

ГАНКА РОБОВА

ЛИЛИЯ ВЕЛИЧКОВА

ТЕМИ

ПО ОРГАНИЧНА ХИМИЯ

ЗА УЧЕНИЦИ

И КАНДИДАТ-СТУДЕНТИ



АБАГАР

ГАНКА РОБОВА

ЛИЛИЯ ВЕЛИЧКОВА

ТЕМИ
ПО ОРГАНИЧНА ХИМИЯ
ЗА УЧЕНИЦИ
И КАНДИДАТ-СТУДЕНТИ

Издателство “**Абагар**”
Велико Търново

© Ганка Робова, Лилия Величкова, автори
© Борислав Ангелов, компютърен дизайн на корицата
© Издателство "Абагар", Велико Търново
ISBN 954-427-590-8

Внимание!

Направата на това “електронно” копие на учебника не е с цел подбиване на бизнеса на издателството. То бе направено поради абсолютната липса на официална електронна алтернатива на съответното печатното издание на учебника. Редно е издателствата да обмислят възможността за предоставяне на учебниците си в ИСТИНСКИ електронен формат на определена от тях, адекватна надявам се цена.

МОЛЯ НЕ ИЗПОЛЗВАЙТЕ ТОВА КОПИЕ С КОМЕРСИАЛНА ЦЕЛ!

И ако ви е било от полза, моля закупете печатното издание на учебника :)

СЪДЪРЖАНИЕ

1. Структурна теория	7
• Класическа структурна теория	7
• Пространствен строеж на органичните съединения	13
• Електронен строеж на органичните съединения. Хибридизация на АО	18
• Електронни ефекти в молекулите на органичните съединения	27
• Изомерия	31
• Номенклатура на органичните съединения	37
2. Въглеродороди. Наситени въглеродороди - алкани	40
3. Алкени	60
4. Алкини	75
5. Арени (ароматни въглеродороди)	87
6. Халогенопроизводни на въглеродородите	101
7. Хидроксилни производни на въглеродородите. Алкохоли и феноли	116
8. Карбонилни производни на въглеродородите. Алдехиди и кетони	138
9. Карбоксилни производни на въглеродородите. Карбоксилни киселини	157
10. Производни на карбоксилните киселини. Соли, естери, киселинни амиди, нитрили, халогениди, анхидриди	180
11. Мазнини	196
12. Сапуни и синтетични миещи вещества	201
13. Азотосъдържащи органични съединения. Амини	206
14. Аминокиселини	224
15. Полипептиди. Белтъци	237
16. Въглехидрати	248
Приложения	277

ПРЕДГОВОР

Появата на настоящите разработки на теми по органична химия за ученици и кандидат-студенти е в отговор на предизвикателството на новите учебни програми и излизането на голям брой учебници, третиращи знанията по органична химия в средния курс на българското училище.

Заедно с положителния ефект от правото на избор на учителя и ученика възниква затруднението от критериалната база, посочена индивидуално от съответните висши училища, както и изисквания от тях набор от учебници.

Изхождайки от богатия си професионален опит при подготовката на ученици и кандидат-студенти и като съавтори на предходния комплект от учебници и помагала по органична химия (Ив. Бинев и др.), авторите подложиха на сравнителен анализ поднесеното учебно съдържание във всички предложени комплекти учебници за 9 клас, така че разработените теми да бъдат максимално пълни.

Използвани са съпоставителни таблици за строежа и свойствата на веществата. Вzeti са предвид промените в понятийния апарат, разрешени са редица терминологични проблеми съгласно номенклатурата на IUPAC.

Систематизирането на учебното съдържание за двете образователни равнища в действащите учебници може да подпомогне и ежедневната работа на учителите по химия.

Така предложените разработки на теми по органична химия дават възможност за успешно кандидатстване с конкурсен изпит по химия във всички ВУЗ.

От авторите

СТРУКТУРНА ТЕОРИЯ

Органичната химия е дял от химичната наука, който изучава органичните вещества – съединенията на въглерода.

Наименованието *органични вещества* е въведено от шведския учен Й. Я. Берцелиус (1807 г.) за веществата, които се срещат в растителните и в животинските организми. Много десетилетия след Берцелиус учените установили, че органичните съединения не бива да се свързват еднозначно само с живите организми. С усъвършенстване на методите за синтез били получени вещества, които не се създават в организмите, но по състав, строеж и свойства са органични. Техният брой непрекъснато нараства. Елементният състав на тези съединения показва, че всичките те съдържат елемента въглерод. Това дава основание на немския учен А. Кекуле да нарече органичната химия **химия на съединенията на елемента въглерод**. Съвременната *органична химия* разглежда съединенията на елемента въглерод независимо от техния произход, с изключение на въглеродния оксид CO , въглеродния диоксид CO_2 , въглеродната киселина H_2CO_3 и нейните соли карбонатите, които са обект на изучаване в *неорганичната химия*. Освен въглерод в състава на органичните съединения участват и елементите водород, кислород, азот, сяра, хлор и други. Известни са над 10 милиона органични съединения, докато броят на неорганичните вещества е едва около 1 милион.

Органичните вещества се изучават в обособен дял на науката химия – *органична химия*, защото са много на брой, имат специфичен строеж и свойства и огромно значение за жизнените процеси и за практиката.

Голяма част от органичните съединения – белтъци, ферменти, въглехидрати, мазнини, витамини, нуклеинови киселини, *имат важно биологично значение*. Редица органични вещества оказват токсично влияние върху човека, върху животните и растенията и замърсяват околната среда.

Основоположници на структурната теория са трима големи учени: А. Кекуле, А. Купър и А.М. Бутлеров, работили независимо един от друг.

I. Предпоставки за създаването на структурната теория

През първата половина на XIX век е установен съставът на голям брой неорганични и органични съединения. Това натрупване на факти води до важни открития:

* Получени са и са изследвани съединения, които имат еднакъв състав, но различни свойства. Явлението е наречено **изомерия**, а съединенията – **изомери** (от гр. *исос* = еднакъв, и *мерос* = част), от Берцелиус.

* Открита е **валентността** като свойство на атомите на елементите да се свързват с точно определен брой атоми от други химични елементи от Франкланд.

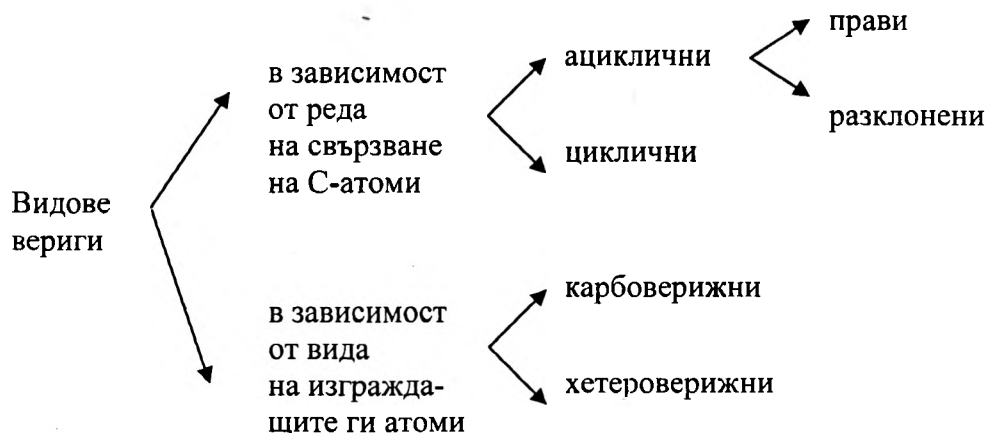
* Установени са **особеностите на въглеродния атом** от Кекуле и Купър, а именно:

– в органичните съединения въглеродът се явява в четвърта валентност;

– въглеродните атоми притежават свойството да се свързват помежду си, като образуват въглеродни вериги.

* Утвърдена е атомно-молекулната теория. Уточнени са основните понятия в химията – атом, молекула, атомна и молекулна маса и др.

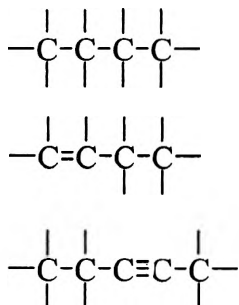
Въглеродните атоми имат уникалното свойство да се свързват непосредствено помежду си както с единични, така и с кратни (двойни, тройни) връзки, като образуват здрави въглеродни вериги. Купър въвежда черти за означаване на валентните връзки в съединенията.



