максимално близко разположени.

Молекулата на циклохексана преминава през конформациите стол и вана.



Фиг. 21. Конформации при циклохексана

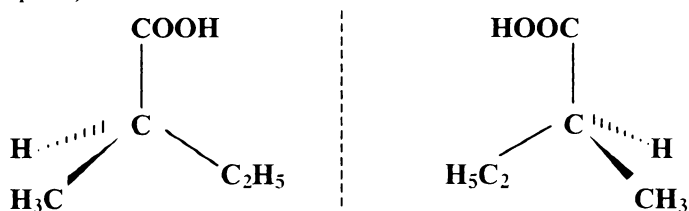
По химичен път отделните конформери (разновидности на една молекула на едно вещество) не може да бъдат получени.

б) конфигурационна изомерия

Конфигурационната изомерия бива два основни вида: енантиомерия (оптична изомерия) и диастереомерия.

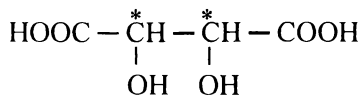
- енантиомерия (оптична изомерия)

Такава изомерия проявяват молекули, които имат асиметричен С-атом, свързан с четири различни заместители - атоми и атомни групи. Те нямат елементи на симетрия (център, ос, равнина). Заместителите може да се разположат по два различни начина в пространството, т.е. две различни конфигурации на заместителите при асиметричния С-атом. Молекулите им се отнасят помежду си като асиметричен предмет и огледалния му образ (като дясната към лявата ръка).



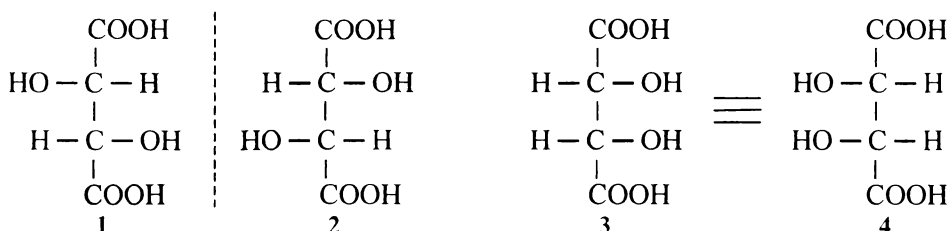
Фиг. 22. Енантиомери на 2-метилбутанова киселина

В молекулата на винената киселина има два асиметрични С-атома, означени със звездичка.



2,3-дихидрокси-1,4-бутандиова (винена) киселина

При винената киселина са възможни следните изомери:

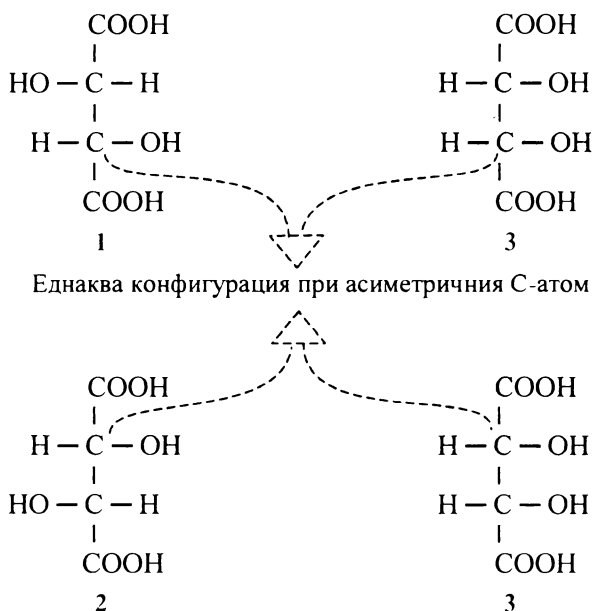


Съединенията 1 и 2 са енантиомери.

Структурите 3 и 4 са идентични.

При завъртане на структура 3 на 180° в равнината на чертежа тя ще покрие структура 4. Това важи и за структура 4.

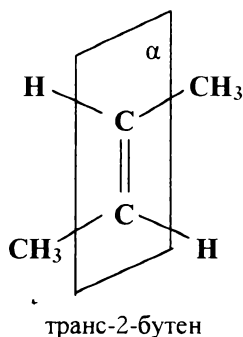
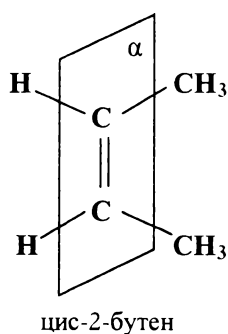
Съединенията 1 и 3, и 2 и 3 са σ -диастереомери. При σ -диастереомерите конфигурацията при единия асиметричен С-атом е еднаква.



- π -диастереомерия

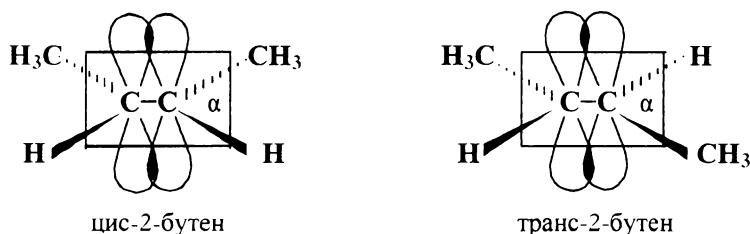
Такава е геометричната изомерия (цис-транс-изомерия).

Геометричната изомерия се наблюдава само когато при двата С-атома, свързани с двойна връзка има по два еднакви заместителя. Следи се тяхното разположение по отношение на равнината на π -връзката. Например при 2-бутена са възможни следните два изомера:



Молекулите на двата изомера имат еднакъв химичен строеж, една и съща конституция, един и същ ред на свързване на атомите в молекулата. Те се различават по пространственото разположение на двете метилови групи (и на двата Н-атома) спрямо равнината на симетрия на π -връзката (равнината α). Тя е перпендикулярна на равнината на чертежа. При цис-изомера двата еднакви заместителя се намират от едната страна на тази равнина, а при транс-изомера - от двете ѝ страни.

Цис-транс-изомерите може да се изразят със следните модели (фиг. 23).



фиг. 23. Модели на молекулата на 2-бутен

Цис-транс-изомерите се различават по физичните си свойства, но характерните им химични свойства, определени от химичния им строеж, са сходни.

Изомерията може да се изрази чрез следната обобщена схема:

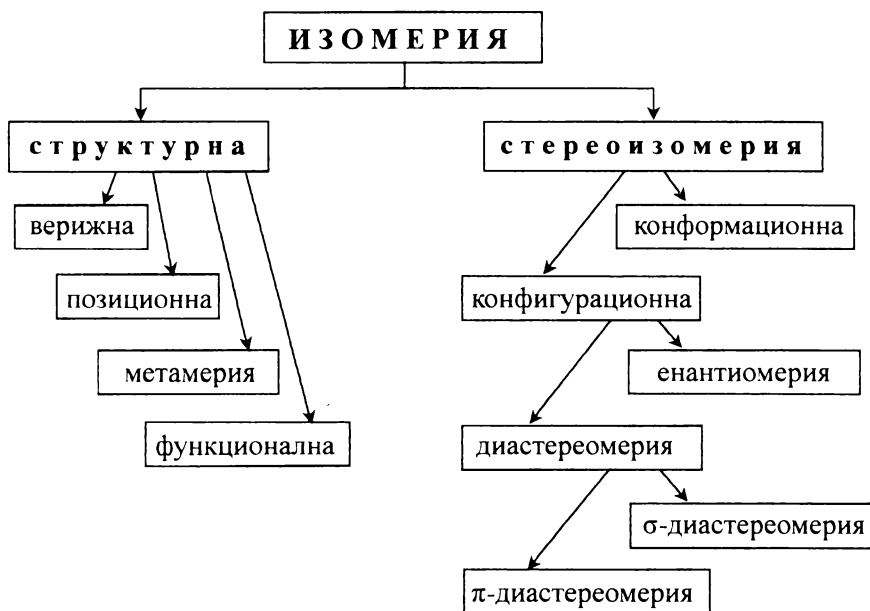
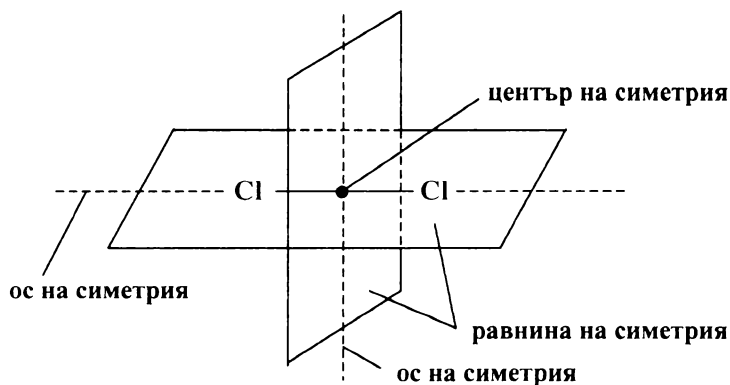


Схема 4. Видове изомерия

Внимание!

За означаване свойството на даден обект да не съвпада с огледалния си образ е въведен терминът хиралност (от гръцки хиро - ръка).

Ако една молекула не съвпада с огледалния си образ, тя е хирална, ако съвпада - тя е ахирална (симетрична). Симетрични са например молекулите на простите вещества водород H_2 , хлор Cl_2 . Те имат и трите елемента на симетрия - център, ос, равнина.

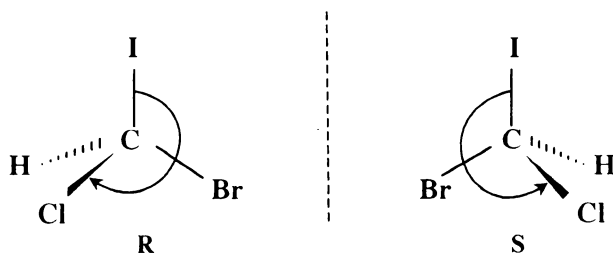


Фиг. 24. Елементи на симетрия

Прието е конфигурациите при асиметричния C-атом да се означават условно като D (от dexter - десен) и L (от laevo - ляв). Според IUPAC те се означават с буквите R (от rectus - десен) и S (от sinister - ляв). Означенията D и L са запазени само за въглехидрати, α -аминокиселини и пептиди.

При конфигурация R масата на заместителите намалява по посока на часовниковата стрелка, а при конфигурация S - обратно на часовниковата стрелка. В перспективната формула най-лекият заместител (обикновено водород) се нанася на най-отдалеченото място (зад равнината на чертежа).

При полихалогенометана зависимостта е:



Фиг. 25. Конфигурация при полихалогенометана

ВЪГЛЕВОДОРОДИ

АЛКАНИ

Органични съединения, изградени от атоми на химичните елементи въглерод и водород, се наричат въглеводороди.

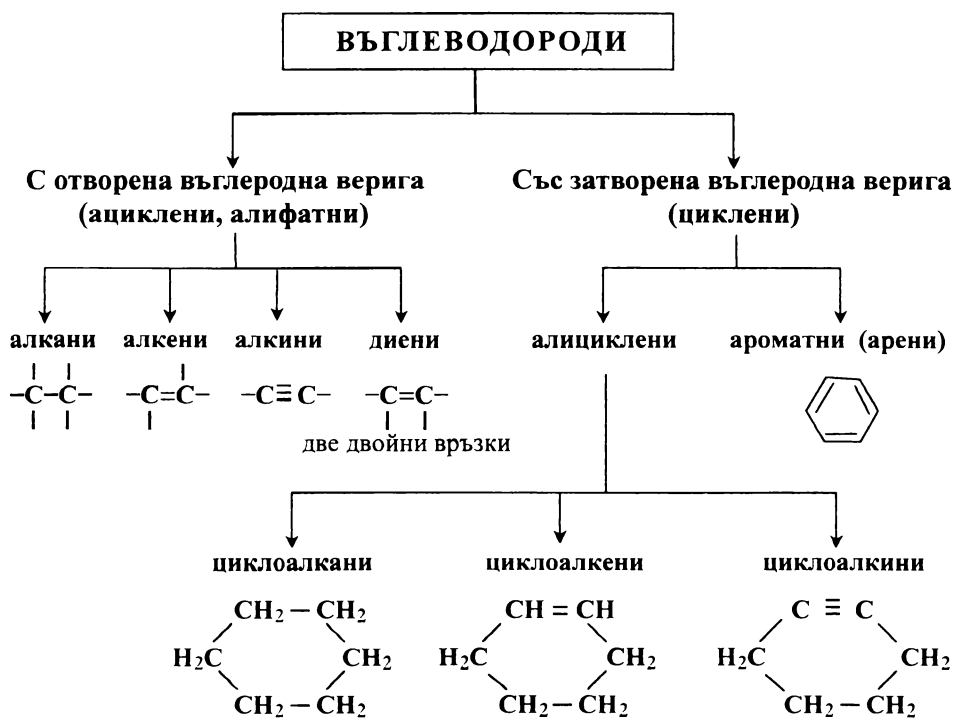


Схема 5. Класификация на въглеводороди

Алканите (парафините) спадат към наситените въглеводороди. Те са най-богатите на водород въглеводородни органични съединения с отворена въглеродна верига и с прости въглерод-въглеродни връзки (σ -връзки).

I. Хомоложен ред на алканите и съответните им радикали

Ако алканите с права въглеродна верига се подредят по нарастване броя на C-атомите в молекулите им (по нарастване на молекулната им маса), се получава съответният хомоложен ред.

Хомоложен ред на алканите

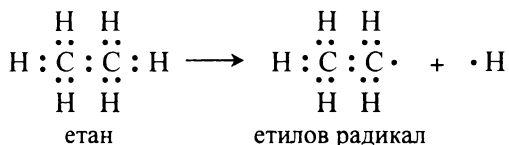
CH_4	метан	$\text{CH}_3 - \text{H}$
C_2H_6	етан	$\text{C}_2\text{H}_5 - \text{H}$
C_3H_8	пропан	$\text{C}_3\text{H}_7 - \text{H}$
C_4H_{10}	бутан	$\text{C}_4\text{H}_9 - \text{H}$
C_5H_{12}	пентан	$\text{C}_5\text{H}_{11} - \text{H}$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$	алкан	$\text{R} - \text{H}$

Хомоложен ред на радикалите

$\cdot\text{CH}_3$	метилов
$\cdot\text{C}_2\text{H}_5$	етилов
$\cdot\text{C}_3\text{H}_7$	пропилов
$\cdot\text{C}_4\text{H}_9$	бутилов
$\cdot\text{C}_5\text{H}_{11}$	пентилов
$\vdots$	$\vdots$
$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$	алкилов

Ред от органични съединения с еднакъв качествен състав, сходен строеж, закономерно изменящи се физични и химични свойства и общи способности за получаване, на който два съседни члена се различават с една метиленова група ($-\text{CH}_2-$), се нарича хомоложен ред. Членовете на този хомоложен ред се наричат хомолози, а явлението - хомология.

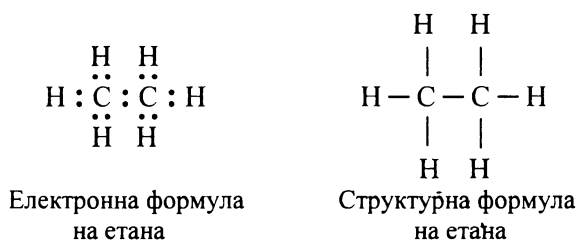
Радикалите може да се разгледат като получени от съответния алкан чрез хомолитично разкъсване на връзката $\text{C}-\text{H}$. Например:



Радикалите са високореактивоспособни частици с нечетен брой електрони. В случая всеки радикал има по един несдвоен електрон.

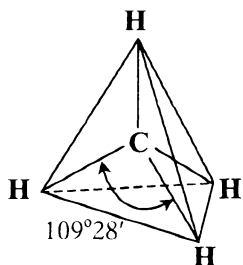
II. Строеж

Всеки C -атом образува химични връзки с четирите несдвоени електрона. Според електронната теория на Люис връзката между два атома се осъществява посредством една свързваща електронна двойка, на която отговаря една валентна връзка. Например електронната и структурната формули на етана са:

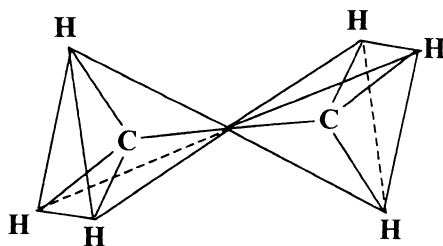


Тъй като молекулите на алканите са изградени от атоми на елементи с неметален химичен характер, то връзките са ковалентни. Връзката C—C е ковалентна неполярна, а връзката C—H е почти неполярна, защото $\chi(\text{C}) \approx \chi(\text{H})$, (χ - електроотрицателност).

Според стереохимичната теория тетраедричните модели на метана и етана са следните:

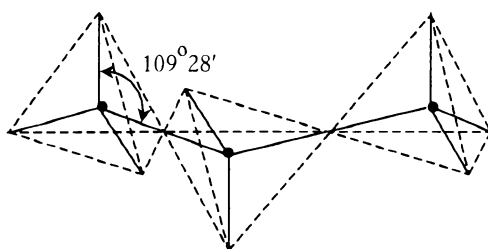


Фиг. 26. Тетраедричен модел на метан



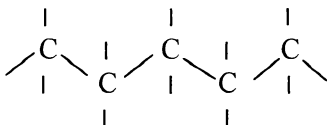
Фиг. 27. Тетраедричен модел на етан

При свързване на два и повече C-атома с проста връзка тетраедрите имат общ връх.



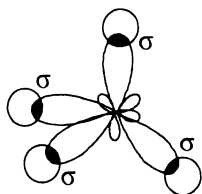
Фиг. 28. Въглеродна верига, изразена чрез тетраедри с общ връх

Тъй като C-атомите са в центъра на тетраедрите, следва, че въглеродната верига е начупена:

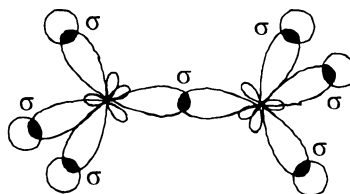


На съвременно ниво електронният строеж на алканите се разглежда по следния начин: В молекулите на алканите въглеродните атоми са в sp^3 -хибридно състояние. Връзките C—C и C—H са σ -връзки.

σ -връзката C—C се осъществява посредством хибридни атомни орбитали, а връзката C—H - от sp^3 -хибридната атомна орбитала на въглерода и нехибридната s -атомна орбитала на водорода. σ -връзката лежи на мислената линия, свързваща ядрата на двата атома. Валентният ъгъл е $109^\circ 28'$.



Фиг. 29. Молекулно-орбитален модел на метана.



Фиг. 30. Молекулно-орбитален модел на етана

Дължина на връзката

$$\lambda(\text{C}-\text{C}) = 0,154 \text{ nm}$$

$$\lambda(\text{C}-\text{H}) = 0,108 \text{ nm}$$

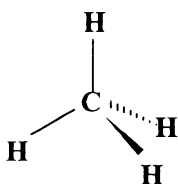
Енергия на връзката

$$E(\text{C}-\text{C}) = 348 \text{ kJ/mol}$$

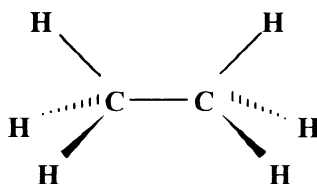
$$E(\text{C}-\text{H}) = 430 \text{ kJ/mol}$$

Всички връзки са локализирани, двуцентрови, здрави.

Освен с молекулно орбитални-модели алканите може да се изразят и с перспективни формули:



Перспективна формула на метана



Перспективна формула на етана

III. Изомерия

При алканите е възможна структурна (конституционна) изомерия и стереоизомерия - конфигурационна и конформационна.

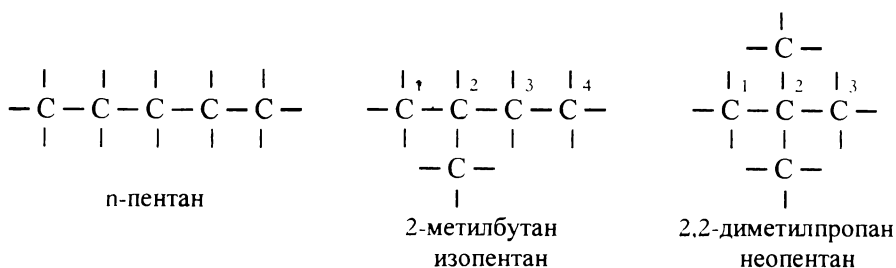
1. Структурна (конституционна) изомерия - по вид верижна

Първите три алкана нямат изомери. С увеличаване броя на C-атомите броят на изомерите расте (табл. 3).

Брой C-атоми	1	2	3	4	5	6
Брой на теоретично възможните изомери	—	—	—	2	3	5

Таблица 3. Верижни изомери при алкани

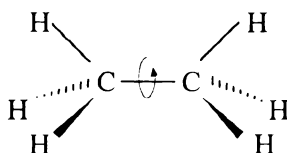
Верижната изомерия се определя от способността на C-атомите да образуват прави и разклонени въглеродни вериги, т.е. въглеродната верига да има поне един третичен C-атом. Например с молекулна формула C_5H_{12} (пентан) са възможни следните три изомера:



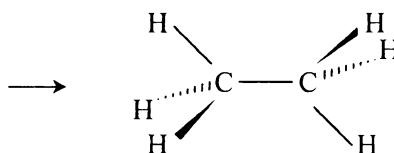
2. Стереοизомерия

а) конформационна стереοизомерия

Възможно е завъртане само на част от молекулата около простата σ-връзка. В резултат на това въртене молекулата на едно вещество минава през различни моментни състояния, наречени конформации. Например две от възможните конформации на молекулата на етана са следните:



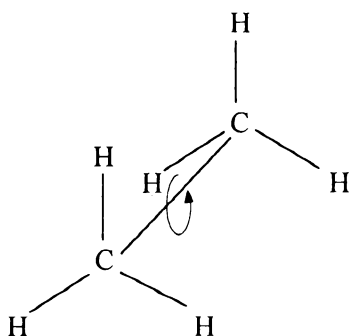
Фиг. 31. Енергетично неблагоприятна конформация



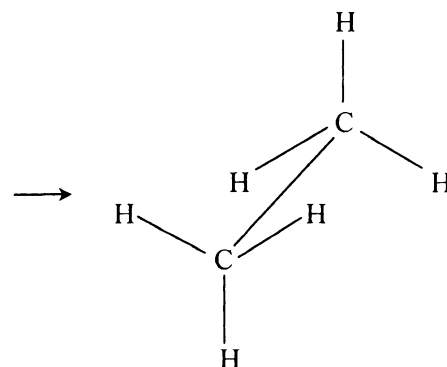
Фиг. 32. Енергетично благоприятна конформация

При това въртене се мени разположението на водородните атоми от едната метилова група спрямо водородните атоми от другата.

Използват се и следните перспективни формули:



Фиг. 33. Енергетично неблагоприятна конформация

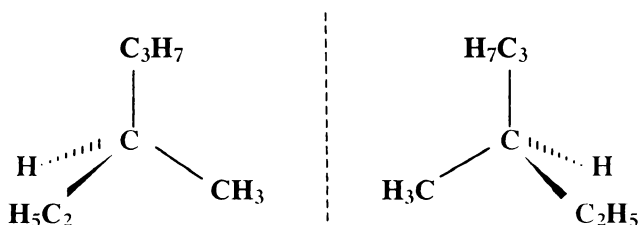
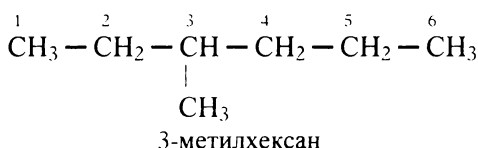


Фиг. 34. Енергетично благоприятна конформация

Това са две конформации (две състояния) на молекулата на етана, т.е. състояния на два конформера.

б) Конфигурационна стереоизомерия - енантиомерия (оптична изомерия)

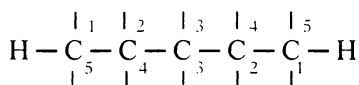
В молекулата на алкан с разклонена въглеродна верига може да има асиметричен С-атом, свързан с четири различни заместителя - атоми и атомни групи. Заместителите се разполагат по два различни начина в пространството. Оформят се две различни конфигурации на заместителите при асиметричния С-атом. Например 3-метилхексанът има един асиметричен С-атом, затова има два енантиомера.



Фиг. 35. Енантиомери на 3-метилхексан

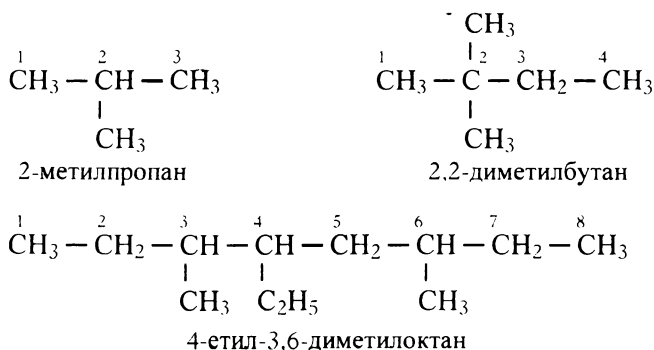
IV. Номенклатура

Първите четири члена на хомоложния ред имат тривиални названия (метан, етан, пропан, бутан). Останалите алкани се назовават по номенклатурата на IUPAC. За корен на названието се използва гръцкото или латинското числително бройно, отговарящо на броя С-атоми в молекулата и се прибавя наставката "ан". Названията на радикалите се образуват като наставката "ан" се замести с "ил". Прието е при оформяне на названието да се номерират С-атомите от съответната верига. При права верига няма значение от кой край започва номерацията. Например:



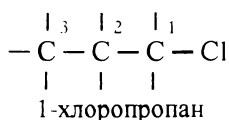
При разклонена верига за главна се приема най-дългата. Номерирането се само С-атомите от главната верига, като се започне от този край, до който разклонението е най-близко. С арабски цифри се посочват номерата на С-атомите от главната верига, при които има разклонения. Следват названията на алкиловите групи по азбучен ред. Ако има няколко еднакви разклонения (алкилови групи), техният брой се означава чрез представките ди-, три- и т. н.

Например диетил (две етилови групи). Следва названието на въглеводорода, който съответства на главната въглеродна верига на разглеждания въглеводород. Например:

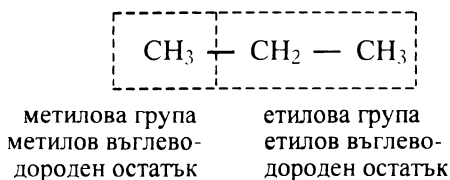


При наличие на разклонения с повече въглеводородни остатъци наименованието се образува, като остатъците се назовават по азбучен ред, а сборът от местата на заместителите да има минимална стойност.

При наличие на заместител номерацията започва от края, по-близък до заместителя. Означава се номерът на C-атома, свързан със заместителя, следва името на заместителя и въглеводорода. Например:



Всяка молекула може да се представи чрез алкилови групи или въглеводородни остатъци, т.е. в молекулата няма радикали. Например:



V. Физични свойства

Нисшите алкани са газове без миризма, средните - течности със специфична бензинова миризма, а висшите - твърди вещества, почти без миризма. Всички алкани са безцветни и по-леки от водата. Те са неразтворими във вода. Разтварят се едни в други или в други органични разтворители. Това потвърждава опитно установеното правило: "Подобни се разтварят в подобни". Разтворимостта им в халогеноалкани е значителна. С увеличаване на молекулната маса, стойностите на физичните константи нарастват. Молекулите на алканите са неполярни или слабо полярни, затова междумолекулните сили на

привличане са незначителни в сравнение с тези при полярните молекули. Това оказва влияние върху температурата на топене и кипене. Алканите имат по-ниска температура на кипене и топене от съединенията с полярни молекули с почти същата молекулна маса.

Метанът е безцветен газ, без миризма, почти два пъти по-лек от въздуха. Практически неразтворим във вода. Втечнява се при ниска температура и високо налягане. Тези му свойства се дължат на слабо полярните (почти неполярни) връзки в молекулите му.

VI. Химични свойства

Голямата енергия за разкъсване на химичните връзки C—C и C—H, по-малката им полярност и поляризуемост, определят сравнително ниската реактивоспособност на алканите. Оттук е произлязло и наименованието парафини (parumaffinis - малко сродство). С увеличаване на молекулната маса реактивоспособността на алканите намалява.

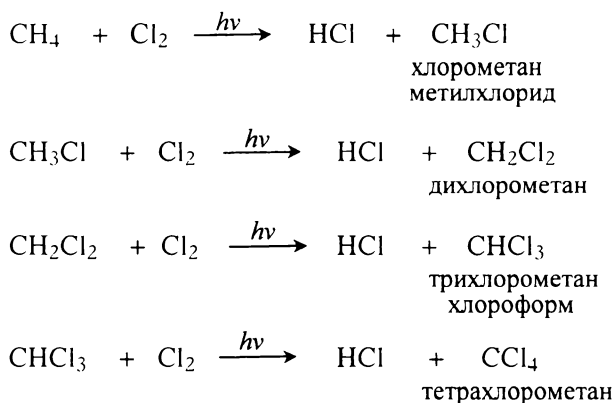
Химичните реакции при алканите протичат с разкъсване на връзката $C \nrightarrow H$ и $C \nrightarrow C$.

A. Заместителни реакции

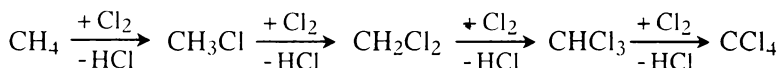
За парафините са характерни заместителни реакции. При заместителните реакции атоми или атомни групи в молекулите на изходните вещества се заместват с други атоми или атомни групи. Това са реакции, които засягат връзката C—H. В случая се заместват водородни атоми от молекулите на алканите, а получените продукти се наричат производни на алканите.

1. Халогениране на алканите

Халогенирането на алканите е заместителна реакция, а продуктите се наричат халогенопроизводни. Халогенирането на метан може да се изрази със следните уравнения:

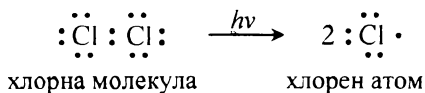


Тези процеси може да се означат с дадената схема:

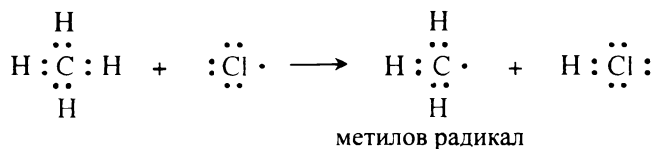


Механизмът на халогениране на алканите е следният:

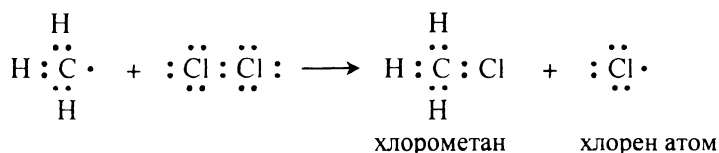
а) хомолитично разкъсване на връзката в хлорната молекула под действие на светлината до получаване на активен хлорен атом, който е много реактивоспособен (иницииране)



б) взаимодействие на хлорния атом с молекула CH_4 до получаване на метилов радикал, силно реактивоспособна частица



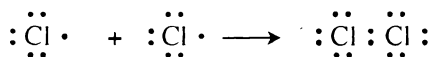
в) взаимодействие на метиловия радикал с молекула хлор и получаване на хлорометан и активен хлорен атом



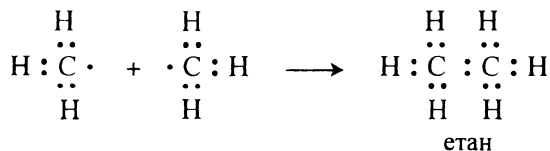
г) полученият хлорен атом атакува нова молекула (повтаря се етап б, следва етап в и т. н.). Етапите б и в определят процеса като верижен, тъй като процесите сами произвеждат активни частици ($\text{:}\ddot{\text{Cl}}\cdot$, $\cdot\text{CH}_3$). Механизмът е верижно-радикалов. Етапите б и в на верижно-радикаловия механизъм наподобяват рекомбинация на веригата.

д) възможно е прекъсване на верижно-радикаловия механизъм. Прекъсването се осъществява при взаимодействие на еднотипните реактивни частици. В случая вариантите са три:

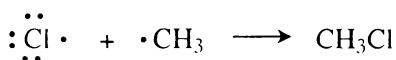
- взаимодействие на хлорни атоми до молекула хлор



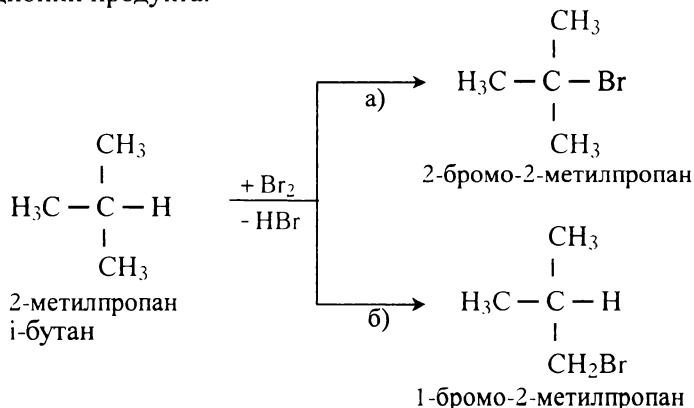
- взаимодействие на метилови радикали до получаване на етан



- взаимодействие на хлорен атом с метилов радикал до получаване на хлорометан



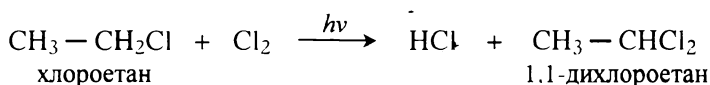
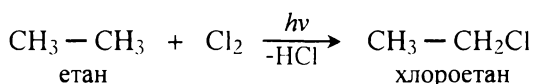
Опитно е установено, че заместването (халогенирането) на алканите най-добре протича при третичен С-атом, след това при вторичен, а най-трудно при първичен. Например при халогенирането на 2-метилпропан са възможни следните два варианта на взаимодействие, при които се получават два реакционни продукта:



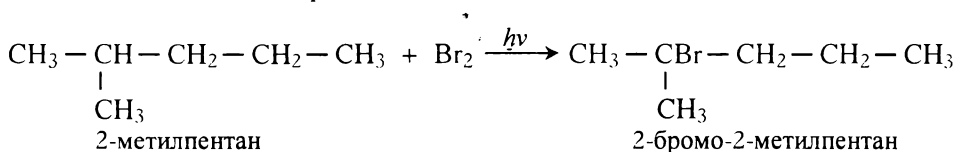
За предпочитане е вариант "а", защото добивът е по-голям. Това се дължи на различната стабилност на междинно образуваните радикали. Стабилността на радикалите се изменя в следния ред:



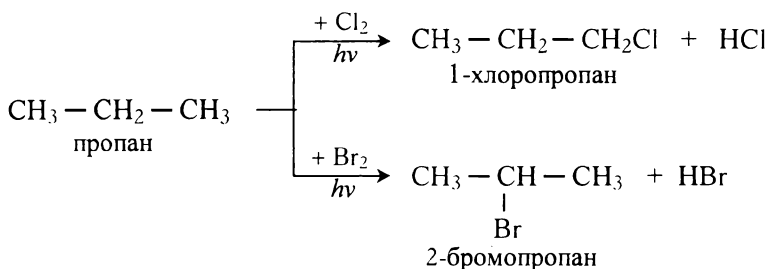
При получаване на полихалогеноалкани от монохалогеноалкани халогенирането (заместването) протича при най-заместения с халоген С-атом. Затова при халогенирането на хлороетан предимно се получава 1,1-дихлороетан и незначително количество 1,2-дихлороетан, т.е. при халогениране на алкан винаги се получава смес от халогеноалкани с различен добив.



Това правило се спазва и при хлориране и бромиране на алкани с разклонена или по-дълга верига.



При хлориране (но не и при бромиране) на алкан с по-къса верига заместването се извършва при краен (първичен) С-атом т.е. това правило не се спазва.



Хлорирането на алканите протича при облъчване с разсеяна слънчева светлина, загряване или радикалови катализатори.

При пряко облъчване флуорът реагира с алканите експлозивно (взривоопасно). Той отнема водорода от алканите и те се деструктурират.

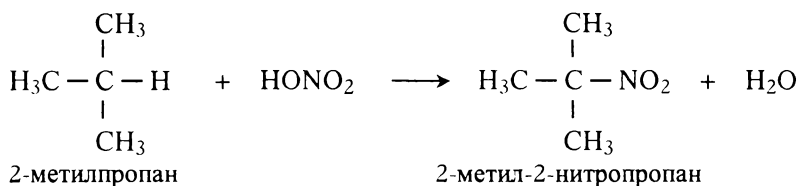


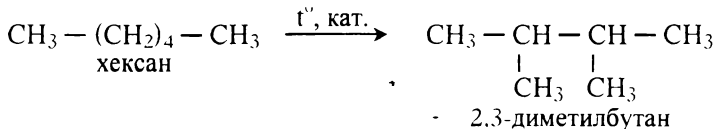
Затова флуорните производни се получават по косвен път. Бромирането се извършва при същите условия както хлорирането, но протича по-бавно от него.

Йодиране на алканите практически не протича, поради ниската реакционна способност на йода I_2 .

2. Нитриране на алкани

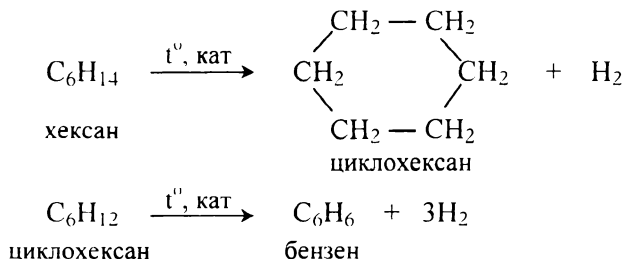
Добре се нитрира третичен С-атом.





3. Риформинг

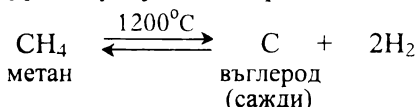
Това е процес, подобен на крекинга. Протича в присъствие предимно на платинови катализатори. При него въглеродороди с отворена или затворена въглеродна верига се превръщат в ароматни въглеродороди чрез дехидроциклизация (ароматизация) на нефта.



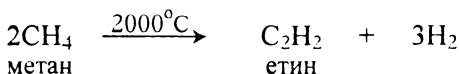
Ако се проведе само циклизация от алкани се получават циклоалкани.

4. Разлагане на метан

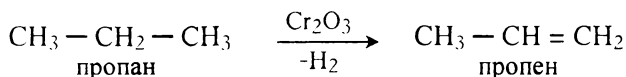
Извършва се при загряване в отсъствие на въздух. В зависимост от температурата продуктите са различни.



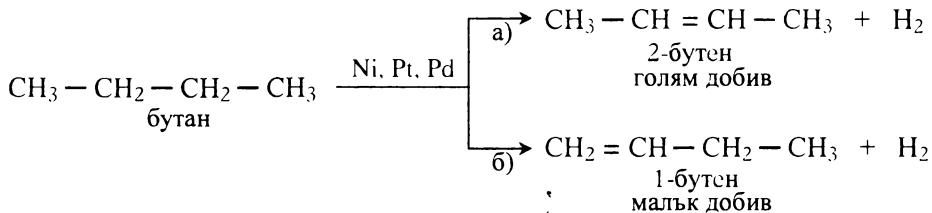
Деструкцията на метана до въглерод показва връзката между органични и неорганични вещества.



В. Дехидриране (дехидрогениране) на алкани

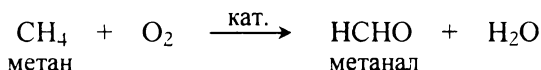
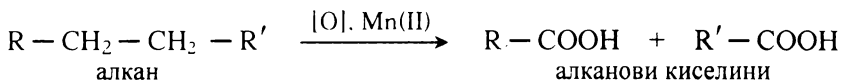
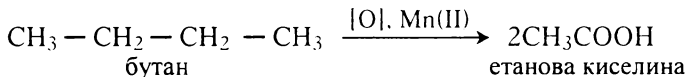


При дехидриране на алкани с четен брой C-атоми се получава симетричен алкен. Добивът на асиметричен алкен е незначителен

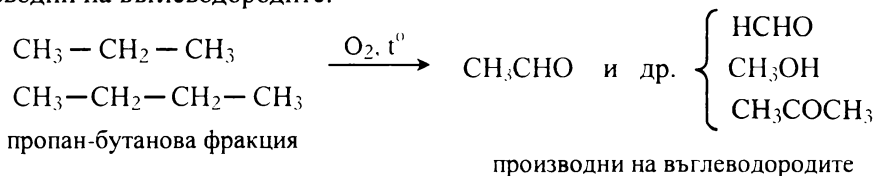


Г. Умерено окисление

Алканите се окисляват трудно. Те са устойчиви на действието дори на силни окислители, какъвто е калиевият перманганат KMnO_4 . Умереното им окисление се извършва при твърди условия - висока температура и катализатори - соли на преходни метали.

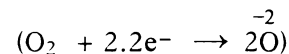
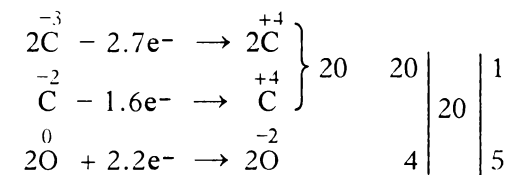
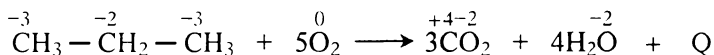
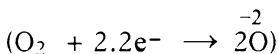
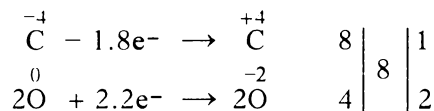
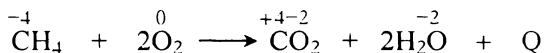


При окисление на пропан-бутановата фракция се получават различни производни на въглеводородите.



Д. Горене (също окисление)

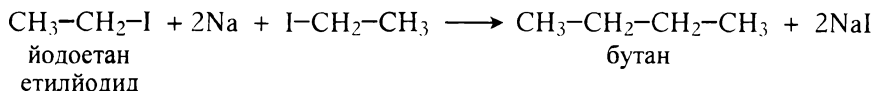
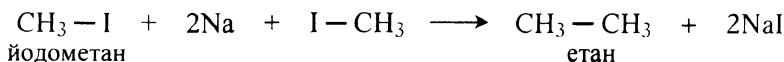
Всички алкани горят (деструкция на алканите). Продуктите на горенето са CO_2 и H_2O .



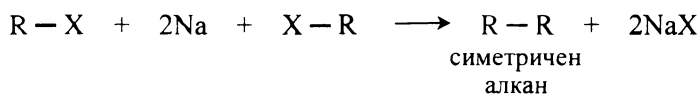
VII. Получаване

1. Метод на Вюрц

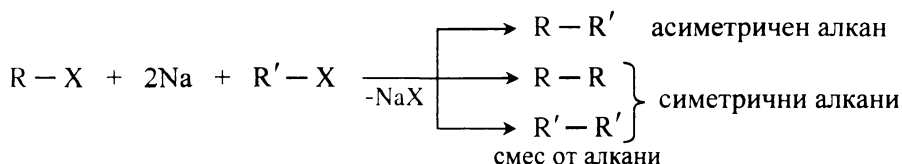
Реакцията на Вюрц се извършва с монохалогенопроизводни на по-нисши алкани и метален натрий. Получават-се по-висши алкани.



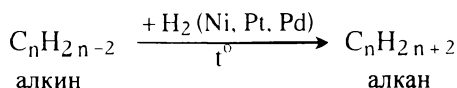
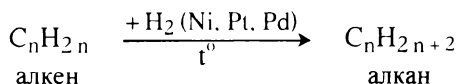
Този метод е подходящ за получаване на алкани с четен брой C-атоми. За целта синтезата се извършва с един и същ алкилхалогенид, защото продуктът е един алкан с четен брой C-атоми (симетричен алкан).



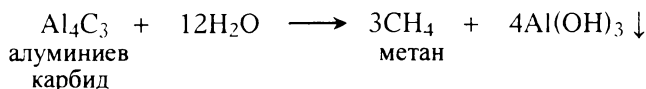
При използване на различни халогениди се получава смес от алкани, която трудно се разделя. В този случай освен симетрични алкани се получава и алкан с нечетен брой C-атоми (асиметричен алкан).



2. Хидриране на алкени и алкини



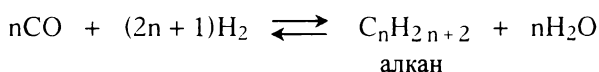
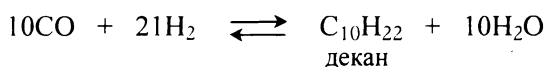
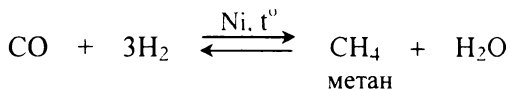
3. Лабораторно получаване на метан



4. Промислени методи

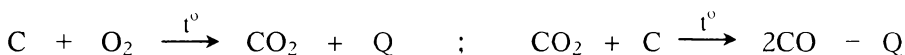
а) преработка на нефт и нефтени газове (виж т. Б);

б) от воден генераторен газ при загряване и катализатор се получават различни въглеводороди, т.е. извършва се оксосинтез:

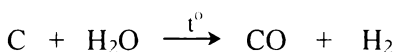


Генераторните газове се получават при газификация на въглища в газ-генератори. Генераторните газове биват два вида: воден генераторен газ и въздушен генераторен газ.

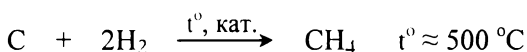
- въздушен генераторен газ



- воден генераторен газ

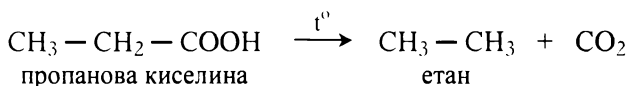


5. Получаване на метан чрез пряк синтез



При синтез без катализатор $t^0 \approx 1200^\circ\text{C}$

6. Декарбоксилиране на карбоксилни киселини



В случая въглеродната верига се скъсява с един C-атом.

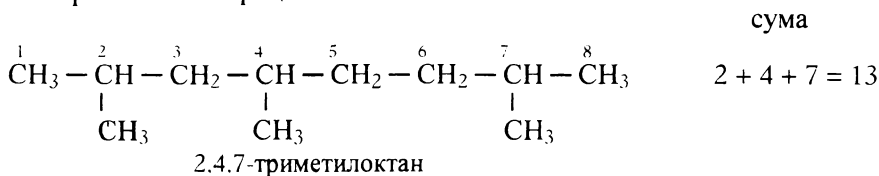
VIII. Употреба

Алканите са съставна част на природния газ и нефта. Използват се като висококачествени горива (газ пропан-бутан, бензин, дизелово гориво), смазочни масла, разтворители и др. Те са изходни вещества за промишлено получаване на халогенопроизводни и много други органични вещества.

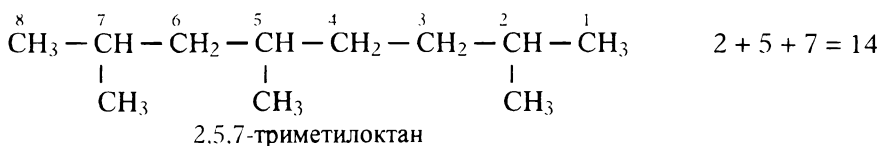
Внимание!

1. Правилна е тази номерация, на главната верига, при която сборът от местата на заместителите има минимална стойност. Това правило се прилага при наличие на повече заместители и два от тях се намират на еднакво разстояние от крайщата на въглеродната верига. Например:

- правилна номерация и название:

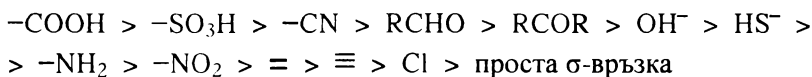


- неправилна номерация и название:

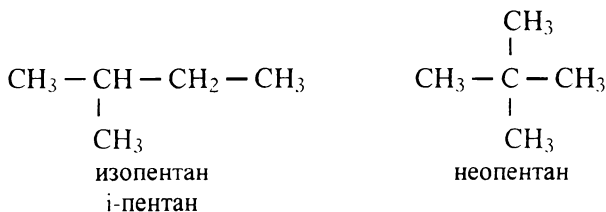


2. При наличие на различни функционални групи и сложни връзки при номерация на главната верига се спазва следното старшинство:

Старшинство при ациклени съединения:

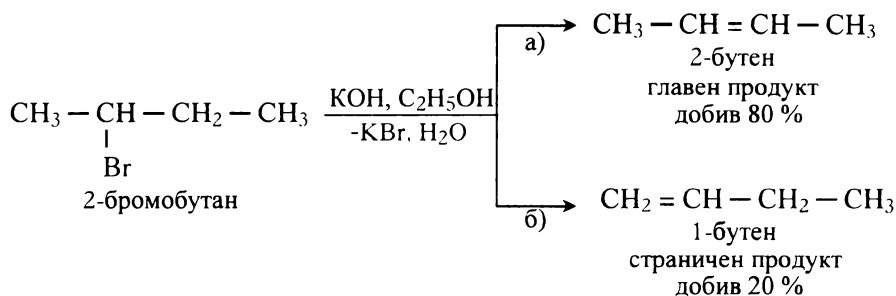


3. Прието е дадените конфигурации да се назовават **изо** и **нео**:



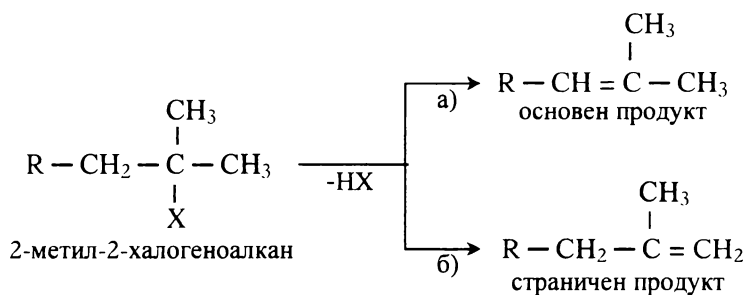
При конфигурация **изо** вторият C-атом е третичен, свързан с метилова група. При конфигурация **нео** - той е четвъртичен.

4. Обикновено при елиминирането от асиметрично производно на алкан се получава най-заместеният алкен, т.е. елиминирането се извършва при най-заместения C-атом - Зайцев. Пример с дехидрохалогениране на 2-бромобутан.



т.е. Н-атом най-лесно се отцепва от третичен С-атом, по-трудно от вторичен и най-трудно от първичен.

Посоченото правило важи и за вторични и третични алкилхалогениди и алкохоли или при дехидрохалогениране (дехидратация) водород се отцепва от най-бедния на водород С-атом (от най-заместения С-атом).



АЛКЕНИ

Алкените са въглеводороди, в чиито молекули два от въглеродните атоми са свързани със сложна двойна връзка. Те са ненаситени въглеводороди.

I. Хомоложен ред

Ако алкените с права въглеродна верига се подредят по нарастване на броя на С-атомите в молекулите им (по нарастване на молекулната им маса) се получава съответния хомоложен ред:

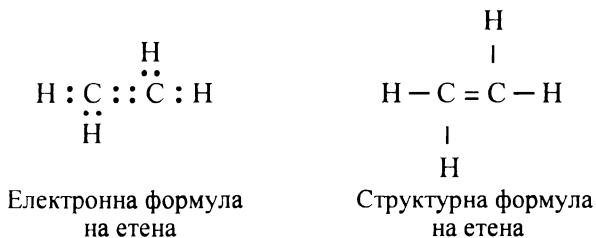
C_2H_4	етен	$H_2C = CH_2$
C_3H_6	пропен	$H_2C = CH - CH_3$
C_4H_8	бутен	$H_2C = CH - CH_2 - CH_3$
C_5H_{10}	пентен	$H_2C = CH - CH_2 - CH_2 - CH_3$
C_6H_{12}	хексен	$H_2C = CH - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3$
$\vdots$		$\vdots$
C_nH_{2n}	алкен	$H_2C = CH - R$

Ред от органични съединения с еднакъв качествен състав, сходен строеж (една двойна връзка между два С-атома), закономерно изменящи се физични и химични свойства и общи способности за получаване, на който два съседни члена се различават с една метиленова група ($-CH_2-$), се нарича хомоложен ред. Членовете на този хомоложен ред се наричат хомолози, а явление то - хомология.

Алкените съдържат два Н-атома по-малко от съответните алкани със същия брой С-атоми и два Н-атома повече от съответните алкини.

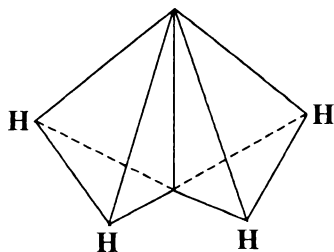
II. Строеж

Всеки С-атом образува химични връзки с четирите си несдвоени електрона. Според електронната теория на Люис молекулата на всеки алкен има по една двойна връзка между два С-атома, осъществена от две свързващи електронни двойки. Останалите връзки са единични. Те са осъществени посредством една свързваща електронна двойка. Всички връзки са локализиранни, двуцентрови. Например:



Връзките С-С и С=С са ковалентни неполярни (не отчитаме електронните ефекти). Връзката С-Н е почти неполярна (слабо полярна). Връзката С=С е сложна, кратна, двойна.

Според стереохимичната теория на Вант Хоф и Льо Бел двата тетраедъра при двойната връзка имат общ ръб (фиг. 36).

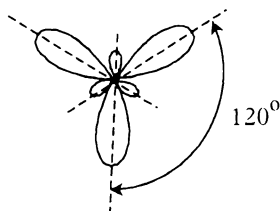


Фиг. 36. Тетраедричен модел на етен

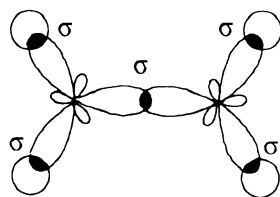
На съвременно ниво строежът на алкените се разглежда по следния начин: Въглеродните атоми при двойната връзка са в sp^2 -хибридно състояние. Всеки С-атом в това хибридно състояние има по три хибридни АО, разположени в една равнина под ъгъл 120° . С трите си хибридни АО

всеки С-атом осъществява три σ -връзки - една с друг С-атом в sp^2 -хибридно състояние и други две - с нехибридните s -АО на два Н-атома, или с sp^3 -хибридна АО на С-атом от въглеводородния остатък.

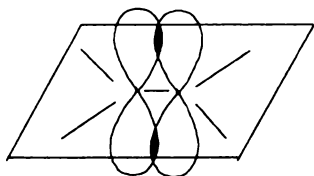
При двата С-атома в sp^2 -хибридно състояние има по една нехибридна $2p_z$ -АО. Те са перпендикулярни на равнината на σ -връзката. Двете p -АО се припокриват странично над и под мислената линия, свързваща ядрата на двата атома, образувайки π -връзка. По този начин равнината на π -връзката е перпендикулярна на равнината на σ -връзката. Следователно в молекулата на алкен има двойна $C=C$ връзка, която се състои от една σ -връзка и една π -връзка.



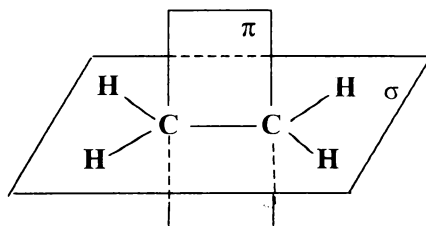
Фиг. 37. Пространствено разположение на sp^2 -хибридните АО на въглеродния атом



Фиг. 38. Орбитален модел на σ -връзки в молекулата на етена

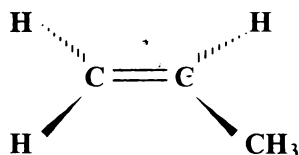


Фиг. 39. Орбитален модел на π -връзка в молекулата на етена



Фиг. 40. Взаимно разположение на равнините на σ - и π -връзките в молекулата на етена

Алкените може да се изразят и с перспективни формули:



Фиг.41. Перспективна формула на пропен

Двете връзки σ - и π - са енергетично неравностойни. Те имат следните характеристики.

Дължина на връзката

$$\lambda(\text{C}-\text{C}) = 0,154 \text{ nm}$$

$$\lambda(\text{C}=\text{C}) = 0,134 \text{ nm}$$

Енергия на връзката

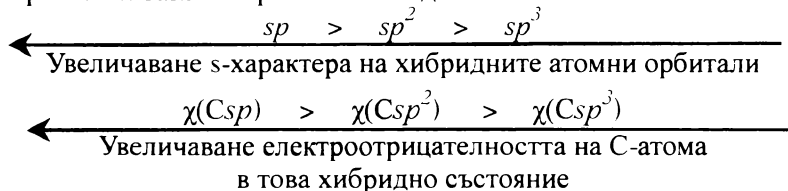
$$E(\text{C}-\text{C}) = 348 \text{ kJ/mol}$$

$$E(\text{C}=\text{C}) = 607 \text{ kJ/mol}$$

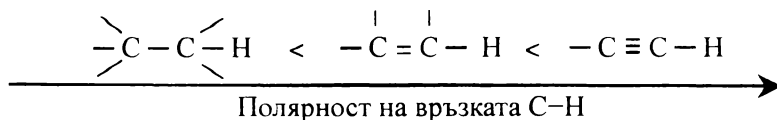
От данните се вижда, че енергията на двойната връзка не е равна на два пъти енергията на единичната σ -връзка, т.е. $607 < 2 \cdot 348$. Това е още едно доказателство, че двойната връзка не е равна на две σ -връзки; доказателство, че едната връзка е σ , а другата π .

π -връзката е по-отдалечена от ядрата на двата C-атома. π -електроните по-слабо се привличат от тях и са по-подвижни, затова π -връзката е по-слаба от σ -връзката и по-лесно се поляризира.

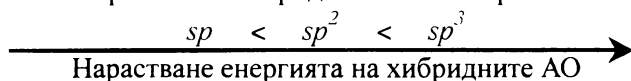
За поляризиране на π -връзката допринася и s-характерът на хибридните атомни орбитали. Закономерността е следната:



С нарастване на s-характера на хибридните АО се увеличава и електроотрицателността на C-атомите в това хибридно състояние. Максимална електроотрицателност проявяват C-атомите в sp -хибридно състояние, затова поляриността на връзката C-H се увеличава в реда:



Енергията на хибридните атомни орбитали зависи от хибридното състояние на C-атома. Колкото s-характерът на хибридните атомни орбитали е по-голям, толкова енергията на хибридните атомни орбитали е по-малка:

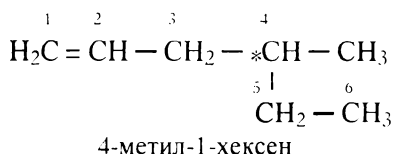


връзка се намират от едната страна на тази равнина, а при транс-изомера - от двете ѝ страни.

Цис-транс-изомерите се различават по физичните си свойства. Цис-изомерите кипят при по-висока температура от транс-изомерите. Дължи се на диполния момент, който възниква в резултат на положителния индукционен ефект на алкиловите остатъци. Характерните им химични свойства, определени от химичния им състав, са сходни.

б) оптична изомерия (енантиомерия)

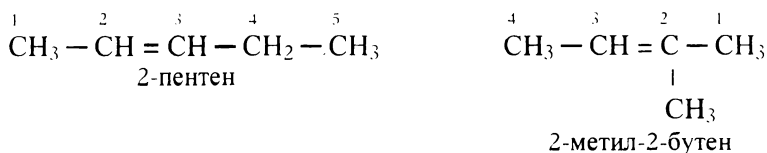
В молекулата на алкени с разклонена верига може да има асиметричен въглероден атом, който е свързан с четири различни заместителя, затова съществуват два енантиомера. Такъв асиметричен С-атом (означен със звездичка) съдържа следният алкен:



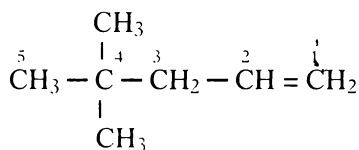
Броят на изомерите при алкените е по-голям от този при алканите. Това се обяснява с по-голямото разнообразие на видовете изомерия при алкените в сравнение с тези при алканите.

IV. Номенклатура

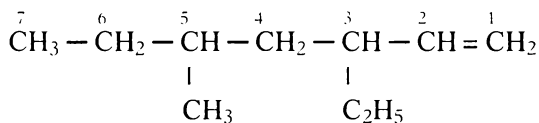
Първите членове на хомоложния ред имат тривиални названия (етилен, пропилен, бутилен). По IUPAC номенклатурата на алкените се образува от наименованието на съответния алкан, със същия брой С-атоми в молекулата си, като окончанието "ан" се замени с "ен". Мястото на двойната връзка се означава с арабска цифра. За целта се номерира главната (най-дългата) въглеродна верига. Номерацията започва от този край на веригата, който е най-близък до двойната връзка. Това важи и при наличието на заместител. При оформяне на названието мястото на заместителя (въглеродородния остатък), един или повече, се означава с цифра, а заместителите се назовават по азбучен ред. Например:



Когато в една молекула има няколко еднакви заместителя, мястото им се означава с арабски цифри (номерът на С-атома от веригата), а броят им се означава с повторението на цифрата и представките **ди**, **три** и т.н.



4.4-диметил-1-пентен



3-етил-5-метил-1-хептен

V. Физични свойства

По физични свойства алкените не се различават съществено от съответните алкани. При обикновени условия нисшите алкени (от етен до бутен) са газове. Етенът е безцветен газ, без миризма, малко по-лек от въздуха. С нарастване на молекулната маса агрегатното състояние на алкените се променя от газообразно, през течено, до твърдо. В тази посока се увеличават и физичните им константи. Разтворимостта им във вода е незначителна, но е по-голяма в сравнение с тази на алканите. Това се дължи на двойната връзка, която лесно се поляризира под действието на полярните водни молекули и на полярната връзка C-H при C-атом свързан с двойната връзка. Под действие на тези фактори, например в молекулите на етена възникват частични заряди. С увеличаване на молекулната им маса разтворимостта им във вода намалява. Това се дължи на големите неполярни въглеводородни остатъци.

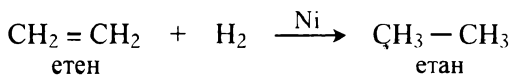
VI. Химични свойства

Химичните свойства на алкените се определят от наличието на двойна връзка между два C-атома, от малката енергия за разкъсване на π-връзката и от нейното лесно поляризиране. За алкените са характерни присъединителни реакции. При тях двойната връзка се "насища" - разкъсва се π-връзката, а σ-връзката остава непроменена. При разкъсване на π-връзката се образуват две нови химични връзки със съответния реагент. От молекулите на двете реагиращи вещества се получава един единствен реакционен продукт. Присъединителните реакции доказват ненаситения характер на алкените.

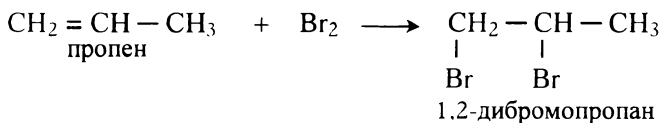
1. Присъединителни реакции

π-връзката обуславя област на повишена електронна плътност. Тя се атакува от електрофилни реагенти - положителни йони или полярни молекули. Това са реакции на електрофилно присъединяване към алкен. По механизма на електрофилно присъединяване протича и присъединяването на неполярни молекули, които в процеса на взаимодействие се поляризират.

а) хидриране (хидрогениране)



б) халогениране (бромиране)



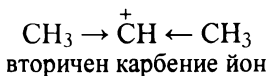
При това взаимодействие водният разтвор на бром се обезцветява. Обезцветяването на разтвора е качествена реакция за откриване на сложни връзки при ациклени въглеводороди (алкени и алкини).

в) хидрохалогениране



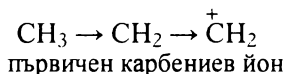
Електрофилното присъединяване на полярни молекули към асиметрични алкени и алкини протича през междинното образуване на по-стабилен карбениев йон (карбокатион).

Метиловите групи проявяват положителен индукционен ефект $+I(\text{CH}_3)$. По вариант "а" те подават електронна плътност от двете страни на положителния заряд. Това създава по-добра възможност за делокализация на "+" заряд, за неговото разсредоточаване, за неговото погасяване. Този карбениев йон е по-стабилен.



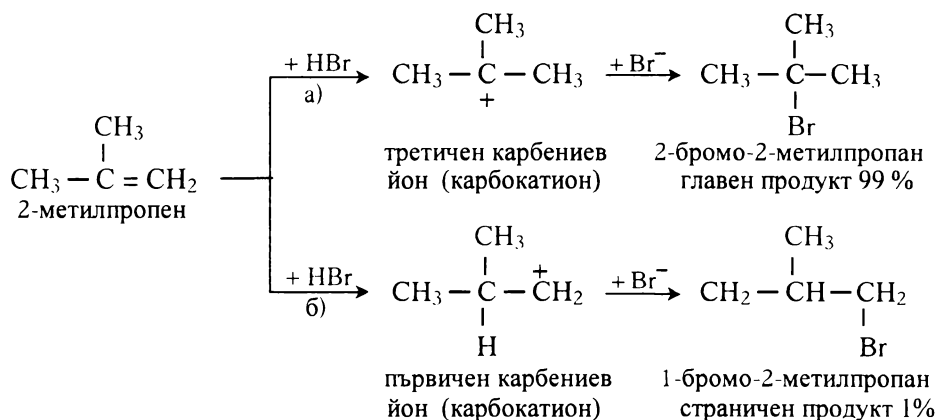
По-голямата стабилност на вторичния карбокатион определя по-голям добив на продукта - основен продукт.

По вариант "б" електронна плътност се подава само от едната страна на "+" заряд $+I(C_2H_5)$. Следователно положителният заряд е по-слабо разсредоточен. Затова по вариант "б" карбокатионът е по-нестабилен.



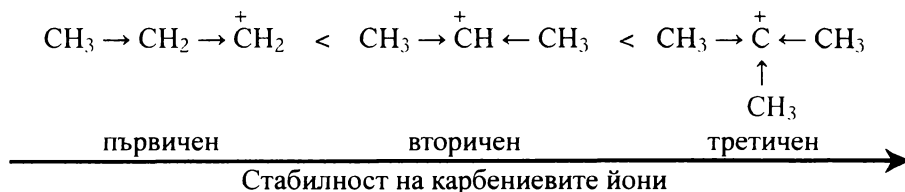
Тъй като първичният карбениев йон е по-нестабилен, продуктът е в незначително количество.

Електрофилното присъединяване на полярни молекули към асиметричен алкен може да се обясни и със следния пример:



В случая се образува третичен карбениев йон, който е анай-стабилен.

Един карбениев йон е толкова по-стабилен, колкото е по-голяма възможността за делокализация на положителния заряд. Зависимостта е следната:

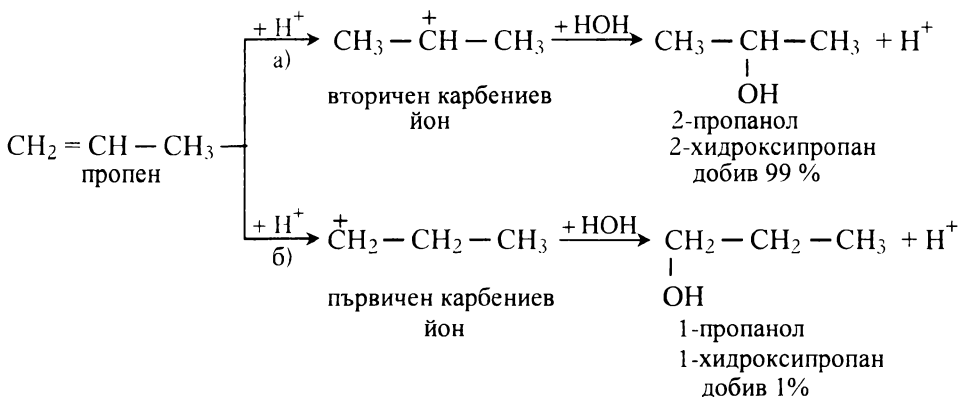
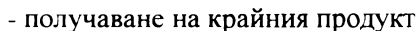


г) хидратация – също електрофилно присъединяване

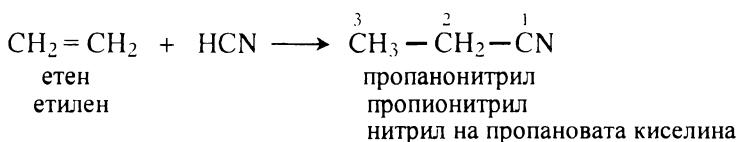


Водородният атом от полярната молекула на реагента се присъединява към този С-атом от двойната връзка, който е свързан с по-голям брой Н-атоми.

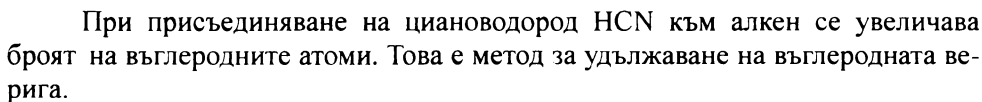
- дисоциация на катализатора


$$\text{H}^+ + \text{HSO}_4^- \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$$

д). Взаимодействие с циановодород HCN

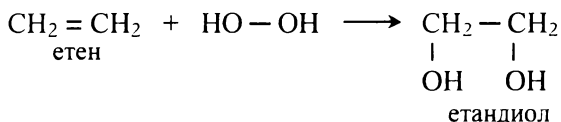


Ако продуктът се разглежда като производно на циановодородната киселина HCN ще се назове етилцианид (алкилцианид).

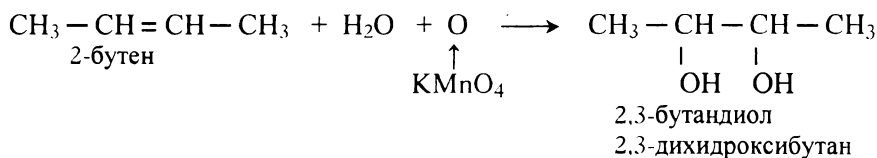


2. Окисление

а) умерено окисление с водороден пероксид - продукти - диоли



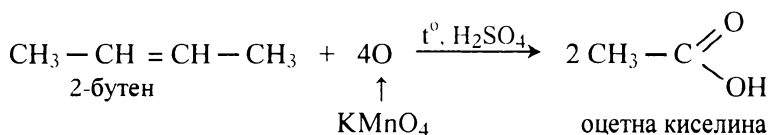
б) умерено окисление с разреден разтвор на калиев перманганат KMnO_4 , при което също се получават диоли



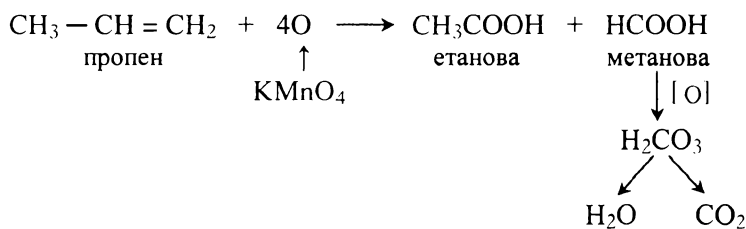
в) енергично окисление с концентриран разтвор на KMnO_4

При това окисление молекулата се разкъсва при двойната връзка и винаги се получават две органични киселини (изключение етен).

- окисление на симетричен алкен



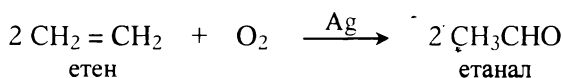
- окисление на асиметричен алкен

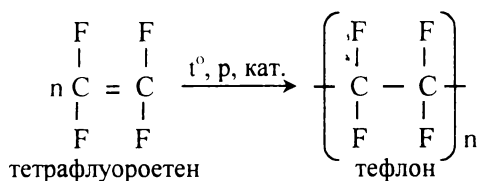


При тези условия, в тази среда, метановата киселина се окислява до въглеродна киселина H_2CO_3 . Тя е нетрайна и се разлага до $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$.

Обезцветяването на водния разтвор от KMnO_4 се ползва като качествена реакция за откриване на алкени (за откриване на сложни връзки $-\text{C} = \text{C}-$; $-\text{C} \equiv \text{C}-$).