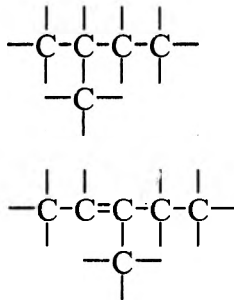
Например:

Отворени (ациклични)

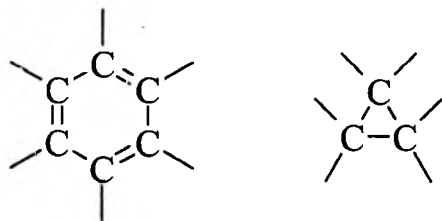
Прави



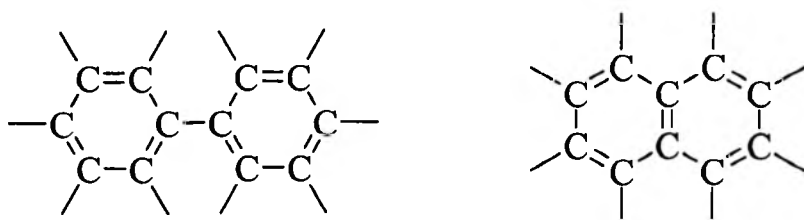
Разклонени



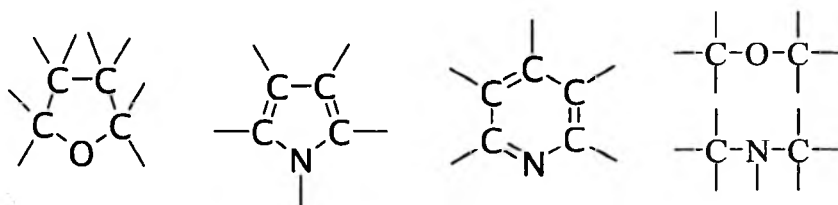
Затворени (циклични)



Известни са затворени въглеродни вериги, с два и повече цикъла, свързани помежду си по различен начин:

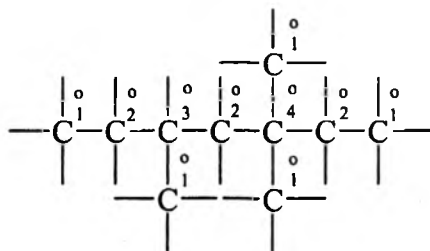


Съществуват и вериги с включени хетероатоми в тях:



Видове въглеродни атоми

Въглеродните атоми във верига с прости връзки биват: първични, когато са свързани с един въглероден атом (бележат се с ⁰1), вторични, ако са свързани с два (⁰2), третични (⁰3) и четвъртични (⁰4) ако са свързани съответно с три и четири въглеродни атома:



Правите вериги с прости връзки съдържат само първични и вторични, а разклонените (освен тях) и третични и четвъртични въглеродни

атоми. Крайните въглеродни атоми в главната верига и в разклоненията винаги са първични.

Бутлеров пръв въвежда термина структура (от латинското *structura* = строеж, устройство), откъдето идва названието **структурна теория**. Под структура той разбира ред и начин на свързване на атомите в молекулата. Тази идея е сходна с идеите на Кекуле и Купър. Заслугата на Бутлеров е, че той не само въвежда понятието структура, но и създава структурната теория.

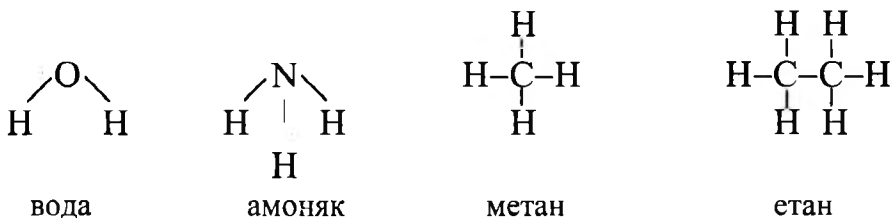
II. Същност на структурната теория

В средата на XIX в. за разлика от учените, които не допускат, че молекулният строеж на веществата е познаваем, руският учен Ал. Бутлеров бил дълбоко убеден, че **молекулната структура е познаваема**. Своята теория, наречена структурна теория, той излага на конгреса на естествонауките през 1861 г. в Германия. Основното понятие в теорията му е **химична структура**.

Прието е основните положения на структурната теория да бъдат формулирани по следния начин:

• **Първо основно положение:** Атомите в молекулите са свързани в строго определен ред, съобразно тяхната валентност.

Оттук следва, че всяко химично съединение има строго определен химичен строеж, който се изразява с една единствена структурна формула. Например структурните формули на някои неорганични съединения с молекулен строеж – вода, амоняк и други, както и структурните формули на някои органични съединения са:



Тези пълни структурни формули са неудобни за писане. Затова се използват съкратени (кондензирани) формули, в които валентните черти не се изписват или се изписват само част от тях (а, б):

а) пропан $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_3$ и $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$

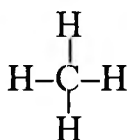
б) пропен $\text{CH}_3\text{—CH=CH}_2$ и $\text{CH}_3\text{CH=CH}_2$

По-правилно е тези структурни формули да се наричат **конституционни**, тъй като те отразяват само реда и начина на свързване на атомите в молекулите на съединенията, т. е. тяхната **конституция** (устройство).

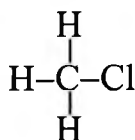
В по-широк смисъл понятието структура освен конституцията включва размера и формата на молекулите природата на химичните връзки в тях и др.

Функционални групи

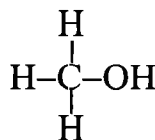
Ако във въглеродните вериги свободните валенции се наситят с водородни атоми, получават се конституционните формули на въглеводородите. Ако някои валенции се наситят с други атоми или атомни групи, получават се конституционни формули на производни на въглеводородите, например:



метан



хлорометан



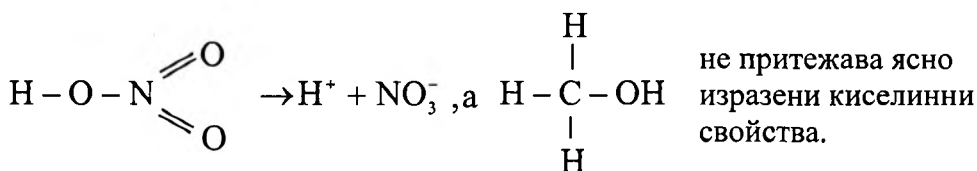
метилов алкохол

Хлорометанът и метиловият алкохол са съответно хлорно и хидроксилно производно на метана, а хлорният атом и хидроксилната група са **функционални групи** на тези съединения. Функционалните групи служат като основа за класификацията на огромния брой органични съединения в класове с общи свойства. Това улеснява извънредно много изучаването на органичните съединения по класове, което иначе практически би било невъзможно.

• **Второ основно положение:** Атомите в молекулите взаимно си влияят. Това означава, че молекулата не е механичен сбор от независещи един от друг атоми. В нея съставлящите я атоми губят своята индивидуалност и придават само част от свойствата си на общата частица – молекулата.

Например: водата реагира с натрий, метанът не реагира. Причината е различното влияние на кислорода и въглерода върху водородните атоми, свързани с тях. Този пример показва, че водородният атом загубва своята индивидуалност и се отнася по различен начин в двете молекули.

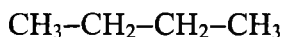
Второто основно положение намира потвърждение и в разликите в свойствата на съединения с една и съща функционална група. Например: в молекулите на HNO_3 и CH_3OH има по една OH -група, свързана с различни атоми, което довежда до съществени разлики в свойствата им. Във воден разтвор HNO_3 се дисоциира електролитно, отделя H^+ , които променят цвета на лакмуса в червено:



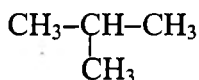
Други примери са: алкохоли и феноли, мастни и ароматни киселини, мастни и ароматни амини и др. От съвременно гледище това се обяснява с електронните ефекти (индукционен и мезомерен) на атомите и атомните групи в молекулите.

• **Трето основно положение:** *Свойствата на съединенията се определят не само от техния качествен и количествен състав, но и от строежа на молекулите им.*

Бутлеров е предвидил, че със състав C_4H_{10} може да има две съединения със следните структурни формули:



n-бутан



i-бутан

Двата въглеводорода имат някои различни физични свойства: напр. n-бутан кипи при $-0,5^\circ\text{C}$, а i-бутан – при -11°C . Тези разлики Бутлеров обяснява с различния строеж на техните молекули.

С третото основно положение на класическата структурна теория се обяснява явлението структурна, конституционна изомерия – съществуването на съединения с еднаква молекулна формула, т. е. с еднакъв качествен и количествен състав и молекулна маса, но с различни физични, а в някои случаи и химични свойства.

III. Значение на структурната теория

Структурната теория е валидна за всички химични съединения – и неорганични, и органични. Тя оказва особено положително влияние на развитието на органичната химия и на органичния синтез. Тя обобщава и систематизира известния дотогава фактически материал, но служи и за научни предвиждания.

IV. Развитие на структурната теория

Структурната теория търпи своето развитие главно в следните две направления:

- разположението на атомите в пространството – стереохимия, (от гръцки *stereo* = пространство).

- изясняване на природата на химичната връзка на основата на теориите за строежа на атома – електронен строеж на молекулите.

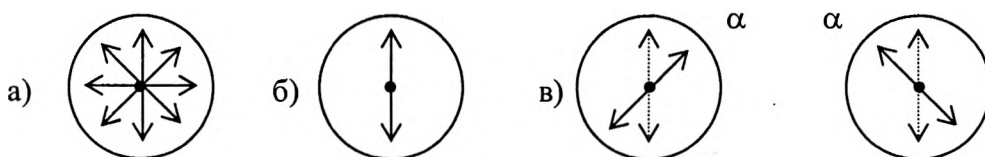
1. Пространствен строеж на молекулите. Стереохимична теория на Ван'т Хоф и Льо Бел

Пространствен строеж на органичните съединения

Класическата структурна теория (1858–1861) и класическите структурни формули водят до представата, че молекулите на органичните съединения са плоски (двумерни). По-късно се заражда идеята, че макар и невидими, молекулите представляват малки телца с три измерения в пространството, подобно на телата във видимия свят. Тази идея е развита по-нататък от Ван'т Хоф и Льо Бел (1874 г.), които независимо един от друг създават **стереохимична хипотеза**. Стимул за нейното създаване е бил стремежът да се обясни откритата от Пастьор **оптична изомерия**, която не може да се обясни с класическата структурна теория.

Био, Пастьор – оптична активност и оптична изомерия

В 1815 г. френският физик Био открива у някои съединения оптична активност – способност да въртят плоскостта на поляризираната светлина. Обикновената светлина представлява сноп лъчи, които при излизането си от източника, по пътя на разпространението си трептят в много равнини (плоскости) – неполяризирана светлина (а). След преминаване през кристална призма-поляризатор всички лъчи започват да трептят в една плоскост. Светлината става плоско поляризирана (б). При пропускане през оптично активно вещество то предизвиква завъртане на плоскостта на поляризираната светлина надясно (+) или наляво (-) на определен ъгъл α (в) в зависимост от вида на веществото:



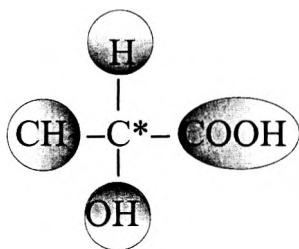
Оптично активните вещества съществуват във вид на две различни огледално противоположни форми, наречени енантиомери (от гръцкото *enantio* = противоположен). Те въртят плоскостта на поляризираната светлина на еднакъв по стойност ъгъл, но в противоположни посоки и са наречени **оптични изомери** – термин, въведен от Пастьор.

Те отговарят на определението за изомери – имат напълно еднакъв състав и химични свойства и се различават само по оптичните си свойства. По-късно (1860 г.) Пастьор постулира, че всички оптично активни съединения имат асиметрична молекулна структура: през техния пространс-

твен модел не може да се прокара равнина на симетрия (равнина, която да разделя молекулата на две еднакви части). Както вече беше споменато, чрез класическите структурни формули не могат да бъдат изразени (представени) оптичните изомери, защото тези формули са плоски, а не обемни.

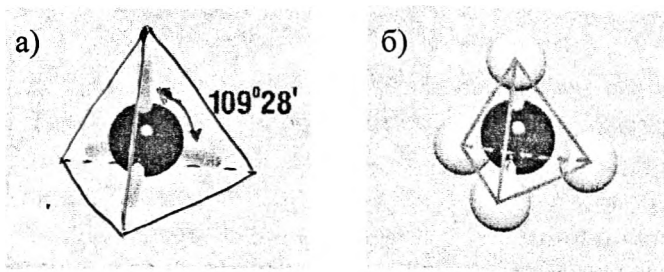
Ван'т Хоф, Льо Бел – тетраедричен модел на въглеродния атом

В 1874 г. Ван'т Хоф и Льо Бел откриват, че всички познати дотогава оптично-активни съединения съдържат поне един въглероден атом, свързан с четири различни заместителя (атоми или атомни групи), наречен **асиметричен въглероден атом**. Такава е например млечната киселина, открита от Шееле един век преди това (1780 г.)



С кръг са оградени четирите различни заместителя при асиметричния въглероден атом, означен със звездичка

От този факт Ван'т Хоф прави извод, че четирите заместителя при въглеродния атом не лежат в една равнина, както в класическите структурни (конституционни) формули, а са разположени по върховете на тетраедър (в тримерното пространство). Така се стига до идеята за **тетраедричен модел на въглеродния атом**. Според този модел въглеродният атом се намира в центъра на тетраедър, а четирите му валенции са насочени към върховете на тетраедъра. Ако тези върхове са заети с четири водородни атома, получава се молекулата на метана.



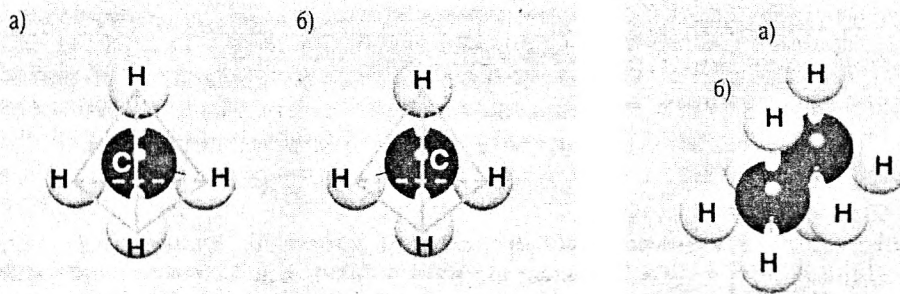
Тетраедричен модел: а) на въглеродния атом; б) на молекулата на метана

Тази фигура не е избрана случайно: полученият ъгъл от $109^{\circ}28'$ е максималният ъгъл, който могат да сключат четири лъча с общо начало, при което атомите или групите, с които е свързан въглеродният атом (наричат се заместители), са възможно най-раздалечени помежду си и се отблъскват най-малко.

Четириите връзки C-H в молекулата на метана са равностойни и

тетраедърът е правилен, а валентният ъгъл $\text{H} \overset{\text{C}}{\curvearrowright} \text{H}$ е $109^{\circ}28'$. Молекулата на метана е симетрична.

В геометрията изобилстват форми (обекти), които са **симетрични**, напр. сфера, куб, конус и др. Такава е и молекулата на метана. Характерно за тях е, че те се припокриват с огледалния си образ точка по точка.



огледална равнина

а) б) в)

а) Молекула на метана; б) нейният огледален образ;

в) Припокриване на молекулата на метана с нейния огледален образ.

Обратно, обекти, които не се припокриват с огледалния им образ, в геометрията се наричат **дисиметрични**. Представката **дис** означава противоположно качество (напр. комфорт – дискомфорт). В химията съответният термин е **хирален** (от гръцки *cheira* = ръка).

Така че една молекула е хирална, когато не се припокрива (не съвпада) с огледалния си образ. Хиралността личи най-добре при сравняване на едната ръка (дясна) с нейния огледален образ.

По-долу е показано несъвпадение (отсъствие на припокриване) между дясна ръка и огледалния и образ.

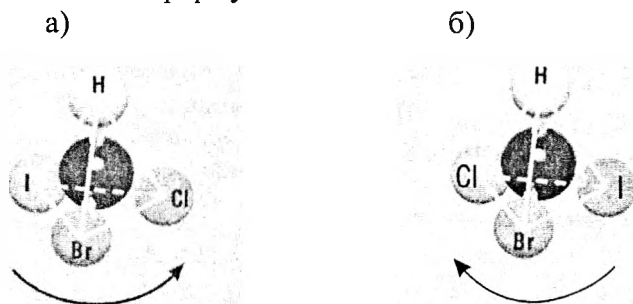


Хирален обект: а) лява ръка
б) огледалният и образ

Отсъствие на припокриване между
обект (лява ръка) и огледалния му образ

Ван'т Хоф показва, че една молекула е асиметрична, когато четири различни атома (или групи) са **подредени тетраедрично** поне около един въглероден атом на молекулата. Така той създаде **тетраедричния модел на асиметричен въглероден атом**, което всъщност е основата на стереохимичната хипотеза.