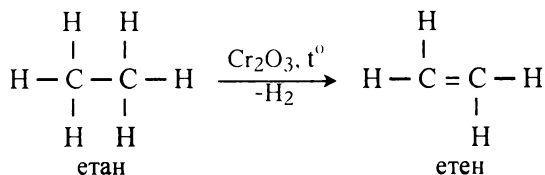
г) каталитично окисление на етен с въздух





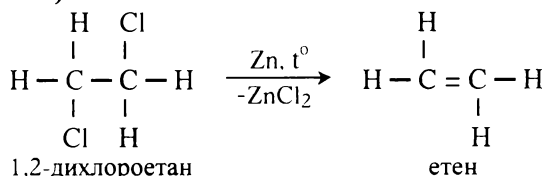
VII. Получаване

1. Чрез дехидрогениране (дехидриране) на алкан с катализатори Cr_2O_3 или Pd

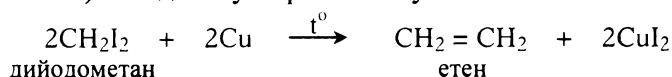


2. Чрез дехалогениране на дихалогеноалкан, съдържащи халоген при два съседни C-атома

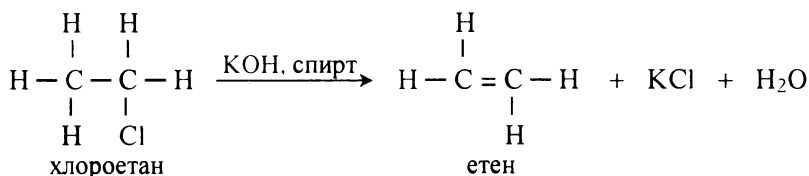
а)



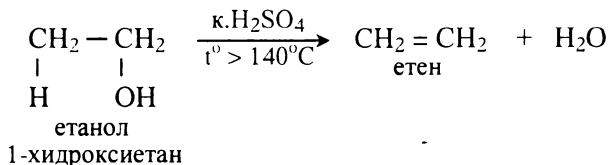
б) метод на Бутлеров за получаване на етен



3. Чрез дехидрохалогениране на монохалогеноалкан (винаги с алкохол-лен разтвор на KOH). Реакция елиминирание

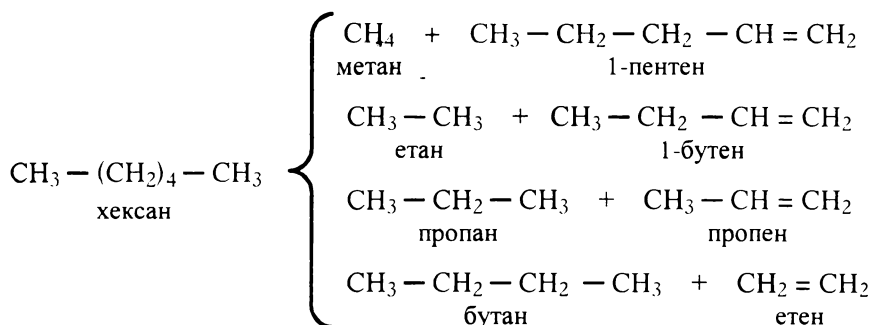


4. При дехидратация на алкохоли, също елиминирание



Примерите 1, 2, 3, 4 представляват реакция елиминирание.

5. При термичен крекинг. Например:

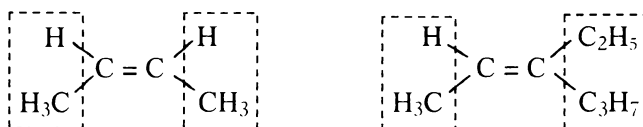


VIII. Употреба

Ненаситените въглеводороди са основна суровина в органичния синтез. От алкените се получават халогенопроизводни, алкохоли, полимери и др., които намират приложение в промишлеността. Етенът ускорява зреенето на плодовете. Той се прибавя на малки количества във въздуха на плодохранилицата.

Внимание!

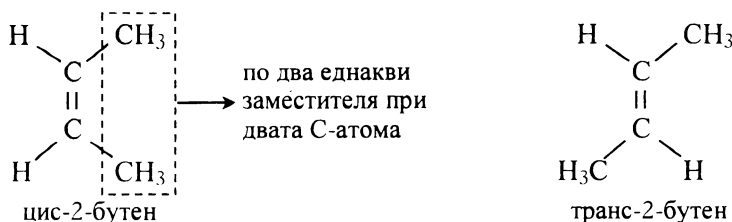
1. π -диастереомерия (цис- транс-изомерия, геометрична изомерия) е възможна тогава, когато при всеки C-атом в sp^2 -хибридно състояние (C-атом при двойната връзка) има два различни заместителя.



По два различни заместителя при всеки C-атом от двойната връзка

2. Примери на цис- транс-изомерия

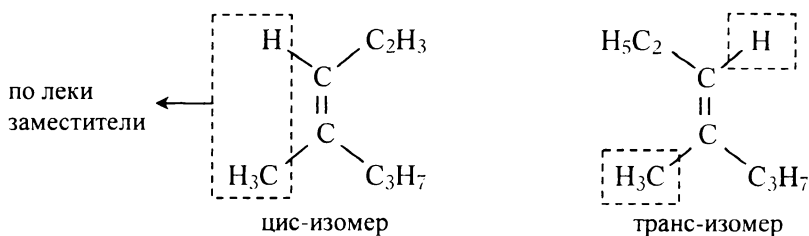
а) цис- транс-изомерия в "чист" вид



При цис-изомера двата еднакви заместителя при двата C-атома при двойната връзка са от едната страна на равнината на π -връзката

При транс-изомера двата еднакви заместителя при двата C-атома при двойната връзка са от двете страни на равнината на π -връзката.

б) допустима цис- транс-изомерия при наличие на четири различни заместителя (Е - Z изомерия)



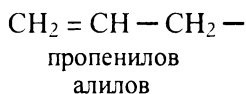
При цис-изомера двата по-леки заместителя при двата С-атома до двойната връзка са от едната страна на равнината на π -връзката.

При транс-изомера двата по-леки заместителя са от двете страни на равнината на π -връзката.

3. От молекулата на етена се получават следните въглеводородни остатъци:



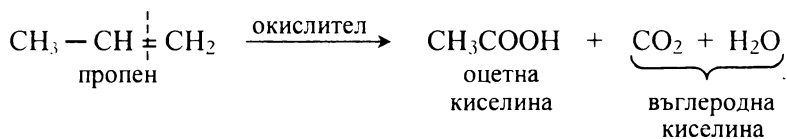
4. От молекулата на пропена се получава следният въглеводороден остатък:



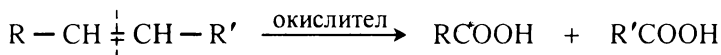
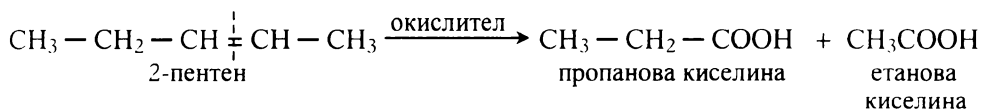
5. Алкените са изомери на циклоалкани. Съответстват на общата формула C_nH_{2n} .

6. При окисление на алкен със силни окислителни молекула му се разкъсва при двойната връзка. Възможни са следните варианти:

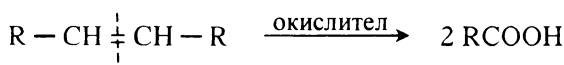
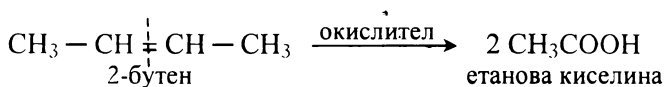
а) двойната връзка е в края на молекулата. Продуктите са органична киселина и въглеродна киселина



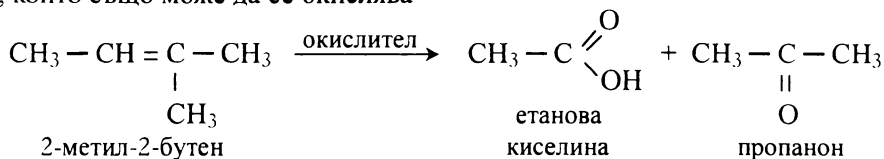
б) двойната връзка не е при краен С-атом. Получава се смес от карбоксилни киселини, ако алкенът е асиметричен



в) двойната връзка е в средата на въглеродната верига (симетричен алкен). Получава се една карбоксилна киселина

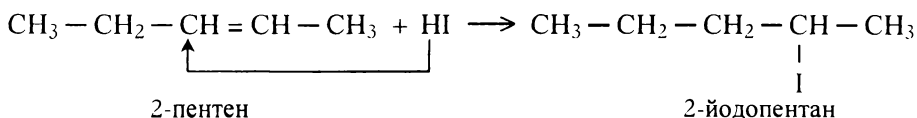


г) двойната връзка е при третичен С-атом. Получава се киселина и кетон, който също може да се окислява

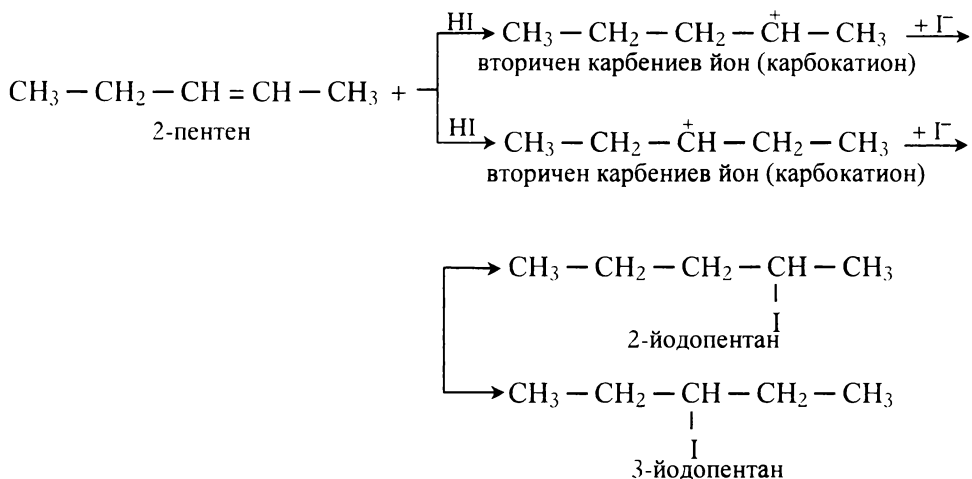


7. Правило на Зайцев

При присъединяване на полярни молекули HX към асиметричен алкен (сложната връзка е при вторични С-атоми) водородът се присъединява към въглеродния атом при двойната връзка, свързан с по-дълъг алкилов остатък.

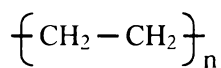


Практически почти в равни количества се получават и двата продукта 2-йодо и 3-йодопентан, защото възможните два йона, които се образуват, са с приблизително еднаква стабилност.



8. Правилно записване на елементарно звено

а) елементарно звено на полимер получен по радикалов механизъм



б) елементарно звено на полимер получен по йонен механизъм



АЛКИНИ

Алкините са въглеводороди, в чиито молекули два от въглеродните атоми са свързани със сложна тройна връзка. Те са ненаситени въглеводороди.

I. Хомоложен ред

Ако алкините с права въглеродна верига се подредят по нарастване на броя на С-атомите в молекулите им (по нарастване на молекулната им маса) се получава съответният хомоложен ред:

C_2H_2	етин	$H-C \equiv C-H$
C_3H_4	пропин	$H-C \equiv C-CH_3$
C_4H_6	бутин	$H-C \equiv C-CH_2-CH_3$
C_5H_8	пентин	$H-C \equiv C-CH_2-CH_2-CH_3$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
C_nH_{2n-2}	алкин	$H-C \equiv C-R$

Ред от органични съединения с еднакъв качествен състав, сходен строеж (една тройна връзка между два С-атома), закономерно изменящи се физични и химични свойства и общи способности за получаване, на който два съседни члена се различават с една метиленова група ($-CH_2-$), се нарича хомоложен ред. Членовете на този хомоложен ред се наричат хомолози, а явление то - хомология. Алкините съдържат четири Н-атома по-малко от съответните алкани със същия брой С-атоми и два Н-атома по-малко от съответните алкени.

II. Строеж

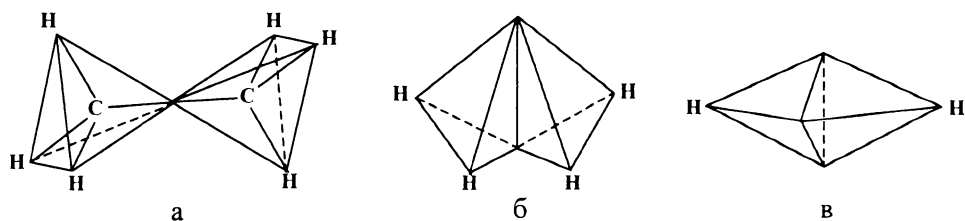
Всеки С-атом образува химични връзки с четирите си несдвоени електрона. Според електронната теория на Люис в молекулите на всеки алкин има по една тройна връзка между два С-атома, осъществена от три свързващи електронни двойки. Останалите връзки са единични. Те са осъществени посредством една свързваща електронна двойка. Всички връзки са локализиранни, двуцентрови, здрави. Например:

$H : C :: C : H$	$H-C \equiv C-H$
електронна формула	структурна формула
на етин	на етин

Тъй като молекулите на алкините са изградени от атоми на елементи с неметален химичен характер, то връзките са ковалентни. Връзките $C-C$ и $C \equiv C$ са ковалентни неполярни (не отчитаме електронните ефекти). Връзката $C-H$ е почти неполярна, защото $\chi(C) \approx \chi(H)$. (χ - електроотрицателност).

Връзката $C \equiv C$ е сложна, кратна, тройна.

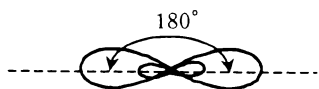
Според стереохимичната теория на Вант Хоф и Льо Бел тетраедрите при тройната връзка имат обща стена.



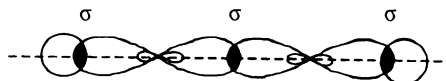
Фиг. 42. Тетрадричен модел на: а) етан ; б) етен ; в) етин

На съвременно ниво строежът на алкините се разглежда по следния начин: Въглеродните атоми при тройната връзка са в sp -хибридно състояние. Всеки С-атом има по две хибридни АО, разположени на една линия под ъгъл 180° . С двете си хибридни АО всеки С-атом образува по две σ -връзки - една с друг С-атом в sp -хибридно състояние и втора с нехибридна s -АО на Н-атом или с sp^3 - хибридна АО на въглероден атом от въглеводороден остатък.

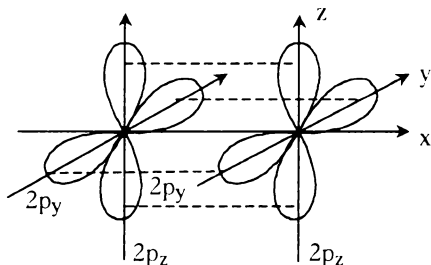
При двата С-атома има по две нехибридни $2p$ -АО. Две по две p -АО се припокриват странично над и под мислената линия, свързваща двата С-атома или пред и зад нея, образувайки две π -връзки. Двете π -връзки лежат в две взаимно перпендикулярни равнини, пресичащи се на мислената линия, свързваща ядрата на двата С-атома.



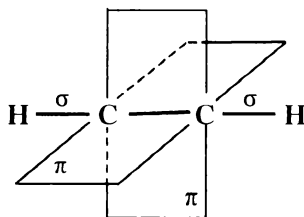
Фиг. 43. Пространствено разположение на sp -хибридните АО на въглеродния атом



Фиг. 44. Орбитален модел на σ -връзките в молекулата на етина.
Линеен строеж на молекулата



Фиг. 45. Орбитален модел на π -връзките в молекулата на етина



Фиг. 46. Взаимно разположение на π -връзките в молекулата на етина

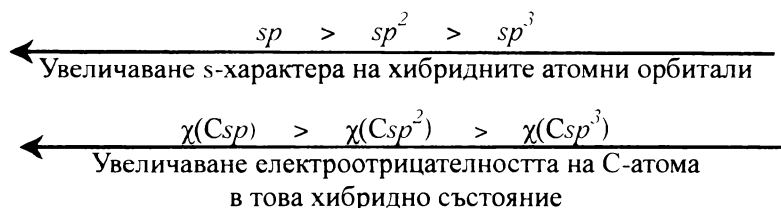
σ - и π -връзките са енергетично неравностойни. Данните са следните:

Дължина на връзката	Енергия на връзката
$\lambda(\text{C}-\text{C}) = 0,154 \text{ nm}$	$E(\text{C}-\text{C}) = 348 \text{ kJ/mol}$
$\lambda(\text{C}=\text{C}) = 0,134 \text{ nm}$	$E(\text{C}=\text{C}) = 607 \text{ kJ/mol}$
$\lambda(\text{C}\equiv\text{C}) = 0,120 \text{ nm}$	$E(\text{C}\equiv\text{C}) = 803 \text{ kJ/mol}$

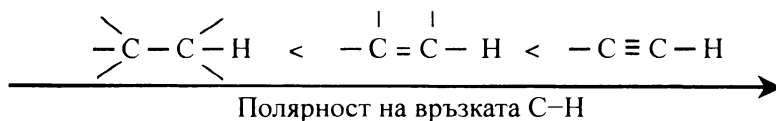
От данните се вижда, че енергията на тройната връзка не е равна на три пъти енергията на единичната σ -връзка, т.е. $803 < 3 \cdot 348$. Това е още едно доказателство, че тройната връзка не е равна на три σ -връзки; доказателство, че едната връзка е σ , а другите две връзки са π .

π -връзката е по-отдалечена от атомното ядро на C-атомите. π -електроните по-слабо се привличат от тях и са по-подвижни. π -връзката е по-слаба от σ -връзката и по-лесно се поляризира.

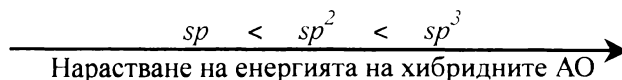
За поляризиране на π -връзката допринася и s -характерът на хибридните АО. Закономерността е следната:



С нарастване на s -характера на хибридните АО се увеличава и електроотрицателността на C-атомите в това хибридно състояние. Максимална електроотрицателност проявяват C-атомите в sp -хибридно състояние, а поляриността на връзката C—H се увеличава в реда:

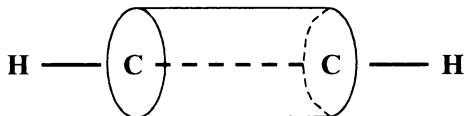


Енергията на хибридните атомни орбитали зависи от хибридното състояние на C-атома. Колкото s -характерът на хибридните атомни орбитали е по-голям, толкова енергията на хибридните АО е по-малка:



Молекулата на етина има линеен строеж, характерен за sp -хибридното състояние. Молекулите на всички алкини съдържат такъв четириатомен фрагмент с линеен строеж. В молекулата на етина електронната плътност между двата C-атома има цилиндрична симетрия, която се обуславя от двете π -връзки (фиг. 47).

Цилиндричната симетрия допринася за поляризиране на връзката С–Н и проявяване на С–Н-киселинност. Подобни слабо изразени киселинни свойства проявяват всички алкини, които съдържат тройна връзка при първичен С-атом (краен С-атом).



Фиг. 47. Цилиндрична симетрия на електронната плътност в молекулата на етина

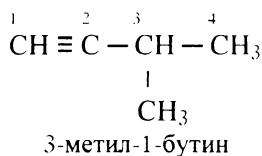
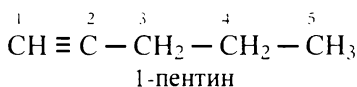
III. Изомерия

При алкините е възможна структурна (конституционна) изомерия и стереоизомерия. Изключение правят първите два хомолога, които нямат изомери.

1. Структурна (конституционна) изомерия

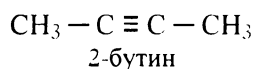
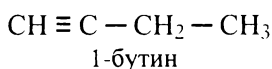
а) верижна изомерия

При едно и също място на сложната връзка верижната изомерия се определя от способността на С-атомите да образуват прави и разклонени вериги - наличие поне на един третичен С-атом, т.е. от техния химичен строеж. Например:



б) позиционна изомерия

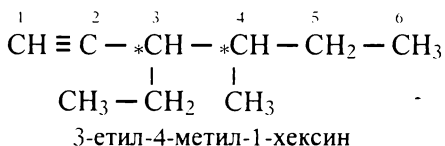
При една и съща въглеродна верига позиционната изомерия се определя от мястото (позицията) на сложната тройна връзка. Например:



2. Сtereoизомерия

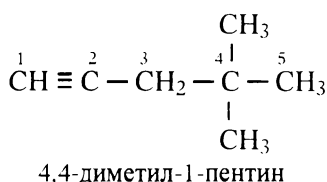
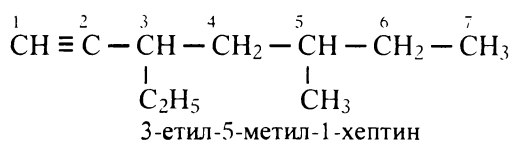
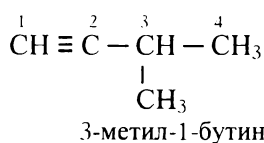
- оптична изомерия (енантиомерия), която е вид конфигурационна стереоизомерия

В молекулата на алкини с разклонена верига може да има асиметричен въглероден атом, който е свързан с четири различни заместителя. Такъв асиметричен С-атом (означен със звездичка) съдържа следният алкин:



IV. Номенклатура

Първият член на хомоложния ред има тривиално название (ацетилен). По IUPAC номенклатурата на алкините се образува от наименованието на съответния алкан, със същия брой C-атоми в молекулата си, като окончанието "ан" се замени с "ин". Мястото на тройната връзка се означава с арабска цифра. За целта се номерира главната (най-дългата) въглеродна верига. Номерацията започва от този край на веригата, който е най-близък до тройната връзка. Това важи и при наличието на заместител. При оформяне на названието мястото на заместителя (въглеродородния остатък), един или повече, се означава с цифра, а заместителите се назовават по азбучен ред. Например:



Когато в една молекула има няколко еднакви заместителя, мястото им се означава с арабски цифри (номерът на C-атома от веригата), а броят им се означава с повторението на цифрата и представката **ди-**, **три-** и т.н.

V. Физични свойства

По физични свойства алкините не се различават съществено от съответните алкени и алкани. При обикновени условия нисшите алкини (от етин до бутин) са газове. Етинът е безцветен газ, без миризма, малко по-лек от въздуха. С нарастване на молекулната маса агрегатното състояние на алкините се променя от газообразно, през течно, до твърдо. В тази посока се увеличават и физичните им константи. Разтворимостта им във вода е незначителна, но е по-голяма в сравнение с тази на алкени и алкани. Това се дължи на тройната връзка, която лесно се поляризира под действие на полярните водни молекули и на голямата полярност на връзката C—H в съседство до тройната връзка. С увеличаване на молекулната им маса разтворимостта им във вода намалява. Това се дължи на големите неполярни въглеродородни остатъци (хидрофобни остатъци).

VI. Химични свойства

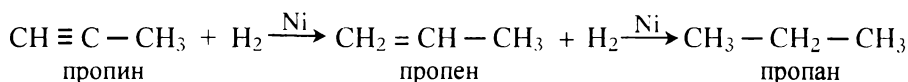
Химичните свойства на алкините се определят главно от наличието на тройна връзка между два С-атома ($-\text{C}\equiv\text{C}-$), от малката енергия за разкъсване на π -връзката и от нейното лесно поляризиране. За алкините са характерни присъединителни реакции. При тях тройната връзка се "насища" – последователно се разкъсват двете π -връзки, а σ -връзката остава непроменена. При разкъсване на двете π -връзки се образуват четири нови химични връзки със съответния реагент. От молекулите на двете реагиращи вещества се получава един единствен реакционен продукт. Присъединителните реакции характеризират алкините като ненаситени въглеводороди.

1. Присъединителни реакции

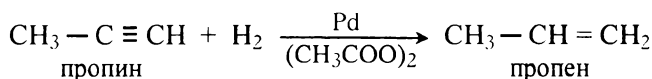
π -връзката обуславя област на повишена електронна плътност. Тя се атакува от електрофилни реагенти - положителни йони или полярни молекули (HBr , HOH , HCN). Това са реакции на електрофилно присъединяване към алкин. По механизма на електрофилно присъединяване протича и присъединяването на неполярни молекули (H_2 , Br_2), които може да се поляризират. За разлика от алкените присъединителните реакции при алкините протичат на два етапа. На първия етап се получава алкен или негово производно, а на втория - алкан или негово производно. Само при хидратацията се получават карбонилни производни.

а) хидриране (хидрогениране)

- до алкан

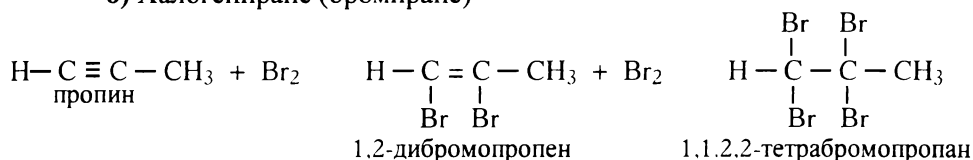


- до алкен



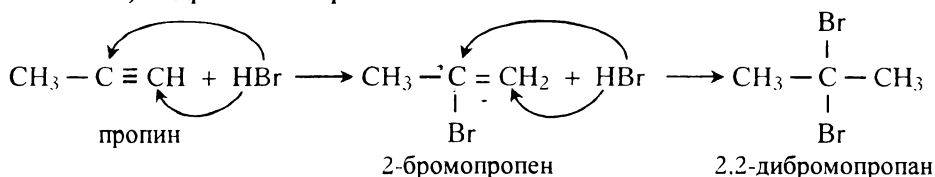
Избирателно хидриране може да протече до алкен, ако се използва катализатор паладий Pd , дезактивиран с оловен диацетат $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$.

б) Халогениране (бромиране)



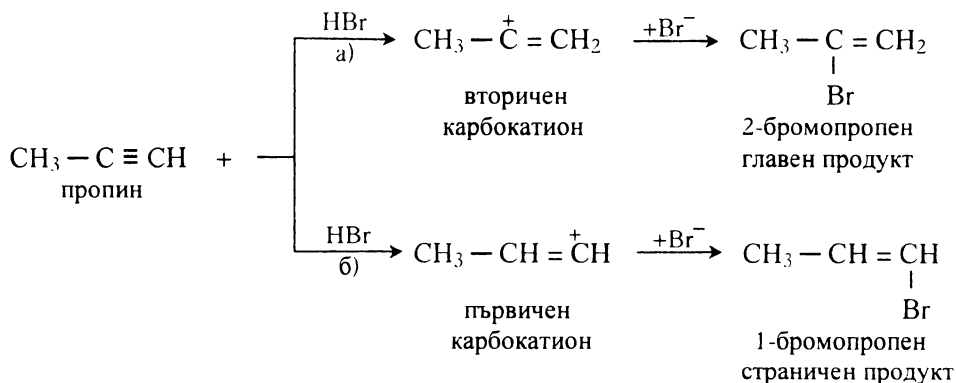
В резултат на взаимодействието водният разтвор на брома се обезцветява. Обезцветяването на разтвора е качествена реакция за откриване на сложни въглерод-въглеродни връзки $-\text{C}=\text{C}-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$ при алкени и алкини. При облъчване с обикновена светлина може да протече заместване (халогениране) във въглеводородния остатък (радикалов механизъм).

в) хидрохалогениране



Присъединяването на полярни молекули към алкин протича по йонен механизъм на два етапа.

Първи етап:

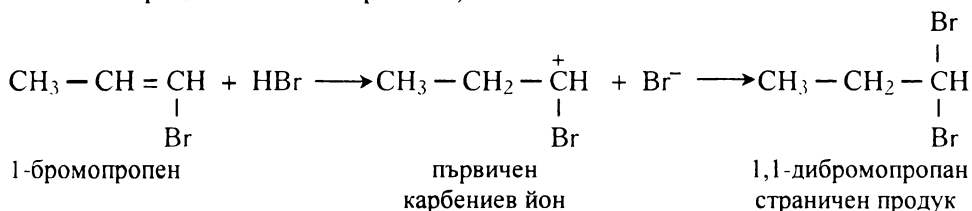


Втори етап:

- продължение на вариант а)



- продължение на вариант б)



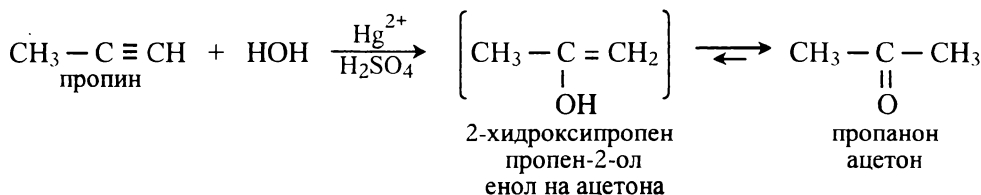
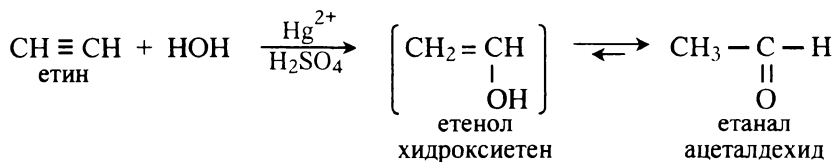
Присъединяването на халогенопроизводни към алкини се извършва на два етапа и протича в съответствие с правилото на Марковников. Водородният атом от полярната молекула на реагента се присъединява към този С-атом от сложната връзка, който е свързан с по-голям брой Н-атоми (вариант а).

Както при алкените електрофилно присъединяване на полярни молекули към алкин протича през междинното образуване на по-стабилния карбениев йон, т.е. йон, при който има по-добра възможност за делокализация на "+" заряд, за неговото разсредоточаване, за неговото погасяване.

Зависимостта е:



г) хидратация. Реакция на Кучеров



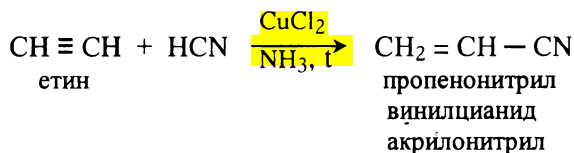
При хидратация на етин се получава етанал, а на друг алкин - кетон. Всъщност преминава се през еноли, които са нетрайни и изомеризират в карбонилни производни - алдехид или кетон. Между енолът и карбонилното производно се установява равновесие.



Кетоенолна тавтомерия (изомери в равновесие)

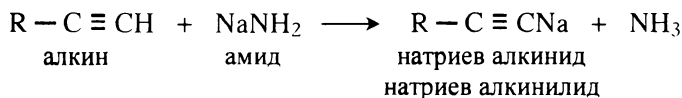
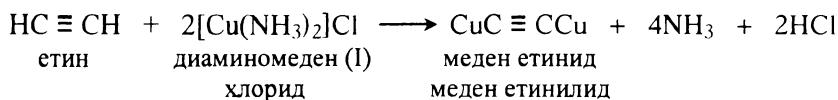
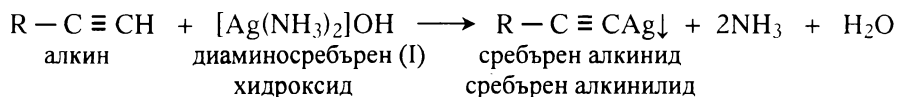
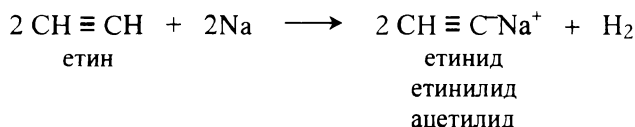
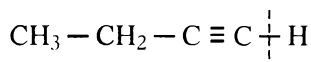
Равновесието е изтеглено надясно към по-стабилния продукт - кетона или алдехида.

д) присъединяване на циановодород

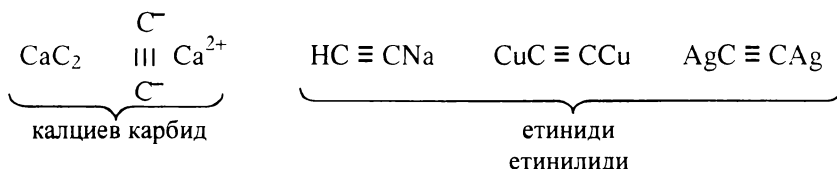


2. Заместителни реакции

Алкини, съдържащи тройна връзка при първичен С-атом (краен С-атом), проявяват слабо изразен киселинен химичен характер (С-Н киселинност). При разглеждане на строежа се подчерта, че за тези свойства допринася sp -хибридното състояние на С-атома (най голяма електроотрицателност в сравнение с sp^2 - и sp^3 -хибридни състояния) и цилиндричната симетрия на електронната плътност при тройната връзка. В резултат на тези фактори се засилва полярността на връзката С-Н в съседство до тройната връзка. При определени условия връзката С-Н се разкъсва.



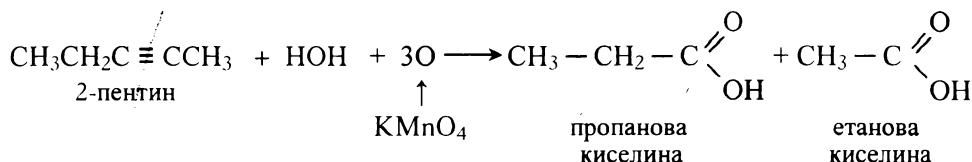
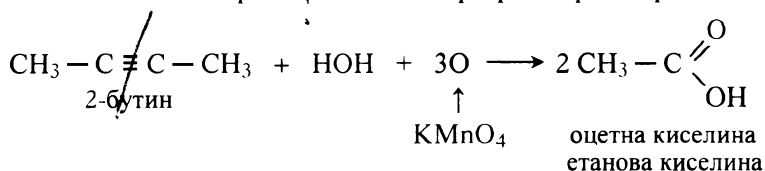
Съединения, в чиито молекули и двата Н-атома на етина са заместени с метални катиони Me^{2+} се наричат карбиди. Ако Н-атомите са заместени с метален катион Me^+ - съединенията са ацетилиди (етинилиди).



Тези съединения са с йонна или силно полярна химична връзка. Взаимодействието на алкини, съдържащи тройна връзка при краен С-атом, с метал може да бъде качествена реакция за откриване на:

- алкин с тройна връзка при краен С-атом от друг алкин
- алкин с тройна връзка при краен С-атом от алкан и алкен.

3. Окисление. Умерено окисление с разреден разтвор на KMnO_4

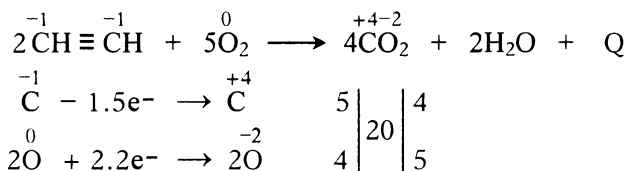


Окислението е съпроводено с разкъсване на въглеродната верига при тройната връзка, при което се получават органични киселини. При окисление на симетричен алкин $\text{R} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{R}$ се получава само една киселина, а при окисление на асиметричен алкин $\text{R} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{R}'$ се получават две киселини. При тези условия етинът C_2H_2 се окислява до CO_2 и H_2O .

Взаимодействието с KMnO_4 е качествена реакция за откриване на сложна връзка - разтворът се обезцветява.

4. Горене (окисление)

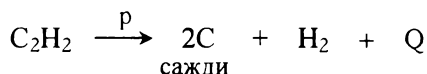
На въздух алкините горят със силно пушлив пламък, защото има по-голямо процентно съдържание на въглерод в сравнение с алкани и алкени.



При горенето в ацетиленови горелки се достига температура 3000°C достатъчна за рязане, пробиване и спояване на метали. Смес от етин и въздух образува ацетиленов гърмящ газ.

5. Разлагане (деструкция)

При обикновени условия етинът е траен. При сгъстяване той се разлага с експлозия.

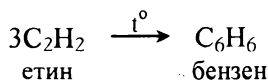


Течният етин също е взривоопасен. Ето защо ацетиленът се получава на самото място. При необходимост от транспортиране, той се пренася под формата на ацетонен разтвор в метални бутилки под умерено налягане.

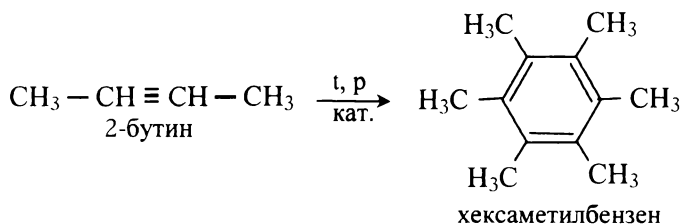
6. Полимеризация

Полимеризацията може да се разглежда като присъединителна реакция.

а) тримеризация на етин

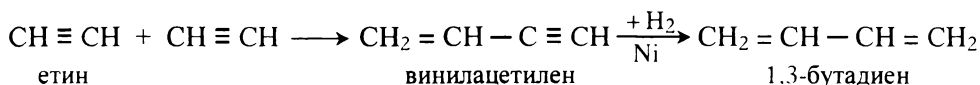


б) тримеризация на друг алкин



При тримеризация на етин се получава бензен, а при тримеризация на друг алкин – хомолог на бензена.

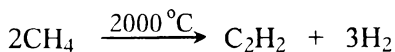
в) димеризация на етин



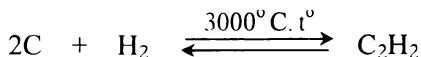
Бутадиенът се използва за производство на синтетичен каучук.

VII. Получаване

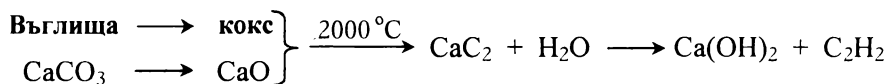
1. Деструкция на метан



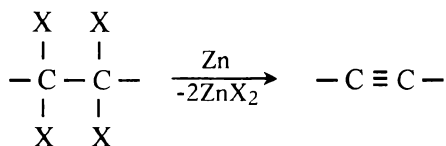
2. Директна синтеза



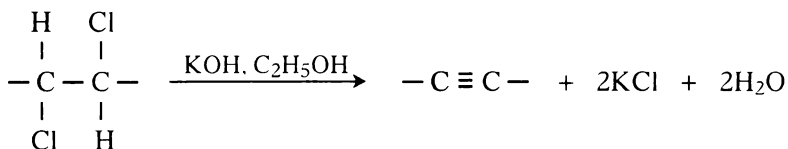
3. Лабораторно получаване от калциев карбид и вода



4. Дехалогениране на тетрахалогеноалкан (двойно елиминирание)

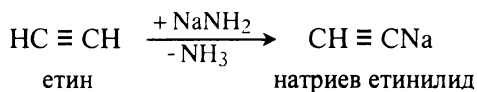


5. Дехидрохалогениране на дихалогеноалкан с алкохолен разтвор на KOH (елиминирание)

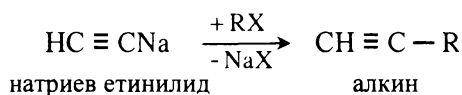


6. Хомолозите на етина се получават на два етапа. С натриев амид (NaNH_2) и алкилхалогенид, при което въглеродната верига се удължава.

Първи етап:



Втори етап:



Това е метод за удължаване на веригата. Извършва се само с алкан, който съдържа тройна връзка при краен (първичен) C-атом, защото само тогава H-атомът може да се замести с метал.

VIII. Употреба

Алкините са основна суровина в органичния синтез за получаване на етанол, оцетна киселина, синтетичен каучук, синтетични влакна, лекарства, пластмаси, разтворители. Ацетиленът се използва при ацетиленовите горелки за получаване на високи температури.

В н и м а н и е !

При взаимодействието на алкин с метал се отделя водород. Водородът може да се докаже със запалена треска, поднесена към устието на епруветката. Чува се пукот, защото водородът с въздуха образува избухлива смес.

А Р Е Н И (АРОМАТНИ ВЪГЛЕВОДОРОДИ) Б Е Н З Е Н

Арените са ароматни (бензоидни) въглеводороди, които съдържат в молекулата си едно или повече бензенови ядра. Названието ароматни е свързано с приятната миризма на първите открити представители. То е валидно и днес, но се свързва с техния строеж и свойства.

I. Класификация

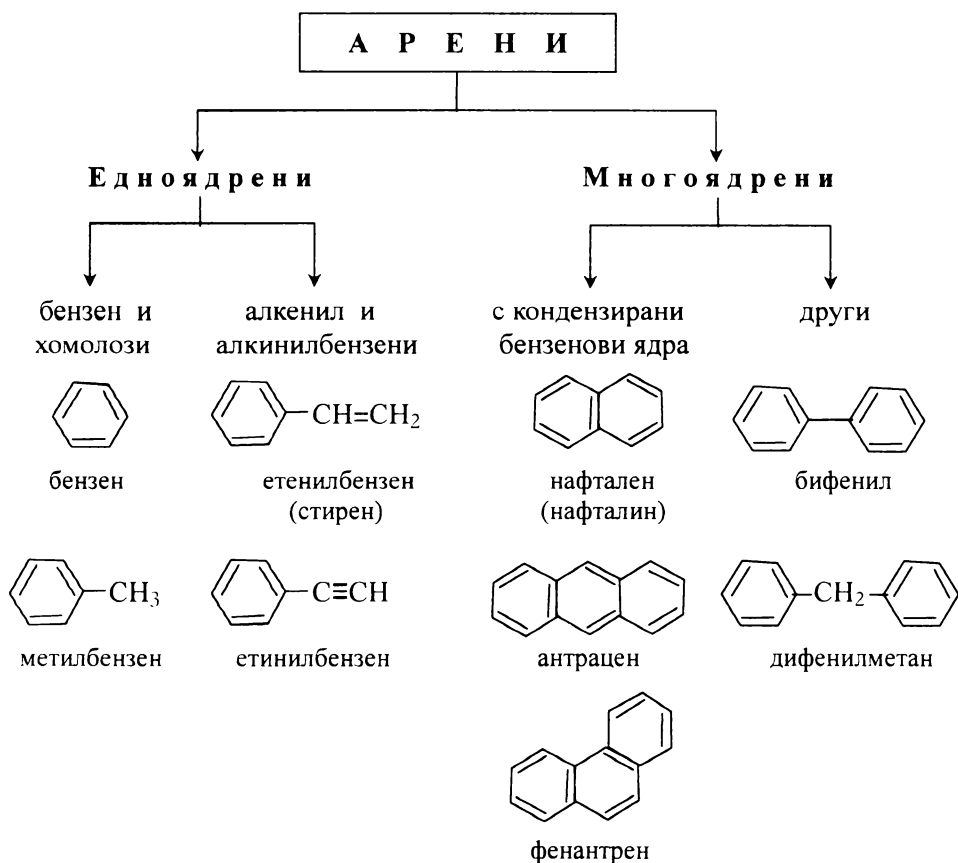


Схема 6. Класификация на арени

В зависимост от броя на бензеновите ядра в техните молекули арените биват едноядрени и многоядрени.

В зависимост от масния въглеводороден остатък, свързан с бензолното ядро, едноядрените арени биват алкил, алкенил и алкинилбензени.

Молекулите на многоядрените арени съдържат кондензирани или не-кондензирани бензенови ядра.

Първият представител на ароматните въглеводороди е бензенът (бензолът) - открит от Фарадей през 1825 г. в светлинния газ. Названието му бензол е дадено от Либих.

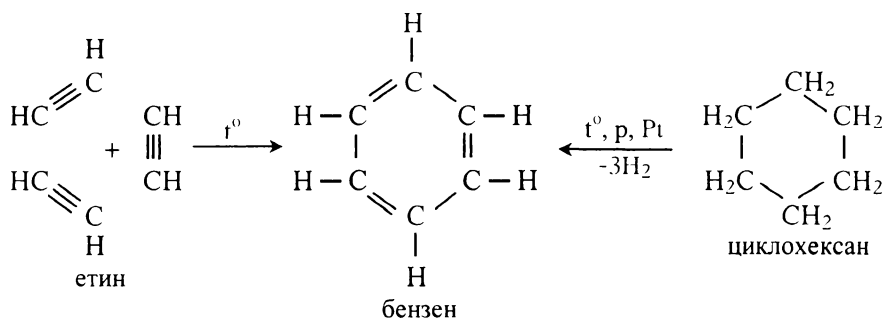
II. Състав и строеж на бензена

1. Първи представи за състава и строежа на бензена

а) експериментални данни

Първите представи за състава и строежа на бензена са свързани с неговото получаване:

- от етин чрез тримеризация
- от циклохексан чрез дехидриране



б) формула на Кекуле

Въз основа на получената информация, установения качествен и количествен състав, Кекуле предлага молекулна и структурна формула на бензена. Тя съдържа три двойни връзки:

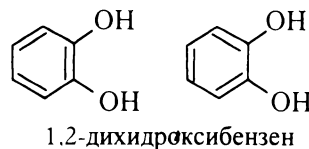
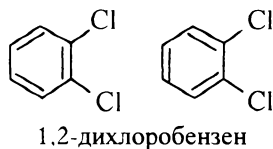


Предложената от Кекуле формула на молекулата на бензена вярно отразява неговия качествен и количествен състав; равностойността на всички въглеродни и водородни атоми; съвпада с експерименталните данни, посочени по-горе (дехидриране на циклохексан и синтезата му от ацетилен). В сравнение с хексан C_6H_{14} бензенът има осем H-атома по-малко. Този строеж предполага ненаситен характер (двойни връзки) за бензена и неговите хомолози. Впоследствие ненаситеният характер на бензена не бе потвърден.

в) противоречие между теория и експеримент

Противоречието между теорията (формулата на Кекуле) и експеримента (свойствата на арените) се изразяват в следното:

- арените встъпват много по-лесно в заместителни реакции, характерни за наситените въглеводороди, а не в пресъединителни;
- арените не обезцветяват воден разтвор на KMnO_4 и Br_2 - качествени реакции за ненаситени въглеводороди;
- дипроизводните на бензена, съдържащи единична или двойна връзка между двата заместителя, са тъждествени, а не изомери. Например:



Оказало се, че тези две формули са еднозначни (тъждествени).



За първи път равностойността на двете формули бе посочена от Кекуле. Това показва, че връзките между всички С-атоми са равностойни.

2. Класически представи за строежа на бензена

Според формулата на Кекуле в шестчленния бензенов пръстен връзките С-С са три единични и три двойни.

Според електронната теория на Люис всеки въглероден атом с четирите си валентни електрона образува четири свързващи електронни двойки - три с два С-атома и една с Н-атом. На една свързваща електронна двойка отговаря една валентна връзка, означена с валентна черта. Следователно електронната и структурна формули на бензена са:



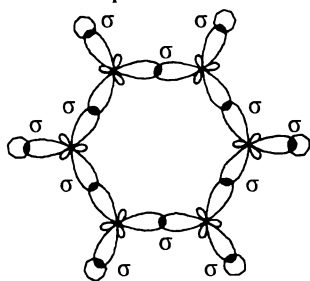
В молекулите на бензена и неговите хомолози връзките са ковалентни. Връзката С-С е ковалентна неполярна, а връзката С-Н почти неполярна, защото $\chi(\text{C}) \approx \chi(\text{H})$. (χ - електроотрицателност).

3. Съвременни представи за строежа на бензена

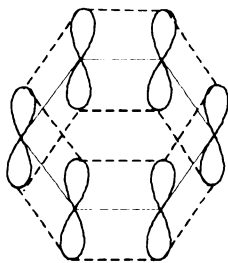
На съвременно ниво стремежът на бензена се разглежда по следния начин: Според метода на валентните връзки (МВВ) в молекулата на бензена въглеродните атоми са в sp^2 -хибридно състояние. Всеки С-атом има по три хибридни АО, разположени в една равнина под ъгъл 120° . Чрез тях всеки С-атом образува по три σ -връзки - две с два съседни С-атома в sp^2 -хибридно състояние и една с нехибридна s-АО на Н-атом. Всички σ -връзки лежат в една равнина. Пръстенът в молекулата на бензена е плосък.

При всеки С-атом има по една р-АО, която е перпендикулярна на равнината на σ -връзката. Шестте нехибридизирани р-АО са успоредни помежду си и близко разположени една до друга. Те се припокриват над и под равнината на σ -връзката, образувайки π -връзка. Тя е шестелектронна, шестцентрова, делокализирана.

Според метода на молекулните орбитали (ММО) от шест р-АО се образуват три свързващи и три антисвързващи π -молекулни орбитали. Шестте р-електрона заемат трите свързващи π -молекулни орбитали, които са по-бедни на енергия.



Фиг. 48. Орбитален модел на σ -връзките в молекулата на бензена (МВВ)



Фиг. 49. Орбитален модел на π -връзките в молекулата на бензена (МВВ)

Електронната плътност в бензеновото ядро е равномерно разпределена. Молекулата на бензена е плоска (равнинна), циклична и симетрична.

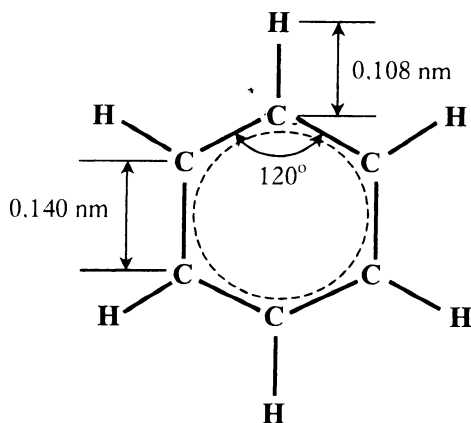
Дължината на въглерод-въглеродните връзки е еднаква. Геометрията на бензена е показана на фиг. 50.

Този цикъл с изравнена електронна плътност и еднаква дължина на въглерод-въглеродните връзки се отличава с ниска енергия и голяма стабилност. Нарича се ароматно ядро. В него няма редуване на прости и сложни връзки.

Прието е молекулата на бензена да се изразява със следните рационални формули, въведени от Робинсън:



В тях делокализираната π -връзка е изразена с пунктирна или плътна окръжност.



Фиг. 50. Дължина на връзките в молекулата на бензена

III. Признаци за ароматност

1. Енергия на стабилизацията на бензеновата молекула

Делокализираната π -връзка води до понижение на енергията на бензеновата молекула, при което я стабилизира. Опитно стабилизацията ѝ може да се установи по следния начин:

Топлината, която се отделя при хидрогениране на циклохексен  (една двойна връзка), е $Q_1 = 120 \text{ kJ/mol}$. За бензена  (три двойни връзки - хипотетичен циклохексатриен) тя би трябвало да бъде $3Q_1 = 3 \cdot 120 \text{ kJ/mol}$. Опитно установената топлина на хидрогениране на бензена е $Q_2 = 208 \text{ kJ/mol}$. Тя е по-малка от енергията на три локализирани π -връзки (от теоретично изчислената) с около 152 kJ/mol (Q_3), т.е.

$$3Q_1 - Q_2 = Q_3 = 3 \cdot 120 - 208 = 152 \text{ kJ/mol}$$

Топлината $Q_3 = 152 \text{ kJ/mol}$ се нарича енергия на стабилизация на бензеновото ядро и е един от признаците за ароматност. Тя се изразходва за хидрогениране на по-стабилната бензенова молекула в резултат на делокализираната π -връзка.

2. Плоска (равнинна), циклична и симетрична структура на бензеновото ядро

В резултат на тази структура се постига максимална делокализация на π -връзката чрез максимално припокриване на шестте р-АО на С-атомите. Всяко нарушение на равнинния строеж на σ -скелета води до нарушаване на делокализацията и намаляване стабилността на бензеновата молекула.

3. Брой на р-електроните в цикъла, които образуват π -връзка

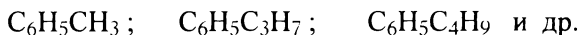
Според правилото на Хюкел ароматна е всяка плоска, циклична система, която съдържа $4n + 2$ р-електрона, образуващи π -връзка, където $n = 1, 2, 3, \dots$

IV. Хомолози на бензена

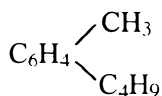
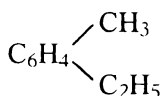
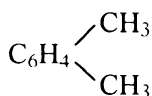
Въглеродороди, които може да се разглеждат като произлезли от бензена чрез заместване на един или няколко водородни атома в молекулата му с алкилови групи, са негови хомолози. Наричат се още едноядрени бензени или алкилбензени. Те отговарят на трите признака за ароматност, затова са ароматни въглеродороди.

Според броя на алкиловите групи, свързани с бензеновото ядро, едноядрените бензени биват:

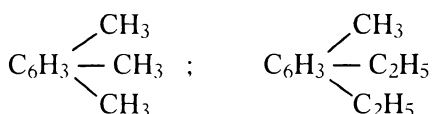
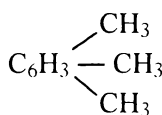
1. Моноалкилбензени



2. Диалкилбензени



3. Триалкилбензени



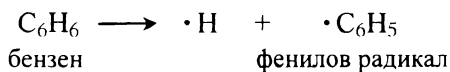
V. Хомоложен ред на едноядрени (еднопръстени) алкилбензени

Ако моноалкилбензените се подредят по нарастване на С-атомите в молекулите им (по нарастване на молекулната им маса) ще образуват съответния хомоложен ред.

C_6H_6	бензен	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	метилбензен, толуен	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$	етилбензен	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_3\text{H}_7$	пропилбензен	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_4\text{H}_9$	бутилбензен	
$\vdots$	$\vdots$	
$\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$	алкилбензен	$n \geq 6$ или
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$		
$\text{Ar} - \text{R}$		

Ред от органични съединения с еднакъв качествен състав, сходен строеж (ароматно ядро, алкилов остатък), закономерно изменящи се физични и химични свойства и общи способности за получаване, на който два съседни члена се различават с една метиленова група ($-\text{CH}_2-$), се нарича хомоложен. Членовете на този ред се наричат хомолози, а явлението - хомология.

Чрез хомолитично разкъсване на връзката въглерод-водород от молекулата на бензена може да се получи радикал - силно реактивоспособна частица с един несдвоен електрон, наречен фенилов (арилов).

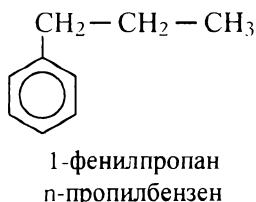


От молекулата на толуена се получава едновалентен радикал $\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$, наречен толуилов (o, m и p). В този случай се разкъсва връзката C-H в ароматното ядро.

VI. Номенклатура

При арените е застъпена тривиална и систематична номенклатура.

По номенклатурата на IUPAC наименованията на моноалкилбензените се образуват като пред названието на бензена се постави названието на алкиловия въглеводороден остатък - заместител на H-атома в ароматното ядро.



При дизаместените производни на бензена първо се номерира бензеното ядро. Номерацията започва от единия заместител и продължава в тази посока, в която е най-близо вторият заместител.

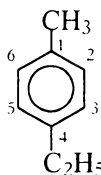


Мястото на заместителя се посочва с цифра, след което се назовава алкиловият остатък. При еднакви заместители се прибавя представката **ди, три**.

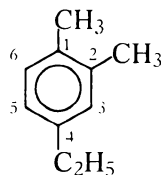
При дизаместените бензени мястото на заместителя, което е с номер 2, се нарича **орто (o)**, с номер 3 - **мета (m)** и с номер 4 - **пара (p)**.

При орто-изомера двата заместителя са при съседни C-атоми, при мета - през един, а при пара - през два C-атома.

Различните заместители, се изброяват по азбучен ред, а сборът от места-та им има минимална стойност.

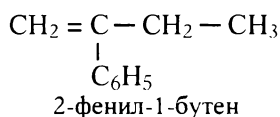
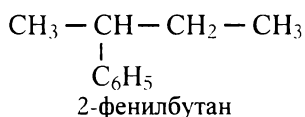


4-етил-1-метилбензен



4-етил-1,2-диметилбензен

Когато ариловият въглеродороден остатък се разглежда като заместител в съответния алкан (алкен), то наименованието се оформя като производно на алкан (алкен). Например:



Някои арени имат тривиални названия - бензол, толуол, ксилол и т.н.

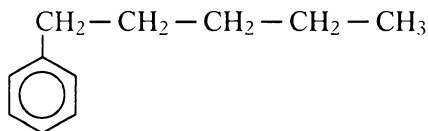
VII. Изомерия

1. Структурна (конституционна) изомерия

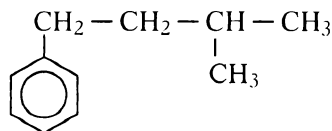
При еднопръстените арени са възможни две разновидности на структурната изомерия - верижна и позиционна изомерия.

а) верижна изомерия

Верижната изомерия се определя от вида на веригата на мастния въглеродороден остатък. Тя е възможна при алкилов остатък, който съдържа повече от три С-атома, т.е. след пропилбензен.

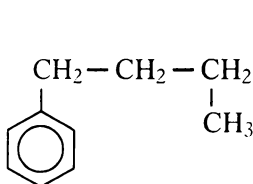


1-фенилпентан
n-пентилбензен

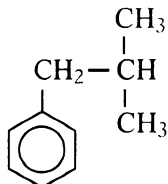


3-метил-1-фенилбутан

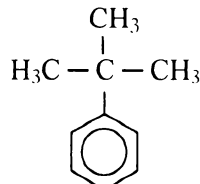
Верижна изомерия е застъпена при моно-, ди- и триалкилбензени.



1-фенилбутан
n-бутилбензен



2-метил-1-фенилпропан
i-бутилбензен

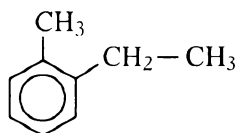


2-метил-2-фенилпропан
третичен бутилбензен

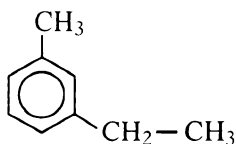
Според много автори при верижната изомерия на алкилбензените се включва и ароматното ядро.

На брутна формула C_9H_{12} съответстват не само триметилбензените (v, as, s), но и следните ди и монозаместени бензени, т.е. три, ди и монозаместените бензени с формула C_9H_{12} са и верижни изомери.

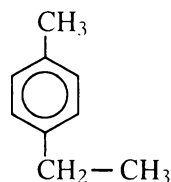
- дизаместени



2-етил-1-метилбензен
2-етилтолуен

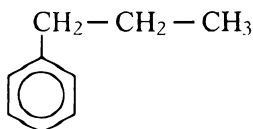


3-етил-1-метилбензен
3-етилтолуен

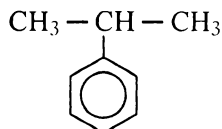


4-етил-1-метилбензен
4-етилтолуен

- монозаместени



1-фенилпропан
пропилбензен

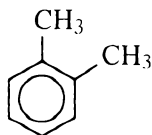


2-фенилпропан
изопропилбензен
кумен (кумол)

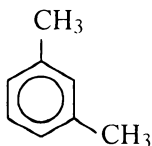
б) позиционна изомерия

При арени с два и повече заместителя е възможна позиционна изомерия. Тя се определя от мястото на заместителите един спрямо друг, а не от мястото на сложните връзки в ароматното ядро.

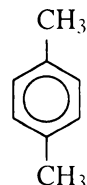
- позиционна изомерия при диалкилбензени



1,2-диметилбензен
о-диметилбензен
о-ксилен

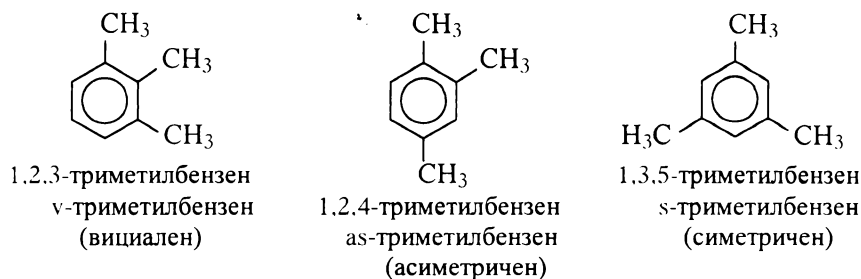


1,3-диметилбензен
m-диметилбензен
m-ксилен



1,4-диметилбензен
p-диметилбензен
p-ксилен

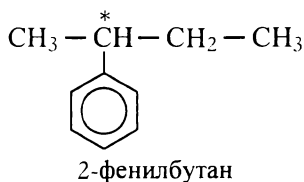
- позиционна изомерия при триалкилбензени



2. Стереои́зомерия

- оптична изомерия (енантиомерия), която е конфигурационна стереоизомерия

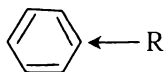
В молекулата на алкилбензени с разклонена верига на мастния въглеродороден остатък може да има асиметричен C-атом. Например в 2-фенилбутана има един асиметричен C-атом, означен със звездичка. Той има два енантиомера.



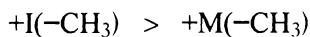
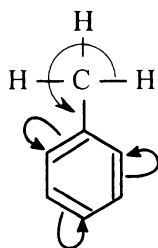
VIII. Електронни ефекти при хомолозите на бензена

В алкилбензените се наблюдават следните електронни ефекти:

1. Положителен индукционен ефект на алкиловия въглеродороден остатък ($+I_R$)
2. Отрицателен индукционен ефект на ароматното ядро ($-I_{Ar}$)



3. В метилбензена се допуска σ - π -спрягане (хиперконюгация) или положителен мезомерен ефект на метиловия въглеродороден остатък $+M(-CH_3)$.



Слаб мезомерен ефект

В резултат на тези електронни ефекти в бензеновото ядро на алкилбензените има слабо повишена електронна плътност. По-голяма е тя на о- и р-място. Затова алкиловите въглеродородни остатъци са слаби о-, р-ориентанти.

IX. Физични свойства

При обикновени условия нисшите бензени са течности, а останалите арени - твърди вещества. Бензенът и някои други арени (например нафталинът) имат специфична миризма. Висшите арени са почти без миризма. Въглеродородите с четири и повече кондензирани ядра са цветни вещества (например пиренът е жълт). Температурите на кипене на ароматните въглеродороди са близки или по-високи от тези на масните въглеродороди със същия брой С-атоми в молекулата. Тези факти се обясняват с формата на молекулата на арените (равнинна и високосиметрична), която дава възможност за по-плътно разположение на молекулите в кристалната решетка. Разтворимостта на арените във вода е незначителна. Те са добре (многоядрените - умерено) разтворими в органични разтворители. Някои от арените се използват като разтворители. Други са акумулиращи отрови. Такъв е бензолът. Той се отлага в костния мозък като отрова за кръвотворните органи. Под негово влияние настъпват изменения в сърдечно-съдовата система, уврежда половите жлези. При по-висока концентрация (10 - 15 mg/l) човек загубва съзнание и настъпва смърт.

X. Химични свойства на бензена и хомолозите му

Химичните свойства на бензена и хомолозите му се определят преди всичко от делокализираната π -връзка в бензеновото ядро. Тя води до неговата стабилизация. При химичните реакции бензеновото ядро се стреми да запази стабилната си структура. Това обуславя способността му да участва по-лесно в заместителни реакции, отколкото в присъединителни. В това се изразява и ароматният характер на бензена и хомолозите му. Ароматният характер съществено ги отличава от алкени и алкини, в чиито молекули също има π -връзка.

А. Електрофилно заместване (електрофилни субституции) в ароматното ядро

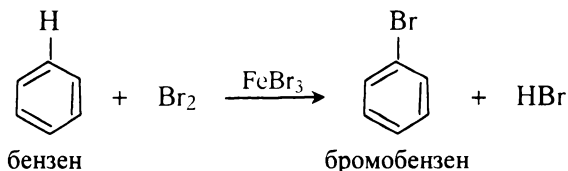
При заместителните реакции става заместване на водороден атом от ароматното ядро с различни атоми и атомни групи. Наричат се електрофилни заместители. Електрофилни заместители могат да бъдат катиони (NO_2^+), полярни молекули (SO_3) или молекули (Cl_2 , Br_2) които се поляризират под действие на катализатор.

Заместителните реакции при алкилбензените протичат с по-голяма лекота поради повишената електронна плътност на ароматното ядро под действие на алкилови остатъци. (Виж електронни ефекти).

1. Халогениране на бензен и алкилбензен

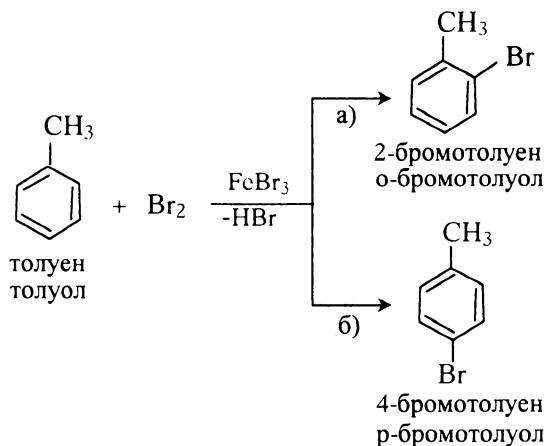
Халогенирането се извършва в присъствие на катализатори, които имат вакантна, незаета атомна орбитала (люисови киселини). Те действат като акцептори.

а) халогениране на бензен

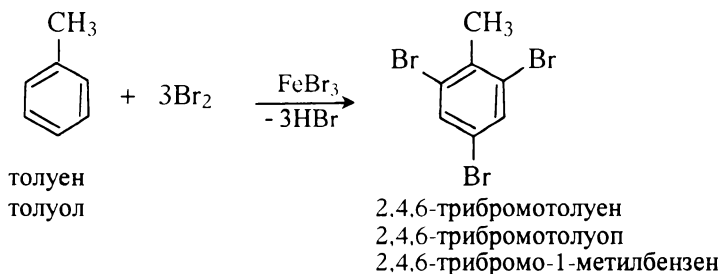


б) халогениране на метилбензен (толуен)

Метилният въглеродороден остатък е слаб о-, р-ориентант. Той активира слабо ароматното ядро в електрофилните субституции и ориентира заместителя на о- и р-място. Затова халогенирането при толуена протича по-лесно отколкото при бензена.



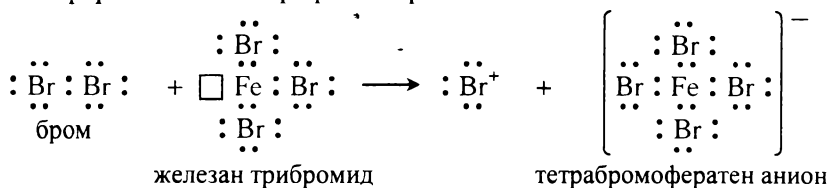
В излишък на бром (моларно отношение 1:3) се получава трибромотолуен.



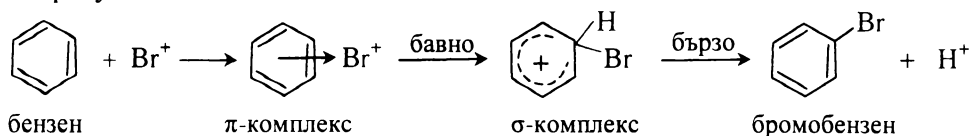
При тези реакции се получават халогенопроизводни на бензена и хомолозите му, а халогенните атоми са пряко свързани с ароматното ядро.

Механизъм на халогениране (електрофилна субституция).

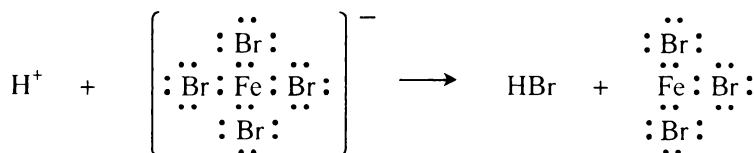
- образуване на електрофилния реагент



- атака на електрофилния реагент (Br^+) върху π -електронната система в ароматното ядро. Оформяне на π -комплекс, σ -комплекс и получаване на краен продукт



- възстановяване на катализатора

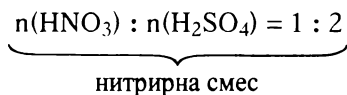


При образуване на π -комплекс още не е оформена ковалентна химична връзка с определен C-атом, а само се осъществява слабо взаимодействие между електрофила (Br^+) и π -електронната система на ароматното ядро.

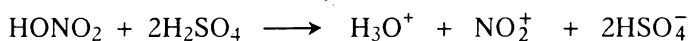
При σ -комплекса се осъществява ковалентна σ -връзка между реагента и един C-атом от ядрото. Тя се образува за сметка на два електрона от π -електронната система в ядрото. В него остават четири електрона от π -системата, а C-атомът, свързан с реагента, преминава от sp^2 в sp^3 -хибридно състояние. Нарушено е ароматното състояние, което е енергетично неизгодно. σ -комплексът е нестабилен. Възстановяването на ароматната система се постига чрез отделяне на H^+ , при което освободената електронна двойка се "връща" в ядрото.

2. Нитриране на бензен и хомолозите му

Нитрирането се извършва с нитрирна смес. Тя се състои от азотна и сярна киселина в моларно отношение 1:2.

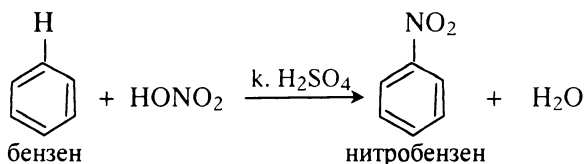


В резултат на взаимодействието:



се получава електрофилният реагент нитрениев (нитрониев) катион NO_2^+ .

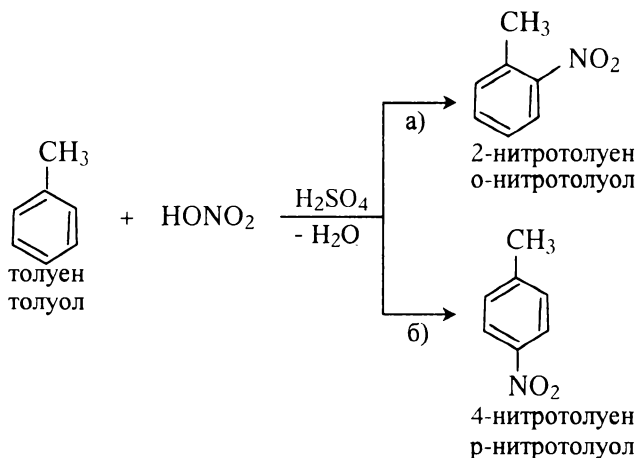
а) Нитриране на бензен



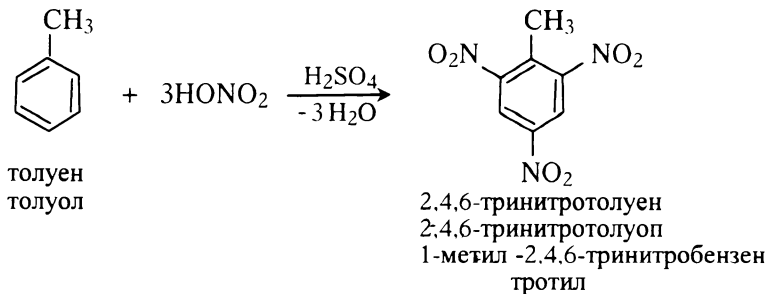
б) нитриране на толуен

Нитрогрупата дезактивира ароматното ядро в електрофилните субституции, затова при ниски температури се получават предимно мононитропроизводни, характерни за бензена.

В сравнение с другите хомолози на бензена с права въглеродна верига метиловият въглеводороден остатък има по-слаб индукционен ефект и по-силен мезомерен ефект от другите алкилови заместители.

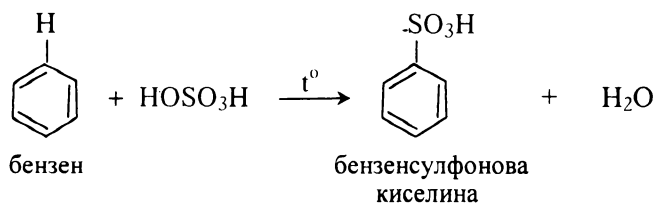


В моларно отношение 1:3 се получава тротил.

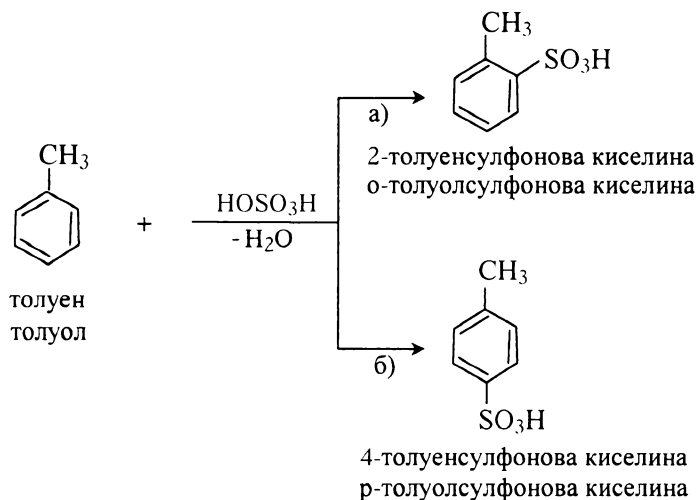


3. Сулфониране на бензен и хомолозите му

а) сулфониране на бензен



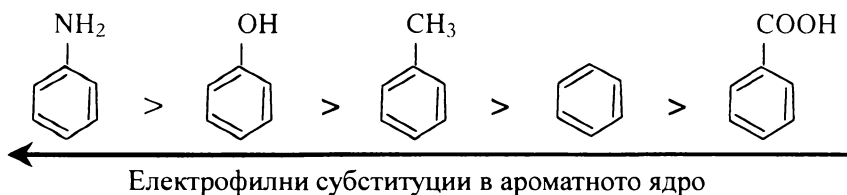
б) сулфониране на толуен



При сулфониране на толуен се получават изомерни сулфови киселини.

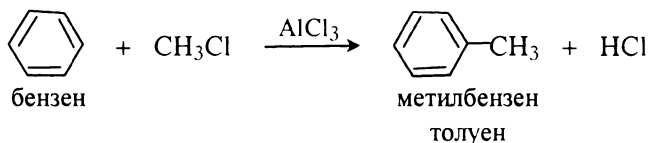
Електрофилните субституции в ароматното ядро по-трудно протичат при бензена, отколкото при неговите хомолози, фенол, фениламин и по-лесно в сравнение с бензалдехид и бензоена киселина.

Зависимостта е следната:



4. Алкилиране по Фридел-Крафтс

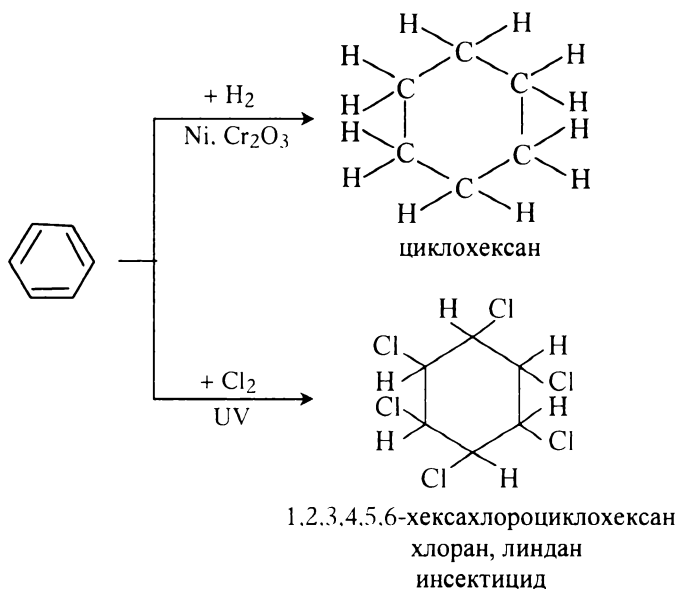
Алкилирането се извършва с катализатор AlCl_3 - люисова киселина:



Алкилирането по Фридел-Крафтс е метод за получаване на хомолози на бензена.

Б. Присъединителни реакции, отнасящи се до ароматното ядро

Тези реакции протичат при наличие на достатъчно енергия за разкъсване на делокализираната π -връзка.

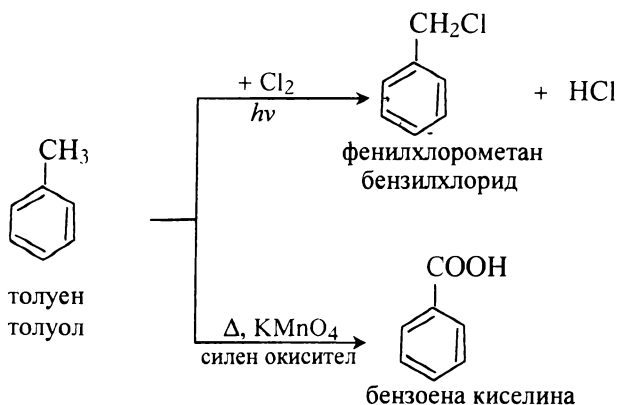


Присъединяването на Cl_2 към бензен протича при осветяване на реакционната смес с ултравиолетови лъчи.

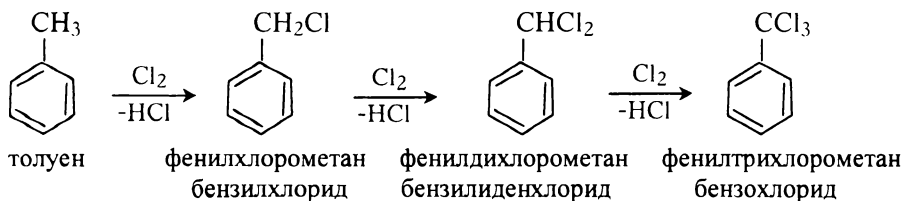
Бензенът не присъединява вещества с полярни молекули (H_2O , NH_3 и др.). По това той се различава от алкени и алкини.

В. Реакции до алкиловия въглеводороден остатък

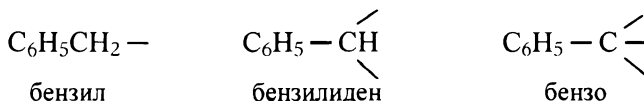
За алкиловия въглеводороден остатък са характерни заместителни реакции (халогениране) както при алканите. Другият вид реакция е окисление на мастния въглеводороден остатък.



Халогенирането на толуена може да се изрази със следната схема:

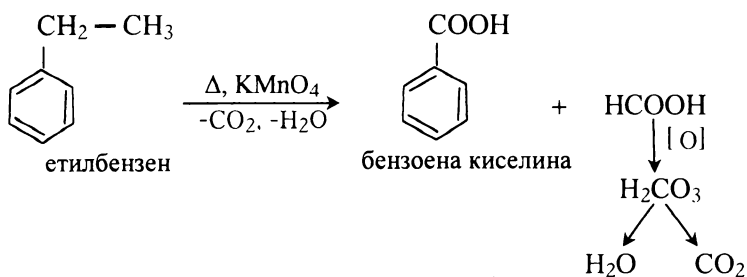


От названията се вижда, че от толуена се получават следните въгледородни остатъци:



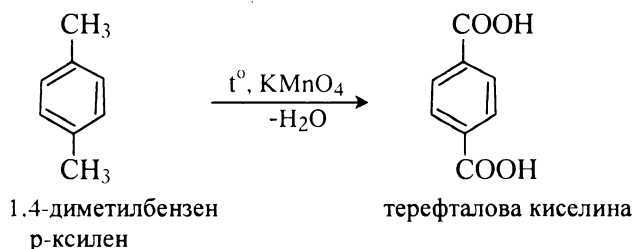
При осветяване на реакционната смес със светлина халогенирането на алкилбензените засяга мастния въгледороден остатък и се извършва на α-място по верижно-радикалов механизъм.

Бензенът е устойчив на окисление. Алкилбензените се окисляват от разтвор на KMnO₄ или други силни окислителни при загряване. По това те съществено се различават от бензена.

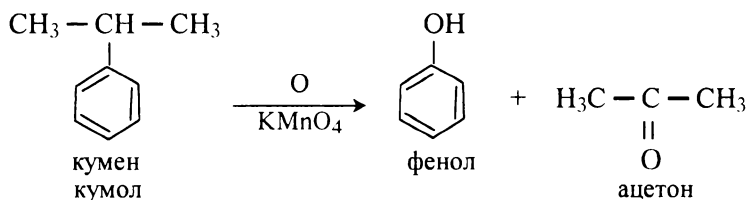


Хомолог, който съдържа алкилов остатък с права верига, винаги се окислява до бензоена киселина:

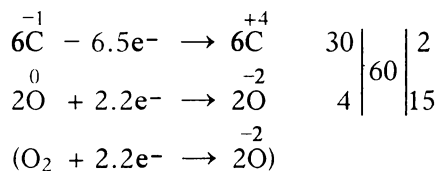
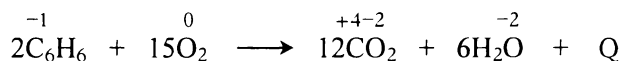
При наличие на два въглеродородни остатъка (дизаместен бензен) се получават дикарбоксилни киселини.



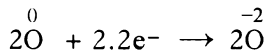
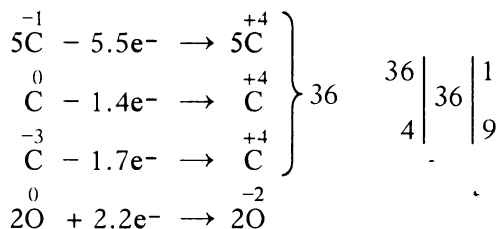
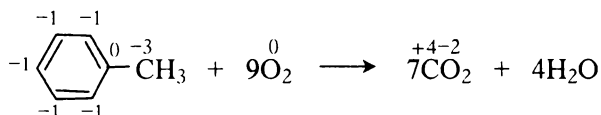
Окислението на хомолози с разклонена верига протича по различен начин:



Г. Реакции до цялата молекула. Горене (също окисление)

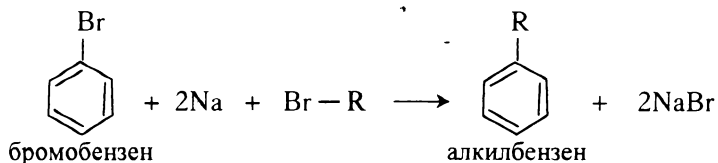


Бензенът гори със силно пушлив пламък. Парите на бензена образуват с въздуха експлозивна смес.

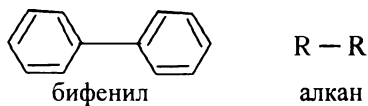


XI. Получаване

1. Метод на Вюрц-Фитиг - лабораторен метод

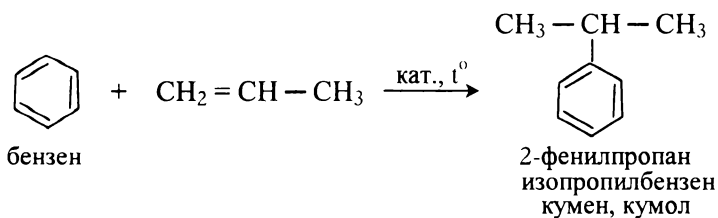
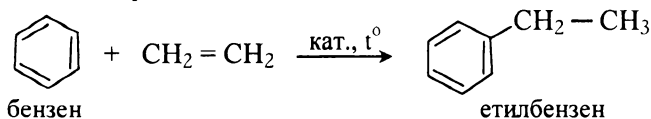


Възможни са и следните продукти:

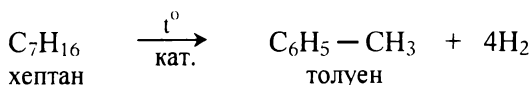
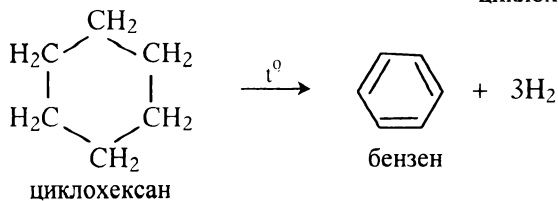
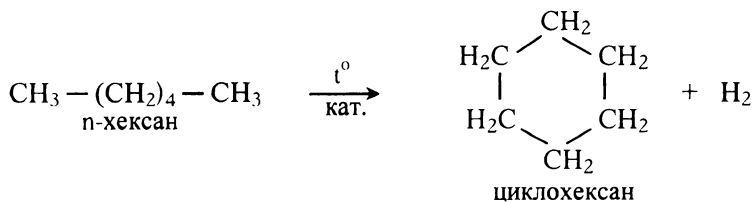


2. Метод на Фридел-Крафтс (виж химични свойства)

3. Алкилиране на бензен



4. Чрез дехидроциклизация или ароматизация на нефт



5. Тримеризация на ацетилен

ХІІ. Употреба

Бензенът е важна суровина за органичния синтез. От него се получават лекарства, багрила, инсектициди, пластмаси, взривни вещества, синтетични влакна и мн. др. Бензенът намира приложение и като разтворител. Добавен към бензина, той подобрява качествата му.

Внимание!

1. Заместителите в ароматното ядро влияят върху реакционната му способност и ориентират следващите заместители на определено място в ароматното ядро. Влиянието им зависи от електронните ефекти - индукционен I и мезомерен M. Обобщени, тези фактори са отразени в следната класификация (схема 7, схема 8):

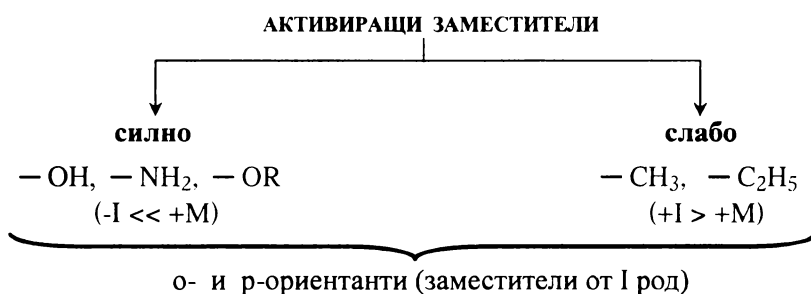
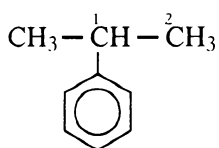


Схема 7.

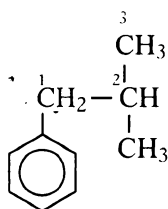


Схема 8.

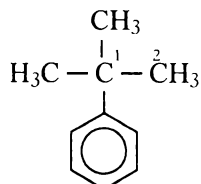
2. Възможна е и друга номенклатура. Тя се прилага тогава, когато бензенът не е свързан с краен С-атом от алкиловия остатък или алкиловият остатък е разклонен. Номерира се най-дългата верига, но с номер 1 е С-атомът, свързан с бензолното ядро. Наименованието се оформя, като алкиловият остатък се постави в скоби, а след него се прибавя думата бензен.



(1-метилетил)бензен

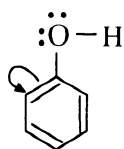


(2-метилпропил)бензен

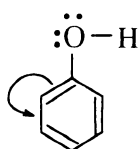


(1,1-диметилетил)бензен

3. Мезомерният ефект се означава с извита стрелка по два начина. Стрелката започва от средата на двойната връзка и сочи а) въглерода б) средата на единичната връзка.



а)



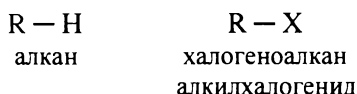
б)

ХАЛОГЕНОПРОИЗВОДНИ НА АЛКАНИТЕ

Съединения, които може да се разглеждат като произлезли от въглеродороди, в чиито молекули един или повече водородни атоми са заместени с други атоми (Cl, S, N,...) или атомни групи ($-\text{OH}$, $-\text{CHO}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$), се наричат производни на въглеводородите.

Когато заместителят е атом на халогенен елемент те са халогенопроизводни на въглеводородите.

Халогенопроизводни на алканите се разглеждат като произлезли от алканите, в молекулите на които един или повече водородни атоми са заместени с атоми на халогенни елементи. Те се означават със следните формули:

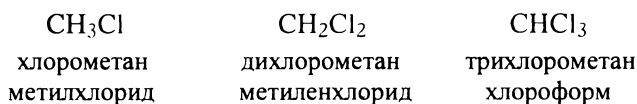


I. Класификация на халогенопроизводни на въглеводородите

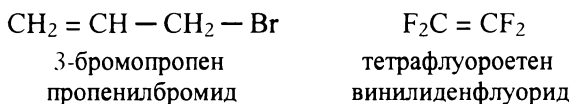
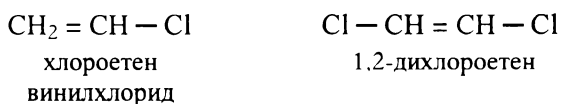
1. Според вида на въглеводородния остатък

а) мастни (алифатни) халогенопроизводни

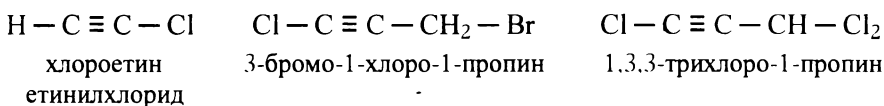
- халогеноалкани:



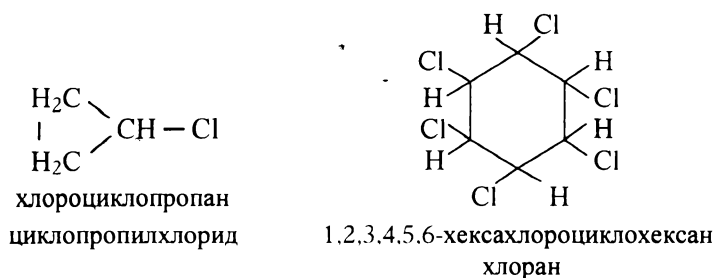
- халогеноалкени (алкенилхалогениди):



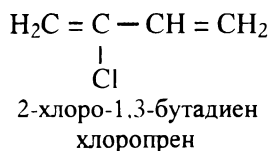
- халогеноалкини (алкинилхалогениди):



- циклохалогеноалкани (циклоалкилхалогениди)

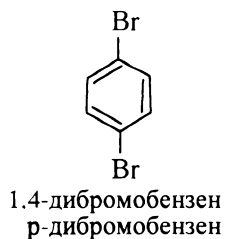
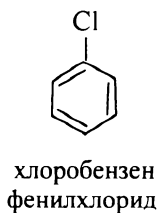


- производни на диени

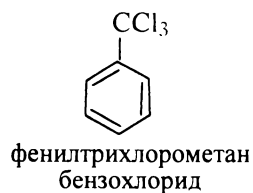
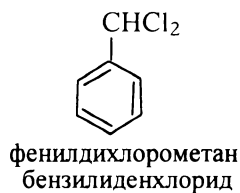
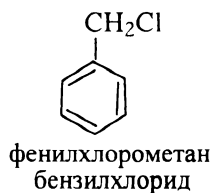


б) ароматни халогенопроизводни

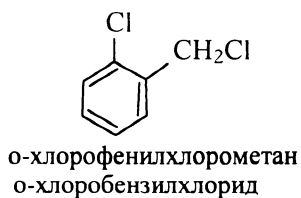
- халогенен атом, свързан непосредствено с бензеновото ядро



- халогенен атом, свързан със странична верига:



- смесени:

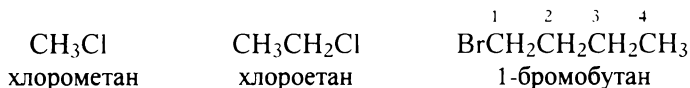


2. Според броя на халогенните атоми (виж халогеноалкани).

II. Класификация на халогеноалкани

1. В зависимост от броя на халогенните атоми в молекулата им те биват моно, ди и полихалогеноалкани

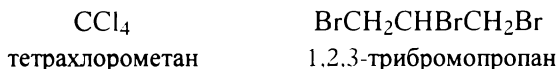
а) монопроизводни (монохалогеноалкани, алкилхалогениди)



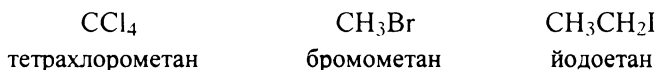
б) дипроизводни (дихалогеноалкани)



в) полипроизводни (полихалогеноалкани)



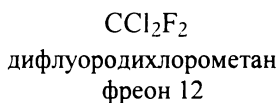
2. В зависимост от халогенния елемент, чиито атоми изграждат халогеноалканите, те биват: флуорни, хлорни, бромни, йодни



3. Според броя на халогенните елементи, чиито атоми изграждат халогеноалканите, те биват:

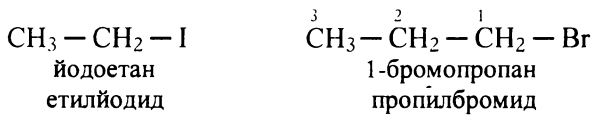
а) халогенопроизводни, които съдържат атоми на един халогенен елемент (всички изложени примери до тук)

б) халогенопроизводни, които съдържат атоми на два и повече халогенни елементи - смесени халогеноалкани

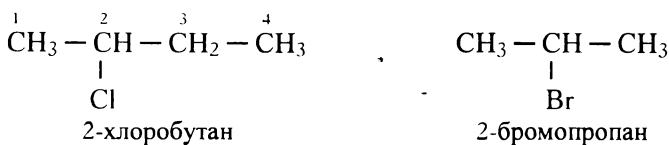


4. Според вида на въглеродния атом, свързан с халогена, халогеноалканите биват:

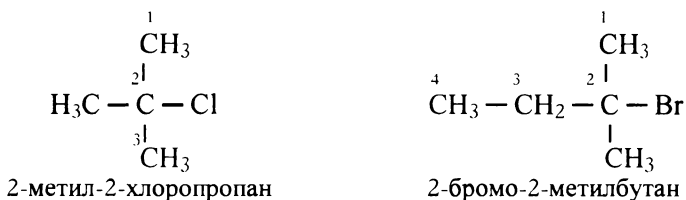
а) първични халогеноалкани (първични алкилхалогениди)



б) вторични халогеноалкани (вторични алкилхалогениди)



в) третични халогеноалкани (третични алкилхалогениди)

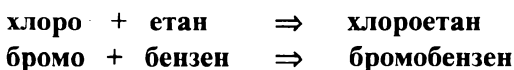


Най-голям интерес представляват монохалогенопроизводните на алканите наречени още алкилхалогениди.

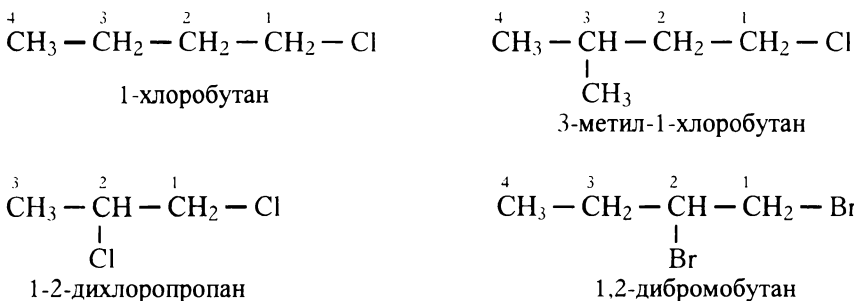
III. Номенклатура

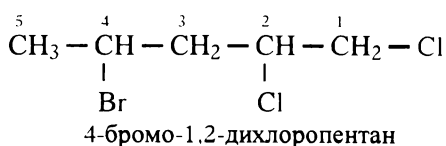
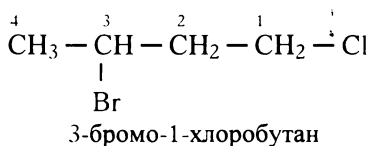
Наименованията на халогенопроизводните на въглеродородите са тривиални и систематични. Тривиални са наименованията хлороформ CHCl_3 , йодоформ CHI_3 и др.

Систематичните им наименования се образуват, като пред названието на съответния въглеродород се прибави представката **халогено (хлоро, бром, йодо, ...)**



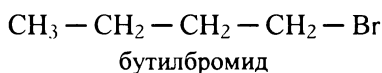
При наличие на повече еднакви заместители се прибавя представка **ди, три** и т.н., а мястото им се определя с цифра. Ако веригата има разклонения, за главна се приема най-дългата верига, носител на халогенен атом. Номерацията ѝ започва от края, до който халогенният атом е най-близо. Така халогенният атом получава най-малък номер, т.е. X-атом е по-старши от алкиловия остатък. Заместителите се изброяват по азбучен ред.





Наименованието им може да се образува и като към названието на съответния въглеводороден остатък се прибави думата **халогенид** (**хлорид, бромид**).

алкилов остатък + халогенид $\Rightarrow$ алкилхалогенид



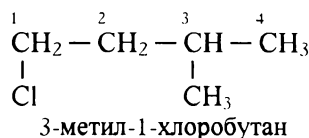
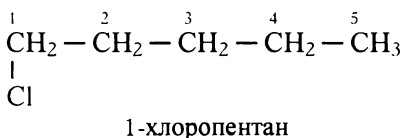
IV. Изомерия

При халогенопроизводните на алканите е възможна структурна (конституционна) изомерия и стереоизомерия.

1. Структурна (конституционна) изомерия

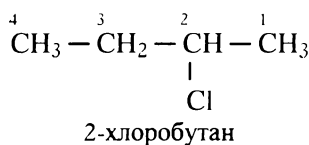
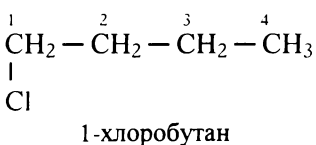
а) верижна изомерия

При едно и също място на халогенния елемент верижната изомерия се определя от способността на С-атомите да образуват прави и разклонени вериги, т.е. от техния химичен строеж. Например:



б) позиционна изомерия

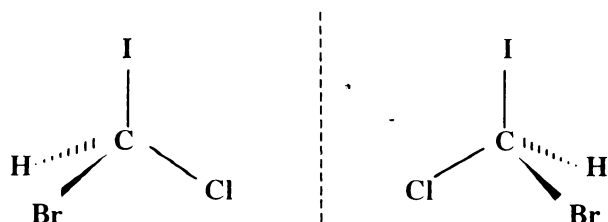
При една и съща въглеродна верига позиционната изомерия се определя от мястото на халогенния атом:



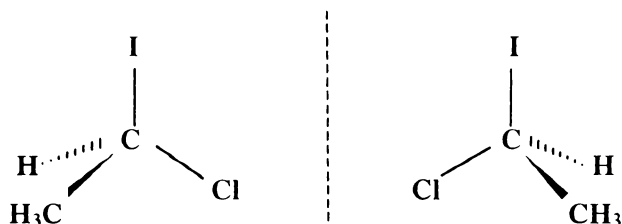
2. Стереоизомерия

- оптична изомерия (енантиомерия)

В молекулата на халогеноалканите може да има асиметричен въглероден атом, който е свързан с четири различни заместителя, затова съществуват два енантиомера.



Енантиомери на бромйодохлорометан

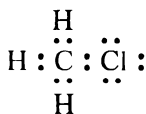


Енантиомери на 1-йодо-1-хлороетан

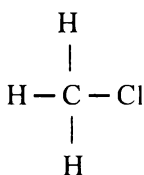
V. Строеж

1. Химични връзки в халогеноалканите

В молекулите на халогеноалканите връзките са ковалентни. Връзката C–C е ковалентна неполярна (не отчитаме електронните ефекти). Връзката C–H е почти неполярна, защото $\chi(\text{C}) \approx \chi(\text{H})$. Химичната връзка $\text{C}^{\delta+} \rightarrow \text{X}^{\delta-}$ е полярна, защото $\chi(\text{X}) > \chi(\text{C})$. ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Полярността на връзката $\text{C}^{\delta+} \rightarrow \text{X}^{\delta-}$ намалява в посока F, Cl, Br, I. Това е в съответствие с тяхната електроотрицателност. Най-електроотрицателен е флуорът. При халогения атом има неподелени електронни двойки.



Електронна формула
на хлорометан



Структурна формула
на хлорометан

Въглеродните атоми, както при алканите са в sp^3 -хибридно състояние. Всеки въглероден атом образува четири σ -връзки. σ -връзката C–C се осъществява посредством sp^3 -хибридни АО, връзката C–H - от sp^3 -хибридната АО на въглерода и нехибридната s-АО на водорода, а връзката C–X от sp^3 -хибридната АО на въглерода и нехибридната p-АО на халогена.

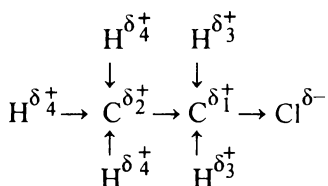
Всички връзки са прости, локализирани, двуцентрови, здрави.

2. Електронни ефекти в халогеноалканите

Халогенните елементи са силно електроотрицателни (особено F и Cl).

Те проявяват отрицателен индукционен ефект ($-I_X$). В резултат на това се оформят следните заряди $C^{\delta+} \rightarrow X^{\delta-}$. Полярната връзка $C^{\delta+} \rightarrow X^{\delta-}$ причинява последователно намаляваща поляризация на съседните връзки. Този ефект се нарича поляризационен или индукционен. Той се предава само по σ -връзката и затихва с разстоянието. В резултат на него възникват частични положителни заряди при въглеродните и водородните атоми. С отдалечаването им от халогенния атом големината на частичния положителен заряд намалява.

Алкиловите въглеродородни остатъци проявяват положителен индукционен ефект ($+I_R$). Те подават електронна плътност по σ -връзката. Например в хлоретана, в резултат на посочените електронни ефекти, се оформят следните заряди:

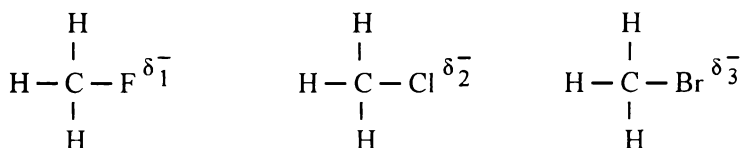


Зависимостта между тях е следната

- а) $\delta_1^+ + \delta_2^+ + 2\delta_3^+ + 3\delta_4^+ = \delta^+ = \delta^-$
- б) $\delta_1^+ > \delta_2^+$
- в) $\delta_3^+ > \delta_4^+$

VI. Сравнително разглеждане

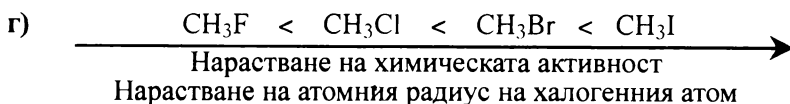
1. Сравнително разглеждане на различни халогеноалкани



- а) $\delta_1^- > \delta_2^- > \delta_3^-$
 $\leftarrow$ Увеличаване на частичния отрицателен заряд

- б) $CH_3F > CH_3Cl > CH_3Br$
 $\leftarrow$ Увеличаване полярността на молекулата
 Увеличаване полярността на връзката C-X

- в) $E(C-F) > E(C-Cl) > E(C-Br) > E(C-I)$
 $\leftarrow$ Увеличаване енергията на връзката C-X (X = F, Cl, Br, I)



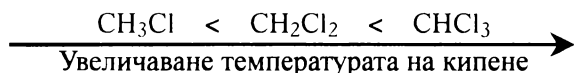
VII. Физични свойства

Флуорните и хлорните монопроизводни на най-нисшите въглеводороди са безцветни газове. Халогенопроизводните на средните наситени въглеводороди са течности със специфична миризма. Някои полийодни производни са безцветни или жълти твърди вещества.

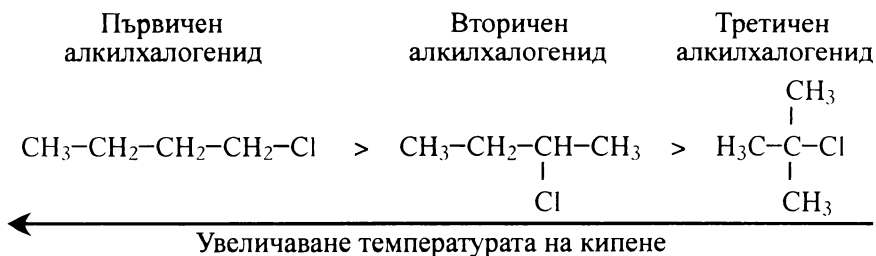
Разтворимостта на халогенопроизводните във вода е незначителна. Те са добре разтворими в органични разтворители. Течните халогенопроизводни са измежду най-добрите разтворители на органични съединения.

Плътността и температурата на топене и на кипене на халогенопроизводните са по-високи от тези на съответните въглеводороди и се повишават в реда $\text{RF} < \text{RCl} < \text{RBr} < \text{RI}$. Този факт се обяснява с увеличаване на молекулната им маса (H-атом заместен с халоген) и с наличие на полярни връзки C-X в молекулите им. Полибромните и полийодните производни се характеризират с висока плътност.

При една и съща въглеродна верига с увеличаване броя на халогенните атоми температурата на кипене и плътността се увеличават. Например:



Температурата на кипене на изомерните алкилхалогениди се изменя в зависимост от C-атома, с който е свързан халогенният атом. Зависимостта е следната:



VIII. Химични свойства

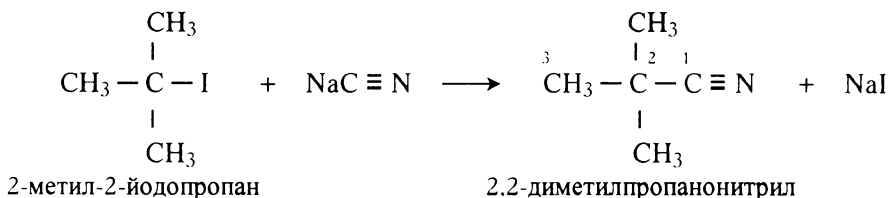
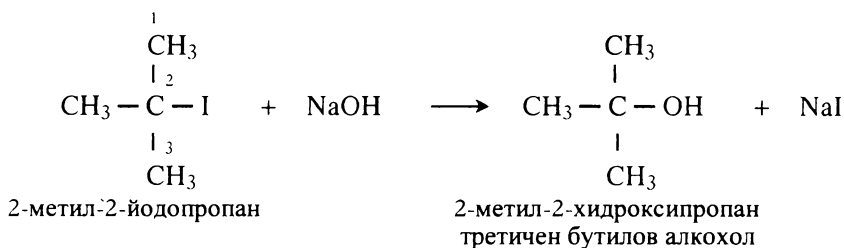
Въвеждането на хетероатом или група от атоми в молекулата на въглеводородите води до появата на съвкупност от нови свойства. Това са химични реакции с пряко участие на заместителите (атоми или атомни групи), затова те се наричат функционални групи. В случая халогенният атом в халогеноалканите представлява най-простата функционална група. Химичните свойства зависят както от природата на халогена, така и от строежа на въглеводородния остатък.

1. Нуклеофилно заместване при монохалогеноалкани (алкилхалогениди)

Тъй като връзката $\text{C}^{\delta+} \rightarrow \text{X}^{\delta-}$ е силно полярна и при въглерода се обособява частичен положителен заряд, то за алкилхалогенидите е характерно нуклеофилно заместване. При него халогенният атом се замества с нуклеофилни реагенти като връзката $\text{C}-\text{X}$ се разкъсва хетеролитично. Най-лесно то се извършва при йодопроизводните.

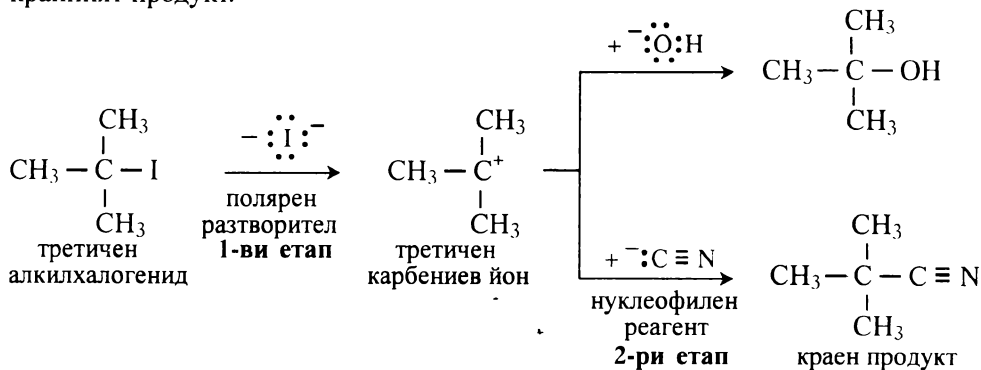
Нуклеофилни реагенти могат да бъдат аниони (HO^- , HS^- , $\text{C}\equiv\text{N}^-$ и др.) и полярни молекули, съдържащи неподелени електронни двойки при електроотрицателен атом ($\text{H}\ddot{\text{O}}\text{H}$, $\text{H}:\ddot{\text{N}}:\text{H}$).

а) нуклеофилно заместване при третичен С-атом (третичен алкилхалогенид). Например:



Механизъм:

Нуклеофилното заместване при третичен алкилхалогенид в силно полярна среда притича през междинно образуване на третичен карбениев йон (най-стабилен). Карбениевият йон взаимодейства с аниона и се получава крайният продукт.



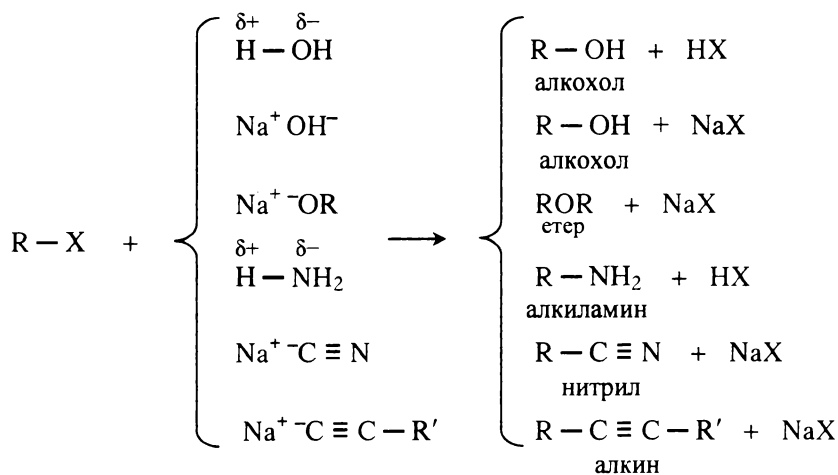
От механизма се вижда, че нуклеофилното заместване при третичен С-атом (третичен алкилхалогенид) протича на два етапа (два стадия):

- първи стадий - оформяне на третичен карбокатион;
- втори стадий - атака на нуклеофила за получаване на крайния продукт.

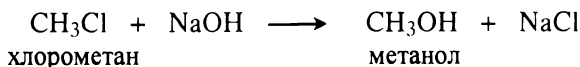
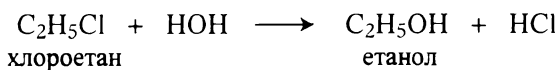
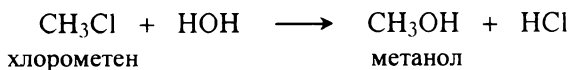
Зависимостта между карбениевите йони е следната:



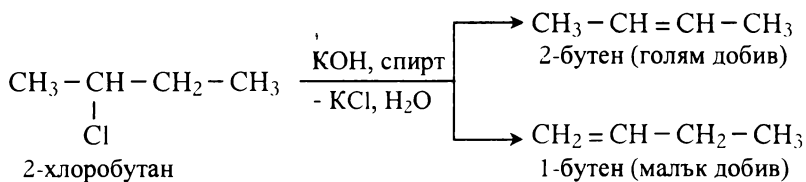
б) нуклеофилно заместване при първичен С-атом (първичен алкилхалогенид). Например:



От монохалогеноалкани при хидролиза (водна и алкална) се получават алкохоли.



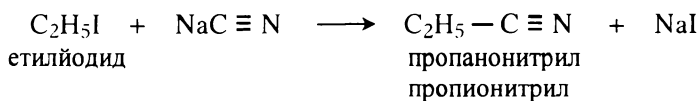
При алкална хидролиза на халогеноалкан с четен брой С-атоми (халогенът е при вторичен въглероден атом), главният продукт е симетричен алкен (най-заместен алкен) - Зайцев.



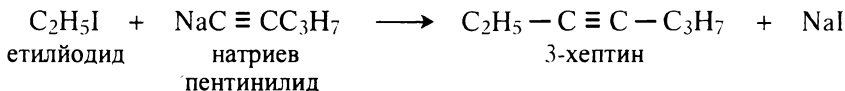
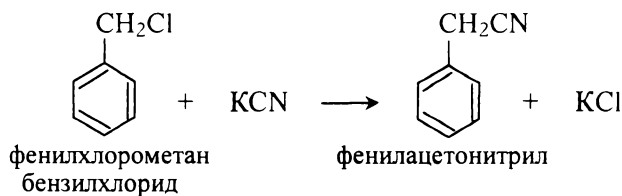
При взаимодействие на монохалогеноалкани с амоняк се получава първичен амин, а при взаимодействие с първичен амин се получава вторичен.



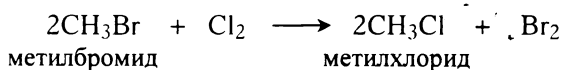
Взаимодействието на халогеноалкани (алкилхалогениди) с цианиди и алкинилиди води до получаване на въглеводороди с по-дълга въглеродна верига (метод за удължаване на веригата).



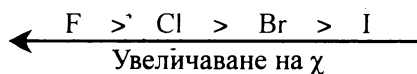
Тази реакция е възможна и с халогенопроизводни на алкилбензени, когато хлорният атом е заместител в алкиловия остатък.



В алкилхалогенида халогенният атом може да бъде заместен с атом на друг халогенен елемент.

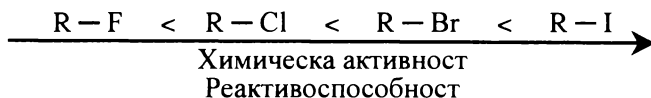


Заместването е в съответствие с електроотрицателността χ на халогенните елементи. Зависимостта е следната:



Следователно хлорът може да замести брома и йода, бромът - йода.

С увеличаване на атомния радиус на халогенния атом химическата активност на алкилхалогенидите нараства. Зависимостта е:



Механизъм:

Нуклеофилното заместване при първичен С-атом (първичен алкилхалогенид) протича през образуване на междинно преходно състояние, в което старата връзка още не е напълно разкъсана, а новата не е напълно създадена. Преходното състояние е нестабилно.



От механизма се вижда, че нуклеофилното заместване при първичен С-атом (първичен алкилхалогенид) протича на един етап (на един стадий), т.е. едностадийен механизъм.

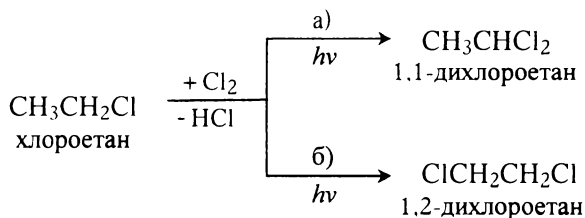
За халогенопроизводните на въглеводородите са характерни замесителни реакции, които протичат по различен механизъм. При тези реакции се получават нови класове органични съединения, затова халогенопроизводните се разглеждат като техни предшественици.

2. Качествена реакция за откриване на алкилхалогениди

При хидролиза на алкилхалогенид един от продуктите е халогеноводород. Затова халогеноалканите може да се докажат със сребърен нитрат AgNO_3 . Ще се получи утайка от сребърен халогенид AgX , която е различно оцветена: бяла - AgCl , бледожълта - AgBr , тъмножълта - AgI . Процесът протича бавно поради полярността на връзката $\text{C}^{\delta+} \rightarrow \text{X}^{\delta-}$, за разлика от алкалните халогениди (NaCl , KBr), които са с йонна химична връзка.

3. Халогениране на халогеноалкани - заместителна реакция до въглеродния остатък

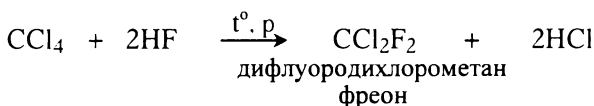
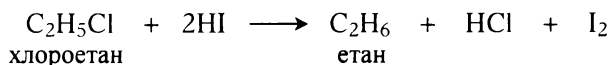
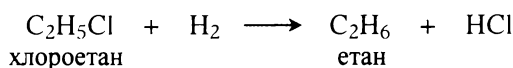
При халогениране на алкилхалогениди ($h\nu$) се получава смес от халогенопроизводни, които са полихалогеноалкани.



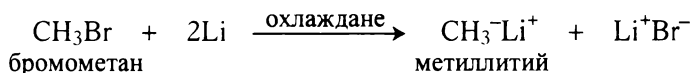
Заместването протича предимно по вариант "а" при най-земестения С-атом. Халогенирането се използва предимно за получаване халогенопроизводни на метана. Механизмът е верижно-радикалов (виж алкани).

4. Редукция с водород, йодоводород (халогеноводород) или метали

При редукция с водород или йодоводород се получават алкани.

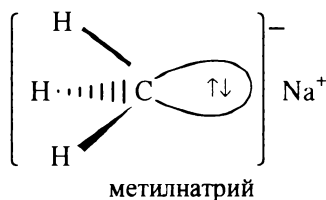
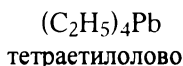
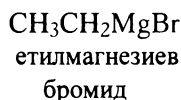


При редукция с метали се получават органометални съединения, които са силно реактивоспособни, защото химичните връзки са от полярни до йонни. На въздуха някои от тях се samozапалват.



Тази реакция протича при охлаждане.

Такива органометални съединения с голямо практическо значение са следните:



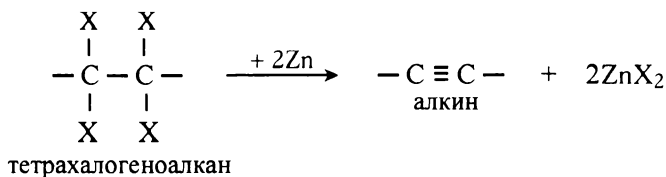
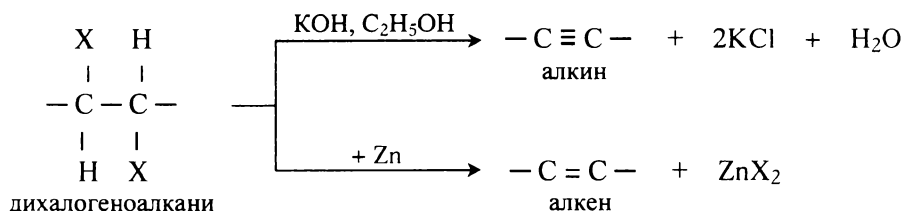
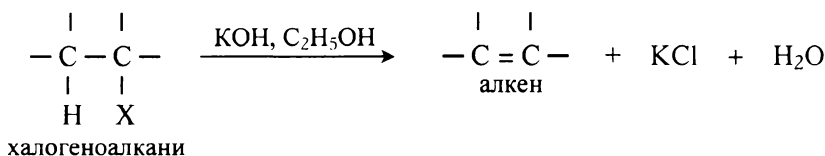
Тетраетилоловото е течност. Прибавя се към бензина за повишаване на октановото му число. То е силно отровно, а продуктите на изгарянето му замърсяват въздуха.

Някои от органометалните съединения за първи път са получени и изследвани от акад. Димитър Иванов. Наричат се реактиви на Иванов.

5. Реакции за получаване на въглеводороди

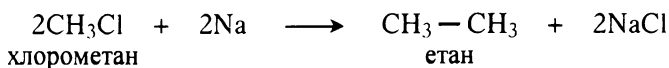
Халогеноалканите се използват за получаване на въглеводороди. Прилагат се различни методи и видове реакции, в които участват моно и полихалогеноалкани.

а) дехидрохалогениране - елиминирание

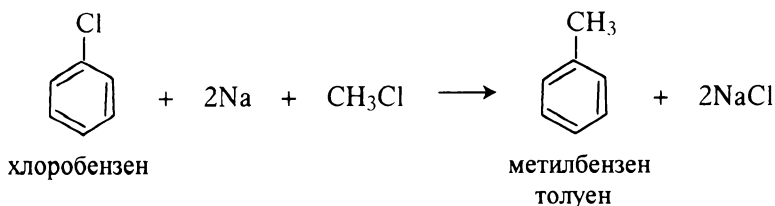


б) именни реакции

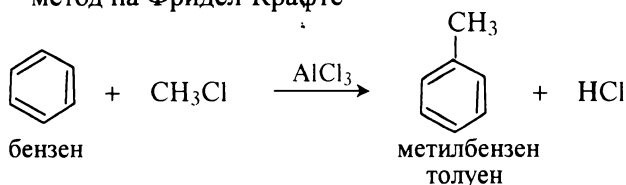
- метод на Вюрц



- метод на Вюрц-Фитиг



- метод на Фридел-Крафтс

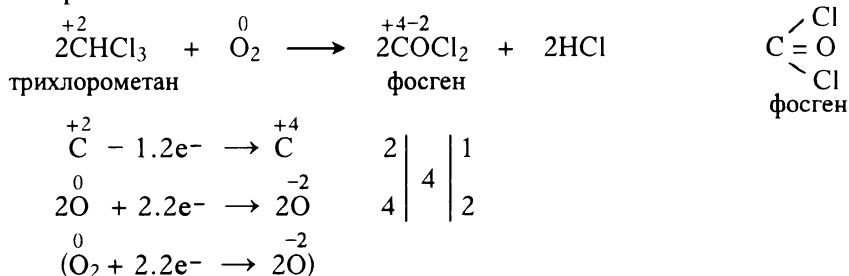


в) други методи за удължаване на въглеродната верига – взаимодействие с KCN

6. Реакции до цялата молекула. Горене - окисление

Запалени халогеноалканите горят (деструкция). Контурите на пламъка са оцветени в зелено. Това е качествена реакция за откриване на хлор.

При допир с пламък трихлорометанът образува силно токсично вещество - фосген.

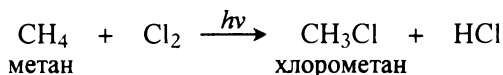


При горенето на хлоропроизводни се отделя хлороводород, а на йодопроизводни - йод.

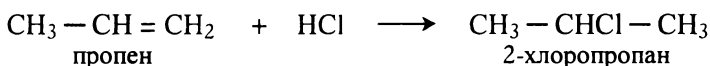
IX. Получаване

1. Получаване на монохалогеноалкани

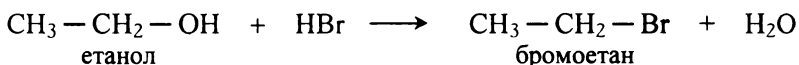
а) халогениране на алкани



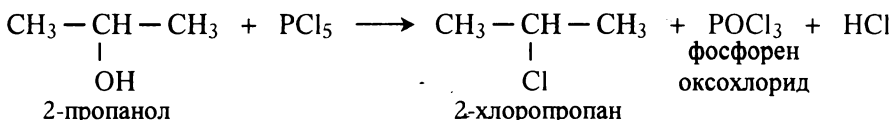
б) хидрохалогениране на алкени



в) взаимодействие на алкохоли с минерални киселини



г) взаимодействие на алкохоли с фосфорен пентахлорид



д) взаимодействие на халогеноалкан с друг халоген.

XI. Употреба

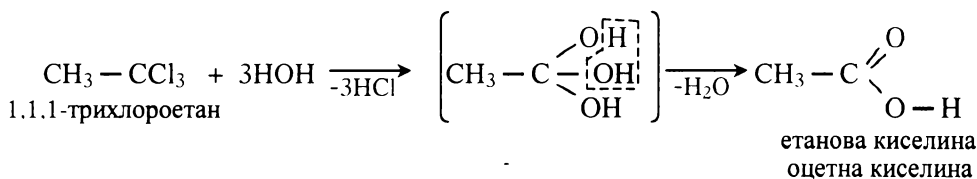
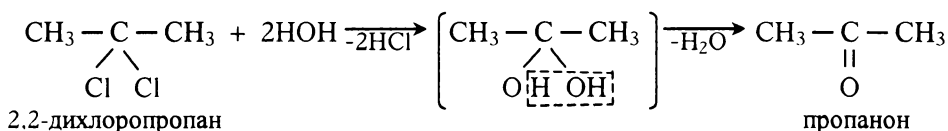
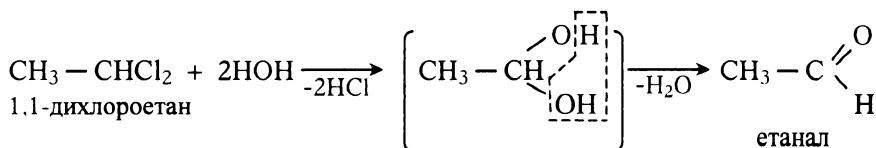
Голямата реакционна способност на халогеноалканите ги определя като важна изходна суровина за органичния синтез. Хлороетанът се използва в медицината и зъболечението за местна упойка. Някои полихалогеноалкани, като дихлорометан CH_2Cl_2 , дихлороетан $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ и др. се използват като разтворители на органични вещества. Използваният доскоро в практиката трихлорометан (хлороформ) се оказа канцерогенен. Тетрахлорометанът не гори и доскоро се използваше като пожарогасително средство.

Полихалогеноалкани, които съдържат в молекулата си едновременно F и Cl, притежават значителна химическа устойчивост. Най-интересното съединение от този тип е дихлородифлуорометанът CF_2Cl_2 , т.нар. фреон 12. Този газ притежава ниска температура на кипене (-30°C) и намира приложение (все още) в хладилната техника. Използва се също като разтворител в аерозолните дезодоранти и в аерозолните препарати (деказол, новотекс, изотекс и др.) срещу вредни насекоми.

Широката употреба на фреоните и тяхната химическа стабилност водят до повишаване на концентрацията им в горния слой на земната атмосфера. Там те отделят хлор, който разрушава озонния слой, чиято роля е да предпазва живите организми на Земята от убийствените космически лъчи. Затова се търсят заместители на фреоните.

Внимание!

1. При хидролизата на дихалогеноалкан се получава алдехид, когато халогенът е при първичен (краен) въглероден атом, и кетон, когато халогенът е при вторичен въглероден атом. От третичен халогеноалкан се получава карбоксилна киселина.



ХИДРОКСИЛНИ ПРОИЗВОДНИ НА ВЪГЛЕВОДОРОДИТЕ

АЛКОХОЛИ И ФЕНОЛИ

Хидроксилните производни на въглеродородите може да се разглеждат като произлезли от въглеродородите, в чиито молекули един или повече водородни атоми са заместени с хидроксилни групи. Например от $R-H$ се получава $R-OH$.

Според теорията на типовете на Жерар едновалентните хидроксилни производни на въглеродородите се получават от вода, като единият от водородните атоми на водната молекула е заместен с въглеродороден остатък $H-OH$, $R-OH$.

I. Класификация на хидроксилните производни на въглеродородите

1. Видове хидроксилни производни в зависимост от въглеродородния остатък

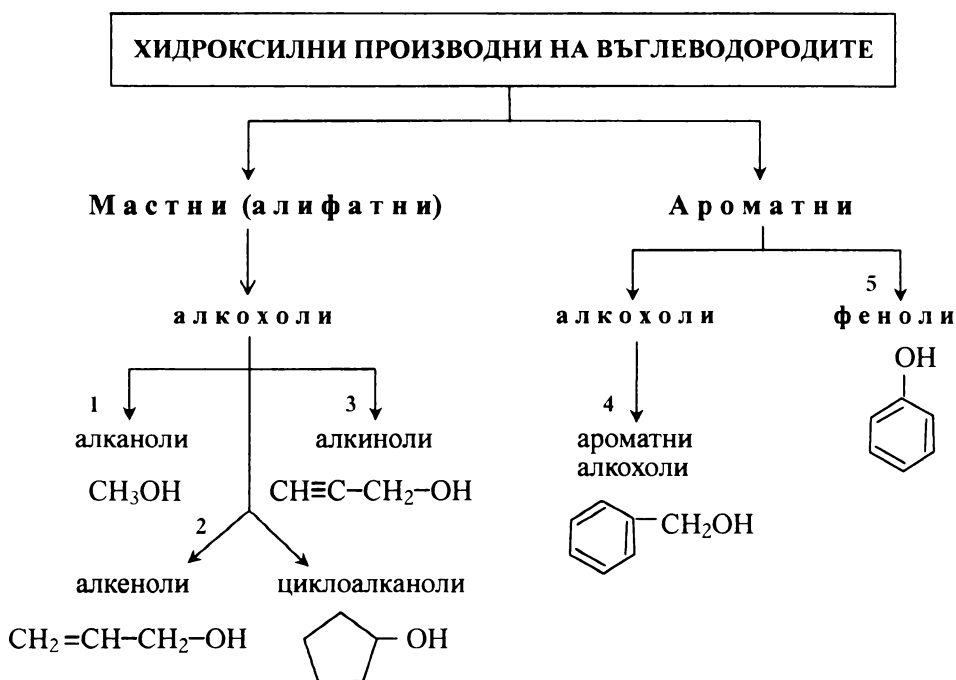


Схема 9. Класификация на хидроксилни производни

В зависимост от въглеродородния остатък хидроксилните производни на въглеродородите се делят на: мастни (алифатни) и ароматни.

Мастните (алифатните) хидроксилни производни съдържат в молекулите си само —OH -група и мастен въглеродороден остатък. Когато този въглеродороден остатък е наситен (алкилов), хидроксилните производни се наричат мастни наситени алканולי (1), а когато е ненаситен (алкенилов или алкинилов) - те са мастни ненаситени алкеноли (2) и алкиноли (3).

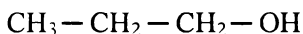
Ароматните хидроксилни производни съдържат в молекулите си ароматно ядро. Когато хидроксилната група е непряко свързана с ароматното ядро хидроксилните производни се наричат ароматни алкохоли (4), а когато е пряко свързана с ароматното ядро - те са феноли (5).

2. Видове алкохоли и феноли в зависимост от броя на хидроксилните групи в молекулите им

В зависимост от броя на хидроксилните групи в молекулите им алкохолите и фенолите биват едновалентни (с една OH -група) и многовалентни (с две, три и повече OH -групи). Фенолите може да бъдат най-много тривалентни.

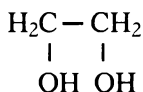
А л к о х о л и

едновалентен



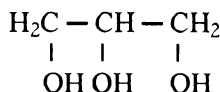
1-пропанол
1-хидроксипропан

двувалентен (полиол)



1,2-етандиол
1,2-дихидроксиетан
гликол

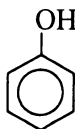
тривалентен (полиол)



1,2,3-пропантриол
1,2,3-трихидроксипропан
глицерол (глицерин)

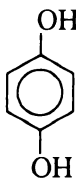
Ф е н о л и

едновалентен



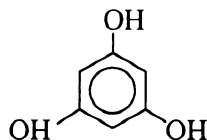
бензенол
фенол

двувалентен



1,4-бензендиол
1,4-дихидроксибензен
хидрохинон

тривалентен



1,3,5-бензентриол
1,3,5-трихидроксибензен

3. Видове алкохоли според вида на С-атома, при който е хидроксилната група

Според вида на С-атома, с който е свързана хидроксилната група, алкохолите биват първични, вторични и третични.

А л к о х о л и

първичен	вторичен	третичен
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH}$	$\text{H}_3\text{C} - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} - \text{CH}_3$	$\text{H}_3\text{C} - \underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} - \text{OH}$
етанол хидроксиетан	2-пропанол 2-хидроксипропан	2-метил-2-хидроксипропан

II. Хомоложен ред на наситените мастни едновалентни алкохоли

Алкохоли, съдържащи в молекулата си една ОН-група, свързана с наситен мастен въглеродороден остатък, се наричат наситени мастни едновалентни алкохоли.

Ако наситените мастни едновалентни алкохоли с права въглеродна верига, съдържащи ОН-група при първичен С-атом, се подредят по нарастване броя на въглеродните атоми в молекулата им (по нарастване на молекулната им маса), образуват следния хомоложен ред:

Молекулна формула	Рационална формула	Наименование
CH_3OH		метанол метилов алкохол
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	етанол етилов алкохол
$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	пропанол пропилов алкохол
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	бутанол бутилов алкохол
$\vdots$		$\vdots$
$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$		алканол
$\text{R} - \text{OH}$		алкилов алкохол

Ред от органични съединения с еднакъв качествен състав, сходен строеж (алкилов въглеродороден остатък и хидроксилна група), закономерно изменящи се физични и химични свойства и общи способности за получаване, на който два съседни члена се различават с една метиленова група ($-\text{CH}_2-$), се нарича хомоложен ред. Членовете на този ред се наричат хомолози, а явлението - хомология.

III. Строеж на алкохоли и феноли

1. Химични връзки

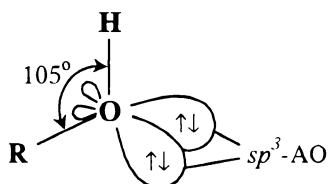
Според електронната теория на Люис химичните връзки $C^{\delta+} \rightarrow O^{\delta-}$ и $O^{\delta-} \leftarrow H^{\delta+}$ в хидроксилните производни са ковалентни полярни. Те се осъществяват между атоми на елементи с неметален химичен характер с различни, но близки стойности на електроотрицателността, т.е. $\chi(O) > \chi(C)$ и $\chi(O) > \chi(H)$, χ - електроотрицателност.

При кислородния атом има по две неподелени електронни двойки.



На съвременно ниво строежът на хидроксилните производни на въглеродите се разглежда по следния начин:

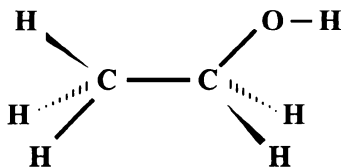
В алкохолите кислородният атом е в sp^3 -хибридно състояние. Той има четири хибридни АО. С две от тях кислородът образува две σ -връзки - една σ -връзка с хибридна АО на въглерода от съответния въглеродороден остатък и втора σ -връзка с s-АО на H-атома от хидроксилната група. Другите две хибридни АО са заети от неподделените електронни двойки.



Фиг. 51. sp^3 -хибридно състояние на кислорода в $R - OH$

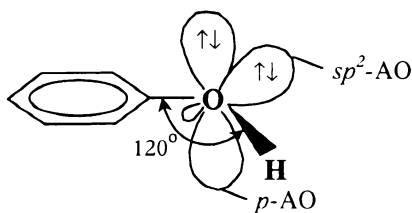
Валентният ъгъл е 105° . Той е по-малък от този при алканите, където C-атомът е в същото хибридно състояние. Това се дължи на отблъскването на двете неподелени електронни двойки на кислорода и свиване на валентния ъгъл.

Пространственият строеж на етанола може да се представи чрез следната перспективна формула:



В молекулата на фенолите кислородният атом е в sp^2 -хибридно състояние. Той има три хибридни АО. С две от тях образува две σ -връзки - една σ -връзка с хибридна АО на въглероден атом от ароматното ядро и втора

σ -връзка с s -АО на Н-атома от хидроксилната група. Третата хибридна АО и нехибридната p -АО са заети от двете неподелени електронни двойки на кислородния атом от хидроксилната група. Валентен ъгъл 120° .



Фиг. 52. sp^2 -хибридно състояние на кислорода в $Ag - OH$

2. Електронни ефекти в хидроксилните производни

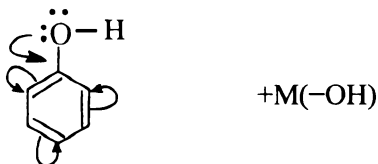
а) при наситени мастни едновалентни алкохоли се проявяват два електронни ефекта: положителен индукционен ефект на алкиловия въглеродороден остатък ($+I_R$) и отрицателен индукционен ефект на хидроксилната група ($-I_{OH}$).



Резултатите от тези индукционни ефекти са следните:

- намалява полярността на връзката $O - H$;
- увеличава се частичният отрицателен заряд δ^- при кислорода и намалява частичният положителен заряд δ^+ при водорода от хидроксилната група;
- намалява подвижността на Н-атома от хидроксилната група.

б) при фенола се проявяват следните електронни ефекти: отрицателен индукционен ефект на ароматното ядро ($-I_{Ar}$), отрицателен индукционен ефект на хидроксилната група ($-I_{OH}$) и положителен мезомерен ефект (ефект на спрягане), т.е. между неподелените електронни двойки на кислорода и π -електронната система на бензолното ядро се осъществява p - π -спрягане ($+M_{OH}$), което се предава само по π -връзката.



Тъй като отрицателният индукционен ефект на хидроксилната група е по-малък от мезомерния $-I(-OH) < +M(-OH)$, то доминиращ е ефектът на спрягане $+M(-OH)$.

Резултатите от тези електронни ефекти са:

- намалява се частичният отрицателен заряд δ^- при кислорода и се увеличава частичният положителен заряд δ^+ при водорода от хидроксилната група;

- увеличава се полярността на връзката $O-H$;

- увеличава се подвижността на H-атома от хидроксилната група;

- при C-атомите в ароматното ядро на o- и p-място възникват частични отрицателни заряди, затова хидроксилната група е o-, p-ориентант и активатор на ароматното ядро в електрофилните субституции.

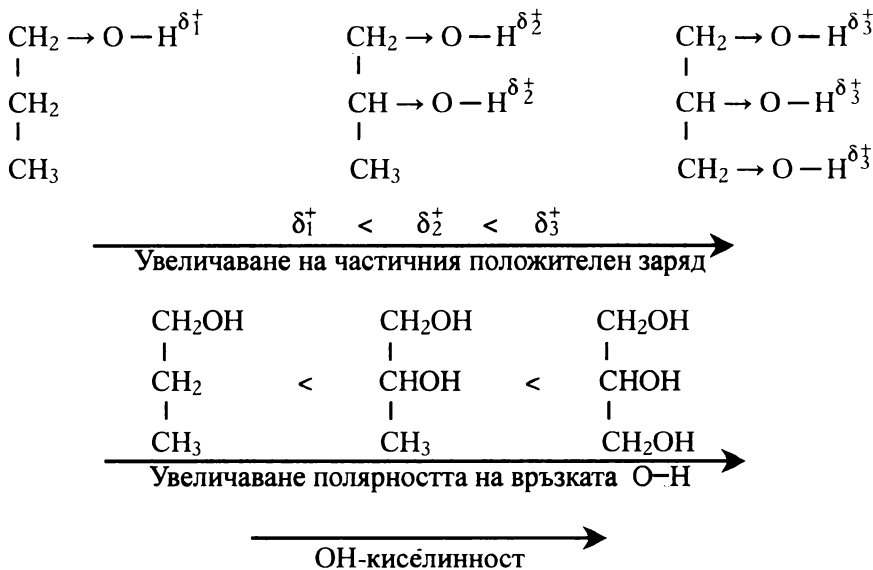
IV. Сравнително разглеждане

Разгледаният строеж на класическо и съвременно ниво позволява да се направят следните сравнения:

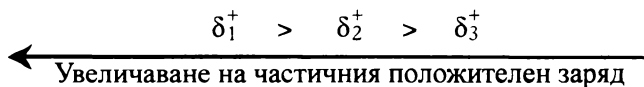
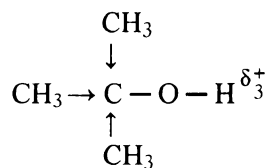
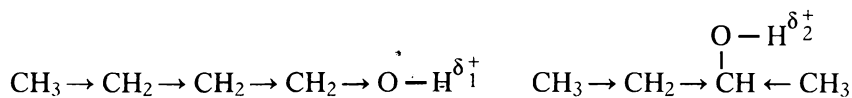
1. Сравнително разглеждане на алкохол, фенол и вода



2. Сравнително разглеждане на моно и поливалентни алкохоли



3. Сравнително разглеждане на първичен, вторичен и третичен алкохол



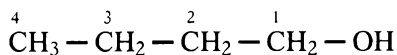
V. Изомерия

1. Структурна изомерия

а) верижна изомерия

При едно и също място на хидроксилната група верижната изомерия се определя от химичния строеж на молекулите.

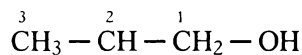
- верижна изомерия при наситени мастни едновалентни алкохоли:



1-бутанол

1-хидоксибутан

n-бутилов алкохол



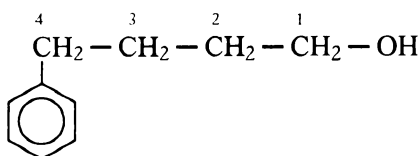
CH₃

2-метил-1-пропанол

2-метил-1-хидроксипропан

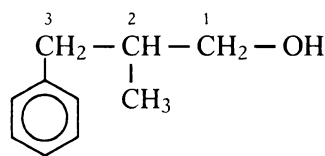
i-бутилов алкохол

- верижна изомерия при ароматни алкохоли



4-фенил-1-бутанол

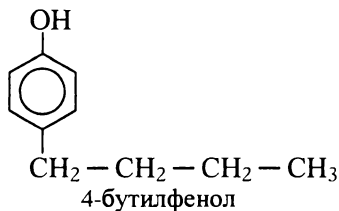
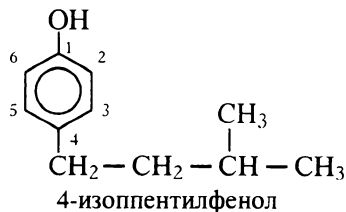
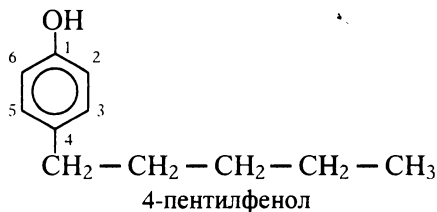
4-фенил-1-хидроксипропан



2-метил-3-фенил-1-пропанол

2-метил-3-фенил-1-хидроксипропан

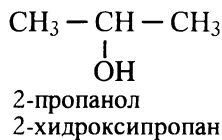
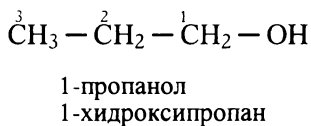
- верижна изомерия при феноли



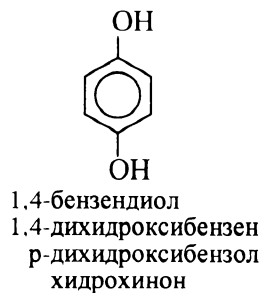
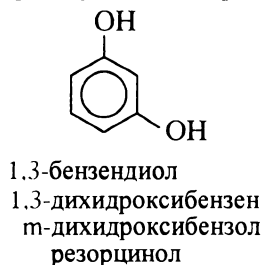
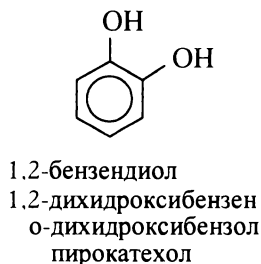
б) позиционна изомерия

При една и съща въглеродна верига позиционната изомерия се определя от мястото на хидроксилната група.

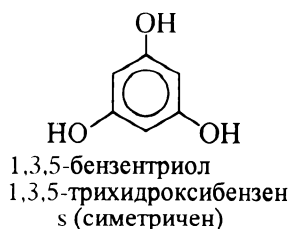
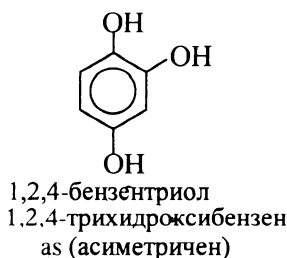
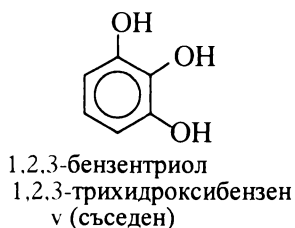
- позиционна изомерия при наситени мастни едновалентни алкохоли



- позиционна изомерия при двувалентни феноли

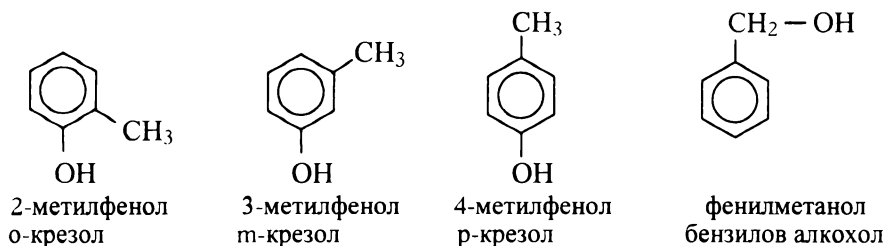


- позиционна изомерия при тривалентни феноли

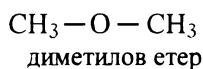
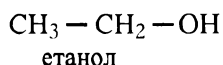


в) функционална изомерия

Функционалните изомери имат еднакъв качествен и количествен състав, еднаква молекулна маса, но различен химичен строеж - различни функционални групи. Функционалната изомерия е застъпена само при някои хидроксилни производни. С брутна формула C_7H_8O са възможни следните функционални изомери: три метилфенола (орто, мета, пара) и един алкохол.



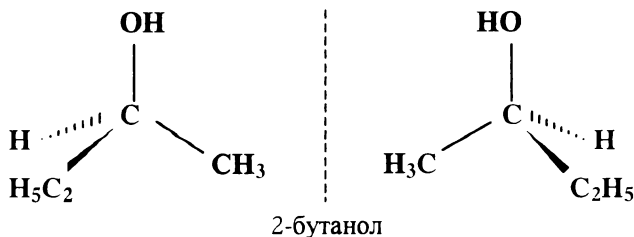
На брутна формула C_2H_6O съответстват изомерите:



2. Стереоиномерия

- оптична изомерия (енантиомерия)

В молекулата на алкохоли може да има асиметричен въглероден атом, свързан с четири различни заместители. Такъв е 2-бутанолът. На него му съответстват два енантиомера



Оптичните изомери имат еднакви физични и химични свойства. Те се различават само по въртенето на поляризованата светлина. Едните я въртят наляво, а другите надясно. Това свойство е присъщо на молекулата като цяло.

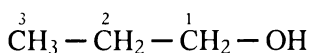
VI. Номенклатура

Наименованията на хидроксилните производни на въглеводородите са тривиални и систематични. Тривиални са наименованията гликол, крезол, фенол, глицерин и др.

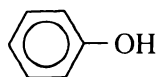
Систематичните им наименования се образуват като към названието на съответния въглеводород се прибави окончанието "ол".



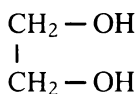
При многовалентните алкохоли и феноли окончанието е "диол" (две ОН-групи), "триол" (три ОН-групи) и т.н. Ако веригата има разклонения, за главна се приема най-дългата верига, носител на ОН-групата. Номерацията ѝ започва от края, до който хидроксилната група е най-близко. Така тя получава най-малък номер, т.е. ОН-групата е по-старша от алкиловия остатък. Мястото и названието на алкиловия остатък се поставя пред названието на алкохола.



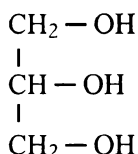
1-пропанол



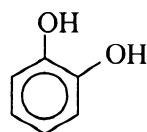
бензенол



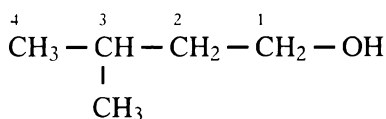
1,2-етандиол



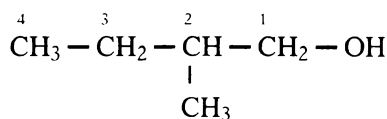
1,2,3-пропантриол



1,2-бензендиол



3-метил-1-бутанол

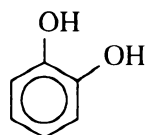
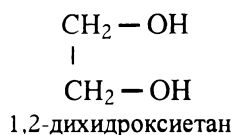
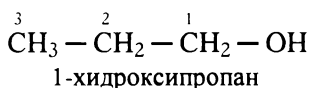


2-метил-1-бутанол

Наименованието им може да се образува и от названието на съответния въглеродород с представка **хидрокси**, **дихидрокси** и т.н.