Подреждането на четири различни заместителя около асиметричния въглероден атом може да стане в две противоположни посоки. Възникват два пространствени изомера (стереоизомера, от гръцки *stereos* = пространствен) с противоположна ориентация на заместителите, напр. стереоизомерите с обща формула CHClBrI :



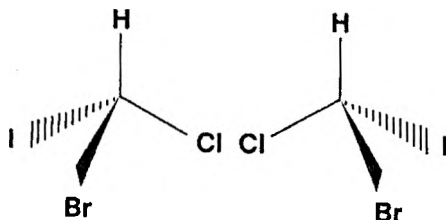
Подреждане на заместителите в CHClBrI по реда на намаляване на атомните маси $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$:

а) надясно; б) наляво, гледано от срещуположната страна на водородния атом H

Двата стереоизомера имат еднаква конституция (а това означава еднакви физични и химични свойства), но противоположно пространствено разположение на заместителите при въглеродния атом. Това обяснява и противоположните им оптични свойства – въртене на плоскостта на поляризираната светлина на еднакъв ъгъл, но в противоположни посоки. Наричат се **енантиомери** (съвременен термин, заместил термина оптични

изомери). Пространственото разположение на заместителите в енантиомерите е трайно. Нарича се **конфигурация**. Превръщането на единия енантиомер в другия става чрез разкъсване на връзки, напр. CCl_4 , и обратно присъединяване на Cl -атом от противоположната страна. Това обаче изисква значителна енергия. Определянето на конфигурацията на енантиомерите става въз основа на ред правила. Разгледаният по-горе пример е най-простият – проследяване реда на заместителите по намаляване на атомните им маси, гледано от противоположната страна на атома с най-малка маса – водородния атом.

Енантиомерите могат да се представят със следните стереоформули:



Когато се говори за енантиомери, винаги се има предвид два енантиомера. Терминът енантиомер описва отношение между два обекта. Така както обектът има само един огледален образ, така и една хирална молекула може да има само един енантиомер, заедно стават два.

Асиметричният въглероден атом, въведен от Ван'т Хоф като термин, по-късно бива наричан асиметричен център или хирален въглероден атом, хирален център. Това доведе до смесица от названия и затова в последно време (1985 г.) бе въведен нов модерен термин – **стереогенен център** (от гръцки *stereos* = пространствен, и от латински *geno* = раждам). Този център може да бъде въглероден или друг атом.

Пастър, Вислицениус, Ван'т Хоф и Льо Бел сложиха начало на **стереохимията** (пространствена химия), която претърпя огромно развитие, особено в последните десетилетия и стана основен дял в органичната химия. Енантиомерията (оптичната изомерия) е само един раздел от нея, но с голямо значение. В природата обикновено енантиомерите са много разпространени, но само по един от тях. Така например биологичните вещества са изградени от α -аминокиселини с лява конфигурация, която тук не се разглежда.

Конфигурацията и знакът за оптичното въртене не винаги съвпадат. Например млечната киселина с лява конфигурация е дясно въртяща.

Оптичната активност е свойство на някои вещества да въртят равнината на поляризираната светлина на определен ъгъл надясно или наляво. Тя се дължи на наличие на стереогенен център (атом) в молеку-

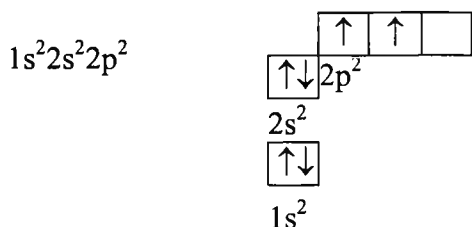
лата. Стереогенен център е атом, свързан с различни заместители в тримерното пространство. При един стереогенен център са възможни само два енантиомера, които се отнасят като предмет и огледалния му образ и те не се припокриват (при налагане не съвпадат).

Голям брой биологично важни съединения са оптично активни, например аминокиселините, белтъчни вещества, въглехидрати и др.

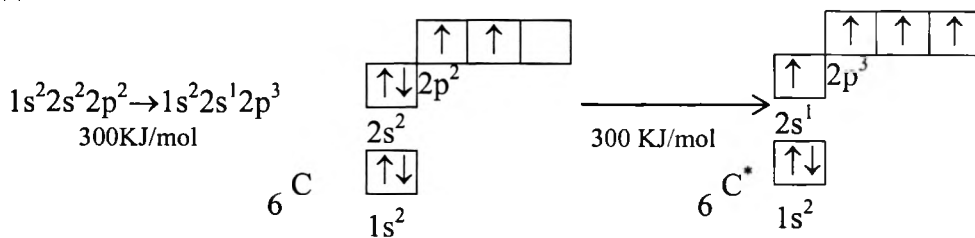
2. Електронен строеж на органичните съединения

Класическите структурна и стереохимична теории от втората половина на XIX век не дават пълна представа за строежа на органичните съединения. Новите теории за строежа на атома позволяват да се вникне по-дълбоко в природата на химичните връзки и в строежа на молекулите.

Електронната формула и енергетичната диаграма на С-атом – основен градивен елемент на органичните съединения, са:



Те отговарят на основното състояние на С-атом. Наличието на два единични валентни електрона, съгласно теорията за валентността, обуславя втората валентност на С-атом. В съединенията си обаче той е постоянно четиривалентен. Това се обяснява с преминаването на С-атом от основно във възбудено състояние в процеса на свързването му в химичните съединения:



Възбуждането е изгодно, тъй като в резултат на него единичните електрони от два стават четири. Образуват се две допълнителни връзки, при което се освобождава повече енергия от погълнатата при възбуждането.

Органичните съединения са главно неутрални молекули, в които атомите са свързани чрез ковалентни връзки. Така че изучаването на

електронния строеж на органичните съединения се свежда до изучаване на ковалентните връзки.

Три са моделите за описание на ковалентните връзки:

- Електронен модел на Люис;
- Модел с хибридни орбитали;
- Молекулно-орбитален модел.

Трите модела дават взаимно допълваща се информация. Най-често в органичната химия се използва моделът на Люис и хибридно-орбиталният модел, защото са по-нагледни. Методът на молекулните орбитали обаче позволява да се вникне по-дълбоко в структурата и реакционната способност на органичните съединения. Методът е сложен и се използва главно в специалната литература. Той обаче е подходящ и полезен при описание електронния строеж на съединения със спрегнати двойни връзки.

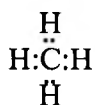
Електронен модел на Люис

Моделът на Люис се отнася главно за описание на ковалентни връзки между два съседни атома в молекулата (локализирани ковалентни връзки). Две са основните положения, върху които почива този модел, а именно:

– свързването на два атома става чрез обща електронна двойка (проста връзка). Двойната и тройната връзка се осъществяват съответно от две и три електронни двойки (4 и 6 електрона).

– октетно правило, според което атомите в молекулата се стремят да добият конфигурация на благороден газ. За елементите от втория период на периодичната система, където са най-важните органогени C, N и O, това е 8-електронната конфигурация на последния слой на неона. За водорода важи друго правило – дублетно (обвивката на хелия има 2 електрона).

За въглеродния атом в една молекула всичките 8 електрона в неговата завършена електронна конфигурация са свързващи и изграждат четирите му ковалентни връзки със съседните атоми, например с четирите водородни атома в метана:



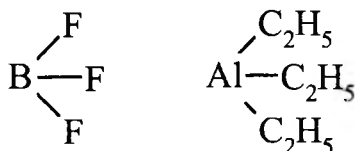
Люисовата формула обаче не дава информация за валентния ъгъл, дължината на връзките, т.е. за геометрията на метановата молекула. Тази информация се допълва от другите методи за описание на ковалентната връзка.

За елементите от втория период на периодичната система след въглерода (N, O) октетното правило също се спазва, но само част от електроните са свързващи. Останалите до 8 електрона са свободни електронни двойки:



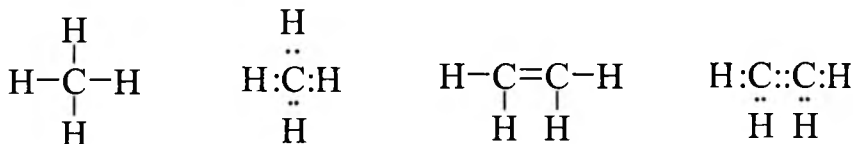
Такива съединения със свободни електронни двойки при N или O - атом в молекулата играят важна роля в органичната химия като донори на електронни двойки и определят реакционната способност на много органични съединения.

Елементите от втория период преди въглеродния атом в съединенията си са с незавършен октет:



Те се явяват акцептори на електронни двойки и реагират със съединения - донори на електронни двойки. Наричат се Люисови киселини и служат като катализатори.

Като се сравнят електронните формули на Люис с класическите структурни формули, вижда се, че на всяка валентна черта съответства електронна двойка в Люисовите формули:



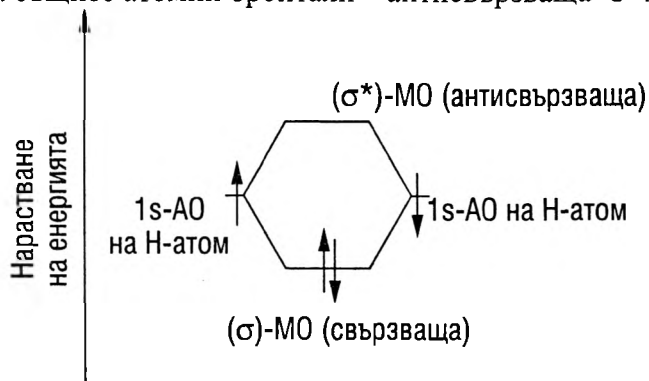
Пълни електронни формули се използват много рядко. Обикновено се ползват частични електронни формули, главно за ковалентните връзки, които се засягат при органичните реакции.