хидрокси + **етан** $\Rightarrow$ **хидроксietан**

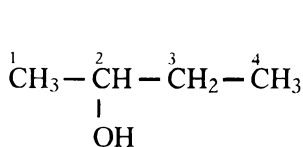
хидрокси + **бензен** $\Rightarrow$ **хидроксibenzen**



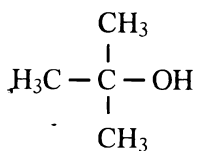
1,2-дихидроксibenzen

Наименованието на алкохолите се образува и по следния начин: назовава се съответният въглеродороден остатък и се прибавя думата алкохол. Мястото на ОН-групата се означава в зависимост от това при какъв С-атом (вторичен, третичен) се намира хидроксилната група.

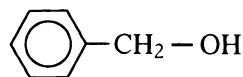
етилев остатък + **алкохол** $\Rightarrow$ **етилев алкохол**



вторичен бутилов
алкохол

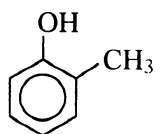


третичен бутилов
алкохол

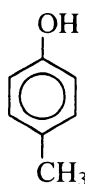


бензилов алкохол

При фенолите се използва старото название на бензеновия остатък "фен" и наставката "ол". Мястото на заместителите се означава с цифра или с орто (o), мета (m) и пара (p).

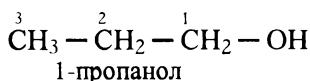


2-метилфенол
o-метилфенол

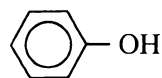


4-метилфенол
p-метилфенол

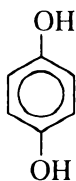
Следователно едно и също съединение може да се наименова по няколко начина. Например:



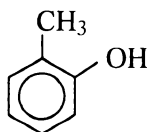
1-пропанол
1-хидроксипропан
пъвичен пропилов алкохол



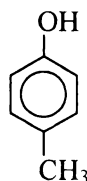
бензенол
хидроксibenzen
фенол



1,4-бензендиол
1,4-дихидроксibenzen
p-хидроксифенол
хидрохинон



2-метил-1-хидроксibenzen
2-метилфенол
o-метилфенол
o-крезол

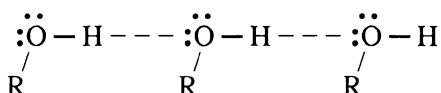


4-метил-1-хидроксibenzen
4-метилфенол
p-метилфенол
p-крезол

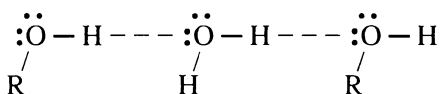
VII. Физични свойства

Нисшите алкохоли са безцветни течности, средните - масловидни течности със специфична, понякога приятна миризма. Висшите алкохоли и фенолите са твърди вещества почти без миризма. Обикновено фенолите са бели, но съдържат примеси, затова изглеждат оцветени. Много от съединенията, чиито молекули съдържат две и повече хидроксилни групи, имат сладък вкус

(етандиол, глицерин, монозахариди и др.). Алкохолите и фенолите имат по-висока плътност и значително по-високи температури на топене и кипене от съответните въглеводороди с приблизително същата молекулна маса, което се обяснява с образуването на междумолекулни водородни връзки. Водородната връзка е по-слаба от химичната, но по-силна от междумолекулните (вандерва-алсови) взаимодействия. За образуването ѝ е необходимо наличие на силно електроотрицателен атом с неподелени електронни двойки и наличие на водород, свързан ковалентно с атом също на силно електроотрицателен елемент.



Алкохолите от един до три С-атома в молекулата си се смесват с водата във всяко отношение, при което общият обем на разтвора намалява (контракция). Средните алкохоли и фенолът са значително разтворими във вода. Тези свойства на хидроксилните производни се обясняват с образуването на водородни връзки с водата.



Висшите алкохоли и феноли са незначително разтворими във вода и добре разтворими в органични съединения.

Тези факти може да се обяснят с полярността на връзките $\text{C}^{\delta+} \rightarrow \text{O}^{\delta-}$ и $\text{O}^{\delta-} \leftarrow \text{H}^{\delta+}$ в молекулите на алкохолите. Това също определя добрата разтворимост в полярни разтворители (H_2O). С увеличаване на молекулната маса нараства хидрофобният въглеводороден остатък. В него връзките С-С са неполярни, а връзките С-Н почти неполярни. Това определя по-добра разтворимост в неполярни разтворители.

Нисшите алкохоли са добри разтворители на органични и някои неорганични вещества (S , I_2 и др.).

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ е клетъчна отрова. Поразява сърцето, черния дроб, нервната и половата система. CH_3OH е силно токсичен. Води до ослепяване, а в по-големи дози - до смърт.

Етандиолът и пропантриолът са безцветни течности. Глицеролът е сироповиден.

В сравнение с едновалентните алкохоли със същия брой С-атоми многовалентните алкохоли имат по-високи температури на кипене. Това се обяснява, от една страна, с по-голямата им молекулна маса, а от друга, с по-голям брой и по-здрави водородни връзки.

Образуването на повече и по-здрави водородни връзки обяснява и по-голямата разтворимост на гликола и глицерина във вода (неограничена).

Наличието на повече ОН-групи при съседни С-атоми води до поява на сладък вкус при редица многовалентни алкохоли.

Водните разтвори на някои полиоли (етандиол) замръзват при температура -49°C и се използват като антифриз в охладителната система на двигатели с вътрешно гарене (антифризът е смес от 60% гликол и 40% вода).

Глицеринът не е отровен и затова намира приложение в хранителната промишленост. Гликолът е отровен.

Чистият фенол е безцветно кристално вещество (молекулна кристална решетка) със сравнително ниска температура на топене и с характерна карболова миризма. На въздуха променя цвета си от розов до червен, защото се окислява. При обикновена температура е малко разтворим във вода (ароматно ядро със слабо полярни връзки). С повишаване на температурата разтворимостта му се увеличава. При 66°C разтворимостта му е неограничена.

Разтвори на фенол под името карболова киселина се използват за дезинфекция. Фенолът е отровен.

VIII. Химични свойства

A. Реакции до функционалната група

1. Киселинно-основни свойства

Киселинно-основните свойства се отнасят до алкохоли и феноли.

Киселинните свойства се дължат на разкъсване на връзката между кислорода и водорода в хидроксилната група:



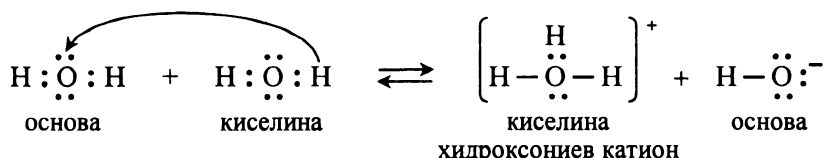
Основните свойства се дължат на разкъсване на връзката между въглеродния остатък и хидроксилната група

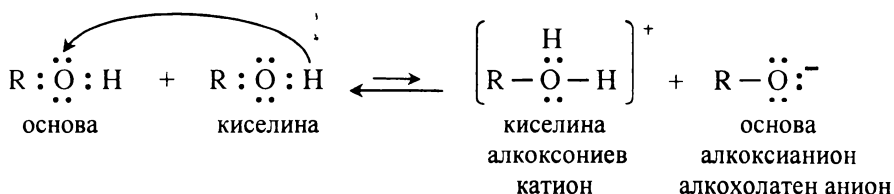


Основните (базични) свойства се дължат и на неподелените електронни двойки на кислорода от хидроксилната група. Алкохолите са по-добри донори на електронни двойки от фенолите и затова са с по-добри базични свойства от фенолите.

а) киселинно-основни свойства на алкохол ROH, фенол ArOH и аналогия с водата

Подобно на водата алкохолите са амфотерни съединения. Автопротолизата им се изразява с уравненията:





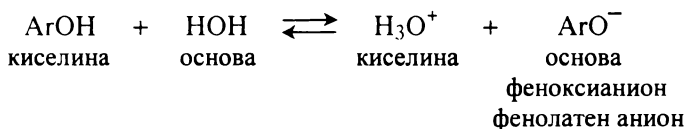
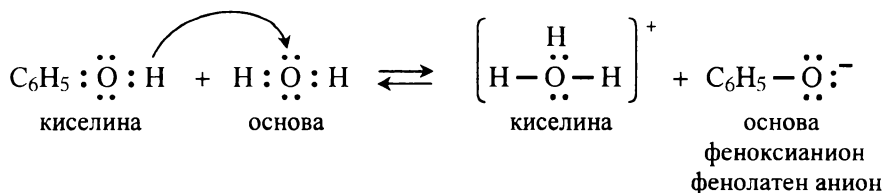
Полученият алкоксониев катион е нестабилен.

При автопротолизата се осъществява пренос на протон H^+ между молекулите на едно и също вещество. Това показва, че водата и алкохолите са с амфотерен химичен характер. Преносът на протон H^+ по-трудно се осъществява при алкохолите, отколкото при водата. Следователно алкохолите не се дисоциират. Това доказва, че водата има по-кисел характер от алкохола.

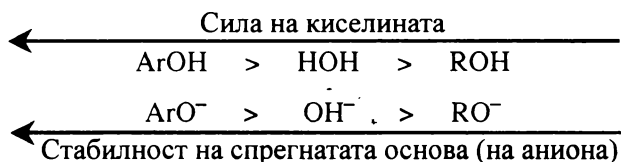
Фенолът проявява по-кисел характер, затова автопротолиза не протича.

- дисоциация, характерна за фенола

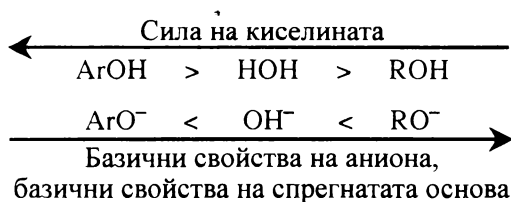
Във воден разтвор фенолът се дисоциира по уравнението:



При алкохолите дисоциацията е малко вероятна, а при фенолите малко вероятна е автопротолизата. Това се обуславя от техния състав, строеж и електронни ефекти. Тези фактори влияят на полярността на връзката $\text{O}-\text{H}$ и стабилността на получения анион - алкоксиден RO^- и феноксиден ArO^- . Следователно дисоциацията им се определя от силата на киселината (ROH , ArOH) и стабилността на спрегнатата ѝ основа (RO^- , ArO^-). От двата аниона по-стабилен е феноксидният ArO^- , поради спрежението ($p-\pi$ -спрягане). По тази причина отрицателният заряд на аниона ArO^- не е концентриран върху кислорода, а е делокализиран, разсредоточен върху ароматното ядро. Зависимостта между киселината и стабилността на спрегнатата ѝ основа е следната:

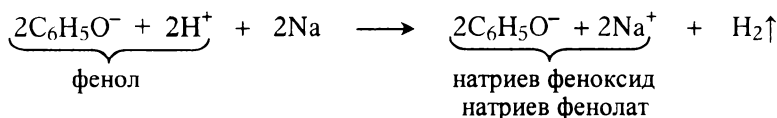
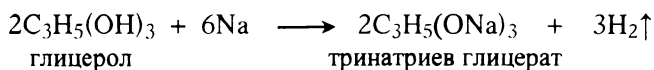
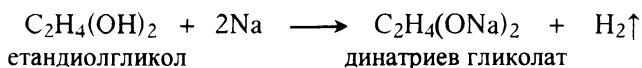
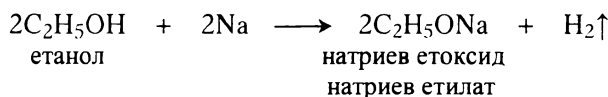


Колкото една киселина е по-силна, толкова по-слаба е спрегнатата ѝ основа. В сила е сравнението:



Фенолът ArOH е слаба киселина. Багри лакмуса в червено. В медицината е известен под названието карболова киселина (карбол).

б) взаимодействие с метали - характерно за алкохоли и феноли - киселинни свойства

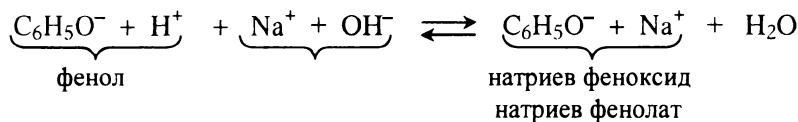


Взаимодействието с метали протича по-енергично при фенола, отколкото при алкохола.

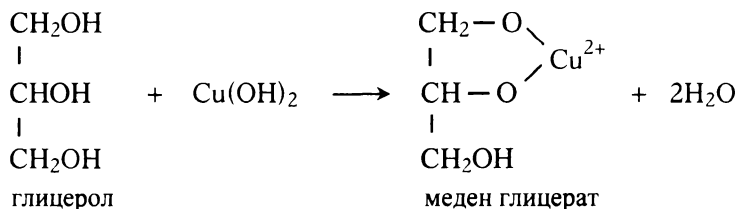
Поради по-киселия си химичен характер фенолът взаимодейства по-енергично с метали от етанола. По същите причини и многовалентният алкохол (глицеролът) реагира по-енергично от етанола (виж сравнение 1 и 2).

в) взаимодействие с основи - характерно за феноли и полиоли

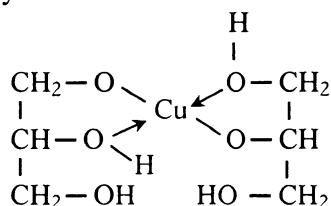
С основи взаимодействат полиоли и фенол, защото проявяват по-ясно изразен киселинен химичен характер. Едновалентните алкохоли не взаимодействат с основи (виж сравнение 1).



Глицеролът взаимодейства с меден дихидроксид като образува меден глицерат - разтворимо съединение с тъмносин цвят.

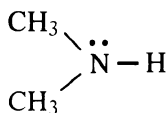
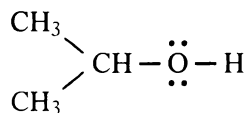


Всъщност медният глицерат е комплексно съединение със следната формула:



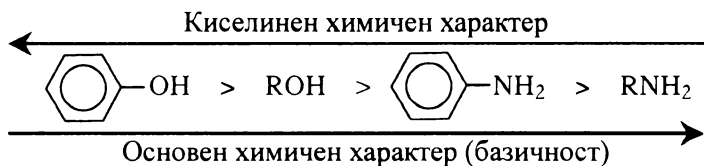
Двете връзки, означени със стрелки, са образувани по донорно-акцепто-рен механизъм.

В алкохолите връзката $\text{O}^{\delta-} \leftarrow \text{H}^{\delta+}$ е по-полярна от връзката $\text{N}^{\delta-} \leftarrow \text{H}^{\delta+}$ в амините.



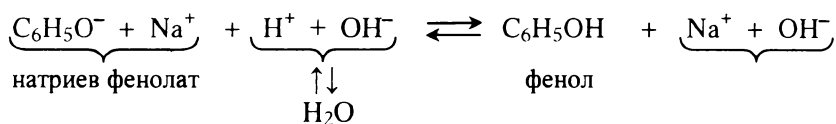
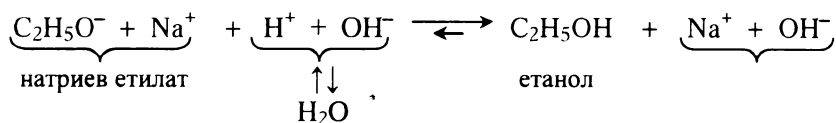
В сравнение с амините хидроксилните производни проявяват по-ясно изразен киселинен химичен характер. При амините по-добре са застъпени базичните свойства (основен химичен характер).

Оформя се следната зависимост:



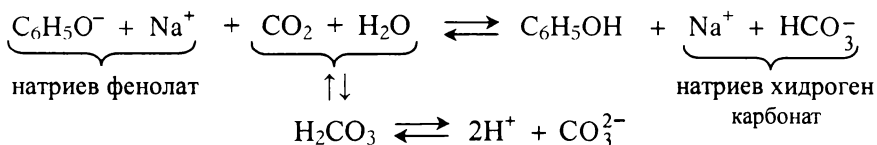
Фенолът е слаба киселина. Това се доказва и от следните взаимодействия:

Във воден разтвор алкохолатите и фенолатите хидролизират. Хидролизата на алкохолатите е почти необратим процес.

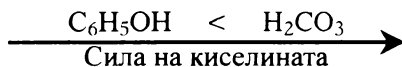


От разтвора се извличат H^+ , ето защо $c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$. Разтворите имат основен химичен характер и багрят лакмуса в синьо.

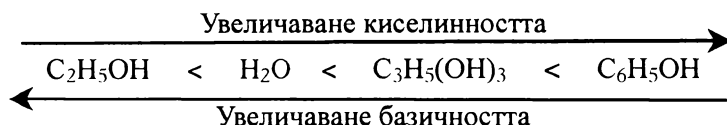
Фенолатите реагират и с воден разтвор на CO_2 (въглеродна киселина). Разтворът помътнява поради получения фенол.



Това взаимодействие показва, че фенолът е по-слаба киселина от въглеродната.



Разгледаните химични свойства отразяват експерименталните резултати. Те служат като база за сравняване О–Н киселинността на хидроксилните производни и съвпадат с изводите направени въз основа на състава и строежа. Зависимостта е:

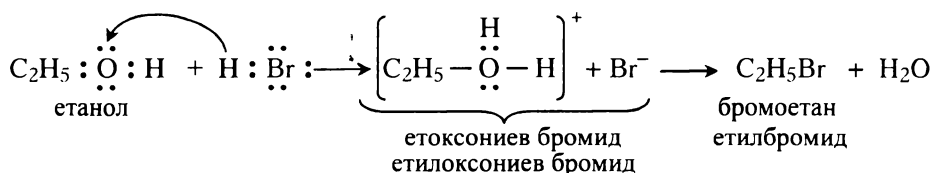


г) взаимодействие с минерални безкислородни киселини – характерно за алкохоли - основни (базични) свойства

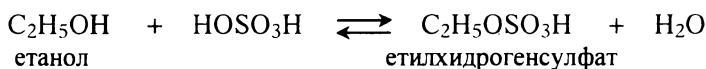
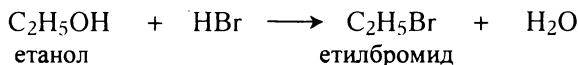
Подобно на водата алкохолите проявяват и слаби основни (базични) свойства. Това се дължи на неподелената електронна двойка при кислородния атом, донор на неподелена електронна двойка - базичност (виж автопротолиза).

В сравнение с водата алкохолите имат по-ясно изразени базични свойства. Това се обяснява с положителния индукционен ефект на алкиловия остатък $\text{R} \rightarrow \ddot{\text{O}} - \text{H}$.

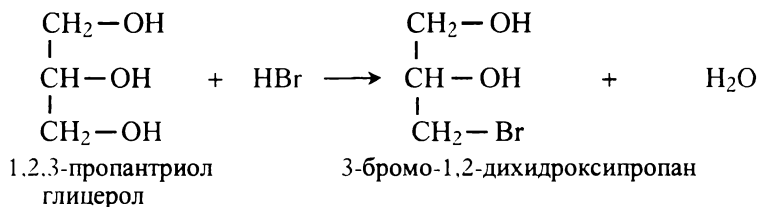
Основните (базични) свойства се проявяват при взаимодействието им със силни безкислородни киселини.



Етоксониевият бромид (алкоксониева сол) е нетрайно съединение. Алкоксониевите соли съществуват само във воден разтвор и бързо преминават в безкислородни съединения, в случая - алкилхалогенид. Реакцията може да се даде и в един етап.



Това взаимодействие е характерно и за глицерола.

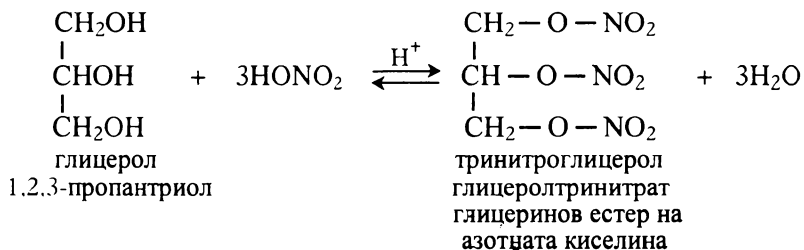
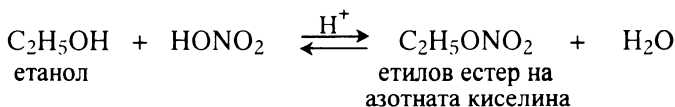


При фенолите такъв процес не протича.

2. Естерификация

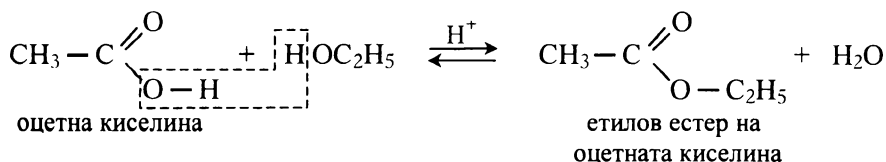
Алкохолите взаимодействат с кислородсъдържащи киселини. Процесът се нарича естерификация, а продуктите са естер и вода. Естерификацията е бавен, молекулен и обратим процес, за разлика от неутрализацията, която е йонен процес.

а) естерификация с минерални кислородсъдържащи киселини



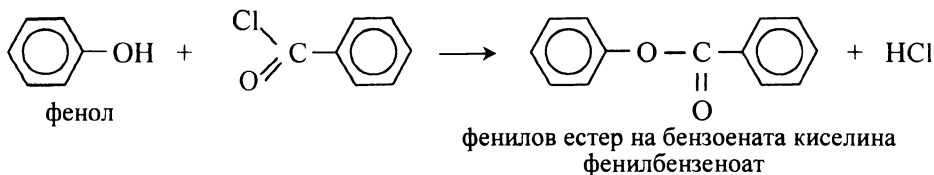
Тринитроглицеролът е безцветна, сироповидна течност, която при пре-
ливане или удар се взривява. Използва се в медицината (под названието ни-
троглицерин) като лекарство при сърдечни заболявания. Алфред Нобел напо-
ил порьозен материал с глицеролтринитрат и изобретил динамита - мощен
експлозив. Днес като порьозен материал се използват дървени стърготини.

б) естерификация с органични киселини



Чрез използване на белязани атоми ^{18}O внедрени в алкохола е устано-
вено, че водата се получава от хидроксилната група на киселината и водорода
от алкохола. По това естерификацията се различава съществено от неутрали-
зацията.

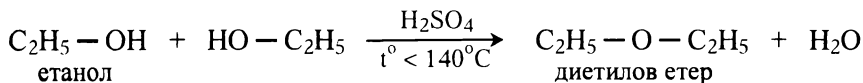
Фенолът се естерифицира с анхидрид или киселинен хлорид.



3. Дехидратация (обезводняване)

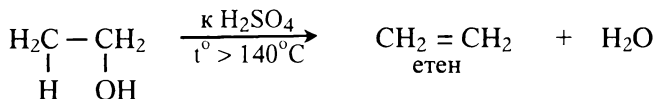
Дехидратацията е характерна за алкохоли. Извършва се в силно кисела
среда и при загряване.

а) междумолекулна дехидратация при температура по-ниска от 140°C

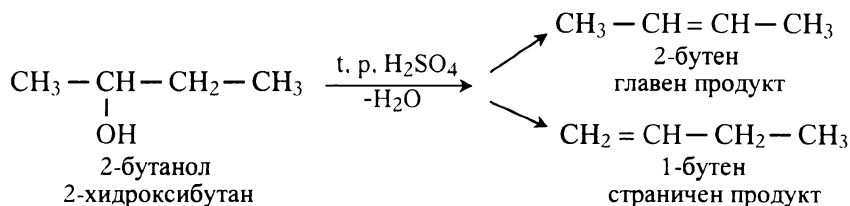


Това взаимодействие също доказва амфотерния характер на алкохолите.

б) вътрешномолекулна дехидратация при температура по-висока от 140°C (реакция елиминирание)



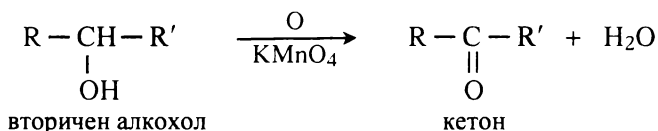
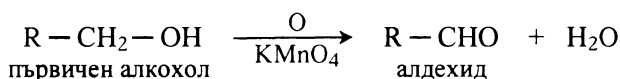
При дехидратация на вторични алкохоли се получава смес от алкени. Главен продукт е симетричен алкен, т.е. по-заместеният алкен (Зайцев). По този признак процесът е сравним с дехидрохалогениране на халогеноалкан.



Двата процеса показват, че в зависимост от условията, от едно и също вещество може да се получат различни продукти.

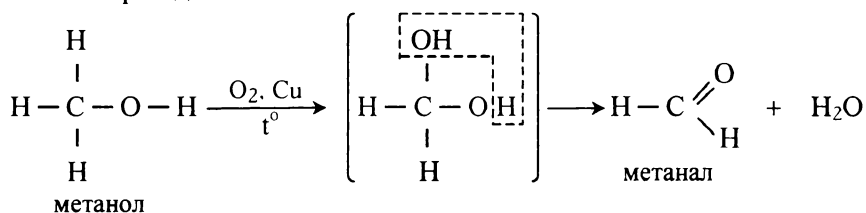
4. Окисление

Окислението на алкохоли може да се извърши с разтвори на калиев перманганат KMnO_4 , калиев бихромат $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Продуктите на окислението са карбонилни производни на съответните въглеводороди. От първични алкохоли се получават алдеhide, а от вторични - кетони.

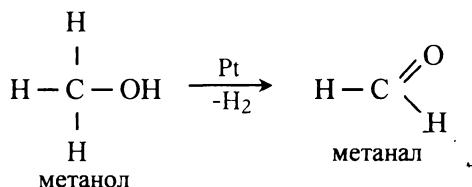


При тези условия третичните алкохоли не се окисляват, а се деструктурират.

Окислението на алкохоли може да се извърши и от кислорода на въздуха с катализатор мед.



5. Дехидриране в присъствието на катализатор Pt, Cu



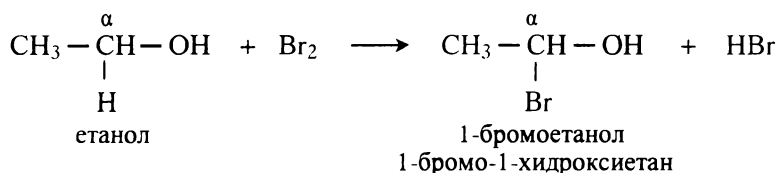
Под действие на катализатори алкохолът се дехидрира (окислява). Первичният алкохол - до алдехид, а вторичният - до кетон.

Фенолите се окисляват лесно, затова се използват като редуктори. Под действие на слаби окислителни (H_2O_2)-едновалентният фенол се окислява до тривалентен. Под действие на силни окислителни молекулите търпят деструкция и окисление. Получава се сложна смес от продукти.

Б. Реакции, отнасящи се до въглеводородния остатък

1. Реакции до мастния въглеводороден остатък - бромиране

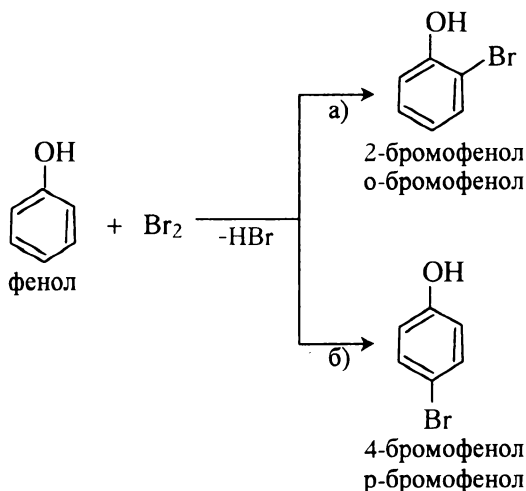
В резултат на електронните ефекти водородът на α -място е по-подвижен и може да бъде заместен.



2. Реакции до ароматния въглеводороден остатък - електрофилни субституции в ароматното ядро

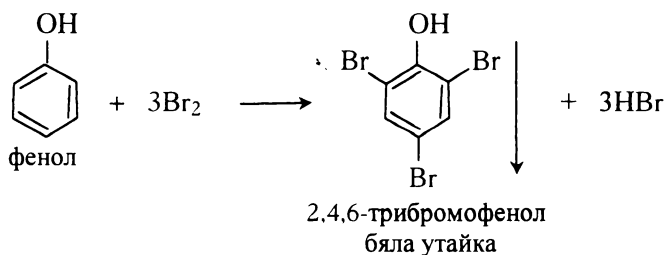
Хидроксилната група активира ароматното ядро в електрофилните субституции (замествания), затова тези реакции протичат по-лесно при фенола отколкото при бензена. Хидроксилната група е о-, р-ориентант.

а) бромиране - извършва се без катализатор



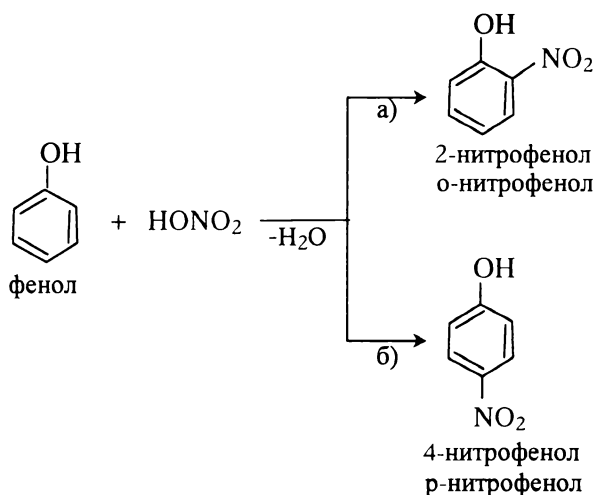
В моларно отношение 1:1 се получава смес от о- и р-нитрофеноли.

В излишък на бром (моларно отношение 1:3) се получава трибромофенол. Това е качествена реакция за откриване на фенол.

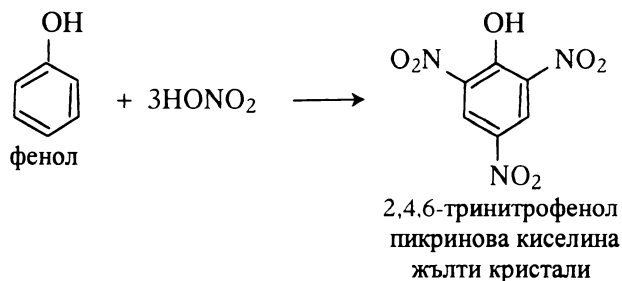


б) нитриране

Нитрирането се извършва с разредена азотна киселина.

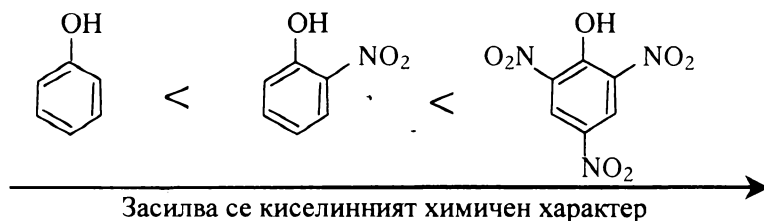


В моларно отношение 1:3 се получава тринитрофенол.



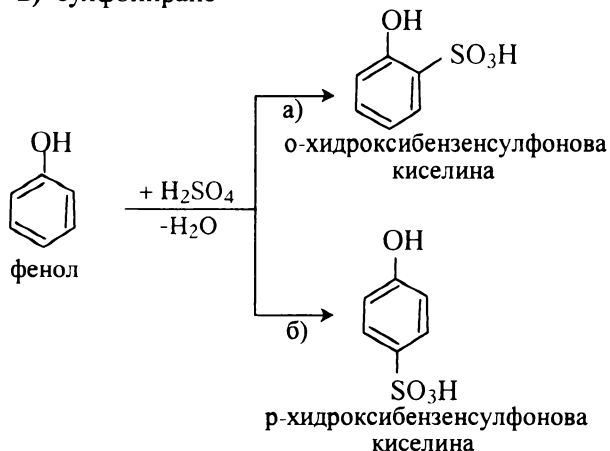
Тринитрофенолът е жълто кристално вещество и експлозив.

Нитропроизводните на фенола проявяват по-киселинен химичен характер от фенола. Затова допринася $-\text{I}(-\text{NO}_2)$ и $-\text{M}(-\text{NO}_2)$. Електронната плътност се преразпределя и водородът от хидроксилната група по-лесно се отцепва. В сила е зависимостта:

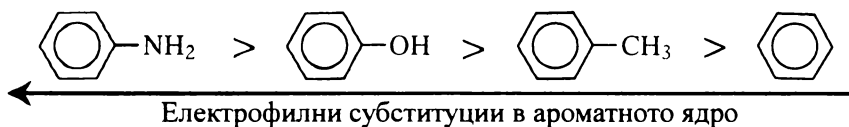


Това определя пикриновата киселина да е по-силна и от трихлорооцетната киселина.

в) сулфониране

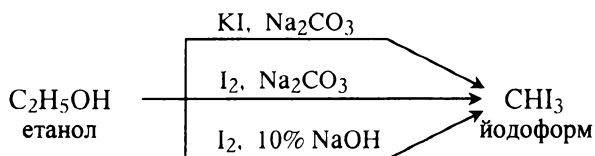


Хидроксилната група е силен о-, р-ориентант, затова електрофилните субституции в ароматното ядро протичат по-лесно при фенола отколкото при бензен и неговите хомолози. Тази зависимост е отразена при следното сравнение:



В. Качествени реакции

1. За едновалентни алкохоли (етанол) - йодоформна реакция

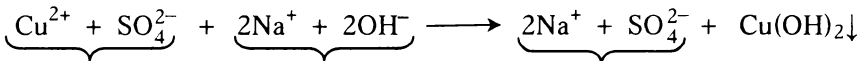


Полученият йодоформ е във вид на жълти кристали и с характерна миризма.

$$\text{Cu}(\text{OH})_2$$


ТЪМНОСИН ЦВЯТ.

Медният дихидроксид може да се получи при следното взаимодействие:

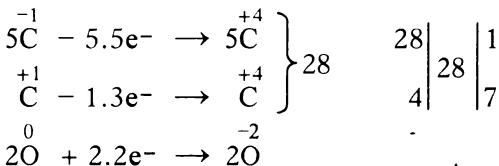
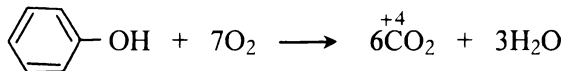
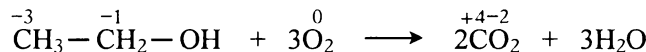


3. За феноли - разтвор на FeCl_3

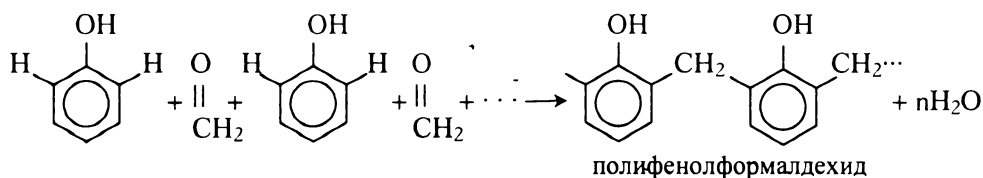


Железният фенолат е със синьовиолетов цвят.

Г. Реакции до цялата молекула. Горене (окисление)



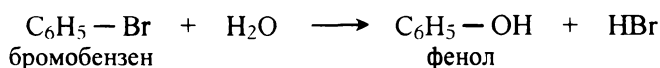
Д. Поликондензация на фенол C_6H_5OH и формалдехид $HCHO$



IX. Получаване

1. Хидролиза на халогенопроизводни на въглеродородите (водна или алкална)

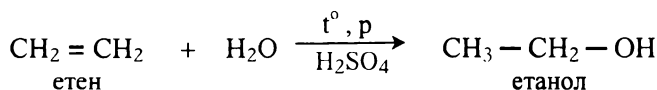
При хидролиза на халогенопроизводни на въглеродородите се получават алкохоли и феноли.



2. Хидратиране на алкени

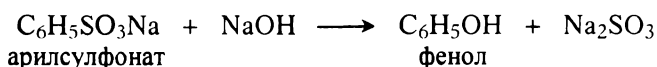
За хидратирането е необходимо загряване, налягане и сярна киселина.

В промишлени условия се използва K_2SO_4 .

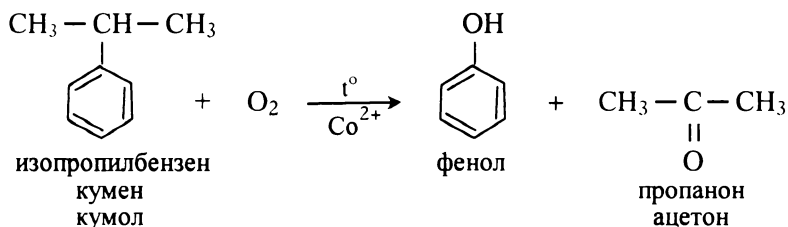


3. Алкално стапяне на арилсулфонати

По този метод се получава фенол

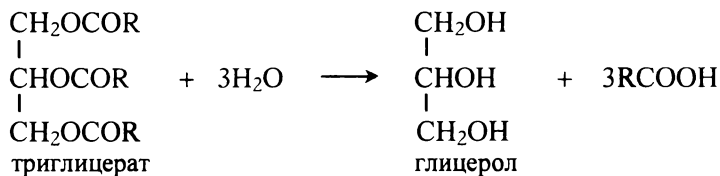


4. Кумолов метод за получаване на фенол

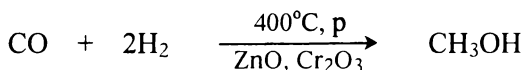


Посочените четири метода за получаване на хидроксилни производни имат промишлено значение.

5. Хидролиза на глицеринов естер на висши мастни киселини за получаване на глицерол

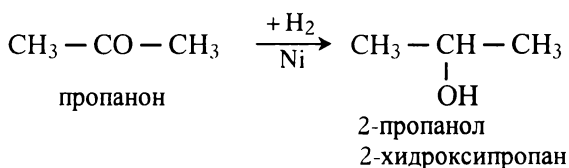
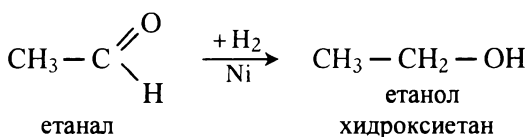


6. Каталитично окисление на воден газ или суха дестилация на дървесина за получаване на метанол



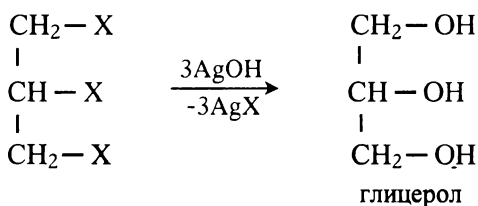
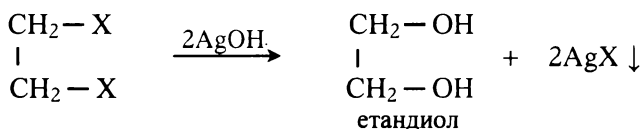
7. Хидриране на карбонилни производни

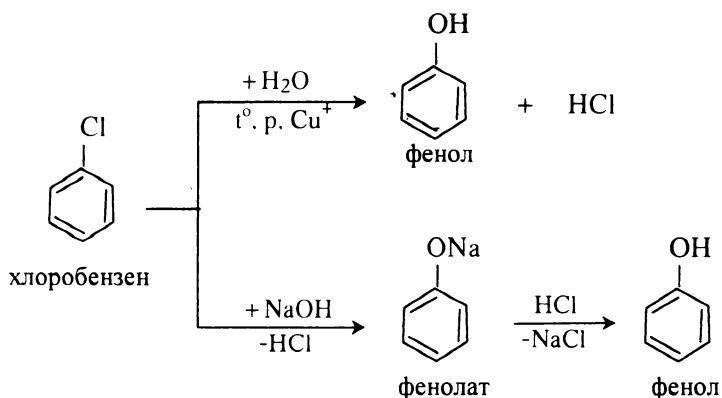
При хидриране на алдехиди се получават първични алкохоли, а при хидриране на кетони - вторични алкохоли.



8. Взаимодействие на халогенопроизводни на въглеродородите с влажен сребърен оксид (AgOH) или натриева основа NaOH

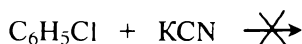
Този метод има историческо значение.



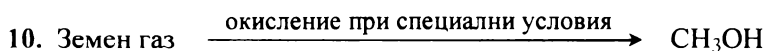
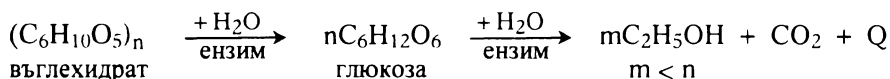


Поради р-π-спрягането +M(—Cl) в хлоробензена частичният отрицателен заряд при хлора е по-малък отколкото частичния отрицателен заряд при алкилхалогенидите. Това определя заместителните реакции при хлоробензена да протичат при “по-твърди” условия: t° , р, катализатор или концентриран разтвор на алкална основа.

Следващият процес е невъзможен:



9. Фенолът може да се получи от каменовъглен катран, а алкохолът при ензимна ферментация на въглехидрати (биохимичен метод)



Х. Употреба

Алкохолите се използват като разтворители и като изходни суровини в органичния синтез.

Етанолът е добър разтворител на много органични вещества. Спиртът за горене е етанол, съдържащ различни цветни и отровни вещества, което го прави непригоден за консумация (денатуриран спирт).

Метанолът се получава при суха дестилация на дърва и е известен като дървесен спирт. Той е добър разтворител на органични и неорганични вещества. При горенето му се отделя топлина, поради което може да се използва като гориво за двигатели с вътрешно горене.

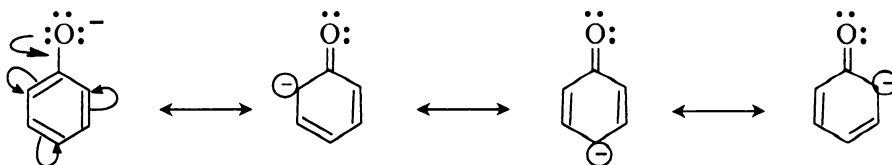
Глицеролът се използва за получаване на нитроглицерол - експлозив, намиращ приложение в минното и военното дело, а като лекарство - в медицината. Той е хигроскопичен и това го прави приложим в козметиката.

Етандиолът се използва за охладителни смеси на двигатели, тъй като има ниска температура на замръзване - антифриз.

Фенолът се употребява като дезинфекционно средство. Той е изходна суровина за получаване на лекарствени препарати, багрила, пластмаси и др.

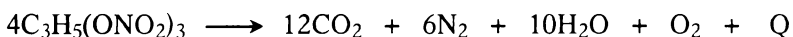
Внимание!

1. При фенола поради p - π -спрягане се създава възможност за частична двоесвързаност на кислорода с ароматното ядро. Отрицателният заряд на аниона не е концентриран върху кислорода, а е делокализиран, разсрещен върху ароматното ядро. Това стабилизира образувания анион и е движеща сила за електролитната дисоциация на фенола.



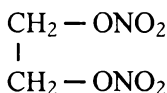
Резонансна стабилизация на феноксидния анион

2. Тринитроглицеролът се разлага по уравнението:



Всички продукти са газове. Необходим е голям обем $\Rightarrow$ взрив.

3. Гликолдinitратът е взривно вещество.



КАРБОНИЛНИ ПРОИЗВОДНИ НА ВЪГЛЕВОДОРОДИТЕ

АЛДЕХИДИ И КЕТОНИ

Органични съединения, производни на въглеродородите, съдържащи една или няколко карбонилни групи ($>C=O$) се наричат карбонилни съединения. Карбонилната група е двувалентна.

Карбонилна група, свързана с един водороден атом, се нарича алдехидна $\left[-C \begin{smallmatrix} \text{=O} \\ \text{H} \end{smallmatrix} \right]$, а съединенията, които я съдържат - алдехиди $\left[R-C \begin{smallmatrix} \text{=O} \\ \text{H} \end{smallmatrix} \right]$.

Изключение прави мравченият алдехид $\left[H-C \begin{smallmatrix} \text{=O} \\ \text{H} \end{smallmatrix} \right]$. Тук карбонилната група е свързана с два H-атома.

Карбонилна група, свързана с два еднакви или различни въглеродородни остатъци, се нарича кетонна $\left[\begin{smallmatrix} R \\ R \end{smallmatrix} > C=O \right]$, а съединенията - кетони $\left[\begin{smallmatrix} R \\ R \end{smallmatrix} > C=O \right]$. Алдехидите и кетоните може да се разглеждат и като производни на въглеродородите, в молекулите на които два атома водород при един и същ C-атом са заместени с кислороден атом.

I. Класификация на карбонилни производни

1. В зависимост от въглеродородния остатък, с който е свързана карбонилната група

В зависимост от този признак алдехидите и кетоните биват: а) мастни, б) ароматни, в) мастно-ароматни. При мастно-ароматните алдехиди алдехидната група не е пряко свързана с ароматното ядро.

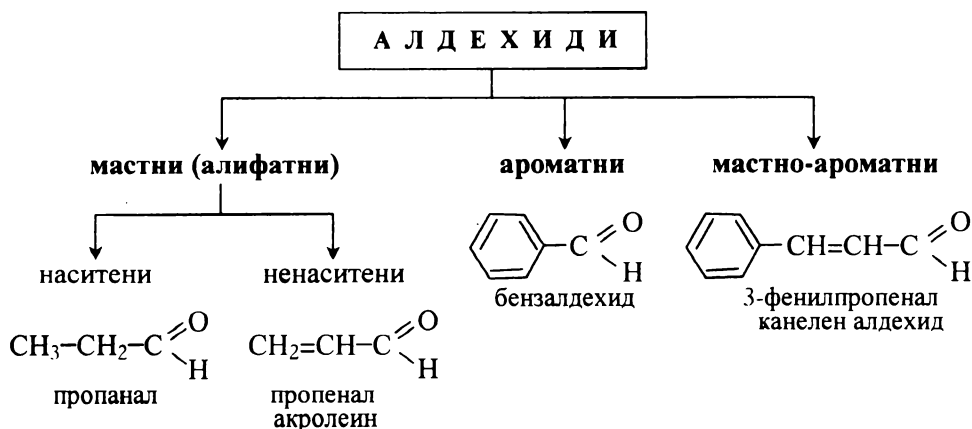


Схема 10. Класификация на алдехиди

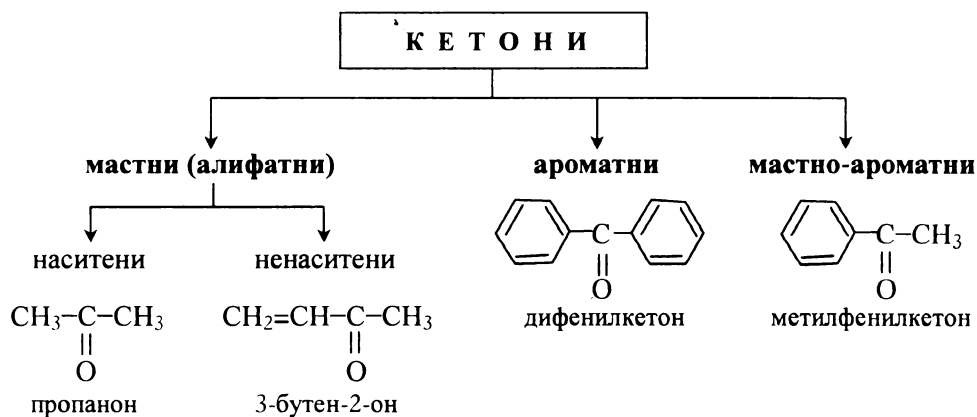


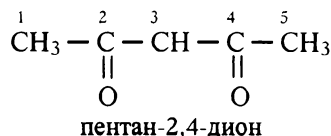
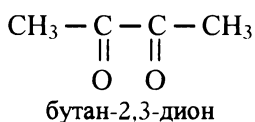
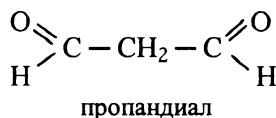
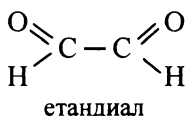
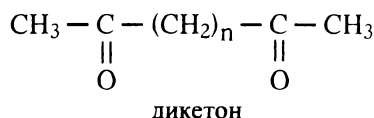
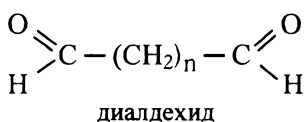
Схема 11. Класификация на кетони

2. В зависимост от броя на карбонилните групи в една молекула.

Според броя на карбонилните групи в една молекула карбонилните производни биват:

а) моноалдехиди и монокетони (виж т.1)

б) диалдехиди и дикетони

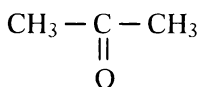


3. Според вида на въглеродородния остатък (еднакъв или различен)

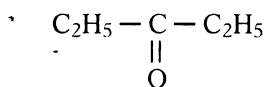
Според това дали карбонилната група е свързана с еднакви или различни въглеродородни остатъци кетоните биват два вида:

а) прости кетони

При тях двата въглеродородни остатъка са еднакви.



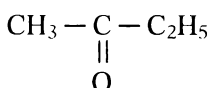
2-пропанон
диметилкетон



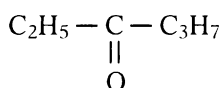
3-пентанон
диетилкетон

б) смесени кетони

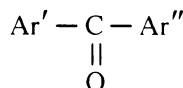
При смесените кетони карбонилната група е свързана с два различни въглеродородни остатъка - два различни мастни или два различни ароматни.



2-бутанон
етилметилкетон



3-хексанон
етилпропилкетон



ароматен смесен кетон

II. Хомоложен ред на алдехиди и кетони

Ако подредим мастните наситени моноалдехиди и монокетони по нарастване броя на въглеродните атоми в молекулите им (по нарастване на молекулната им маса), ще оформим хомоложните редове съответно на алдехидите и кетоните.

Хомоложен ред на мастни, наситени моноалдехиди

Молекулна формула	Рационална формула	Наименование
HCHO		метанал формалдехид мравчен алдехид
CH_3CHO		етанал ацеталдехид
$\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$	пропанал
$\text{C}_3\text{H}_7\text{CHO}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$	бутанал
$\vdots$		$\vdots$
$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CHO}$		алканал
$\text{R} - \text{CHO}$		

Ред от органични съединения с еднакъв качествен състав, сходен строеж (алкилов остатък и алдехидна група - алдехиди; алкилови остатъци и карбонилна група - кетони), закономерно изменящи се физични и химични свойства и общи методи за получаване, на които два съседни члена се различават с една метиленова група ($-\text{CH}_2-$), се нарича хомоложен ред. Членовете на този ред се наричат хомолози, а явлението - хомология.

Всички хомолози от хомоложния ред на алдехидите съдържат алдехидна група $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{C} = \text{O} \\ \diagdown \\ \text{R} \end{array}$, а от хомоложния ред на кетоните - кетонна група $\begin{array}{c} \text{R} \diagdown \\ \text{C} = \text{O} \\ \text{R} \diagup \end{array}$.

Хомоложен ред на мастни, наситени монокетони

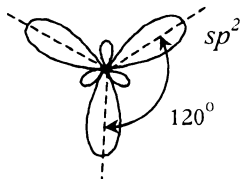
Молекулна формула	Рационална формула	Наименование
CH_3COCH_3		2-пропанон диметилкетон ацетон
$\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$	2-бутанон етилметилкетон
$\text{CH}_3\text{COC}_3\text{H}_7$	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	2-пентанон метилпропилкетон
$\vdots$		
$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COC}_m\text{H}_{2m+1}$		алканон
$n \geq m$		
$<$		
$\text{R} - \text{CO} - \text{R}'$		

III. Строеж на алдехиди и кетони

1. Химични връзки

Според електронната теория на Люис химичните връзки в алдехидите и кетоните са ковалентни. Връзките C—C са ковалентни неполярни, а връзките C—H са почти неполярни, защото $\chi(\text{C}) \approx \chi(\text{H})$ - засега не се отчитат електронните ефекти. Връзката $\text{C}^{\delta+} \rightarrow \text{O}^{\delta-}$ е ковалентна полярна, защото $\chi(\text{O}) > \chi(\text{C})$. χ -електроотрицателност. Връзката C=O в карбонилната група е сложна, кратна, двойна, а другите са прости.

На съвременно ниво строежът на карбонилната група се разглежда по следния начин: Карбонилният C-атом е в sp^2 -хибридно състояние. Той има три хибридни АО, разположени в една равнина под ъгъл 120° и една нехибридна p-АО, перпендикулярна на тази равнина. Кислородният атом също е в sp^2 -хибридно състояние.



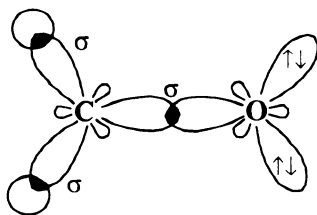
Фиг. 53. Пространствено разположение на sp^2 -хибридните АО на карбонилния въглероден атом

При кетоните карбонилният С-атом образува две σ -връзки с две sp^3 -хидридни АО на С-атоми от въглеводородните остатъци и една σ -връзка с sp^2 -хидридна АО на О-атом.

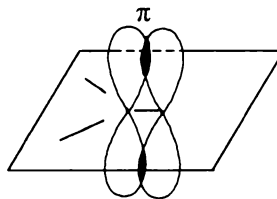
При алдехидите карбонилният С-атом образува една σ -връзка с sp^3 -хидридна АО на С-атом от въглеводородния остатък, втора σ -връзка с s -АО на Н-атом и трета σ -връзка с sp^2 -хидридна АО на О-атом.

С двете си нехидридни р-АО въглеродът и кислородът образуват π -връзка.

Молекулата на метанала е равнинна. Молекулите на всички карбонилни съединения съдържат такъв четириатомен равнинен фрагмент.

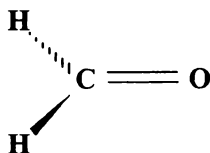


Фиг. 54. Орбитален модел на σ -връзките в молекулата на метанала

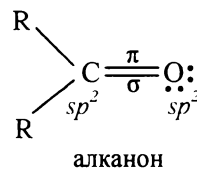
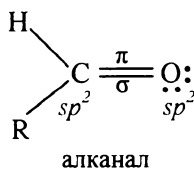
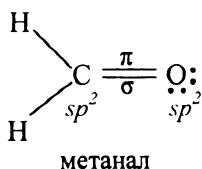


Фиг. 55. Орбитален модел на π -връзките в молекулата на метанала

Пространственият строеж на метанала може да се представи чрез следната перспективна формула:



При кислородния атом от карбонилната група има по две неподелени електронни двойки. Те заемат двете sp^2 -хидридни АО на О-атом.



Тъй като връзката $C^{\delta+} \rightarrow O^{\delta-}$ е ковалентна полярна кислородният атом придобива частичен отрицателен заряд, а карбонилният въглерод - частичен положителен заряд.

2. Електронни ефекти

а) положителен индукционен ефект на алкиловия въглероден остатък ($+I_R$), който погасява част от δ^+ на карбонилния С-атом и намалява полярността на връзката $C=O$;

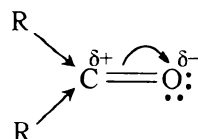
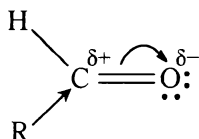
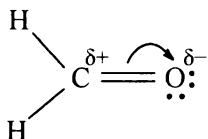
б) p - π -спрягане между неподделените електронни двойки на кислородния атом и π -електроните (π -връзките) в карбонилната група. π -връзката силно се поляризира. Засилват се δ^- на кислорода и δ^+ на карбонилния С-атом;

в) отрицателен индукционен ефект на ароматното ядро ($-I_{Ar}$);

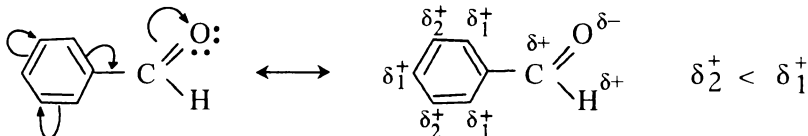
г) отрицателен индукционен ефект ($-I_{CHO}$) и отрицателен мезомерен ефект ($-M_{CHO}$) на алдехидната група. При всички С-атоми в ароматното ядро възникват частични положителни заряди δ^+ , но най-малки са те на мета-място. Карбонилната група $-CHO$ е мета ориентант. Тя дезактивира ароматното ядро в електрофилните субституции.

3. Обобщени модели на електронните ефекти

а) в мастните алдехиди и кетони



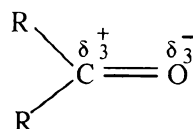
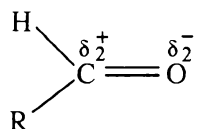
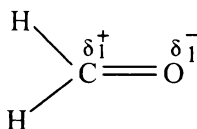
б) в ароматния алдехид



IV. Сравнително разглеждане

Разгледаният строеж на класическо и съвременно ниво позволява да се направят следните сравнения:

1. Сравнение на формалдехид, алдехид и кетон



$$\delta_1^+ > \delta_2^+ > \delta_3^+$$

← Увеличаване на частичния положителен заряд

← $HCHO > RCHO > RCOR$
Нуклеофилно присъединяване към карбонилния С-атом

← Реактивоспособност

2. Сравнение на мастни наситени моноалдехиди



3. Сравнение на формалдехид, ацеталдехид и бензалдехид



4. Сравнение на ацетон и метилфенилкетон



V. Изомерия

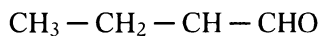
1. Структурна (конституционна) изомерия

а) верижна изомерия

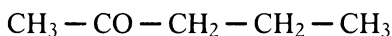
Верижната изомерия се определя от последователността и начина на свързване на атомите в молекулата, от нейния химичен строеж.



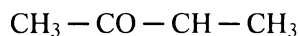
пентанал



2-метилбутанал



2-пентанон



3-метил-2-бутанон

б) позиционна изомерия - само за кетони

При една и съща въглеродна верига позиционната изомерия се определя от мястото на карбонилната група. Тя е характерна само за кетони.



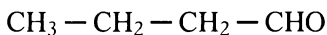
2-пентанон



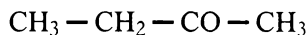
3-пентанон

в) функционална изомерия

Алдеhideи и кетони с права въглеродна верига и с един и същ брой C-атоми са функционални изомери

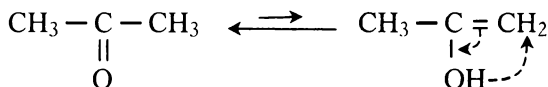


бутанал



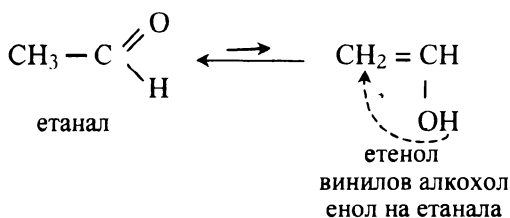
2-бутанон

Към функционалната изомерия спада и кето-енолната тавтомерия. Дължи се на "прескачане" на водороден атом в молекулата на един структурен изомер - енол, при което се оформя друг структурен изомер - кетон.

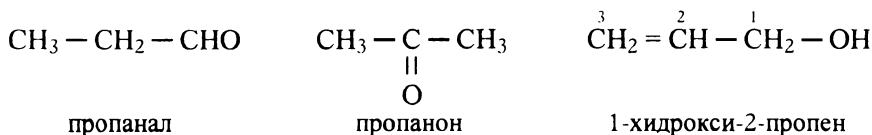


2-пропанон

2-пропенол
2-хидроксипропен
енол на ацетона



На брутна формула $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ съответстват три функционални изомера:



VI. Номенклатура

Наименованията на наситените моноалдехиди и монокетони се образуват като към наименованието на съответния алкан (със същия брой C-атоми в молекулата) се прибави окончанието "ал" (за алдехиди) и "он" (за кетони).

За алдехиди:

алкан + ал $\Rightarrow$ алканал

метан + ал $\Rightarrow$ метанал

етан + ал $\Rightarrow$ етанал

За кетони:

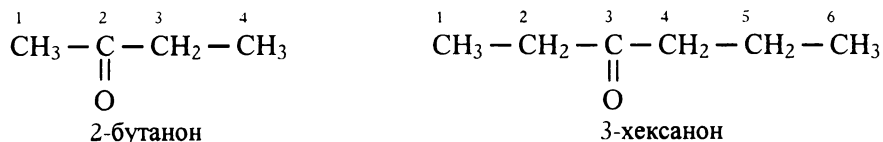
алкан + он $\Rightarrow$ алканон

бутан + он $\Rightarrow$ бутанон

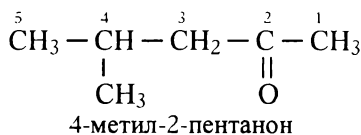
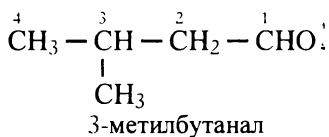
При алдехиди номерирането на веригата започва винаги от алдехидната група.



При кетоните номерацията на веригата започва от края по близък до кето-групата.

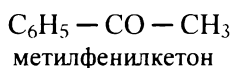


При наличие на заместител се номерира главната верига. Мястото на заместителя се посочва с цифра, поставена пред названието на съответния алдехид или кетон, но карбонилната група трябва да бъде с най-малък номер. Карбонилната група е по-старша от алкиловия остатък.



Първите членове на алдехидите и кетоните имат тривиални названия, свързани с обектите, от които са получени. Например, мравчен алдехид - от мравчената киселина, съдържаща се в мравките.

Наименованията на кетоните се образуват и от названията на въглеродородните остатъци и думата "кетон". Въглеродородните остатъци се подреждат по азбучен ред.



VII. Физични свойства

При обикновени условия формалдехидът е газ, нисшите и средни алдехиди и кетони са течности, а висшите - твърди вещества. Нисшите алдехиди и кетони имат неприятна или специфична миризма (ацетон), а висшите имат специфична приятна миризма на цвят или плод. Нисшите алдехиди и кетони са разтворими във вода, а ацеталдехидът и ацетонът се смесват във всяко отношение с нея. Разтворимостта им във вода и други полярни разтворители се обяснява с полярността на връзката $\text{C} = \text{O}$ (полярни молекули) и със способността им да образуват водородни връзки с разтворителя. С увеличаване на молекулната маса на карбонилните съединения разтворимостта им във вода намалява, защото се засилва влиянието на въглеродородния остатък. При това подобие с водата намалява, а знаем, че "подобни се разтварят в подобни". Нисшите кетони са отлични разтворители на множество органични и на някои неорганични съединения. Висшите алдехиди и кетони са почти неразтворими във вода. С увеличаване на молекулната им маса физичните им константи (т.т., т.к.) се увеличават, но са по-ниски от тези на съответните алкохоли. Дължи се на водородните връзки.

VIII. Химични свойства

Подобно на алкени двойната връзка в карбонилната група (π -връзката) обуславя област на повишена електронна плътност. За разлика от тях при карбинилния C -атом се обособява частичен положителен заряд (δ^+). По оформените заряди в карбонилната група $>\text{C}^{\delta+} = \text{O}^{\delta-}$ карбонилните производни са сходни с карбоксилните киселини.

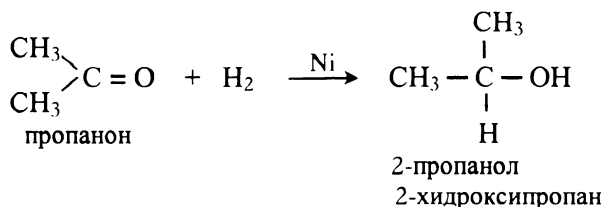
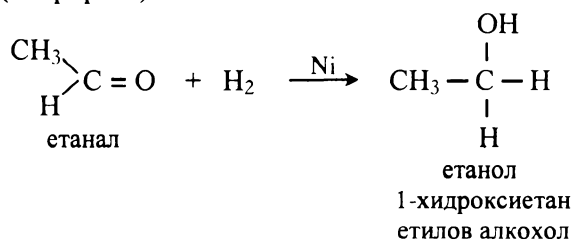
При взаимодействие с полярни реагенти π -връзката в карбонилната група се разкъсва. Възможно е протичането на нуклеофилно присъединяване. Нуклеофилните реагенти са донори на електрони. Такива са аниони $\text{C}\equiv\text{N}^-$.

молекули, които съдържат атоми с неподелени електронни двойки $\text{H}-\ddot{\text{O}}-\text{H}$,
 $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H}-\text{N}: \\ | \\ \text{H} \end{array}$. Нуклеофилният реагент предоставя своята електронна двойка за образуване на ковалентна връзка.

А. Реакции до функционалната група

1. Присъединителни реакции

а) присъединяване на неполярни молекули - каталитично хидрогениране (хидриране)

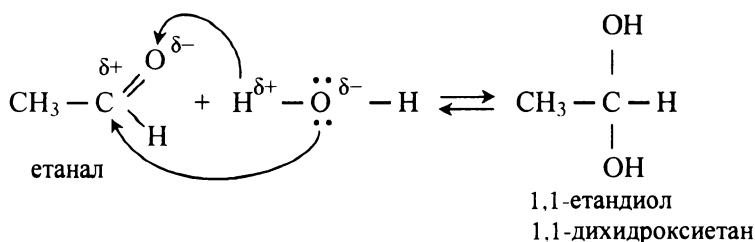


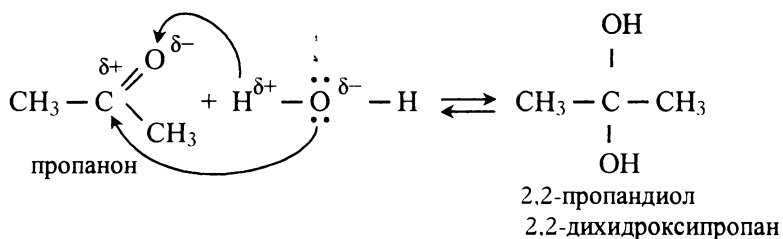
При хидрогениране на алдехид се получава първичен алкохол, а при хидрогениране на кетон - вторичен алкохол. По това те съществено се различават.

б) присъединяване на реагенти (H_2O , HCN , ROH) с получаване на един единствен продукт (нуклеофилно присъединяване)

При нуклеофилното присъединяване отрицателната част (δ^-) на полярния реагент атакува карбонилния С-атом, носител на частичен положителен заряд (δ^+).

- присъединяване на вода





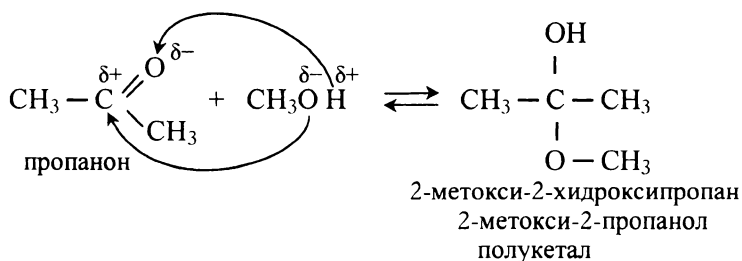
Получените продукти съдържат две хидроксилни групи при един и същ С-атом (близначни диоли). Такива съединения са нетрайни, затова процесите са обратими.

- присъединяване на алкохол

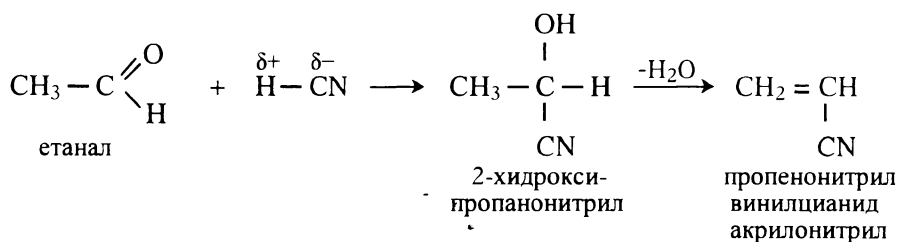


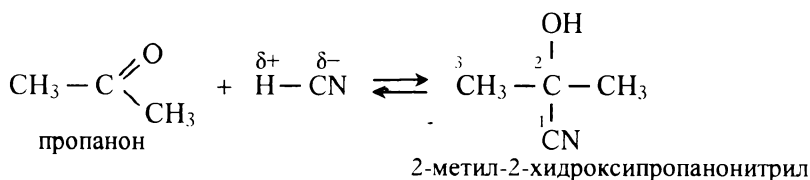
При взаимодействие на алдехиди с алкохол се получават полуацетали. От тях може да се получат ацетали.

Кетоните също взаимодействат с алкохоли. Продуктите са полуацетали. От тях може да се получат кетали.



- присъединяване на циановодород



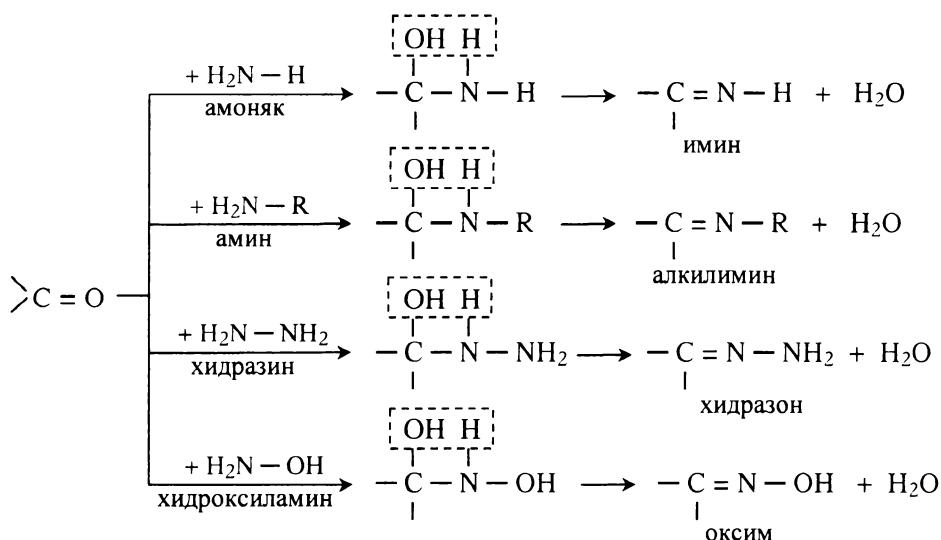


Присъединяването на циановодород е метод за удължаване на въглеродната верига. Полученият продукт (нитрил) съдържа един въглероден атом повече от изходното карбонилно съединение.

При номерация на главната верига въглеродът от групата $-\text{C}\equiv\text{N}$ е с номер 1 (старшинство на групата), а нитрилите се разглеждат като производни на въглеводородите.

в) присъединяване на полярни молекули (NH_3 , $\text{R}-\text{NH}_2$, $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$, $\text{H}_2\text{N}-\text{OH}$) с получаване на два продукта, единият от които е вода

Някои автори разглеждат тази реакция като кондензация, а други я характеризират като присъединяване - отцепване.



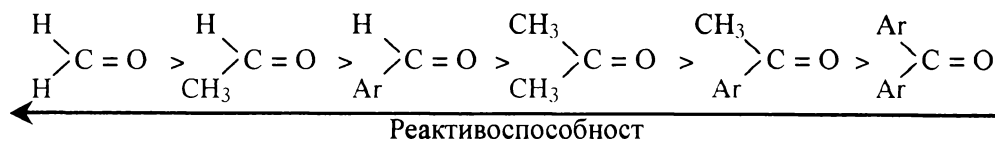
Реакционната способност на алдехидите и кетоните в нуклеофилното присъединяване е различна. Тя се определя главно от два фактора – електронни ефекти и наличие на обемисти заместители (стерични фактори).

В нуклеофилното присъединяване алдехидите са по-реактивоспособни от кетоните. Най-реактивоспособен е формалдехидът (виж сравнение 1). С увеличаване на молекулната маса на алканалите реакционната им способност намалява поради нарастване на положителния индукционен ефект на алкиловите остатъци (виж сравнение 2).

Ароматните алдехиди и кетони са по-слабо реактивоспособни от съответните мастни алдехиди и кетони (виж сравнение 3 и 4).

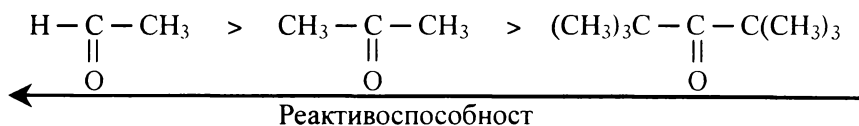
Отрицателният мезомерен ефект $-M(CHO)$ - (p-π-спрягане) е по ефективен от положителния индукционен ефект $+I(R)$, затова частичният положителен заряд на карбонилния C-атом при ароматните алдехиди и кетони е по-малък от този при мастните алдехиди и кетони.

Валидна е следната зависимост, обоснована от посочените фактори:

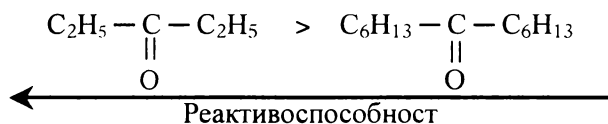


Зависимостта показва, че в нуклеофилното присъединяване алдехидите са по-реактивоспособни от кетоните.

Влиянието на обемистите заместители, тяхното пространствено пречене, може да се обобщи чрез следната зависимост:



Колкото въглеродородните остатъци са по-дълги или по-обемисти (по-разклонени), толкова пространственото пречене е по-голямо.

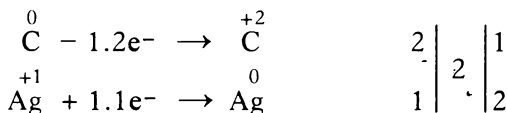


В сравнение с алкени, присъединителните реакции при карбонилните производни протичат с по-голяма лекота.

2. Окисление

а) окисление на алдехиди

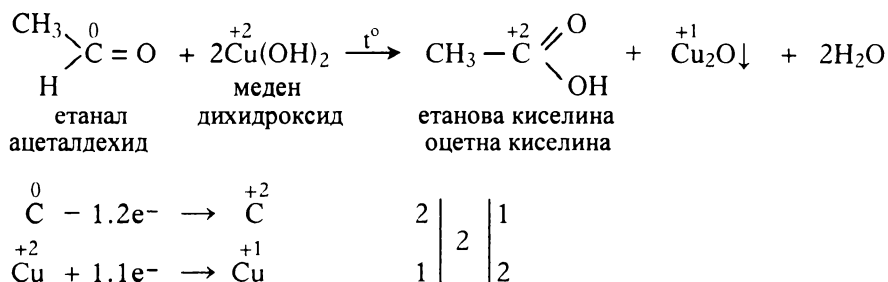
- реакция на Толенс - "сребърно огледало"



Извършва се с диаминосребърен (I) хидроксид. Сребърният хидроксид се получава при смесване на разтвор от AgNO_3 и амонячна вода. Сребърният хидроксид Ag^+ се редуцира до сребро Ag^0 (сребърно огледало). Това е качествена реакция за откриване на алдехиди.

- реакция "медно огледало"

Извършва се с фелингов разтвор, който съдържа Cu^{2+} . Медните катиони Cu^{2+} се редуцират до медни катиони Cu^+ . Също качествена реакция за откриване на алдехиди.

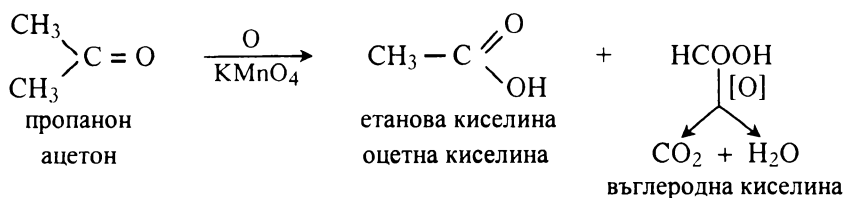


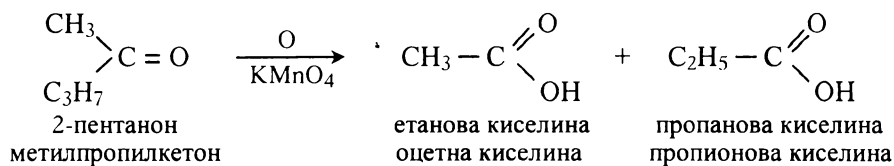
Алдехидите се окисляват лесно, т.е. те са органични редутори. Слаби окислителни като диаминосребърен (I) хидроксид или пряко утаен меден дихидроксид (често се използва фелингов разтвор) ги окисляват до съответната карбоксилна киселина.

При извършване на опит по стените на епруветките се наблюдава диспергирано сребро "сребърно огледало" или "медно огледало" при окислител $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Затова те са качествени реакции (цветни) за доказване на алдехидна група.

б) окисление на кетони

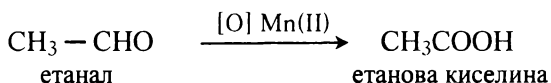
Кетоните се окисляват само от силни окислителни, какъвто е KMnO_4 . Това е качествена реакция за откриване на кетони. Разтворът се обезцветява. Окислението винаги е свързано и с разкъсване на връзката $\text{C}-\text{C}$ при карбонилната група. Винаги се получава смес от органични киселини. Изключение прави окислението на ацетон, защото едната киселина е минерална, неорганична - краен продукт на окислението.





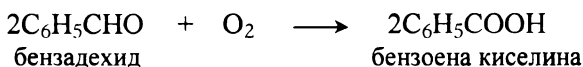
Окислението с KMnO_4 се извършва в сярно кисел разтвор. Кетоните се окисляват при по-твърди условия (по-трудно) от алдехидите. Различното им отнасяне към окислителите се използва за тяхното опитно разпознаване.

Възможно е каталитично окисление на етанал.



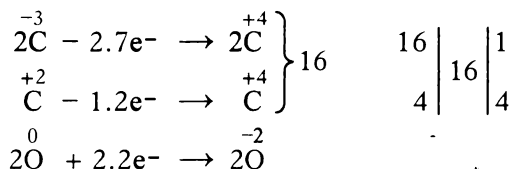
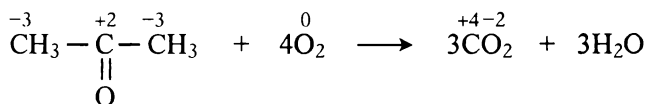
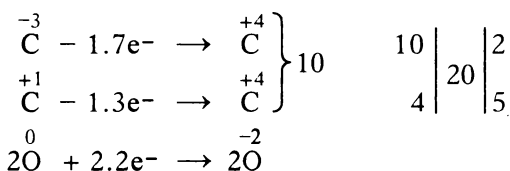
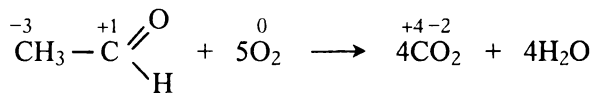
в) окисление на ароматни алдехиди

Ароматните алдехиди се окисляват от кислорода на въздуха.



Б. Реакции до цялата молекула. Горене

Запалени алдехидите и кетоните горят с образуване на въглероден диоксид и вода. Нисшите кетони образуват с въздуха взривоопасни смеси.

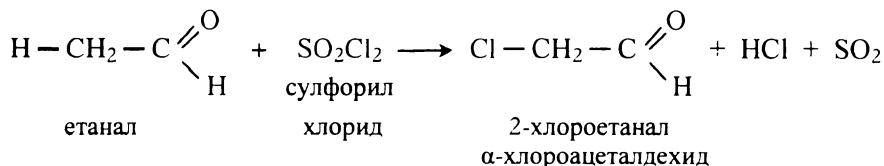


В. Реакции до въглеродородния остатък

1. Реакции до мастния въглеродороден остатък

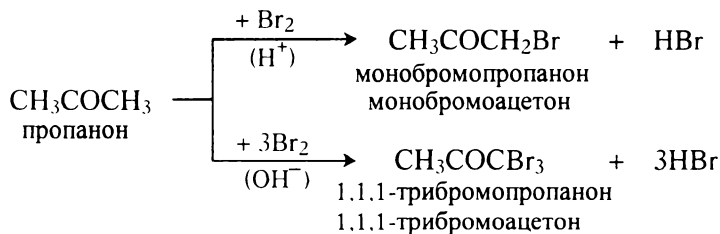
а) халогениране на алдехиди

Засяга H-атома в α -положение, който е по-подвижен. Обяснява се с електронните ефекти.



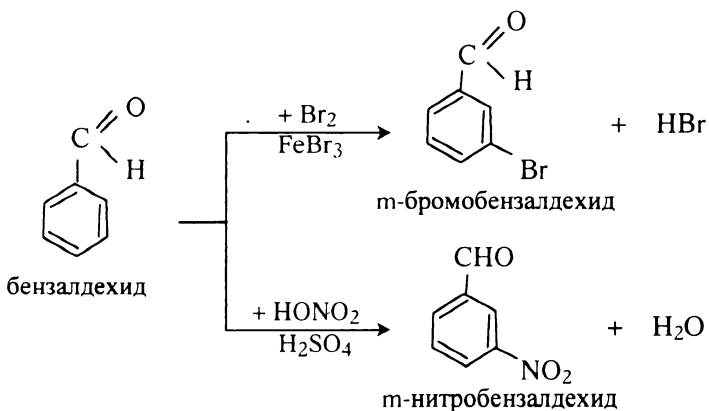
б) халогениране на кетон

Извършва се в кисела или алкална среда, в резултат на което се получават различни продукти.

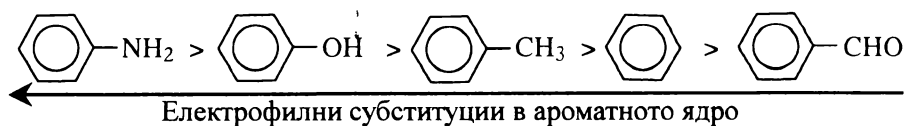


2. Реакции до ароматния въглеродороден остатък - електрофилни субституции в ароматното ядро

Алдехидната група е метаориентант (m-ориентант)

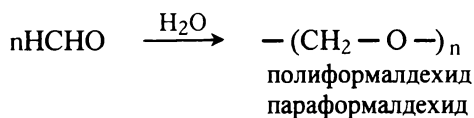
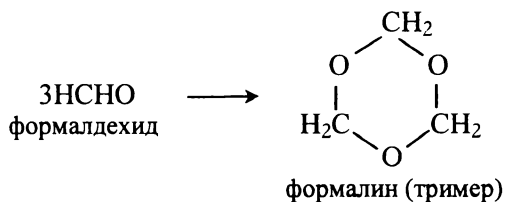


Алдехидната група дезактивира ароматното ядро в електрофилните субституции (заместване), затова тези реакции протичат по-трудно при бензалдехида отколкото при бензена, хомолозите му, анилин и фенол. Зависимостта е отразена чрез следното обобщение:

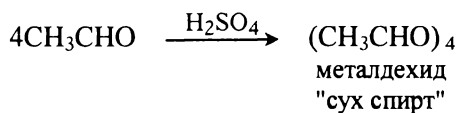
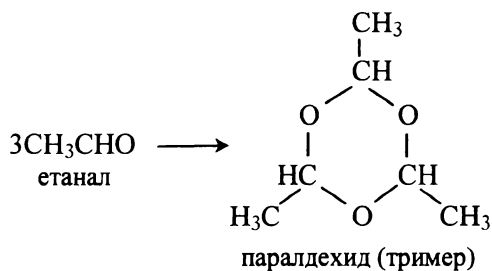


Г. Полимеризация

1. Полимеризация на формалдехид

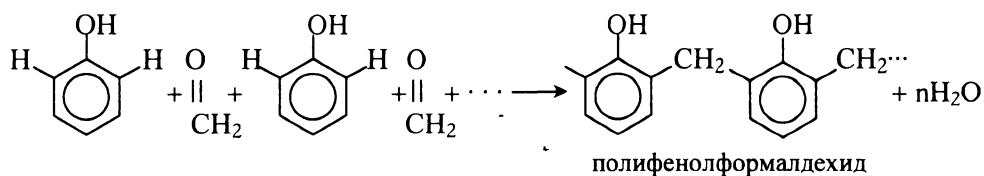


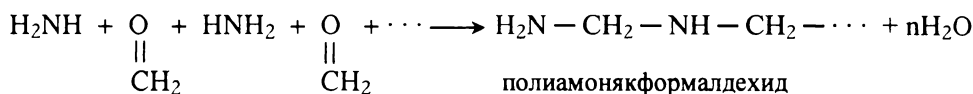
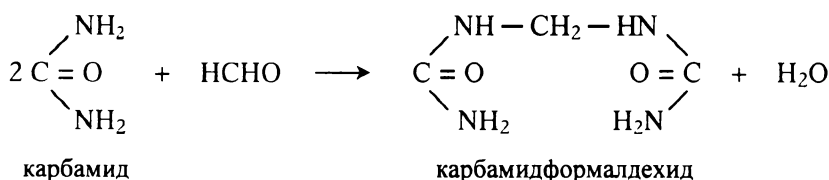
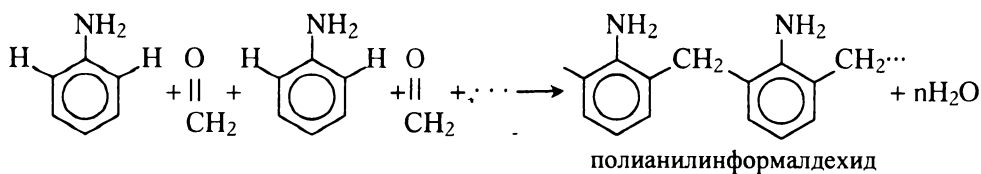
2. Полимеризация на етанал



Д. Поликондензация на формалдехид

Поликондензация на формалдехид HCHO с фенол $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, анилин $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, карбамид H_2NCONH_2 и амоняк NH_3 .



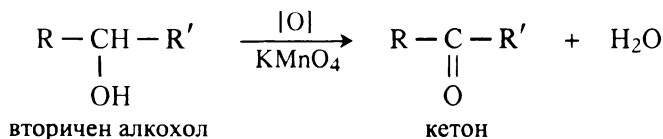
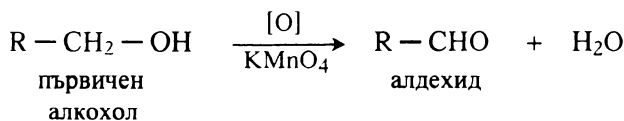


От изложеното става ясно, че алдехидите са по-реактивоспособни от кетоните, поради това и окислението на кетоните става при по-твърди условия в сравнение с алдехидите. Или: Всички реакции, валидни за кетоните, са валидни и за алдехидите. Обратното не е вярно.

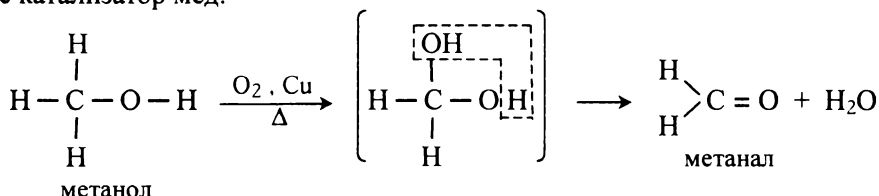
IX. Получаване

1. Получаване на карбонилни производни от алкохоли чрез окисление

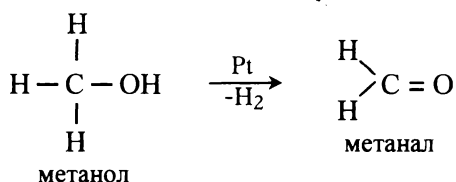
Окислението на алкохоли може да се извърши с разтвори на калиев перманганат KMnO_4 и калиев бихромат $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. От първични алкохоли се получават алдехиди, а от вторични - кетони.



Окислението на алкохолите може да се извърши и от кислорода на въздуха с катализатор мед.



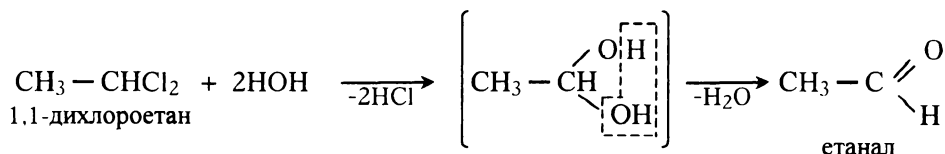
2. Дехидриране в присъствие на катализатор Pt, Cu



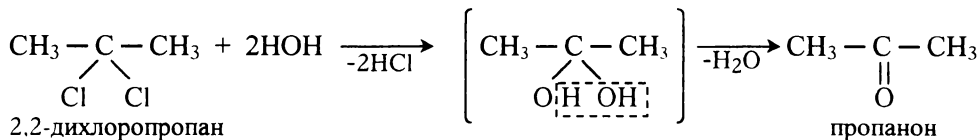
Под действие на катализатори алкохолът се дехидрира (окислява).

3. Хидролиза на дихалогеноалкан

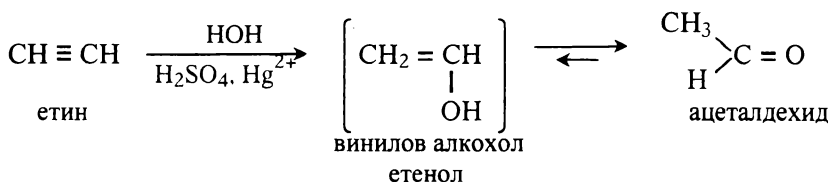
- първичен дихалогеноалкан



- вторичен дихалогеноалкан

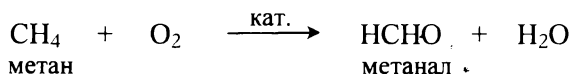


4. Хидратация на алкини - метод на Кучеров



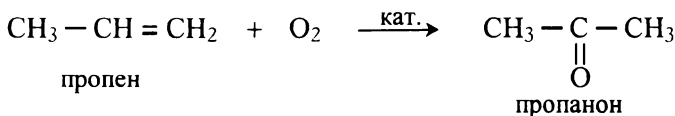
5. Каталитично окисление на въглеводороди с въздух (O₂)

- окисление на метан

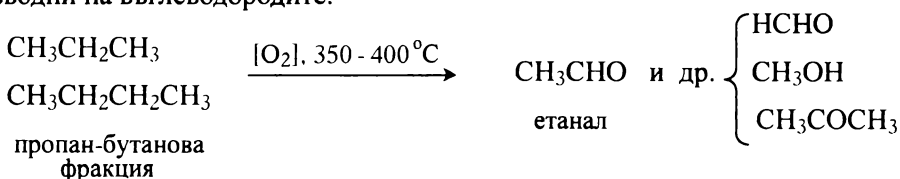


$$\underset{\text{етен}}{2\text{CH}_2=\text{CH}_2} + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{CuCl}_2, \text{PdCl}_2} \underset{\text{етанал}}{2\text{CH}_3\text{CHO}}$$

- окисление на пропен



Окислението на пропан-бутанова фракция води до получаване на други производни на въглеводородите.


$$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \xrightarrow{[\text{O}]} \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{CH}_3\text{COCH}_3$$

изопропилбензен фенол ацетон
 кумен
 кумол

Алдехидите се използват за производство на лакове, пластмаси, лекарства, багрила и др. Някои от средните алдехида влизат в състава на различни етерични масла (лимоново, розово, канелено и др.) и намират приложение в парфюмерията.

Метанал (формалдехид, мравчен алдехид) HCHO .

Метаналът има силно бактерицидно действие (убива микроорганизмите). Неговият 40%-ен воден разтвор, наречен формалин, се използва за дезинфекция на помещения, при обработка на семена преди посев, за дъбене на кожи, за приготвяне на анатомически препарати и др. Метаналът се съдържа в дима, получен при непълно горене на въглища, дърва, слама и др. С това се обяснява консервирането на месо и на рибни продукти чрез опушване.

Етанал (ацеталдехид) CH_3CHO

Използва се за получаване на оцетна киселина и други органични съединения. Под действието на киселини от ацеталдехида се получават циклич-

ни полимери: парaldehid $(\text{CH}_3\text{CHO})_3$ - течност, която се използва в медицината и металдеhid $(\text{CH}_3\text{CHO})_4$ - твърдо вещество, което се използва като гориво под названието "сух спирт".

Кетоните намират приложение като разтворители и като изходни вещества в органичния синтез. Някои кетони с приятна миризма се използват в парфюмерията.

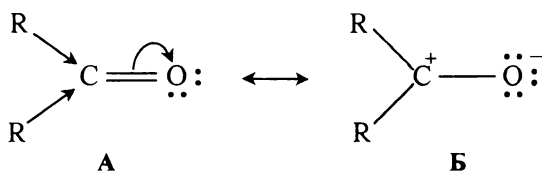
Представители:

Пропанон (диметилкетон, ацетон) CH_3COCH_3 .

Той е лесно летлива течност с характерна миризма. Използва се като разтворител при производство на лакове, пластмаси, лепила и др. Парите на ацетона са умерено отровни, а с въздуха образува експлозивни смеси. При работа с големи количества ацетон е необходимо да се вземат мерки за опазване на природата.

Внимание!

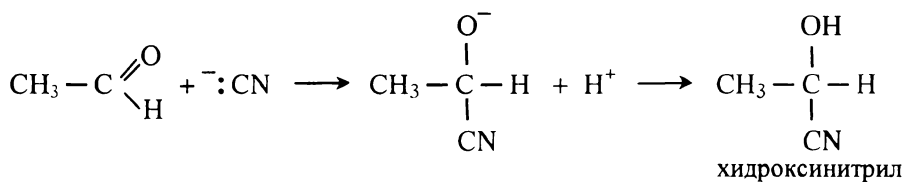
1. В резултат на посочените електронни ефекти, особено p - π -спрягане, може да се оформят следните структури **А** и **Б**.



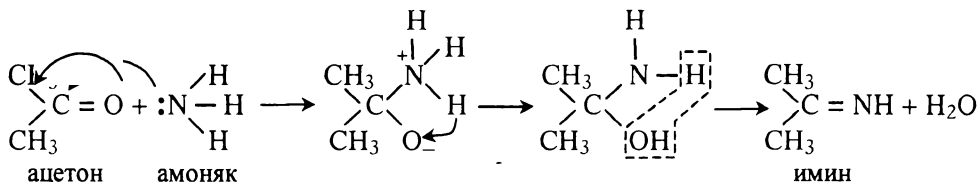
Структура **Б** показва възможността за обособяване на цели положителни и отрицателни заряди по време на реакцията. Това определя и нейния механизъм - нуклеофилно присъединяване към карбонилния C -атом.

Механизъм на нуклеофилно присъединяване

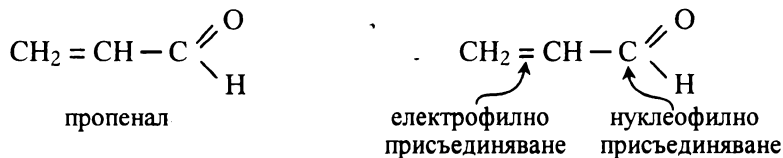
а) механизъм на нуклеофилно присъединяване без отцепване



б) механизъм на нуклеофилно присъединяване с отцепване на вода или кондензация



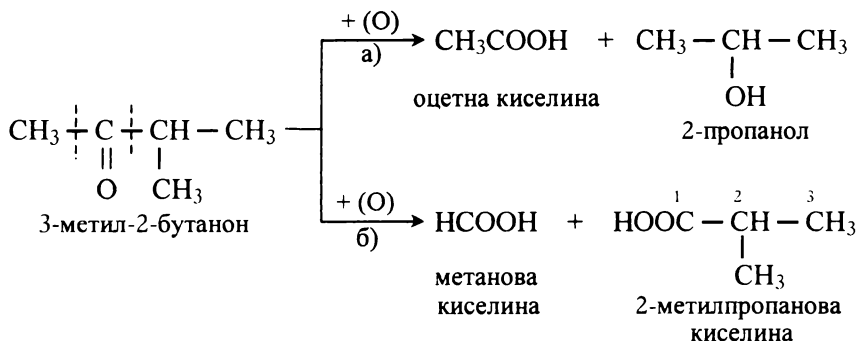
2. За ненаситените алдехиди (алкенали) са характерни два вида присъединителни реакции:



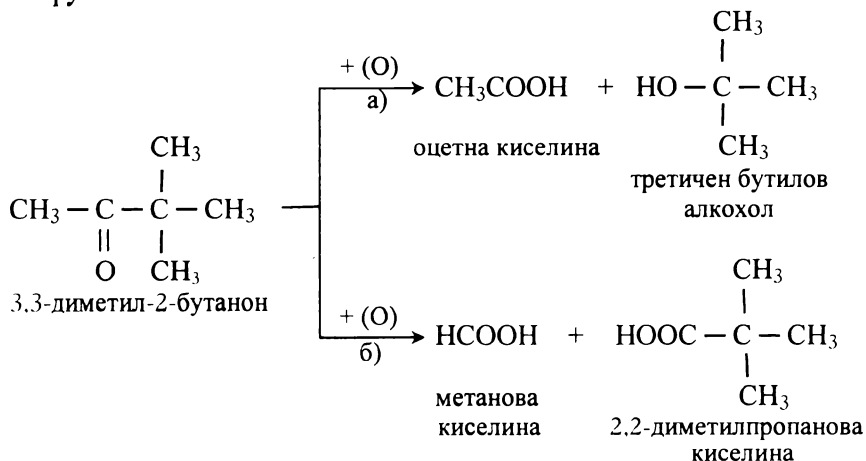
3. При взаимодействието на фуксинсериста киселина (реактив на Шиф) с алдехид се появява виолетово оцветяване. Това е качествена реакция за откриване на алдехиди.

4. При окисление на кетони се наблюдават някои особености

а) окисление на кетон, който съдържа третичен С-атом до карбонилната група



б) окисление на кетон, който съдържа четвъртичен С-атом до карбонилната група



КАРБОКСИЛНИ КИСЕЛИНИ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ И КЛАСИФИКАЦИЯ НА КАРБОКСИЛНИ КИСЕЛИНИ

I. Определение

Органични съединения, производни на въглеводородите, които съдържат в молекулата си една или няколко карбоксилни групи ($-\text{COOH}$) се наричат карбоксилни киселини.

Карбоксилната група може да бъде разглеждана формално като получена от карбонилна ($>\text{C}=\text{O}$) и хидроксилна ($-\text{OH}$) групи (карбоксил).

II. Класификация на карбоксилните киселини

1. В зависимост от въглеводородния остатък, с който е свързана карбоксилната група

В зависимост от този признак карбоксилните киселини биват мастни, ароматни и мастно-ароматни. В молекулата на мастно-ароматните киселини карбоксилната група не е пряко свързана с ароматното ядро, а с мастния въглеводороден остатък, заместител в ароматното ядро.

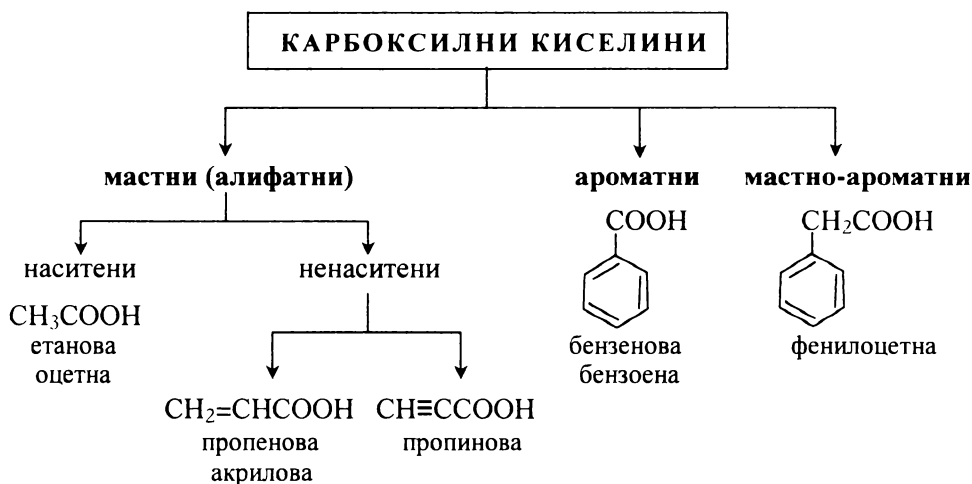


Схема 12. Класификация на карбоксилни киселини в зависимост от въглеводородния остатък

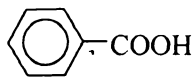
2. В зависимост от броя на карбоксилните групи

В зависимост от този признак карбоксилните киселини биват монокарбоксилни (едноосновни), дикарбоксилни (двуосновни) и поликарбоксилни (полиосновни).

а) монокарбоксилни



етанова
(оцетна)
киселина



бензенова (бензоена)
киселина

б) дикарбоксилни



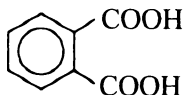
етандиова
етандикарбоксилна
(оксалова) киселина



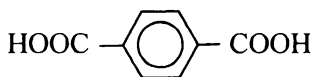
1,6-хександиова
1,6-хександикарбоксилна
(адипинова) киселина



1,10-декандиова
1,10-декандикарбоксилна
(себаценова) киселина

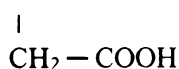
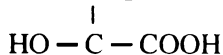
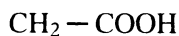


1,2-бензендикарбоксилна
(фталова) киселина



1,4-бензендикарбоксилна
(терефталова) киселина

в) трикарбоксилни



3-карбокси-3-хидрокси-1,5-пентандикарбоксилна
(лимонена) киселина

3. Според броя на С-атомите

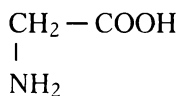
а) нисши - съдържат под 10 С-атома

б) висши - съдържат над 10 С-атома

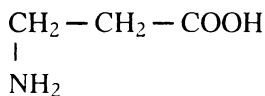
4. В зависимост от други функционални групи, заместители в мастния или в ароматния въглеродороден остатък на карбоксилната киселина

Заместители могат да бъдат различни атоми и атомни групи, наречени функционални групи: аминогрупа $-\text{NH}_2$, хидроксилна група $-\text{OH}$, карбонилна група в двете й разновидности - алдехидна $-\text{CHO}$ и кетонна RCOR , атоми на халогенен елемент и др. Получава се богато разнообразие от заместени карбоксилни киселини, всяка от които може да бъде представител на самостоятелен клас от тези съединения.

а) аминокиселини

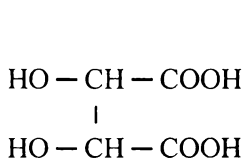


2-аминоетанова
α-аминооцетна
киселина

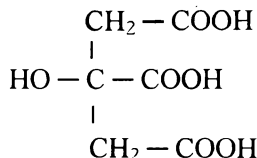


3-аминопропанова
β-аминопропионова
киселина

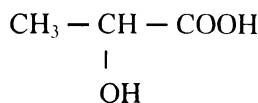
б) хидроксикарбоксилни киселини



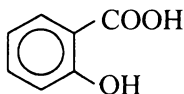
винена киселина



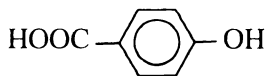
лимонена киселина



млечна киселина

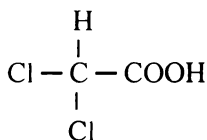


2-хидроксibenzenова
o-хидроксibenзоена
(салицилова) киселина

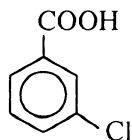


4-хидроксibenzenова
p-хидроксibenзоена
киселина

в) халогенокарбоксилни киселини



дихлороетанова
дихлрооцетна киселина



3-хлоробенzenова
m-хлоробензоена киселина

НАСИТЕНИ МАСТНИ МОНОКАРБОКСИЛНИ КИСЕЛИНИ

Органични съединения, производни на наситените мастни въглеводороди, които съдържат в молекулата си една карбоксилна група ($-\text{COOH}$), се наричат наситени мастни монокарбоксилни киселини.

Посочихме, че формално карбоксилната група може да се разглежда като получена от карбонилна ($-\text{CHO}$) и хидроксилна ($-\text{OH}$) групи (карбоксил). Взаимното влияние на тези две групи е толкова голямо, че се оформя нова функционална група - карбоксилна ($-\text{COOH}$), с нови свойства.

Следователно молекулите на наситените мастни монокарбоксилни киселини съдържат наситен въглеродороден остатък ($-R$) и карбоксилна група ($-COOH$); $RCOOH$.

I. Хомоложен ред

Ако наситените мастни монокарбоксилни киселини с права въглеродна верига се подредят по нарастване на броя на C -атомите в молекулите им (по нарастване на молекулната им маса), образуват следния хомоложен ред:

Молекулна формула	Рационална формула	Наименование
$HCOOH$		метанова киселина мравчена киселина
CH_3COOH		етанова киселина оцетна киселина
C_2H_5COOH	CH_3CH_2COOH	пропанова киселина пропионова киселина
C_3H_7COOH	$CH_3CH_2CH_2COOH$	бутанова киселина маслена киселина
$\vdots$		
$C_{15}H_{31}COOH$	$CH_3(CH_2)_{14}COOH$	хексадеканова киселина палмитинова киселина
$\vdots$		
$C_nH_{2n+1}COOH$		алканова киселина
$R - COOH$		

Ред от органични съединения с еднакъв качествен състав, сходен строеж (алкилов въглеродороден остатък и карбоксилна група), закономерно изменящи се физични и химични свойства и общи способности за получаване, на който два съседни члена се различават с една метиленова група ($-CH_2-$), се нарича хомоложен ред. Членовете на този ред се наричат хомолози, а явлението - хомология.

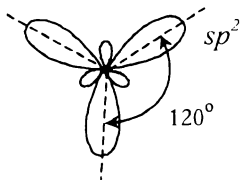
II. Строеж

I. Химични връзки

Според електронната теория на Люис химичните връзки в молекулите на наситените карбоксилни киселини са ковалентни.

Връзките $C-C$ са ковалентни неполярни, а връзките $C-H$ са почти неполярни, защото $\chi(C) \approx \chi(H)$. Засега не отчитаме електронните ефекти. Връзките $C-O$, $C=O$ и $H-O$ са ковалентни полярни, защото $\chi(O) > \chi(C)$ и $\chi(O) > \chi(H)$. χ - електроотрицателност. Връзката $C=O$ в карбоксилна група е сложна, кратна, двойна, а останалите връзки в молекулите са прости.

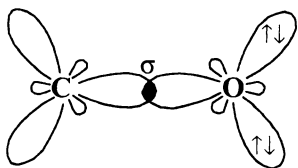
Карбоксилният С-атом е в sp^2 -хипридно състояние. Той има три хипридни АО, разположени в една равнина под ъгъл 120° и една нехипридна р-АО, перпендикулярна на тази равнина. Кислородният атом от карбонилната група също е в sp^2 -хипридно състояние.



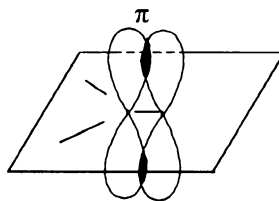
Фиг. 56. Пространствено разположение на sp^2 -хипридните АО в карбоксилния въглероден атом и на кислородния атом

С-атомът от карбоксилната група участва с трите си хипридни АО в образуването на три σ -връзки. Една σ -връзка с sp^2 -хипридна АО на карбонилния кислород и две σ -връзки с sp^3 -хипридните АО на С-атом от въглеводородния остатък и кислородния атом от хидроксилната група.

С двете си нехипридни р-АО въглеродът и карбонилният кислород образуват π -връзка.

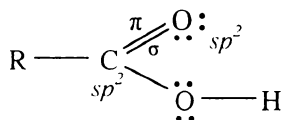


Фиг. 57. Орбитален модел на σ -връзката в карбонилната група

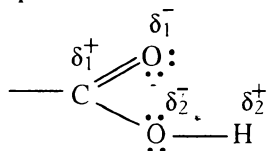


Фиг. 58. Орбитален модел на π -връзката в карбонилната група

При кислородните атоми от карбонилната и хидроксилната групи има по две неподелени електронни двойки.



Тъй като връзките в карбоксилната група са ковалентни полярни, оформят се следните частични заряди:



2. Електронни ефекти

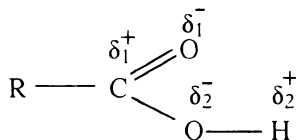
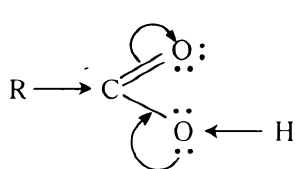
а) положителен индукционен ефект на алкиловия въглероден остатък ($+I_R$), който погасява част от δ^+ на карбоксилния С-атом;

б) р- π -спрягане между неподелените електронни двойки на кислородния атом от карбонилната група и π -електроните (π -връзката) в карбонилната група. π -връзката силно се поляризира. Засилва се δ^- на кислорода и δ^+ на карбонилния С-атом;

в) спрягане между π -връзката в карбонилната група и неподелената електронна двойка на кислородния атом от хидроксилната група, което увеличава δ^+ при Н-атома от хидроксилната група, а намалява (погасява) δ^+ при С-атома от карбоксилната група;

г) отрицателен индукционен ефект на карбоксилната група ($-I_{COOH}$).

3. Обобщени модели на електронните ефекти и съответните заряди

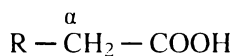


4. Резултати от електронните ефекти

а) допълнително поляризиране на химичните връзки и преразпределение на електронната плътност в молекулите;

б) увеличаване поляриността на връзката О—Н. Значителна подвижност на Н-атома от хидроксилната група, т.е. ОН-киселинност;

в) подвижност на Н-атомите намиращи се на α -място в мастните наситени монокарбоксилни киселини

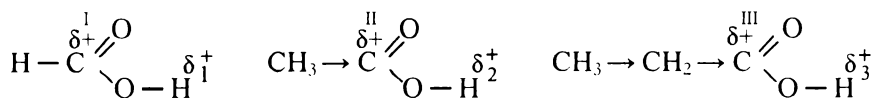


Изложеното показва, че взаимното влияние на двете групи (карбонилна и хидроксилна), свързани с един и същ въглероден атом, е причина карбоксилната група да се разглежда като качествено нова група, с нова функция.

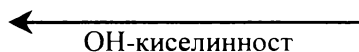
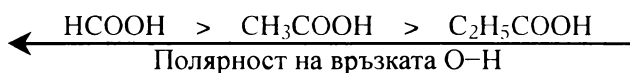
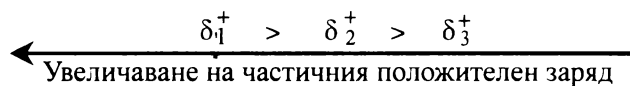
III. Сравнително разглеждане

Разгледаният строеж на класическо и съвременно ниво позволява да се направят следните сравнения:

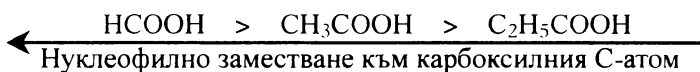
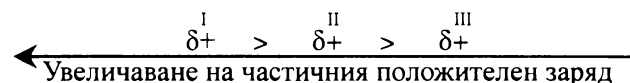
1. Сравнително разглеждане на наситени мастни монокарбоксилни киселини с права въглеродна верига



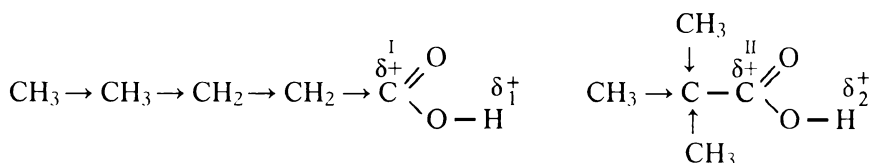
а)



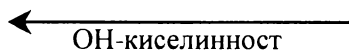
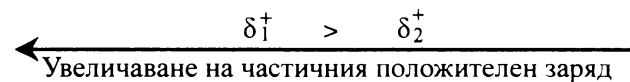
б)



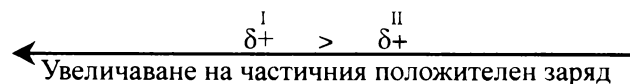
2. Сравнително разглеждане на наситени мастни монокарбоксилни киселини с функционална група при първичен и третичен C-атом



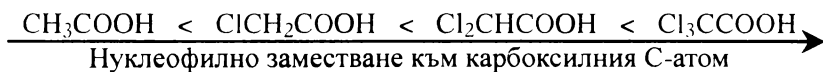
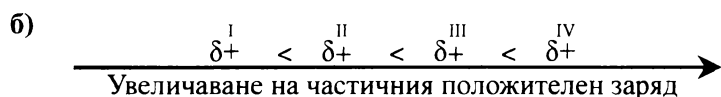
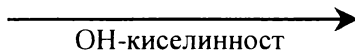
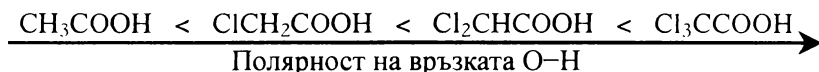
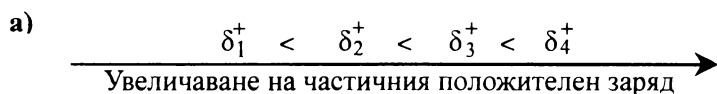
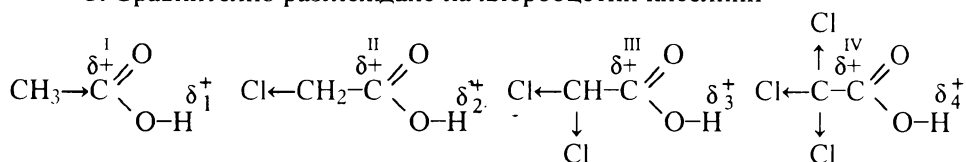
а)



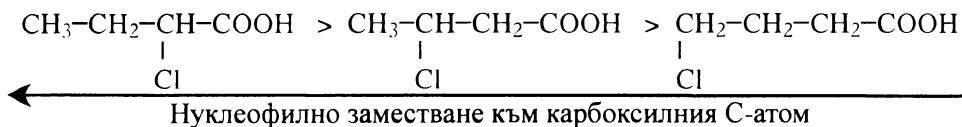
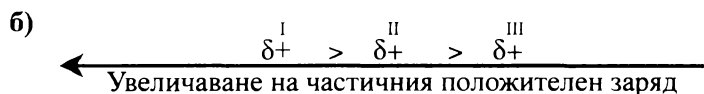
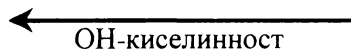
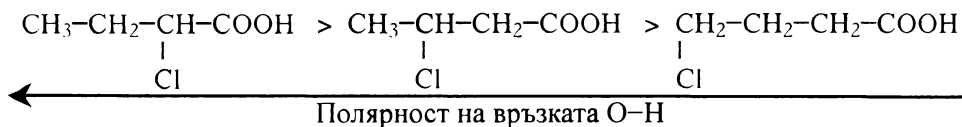
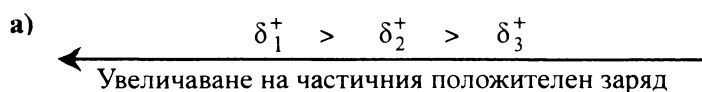
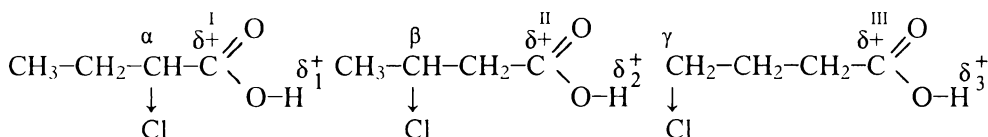
б)



3. Сравнително разглеждане на хлорооцетни киселини



4. Сравнително разглеждане на α, β и γ хлоромаслени киселини (хлоробутанови киселини)



5. Сравнително разглеждане на вещества с киселинен химичен характер



Колкото една киселина е по-силна, толкова нейният анион е по-слаба база.

IV. Номенклатура

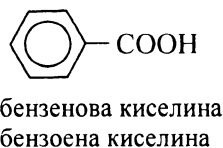
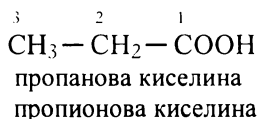
Много от карбоксилните киселини имат тривиални названия, свързани с източниците, от които са получени за първи път. Например мравчената киселина HCOOH - получена от мравките, оцетната CH_3COOH - от оцета, маслената $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$ - от маслото и т.н.

По IUPAC наименованието на наситените мастни монокарбоксилни киселини се образува, като към названието на въглеродорода, съдържащ същия брой C-атоми, се прибави окончанието "ова" и думата "киселина".

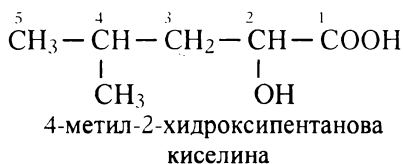
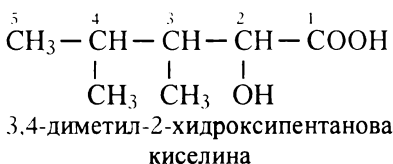
алкан + ова $\Rightarrow$ алканова

пентан + ова $\Rightarrow$ пентанова

Номерацията на въглеродната верига започва от C-атома на карбоксилната група. Той е номер 1 (старшинство на групата - COOH).



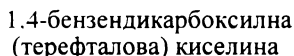
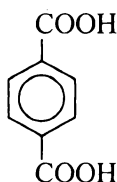
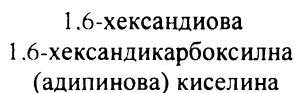
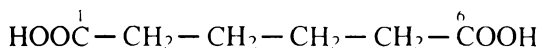
При наличието на заместител мястото му се посочва с цифра - номерът на C-атома, с който е свързан. Броят на еднаквите заместители се посочва с представките "ди", "три" и т.н. Заместителите се изброяват по азбучен ред. Следва названието на съответната киселина.



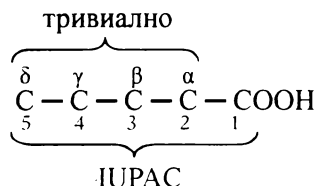
При названието на дикарбоксилните киселини се спазват същите правила, посочени при монокарбоксилните киселини, но се прибавя наставката "диова", а мястото на карбоксилните групи се посочва с цифра - номерът на С-атома от главната верига.



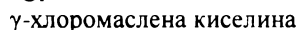
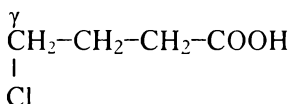
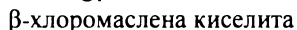
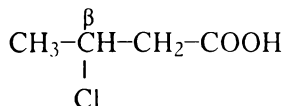
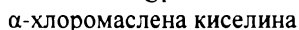
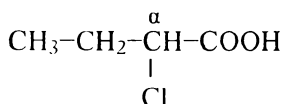
Прието е названието да се образува и по следния начин: след названието на въглеродородата да се прибави думата **дикарбоксилна, трикарбоксилна**, а мястото на карбоксилните групи също се означава с цифри.



Посочената номенклатура е по IUPAC. При заместените мастни киселини мястото на заместителя се означава с гръцка буква (α , β , γ , ...).



Наименованието се оформя, като се ползва тривиалното название на киселината, а пред него се означава заместителят.

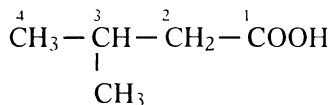
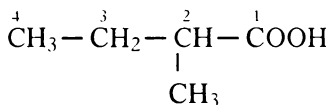


V. Изомерия

1. Структурна изомерия

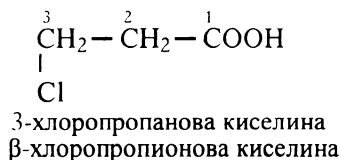
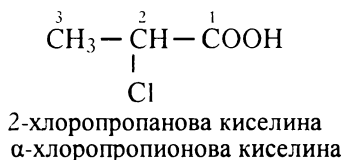
а) верижна изомерия

Верижната изомерия се определя от способността на С-атомите да образуват прави и разклонени вериги, т.е. от техния химичен строеж.



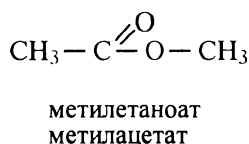
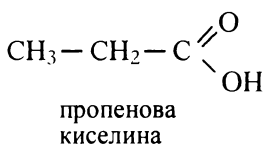
б) позиционна изомерия

При една и съща въглеродна верига позиционната изомерия се определя от мястото на заместителя по отношение на карбоксилната група.



в) функционална изомерия

На брутна формула $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ съответстват два функционални изомера:



2. Стереоиномерия

а) оптична изомерия (енантиомерия)

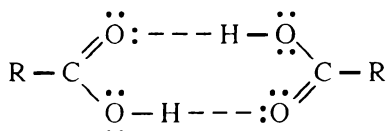
В молекулите на наситените мастни монокарбоксилни киселини с разклонена верига, както и в молекулите на хидроксикарбоксилните киселини, може да има асиметричен С-атом, свързан с четири различни заместителя - атоми и атомни групи. Пример с 2-метилбутанова киселина.



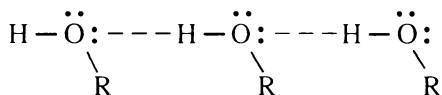
VI. Физични свойства

1. Както и при другите хомоложни редове, с увеличаване на молекулната маса на наситените мастни монокарбоксилни киселини физичните им свойства се изменят закономерно. Първите три члена на хомоложния ред на наситените монокарбоксилни киселини са лесно подвижни течности с остра миризма, средните - маслообразни течности с неприятна миризма, а висшите киселини са твърди вещества почти без миризма. Дразнят дихателните пътища и зрението. HCOOH действа възпалително върху кожата. Безводната оцетна киселина прилича на лед, затова се нарича ледена оцетна киселина. 6-9% воден разтвор е известен под търговското й название оцет. Физичните константи (т.т. и т.к.) са много по-високи от тези на съответните въглеводороди и всички изучени производни (напр. алкохоли) с близка молекулна маса. Причината за това е образуването на много здрави водородни връзки.

Поради по-голямата полярност на връзката $\text{O}-\text{H}$ карбоксилните киселини образуват по-здрави водородни връзки отколкото алкохолите. Нисшите киселини се намират под формата на циклични димерни асоциати, което е основна причина за по-високата им температура на кипене. Димерите се запазват дори и в газообразно агрегатно състояние.

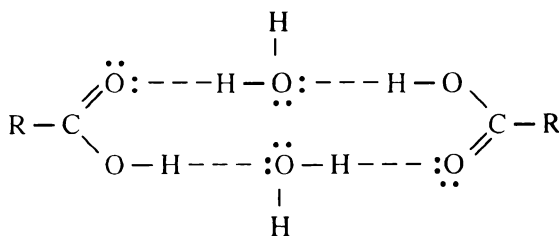


Водородна връзка при киселини



Водородна връзка при алкохоли

Нисшите киселини са разтворими във вода, а висшите - в органични разтворители. Тук също се спазва правилото за подобие. Разтворимостта на нисшите киселини във вода се обяснява с образуването на водородни връзки между молекулите на водата и киселината.

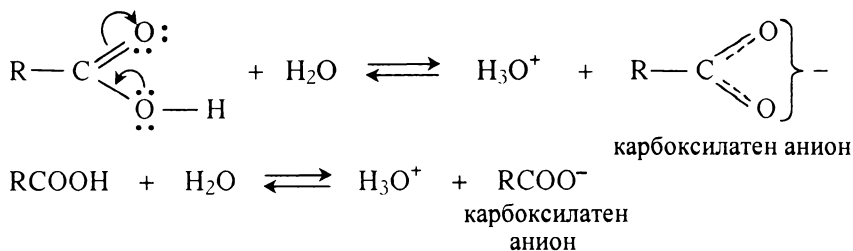


С увеличаване на молекулната маса разтворимостта им намалява, защото намалява полярността на връзката $\text{O}-\text{H}$ и се увеличава мастният въглероден остатък, който е хидрофобен.

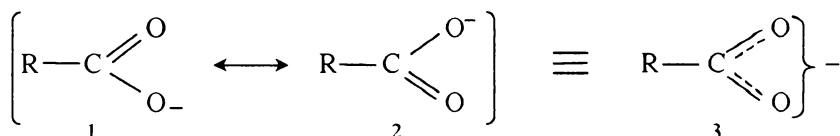
VII. Химични свойства

A. Киселинност

Киселинният химичен характер на карбоксилните киселини се определя от техния състав, строеж и електронни ефекти в карбоксилната група. За този характер допринася и възможността за стабилизация на карбоксилатния анион чрез p - π -спрягане, получен при дисоциация.



Карбоксилатният анион може да се запише чрез следните структури:



Структури 1 и 2 показват, че с равна вероятност отрицателният заряд и π -връзката могат да бъдат при всеки един от кислородните атоми, т.е. структурите са енергетично равностойни. Затова структура 3 отразява най-пълно строежа на карбоксилатния анион, чийто отрицателен заряд и π -връзка са еднакво разпределени (делокализирани). Такъв анион е стабилен. Порядъкът на връзката е $1\frac{1}{2}$ и при всеки кислороден атом има по $\frac{1}{2}$ отрицателен заряд.



Водният разтвор на карбоксилните киселини има кисел вкус и киселинен химичен характер, поради наличието на H_3O^+ (H^+) катиони. Багри лакмуса в червено и провежда електричен ток (за разлика от алкохолите). Зависимостта е следната:



Карбоксилните киселини имат ниска степен на електролитна дисоциация (ниски стойности на α). В сравнение с неорганичните (минерални) киселини те са слаби електролити (слаби киселини), но са по-силни от въглеродната киселина.

Най силна от алкановите киселини е мравчената киселина, която не съдържа в молекулата си алкилов остатък. С нарастване на дължината на алкиловия остатък голямината на положителния индукционен ефект в киселините се увеличава, а силата им намалява (виж сравнение 1).

Следователно електронодонорни заместители (G), които проявяват положителен индукционен ефект (+I), намаляват киселинността и дестабилизируют аниона.



$G = R(-\text{CH}_3, -\text{C}_2\text{H}_5, -\text{C}_3\text{H}_7, \dots)$.

Увеличаване броя на електронодонорните заместители (+I) води до намаляване на киселинността.

Електроноакцепторни заместители (G), които проявяват отрицателен индукционен ефект (-I), увеличават киселинността и стабилизират аниона.



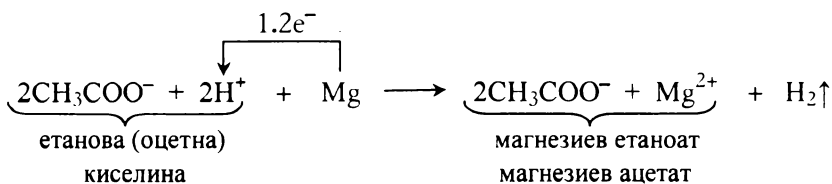
$G = -\text{Cl}, -\text{Br}, -\text{NO}_2, \dots$ (виж сравнение 3 и 4).

Увеличаване броя на електроноакцепторните заместители води до увеличаване на киселинността (виж сравнение 3).

Наличието на хидроксониеви катиони (H_3O^+) при дисоциацията им във воден разтвор обуславя общите свойства на карбоксилните киселини с другите минерални киселини (безкислородни и оксокиселини). Затова взаимодействат с метали, основни оксиди, основни хидроксиди и соли. Получават се соли на съответните киселини, наречени карбоксилати (формиати, ацетати и т.н.).

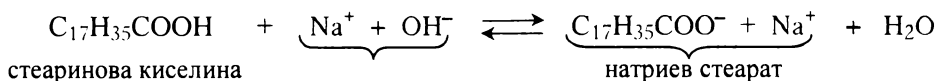
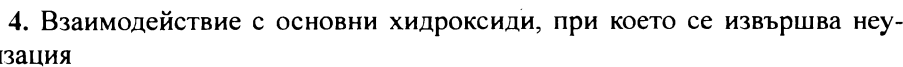
2. Взаимодействие с метали, които се намират в реда на относителната активност преди редоксид двойката $\text{H}_2^0/2\text{H}^+$.

Процесът е окислително-редукционен.



Редуктор $\text{Mg}^0 - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg}^{2+}$ окислена форма

Окислител $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2^0$ редуцирана форма

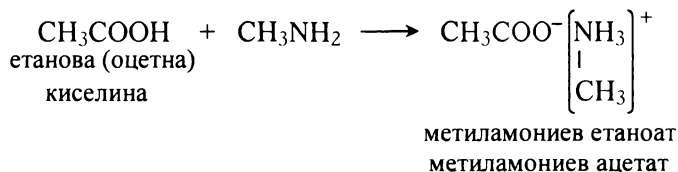


Неутрализацията може да се изрази и със съкратено йонно уравнение.

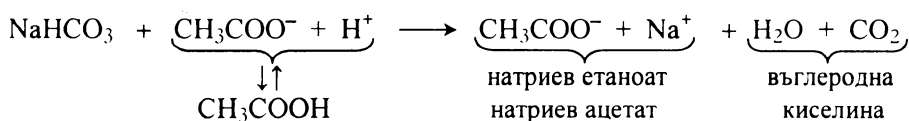
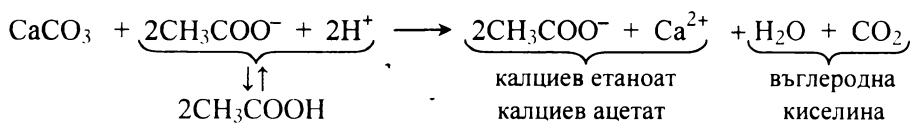


При изразените взаимодействия един от продуктите е сол на съответната киселина. Наименованието на солите се образува от названието на съответния катион и карбоксилатния анион с наставка "ат". Солите на средните и висши карбоксилни киселини се наричат сапуни. С практическо значение са натриевите и калиевите соли на палмитиновата и стеариновата киселини. Между металния катион и киселинния анион връзката е йонна.

Карбоксилните киселини взаимодействат с амоняк и негови производни.



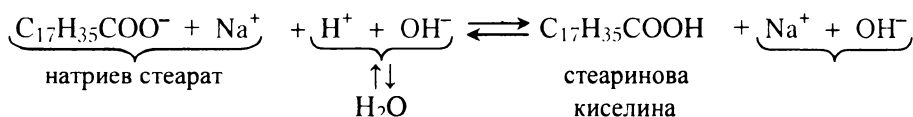
5. Взаимодействие със соли



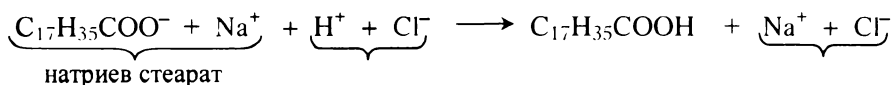
Въглеродната киселина H_2CO_3 е по-слаба от някои алканови киселини, затова те взаимодействат с карбонати. Следователно:



Разтворимите соли на карбоксилните киселини, алкални и амониеви, се хидролизират. Хидролизата им във вода е обратим процес, а в кисела среда - необратим.

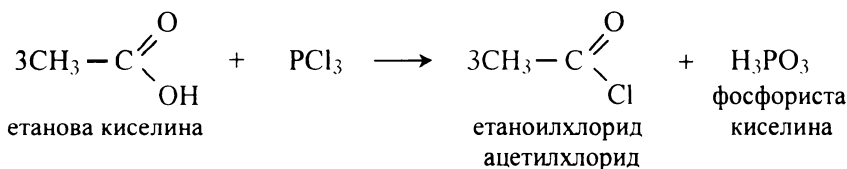
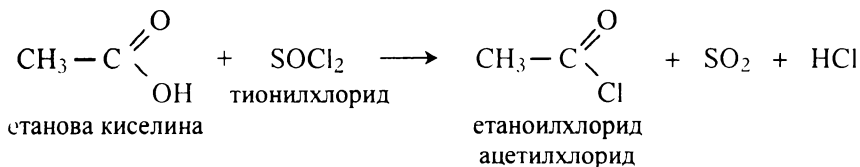


Разтворът има основен химичен характер. $c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$. $\text{pH} > 7$. Баг-ри лакмуса в синьо.

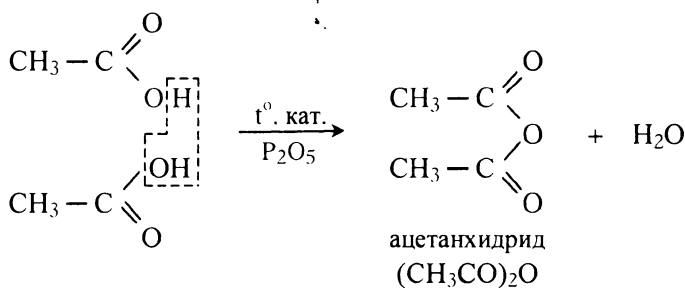


Б. Други реакции до функционалната група

1. Получаване на киселинни халогениди

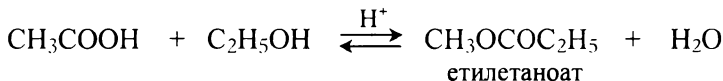
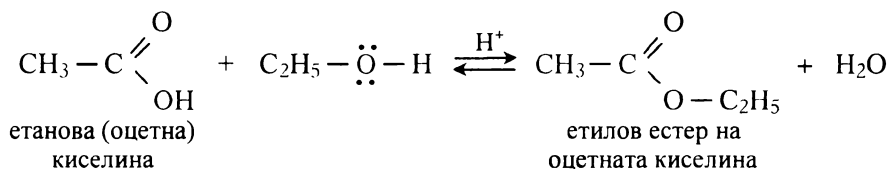


2. Получаване на оцетен анхидрид (ацетанхидрид)



3. Получаване на естери - естерификация

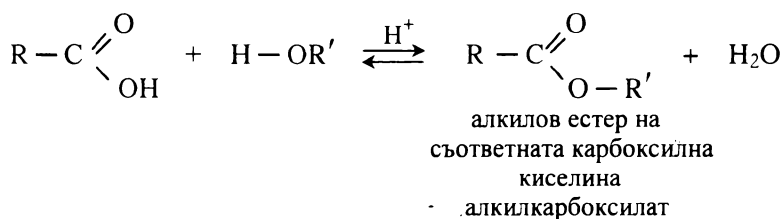
Естерификацията е бавен, молекулен и обратим процес, за разлика от неутрализацията - йонен процес. Извършва се в кисела среда с катализатор H^+ , затова се провежда в присъствие на силни киселини, например $\text{к. H}_2\text{SO}_4$, която играе ролята на водоотнемащо средство. Концентрираната H_2SO_4 е силно хигроскопична.



За да се получи добър добив е необходимо поне един от продуктите да се отстранява от реакционната система (Льо Шателие-Браун).

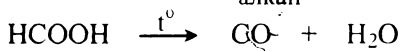
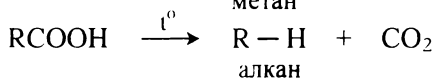
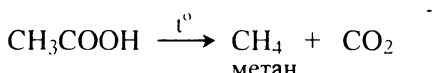
Естерификацията представлява нуклеофилно заместване при карбоксилатния С-атом. С белязан атом ^{18}O , внедрен в $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, е доказано, че става заместване на $-\text{OH}$ групата от киселината с етоксигрупата $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ от етанола (в общ вид от алканола).

Естерификацията спада към кондензационните процеси, защото от две реагиращи вещества се получава един основен продукт и вода (ниско молекулно съединение).

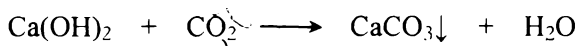


4. Декарбоксилиране

При високи температури киселините се декарбоксилират - отделят въглероден диоксид и се превръщат във въглеводороди (изключение HCOOH).

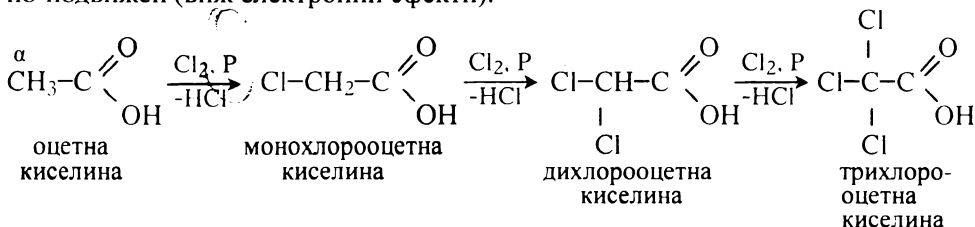


Отделеният въглероден диоксид се доказва с биства варна вода. Това е качествена реакция за доказване на карбоксилна група. Отделеният CO₂ взаимодейства с Ca(OH)₂ до получаване на неразтворим CaCO₃ и разтворът помътнява.



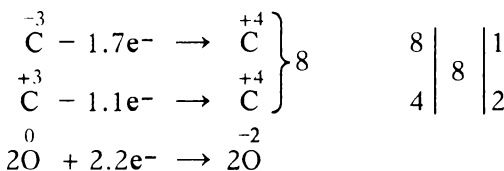
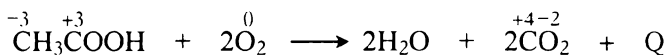
В. Заместителни реакции до въглеводородния остатък

Заместителните реакции се отнасят до H-атома в α-положение, който е по-подвижен (виж електронни ефекти).



Халогенирането на киселините протича по-лесно отколкото на съответните въглеводороди. Връзката C-H в алкановите киселини е по-полярна от връзката C-H в алканите (особено водородът на α-място). Това се дължи на отрицателния индукционен ефект на карбоксилната група (-COOH). Хлорът се явява електроноакцепторен заместител (-I_{Cl}). Той увеличава силата на киселините. По големият брой на електроноакцепторни заместители увеличава в по-голяма степен силата на киселините (виж сравнение 3). Доказано е, че ClCH₂COOH е около 80 пъти по силна от CH₃COOH.

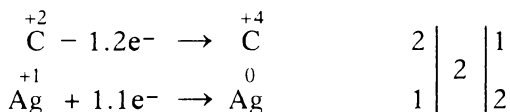
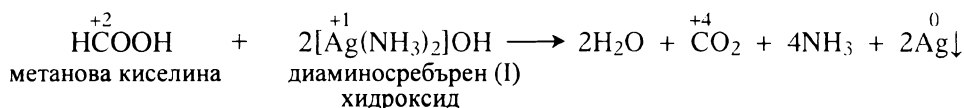
Г. Реакции до цялата молекула. Горене



За разлика от неорганичните киселини органичните киселини горят.

Д. Редукционни свойства на НСООН

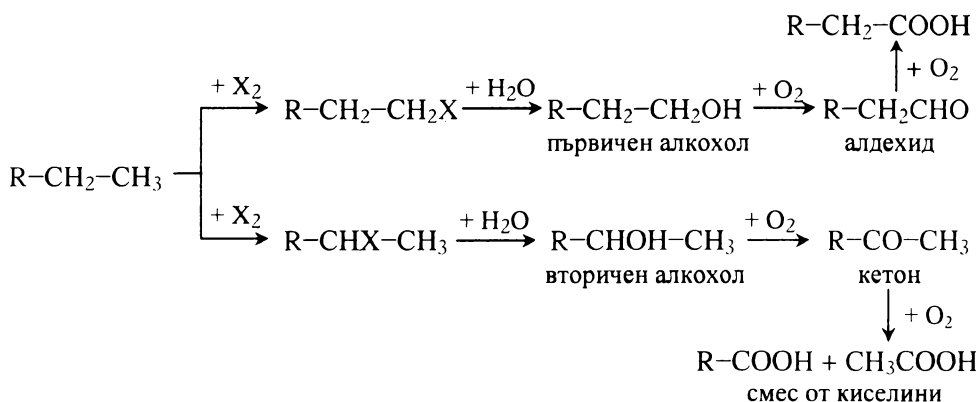
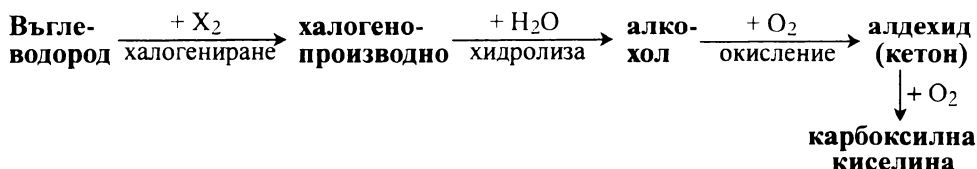
Подобно на алдехиди НСООН дава реакция "сребърно огледало", защото съдържа алдехидна група (Н-атома свързан с карбонилна група). Извършва се умерено окисление на НСООН.



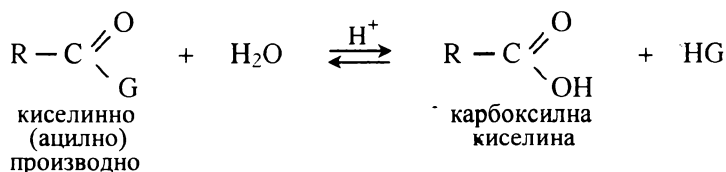
VIII. получаване

1. От производни на въглеводородите

При получаване на карбоксилни киселини от производни на въглеводородите може да се ползва следната генетична връзка:



2. От производни на киселините - естери, хлориди, анхидриди, амиди и нитрили чрез хидролиза по схемата:



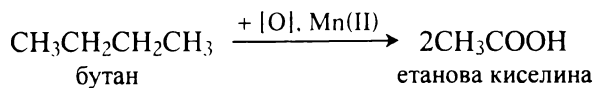
G-заместител	Ацилно производно
-OR'	естер
-X	халогенопроизводно
-NH ₂	амид
-C≡N	нитрил
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-O-C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad \text{R''} \end{array}$	анхидрид

Таблица 4. Производни на карбоксилни киселини

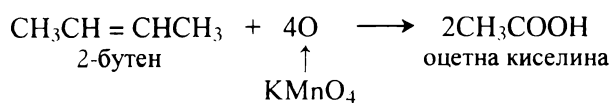
3. Чрез окисление

а) на въглеводороди

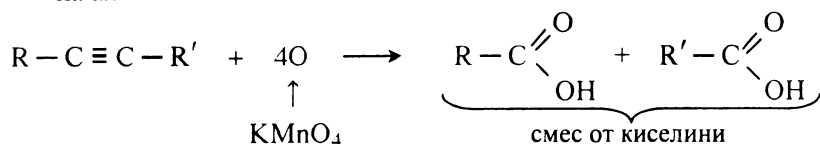
- на алкани



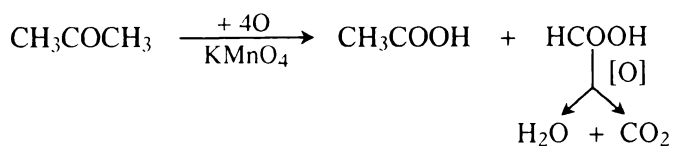
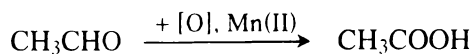
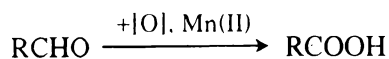
- на алкени



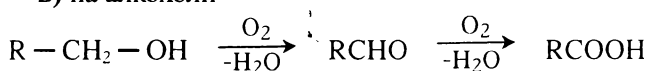
- на алкини



б) на алдехиди и кетони

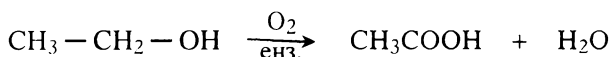


в) на алкохоли

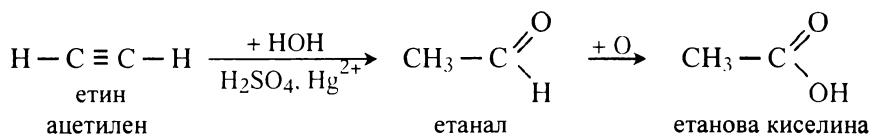


г) биохимичен метод на окисление на алкохоли - "вкисване" на виното.

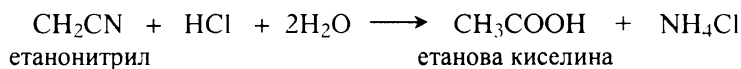
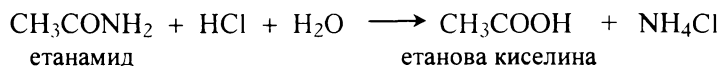
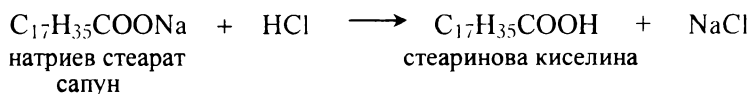
Най-старият метод за получаване на оцетна киселина е вкисването на виното под действието на определен вид бактерии от въздуха. Под действие на ензимните им системи алкохолът от виното се окислява от кислорода на въздуха до оцетна киселина.



4. Оцетна киселина се получава и при окисление на ацеталдехид, получен от ацетилен



5. Чрез кисела хидролиза на соли, амиди, нитрили



IX. Употреба

3-6 процентен разтвор на оцетна киселина се използва като подправка и като консервант. В органичния синтез тя се използва при производство на багрила, лекарства, изкуствена коприна и др.

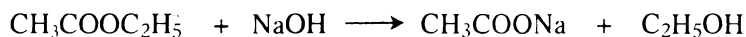
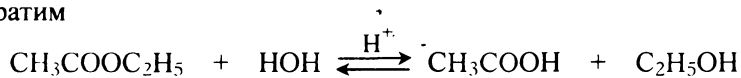
Смес от палмитинова $C_{15}H_{31}COOH$ и стеаринова киселина - стеарин се използва в хартиената промишленост, за производство на свещи и др.

Олеиновата киселина заедно с палмитиновата и стеариновата киселини са съставна част на мазнините.

Медният ацетат влиза в състава на "парижката зеленина", която е средство за борба с вредителите в селското стопанство.

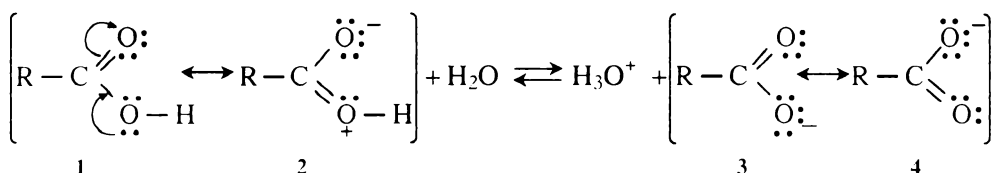
Внимание!

1. Хидролизата на естери в кисела среда е обратим процес, а в алкална - необратим

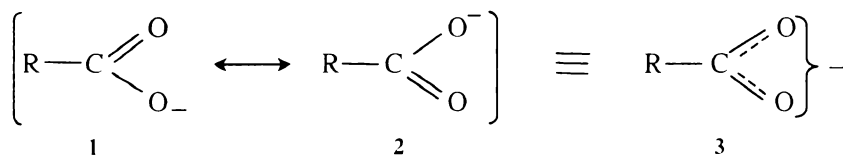


По това те се различават от солите, чиято хидролиза в кисела среда е необратим процес

2. В резултат на електронните ефекти при масните карбоксилни киселини може да се оформят следните структури и с тях да се изрази електролитната им дисоциация.