Молекулно-орбитален модел

Молекулните орбитали се основават на идеята, че както в атомите електроните заемат атомни орбитали (АО), така в молекулите те заемат молекулни орбитали (МО). Разликата е, че атомните орбитали обхващат пространство около едно атомно ядро, а молекулните – около две и повече атомни ядра (даже цялата молекула при неголям брой атоми).

Образуването на молекулните орбитали става чрез комбинация на атомни орбитали. За двуатомна молекула, напр. H_2 , това са две 1s-атомни

орбитали – по една от всеки Н-атом. От две атомни орбитали възникват две молекулни орбитали. Едната е с по-ниска енергия от тази на изходните атомни орбитали, наречена свързваща σ , и втората – с по-висока енергия от тази на същите атомни орбитали – антисвързваща σ^* .



Енергетична схема на образуване на молекулните орбитали (σ и σ^*) при водородната молекула (H_2).

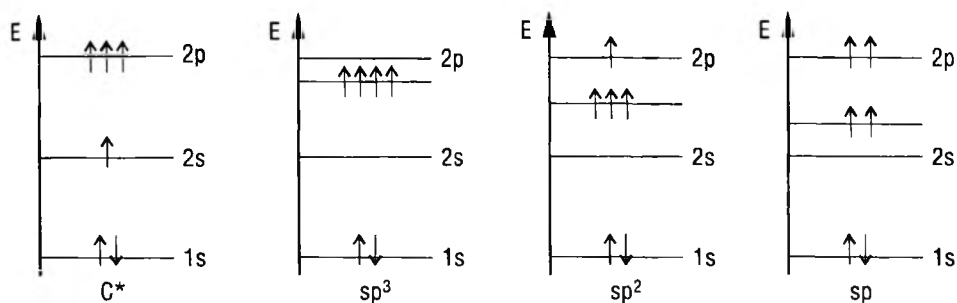
Поради неговата сложност този метод тук повече няма да бъде разглеждан.

Метод с хибридни орбитали

При възбуждане на въглеродния атом единичните електрони от два стават четири, но са разпределени на две енергетични нива – $2s$ и $2p$. Това би означавало, че възбуденият въглероден атом ще задоволява изискването за четиривалентност в неговите съединения, но връзките трябва да бъдат два типа: едната с участие на електрон от $2s$ -орбиталата, а трите останали – с участие на трите единични електрона от $2p$ -орбиталите на $2p$ -ниво.

В действителност обаче четирите ковалентни връзки на въглерода с четири еднакви атома (напр. четири Н-атома или четири Cl-атома) са еднакви. За да се избегне това привидно противоречие, се приема, че чрез смесване на $2s$ -орбиталата с атомни орбитали от $2p$ -нивото възникват нови, хибридни атомни орбитали с еднакви характеристики, но отличаващи се в зависимост от това дали в хибридизацията участват едната $2s$ - с една, две или трите $2p$ -атомни орбитали. Съответно на това новите хибридни атомни орбитали се означават sp , sp^2 и sp^3 -АО.

Хибридизацията на $2s$ - с три $2p$ -АО е представена на енергетична схема. Показани са промените на енергетичните нива на атомните орбитали на въглеродния атом при прехода от възбудено в sp^3 -, sp^2 - и sp -хибридно състояние.



Хибридно-орбиталният модел за описание на ковалентните връзки използва вместо основните атомни орбитали на С-атом (2s- и 2p-АО) хибридни атомни орбитали, получени чрез хибридизиране, смесване на основните АО. Този модел се съгласува добре с насочеността на ковалентната връзка и с общите свойства на молекулите на органичните съединения.

Необходимо условие за реализиране на хибридизацията е АО да бъдат близки по енергия. Това са орбиталите от един и същ слой или орбитали от близко разположени по енергия подслоеве. Броят на образуваните хибридни орбитали е равен на броя на изходните АО, които се хибридизират.

При хибридизацията общата енергия на системата не се променя. Съществена промяна претърпява разпределението на електронната плътност. Хибридните орбитали и техните електронни облаци имат различна форма, размери и пространствена насоченост от изходните АО. Те се ориентират в пространството така, че взаимодействието между електроните в тях да е минимално.

С хибридните орбитали въглеродните атоми образуват само σ -връзки, а с останалите нехибридизирани p-АО – π -връзки.

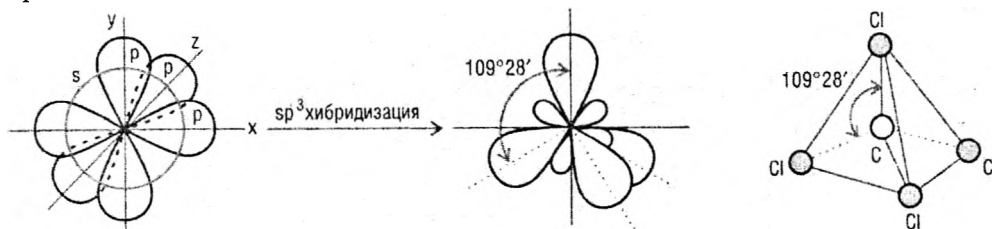
Хибридизацията на АО е енергетично изгодна тъй като при образуване на ковалентните връзки с хибридни орбитали припокриването на орбиталите е по-голямо и образуваните връзки са по-здрави. Хибридните орбитали имат форма на ротационна пространствена осморка с малка и голяма част. Те се припокриват с обемистата си част с s-, p- или други хибридни орбитали:



sp^3 -хибридизация, тетрагонална хибридизация

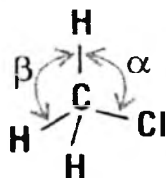
Този вид хибридизация е характерен за С, когато образува само σ -връзки.

При хибридизация на една 2s- с трите 2p-АО се образуват четири еднакви sp^3 -хибридни орбитали, осите на които са насочени към върховете на тетраедър, в центъра на който се намира С-атом. Например хибридизацията на въглерода в молекулите на CH_4 , CCl_4 и др. схематично се изразява по следния начин:



Ако атомите и атомните групи, с които е свързан С-атом, са еднакви, тетраедрите са правилни и валентните ъгли са равни на $109^\circ 28'$.

При различни заместители молекулите имат също тетраедричен строеж, но ъглите не са равни – напр. CH_3Cl , $CHCl_3$, тетраедърът е неправилен:



sp^2 - хибридизация, тригонална хибридизация

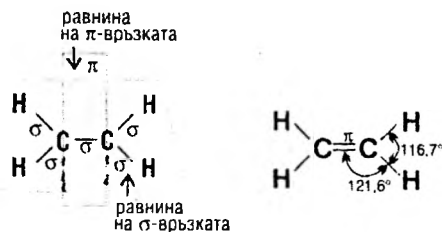
Този вид хибридизация е характерен за С, когато образува двойна или ароматна връзка.

При хибридизация на една 2s- и две 2p-АО на С-атом се образуват три sp^2 -хибридни орбитали, осите на които лежат в една равнина под ъгъл 120° .

Остава една нехибридирана 2p-АО, равнината на която е перпендикулярна на равнината на хибридните орбитали:



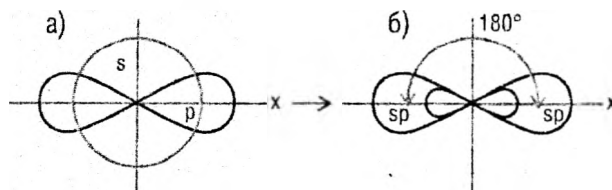
В това състояние С-атоми образуват по три σ -връзки, които лежат в една равнина, и една π -връзка с $2p$ -АО, равнината на която е перпендикулярна на равнината на σ -връзките. Например при етена това се представя схематично така:



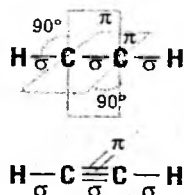
sp-хибридизация, дигонална хибридизация

Този вид хибридизация е характерен за С, когато образува тройна връзка, например $\text{HC}\equiv\text{CH}$, или две двойни връзки при един и същ С-атом, например при някои диени $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$.

При хибридизацията на една $2s$ - и една $2p$ -АО на С-атом се образуват две sp - хибридни орбитали, лежащи под ъгъл 180° . Остават две "чисти", нехибридизирани $2p$ -АО, осите на които са перпендикулярни помежду си и на осите на хибридните орбитали:



С хибридните sp -орбитали въглеродът образува две σ -връзки, а с нехибридизираните $2p$ -АО – две π -връзки. Например в етина двете σ -връзки сключват ъгъл от 180° , затова молекулите му имат линейен строеж. Тройната връзка се състои от една σ - и две π -връзки, като равнините на π -връзките сключват ъгъл 90° .



Възбуждането, хибридизацията и припокриването на хибридните орбитали с орбиталите на водорода и на кой да е друг атом не трябва да

се схващат като отделни етапи, а като спонтанно прегрупиране на електроните при химичното свързване. Крайният резултат е образуването на молекулата.

Ковалентните връзки могат да се класифицират по следните признаци:

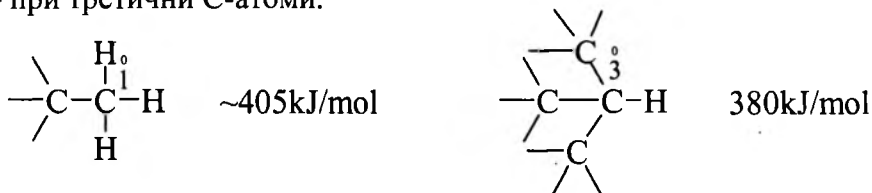
Класификационен признак	Видове ковалентни химични връзки	Примери
1. Електроотрицателност на свързващите се атоми	- ковалентна неполярна химична връзка - ковалентна полярна химична връзка	C-C $O^{\delta-} \leftarrow H^{\delta+}; Cl^{\delta-} \leftarrow C^{\delta+}$
2. Вид и начин на припокриване на АО	- сигма σ -ХВ - пи π -ХВ	C-H, C-C C=C, C $\equiv$ C
3. Брой на общите електронни двойки	- прости - сложни двойни (кратни) тройни	в алкани C=C в алкени C=O в карбонилни съединения C $\equiv$ C в алкини C $\equiv$ N в нитрили
4. Брой на свързващите се атомни ядра	- локализирани - делокализирани	всички σ -ХВ и част от π -ХВ, напр. в C ₂ H ₄ , C ₂ H ₂ предимно π -ХВ, напр. в бензена C ₆ H ₆
5. Механизъм на образуване на ковалентната химична връзка	-чрез общи електронни двойки, образувани от единични електрони - по донорно-акцепторен механизъм	алкани, алкени, алкохоли, амини и др. ROH ₂ ⁺ алкилоксониев катион, RNH ₃ ⁺ и ArNH ₃ ⁺ алкил- и арил- амониеви катиони, ⁺ NH ₃ -CHR-COO ⁻ двуполусен йон при α -АК

Величини, характеризиращи ковалентната връзка в органичните съединения

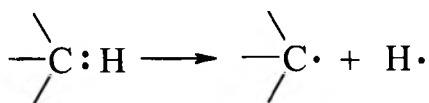
Химичните връзки в органичните съединения са почти изключително ковалентни. Затова познанията върху техните основни характеристики – енергия, дължина, полярност и насоченост, са от особена важност.

Енергия на връзката

Основните ковалентни връзки в органичните съединения C-C и C-H се характеризират със сравнително голяма енергия, необходима за разкъсването им, т.е. те са здрави. Колкото тази енергия е по-голяма, толкова връзката е по-здрава. Връзките C-H са най-здрави при първични, а най-слаби – при третични C-атоми.



Енергията за разкъсването на ковалентната връзка



се нарича енергия на дисоциация на връзката. Обратната величина е енергия на образуване на връзката. Числено те са еднакви, но с противоположен знак. За улеснение се приема термин енергия на връзката без знак.

Дължина на връзката

Тя се определя от разстоянието между ядрата на свързаните атоми:

СТОЙНОСТИ НА ДЪЛЖИНИТЕ И ЕНЕРГИЯТА НА НЯКОИ ПО-ВАЖНИ ВРЪЗКИ В ОРГАНИЧНИТЕ СЪЕДИНЕНИЯ

Връзка	Дължина (nm)	Енергия (kJ/mol)
$\equiv\text{C}-\text{H}$	0,111	410
$\equiv\text{C}-\text{C}\equiv$	0,153	347
$=\text{C}=\text{C}=$	0,134	607
$-\text{C}\equiv\text{C}-$	0,120	806

Една КХВ е толкова по-здрава, колкото енергията и е по-голяма и дължината и е по-малка.

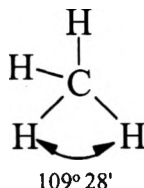
Полярност на ковалентната връзка

Връзката C-C е неполярна, а връзката C-H е слабо полярна (насочена към C атом). Връзките на въглеродния атом с електроотрицателни атоми (F, Cl, Br, O, N – хетероатоми, различни от H) са полярни. Те са толкова по-полярни, колкото е по-голяма разликата в електроотрицателностите на двата атома. Полярността на връзките се изразява по различен начин:



Валентен ъгъл

Това е ъгълът между две връзки при един и същ централен атом, например С-атом, и е свързан с насочеността на КХВ, например при CH_4 е $109^\circ 28'$, т. к. връзките С-Н са равностойни.



Електронни ефекти в молекулите на органичните съединения

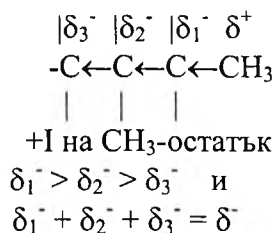
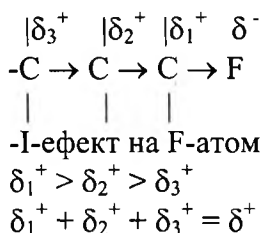
Според структурната теория атомите в молекулите взаимно си влияят. От съвременен гледище това се обяснява с електронните ефекти – индукционен и мезомерен на атомите и атомните групи. Поляризацията на връзките и формирането на делокализирани връзки в резултат на тия ефекти дават отражение върху строежа и реакционната способност на молекулите.

Индукционен (поляризационен) ефект (I-ефект) – отчита поляризацията на връзките в молекулите. *Поляризирането на σ -връзки в многоатомни молекули под влияние на даден заместител се нарича индукционен ефект.* Наличието на силно полярна връзка в дадена молекула предизвиква поляризация и на близко разположените до нея σ -връзки. Индукционният ефект се разпространява по веригата, но бързо намалява, затихва с увеличаване на разстоянието.

Според електроотрицателността си атомите (заместителите) при въглеродните атоми причиняват два вида индукционен ефект:

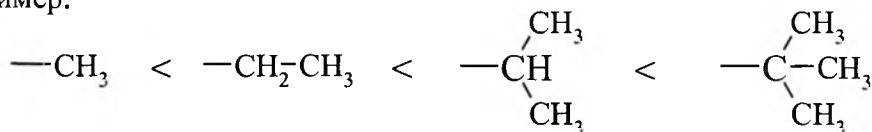
а) отрицателен индукционен (поляризационен) ефект (-I-ефект) – когато поляризацията на връзките става към атома (заместителя), т.е. заместителят изтегля към себе си електронна плътност. Например: халогени, NH_2 -групата, OH -групата, COOH -групата и др.;

б) положителен индукционен (поляризационен) ефект (+I-ефект) – когато връзките се поляризират от атома (заместителя) към въглеродните атоми, т. е. заместителят отблъсква електронна плътност. Например: алкиловите остатъци.

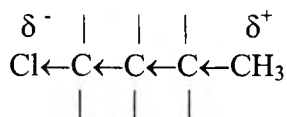


Тъй като молекулата като цяло е електронеутрална, сумата от частичните положителни и частичните отрицателни заряди е равна на нула. Вижда се, че в резултат на I неполярните C-C връзки се поляризират. Индукционните ефекти причиняват понижение на енергията на молекулите и ги стабилизират. Това се отразява съществено върху техните физични и химични свойства.

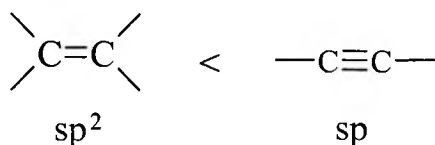
Алкиловите остатъци имат +I, който зависи от масата и вида им. Например:



Когато в една молекула се съдържат заместители, причиняващи противоположен по знак I при различни C-атоми, електронната плътност се изтегля към заместителя с -I. Например:



Ако във въглеродородния остатък има двойна или тройна връзка, т. е. участват C_{sp^2} и C_{sp} - атоми, тяхната електроотрицателност е по-голяма от електроотрицателността на C_{sp^3} -атоми. Такива заместители причиняват -I, като:



Ефект на спрягане (делокализационен или мезомерен ефект, M-ефект) – отчита възможността за формиране на делокализирани връзки в молекулите или разширение на съществуваща такава.

$$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 \quad \text{H}_2\text{C}^{\delta-}=\text{CH}-\text{Cl}^{\delta+}$$

а) Положителен мезомерен ефект (+M) имат атоми и атомни групи, които подават електронна плътност към останалата част от молекулата. Например: -OH, -NH₂, -Cl, -Br и др.