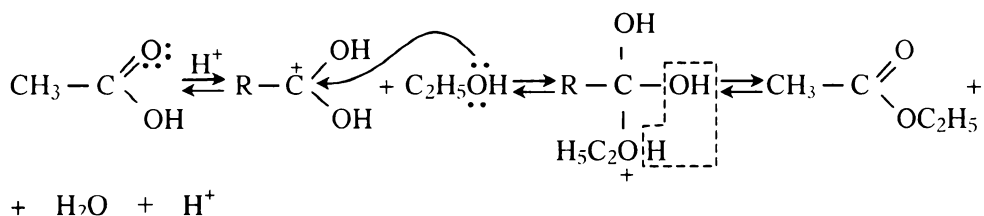


Структури 1 и 2 са енергетично неравностойни, нестабилни, защото допускат оформянето на положителен заряд при силно електроотрицателния елемент кислород (O). Структурите 3 и 4 са енергетично напълно равностойни (тъждествени). Следователно движеща сила на дисоциацията на карбоксилните киселини в полярен разтворител е оформянето на резонансно стабилизирани карбоксилатен анион.



Структура 3 отразява делокализацията на π -връзката при двата кислородни атома, т.е. резонансно стабилизирани карбоксилатен анион.

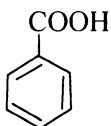
3. Естерификацията протича по следния механизъм:



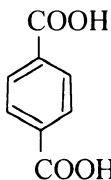
АРОМАТНИ КАРБОКСИЛНИ КИСЕЛИНИ

Органични съединения, които съдържат в молекулата си карбоксилна група $-\text{COOH}$, непосредствено (пряко) свързана с ароматното ядро се наричат ароматни карбоксилни киселини.

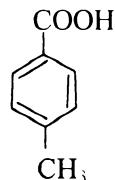
Ароматните карбоксилни киселини може да се разглеждат като производни на бензена в молекулата, на който един или два водородни атома са заместени с карбоксилна група. Например:



бензенкарбоксилна
(бензоена)
киселина



1,4-бензендикарбоксилна
(терефталова)
киселина



4-метилбензенкарбоксилна
(толуолова)
киселина

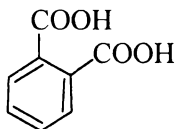
I. Класификация

В зависимост от броя на карбоксилните групи ароматните карбоксилни киселини биват монокарбоксилни (една карбоксилна група) и дикарбоксилни (две карбоксилни групи).

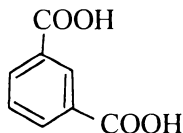
Най-общата формула на ароматните монокарбоксилни киселини е ArCOOH .

II. Изомерия

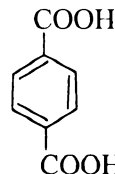
При ароматните дикарбоксилни киселини е възможна позиционна изомерия.



1,2-бензендикарбоксилна
(фталова) киселина
o-



1,3-бензендикарбоксилна
(изофталова) киселина
m-



1,4-бензендикарбоксилна
(терефталова) киселина
p-

БЕНЗОЕНА КИСЕЛИНА

Бензоената киселина е представител на ароматните карбоксилни киселини.

I. Състав

Качественият състав на бензоената киселина е представен от атоми на елементите въглерод (C), водород (H), кислород (O). Количественият състав се изразява с формулата C_6H_5COOH .

II. Строеж

1. Химични връзки

Химичните връзки в молекулата на бензоената киселина може да се опишат чрез химичните връзки в ароматното ядро и в карбоксилната група.

2. Електронни ефекти

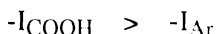
а) отрицателен индукционен ефект на карбоксилната група ($-I_{COOH}$);

б) отрицателен индукционен ефект на ароматното ядро ($-I_{Ar}$);

в) отрицателен ефект на спрягане на карбоксилната група, наречен още мезомерен ефект ($-M_{COOH}$).

3. Резултати от електронните ефекти

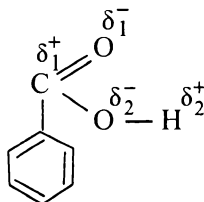
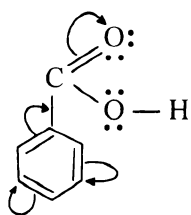
При съпоставяне на двата отрицателни индукционни ефекта, които действат противоположно един на друг, е установена следната зависимост:



В резултат на това съотношение в ароматните карбоксилни киселини отрицателният индукционен ефект на карбоксилната група е по-малък от този в мастните киселини. За това допринася и $+I(R)$. Това наслагване на електронните ефекти обуславя и по-добре изразен киселинен химичен характер на бензоената киселина в сравнение с този на наситените карбоксилни киселини (изключение $HCOOH$). Това дава основание да се направи сравнение между мастни и ароматни киселини.

Поради отрицателния мезомерен ефект на карбоксилната група ароматното ядро на бензоената киселина има понижена електронна плътност. При всички C-атоми в ароматното ядро възникват частични положителни заряди, но най-малки са те на m-място. Затова карбоксилната група дезактивира ароматното ядро в електрофилните субституции и е m-ориентант.

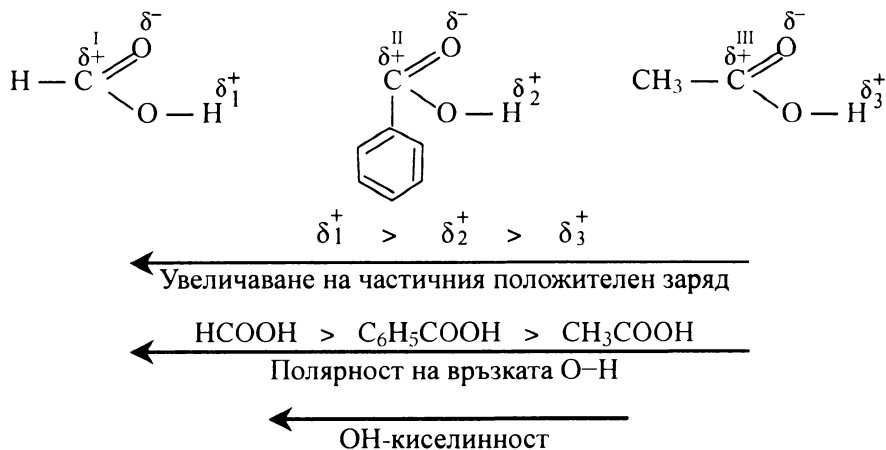
4. Обобщени модели на електронните ефекти и съответните заряди



III. Сравнително разглеждане

Разгледаният строеж на класическо и съвременно ниво позволява да се направят следните сравнения:

1. Сравнително разглеждане на мастни и ароматни карбоксилни киселини



2. Сравнително разглеждане на оцетна и заместени оцетни киселини (фенилоцетна и хлорооцетна)



Доказано е, че фенилоцетната киселина $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ е около три пъти, а хлорооцетната $\text{Cl} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ е около 80 пъти по-силна от оцетната киселина $\text{CH}_3 - \text{COOH}$.

IV. Физични свойства

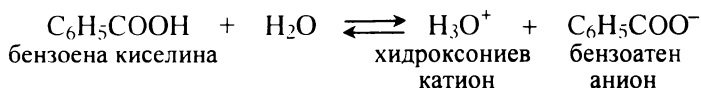
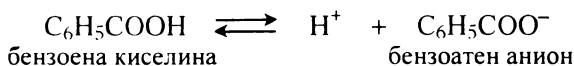
Бензоената киселина е безцветно кристално вещество. При нагряване частично сублимира под формата на иглести кристали. Парите ѝ имат остра миризма и дразнят дихателните пътища. При обикновена температура тя е малко разтворима във вода. С повишаване на температурата разтворимостта ѝ се увеличава. Бензоената киселина (както и някои нейни соли) има антисептично действие, затова се използва като консервант.

V. Химични свойства

A. Киселинност

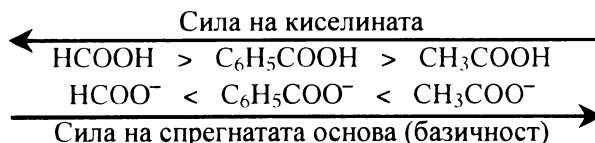
Подобно на наситените мастни монокарбоксилни киселини бензоената киселина притежава общите свойства на всички киселини. Те се определят от наличието на водородни катиони във водните им разтвори в резултат на електролитната дисоциация.

1. Електролитна дисоциация



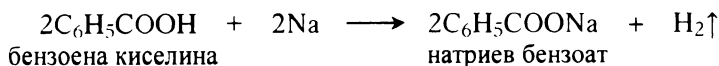
Електролитната дисоциация на бензоената киселина протича в по-голяма степен в сравнение с оцетната киселина и в по-малка степен в сравнение с мравчената.

Знаем, че колкото по-силна е една киселина, толкова по-слаба е спрегнатата ѝ основа. Между тези органични киселини и техните аниони (спрегнати основи) е валидна следната зависимост:

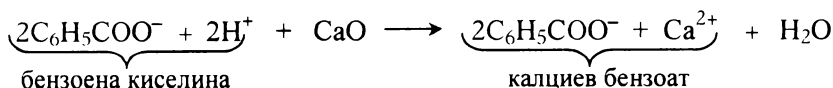


2. Взаимодействие с метали

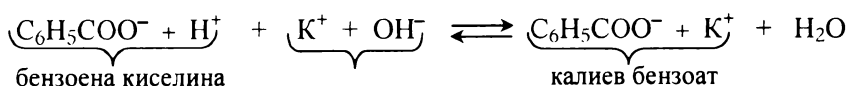
Бензоената киселина взаимодейства с активни метали в степенно състояние. Не се ползват водни разтвори, защото активните метали ще взаимодействат с водата. Процесът е окислително-редукционен.



3. Взаимодействие с основни оксиди



4. Взаимодействие с основни хидроксиди



Процесът е неутрализация

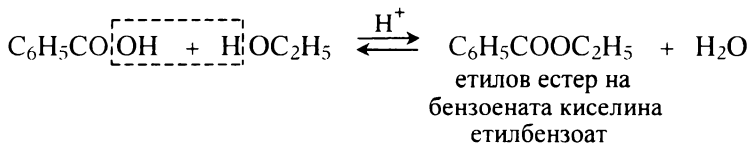


В случая неутрализацията е обратим процес, защото бензоената киселина е относително слаба киселина.

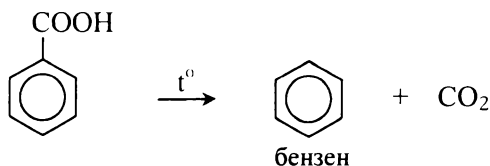
Б. Други реакции до функционалната група (–COOH)

1. Естерификация

И тук естерификацията е бавен, молекулен и обратим процес.



2. Декарбосилиране

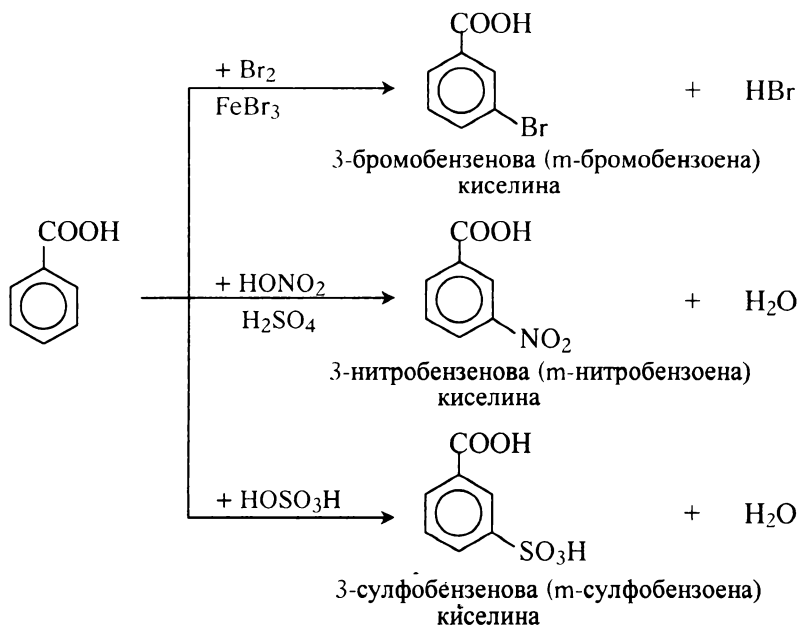


За доказване на карбоксилната група се използва бистра варна вода.

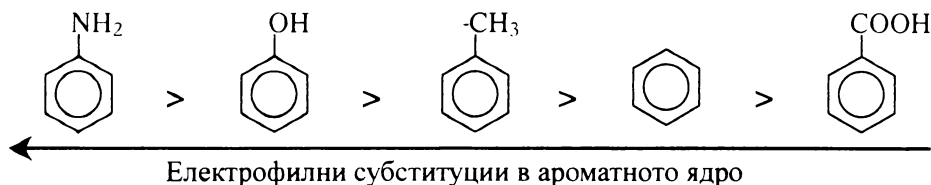
В. Реакции до ароматното ядро - електрофилни субституции в ароматното ядро

Бензеновото ядро обуславя ароматния характер на бензоената и о-метилбензоената киселини. Карбоксилната група проявява отрицателен индукционен ефект. Тя дезактивира ароматното ядро в електрофилните субституции, затова тези реакции протичат по-трудно при бензоената киселина отколкото при бензена. Карбоксилната група е *m*-ориентант.

1. Електрофилни субституции в бензоената киселина

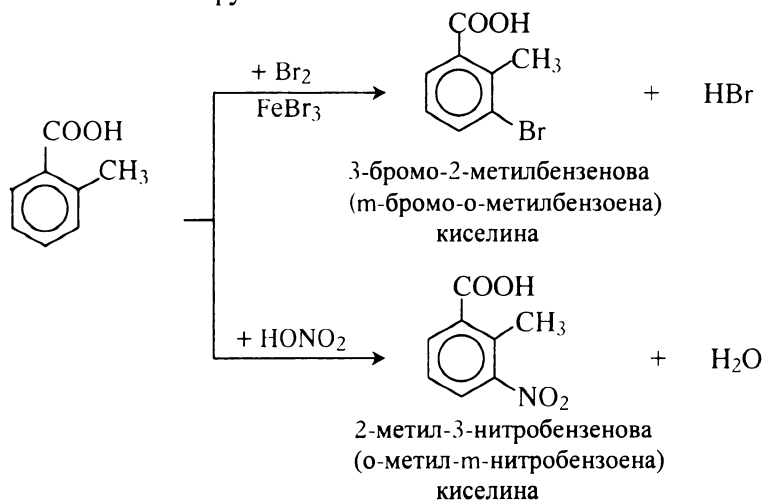


Посочихме, че от изучените хомолози на бензена и неговите производни електрофилните субституции в ароматното ядро най-трудно протичат при бензоената киселина. Следователно зависимостта е следната:

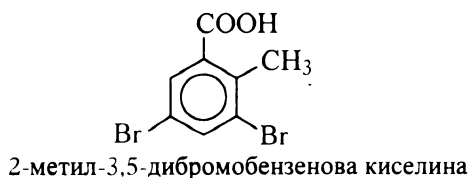


2. Електрофилни субституции в о-метилбензоена киселина

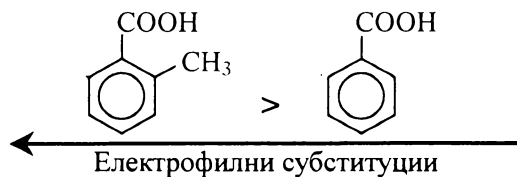
В о-метилбензоената киселина освен отрицателния мезомерен ефект на карбоксилната група ($-\text{M}_{\text{COOH}}$) влияе и положителният мезомерен ефект на метиловия остатък ($+\text{M}_{\text{CH}_3}$). Метиловият остатък е слаб о-, р-ориентант (σ - π -спрягане), а карбоксилната група е m-ориентант. Затова при получаване на монопроизводните на о-метилбензоената киселина заместителят се ориентира на m-място по отношение на карбоксилната група и на о-място по отношение на метиловата група.



При ди-заместената о-метилбензоена киселина заместителят заема трето и пето място по отношение на карбоксилната група $-\text{COOH}$. По този начин се явява на о- и р-място по отношение на метиловия остатък $-\text{CH}_3$. Например:



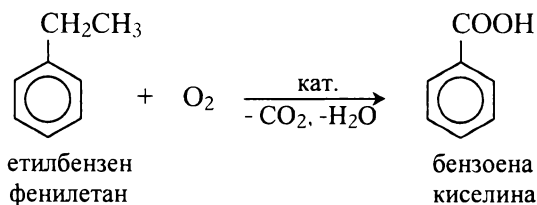
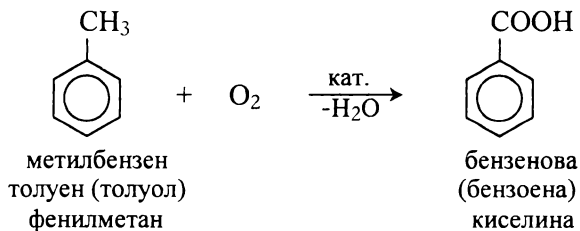
В о-метилбензоената киселина дезактивиращото влияние на карбоксилната група се намалява от активиращото влияние на метиловия остатък. Затова, в сравнение с бензоената киселина, електрофилните субституции в ароматното ядро протичат с по-голяма лекота при о-метилбензоената киселина.



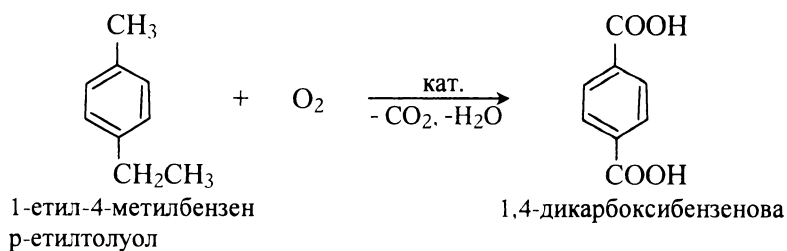
VI. Получаване на ароматни киселини

Ароматни киселини се получават при окисление на хомолози на бензена, които съдържат алкилов въглероден остатък с права въглеродна верига.

1. Получаване на бензоена киселина



2. Получаване на дикарбоксилна ароматна киселина



VII. Употреба

Поради антисептичното си действие бензоената киселина и някои нейни соли се употребяват като консерванти. Солите и естерите на бензоената киселина се използват в медицината за лекарствени средства.

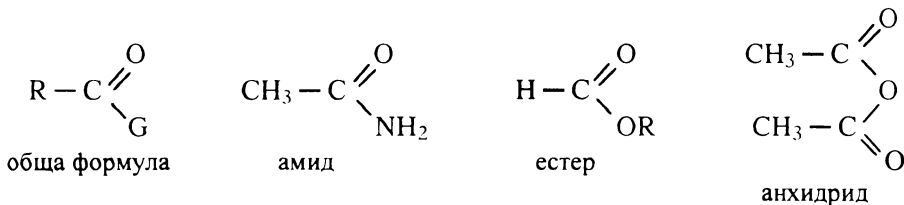
ПРОИЗВОДНИ НА КАРБОКСИЛНИТЕ КИСЕЛИНИ

Органични съединения, получени от карбоксилните киселини, чрез заместване на атоми или атомни групи от карбоксилната група с други атоми или атомни групи, се наричат производни на карбоксилните киселини.

I. Видове производни на карбоксилните киселини

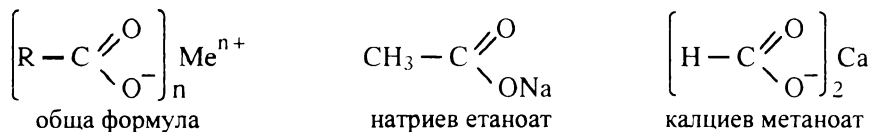
1. Естери, амиди, анхидриди

Получават се при заместване на OH-група със заместител G ($G = -NH_2$, $-OR$, $-OCOR$).



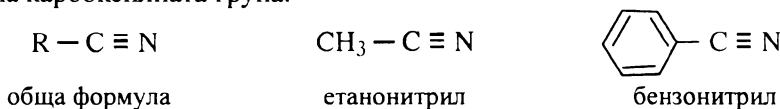
2. Соли

Получават се при замесен водороден катион H^+ с метален катион Me^{n+} ($Me^{n+} = Na^+, K^+, Ca^{2+}, \dots$)

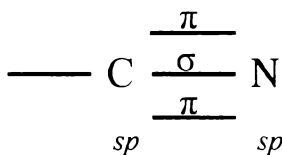
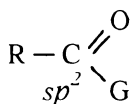


3. Нитрили

Нитрилите съдържат нитрилна $-C \equiv N$ (циано) група, която заема мястото на карбоксилната група.



II. Строеж



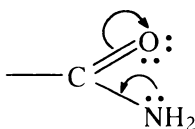
В киселинните производни естери, амиди, анхидриди и соли, карбоксилният C-атом е в sp^2 -хибридно състояние.

В нитрилната група въглеродът и азотът са в sp -хибридно състояние. Връзката е тройна. Състои се от една σ - и две π -връзки.

Тя наподобява строежа на ацетилен - цилиндрична симетрия на електронната плътност. За разлика от нея връзката $C \equiv N$ е силно полярна; $\chi(N) > \chi(C)$.

Всички производни не съдържат полярната $O^{\delta-} \leftarrow H^{\delta+}$ връзка. От тук следва, че естерите и анхидридите са неутрални съединения.

Солите са с йонна химична връзка и йонно-кристален строеж.



При амидите между неподделената електронна двойка на азота и карбонилната група се осъществява р-π-спрягане.

В резултат на това спрежение базичността (основността) на амино-групата е намалена. Между въглерода и азота се осъществява частична двоесвързаност $C \equiv N$ (междинна връзка в сравнение с простата и двойната).

III. Номенклатура

1. Наименование на солите

Наименованието на солите се образува от названието на катиона и съответния карбоксилатен анион. Названието на карбоксилатния анион се оформя от наименованието на съответната карбоксилна киселина като окончанието "ова" се замести с "оат" (систематично) или "ат" (тривиално).

пропанова $\Rightarrow$ **пропаноат**

пропионова $\Rightarrow$ **пропионат**

$(HCOO)_2Ca$
калциев метаноат
калциев формиат

CH_3COONH_4
амониев етаноат
амониев ацетат

C_6H_5COONa
натриев бензоат
натриев бензоат

Алкалните соли на средните и висшите карбоксилни киселини се наричат сапуни.

$C_{17}H_{35}COONa$
натриев стеарат

$C_{17}H_{33}COOK$
калиев олеат

2. Наименование на естерите

Наименованието на естерите наподобява това на солите. Назовава се въглеродородният остатък, заместител в карбоксилатния анион и се прибавя наименованието на дадената карбоксилна киселина с окончанието "оат" или "ат".

$CH_3-C(=O)OC_2H_5$
етилетаноат
етилацетат

$CH_3-C(=O)O-CH=CH_2$
етенияetanoат
винилацетат

$H-C(=O)OC_6H_5$
фенилметаноат
фенилформиат

метилпропеноат
метилакрилат

метил-2-метилпропеноат
метилметакрилат

фенилбензеноат
фенилбензоат

2-пропилпропеноат
изопропилакрилат

етилбензоат
етилбензоат

3. Наименование на амидите

Наименованията им се образуват от корена на латинското или тривиално название на съответната карбоксилна киселина и наставката "амид".

етанамид
ацетамид

пропенамид
акриламид

бензамид

4. Наименование на нитрили

Наименованието им наподобява това на амидите, но наставката е "нитрил", а коренът на съответната киселина завършва на "о".

етанонитрил
ацетонитрил

пропенонитрил
акрилонитрил

бензонитрил

фенилетанонитрил
фенилацетонитрил

IV. Физични свойства

Солите са вещества в твърдо агрегатно състояние с йонно-кристален строеж и слаба миризма на съответната киселина. Много от солите на нисшите киселини са разтворими във вода. От солите на висшите киселини във вода са разтворими само алкалните и амониевите.

Нисшите и средни естери са течности с приятна миризма на плод, а висшите са течности или твърди вещества. Всички естери са неразтворими във вода. Течните естери са добри разтворители на много органични вещества, включително и на полимери. Естерите кипят при по-ниска температура от съответните карбоксилни киселини с близка молекулна маса.

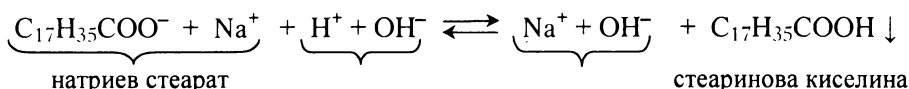
Повечето амиди са в твърдо агрегатно състояние. Нисшите амиди са много разтворими във вода, а средните само при загряване. Те имат високи температури на топене (наличие на междумолекулни водородни връзки).

Нитрилите също са в течно или твърдо агрегатно състояние. Някои са с характерна миризма на горчив бадем (HCN, C₆H₅CN). Нисшите нитрили (с един и два C-атома) са добре разтворими във вода, а средните - умерено. Имат високи температури на кипене (полярна връзка C≡N).

V. Химични свойства

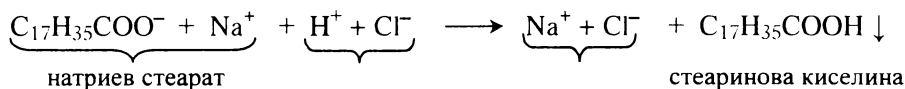
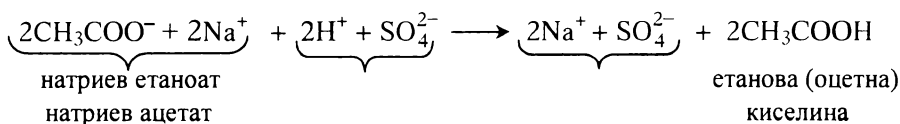
1. Хидролиза

а) на соли във вода

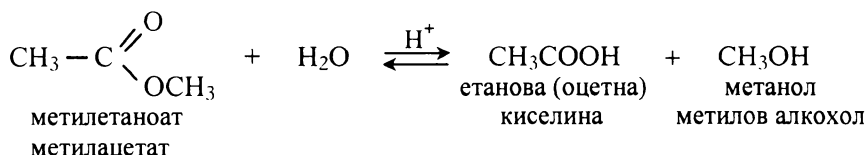


б) в кисела среда (кисела хидролиза)

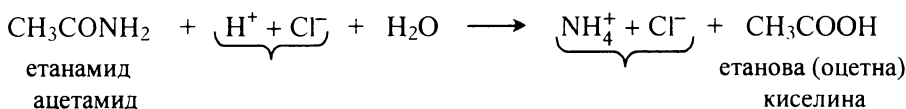
- хидролиза на соли - необратим процес



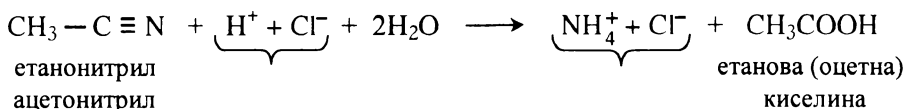
- хидролиза на естери - обратим процес



- хидролиза на амиди - необратим процес

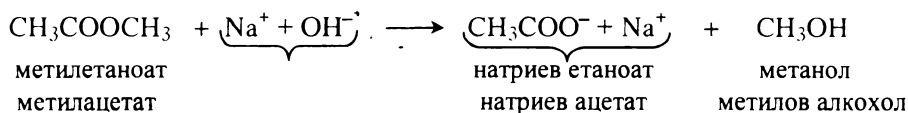


- хидролиза на нитрили - необратим процес

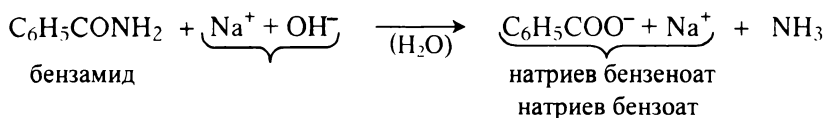


При кисела хидролиза на естери, амиди и нитрили се получава съответната карбоксилна киселина.

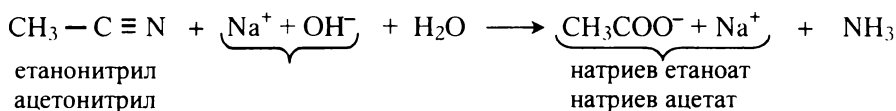
- хидролиза на естери



- хидролиза на амиди



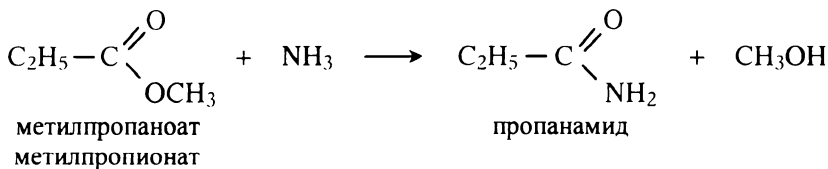
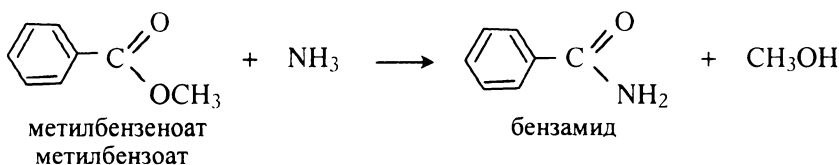
- хидролиза на нитрили



Алкалната хидролиза на естери, амиди и нитрили е необратим процес. Продуктът е сол на съответната киселина.

г) в амоняк (амонолиза)

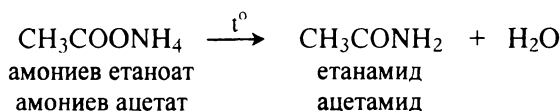
- амонолиза на естери



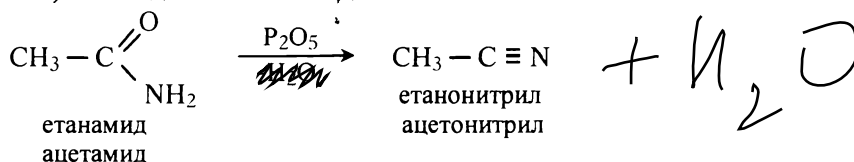
При амонoлизa на естери се получават амиди.

2. Обезводняване

а) обезводняване на органични амониеви соли



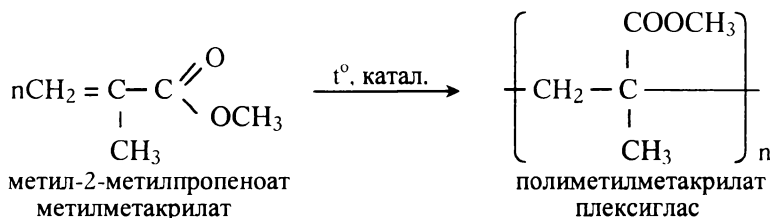
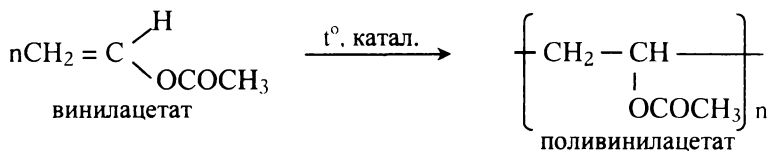
б) обезводняване на амиди



Двата процеса може да се изразят със следната схема:

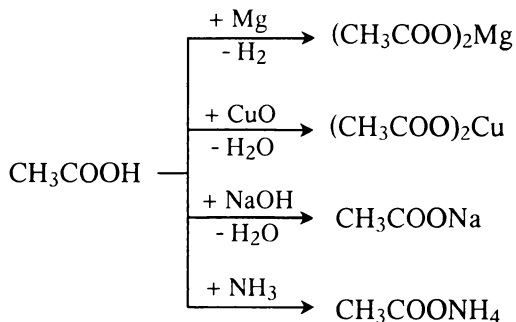


3. Полимеризация на ненаситени естери



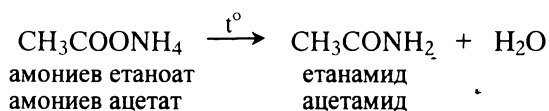
VI. Получаване

1. Получаване на соли

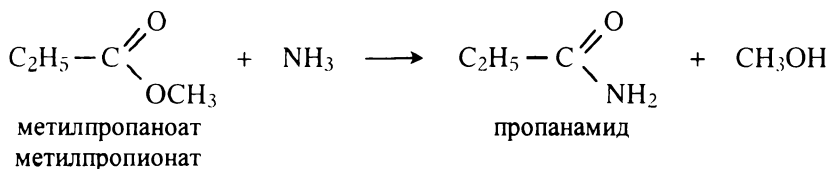
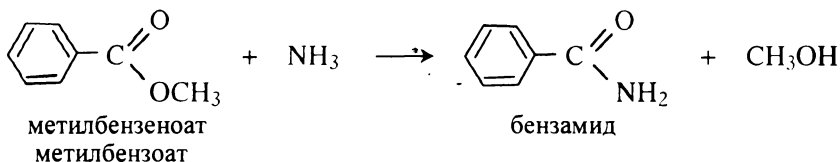


2. Получаване на амиди

а) обезводняване на амониеви соли на карбоксилни киселини

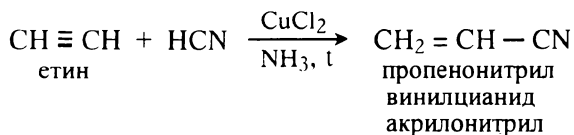


б) амонoлизa на естери

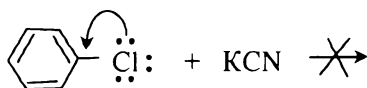
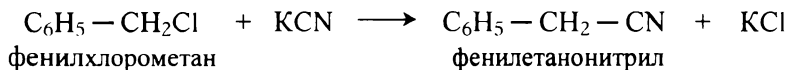
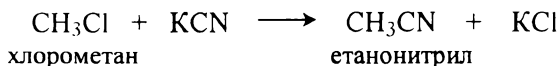


3. Получаване на нитрили

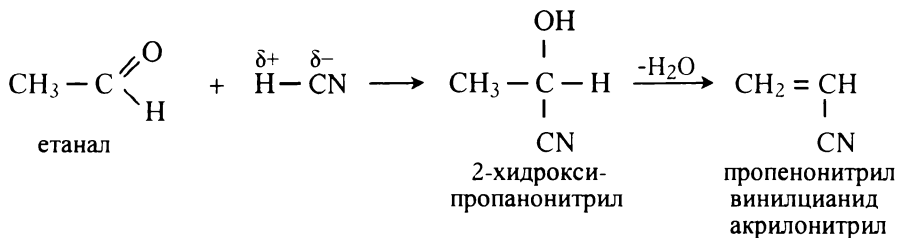
а) взаимодействие на алкени и алкини с циановодород



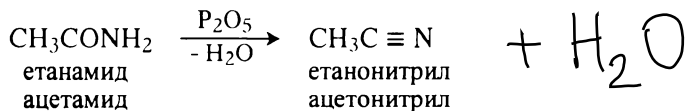
б) взаимодействие на халогенопроизводни с алкални цианиди



в) взаимодействие на карбонилни съединения с циановодород

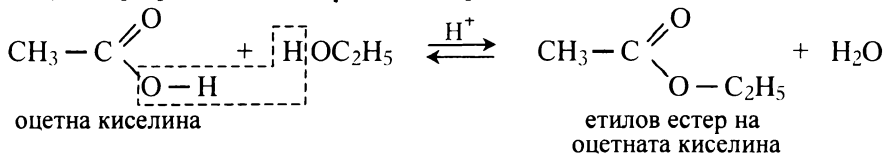


г) обезводняване на киселинни амиди

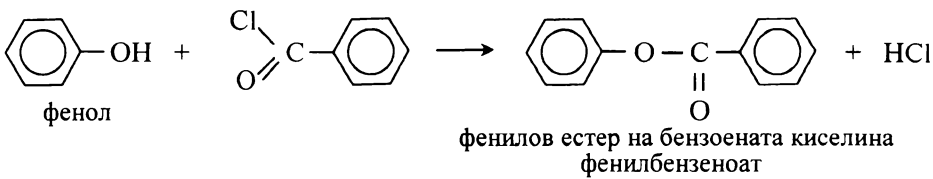
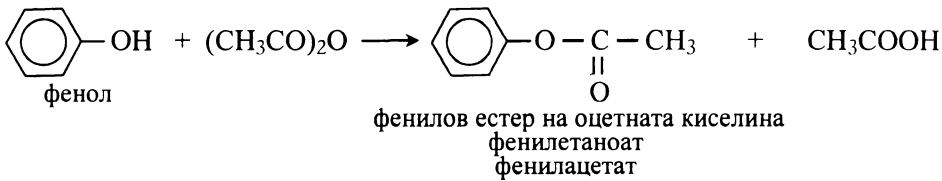


4. Получаване на естери

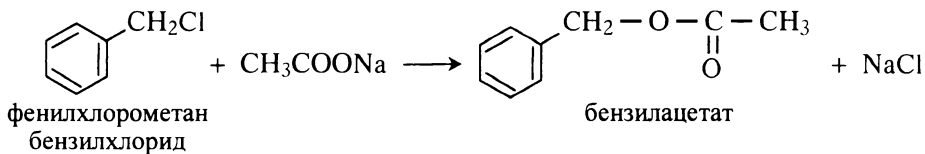
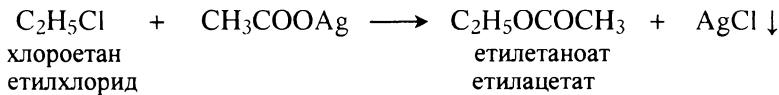
а) естерификация на алкохоли с карбоксилни киселини



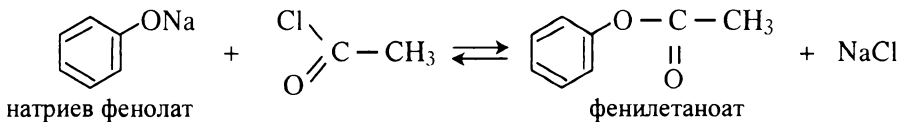
б) естерификация на феноли с ацетанхидрид и киселинен хлорид



в) взаимодействие на халогениди със соли на карбоксилни киселини

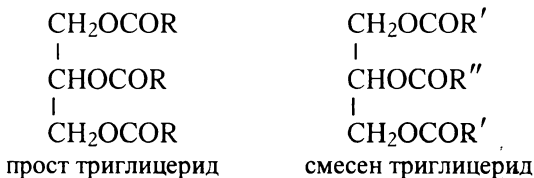


г) взаимодействие на фенолати с киселинни хлориди

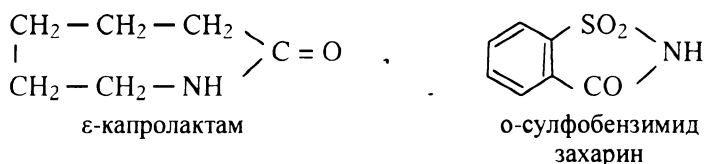


Внимание!

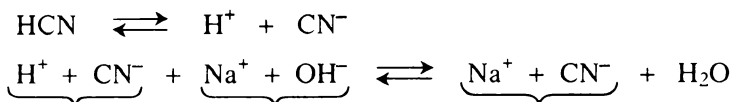
1. Мазнините са естери на висшите мастни киселини с глицерола. Наричат се глицериди.



2. Към групата на амидите може да се отнесат и някои циклични амиди.



3. Циановодородът HCN е нитрил на мравчената киселина (т.к. 26°C). Има киселинен химичен характер.



Циановодородът и солите му са отровни.

ХИДРОКСИКАРБОКСИЛНИ КИСЕЛИНИ

Органични съединения, производни на карбоксилните киселини, в чиито молекули един или повече водородни атоми от въглеродородния остатък (мастен или ароматен) са заместени с хидроксилна група (една или повече), се наричат хидроксикарбоксилни киселини.

I. Класификация

1. В зависимост от въглеродородния остатък

В зависимост от този признак хидроксикарбоксилните киселини биват мастни (алифатни), ароматни и мастно-ароматни.

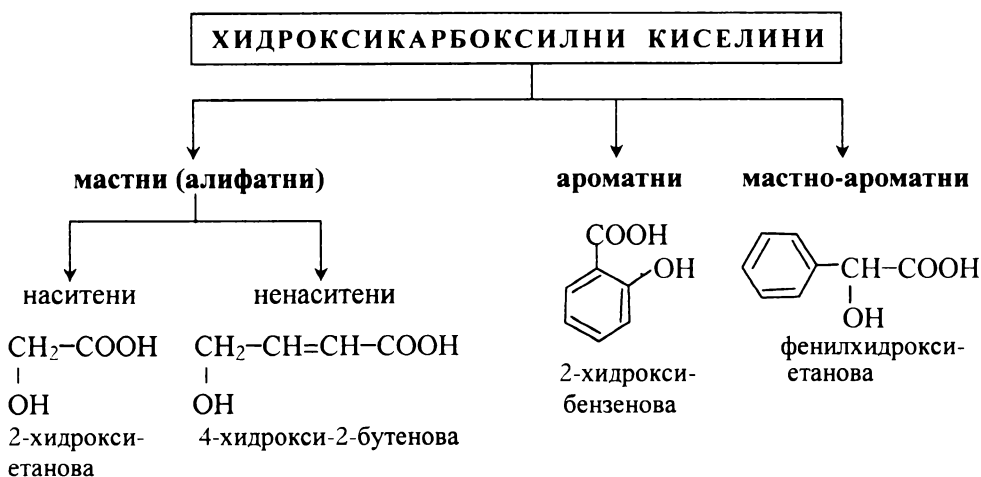
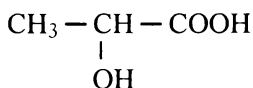


Схема 13. Класификация на хидроксикарбоксилни киселини в зависимост от въглеродородния остатък

2. В зависимост от броя на карбоксилните групи

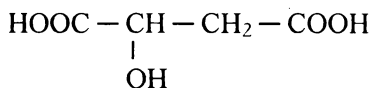
В зависимост от броя на карбоксилните групи хидроксикарбоксилните киселини биват:

а) хидроксимонокарбоксилни



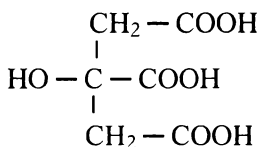
2-хидроксипропанова
(млечна) киселина

б) хидроксидикарбоксилни



2-хидрокси-1,4-бутандиова
(ябълчена) киселина

в) хидрокситрикарбоксилни

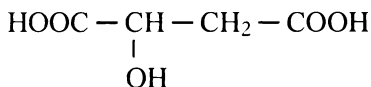


3-карбокси-3-хидрокси-1,5-пентадиова
(лимонена) киселина

3. В зависимост от броя на хидроксилните групи

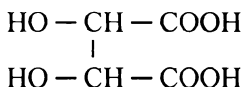
В зависимост от броя на хидроксилните групи хидроксилните киселини биват:

а) монохидроксилни



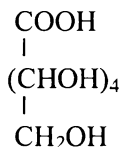
2-хидрокси-1,4-бутандиова
(ябълчена) киселина

б) дихидроксилни



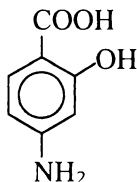
2,3-дихидрокси-1,4-бутандиова
(винена) киселина

в) полихидроксилни

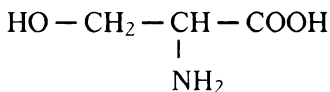


глюконова киселина

4. Според наличието на трета функционална група



4-амино-2-хидроксibenзенова
р-аминосалицилова киселина
ПАСК



2-амино-3-хидроксипропанова киселина
(серин)

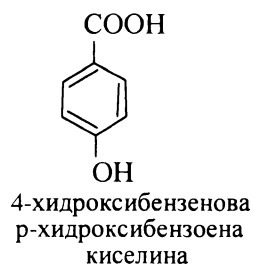
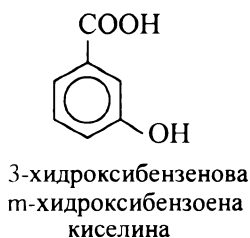
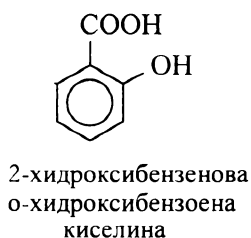
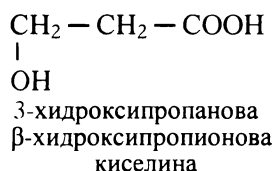
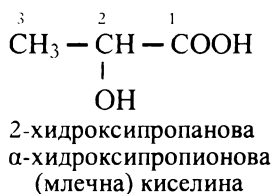
II. Наименование

Наименованията на хидроксикиселините се образуват, като пред названието на киселината се постави представката **хидрокси**. С представките **моно-, ди-, три-** и т.н., поставени пред съответната функционална група, се изразява както броят на карбоксилните групи, така и броят на хидроксилните групи.

Монохидроксимонокарбоксилните киселини съдържат една $-\text{OH}$ група и една $-\text{COOH}$ група.

Монохидроксидикарбоксилните киселини съдържат една $-\text{OH}$ група и две $-\text{COOH}$ групи и т.н.

По номенклатурата на IUPAC мястото на хидроксилната $-\text{OH}$ група се означава с цифра пред названието ѝ. В тривиалното наименование на мастните киселини мястото на $-\text{OH}$ групата се означава с гръцка буква (α , β , γ , ...), а в ароматните - с латинска (o -, m -, p -).



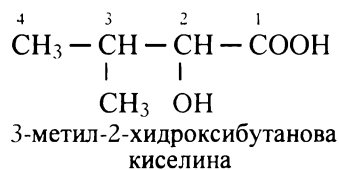
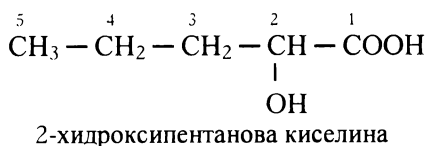
Много от хидроксикарбоксилните киселини имат тривиални названия - млечна, салицилова, винена и др.

III. Изомерия

1. Структурна изомерия

а) верижна изомерия

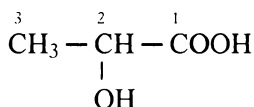
Верижната изомерия се определя от химичния строеж на молекулите им.



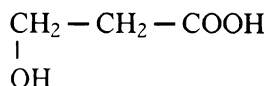
б) позиционна изомерия

Позиционната изомерия се отределя от мястото на заместителя по отношение на карбоксилната група

- позиционна изомерия при мастните наситени монохидроксимонокарбоксилни киселини

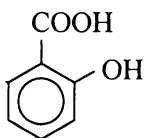


2-хидроксипропанова
(α -хидроксипропионова)
(млечна) киселина

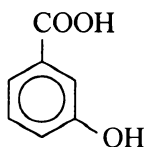


3-хидроксипропанова
(β -хидроксипропионова)
киселина

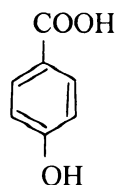
- позиционна изомерия при ароматни монохидроксимонокарбоксилни киселини



2-хидроксibenзенова
(o-хидроксibenзоена)
киселина



3-хидроксibenзенова
(m-хидроксibenзоена)
киселина



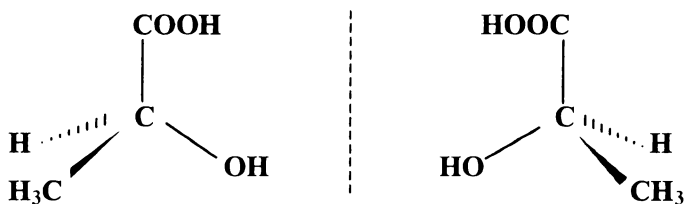
4-хидроксibenзенова
(p-хидроксibenзоена)
киселина

Примерите показват, че при дизаместено ароматно ядро са възможни три позиционни изомера: орто (o), мета (m), пара (p) изомер.

2. Стереои́зомерия - конфигурационна

а) оптична изомерия (енантиомерия)

Оптичната изомерия се проявява при наличие на асиметричен C-атом, свързан с четири различни заместителя - атоми и атомни групи.

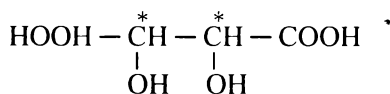


2-хидроксипропанова киселина
млечна киселина

б) σ -диастереомерия

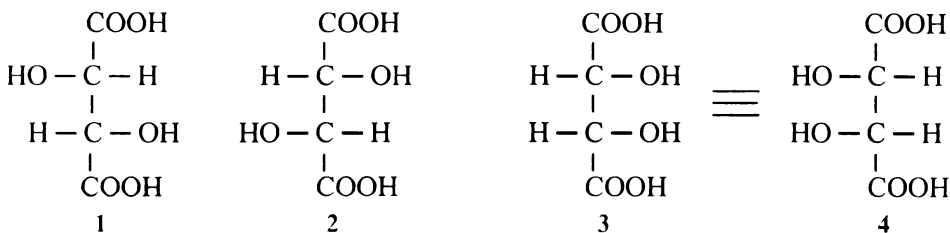
Когато молекулата на едно химично съединение съдържа два и повече асиметрични C-атома е възможна диастереомерия. При всеки асиметричен C-атом четирите различни заместителя може да се разположат по два различни начина в пространството.

В молекулата на винената киселина има два асиметрични С-атома, означени със звездичка.



2-3-дихидрокси-1.4-бутандиова
(винена) киселина

Възможни са следните четири изомера:

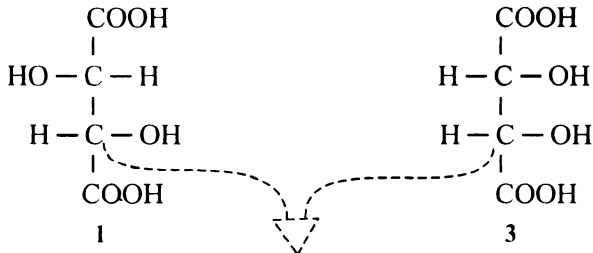


Съединенията 1 и 2 са енантиомери.

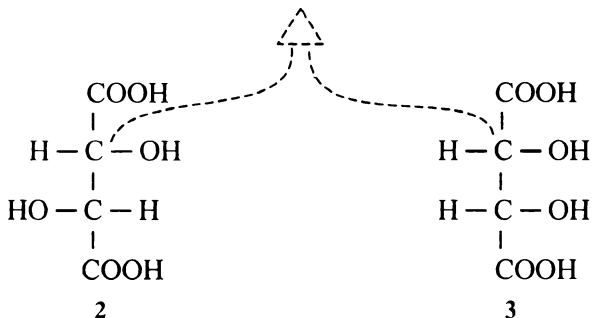
Структурите 3 и 4 са идентични.

При завъртане на структура 3 на 180° в равнината на чертежа тя ще покрие структура 4. Това важи и за структура 4.

Съединенията 1 и 3, и 2 и 3 са σ -диастереомери. При σ -диастереомерите конфигурацията при единия асиметричен С-атом е еднаква.



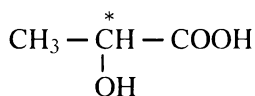
Еднаква конфигурация при асиметричния С-атом



МАСТНИ ХИДРОКСИКАРБОКСИЛНИ КИСЕЛИНИ

Хидроксикарбоксилните киселини са много разпространени в природата. В растителните и животински организми те се срещат в свободно състояние или под формата на соли и естери. По-важни представители на мастните хидроксикарбоксилни киселини са следните:

1. Млечна киселина



2-хидроксипропанова
 α -хидроксипропионова
(млечна) киселина

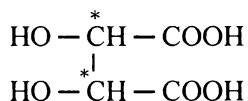
Съдържа се в киселото зеле, киселите краставички, киселото мляко и др. Образува се в организма на човека при усилена физическа работа.

Млечната киселина има един асиметричен С-атом (означен със звездичка). Следователно има два енантиомера. Двата енантиомера имат еднаква конституция, еднакъв химичен строеж, който се изразява с една структурна формула. Например млечната киселина в млякото върти поляризованата светлина наляво, а тази в мускулите - надясно.

Солите на млечната киселина се наричат лактати - от латинското ѝ название *acidium lacticum*.

За доказване на млечна киселина се използва реактив с виолетов цвят. Той е приготвен от 10 ml разтвор на фенол с $w(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = 1\%$ и капки FeCl_3 . В среда от млечна киселина цветът на реактива се променя в жълт - лимоненожълт.

2. Винена киселина



2-3-дихидрокси-1,4-бутандиова
(винена) киселина

Съдържа се във виното. Тя има два асиметрични С-атома - възможност за оптична изомерия. Солите ѝ се наричат тартарати - от латинското ѝ название *acidium tartaricum*. По-разпространени соли са:

- калиевонатриев тартарат (сегнетова сол)

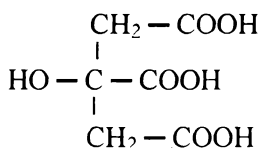


Използва се за приготвяне на Фелинг II.

- калиев хидрогентартарат (винен камък)



3. Лимонена киселина



3-карбокси-3-хидрокси-1,5-пентадиова
(лимонена) киселина

Лимонената киселина е изолирана от лимоновия сок. Има голямо значение за обмяната на веществата. Солите ѝ се наричат цитрати

Бакпулверът съдържа две съставки: натриев гидрогенкарбонат NaHCO_3 и хидроксикарбоксилна киселина (винена или лимонена).

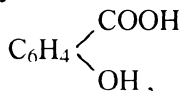
АРОМАТНИ ХИДРОКСИКАРБОКСИЛНИ КИСЕЛИНИ

САЛИЦИЛОВА КИСЕЛИНА

Салициловата киселина се среща в растенията, в кората и листата на върбата. От тук идва и тривиалното ѝ наименование - salix alba.

I. Състав

Качественият състав на салициловата киселина е представен от атоми на елементите въглерод (C), водород (H), кислород (O). Молекулната ѝ формула е:

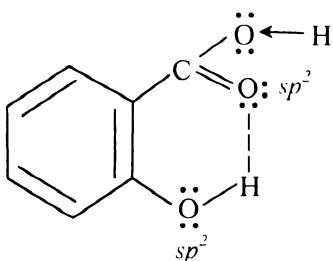


което показва, че тя съдържа карбоксилна група, фенолна хидроксилна група и ароматно ядро.

II. Строеж

1. Химични връзки

Строежът на салициловата киселина може да се представи чрез строежа на ароматното ядро (виж арени), карбоксилната група (виж карбоксилни киселини) и фенолната хидроксилна група, в която кислородният атом е в

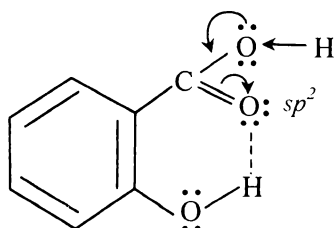


sp^2 -хибридно състояние (виж феноли). Двете функционални групи - карбоксилна ($-\text{COOH}$) и хидроксилна ($-\text{OH}$) взаимно си влияят. Между водородния атом от фенолната хидроксилна група и карбонилния кислороден атом от карбоксилната група се образува вътрешномолекулна водородна връзка.

2. Електронни ефекти

В молекулата на салициловата киселина се проявяват следните електронни ефекти:

а) отрицателни индукционни ефекти на ароматното ядро ($-I_{Ar}$), на карбоксилната група ($-I_{COOH}$) и на хидроксилната група ($-I_{OH}$):

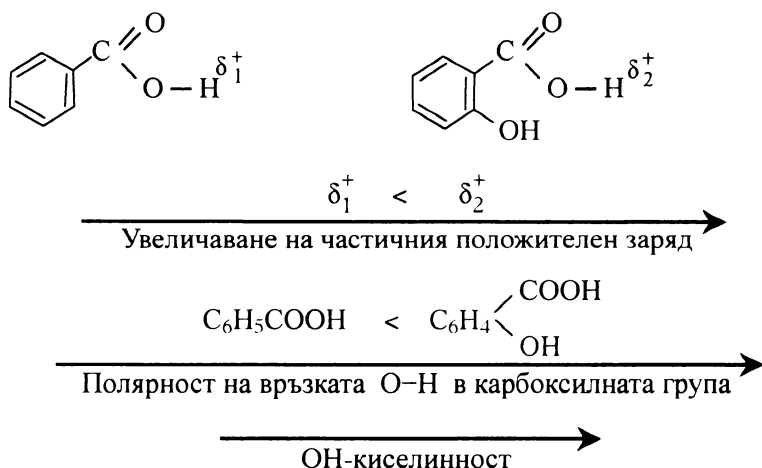


б) отрицателен ефект на спрягане, наречен отрицателен мезомерен ефект на карбоксилната група ($-M_{COOH}$) и положителен мезомерен ефект на хидроксилната група ($+M_{OH}$).

Посочените електронни ефекти, особено отрицателният индукционен ефект на хидроксилната група ($-I_{OH}$) и вътрешномолекулната водородна връзка, усилват полярността на връзката $O-H$ в карбоксилната група. Увеличава се OH -киселинността.

III. Сравнително разглеждане

Разгледаният строеж на класическо и съвременно ниво позволява да се направи сравнение между бензоена и салицилова киселина.



IV. Физични свойства

Салициловата киселина е безцветно кристално вещество. Има сладък вкус. При обикновени условия тя е малко разтворима във вода. С увеличаване на температурата разтворимостта ѝ се увеличава. При незначително нагряване тя сублимира, а при висока температура декарбоксилира.

V. Химични свойства

Химичните свойства на хидроксикарбоксилните киселини се обуславят от техния състав и строеж:

- наличие на две различни функционални групи - хидроксилна ($-\text{OH}$) и карбоксилна ($-\text{COOH}$);
- въглеродороден остатък - мастен ($-\text{R}$) при мастни киселини и ароматен ($-\text{Ar}$) при ароматни киселини;
- взаимно влияние на функционалните групи и съответния въглеродороден остатък.

Салициловата киселина проявява свойствата на карбоксилна киселина и на фенол (фенолна хидроксилна група). По това тя съществено се различава от мастните хидроксикарбоксилни киселини, чиято хидроксилна група е алкохолна.

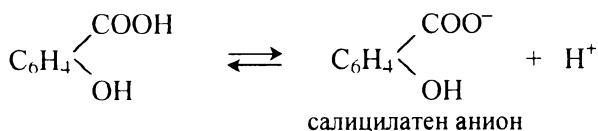
Върху химичните свойства на салициловата киселина влияе и вътрешномолекулната водородна връзка.

A. Киселинност

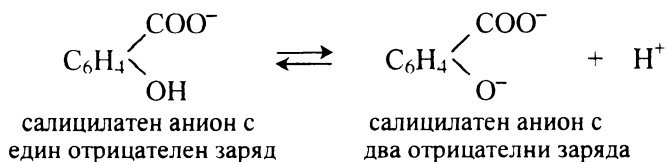
Полярността на връзката $\text{O}^{\delta-} \leftarrow \text{H}^{\delta+}$ в карбоксилната и във фенолната хидроксилна група определя възможността на салициловата киселина за електролитна дисоциация.

1. Електролитна дисоциация

Електролитната дисоциация на салициловата киселина протича на степени. Първоначално и в по-голяма степен дисоциацията засяга карбоксилната група чрез разкъсване на връзката $\text{O}-\text{H}$ в карбоксилната група.



Впоследствие и в по-малка степен протича дисоциацията на фенолната хидроксилна група.



За стабилизацията на салицилатния анион допринася не само делокализираната π -връзка в карбоксилната група, но и вътрешномолекулната водородна връзка.

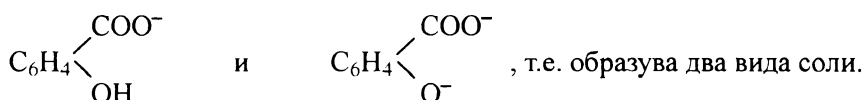
Следователно дисоциацията на ароматните карбоксилни киселини също се определя от силата на киселината ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOOH}$) и стабилността на спрегнатата ѝ основа ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOO}^-$).

От двата аниона по-стабилен е салицилатният, поради спрежение (p-π-спрягане) и вътрешномолекулната водородна връзка. В сравнение с бензоената киселина салициловата киселина проявява по-ясно изразен киселинен химичен характер. Следователно се оформят следните зависимости:

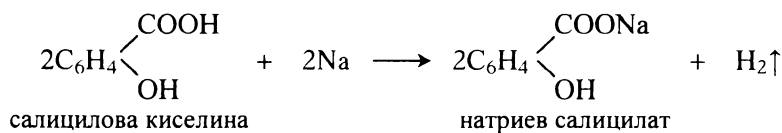


Колкото една киселина е по-силна, толкова спрегнатата ѝ основа е по-слаба.

Наличието на хидроксониеви катиони (H_3O^+) при електролитната ѝ дисоциация обуславя общите свойства на салициловата киселина с другите минерални киселини (оксокиселини, безкислородни киселини) и органични киселини. Затова тя взаимодейства с метали, основни оксиди, основни хидроксиди и соли. При тези взаимодействия се получават соли на салициловата киселина, наречени салицилати. Салициловата киселина образува соли с двата си аниона

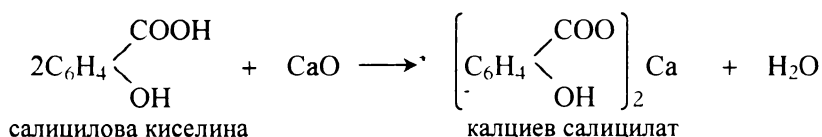


2. Взаимодействие с активни метали



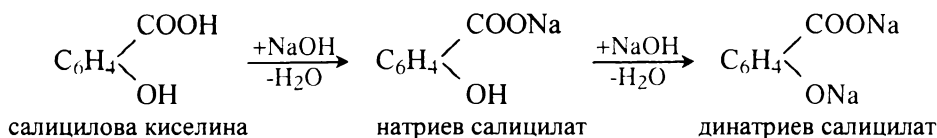
Взаимодействието може да се изрази и с фенолната хидроксилна група.

3. Взаимодействие с основни оксиди

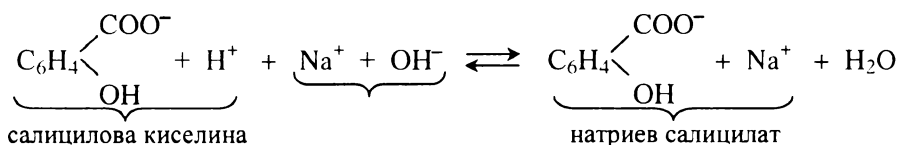


4. Взаимодействие с основи

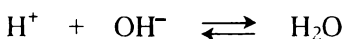
Взаимодействието с NaOH (неутрализацията) протича на два етапа.



Същият процес може да се изрази с йонно уравнение.

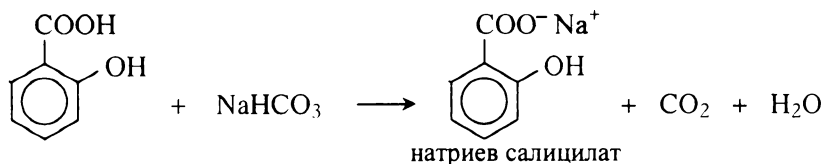


Протича процес неутрализация



При моларно отношение 1:2, т.е. 2 mol NaOH, ще протече пълна неутрализация до динатриев салицилат.

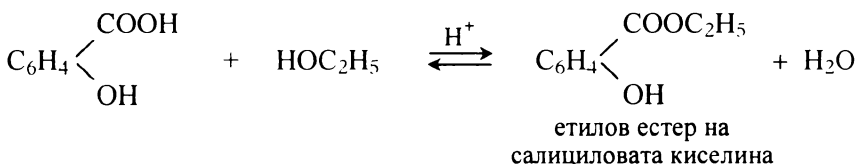
5. Взаимодействие със соли на по-слаби киселини

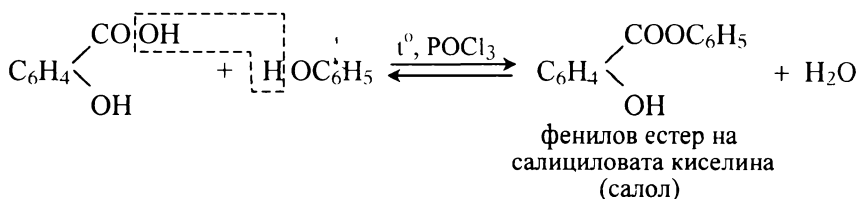


Б. Други реакции до функционалните групи

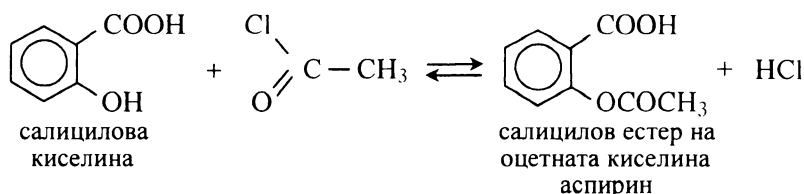
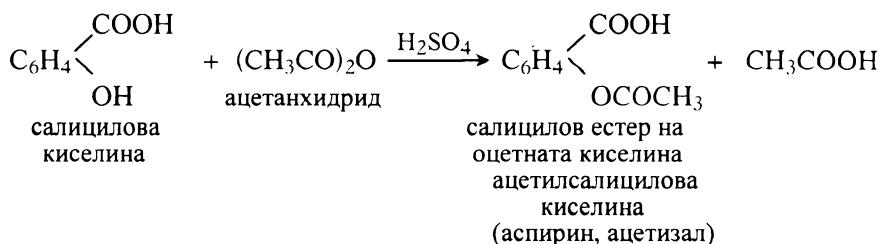
1. Естерификация на карбоксилната група с алкохол и фенол

И тук естерификацията е бавен, молекулен и обратим процес.

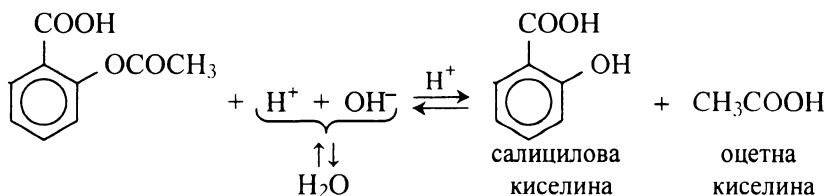




2. Естерификация на фенолната хидроксилна група с ацетанхидрид и ацетилхлорид

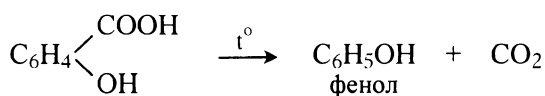


В организма се извършва хидролиза на аспирина до салицилова и оцетна киселина.



Салициловата киселина е по-силна от оцетната и дразни в по-голяма степен лигавицата на стомаха.

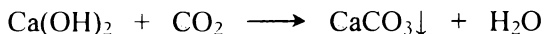
3. Декарбоксилиране



Взаимното влияние на двете функционални групи $-\text{COOH}$ и $-\text{OH}$ води до по-лесно декарбоксилиране на салициловата киселина в сравнение с бензоената. Получава се фенол $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ и въглероден диоксид, който може да се докаже с бистра варна вода.

В. Качествени реакции за откриване на салицилова киселина

1. Доказване на карбоксилна група чрез декарбоксилиране и пропускане на отделения въглероден диоксид CO_2 през бистра варна вода. Ще протече следното взаимодействие:



В резултат на получения калциев карбонат разтворът помътнява.

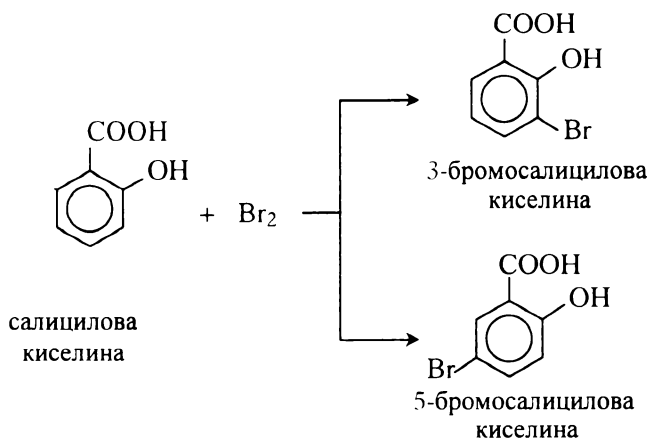
2. Реакция за фенолна хидроксилна група

Извършва се с железен трихлорид FeCl_3 . Получава се виолетово оцветяване (виж фенол).

3. Различаване на фенол от салицилова киселина чрез декарбоксилиране на салициловата киселина.

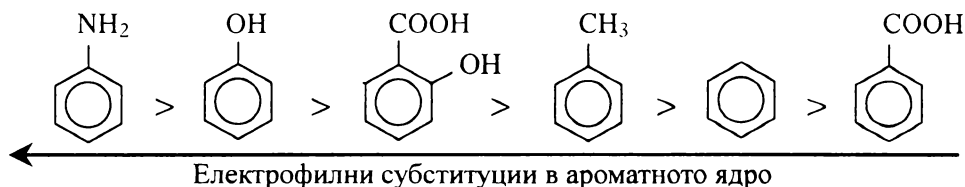
Г. Електрофилни субституции в ароматното ядро

Бензеновото ядро обуславя ароматния характер на салициловата киселина. Карбоксилната група проявява отрицателен мезомерен ефект ($-\text{M}_{\text{COOH}}$). Тя дезактивира ароматното ядро в електрофилните субституции и е *m*-ориентант. Хидроксилната група проявява положителен мезомерен ефект ($+\text{M}_{\text{OH}}$). Тя активира ароматното ядро в електрофилните субституции и е *o*-, *p*-ориентант. Двата ефекта действат противоположно, но активиращото влияние на хидроксилната група е по-голямо от дезактивиращото на карбоксилната група, т.е. доминиращ е положителният мезомерен ефект на хидроксилната група. Затова при електрофилните субституции с равна вероятност се получават двата изомерни продукта *o*- и *p*-. Поради влиянието на хидроксилната група бромането може да се извърши и с бромна вода.

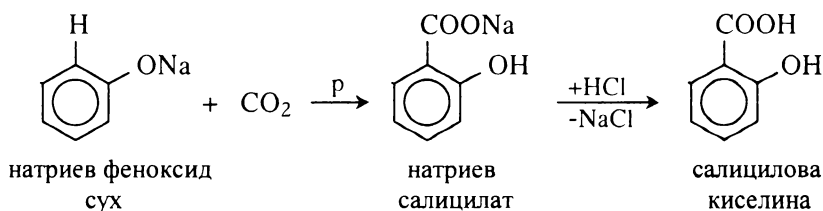


Получава се смес от два изомерни продукта. Заместителят, бромният атом, е на *m*-място спрямо карбоксилната група и на *o*- и *p*-място спрямо хидроксилната група.

Електрофилните субституции в ароматното ядро на бензена и неговите производни протичат при различни условия, с различна лекота. Това се обуславя от състава и строежа на даденото съединение и съответните електронни ефекти. Въз основа на тези фактори е валидно следното сравнение за електрофилните субституции:



VI. Получаване на салицилова киселина. Метод на Колбе



VII. Употреба

Салициловата киселина има антисептични и бактерицидни свойства и предотвратява гнилоствни процеси. Поради това тя се използва за консервиране на хранителни продукти. Големи количества салицилова киселина се използват при синтеза на аспирин и багрила. Много от солите и естерите ѝ са лекарство с антиревматично и обезболяващо действие.

Салолът се използва за дезинфекция на пикочните пътища и като противоревматично средство. Ацетилсалициловата киселина (аспиринът) лекува простудни, ревматични, сърдечни и други заболявания.

Внимание!

1. Фелинговият разтвор се получава при смесване на два разтвора

а) разтвор на меден сулфат - кристалхидрат $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

б) разтвор на сегнетова сол $\text{KOOC}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{COONa}$ и натрие-

ва основа NaOH .

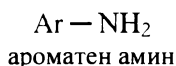
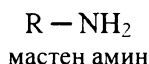
2. Под търговския продукт лимонтозу се разбира както лимонена, така и винена киселина.

АЗОТСЪДЪРЖАЩИ ОРГАНИЧНИ СЪЕДИНЕНИЯ

Органични съединения изградени от атоми на елементите въглерод (C), водород (H) и азот (N) се наричат азотсъдържащи органични съединения. Към тях спадат различни по състав, строеж, свойства и биологично значение група вещества.

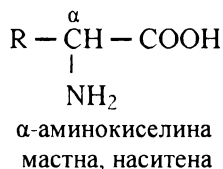
I. Амини - мастни и ароматни

Амините съдържат функционална аминогрупа ($-\text{NH}_2$), свързана с въглеводороден остатък (един, два или три).



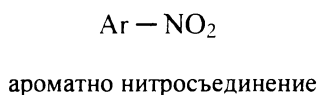
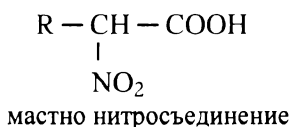
II. Аминокарбоксилни киселини

Аминокарбоксилните киселини съдържат две функционални групи: аминна ($-\text{NH}_2$) и карбоксилна ($-\text{COOH}$). С биологично значение са α -аминокиселините.



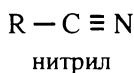
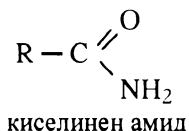
III. Нитросъединения

Нитросъединенията съдържат функционална нитрогрупа ($-\text{NO}_2$). Те биват мастни и ароматни нитросъединения.



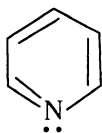
IV. Амиди и нитрили

Амидите и нитрилите се разглеждат като производни на карбоксилните киселини (ацилни производни).

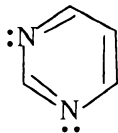


V. Азотсъдържащи хетероциклени съединения

1. Азотсъдържащи хетероциклени съединения с шестатомен хетеропръстен

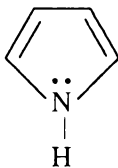


пиридин

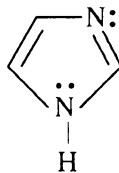


пиримидин

2. Азотсъдържащи хетероциклени съединения с петатомен хетеропръстен

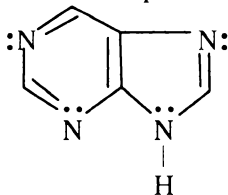


пирол



имидазол

3. Азотсъдържащи хетероциклени съединения с кондензирани ядра



пурин

VI. Природни биополимери

1. Белтъци

2. Нуклеинови киселини - ДНК и РНК.

АМИНИ

Амините са органични съединения, чиито молекули съдържат атоми на елементите въглерод (C), водород (H), азот (N).

Те са органични съединения, които съдържат функционална аминогрупа ($-\text{NH}_2$), свързана с въглеводороден остатък - мастен или ароматен.

Може да се разглеждат като производни на амоняка, в молекулата на който един, два или и трите водородни атома са заместени с въглеводородни остатъци.



амоняк



м а с т н и а м и н и

Първичните амини може да се разглеждат и като производни на въглеводородите, в чиито молекули един водороден атом е заместен с аминогрупа ($-\text{NH}_2$).

I. Класификация

1. Според вида на въглеродния остатък

Според вида на въглеродния остатък амините биват мастни, ароматни и смесени (мастно-ароматни).

2. Според броя на въглеродните остатъци, свързани с азота

Според броя на въглеродните остатъци амините биват първични, вторични и третични.

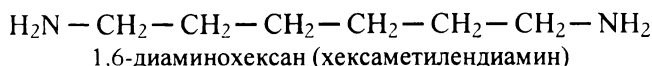
Класификацията по тези два признака е отразена в таблица 5.

	Първичен	Вторичен	Третичен
Мастни амини	$\text{CH}_3 - \text{NH}_2$ метиламин	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ етилметиламин	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$ триметиламин
Ароматни амини	$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{NH}_2$ фениламин анилин	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ дифениламин	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ трифениламин
Смесени амини	—	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ метилфениламин	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ етилметилфениламин

Таблица 5. Класификация на амини

3. В зависимост от броя на аминогрупите

В зависимост от броя на аминогрупите са известни моноамини, диамини и амини с по-голям брой аминогрупи в молекулата. Например:

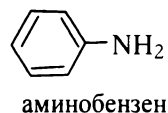
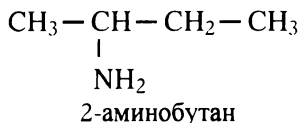
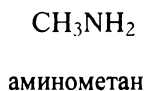


II. Номенклатура

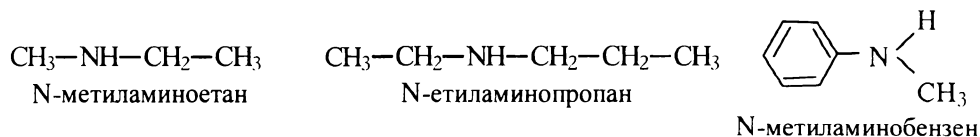
Наименованията на амините се образуват по два основни начина:

1. Като производни на въглеродите

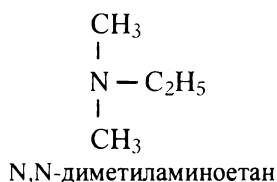
В този случай аминогрупата се разглежда като заместител в съответния въглеродород. Мястото ѝ се означава с цифра, следва представката **амино** и названието на въглеродорода.



При вторичните амини единият въглеродороден остатък се приема за заместител. Пред неговото название се поставя буквата **N**, която показва, че той е свързан с азотния атом. Следва названието на другия въглеродороден остатък с най-дългата въглеродна верига и представката **амино**.

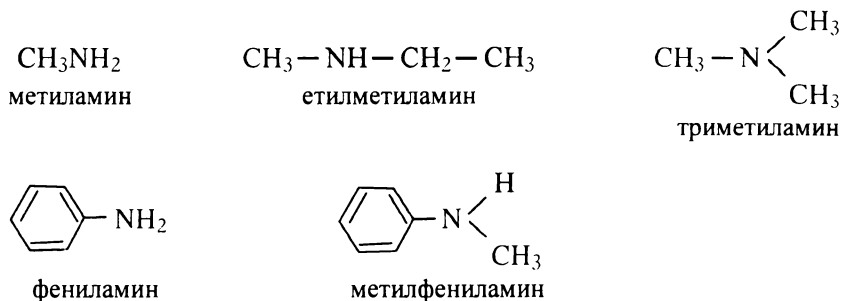


При третичен амин с два еднакви заместителя се използва представката **ди**, а пред нея се записва два пъти буквата **N**. Например:

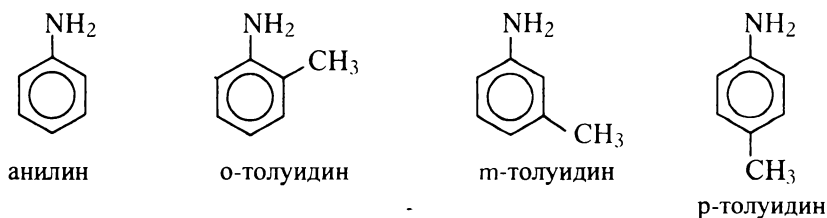


2. Като производни на амоняка

Назовават се съответните въглеродородни остатъци по азбучен ред с наставката **амин**. С представка **ди**, **три** се означават еднаквите въглеродородни остатъци.



Ароматните амини имат и тривиални наименования, възприети от IUPAC.

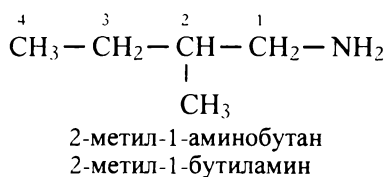
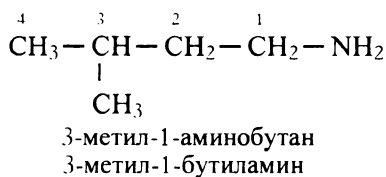
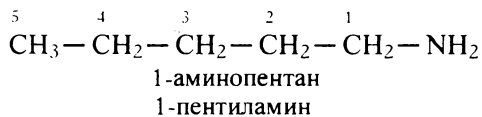


III. Изомерия

1. Структурна (конституционна) изомерия

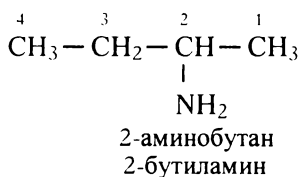
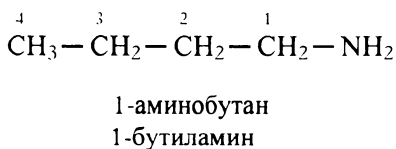
а) верижна изомерия

Верижната изомерия се определя от последователността и начина на свързване на атомите в молекулата, от нейния химичен строеж.



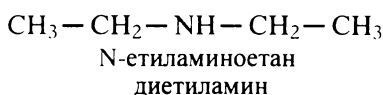
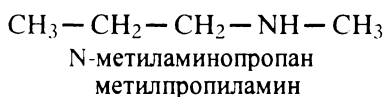
б) позиционна изомерия

При една и съща въглеродна верига позиционната изомерия се определя от мястото на аминогрупата.



в) метамерия

Определя се от различното място на хетероатома в хетероверигата.



2. Стереοизомерия

- оптична изомерия (енантиοмерия), която е по вид конфигурационна стереοизомерия

В молекулата на амините може да има асиметричен въглероден атом, който е свързан с четири различни заместители. Такъв е 2-аминобутанът.

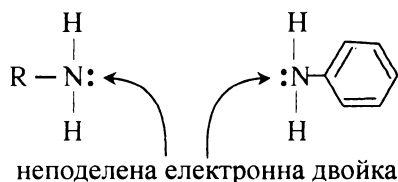


IV. Строеж

1. Химични връзки в аминогрупата

Според електронната теория на Люис азотът образува три ковалентни химични връзки с трите си несдвоени електрона.

Химичните връзки $C^{\delta+} \rightarrow N^{\delta-}$ и $N^{\delta-} \leftarrow H^{\delta+}$ са ковалентни полярни, защото $\chi(N) > \chi(C)$ и $\chi(N) > \chi(H)$. χ - електроотрицателност. При азота има една неподелена електронна двойка.

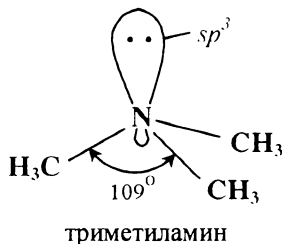
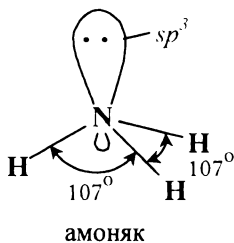


На съвременно ниво строежът на амините се разглежда по следния начин: В масните амини азотният атом е в sp^3 -хибридно състояние. Той има четири хибридни АО. С три от тях той образува три σ -връзки:

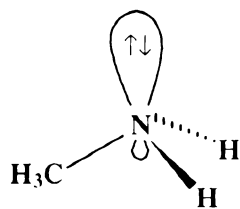
- в първичните амини - една σ -връзка с sp^3 -хибридна АО на С-атом от въглеродородния остатък и две σ -връзки с s-АО на два Н-атома;
- във вторичните амини - две σ -връзки с две sp^3 -хибридни АО на два С-атома от два въглеродородни остатъка и една σ -връзка с s-АО на Н-атома;
- в третичните амини - три σ -връзки с три sp^3 -хибридни АО на три С-атома от трите въглеродородни остатъка.

Четвъртата хибридна АО при алкиламините е заета от неподелената електронна двойка.

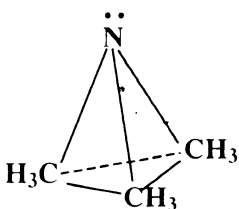
Валентните ъгли $\angle CNH$, $\angle HNH$, $\angle CNC$ са близки до 109° , а при амоняка те са близки до 107° .



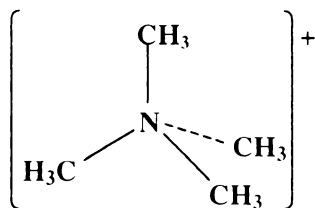
Молекулата на триметиламина има тригонална пирамидална структура с връх азотният атом, както молекулата на амоняка. Подобно на NH_4^+ тетраметиламониевият катион има форма на правилен тетраедър.



метиламин
тригонална пирами-
дална структура
триъгълна пирамида

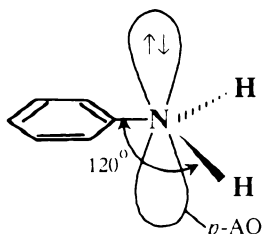


триметиламин
тригонална пирами-
дална структура
триъгълна пирамида



тетраметиламониев йон
тетрагонална пирамидална
структура
тетраедър

В трите структури азотният атом е в sp^3 -хибридно състояние.

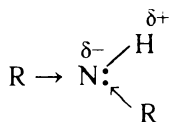
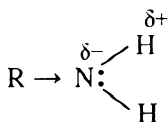


Валентните ъгли $\widehat{CNH}$ и $\widehat{HNN}$ са близки до 120° . Молекулата на аминобензена е равнинна.

В ароматните амини азотният атом е в sp^2 -хибридно състояние. Той има три хибридни АО. С тях образува три σ -връзки. Една σ -връзка с sp^2 -хибридна АО на С-атом от ароматното ядро и две σ -връзки с s-АО на двата Н-атома. Нехибридизираната p-АО е перпендикулярна на равнината на σ -връзките. Тя е заета от неподделената електронна двойка.

2. Електронни ефекти

а) в масните амини алкиловите въглеводородни остатъци проявяват положителен индукционен ефект ($+I_R$)



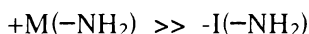
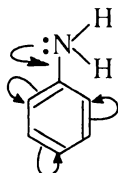
Резултатите от електронните ефекти са следните:

- увеличава се частичният отрицателен заряд δ^- при азота и намалява частичният положителен заряд δ^+ при водорода;
- намалява поляриността на връзката N-H;
- намалява подвижността на Н-атома.

б) в ароматните амини се проявяват следните електронни ефекти:

- отрицателни индукционни ефекти на аминогрупата ($-I_{NH_2}$) и на ароматното ядро ($-I_{Ar}$); $-I(NH_2) > -I(Ar)$;

- положителен ефект на спрягане между неподделената електронна двойка на азота (p-електрони) и π -връзката в ароматното ядро (p- π -спрягане), т.е. положителен мезомерен ефект на аминогрупата ($+M_{NH_2}$).



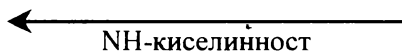
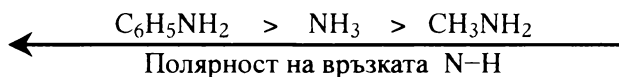
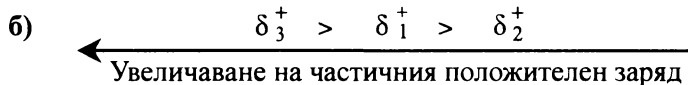
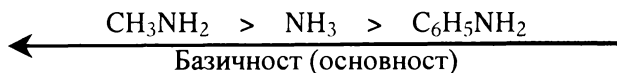
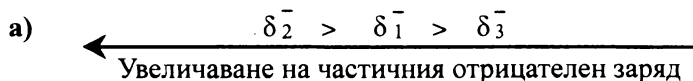
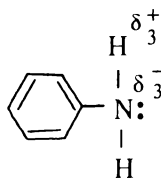
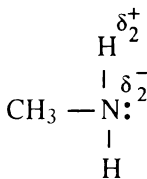
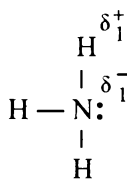
Резултатите от електронните ефекти са следните:

- намалява частичният отрицателен заряд δ^- при азота, а се увеличава частичният положителен заряд δ^+ при водорода;
- увеличава се полярността на връзката N-H;
- ароматното ядро е с повишена електронна плътност. При всички C-атоми възникват частични отрицателни заряди, но най-големи са те на o- и p-място. Аминогрупата е o-, p-ориентант. Тя активира ароматното ядро в електрофилните субституции.

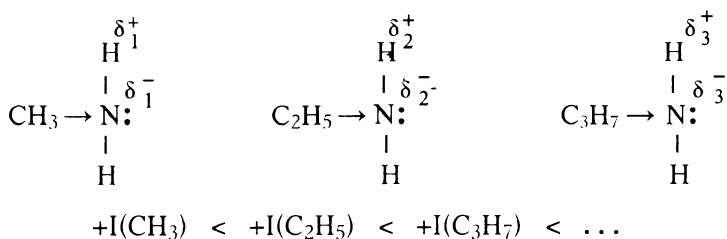
V. Сравнително разглеждане

Разгледаният строеж на класическо и съвременно ниво позволява да се направят следните сравнения:

1. Сравняване на NH_3 , CH_3NH_2 , $C_6H_5NH_2$



2. Сравняване на CH_3NH_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$



а) $\delta^-_3 > \delta^-_2 > \delta^-_1$
 ← Увеличаване на частичния отрицателен заряд

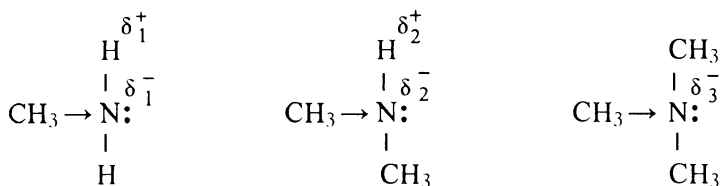
$\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2 > \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 > \text{CH}_3\text{NH}_2$
 ← Базичност (основност)

б) $\delta^+_1 > \delta^+_2 > \delta^+_3$
 ← Увеличаване на частичния положителен заряд

$\text{CH}_3\text{NH}_2 > \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 > \text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$
 ← Полярност на връзката N–H

← NH-киселинност

3. Сравняване на първичен, вторичен и третичен амин



а) $\delta^+_1 > \delta^+_2$
 ← Увеличаване на частичния положителен заряд

$\text{CH}_3\text{NH}_2 > (\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$
 ← Полярност на връзката N–H

← NH-киселинност

б) базичност

Експерименталните данни доказват, че третичните амини са по-слаби бази от вторичните. Дължи се на пространственото пречене на трите обемисти заместителя, което затруднява протонирането.

4. Сравняване на мастни и ароматни амини



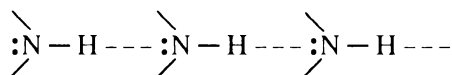
VI. Физични свойства

Нисшите мастни амини са газове с миризма, подобна на амоняка, средните са течности с миризма на развалена риба, а висшите - твърди вещества със слаба неприятна миризма. Ароматните амини са безцветни течности.

Подобно на амоняка нисшите мастни амини са лесно разтворими във вода. С увеличаване на молекулната маса разтворимостта им във вода намалява поради нарастване на хидрофобния въглеродороден остатък. Ароматните амини са по-слабо разтворими във вода. Амините са добре разтворими в органични разтворители - въглеродороди, халогенопроизводни, алкохоли и др.

Амините имат по-високи температури на кипене от съответните въглеродороди (с близка молекулна маса). Тези свойства на амините (разтворимост и високи температури на кипене) се обуславят от полярността на молекулите им, от водородните връзки.

Водородните връзки при амините се осъществяват между водорода и азота. Те са характерни за първични и вторични амини.

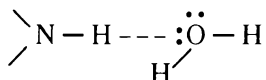


Те са по-слаби от водородните връзки кислород-водород във водата и в алкохола.



По-здравите водородни връзки при водата и алкохола се обясняват с по-голямата електроотрицателност на кислорода от тази на азота - $\chi(O) > \chi(N)$, ето защо амините имат по-ниски температури на кипене от съответните алкохоли.

Водородните връзки може да се образуват и между молекулите на амините и водата.



В сравнение с водородните връзки алкохол-вода и фенол-вода, водородните връзки при амините (амин-вода) са по-слаби.

Чистият анилин е безцветна масловидна течност. Той бързо променя цвета си до червенокафяв. Във вода е слабо разтворим, но се разтваря добре в спирт, етер и бензол. Анилинът е силно отровен. Действието му се проявява както при вдишване на парите му, така и чрез кожата. Анилинът намалява кислородопреносителния капацитет на кръвта и действа на нервната система.

VII. Химични свойства

Химичните свойства на амините се обуславят от техния състав, строеж и електронни ефекти. Тъй като в молекулите им има обособени аминогрупа и въглеродородни остатъци - мастен (-R) и ароматен (-Ar), то свойствата им се определят от тяхното взаимно влияние. Азотът е донор на неподелена електронна двойка, в резултат на което мастните амини са органични основи (бази).

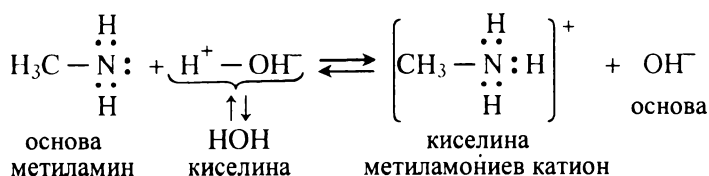
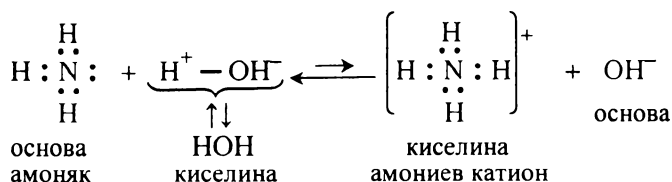
A. Киселинно-основни свойства. Аналогия с амоняка

Киселинно-основните свойства на амините се обуславят главно от следните фактори:

- полярност на връзката $C^{\delta+} \rightarrow N^{\delta-}$ и $N^{\delta-} \leftarrow H^{\delta+}$;
- наличие на неподелена електронна двойка при азота.

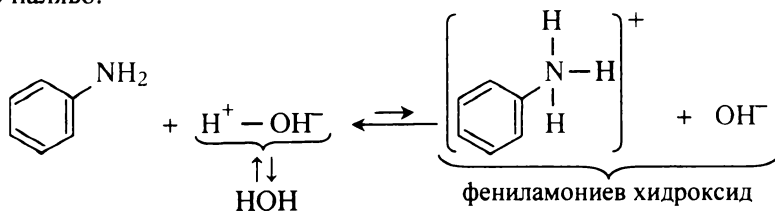
Върху полярността на връзките и обособените частични заряди влияят видът и броят на въглеродородните остатъци и съответните електронни ефекти - индукционен и мезомерен.

1. Взаимодействие с вода



pH > 7 лакмусът се променя в бледосиньо.

Анилинът практически не взаимодейства с вода. Равновесието е изтеглено наляво.

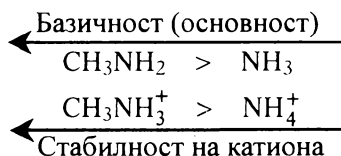


Анилинът е и незначително разтворим. Следователно $pH > 7$ - лакмусът не се променя.

Процесите са равновесни. При ароматните амини равновесието е изтеглено наляво. Те са по слаби основи от мастните амини и амоняка. Водните разтвори на метиламина и амоняка багрят лакмуса в синьо, докато аминокбензенът не променя цвета на лакмуса.

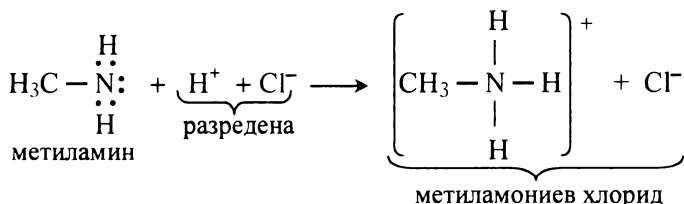
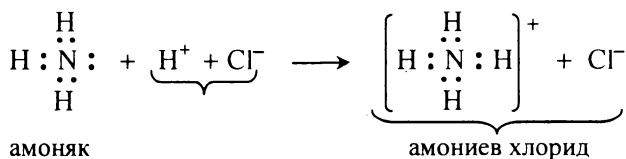
При взаимодействие на метиламин с вода се оформя метиламониев катион, подобен на амониевия.

Метиламониевият катион $CH_3NH_3^+$ е по-стабилен от амониевия катион NH_4^+ . За стабилизирането му (за намаляване на положителния му заряд) допринася положителният индукционен ефект на метиловия въглеродороден остатък ($+I_{CH_3}$). Той увеличава базичността на амина и стабилизира катиона. Зависимостта е следната:

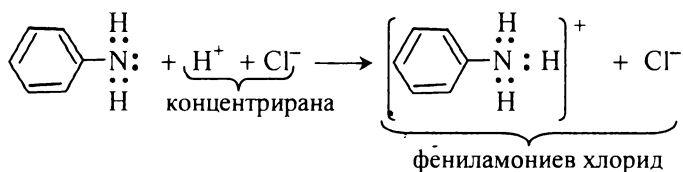


2. Взаимодействие с киселини

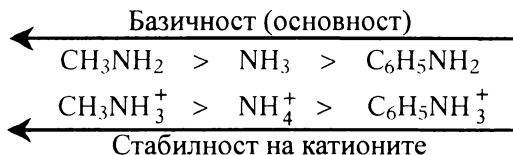
Поради основния си химичен характер алкиламините взаимодействат с киселини и образуват алкиламониеви соли.



Ароматните амини взаимодействат само със силни концентрирани киселини и образуват соли. Това се обуславя от положителния мезомерен ефект на аминокгрупата ($+M_{NH_2}$). В резултат на него електронната плътност при азота се понижава (намалява δ^-), затова намалява способността на N-атом да свързва водородни катиони, т.е. намалява базичността на ароматния амин.



Поради разгледаните електронни ефекти фениламониовият катион е по-нестабилен от метиламониовия. Валидна е зависимостта:

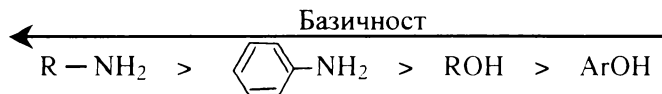


Механизмът на образуване на хиичната връзка в съответния катион е донорно-акцепторен. Азотният атом от молекулите на горните органични съединения е донор, тъй като предоставя своята неподеена електронна двойка за образуване на химичната връзка. Водородният катион е акцептор, тъй като предоставя незаеята си атомна орбитала за образуване на химичната връзка.

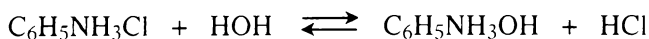
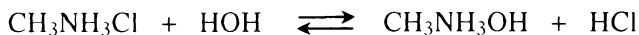
Амините са органични основи (бази). Масните амини проявяват умерени базични свойства. С увеличаване масата и броя на алкиловите въглеродородни остатъци базичността се увеличава, защото се увеличава големината на положителния индукционен ефект (виж сравнение 2 и 3).

Ароматните амини проявяват по-слаби базични свойства от масните амини (виж сравнение 1). Това се обяснява с двата електронни ефекта: отрицателен индукционен ефект на бененовото ядро ($-I_{\text{Ar}}$) и положителен мезомерен ефект на аминогрупата ($+M_{\text{NH}_2}$) - p - π -спрягане. Те действат в една посока, ето защо частичният отрицателен заряд на N-атома намалява.

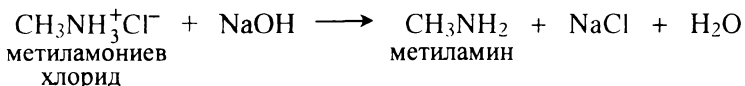
В сравнение с хидроксилните производни амините проявяват по-ясно изразен основен (базичен) химичен характер.



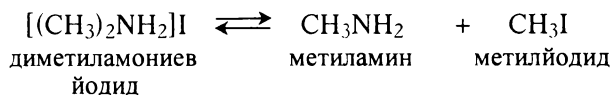
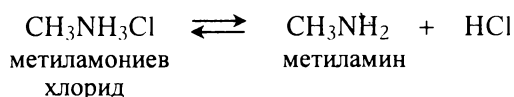
Алkil и ариламониовите соли са твърди вещества, разтворими във вода. Във воден разтвор те хидролизират.



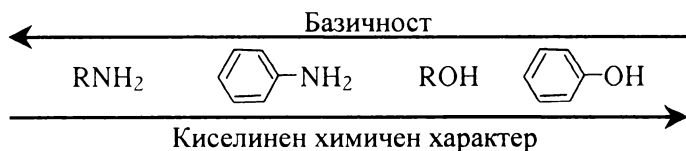
Взаимодействат със силни основи и се получават свободни амини.



При загряване се извършва термична дисоциация.



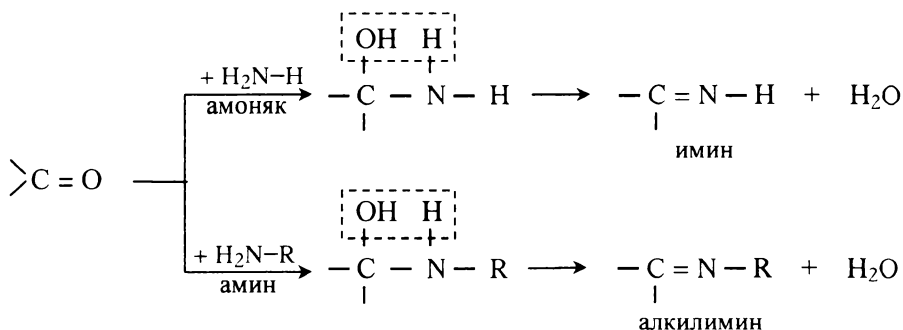
Поради полярния характер на връзките N—H амините проявяват и слабо изразен киселинен химичен характер. При подходящи условия може да се получат техни метални производни. От амините най-добре изразен киселинен химичен характер имат ароматните амини, но дори и те са много слаби киселини, по-слаби от алкохолите. В амините връзката N ← H е по-слабо полярна от връзката O ← H в хидроксилните производни.



Б. Нуклеофилни реакции

Амонякът и амините са нуклеофилни реагенти, защото имат полярни молекули и неподелени електронни двойки при азотните атоми. Те атакуват карбонилния C-атом, който има частичен положителен заряд δ^+ .

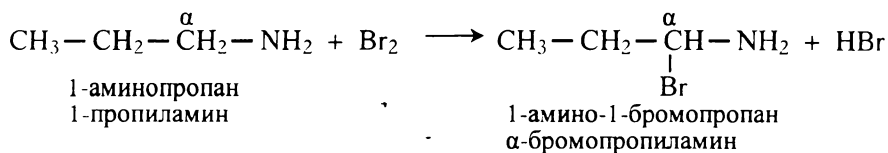
Някои автори разглеждат тази реакция като кондензация, а други я характеризират като присъединяване - отцепване.



В. Реакции до въглеродния остатък

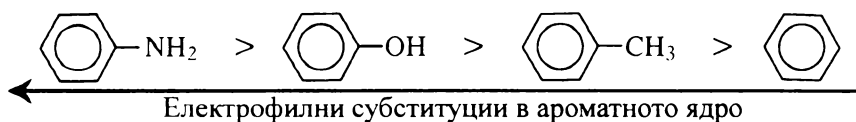
1. Реакции до мастния въглероден остатък - бромидане

В молекулата на мастните амини водородните атоми, които се намират на α-място спрямо аминогрупата, са подвижни. Това се дължи на отрицателния индукционен ефект на аминогрупата, затова H-атомите може да се заместят с атоми на халогенен елемент, в случая - бромидане.



2. Реакции до ароматния въглеродороден остатък - електрофилни субституции в ароматното ядро

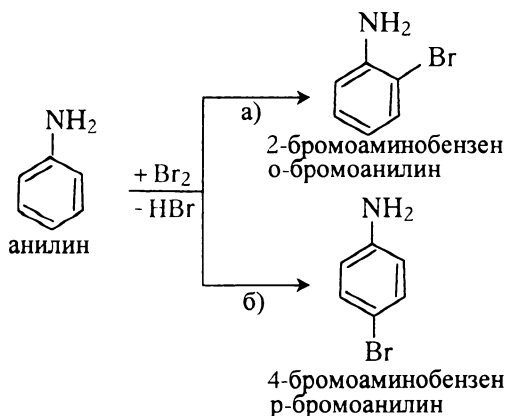
Аминогрупата е активатор и о-, р-ориентант. Тя активира ароматното ядро в електрофилните субституции (замествания), затова тези реакции протичат по-лесно при аминобензена (анилина), околното при бензена. Сравнителното им разглеждане отразява следната зависимост:



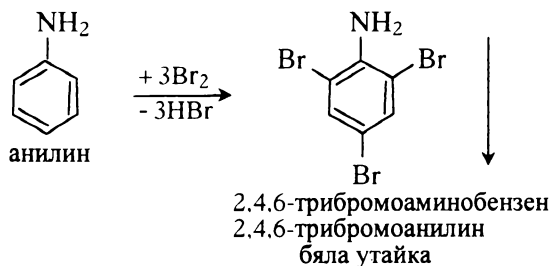
Аминогрупата е по добър о-, р-ориентант, защото $+M(-\text{NH}_2) > +M(-\text{OH})$.

Нитрирането и сулфонирането на анилина протича при по-специални условия (защита на аминогрупата).

Бромирането на анилина се извършва с бромна вода. Взаимодействието с бромна вода е качествена реакция за доказване на анилин. Получава се бяла утайка от 2,4,6-трибромоаминобензен, а бромната вода се обезцветява.



В моларно отношение 1:3 се получава трибромоанилин.



Бромирането с бромна вода показва, че в сравнение с фенола то протича по-лесно при анилина.

Г. Окисление

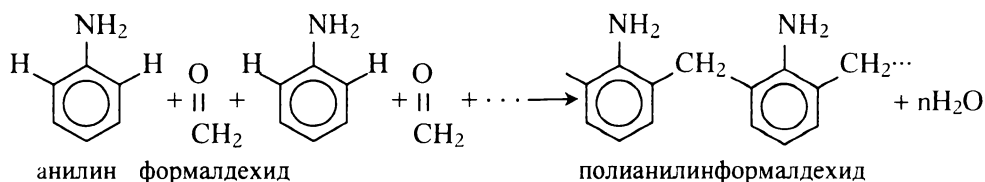
Запалени във въздуха амините горят (за разлика от амоняка, който гори само в чист кислород).

Ароматните амини се окисляват лесно дори от кислорода на въздуха, а мастните - само от силни окислители.

При окислението на анилина се получават различни междинни цветни съединения. Крайният продукт на процеса е анилиново черно.

Д. Поликондензация

Поликондензацията се извършва между анилин и формалдехид. Продуктът е полианилинформалдехид, от който се получават анилинформалдехидни смоли.



Е. Качествени реакции

1. Взаимодействие с хлорна вар

При взаимодействие на анилин с хлорна вар се получава характерно виолетово оцветяване - една от чувствителните реакции.

2. Взаимодействие с водороден пероксид H_2O_2

Водородният пероксид е окисител. Той окислява анилина до анилиново черно.

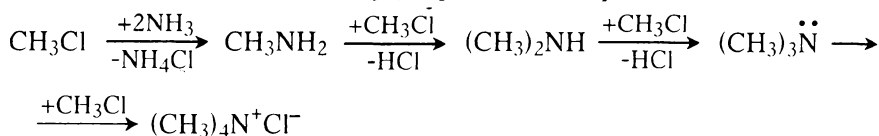
3. Взаимодействие с хромена смес

При взаимодействие на анилин с хромена смес се наблюдава постепенно изменение на цвета му в зелен, син и черен. Крайният продукт на окислението е устойчиво багрило, наречено анилиново черно. То се използва за оцветяване на тъкани и предмети. Образуваното багрило се отлага в порите на влакната. То е неразтворимо във вода и е твърде устойчиво на действието на сапун и светлина. На това свойство на анилина се основава получаването на анилинови бои, които се отличават с красиви цветове и голяма трайност.

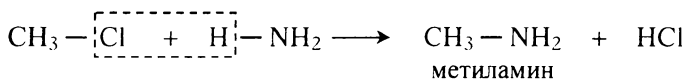
VIII. Получаване

1. Лабораторно получаване на амини от халогенопроизводно на въглерод и амоняк

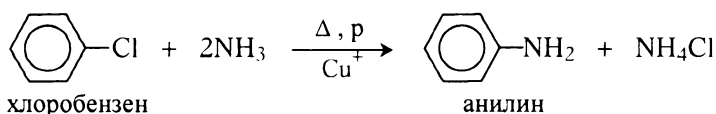
Метиламинът може да се получи чрез следната реакция:



За да се получи главно първичен амин, е необходим голям излишък от амоняк.

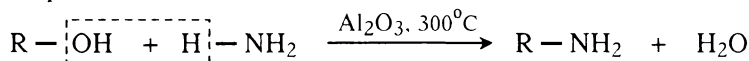


При тази реакция се получава смес от амини, която трудно се разделя.



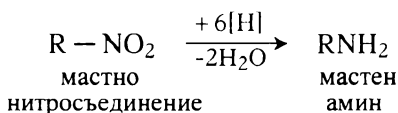
2. Промислено получаване на амини

а) получаване на мастни амини чрез взаимодействие на алкохоли с амоняк при висока температура (300°C) в присъствие на катализатор диалуминиев триоксид.



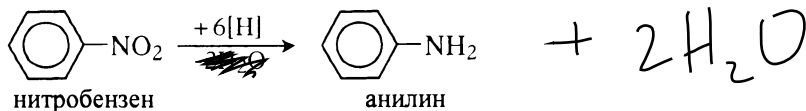
б) получаване на мастни и ароматни амини чрез редукция на мастни и ароматни нитросъединения

- мастни амини

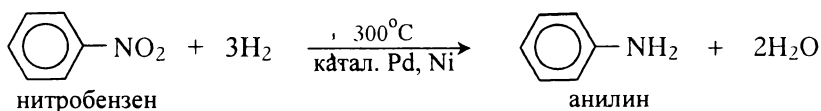


- ароматни амини

Анилинът се получава технически чрез редукция на нитробензен, реакцията открита от руския химик Н. Зинин през 1842 г.



Разработени са промишлени варианти на тази реакция с различни редуктори. Най-перспективен е методът, при който парите на нитробензен и водород се пропускат над катализатор при 300°C.



Чрез реакцията на Зинин се получават не само големи количества анилин, но и други ароматни амини.

IX. Разпространение и употреба

Масните амини се срещат в природата. Някои от тях са продукти на жизнената дейност на растенията. Други се образуват при разпадане на белтъчни вещества. Поради неприятната си миризма и отровното си действие те правят опасни за употреба престояли храни - месо, риба и др.

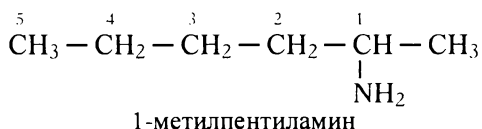
Амините се използват в промишлеността (промишлен органичен синтез), при производство на багрила, пластмаси, химични влакна, лекарства, експлозивни и др.

Анилиният, поради голямата му реакционна способност, се използва в органичния синтез. Около 10% от общото количество получаван анилин се изразходва за производство на синтетични багрила. Големи количества от него се използват и за получаване на различни вещества - пластмаси, взривни вещества, лекарства (анестезин, новокаин, антисептици и др.).

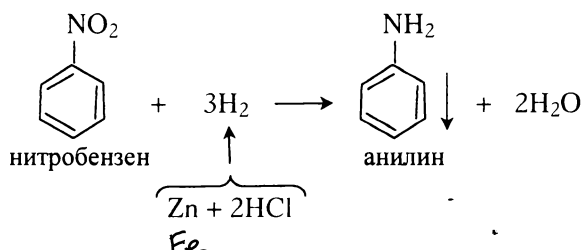
Метиламинът се използва при синтез на лекарствени препарати и бои от антрахинонов тип. Диметиламинът се употребява в качеството на ускорител на вулканизацията на каучука и като изходен продукт при получаване на високоефективни лекарствени препарати - аминазин и др.

Внимание!

1. Възможна е и друга номенклатура. Номерираща се най-дългата верига, а с номер 1 е С-атомът, свързан с аминогрупата. По този начин се назовават двата алкилови остатъка като единият се приема за заместител.



2. В лабораторни условия анилиният може да се получи при редукция на нитробензен с водород, получен от цинк и солна киселина.



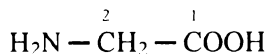
АМИНОКАРБОКСИЛНИ КИСЕЛИНИ

Аминокарбоксилните киселини (аминокиселините) може да се разглеждат като произлезли от карбоксилните киселини, в молекулата на които един или повече водородни атоми от въглеродородния остатък са заместени с аминогрупи.

1. Класификация

1. В зависимост от вида на въглеродородния остатък

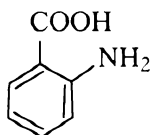
а) мастни - наситени и ненаситени



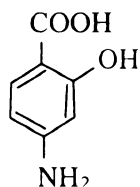
2-аминоетанова киселина

α-аминооцетна киселина
(глицин)

б) ароматни аминокарбоксилни киселини



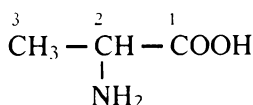
2-аминобензенова
o-аминобензоена
киселина



4-амино-2-хидроксibenзенова
p-амино-o-хидроксibenзенова
p-аминосалицилова киселина
ПАСК

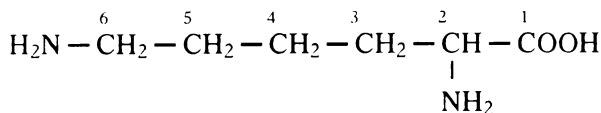
2. Според броя на аминогрупите

а) моноаминомонокарбоксилни



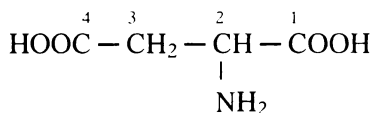
2-аминопропанова
α-аминопропионова
киселина
(аланин)

б) диаминомонокарбоксилни



2,6-диаминохексанова киселина (лизин)

3. Според броя на карбоксилните групи
- а) моноаминомонокарбоксилни (виж т. 1)
 - б) моноаминодикарбоксилни



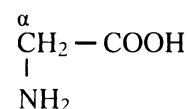
2-амино-1.4-бутандикарбоксилна

2-амино-1.4-бутандиова

(аспарагинова) киселина

4. В зависимост от мястото на аминогрупата спрямо карбоксилната група мастните аминокиселини може да бъдат α -, β -, γ -, δ - и т.н.

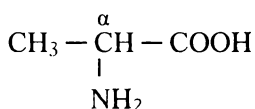
Означаването започва от въглерода, който е най-близко до карбоксилната група.



2-аминоетанова

α -аминооцетна

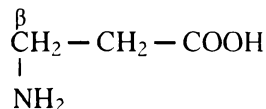
киселина



2-аминопропанова

α -аминопропионова

киселина



3-аминопропанова

β -аминопропионова

киселина

5. Приблизителна класификация на най-важните α -аминокиселини (табл. 5)

Вид	Формула	Наименование
1. Моно- карбоксилни α -амино	$\begin{array}{c} 2 \quad 1 \\ \text{H} - \text{CH} - \text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	глицин (гли) 2-аминоетанова киселина α -аминооцетна киселина
	$\begin{array}{c} 3 \quad 2 \quad 1 \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	аланин (ала) 2-аминопропанова к-на α -аминопропионова к-на
	$\begin{array}{c} 4 \quad 3 \quad 2 \quad 1 \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH} - \text{COOH} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{NH}_2 \end{array}$	валин (вал) 2-амино-3-метилбутанова киселина
	$\begin{array}{c} 5 \quad 4 \quad 3 \quad 2 \quad 1 \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{COOH} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{NH}_2 \end{array}$	левцин (лев) 2-амино-4-метилпентанова киселина

Моно- карбоксилни α-амино	$ \begin{array}{c} 5 \quad 4 \quad 3 \quad 2 \quad 1 \\ \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH} - \text{COOH} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{NH}_2 \end{array} $	изолевцин (иле) 3-метил-2-аминопентанова киселина
	$ \begin{array}{c} 3 \quad 2 \quad 1 \\ \text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array} $	фенилаланин (фен) 2-амино-3-фенилпропанова киселина
2. Дикарбоксилни α-амино	$ \begin{array}{c} 4 \quad 3 \quad 2 \quad 1 \\ \text{HOOC} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array} $	аспарагинова к-на (асп) 2-амино-1,4-бутандиова киселина
	$ \begin{array}{c} 5 \quad 4 \quad 3 \quad 2 \quad 1 \\ \text{HOOC} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array} $	глутаминова к-на (глу) 2-амино-1,5-пентандиова киселина
3. Хидроксид α-амино Съдържат ОН-група в молекулата си	$ \begin{array}{c} 3 \quad 2 \quad 1 \\ \text{HO} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array} $	серин (сер) 2-амино-3-хидроксипропа- нова киселина
	$ \begin{array}{c} 4 \quad 3 \quad 2 \quad 1 \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH} - \text{COOH} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{NH}_2 \end{array} $	треонин (тре) 2-амино-3-хидоксибутано- ва киселина
	$ \begin{array}{c} 3 \quad 2 \quad 1 \\ \text{HO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array} $	тирозин (тир) 2-амино-3-парахидрокси- фенилпропанова киселина
4. Тио-α-амино Съдържат меркапто група -SH (тиолова или сулфхидрилна група) или S	$ \begin{array}{c} 3 \quad 2 \quad 1 \\ \text{HS} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array} $	цистеин (цис) 2-амино-3-меркаптопропа- нова киселина
	$ \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{S} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{COOH} \\ \quad 3 \quad 2 \quad 1 \\ \text{S} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array} $	цистин (цист) бис-(2-амино-1-карбокси- дисулфид)
	$ \begin{array}{c} 4 \quad 3 \quad 2 \quad 1 \\ \text{CH}_3 - \text{S} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array} $	метионин (мет)

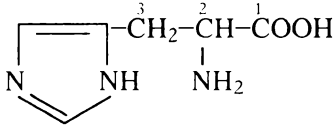
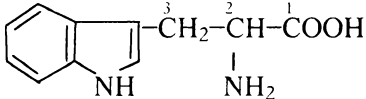
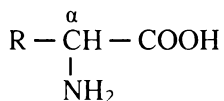
5. Диамино- карбокси киселини	$\begin{array}{ccccccc} & 6 & 5 & 4 & 3 & 2 & 1 \\ \text{H}_2\text{N}- & \text{CH}_2 & -\text{CH}_2 & -\text{CH}_2 & -\text{CH}_2 & -\text{CH} & -\text{COOH} \\ & & & & & & \\ & & & & & \text{NH}_2 & \end{array}$	лизин (лиз) 2,6-диаминохексано- ва киселина
6. Амид- α-амино	$\begin{array}{ccccccc} & 4 & 3 & 2 & 1 \\ \text{H}_2\text{N}- & \text{C} & -\text{CH}_2 & -\text{CH} & -\text{COOH} \\ & & & & \\ & \text{O} & & \text{NH}_2 & \end{array}$	аспарагин (асн)
	$\begin{array}{ccccccc} & 5 & 4 & 3 & 2 & 1 \\ \text{H}_2\text{N}- & \text{C} & -\text{CH}_2 & -\text{CH}_2 & -\text{CH} & -\text{COOH} \\ & & & & \\ & \text{O} & & \text{NH}_2 & \end{array}$	глутамин (глен)
7. Други α-амино	$\begin{array}{ccccccc} & & & 5 & 4 & 3 & 2 & 1 \\ \text{H}_2\text{N}- & \text{C} & -\text{NH} & -\text{CH}_2 & -\text{CH}_2 & -\text{CH}_2 & -\text{CH} & -\text{COOH} \\ & & & & & & & \\ & \text{NH} & & & & & \text{NH}_2 & \end{array}$	аргинин (арг)
		хистидин (хис)
		триптофан (три)

Таблица 5. Класификация на α-аминокарбоксилни киселини

II. Състав

Качественият състав на аминокиселините е представен от атоми на елементите въглерод (C), водород (H), кислород (O), азот (N), сяра (S) и др.

Общата формула на α-аминокиселините е



Това показва, че всички α-аминокиселини имат една постоянна част — CH — COOH, свързана с различни остатъци, означени с R.

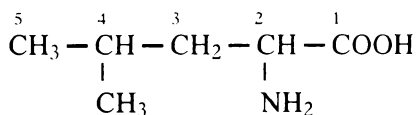


III. Номенклатура

Аминокиселините имат тривиални и систематични наименования. Тривиалните наименования най-често са свързани с продукта, от който е получена аминокиселината или с някои характерни нейни свойства. Тривиални са наименованията глицин (от глюкоз - на гръцки сладък), валин, серин, цистеин и др.

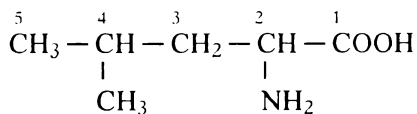
Систематичните наименования на аминокиселините се образуват по два начина:

1. Наименованието на аминокиселини с по-сложен състав и строеж се образува като мястото на аминогрупата (аминогрупите) или други заместители се означава с цифра. Номерацията започва от този край, който е най-близо до карбоксилната група и нейният въглероден атом е първи. Заместителите се изброяват по азбучен ред, а съединението се разглежда като производно на мастна карбоксилна киселина.



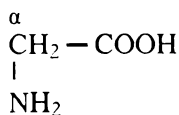
2-амино-4-метилпентанова киселина

В този учебник повечето от съединенията се назовават като производни на аминокиселина.

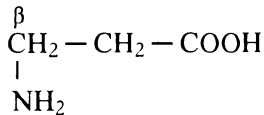


4-метил-2-аминопентанова киселина

2. Мястото на аминогрупата се означава с гръцка буква в зависимост от това при кой въглероден атом е тя. Пред наименованието на съответната карбоксилна киселина се поставя представка **"амино"**.



α -аминооцетна
киселина



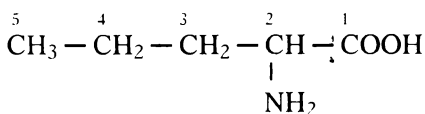
β -аминопропионова
киселина

IV. Изомерия

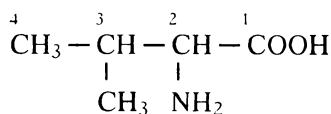
1. Структурна изомерия

а) верижна изомерия

Верижната изомерия се определя от способността на C-атомите да образуват прави и разклонени вериги, т.е. от последователността и начина на свързване на атомите в молекулите - от техния химичен строеж.



2-аминопентанова киселина

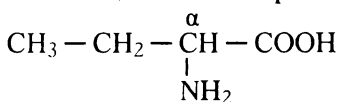


2-амино-3-метилбутанова киселина

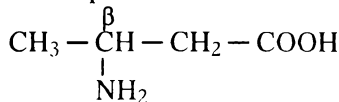
б) позиционна изомерия

При една и съща въглеродна верига позиционната изомерия се определя от мястото на аминогрупата по отношение на карбоксилната група.

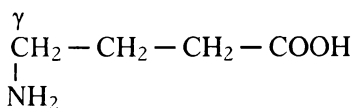
- позиционна изомерия при мастни аминокарбоксилни киселини



2-аминобутанова
(α-аминомаслена)
киселина

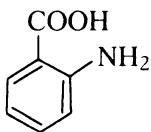


3-аминобутанова
(β-аминомаслена)
киселина

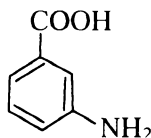


4-аминобутанова
(γ-аминомаслена)
киселина

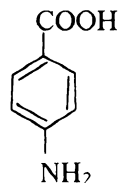
- позиционна изомерия при ароматни аминокарбоксилни киселини



2-аминобензенова
о-аминобензоена



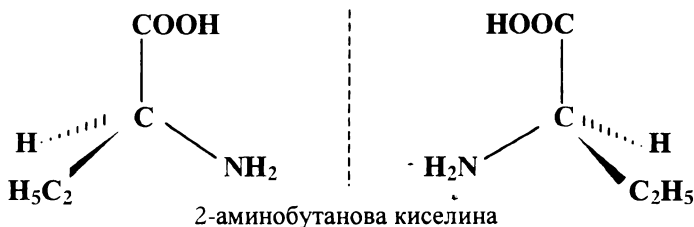
3-аминобензенова
m-аминобензоена

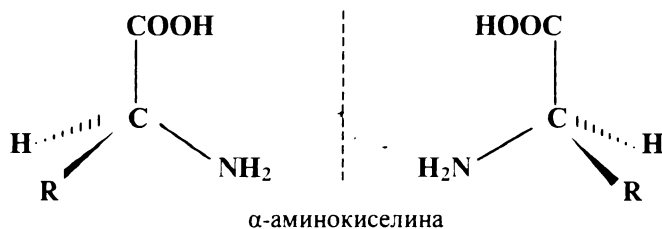


4-аминобензенова
p-аминобензоена

2. Стереои́зомерия - оптична изомерия (енантиомерия)

С изключение на глицина (α-аминоетанова киселина) във всички α-аминокиселини има асиметричен С-атом. Той е свързан с четири различни заместители - атоми и атомни групи. Те може да се разположат по два различни начина в пространството, затова съществуват два енантиомера - D и L (или R и S). Молекулите им се отнасят помежду си като асиметричен предмет и огледалния му образ.



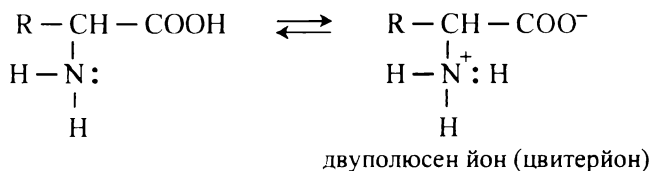


Оптичните изомери имат еднакви физични и химични свойства. Те се различават само по въртенето на плоскостта на поляризованата светлина. Едните я въртят наляво, а другите надясно. Това свойство е присъщо на молекулата като цяло.

Природните α-аминокиселини са предимно с конфигурация L (L-изомери).

V. Строеж

Строежът на амоникиселините може да се представи чрез строежа на двете функционални групи: карбоксилна ($-\text{COOH}$) и аминна ($-\text{NH}_2$). Между двете функционални групи е възможно вътрешномолекулно взаимодействие. При него водородният катион от карбоксилната група се присъединява към неподделената електронна двойка на азота от аминогрупата. Между тях се осъществява ковалентна химична връзка по донорно-акцепторен механизъм и се образува двуполусен (цвистер) йон. Цвистерйонът носи едновременно два противоположни заряда



Двуполусният йон се разглежда като вътрешномолекулна сол. Между разнородните му заряди възникват електростатични сили на привличане. Това обуславя йонно-кристален строеж и съответно твърдо агрегатно състояние на аминокиселините.

VI. Физични свойства

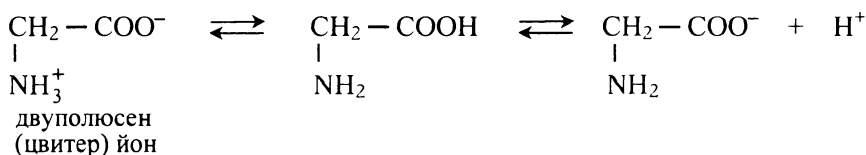
В резултат на йоннокристалния строеж аминокиселините са в твърдо агрегатно състояние. Те имат висока температура на топене и кипене и добра разтворимост във вода. Водните им разтвори имат неутрален химичен характер и не променят цвета на лакмуса. По високите температури на топене и кипене и по добрата разтворимост във вода аминокиселините са сходни с неорганичните соли.

При пропускане на постоянен електричен ток през електропроводима среда, съдържаща аминокиселини, се наблюдава различно поведение на ами-

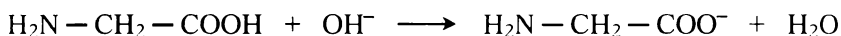
нокиселините. В кисела среда те мигрират към катода, а в алкална - към анода. При определено рН (което по правило е различно от 7) някои аминокиселини не се движат нито към анода, нито към катода, защото при тези условия всяка молекула се намира във вид на двуполюсен йон (цвитерйон). Тази стойност на рН се нарича изоелектрична точка на дадената аминокиселина. Изоелектричната точка е характерна величина за всяка аминокиселина.

VII. Химични свойства

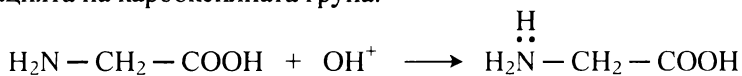
Химичните свойства на аминокарбоксилните киселини се определят от наличието на двете функционални групи ($-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$) и от тяхното взаимно влияние. Двете функционални групи проявяват противоположен химичен характер. Карбоксилната група $-\text{COOH}$ обуславя киселинен химичен характер, а аминогрупата $-\text{NH}_2$ - основен (базичен). В резултат на този строеж аминокиселините могат да се йонизират. За тези им свойства е валидно следното равновесие:



В алкална среда те отделят протон. Той се свързва с хидроксидния анион до слабия електролит вода.



В кисела среда аминогрупата присъединява протон. Това подтиска дисоциацията на карбоксилната група.



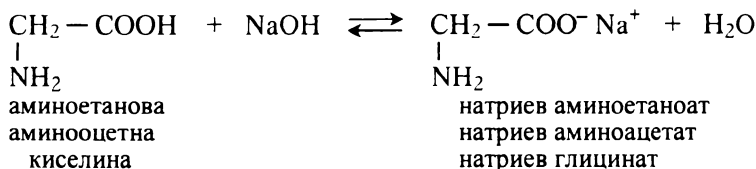
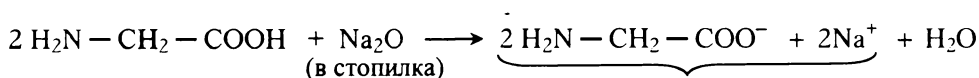
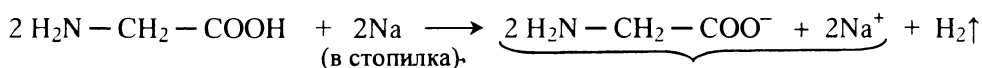
При междинни стойности на киселинността, степента на йонизация е възможна и за двете функционални групи. При тези условия се оформя посоченият двуполюсен йон.



А. Реакции до карбоксилната група

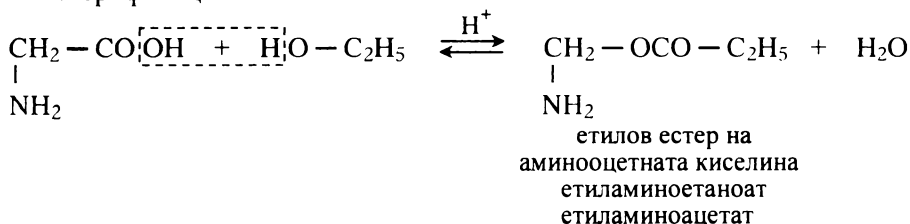
Подобно на карбоксилните киселини аминокиселините могат да взаимодействат с метали, основни оксиди, основни хидроксида и соли на слаби киселини, както и да се естерифицират. Тези свойства се определят от карбоксилната група.

1. Взаимодействие с метали, основни оксиди и основни хидроксиди



По възможността си да взаимодействат с основни оксиди, основни хидроксиди и соли на по-слаби киселини, аминокиселините са сходни както с минералните (неорганичните) киселини, така и с органичните киселини.

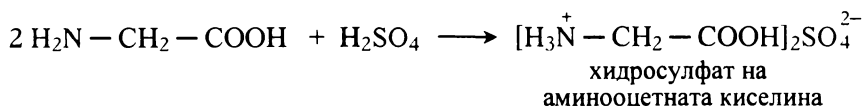
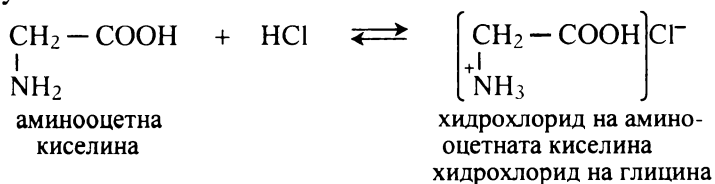
2. Естерификация



Естерификацията се извършва в сяронокисела среда (кат. H^+). Естерите имат основен химичен характер. Той се обуславя от аминокрупата.

Б. Реакции до аминокрупата

Аминокрупата в аминокиселините определя свойствата им на органични основи (базични свойства). Те взаимодействат със силни киселини и също образуват соли.

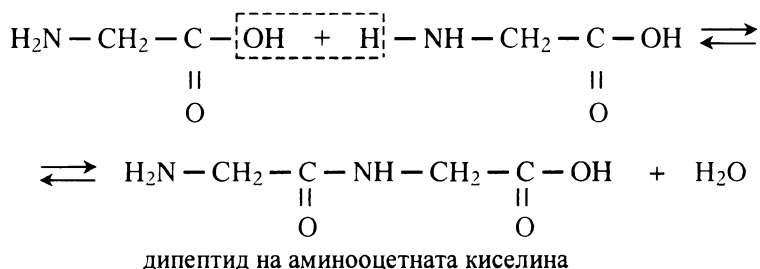


По базичните си свойства аминокиселините са сходни с амините.

Способността на аминокиселините да реагират като киселини и като основи обуславя амфотерния им химичен характер. Той има важно физиологично значение - аминокиселините могат да свързват излишните водородни катиони (H^+) или излишните хидроксидни аниони (OH^-), които биха възникнали в клетката. Така те допринасят за нормалния ход на обмяната на веществата.

В. Реакции на кондензация (поликондензация)

В резултат на амфотерния си химичен характер аминокиселините могат да взаимодействат помежду си чрез двете функционални групи $-NH_2$ и $-COOH$ с отделяне на вода (кондензация).

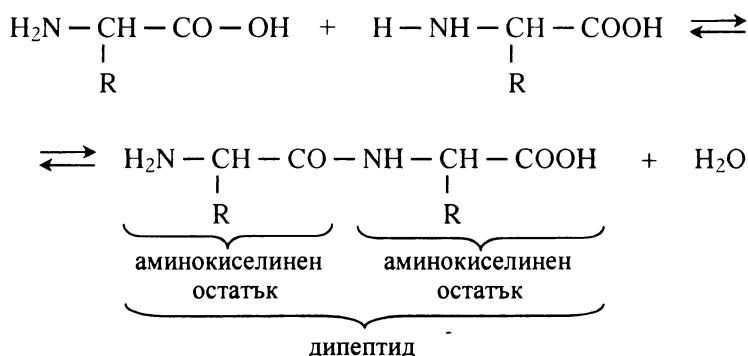


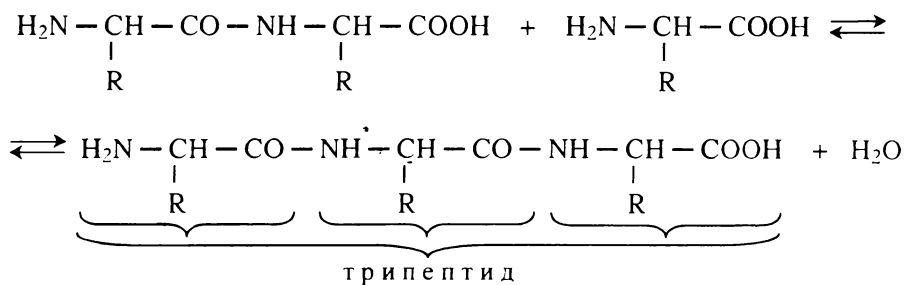
Връзката $\begin{array}{c} -C-NH- \\ \parallel \\ O \end{array}$, която свързва двата аминокиселинни остатъка, се

нарича амидна (пептидна), а продуктът - пептид (в случая - дипептид). Пептидите са полиамиди на α -аминокиселините. Получават се чрез поликондензация.

Всеки пептид може да взаимодейства с нови молекули α -аминокиселина, а продуктът е три-, тетра- и т.н. пептид. Олигопептидите съдържат от 2 до 10 аминокиселинни остатъка, а полипептидите - над 10.

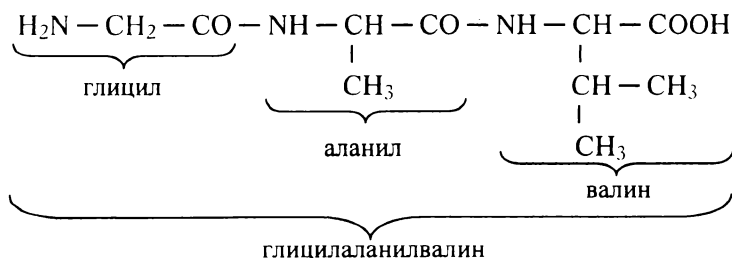
Поликондензация може да протече между различни по брой и вид α -аминокиселини. Обобщената схема е следната:





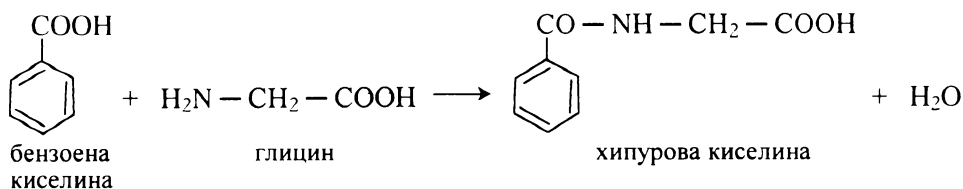
Названията на пептидите се образуват по следния начин: Пептидите се разглеждат като производни на аминокиселината със свободна карбоксилна група. Пред тривиалното название на тази киселина се поставят по реда на свързване наименованията на другите аминокиселинни остатъци с наставка "ил", показваща, че съответният аминокиселинен остатък не е последен.

При записване на един пептид най-отляво обикновено се записва остатъкът, съдържащ свободна α -аминогрупа - N-край. Най-отдясно се записва остатъкът, съдържащ свободна карбоксилна група и се означава като C-край. Например:



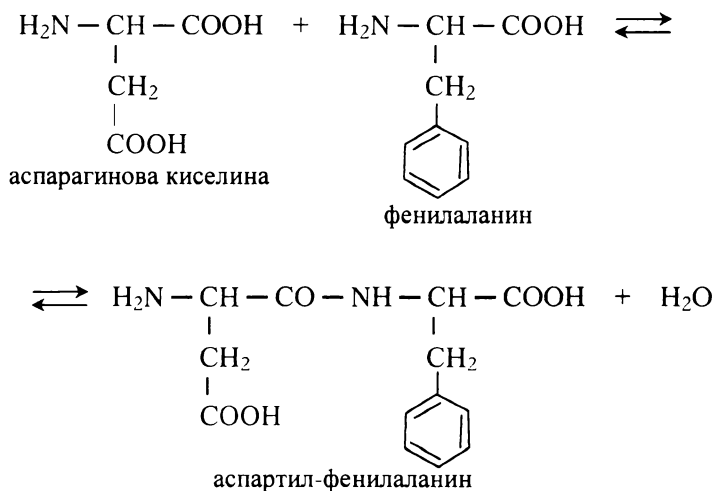
Реакцията на кондензация протича само в живите организми под действие на сложни ензимни системи.

Подобен процес на кондензация е взаимодействието на бензоена киселина с 2-аминоетанова киселина (глицин), при което се получава хипурова киселина.



Въз основа на тази реакция в организма на бозайниците се обезвреждат отровни съединения, които съдържат бензеново ядро. При птиците аналогична функция изпълнява друга α -аминокиселина - орнитин.

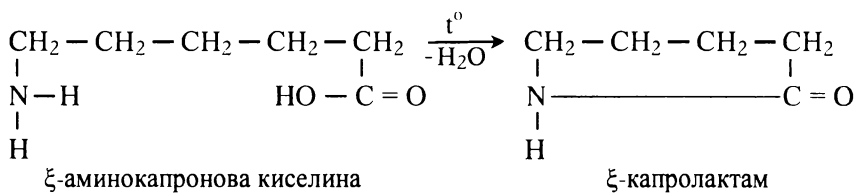
При взаимодействие на аспарагинова киселина и фенилаланин се получава дипептидът аспартил-фенилаланин. И двете съединения участват с конфигурация L.



При естерификация на този продукт с метилов алкохол CH_3OH се получава естер, чието търговско название е нутрасуит или още аспартам.



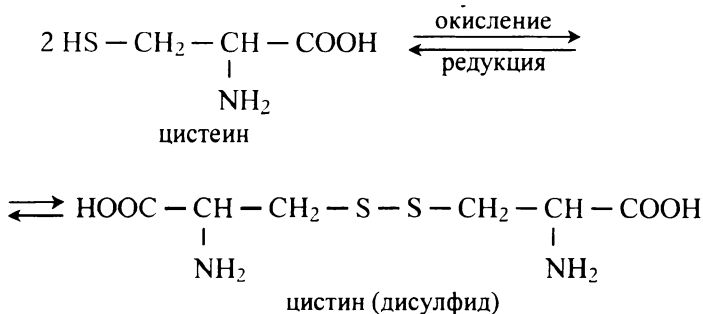
Г. Вътрешномолекулно обезводняване



От ξ -капролактam се получава синтетичното влакно капрон.

Д. Редоксипроцеси

Някои α -аминокиселини участват в редоксипроцеси, които протичат в живия организъм и имат важно биологично значение.



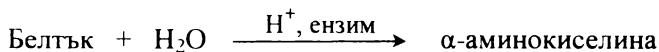
Е. Качествена реакция - биуретова реакция

Това е качествена реакция за откриване на пептидна връзка. В алкален разтвор на пептид, под действие на меден сулфат, се получава характерно синьо-виолетово до червено-виолетово оцветяване. Цвятът зависи от броя на пептидните групи съответно от броя на α -аминокиселинните остатъци.

VIII. Получаване

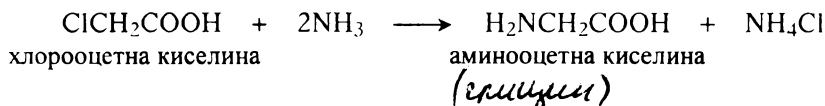
1. Чрез хидролиза на белтъци

Природните α -аминокиселини се получават чрез хидролиза на белтъци в кисела среда (H^+) под действие на ензими.

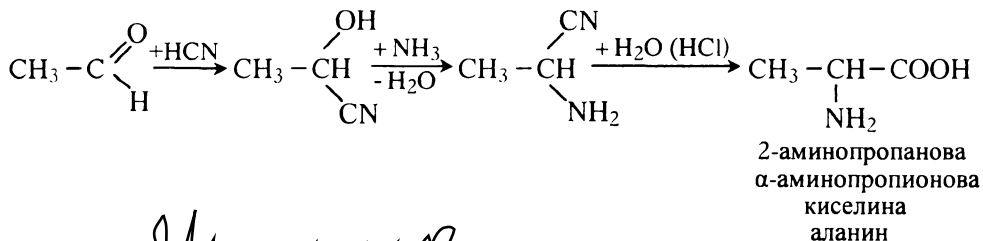


2. Синтетични методи

За целта се използват α -халогенирани карбоксилни киселини и амоняк.

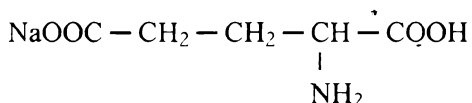


2. Взаимодействие на алдехид с циановодород, следващи взаимодействия с амоняк и хидролиза в кисела среда по схемата:



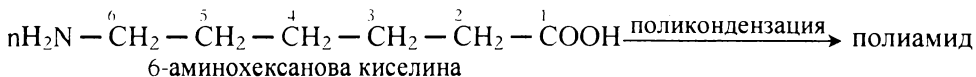
Муркер :

Много α -аминокиселини се използват в медицината като съставна част на изкуствена храна, лекарства и др. Такава е натриевата сол на глутаминовата киселина - натриев глутамат.



Търговското ѝ название е глутасол (подправка с вкус на месо).

Някои аминокиселини, например 6-аминохексановата (ϵ -аминокапроновата) киселина, е суровина за производство на синтетичното влакно капрон.



Познати са ароматни аминокиселини, които са полупродукти за получаване на лекарства и багрила. Например р-аминосалициловата киселина е синтезирана през 1964 г. и се използва като лекарство против туберкулоза. Търговското ѝ название е ПАСК.



Много аминокиселини се използват за производство на химикотерапевтични средства (лекарства) за лечение на язва, анемия и чернодробни заболявания и др.

Аминокиселините са източници за получаване на белтъци, ферменти, пептиди, хормони и др. Също така заемат централно място при азотния обмен на живите организми. Човекът и животните ги набавят чрез белтъчна храна.

Много пептиди регулират дейността на различни клетки във висшите организми. Някои пептиди регулират обмяната на водата в организма, други оказват влияние върху емоционалното състояние на хората, трети са антибиотици. Напоследък усилено се изследват пептиди, които се изработват в организма и притежават болкоуспокояващо действие, подобно на морфина.

Между аминокиселините, полипептидите и белтъците съществува връзка. Преходът от α -аминокиселини към полипептиди и белтъци е свързан с количествени натрупвания - расте броят на аминокиселинните остатъци в молекулата им. Сходството в свойствата им се дължи на сходния качествен състав и общите функционални групи в молекулите им.

Белтъчните вещества като химични съединения с определени биологични функции са качествен преход от неживата към живата природа. От химична към биологична форма на съществуване на материята.

ВЪГЛЕХИДРАТИ

I. Обща характеристика

Въглехидратите са голяма група природни органични съединения. Те са продукт на биохимичния процес фотосинтеза. Имат важни биологични функции в живите организми. Изграждат около 80% от сухото вещество на растенията и 20% от сухото вещество на животните.

Въглехидратите са органични съединения, изградени от атоми на химичните елементи въглерод (C), водород (H), кислород (O). При тях моларното отношение $n(H) : n(O) = 2 : 1$ е като във водата. От тук е произлязло и названието им хидрати на въглерода с обща формула $C_n(H_2O)_m$, където $n \geq 3$. Днес са известни съединения, които отговарят на тази формула, но не са въглехидрати. Например млечна киселина $CH_3CH(OH)COOH$, оцетна киселина CH_3COOH , която може да се запише с формула $C_2(H_2O)_2$. Обратно, известни са съединения, които не отговарят на тази формула, но са въглехидрати (дезоксирiboза $C_5H_{10}O_4$). По номенклатура на IUPAC те се наричат глициди.

II. Класификация

1. Според процеса хидролиза

а) полизахариди

Полизахаридите са въглехидрати, които при определени условия могат да хидролизират до монозахариди.

б) монозахариди

Монозахаридите са въглехидрати, които не хидролизират. Всеки монозахарид съдържа карбонилна група (алдехидна или кетонна) и няколко хидроксилни групи.

2. Според процеса кондензация

а) полизахариди

Полизахаридите са въглехидрати, които се разглеждат като продукти на процеса кондензация на монозахаридите. В резултат на това полизахаридите са изградени от множество монозахаридни остатъци (елементарни звена).

б) монозахариди

Монозахаридите са изходни мономерни, които при процеса кондензация дават полизахариди с множество монозахаридни остатъци (елементарни звена).

3. Според броя на монозахаридните остатъци

а) олигозахариди

Олигозахаридите са въглехидрати, които съдържат от два до десет монозахаридни остатъка.

б) полизахариди

Полизахаридите са въглехидрати, които съдържат над 10 монозахаридни остатъка.

4. Според относителната молекулна маса M_r или средна молекулна маса M .

а) нискомолекулни вещества

Към нискомолекулните вещества спадат въглехидрати, чиито относителна молекулна маса не превишава 500. Такива са монозахаридите и олигозахаридите.

б) високомолекулни вещества

Към високомолекулните вещества спадат всички полизахариди, които съдържат над 10 монозахаридни остатъка и имат средна молекулна маса над 5000. Допустим е и интервалът $500 \div 5000$.