б) Отрицателен мезомерен ефект имат атоми и атомни групи, които изтеглят към себе си електронна плътност от останалата част на молекулата. Например: $-\text{NO}_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$ и др.

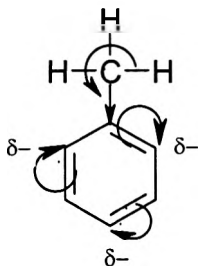
Diagram illustrating the effect of substituents on the reactivity of benzene rings:

- Left structure:** A benzene ring with a substituent $-M(-OH)$ (where M is an electronegative atom). The substituent withdraws electron density from the ring, resulting in negative partial charges (δ^-) at the ortho and para positions.
- Right structure:** A benzene ring with a substituent $-M(-COOH)$ (where M is an electronegative atom). The substituent withdraws electron density from the ring, resulting in positive partial charges (δ^+) at the ortho and para positions. The diagram shows $\delta_2^+ < \delta_1^+$, indicating that the ortho position is less reactive than the para position in this case.

Резултатите от М са преди всичко в промени на порядъка на връзките. Простите връзки стават частично двойни, а порядъкът на двойните и на тройните връзки намалява.

Влиянието на М върху химичните свойства на молекулите се изразява в изменение на реакционната им способност. Най-общо молекулите с делокализирани връзки имат понижена реакционна способност поради по-голямата си стабилност. Например при бензена ароматният характер се дължи на делокализираната π -връзка в молекулата му.

Освен π -делокализация в молекулите на органичните съединения се допуска и съществуването на σ - π -спрягане, наречено хиперконюгация. Това е слабо орбитално взаимодействие с участие и на σ -молекулни орбитали. Например при толуена σ - π -спрягането води до улесняване на заместителните реакции и ориентира електрофилните заместители на о- и р- места.



Заместители, които имат еднакви по знак I и М, създават по-голямо изменение на електронната плътност поради еднопосочна, сумарна проява на електронните ефекти. Например при $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ карбоксилната група има -I и -M, а при толуена метиловата група има +I и +M.

Заместители, които притежават противоположни по знак I и М, създават по-малки изменения в електронната плътност на молекулите. По-силно влияние оказва М. Например при фенола хидроксилната група има -I и +M, поради което електронната плътност се изтегля към бензеновото ядро и тя е активиращ заместител, о- и р- ориентант.

При провеждането на електрофилни заместителни реакции с производните на бензена (в бензеновото ядро има вече един заместител) се получава смес от позиционни изомери. В нея обикновено силно преобладават о- и р- или m- изомерите.

Следователно наличният в ядрото заместител в значителна степен определя мястото, което новият заместител ще заеме. Това направляващо действие на заместителите се определя главно от техните ефекти на спрягане.

Като се има предвид влиянието на I и M на различните заместители върху реактивоспособността на бензеновото ядро, заместителите се класифицират по следния начин:

активиращи заместители		деактивиращи заместители	
силно	слабо	слабо	силно
$-\text{OH}, -\text{NH}_2, -\text{OR}$ и др. $-I \ll +M$	$-\text{CH}_3, -\text{C}_2\text{H}_5$ и др. $+I > +M$	$-\text{F}, -\text{Cl}, -\text{Br}$ и др. $-I > +M$	$-\text{NO}_2,$ $-\text{COOH},$ $-\text{SO}_3\text{H},$ $=\text{C}=\text{O},$ $-\text{C}\equiv\text{N}$ и др. $-\text{I}, -\text{M}$
o-, p- ориентанти, заместители от I род			m- ориентанти, заместители от II род

V. Изомерия

Една от причините за многообразието на съединенията е явлението изомерия. Тя е установена както при неорганичните, така и при органичните съединения, но е много по-разпространена при последните.

Съединения с еднакъв качествен и количествен състав, с еднаква молекулна маса и молекулна формула, но с различни свойства, се наричат изомери, а явлението изомерия.

ИЗОМЕРИЯ					
Структурна, конституционна изомерия			Пространствена, стереоизомерия		
верижна	позиционна	функционална	π -диастереоизомерия, цис-, транс-изомерия, геометрична изомерия	оптична, енантиомерия, хирална изомерия	конформационна

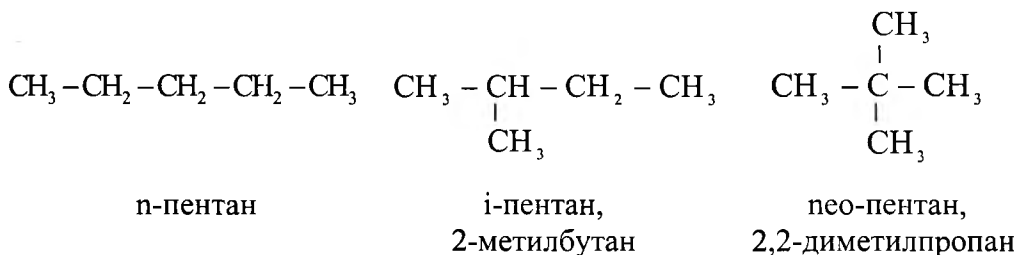
1. Структурна, конституционна изомерия

Структурните (конституционните) изомери се различават по химичния строеж на молекулите, т.е. по конституцията си.

а) Структурна верижна изомерия

Верижните изомери се различават по последователността на свързване на С-атоми в молекулата, т.е. по вида на въглеродната верига. Те имат различни физични свойства (T_f , T_k и др.) и сходни химични свойства.

Верижната изомерия се среща при всички видове органични съединения. Например структурните формули на верижните изомери с молекулна формула C_5H_{12} са:



б) Структурна позиционна изомерия

Позиционните изомери се различават по мястото, позицията на сложната връзка или на атоми или атомни групи в една и съща въглеродна верига.

Например структурните формули на позиционните изомери с молекулна формула C_5H_{10} са:



Кетоните с молекулна формула $C_5H_{10}O$, които са позиционни изомери, са:



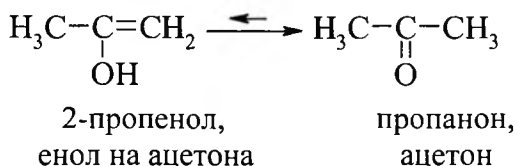
Позиционните изомери обикновено имат сходни химични свойства, но различни физични и биологични свойства.

в) Функционална изомерия – определя се от различни функционални групи. Функционалните изомери се различават по физични и по някои химични свойства.

Например: със състав

C_nH_{2n}	алкени и циклоалкани
C_nH_{2n-2}	алкини и алкадиени
$C_nH_{2n+2}O$	алканоли и диалкилетири
$C_nH_{2n}O$	алдехиди (алканали), кетони (алканони) и алкеноли
$C_nH_{2n}O_2$	алканови киселини и естери
$C_6H_{12}O_6$	глюкоза и фруктоза

Към функционалната изомерия спада и тавтомерията. Дължи се на “прескачане” на H-атом в молекулата на един структурен изомер, при което се оформя друг структурен изомер. Една от най-често срещаните е кетоенолната тавтомерия:



Метамерия

На пръв поглед метамерите са позиционни изомери, но те не отговарят на условието за една и съща въглеродна верига. Те съдържат различно дълги въглеродни вериги, свързани с хетероатом.

Например $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ и $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_3$
 диетиламин, метилпропиламин,
 N-етиламиноетан N-метиламинопропан

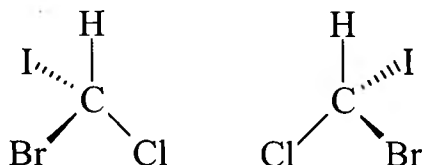
2. Пространствена изомерия, стереоизомерия

а) Оптична изомерия, енантиомерия, хирална изомерия

Енантиомерите имат един и същ качествен и количествен елементен състав, еднаква конституция, но противоположно пространствено разположение на заместителите при стереогенния C-атом. Това е атом, който е свързан с четири различни заместителя – атоми или атомни групи. При един стереогенен център са възможни само два енантиомера, които се отнасят като предмет и огледалния му образ или лява към дясна ръка. Те нямат равнина, ос, нито център на симетрия и не се припокриват, при налагане не съвпадат. Имат еднакви физични и химични свойства, различават се по оптичните и биологичните си свойства. Енантиомерите въртят

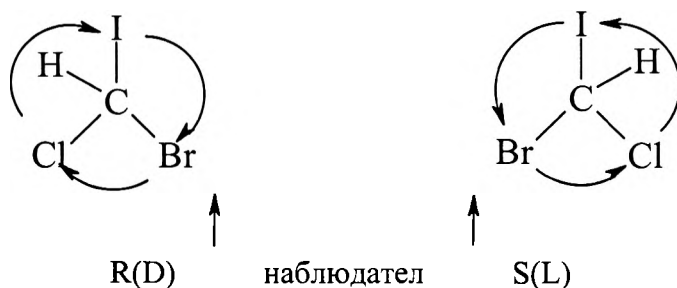
плоскостта на поляризираната светлина на еднакъв по стойност ъгъл α , но в противоположни посоки (+ и -), както в кристално състояние, така и в разтвор.