5. Според разтворимостта им във вода

а) разтворими във вода

Разтворими във вода са множество монозахариди и олигозахариди.

б) малко разтворими във вода

При обикновени условия малко разтворими или практически неразтворими във вода са болшинството полизахариди.

6. Според вкуса (органолептично)

а) захароподобни

Захароподобни въглехидрати са олигозахаридите, които имат сладък вкус.

б) незахароподобни

Незахароподобни са полизахаридите, които нямат сладък вкус.

7. Според вида на карбонилната група

а) алдози

Това са монозахариди, които съдържат алдехидна група.

б) кетози

Монозахариди, които съдържат кетонна група.

8. Според броя на въглеродните (кислородните) атоми

Според броя на въглеродните (кислородните) атоми монозахаридите биват:

- биози – с два С-атома
- триози – с три С-атома
- тетрози – с четири С-атома и т.н.

Въз основа на изложеното една от възможните класификации е следната (схема 14).

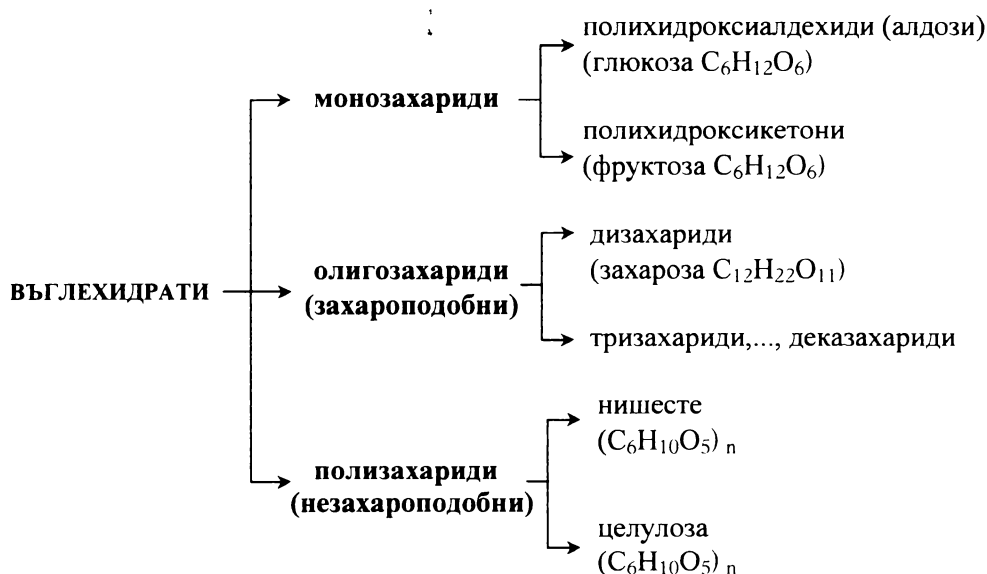


Схема 14. Класификация на въглехидрати

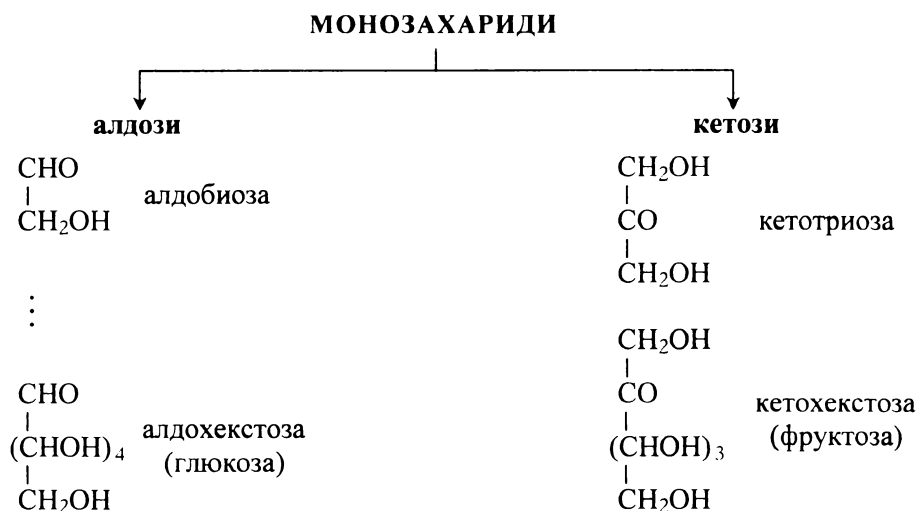


Схема 15. Класификация на монозахариди

Монозахаридите са полихидроксиалдехиди или полихидроксикетони, които не съдържат друга функционална група. За да бъдат полихидрокси съединения, то броят на С-атомите трябва да бъде най-малко три (триози), въпреки че някои автори включват и биозите.

МОНОЗАХАРИДИ

ГЛЮКОЗА И ФРУКТОЗА

I. Доказване състава на глюкозата и фруктозата

Монозахаридите глюкоза и фруктоза може да се разглеждат като получени от шествалентен алкохол чрез окисление на една хидроксилна група при първичен или вторичен С-атом, съответно до алдехидна или кетонна група. Те са най-разпространени хексози в природата.

1. Състав и строеж

При загряване глюкозата и фруктозата се стапят, карамелизират и овъгняват с отделяне на водни пари. Овъгняването доказва, че в молекулите си те съдържат въглерод, а отделянето на водни пари – водород и кислород. Следователно молекулите им са изградени от атоми на елементите въглерод (С), водород (Н) и кислород(О).

Количественият анализ показва, че молекулите на глюкозата и фруктозата имат брутна молекулна формула $C_6H_{12}O_6$.

Реакция	Резултат	Заклучение
$C_6H_{12}O_6 +$ лакмус ↓ органолептично ↓ $Cu(OH)_2$ обикн. условия ↓ $(CH_3CO)_2O$ ↓ $[Ag(NH_3)_2]OH$ ↓ $Cu(OH)_2$ загряване	Не променя цвета си ↓ Сладък вкус ↓ Разтворът придобива син цвят ↓ $C_6H_7(OCOCH_3)_5$ ↓ “Сребърно огледало” диспергирано Ag ↓ ↓ “Медно огледало” Cu_2O ↓ керемидено	Не съдържа карбоксилна група ↓ Многовалентен алкохол ↓ Многовалентен алкохол ↓ Има 5 хидроксилни групи ↓ Съдържа алдехидна група (за глюкоза) ↓ Съдържа алдехидна група (за глюкоза)

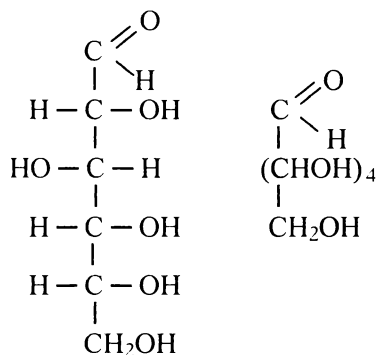
Таблица 6. Установяване строежа на глюкоза и фруктоза

От брутната формула може да се предположи, че глюкозата и фруктозата съдържат карбоксилна, хидро̀ксилна и карбонилна групи. Тези функционални групи може да се докажат чрез съответните реакции (таблица 6).

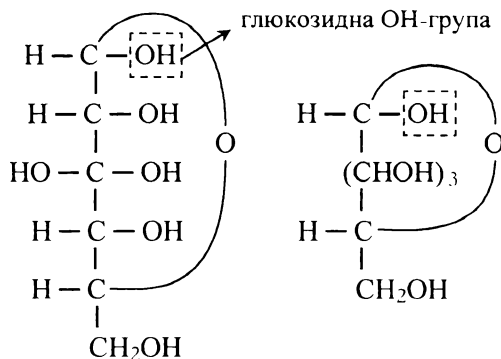
Чрез други химични методи е установено, че фруктозата съдържа кетонна група. Следователно глюкозата е пентахидроксиалдеhid, а фруктозата - пентахидроксикетон.

При редуцирането им с водород (катализатор никел) се получава шест-валентен алкохол. Следователно те са въглехидрати с права верига.

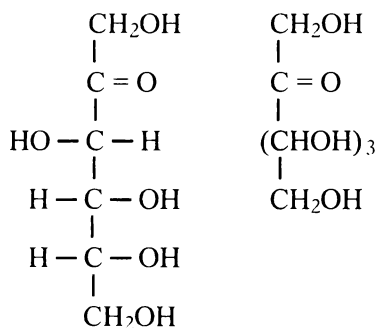
При взаимодействие на глюкоза (фруктоза) с метилов алкохол се образува етер, но в реакцията участва само една OH-група. При глюкозата тя е при C-1, а при фруктозата - при C-2. Тази хидроксилна група е по-реакционнoспособна от останалите. Тя се образува в резултат на вътрешномолекулно взаимодействие. При глюкозата то се осъществява между карбонилната (алдехидна) група при първия C-атом и хидроксилната група при петия C-атом, а при фруктозата - между кетонната група при втория C-атом и хидроксилната група при петия C-атом.



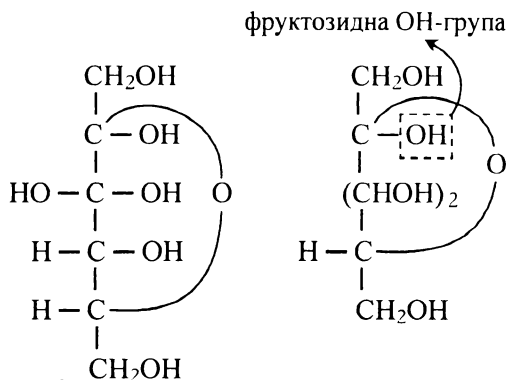
глюкоза – алдехидна форма



глюкоза – пръстена (циклена) форма

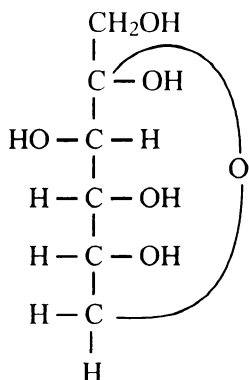


фруктоза – кетонна форма



фруктоза – пръстена (циклена) форма

Следователно глюкозата е пентахидроксиалдехид с права въглеродна верига или шестчленен хетероцикъл без алдехидна група, а фруктозата е пентахидроксикетон с права въглеродна верига (кетонната група е при C-2) или петчленен хетероцикъл без кетонна група.



Фруктоза – шестчленен хетеропръстен

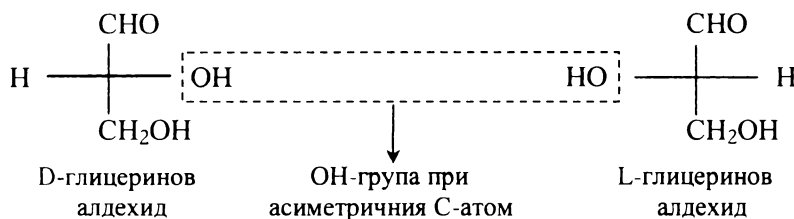
Приема се, че и при фруктозата се осъществява шестчленен хетероцикъл чрез връзка между кетонната група при C-2 и хидроксилната група при C-6.

Новообразуваната хидроксилна група се нарича гликозидна (родово название). При глюкозата тя се намира при C-1 и се нарича глюкозидна (видово название), а при фруктозата – при C-2 и се нарича фруктозидна (също видово название).

2. Изомерия

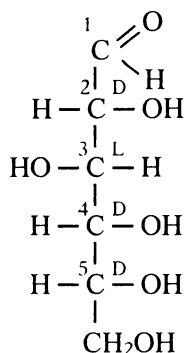
За монозахаридите е характерен големия брой стереоизомери, защото имат асиметрични C-атоми в техните молекули. Те са свързани с четири различни заместителя – атоми или атомни групи.

Всеки асиметричен C-атом може да се означава с буквата D, ако наподобява конфигурацията на D-глицериновия алдехид и с буквата L, ако наподобява конфигурацията на L-глицериновия алдехид.

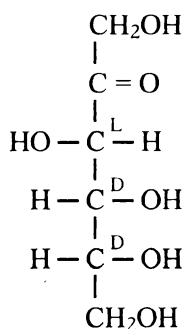


При D-глицериновия алдехид ОН-групата лежи надясно от асиметричния C-атом, а при L-глицериновия алдехид – наляво от него.

Сравняването на глюкозата и фруктозата с глицериновите алдехиди дава следните резултати:



D-глюкоза



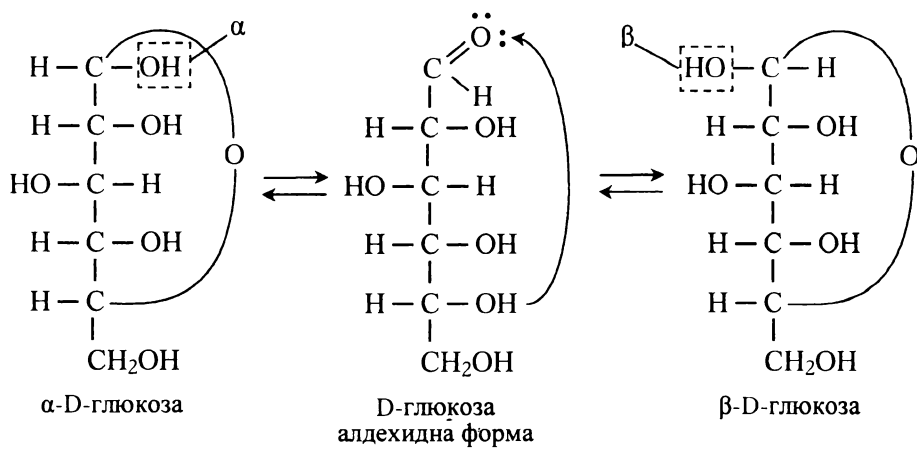
D-фруктоза

От структурните формули се вижда, че D-глюкозата има четири асиметрични C-атома (три с конфигурация D и един с конфигурация L).

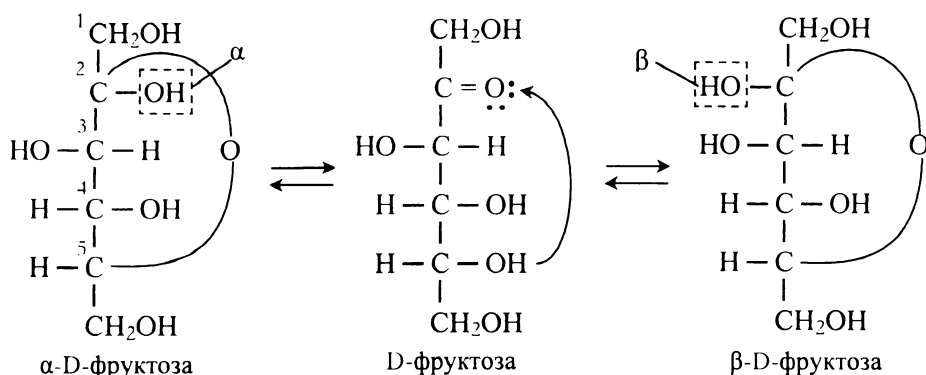
Принадлежността на дадено съединение към D или L изомерите (респективно към D или L-стеричните редове) се определя от конфигурацията на асиметричния C-атом с най-голям номер и разположението на хидроксилната група при него.

При D-глюкозата и при D-фруктозата последният асиметричен C-атом е с номер 5. Той е с конфигурация D, затова те са D-изомери. Тъй като D-глюкозата има четири асиметрични C-атома за нея са характерни шестнадесет изомера, които практически се определят по формулата $2^4 = 16$. При D-фруктозата има три асиметрични C-атома, следователно тя има осем изомера ($2^3 = 8$).

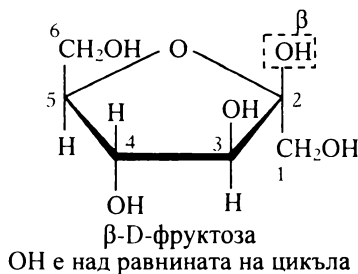
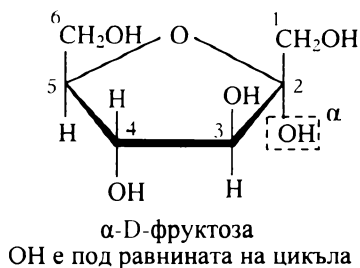
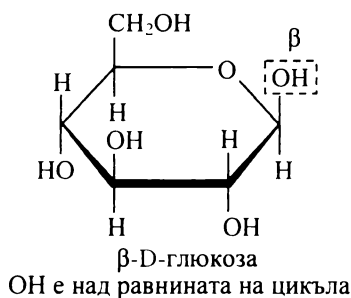
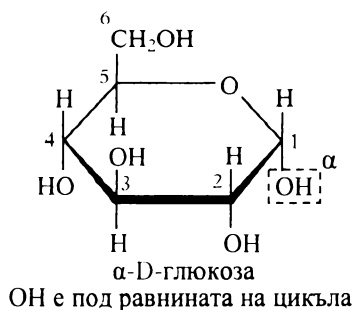
Дали глюкозата е α или β се определя от конфигурацията на C-1 в пръстената форма. Следи се разположението на новообразуваната OH-група.



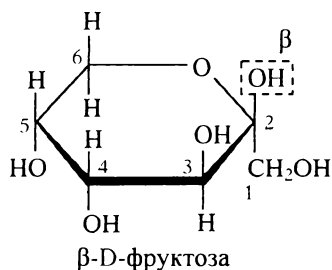
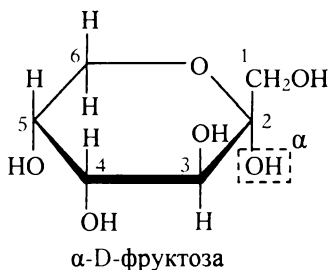
При α -D-глюкозата новообразуваната ОН-глюкозидна група се намира при C-1 и се разполага на същата страна, на която е разположена бившата ОН-група при петия C-атом, определящ D-стеричния ред. При β -D-глюкозата ОН-групата се намира на противоположната страна. Тези особености за определяне на α и β формите се отнасят и за фруктозата, но тук новообразуваната ОН-група е при C-2 и се следи нейното пространствено разположение.



Пръстените форми може да се изразят и по начин, изведен от Хауърд като кислородът, участващ в пръстена, се намира в отдалечения от нас десен ъгъл (за глюкозата). Гликозидните ОН-групи (глюкозидна и фруктозидна) може да се разположат над цикъла, тогава говорим за β -форма или под цикъла - α -форма.



Пръстените форми на глюкозата се наричат още глюкопиранози, защото наподобяват шестчленния хетероцикъл на пирана, а пръстените форми на фруктозата се наричат фруктофуранози, защото наподобяват петчленния цикъл на фурана.



шестчленен хетеропръстен

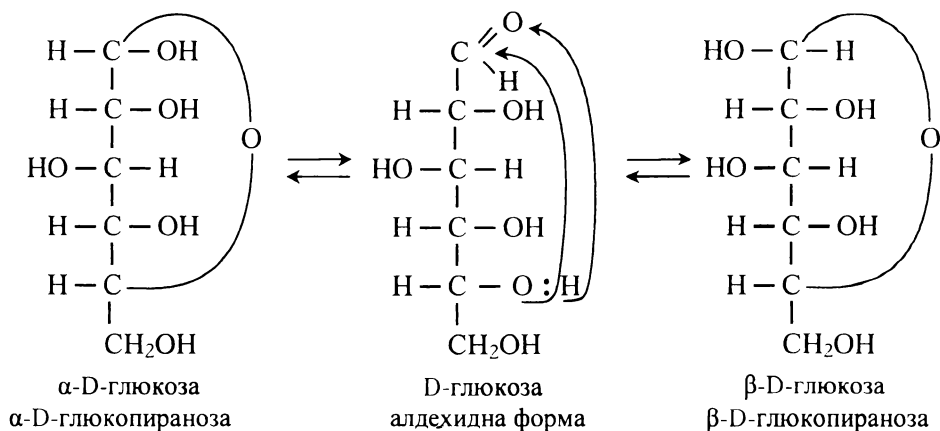
Шестчленния хетероцикъл на фруктозата се нарича фруктопираноза, която може да бъде в α и β форми.

Пръстената форма на глюкозата има пет асиметрични C-атома, следователно 32 изомера (2^5). В пет и шестчленния хетеропръстен на фруктозата има 4 асиметрични C-атома (2^4) – 16 изомера.

II. Физични свойства

Монозахаридите са твърди, трудно кристализиращи вещества, които имат сладък вкус. Те са лесно разтворими във вода и повечето от тях са неразтворими в органични разтворители. При загряване се стапят, карамелизират и овъгняват, при което се отделят водни пари. В твърдо агрегатно състояние те са в циклична форма.

Във воден разтвор между трите форми на глюкозата съществува следната обратимост:



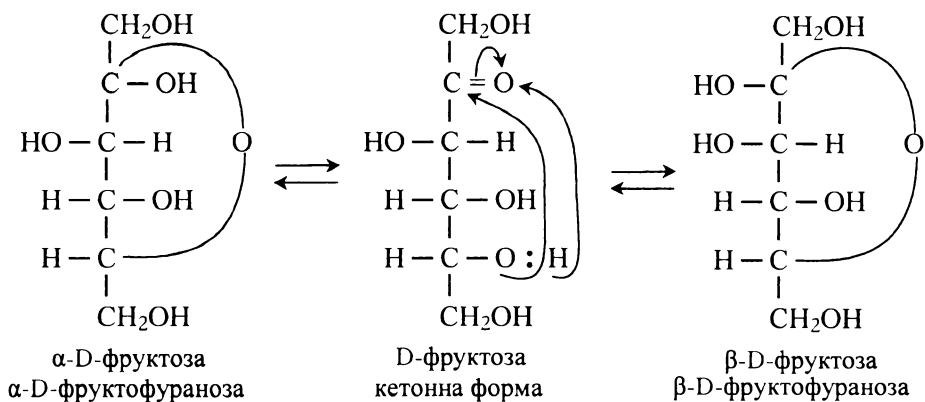
Чистата α и β -глюкоза са безцветни кристални вещества със сладък вкус, добре разтворими във вода. При наличие на примеси те трудно кристализират, поради което търговският продукт се среща като сироповидна течност.

Във воден разтвор се установява равновесие като количеството на алдехидната форма е най-малко.

Природната глюкоза е α -форма.

По физичната си свойства фруктозата прилича на глюкозата, но се различава от нея по това, че има по-сладък вкус и се разтваря в етанол (спирт), а в алкална среда изомеризира в глюкоза.

Обратимостта на процесите е характерна и за фруктозата. В природата се среща само β -фруктоза.



Посоката на въртене на поляризованата светлина зависи от съотношението на лявовъртящите асиметрични C-атоми и дясновъртящите асиметрични C-атоми. Тя няма нищо общо с D и L-формите.

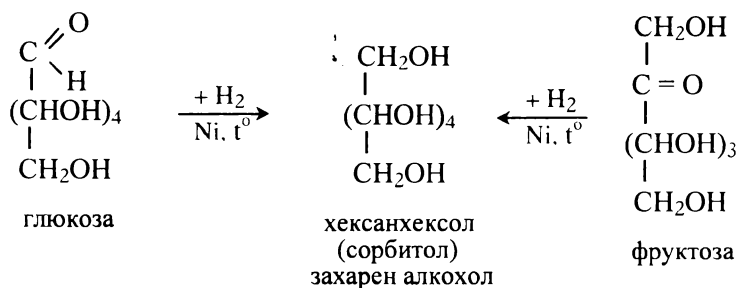
III. Химични свойства

Химичните свойства на глюкозата и фруктозата се определят от наличието в молекулите им на карбоксилна група, няколко хидроксилни групи и взаимното им влияние. Следователно те участват в реакции, характерни за карбонилните производни на въглеводородите, за многовалентните алкохоли, а специфичните им свойства се определят от взаимното влияние на карбонилната и хидроксилните групи.

A. Реакции до карбонилната група – алдехидна и кетонна

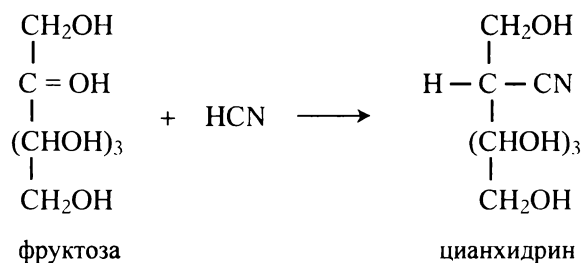
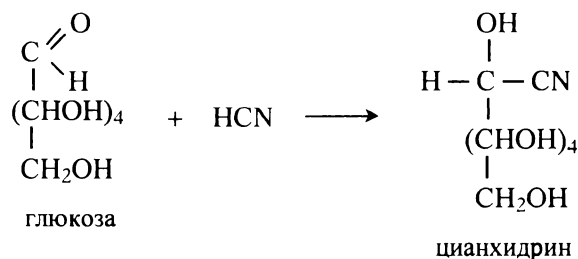
1. Хидрогениране

Карбонилната група се редуцира от каталитично активиран водород до захарен алкохол т.е. те са добри редуktори.



2. Присъединяване на циановодород

Глюкозата и фруктозата подобно на карбонилните производни на въглеродните могат да присъединяват циановодород HCN.



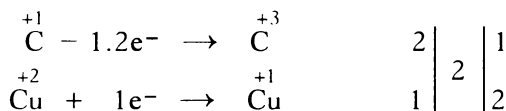
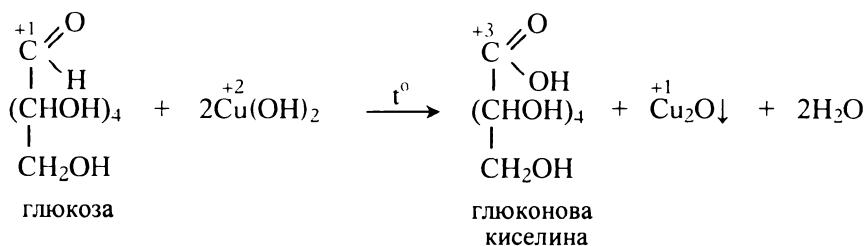
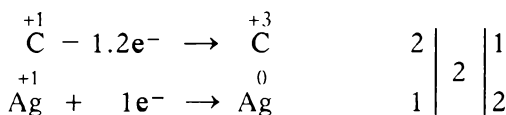
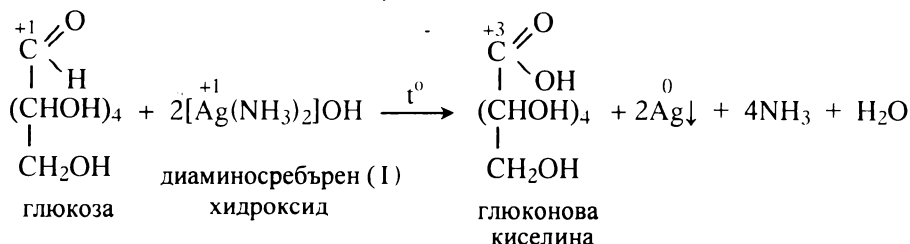
Тези реакции имат важно значение за практиката, тъй като при тях става удължаване навъглеродната верига.

За разлика от алдехиди и кетони глюкозата и фруктозата не присъединяват NaHSO₃. Това се обяснява с взаимното влияние на карбонилната и хидроксилните групи и образуването на кислороден мост.

3. Окисление

а) умерено окисление в алкална среда

При умерено окисление глюкозата се окислява до глюконова киселина.

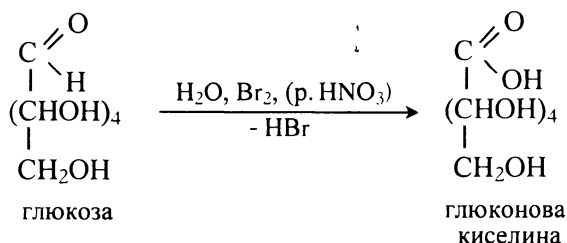


За глюкозата и фруктозата (изомеризира в алкална среда) са характерни реакциите “сребърно” и “медно огледало”, които са качествени реакции за алдехидната група. Те взаимодействат с воден разтвор на диаминосребърн (I) хидроксид, който е окислител, а монозахаридите се проявяват като редутори. По това взаимодействие фруктозата, която е кетоза (съдържа кетонна група), проявява по-силна редуционна способност от диалкилкетоните, които не взаимодействат с умерени и слаби окислители. Това се дължи на влиянието на хидроксилните групи в молекулите на фруктозата, които се намират в α-положение спрямо карбонилната група.

б) умерено окисление в кисела среда

- умерено окисление с разреден разтвор на HNO_3 и бромна вода

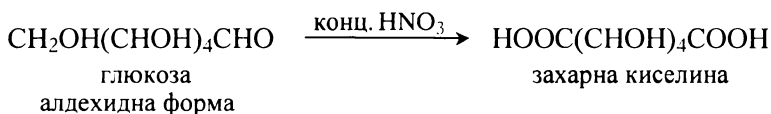
Разлика в редуционните свойства глюкозата и фруктозата проявяват при отнасянето им към слаби окислители, каквато е бромната вода. Със слабия окислител бромна вода или разредена азотна киселина взаимодейства само глюкозата. Тя се окислява до глюконова киселина.



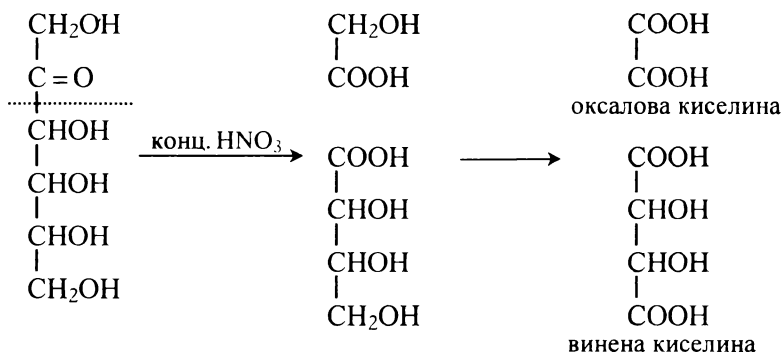
Фруктозата не се окислява от бромна вода. Това взаимодействие се използва като качествена реакция за различаване на фруктоза от глюкоза.

в) енергично окисление

Концентрирана азотна киселина окислява глюкозата до захарна киселина.



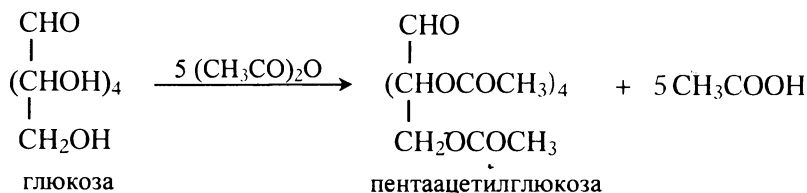
При същите условия въглеродната верига на фруктозата се разкъсва при кетогрупата. Получават се два продукта, чието окисление продължава до получаване на оксалова и винена киселини.

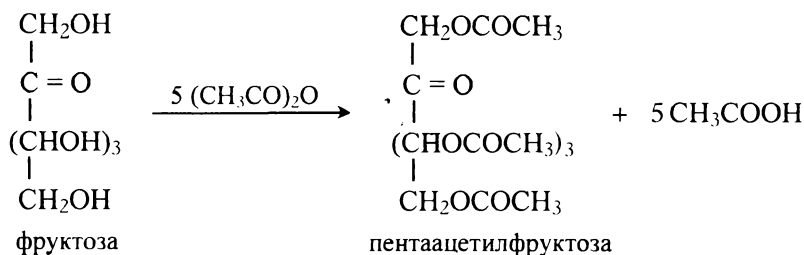


Б. Реакции до карбонилната група – алдехидна и кетонна

1. Естерификация

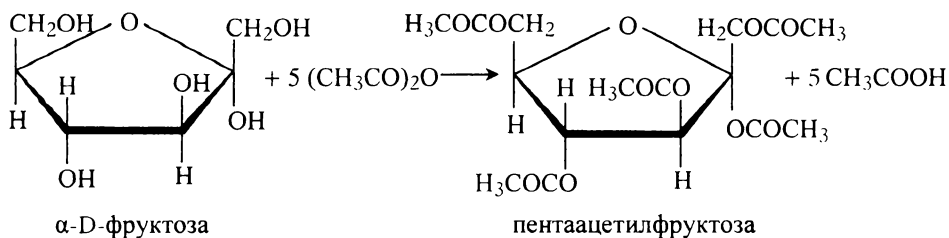
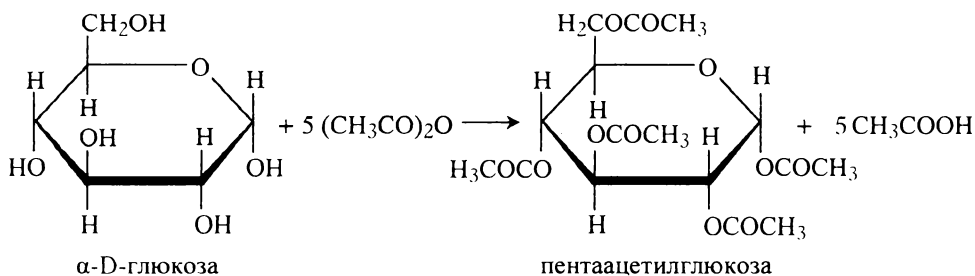
Определя се от наличието на няколко ОН-групи в молекулата на глюкозата и фруктозата.





Въз основа на тази реакция е установено, че глюкозата и фруктозата са многовалентни алкохоли с пет хидроксилни групи (петвалентни алкохоли).

В научната литература повечето автори застъпват тезата, че естерификацията при монозахаридите протича само с пръстената форма. За глюкозата тя се изразява с уравнението:



Подобно на многовалентните алкохоли глюкозата и фруктозата взаимодействат с меден дихидроксид $\text{Cu}(\text{OH})_2$ при обикновени условия. Образува се тъмносин разтвор от меден глюкозат. С това взаимодействие се доказва, че те са многовалентни алкохоли с хидроксилни групи при съседни С-атоми.

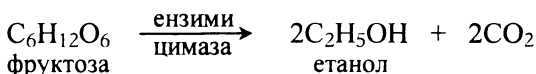
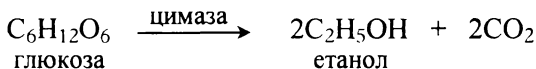
В. Реакции до цялата молекула

1. Ферментация

Ферментацията е сложен биохимичен процес. Извършва се в микроорганизмите при анаеробни условия.

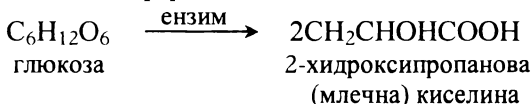
а) алкохолна ферментация

Алкохолната ферментация се извършва под действието на различни ферменти. Алкохолната ферментация на глюкозата и фруктозата протича в присъствие на ензима цимаза.



б) други видове ферментация

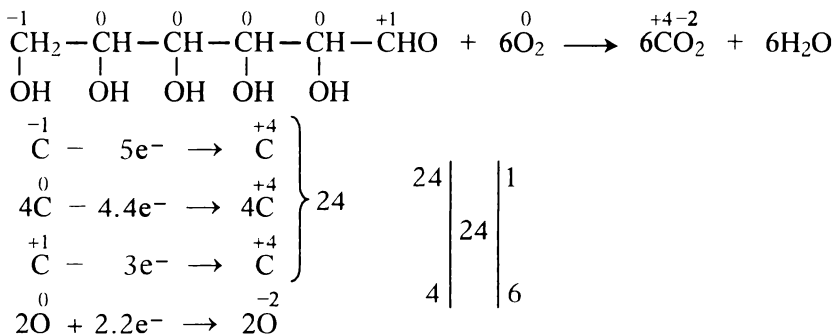
Известни са и други видове ферментация, в резултат на които глюкозата се превръща в млечна киселина, ацетон, изопропилов алкохол и др. Пример с млечнокиселата ферментация на глюкозата:



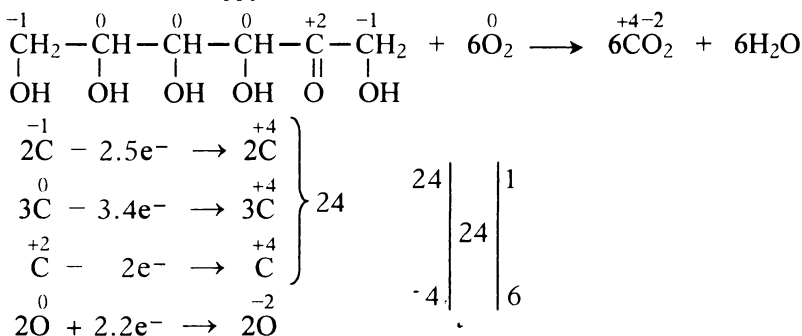
Г. Горене

Подобно на изучените до сега органични съединения глюкозата и фруктозата горят с отделяне на въглероден диоксид и вода. Тази реакция също засяга цялата молекула.

1. Окисление на глюкоза



2. Окисление на фруктоза



Реакции, доказващи строежа на D-глюкозата

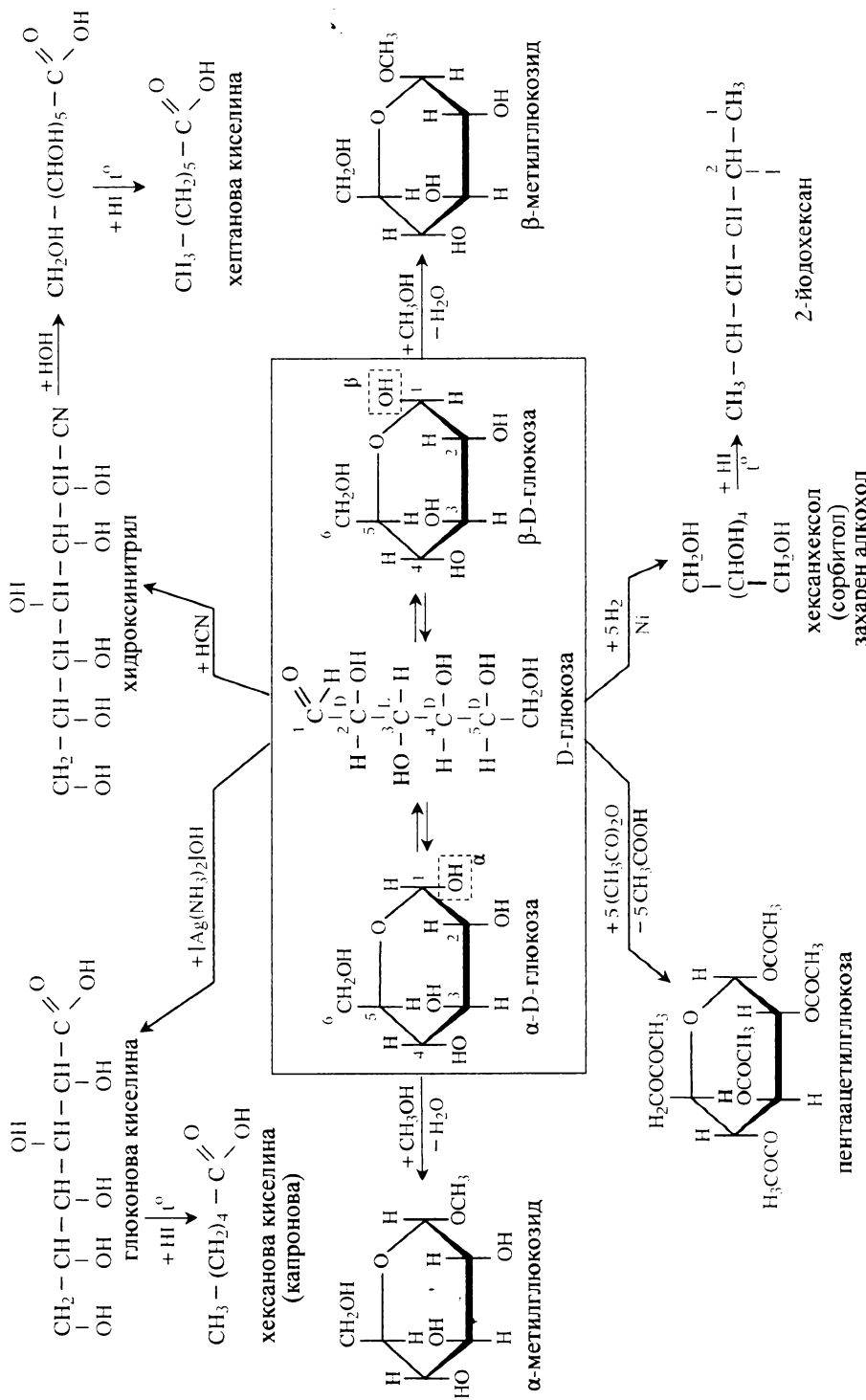
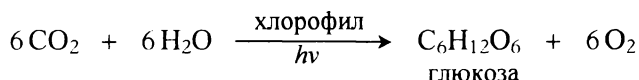


Схема 16.

Извод: Изучените монозахариди имат свойства на съответните карбонилни производни и на многовалентни алкохоли. Взаимното влияние на функционалните групи определя специфичните особености в свойствата им, различни от тези на алкохолите и карбонилните съединения. Поради взаимното влияние на карбонилна $>C=O$ и хидроксилна $-OH$ групи алдози и кетози се различават по-малко, отколкото алдехиди и кетони.

IV. Образуване, разпространение, употреба и значение

Глюкозата се получава в зелените растения, вследствие процеса фотосинтеза, при което в растенията се натрупват въглехидрати, а в атмосферата се отделя кислород.



Фруктозата се получава при изомеризация на глюкозата. Процесът също се извършва в растенията.

При окисление на глюкозата в тъканите се освобождава енергия, необходима за живота на организмите.

В черния дроб глюкозата се превръща в гликоген. При нарушаване обмена на глюкозата в организма, съдържанието ѝ в кръвта нараства - захарен диабет.

Поради лесното усвояване на глюкозата от организма, тя се използва като лечебно средство в медицината. Фруктозата се усвоява по-добре от диабетично болни и затова влиза в състава на техните храни.

Пчелният мед е естествен биологичен продукт, който съдържа 80% глюкоза и фруктоза – в равни части.

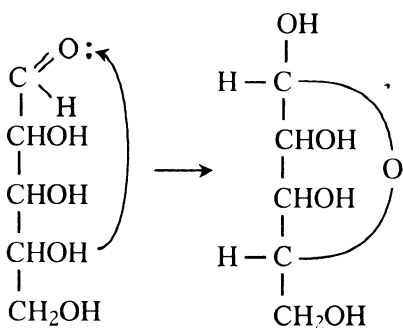
Монозахаридите имат важно биологично значение. Те са основна съставна част на храната. Участват при изграждането на нуклеиновите киселини (рибоза и дезоксирибоза), както и на някои витамини (аскорбинова киселина) и др. В медицината монозахаридите се използват като храна за тежко болни, при сърдечни заболявания и др.

V. Други монозахариди – рибоза и 2-дезоксирибоза

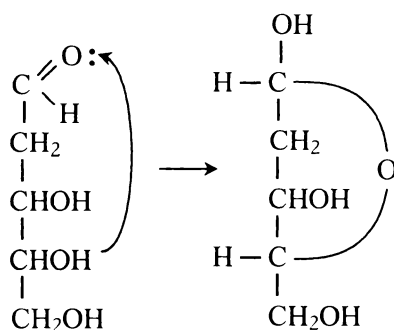
Рибозата е алдопентоза. Подобно на глюкозата тя съществува както в алдехидна, така и в пръстена форма. Дезоксирибозата също е алдопентоза. В сравнение с рибозата съдържа една хидроксилна група по-малко, т.е. при втория C-атом няма кислород (2-дезоксид).

Посочихме, че пентозите съществуват както в алдехидна така и в пръстена форма.

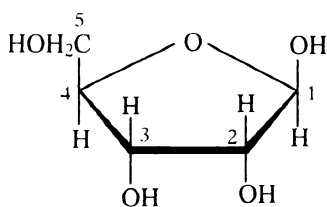
D-рибозата и 2-дезоксид-рибозата са основни градивни единици на нуклеиновите киселини, от които може да се получат. Влизат в състава на РНК (рибонуклеинови киселини).



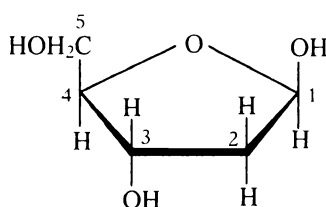
D-рибоза



2-дезоксид-рибоза



рибоза



2-деоксирибоза

ДИЗАХАРИДИ, ЗАХАРОЗА

ДИЗАХАРИДИ

I. Определение

Дизахариди са въглехидрати, чиито молекули може да се разглеждат като получени от две молекули монозахарид чрез отделяне на една молекула вода или те са олигозахариди, чиито молекули при хидролиза дават по два монозахарида – еднакви или различни.

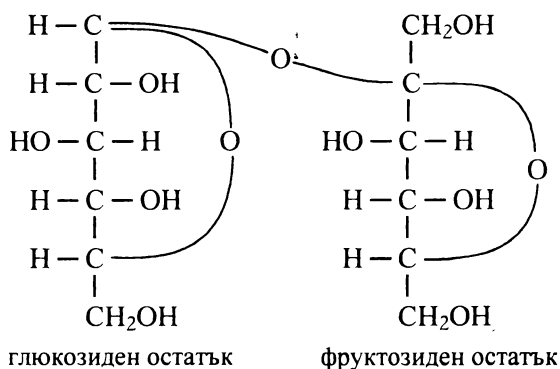
II. Състав и строеж

В зависимост от начина на свързване (начина на обезводняване) на двата монозахарида дизахаридите биват два вида (два типа).

1. Трехалозов тип дизахариди

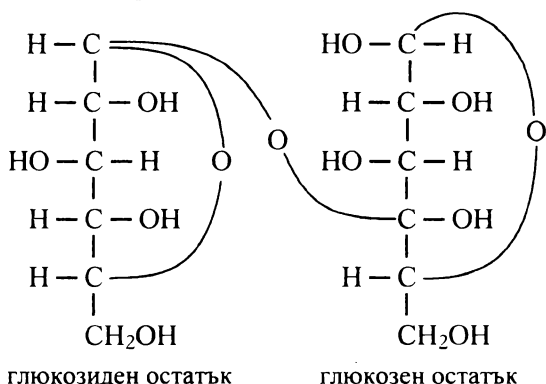
При тях обезводняването се осъществява между двете гликозидни ОН-групи. Такава е захарозата.

При трехалозов тип захарили липсва по-реактивоспособната гликозидна ОН-група, ето защо те не проявяват редуционни свойства. Затова се наричат нередуцивни захари. На същото основание те нямат α - и β -форми.

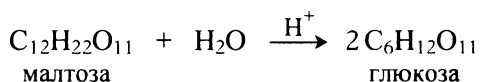


2. Малтозов тип дизахариди

При тях обезводняването се извършва между една гликозидна и една обикновена ОН-групи. Например:



Те притежават гликозидна ОН-група, която е по-реактивоспособна от другите ОН-групи. Затова дизахаридите от малтозов тип проявяват редукционни свойства. Наричат се редуктивни дизахариди. Малтозата е редуктивна захар. При нейната кисела хидролиза се получава само глюкоза. По това тя се различава от обикновената захар. На същото основание те имат α - и β -форми.



От примерите се вижда, че в състава на дизахаридите влизат монозахариди в циклична форма. Това важи и за полизахаридите.

Природните дизахариди са изградени почти изцяло от хектози. Често срещани в природата са захароза, малтоза, лактоза. Отговарят на молекулна формула $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$. Различават се по вида и начина на свързване на монозахаридните остатъци.

ЗАХАРОЗА (ОБИКНОВЕНА ЗАХАР)

I. Състав и строеж

При загряване захарозата се стапя, карамелизира и овъглява с отделяне на водни пари. Овъгляването показва, че в молекулата си съдържа въглерод, а отделянето на водни пари – водород и кислород. Следователно молекулата ѝ е изградена от атоми на елементите въглерод (C), водород (H), кислород (O).

Чрез количествен анализ е установено, че брутната ѝ молекулна формула е $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Предполагаемите функционални групи може да се докажат със съответни реакции. Те са отразени в таблица 7.

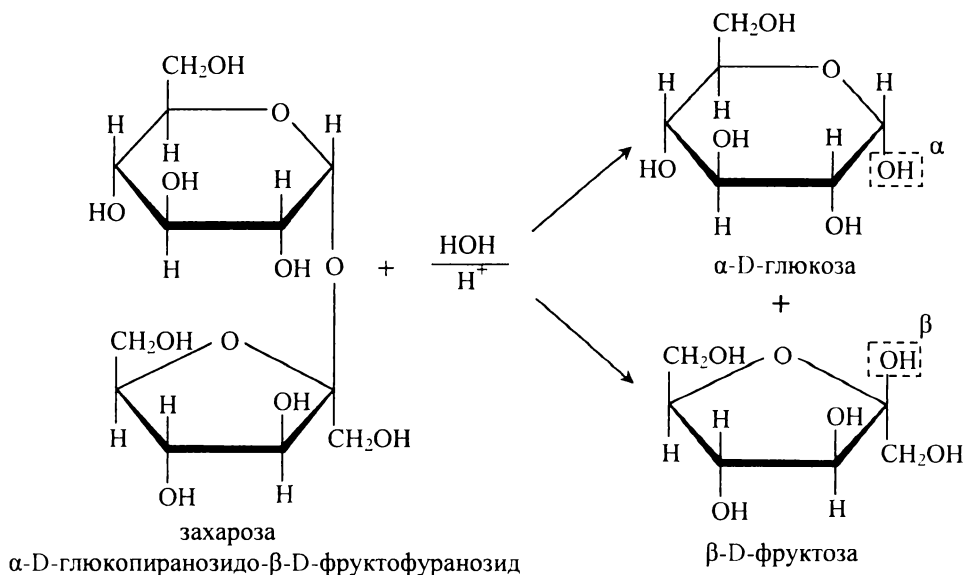
Реакция	Резултат	Заклучение
$C_{12}H_{22}O_{11} +$ органолептично → 	Сладък вкус	Многовалентен алкохол
$Cu(OH)_2$ → обикн. условия	Разтворът придобива син цвят	Многовалентен алкохол
$Cu(OH)_2$ → 	Избистряне на разтвора	Многовалентен алкохол. Дава разтворим калциев захарат
$[Ag(NH_3)_2]OH$ → нагряване (водна баня)	Не се наблюдава “сребърно огледало”	Няма свободна алдехидна група
$[Ag(NH_3)_2]OH$ → след нагряване в кисела среда H^+ (HCl, H_2SO_4)	“Сребърно огледало” диспергирано $Ag \downarrow$, след кисела хидролиза	Съдържа алдехидна група (за глюкоза)
$Cu(OH)_2$ → след нагряване H^+	“Медно огледало” $Cu_2O \downarrow$ керемидено червено, след кисела хидролиза	Съдържа алдехидна група (за глюкоза)

Таблица 7. Доказване строежа на захарозата

В молекулите всички връзки са ковалентни, защото се осъществяват между атоми на елементи с неметален химичен характер.

Захарозата се хидролизира и от α и β -ензими, затова най-вероятно тя е изградена от α -D-глюкоза (α -D-глюкопираноза) и β -D-фруктоза (β -D-фруктофураноза), които участват с пръстените си форми, чрез трехалозов тип обезводняване, т.е. обезводняването се извършва при гликозидните OH-групи.

Захарозата е дизахарид. Молекулата ѝ е изградена от два монозахаридни остатъка – глюкозен и фруктозен. Петчленният хетеропръстен на фруктозата е в β -форма. Той е нестабилен.



II. Физични свойства

Захарозата е безцветно кристално вещество с молекулен строеж, сладък вкус, добре разтворимо във вода и практически неразтворимо в етанол и други органични разтворители.

При загряване в зависимост от чистотата ѝ, тя се стапя ($160 - 185^{\circ}\text{C}$), като образува аморфна, прозрачна маса, наречена бонбонена захар. При висока температура тя се карамелизира и овъглява с отделяне на водни пари.

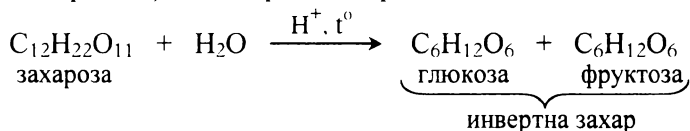
III. Химични свойства

1. Реакции за многовалентни алкохоли

Захарозата съдържа хидроксилни групи при съседни С-атоми и дава реакции, характерни за многовалентните алкохоли. С меден дихидроксид $\text{Cu}(\text{OH})_2$ образува меден захарат, а разтворът придобива тъмносин цвят. С калциева основа $\text{Ca}(\text{OH})_2$ образува разтворими калциеви захарати. Може да се естерифицира.

2. Хидролиза

Захарозата хидролизира при загряване в присъствие на киселини (H^+ кисела хидролиза) до инвертна захар.

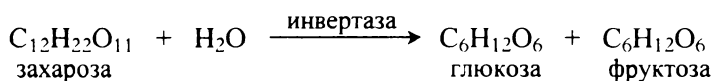


Хидролизата на захарозата е необратим процес. При хидролиза пет-атомният хетеропръстен на фруктозния остатък преминава в стабилен пръс-

тен, какъвто е в природната фруктоза. Този процес се нарича инверсия на захарта. Получената смес от равни количества глюкоза и фруктоза се нарича инвертна захар. Тя трудно кристализира и има състав като този на природния пчелен мед, т.е. пчелния мед е природна инвертна захар.

Затова при варене на сладка и конфитюри се прибавя лимонена киселина (H^+ кисела среда) и захарозата не кристализира.

В живите организми хидролизата се извършва под действие на ензима инвертаза.



Затова след кисела хидролиза разтворът дава качествените реакции за алдехидна група с $Cu(OH)_2$ - “медно огледало” и с $[Ag(NH_3)_2]OH$ - “сребърно огледало”. Това са реакции, характерни и за монозахаридите глюкоза и фруктоза, които проявяват редуccionни свойства.

Захарозата не съдържа свободна карбонилна група, затова не проявява редуccionни свойства - не редуцира разтвори на $Cu(OH)_2$ и $[Ag(NH_3)_2]OH$.

IV. Добиване и значение

Захарозата е важна съставна част на храната, която поемаме. Концентрираните разтвори на захарозата действат антисептично, което обуславя използването ѝ като консервиращо средство в хранително-вкусовата промишленост. За да се усвои от човешкия организъм, тя трябва да бъде хидролизирана до глюкоза и фруктоза. В организма това става под действието на ензими. В природата захарозата се намира (в неголеми количества) заедно с фруктозата и глюкозата в плодовете и стъблата на някои растения. Най-богати на захароза са захарното цвекло и захарната тръстика., от които се добива индустриално. При получаване на захар от тръстиката и от цвеклото се използва голямата ѝ разтворимост във вода. Захарозата се извлича с вода, при което се получават водни захарни разтвори. Към тях се прибавя варно мляко - $Ca(OH)_2$. Захарозата остава в разтвора поради образуване на разтворими калциеви захарати, а примесените органични киселини образуват неразтворими калциеви соли, които се утаяват. Захарта се възстановява чрез обработка на разтвора с въглероден диоксид, който разлага калциевите захарати, като свързва калциевите йони под формата на калциев карбонат. След това захарният разтвор се пречиства допълнително и захарта се отделя чрез кристализация.

V. Други захариди

Освен захарозата често срещани в природата дизахариди са малтозата и лактозата. Те са изомери на захарозата. Различават се от нея по начина на свързване на монозахаридните остатъци в молекулата на съответните дизахариди.

ПОЛИЗАХАРИДИ

НИШЕСТЕ И ЦЕЛУЛОЗА

ПОЛИЗАХАРИДИ

I. Определение

Полизахаридите са въглехидрати, които съдържат в молекулата си голям брой монозахаридни остатъци. Те се хидролизират до краен продукт монозахариди.

II. Класификация

Според биологичните си функции те биват:

1. Полизахариди за скелетен материал на клетката – целулоза.
2. Полизахариди с хранителна функция, запасна храна - нишесте, глико-

ген.

От тях най-важни за човека са нишестето и целулозата.

НИШЕСТЕ И ЦЕЛУЛОЗА

I. Състав и строеж

Нишестето и целулозата са незахароподобни полизахариди, изградени от атоми на елементите въглерод (C), водород (H), кислород (O). Те се изразяват с формулата $(C_6H_{10}O_5)_n$, където n определя броя на елементарните звена (глюкозидни остатъци). При целулозата броят им (n) е значително по-голям от този при нишестето.

Съставът и строежът им отчасти може да се докаже с някои реакции, отразени в таблица 8.

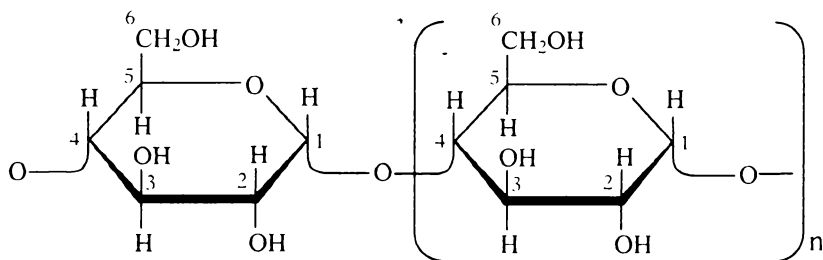
Реакции	Резултати	
	Нишесте	Целулоза
1. $[Ag(NH_3)_2]OH, t^o$	Не взаимодействат. Няма свободна алдехидна група	
2. $[Ag(NH_3)_2]OH, t^o, H^+$ -хидролиза	Реакция "сребърно огледало". Съдържат алдехидна група след кисела хидролиза	
3. Хидролиза с α -ензим	Степенна хидролиза с краен продукт α -глюкоза	_____
4. Хидролиза с β -ензим	_____	Степенна хидролиза с краен продукт β -глюкоза

Таблица 8. Доказване строежа на нишесте и целулоза

Следователно нишестето е изградено от α -глюкозни остатъци, с шестчленен хетеропръстен аналогичен на този в природната глюкоза, а целулозата - от β -глюкозидни остатъци.

Нишестето е химически нееднородно. Състои се от амилоза и амилопектин.

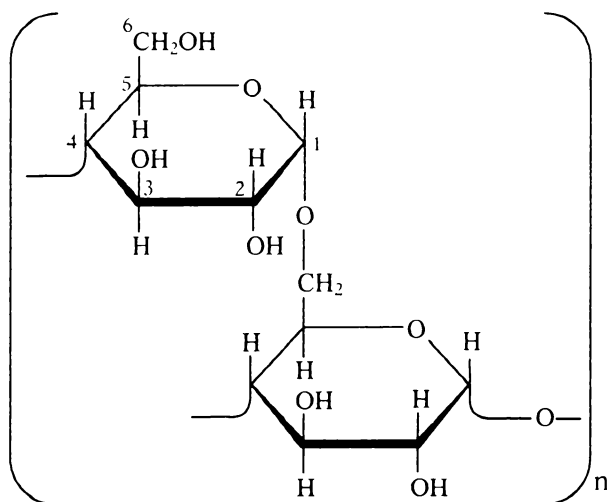
Амилозата е линеен полимер. Между α -глюкозните му остатъци се осъществява (1 α -4) свързване.



(1 α -4) свързване на глюкозните остатъци в амилозата

Т.е. външномолекулното обезводняване се осъществява между глюкостидната OH-група на едната молекула глюкоза (1 α) и OH-групата при четвъртия C-атом от другата молекула.

Амилопектинът е разклонен полимер. Между α -глюкозните му остатъци се осъществява освен (1 α -4) свързване и (1 α -6) свързване.



(1 α -6) свързване на глюкозните остатъци в амилопектина

Тук външномолекулното обезводняване се осъществява между глюкостидната OH-група на едната молекула глюкоза (1 α) и OH-групата при шестия C-атом от другата молекула глюкоза.

Броят на глюкозните остатъци в молекулата на амилозата е голям и различен в различните растения. Тя е смес от макромолекули с различна молекулна маса. Амилозата е биополимер и принадлежи към групата на високомолекулните съединения.

Макромолекулата на аминопектина е силно разклонена. Разклонените вериги на амилопектина са по-къси от линейните вериги на амилозата, но амилопектинът има по-голяма молекулна маса от амилозата, поради големия брой разклонения.

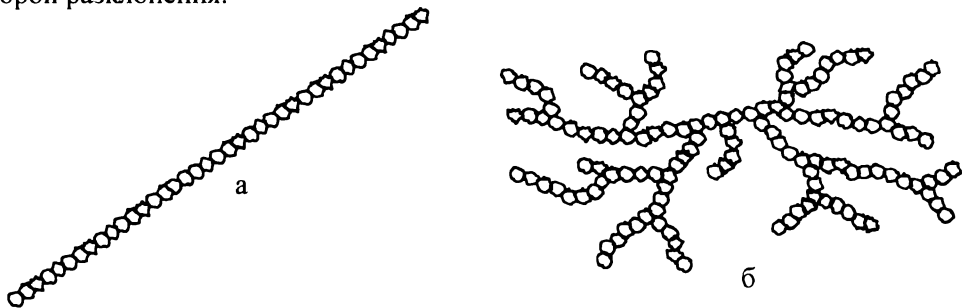


Схема 17. Схематично представяне на макромолекулите на:
а) амилоза ; б) амилопектин

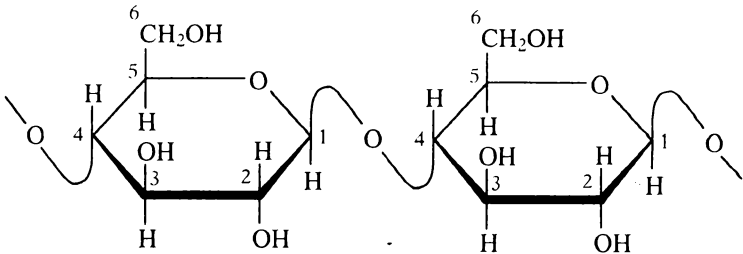
По важните характеристики на нишестето са дадени в таблица 9.

Характеристики	Амилоза	Амилопектин
Брой на глюкозните остатъци	200 – 1 000	600 – 6 000
Молекулна маса	30 000 – 50 000	200 000 – 1 000 000
Форма на молекулата	линейна	разклонена
Разтворимост в гореща вода	разтворима	неразтворим
Оцветяване от йод	синьо	виолетово

Таблица 9. Някои характеристики на нишестето

При целулозата между β-глюкозните остатъци се осъществява (1β-4) свързване.

Обезводняването е аналогично на това при амилозата, но глюкозата е в β-форма. За разлика от нишестето броят на глюкозните остатъци в целулозата е много по голям. Всеки глюкозен остатък съдържа по три ОН-групи, затова тя може да се запише и със следната формула: $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$.



(1β-4) свързване на глюкозните остатъци в целулозата

За разлика от нишестето молекулите на целулозата имат само линейна структура. Отделните макромолекули се свързват с водородни връзки, въз-

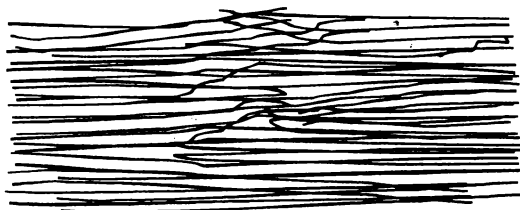


Схема 18. Схема на снопче от макромолекули на целулозата

никващи между ОН-групите и образуват снопчета (нишки), т.е. влакнестата структура (схема 18).

Целулозата също е природен биополимер и спада към високомолекулните съединения.

II. Физични свойства

Нишестето е бяло аморфно вещество, без вкус и малко разтворимо във вода. В гореща вода набъбва и образува разтвор с особени свойства (кола), който при охлаждане се превръща в нишестен клей. При загряване постепенно се овъглява без да се стапя.

Целулозата е бяло твърдо влакнесто вещество, без вкус. При загряване също се овъглява, без да се стапя. Неразтворима във вода и в повечето разтворители, тъй като молекулите ѝ са свързани със здрави водородни връзки. Тя се разтваря само в някои разтворители:

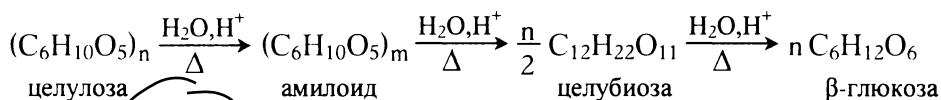
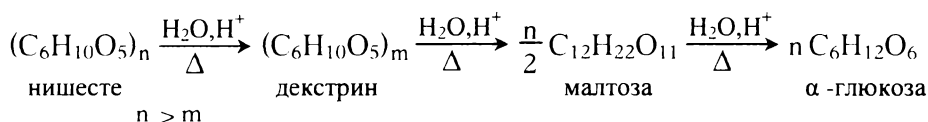
- швайцеров реактив - амонячен разтвор на меден дихидроксид, съдържащ тетрааминмеден (II) хидроксид $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$;
- силно кисели разтвори на SnCl_2 или ZnCl_2 в 37% солна киселина.

Разтварянето обаче се дължи на химични промени. Ако такъв разтвор се пропусне през филер в баня (H^+) се получава влакно от изкуствена коприна.

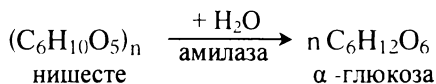
III. Химични свойства

1. Хидролиза

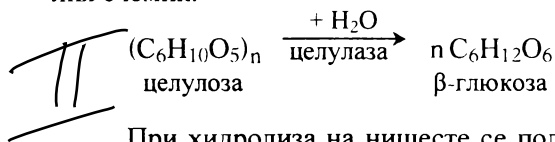
Хидролизата на нишестето и целулозата е степенен процес, който минава през различни междинни продукти. Протича в кисела среда при загряване.



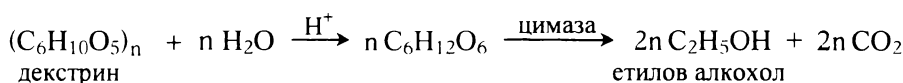
Хидролизата може да протече и при обикновени условия под действие на ензими – амилаза, целулаза. Такава хидрилиза се извършва в живите организми.



Амилазата се съдържа в слюнката, в панкреатичната жлеза, в покълналия ечемик.



При хидролиза на нишесте се получава декстрин. От него се получава етилов алкохол.



Т.е. от нишестето може да се получи етилов алкохол.

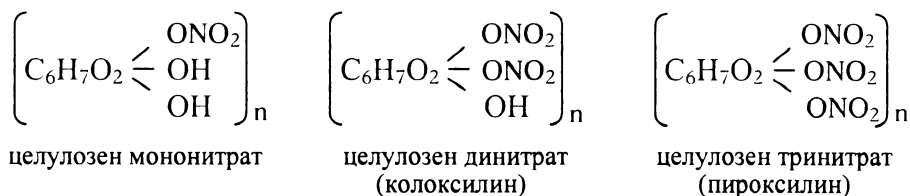
Хидролизата на целулозата се използва за получаване на глюкоза от дървесни отпадъци. Получената глюкоза се използва като хранителна среда за развитие на фуражни дрожди, за получаване на етилов алкохол и др. При обработка на целулоза с концентрирана H_2SO_4 и промиване с вода се получава амилоид, който се използва за получаване на пергаментова хартия.

2. Естерификация

Практическо приложение намират само естерите на целулозата.

а) целулозни нитрати

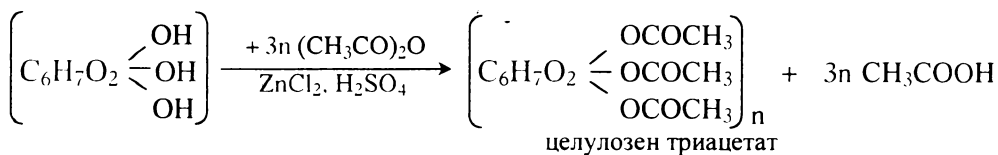
Те се получават при действие на нитрирна смес (KNO_3 и $K_2H_2SO_4$) върху целулоза. В зависимост от условията се получават различни продукти:



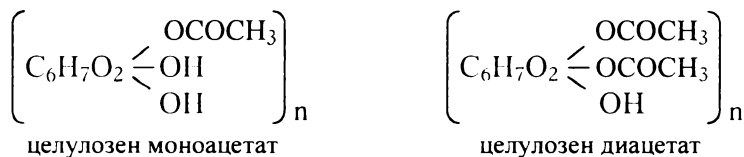
По външен вид целулозните нитрати приличат на памука, но за разлика от него са лесно запалими. При обработване на целулозен нитрат с камфор се получава целулоид. Въпреки лесната му запалимост той още се използва за производство на филмови ленти и др. Пироксилинът е силно избухливо вещество. При обработването му с ацетон и други органични разтворители от него се получава бездимен барут.

б) целулозни ацетати

Естерификацията се извършва с оцетен анхидрид в сяронокисела среда или цинков дихлорид.



Съществува ацетилирана целулоза с по-ниско ацетатно съдържание: моно и диацетати



За разлика от нитратите, ацетатите са незапалими. От разтворите им в органични разтворители се получават лакове. При обработка на целулозен ацетат с камфор се получава целит, който се използва за направа на незапалими киноленти. От разтвори на целулозни ацетати в органични разтворители се получава ацетатна коприна - най-добрата изкуствена коприна. Тя има голяма здравина и трайност и не набъбва във вода.

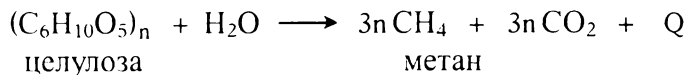
3. Качествена реакция за нишесте

С йодна тинктура (алкохолен разтвор на йод) нишестето образува съединение с характерно синьо оцветяване, което при загряване се разрушава, а при охлаждане отново се проявява. Тази реакция е много чувствителна и се използва за качествено откриване на нишесте.

Нишесте и целулоза не редуцират разтвори на $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ и $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

4. Ферментация

Ферментацията е биохимичен процес, който протича под действие на катализатори - ензими. За целулозата е характерна метановата ферментация.



IV. Употреба и значение

Нишестето е една от основните храни на животните и човека. То намира широко приложение в различни отрасли на промишлеността. При преработката му се получават важни за практиката вещества - глюкоза, етанол, ацетон, глицерин, декстрин.

Приложението на целулозата е също разнообразно. Във вид на влакнести материали - памук, лен и коноп, тя се използва за производство на хартия. Естерите на целулозата се използват за производство на нитроцелулозни лакове, киноленти, изкуствени влакна, колодий (от колоксилина), бездимен барут (от пироксилина) и др.

V. Разпространение

Нишестето е едно от най-разпространените вещества в растителния свят. Образува се в зелените части на растенията в резултат на процеса фотосинтеза. Натрупва се в корените и в семената. Всяко растение образува и съдържа свое специфично нишесте. То служи за резервна храна и се отлага във вид на малки зрънца, които в различните растения имат различна форма, големина и вътрешен строеж. Най-много нишесте се съдържа в зърната на ориза (до 85%), на пшеницата (до 75%), на царевичата (до 72%) и в картофите (около 25%).

Целулозата е най-разпространеният въглехидрат на Земята. На нея се пада около половината от общото съдържание на въглерод в биосферата. Ежегодно в растенията се синтезират 10^{11} тона целулоза. Голяма количество целулоза се съдържа в дървесината (около 50%) и във влакнодайните растения - памук, лен, коноп и др. Памукът е почти чиста целулоза.

ПОЛЗВАНА ЛИТЕРАТУРА

1. Учебници

- 1.1. Марко Кирилов, Здравка Малчева, Галин Петров и др., Химия за 9 клас, 1989 г. и стереотипни издания.
- 1.2. Иван Бинев, Лада Антонова, Вихра Йомтова и др., Химия за 9 клас, 1989 г. и стереотипни издания.
- 1.3. Георги Близнаков, Лена Недялкова, Елена Гергова и др., Химия за 10 клас 1990 г. и стереотипни издания.
- 1.4. Добри Лазаров, Людмила Генкова, Стефан Караиванов и др., Химия за 10 клас 1990 г. и стереотипни издания.

2. Научна литература

- 2.1. Г. Петров, Увод в органичната химия, изд. "Наука и изкуство", София, 1981.
- 2.2. Р. Моррисон и Р. Бойд, Органическая химия, изд. Мир, Москва, 1973.
- 2.3. Дж. Марч, Органическая химия, I, II, III, IV т, изд. Мир, Москва, 1987.
- 2.4. Н. Л. Глинка, Общая химия, изд. Ленинград, 1983.
- 2.5. М. Ногради, Стереохимия, изд. Мир, Москва 1984.

Анастасия Шубанова

ОРГАНИЧНА ХИМИЯ
ЗА КАНДИДАТ-СТУДЕНТИ И УЧЕНИЦИ

Българска. Трето преработено издание
Формат 70 x 100/16. Печатни коли 18

Издателство "Мултипринт"
София

Цена 10 лева

Предложената ОРГАНИЧНА ХИМИЯ е предназначена за кандидат-студенти, които ще полагат приеман изпит по химия в СУ “Климент Охридски”, Медицински университет - София или други висши училища в страната и за ученици от специализираните паралелки с разширено изучаване на химия, както и за ученици с добри познания по химия.

Поднесената информация отразява обобщен учебен материал от действащото учебно съдържание на всички учебници за СОУ. На места е допуснато повишение на научното ниво. Това се налага от “скритата” или непълна информация, отразена в учебниците, съобразена е със специфичността на конкурсните изпити и конкурентноспособността на кандидат-студента.

Това е трето преработено издание, съобразено с изискванията на медицинските университети и други висши училища в страната за кандидат студентските изпити.

10 лв.