Определяне на конфигурацията на енантиомерите става въз основа на ред правила. В най-простия случай се проследява редът на заместителите по намаляване на атомните им маси, гледано от противоположната страна на атома с най-малка маса – H-атом. Например:



Означаването на конфигурацията на стереогенен C-атом след като е определено по посочените правила старшинството на заместителите му става по следния начин:

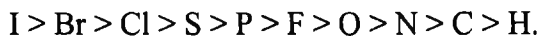
- Тетраедърът се ориентира така, че най-младшият заместител да бъде най-далеч от наблюдателя, тогава ако старшинството на другите три заместителя намалява по посока на часовниковата стрелка, конфигурацията се означава с R (от латински *Rectus* – десен), по-рано с D (от латински *Dexter* – десен), в обратния случай – с S (от латински *Sinister* – ляв), а по-рано с L (от *Laevo* – ляв)



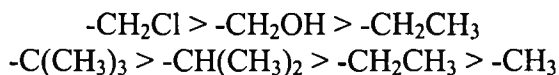
- За посоката на въртене на поляризираната светлина се използват означенията (+) – за дясно, и (-) за ляво въртящите енантиомери. Конфигурацията влияе върху посоката на въртене, но много съединения с дясна конфигурация въртят наляво, и обратно. Влияят и други фактори.

- Правилото на последователността, което определя подреждането на заместителите при хирален център по реда на намаляване на старшинството им, се състои от няколко частни правила. Тези правила се прилагат винаги в посочената по-долу последователност, като към всяко следващо правило се прибъгва само в случай, че предходното правило не позволява да се установи редът на старшинството на заместителите.

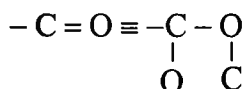
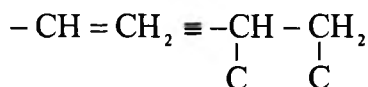
Правило 1. Заместителите се подреждат по реда на намаляване на поредните номера на атомите, свързани непосредствено с хиралния център:



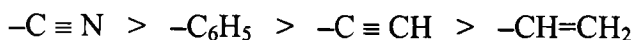
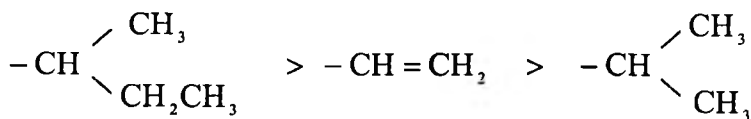
Правило 2. Ако два или няколко атома, свързани непосредствено с хиралния център, са идентични, вземат се предвид поредните номера на свързаните с тях “втори атоми” на заместителите, а при необходимост и поредните номера на “третите атоми” и т. н., като винаги се върви по онзи клон на веригата, който съдържа атоми с най-голям пореден номер.



Правило 3. Ако при това един атом е свързан с друг посредством двойна или тройна връзка, всеки от атомите съответно се удвоява или утроява:

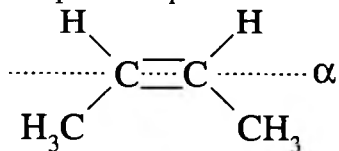


По този начин възниква например следната последователност:



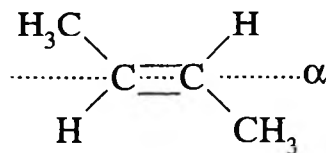
б) π - диастереоизомерия, цис-транс- изомерия, геометрична изомерия

Геометричната изомерия се наблюдава само когато при двата въглеродни атома, свързани с двойна връзка $C=C$, има различни заместители, в най-простия от случаите два от които са еднакви за двата C -атома. Тъй като π -връзката определя една равнина, която е перпендикулярна на равнината на чертежа, различното разположение на еднаквите заместители при двата C -атома спрямо тази равнина създава условия за съществуването на цис-транс-изомери. Когато двата еднакви заместителя са от една и съща страна на равнината на π -връзката, изомерът се нарича цис-изомер, (от лат. *cis* – отсам, от едната страна). Когато двата еднакви заместителя са от двете страни на равнината на π -връзката, изомерът се нарича транс-изомер (от лат. *trans* – отсатък, през). Задължително условие е изомерите да имат еднаква конституция. При цис-транс-изомерите разстоянието между заместителите е различно и това се отразява на някои от свойствата им. Цис-изомерът е по-нестабилен от транс-изомера поради взаимното отблъскване на близко разположените еднакви заместители. Имат различни физични свойства и се различават по някои химични свойства. Взаимни превръщания между цис- и транс-изомери са възможни, но не се извършват при обикновени условия, т. к. това е свързано с разкъсването на химични връзки в молекулата и внасяне на значително количество енергия. Молекулите им имат равнина на симетрия, така че π -диастероизомерите не са оптично активни:



цис- 2-бутен

и

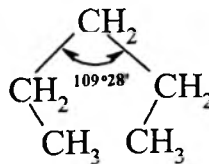
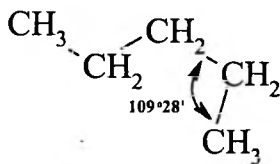


транс- 2-бутен

в) Конформационна изомерия

Конформационна изомерия възниква при завъртане на част от молекулата около проста σ -връзка. В резултат на това въртене молекулата на едно вещество минава през различни моментни състояния, наречени конформации. Строежът и свойствата на конформационните изомери са много близки.

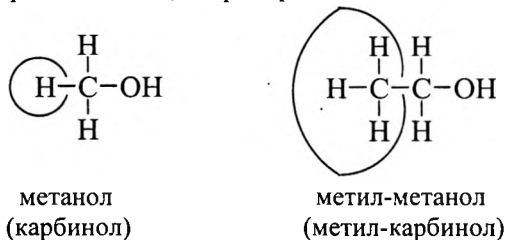
Напр. два от възможните конформационни изомера на пентана са:



VI. Номенклатура на органичните съединения

В органичната химия отначало е възникнала т. нар. тривиална номенклатура на органичните съединения. Тривиални са наименованията, които нямат връзка със състава и структурата на съединенията, а се дължат на техни второстепенни признаци, например някои свойства, произход (от съответен природен обект) и др. Такива наименования са "оцетна" киселина (от оцет), "мравчена" киселина (съдържа се в мравките) и редица други. Много тривиални наименования на органични съединения и сега се употребяват в химическата литература.

По-късно се е формирала и т. нар. рационална номенклатура, основана на някои постановки на теорията на типовете и структурната теория. Рационалната номенклатура регламентира наименованията на съединенията от един хомоложен ред (хомолози) така: наименованието на най-нисшия хомолог се смята за основно, а всички останали хомолози се разглеждат и наименоуват като негови производни, получени при замяна на водороден атом с въглеродороден остатък, например:



Сега е изградена систематична номенклатура, която дава на всяко органично съединение наименование, изразяващо по определен начин връзката между състава, структурата и функционалната група. Основите на такава номенклатура са били положени през 1892 г. на Женевския конгрес на химиците (Женевска номенклатура). По-късно тази номенклатура е била усъвършенствана. През 1958 г. IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry – Международният съюз за чиста и приложна химия) публикува в почти завършен вид номенклатура, известна като номенклатура на IUPAC. Сега тя е доразвита.

Общите принципи и правила на номенклатурата на IUPAC са следните:

1. Наименованията на най-простите по състав органични съединения – въглеводородите, са основополагащи при наименоуването на по-сложните органични съединения. Наименованията на отделните групи въглеводороди (груповите наименования) са уточнени по следния начин:

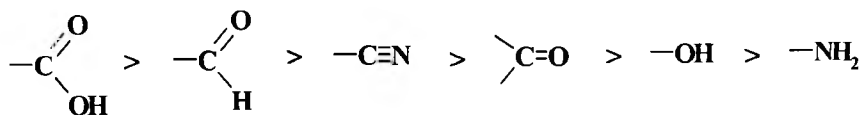
ациклени – алкани (само с C-C връзки), алкени (с една C=C връзка), алкини (с една C≡C връзка) и др.;

алициклени – пред наименованията на посочените ациклени въглеводороди се поставя представката цикло-;

ароматни – родоначалник бензен (C₆H₆).

Всеки въглеродород от първите два типа има в наименованието си за корен гръцко или латинско числително бройно име, но с еднаква наставка, характерна за груповото наименование, съответно -ан, -ен, или -ин.

2. Функционалните групи се означават със специфични наименования (думи или срички). По-важните функционални групи се подреждат в следния ред на намаляващо старшинство:



пълно

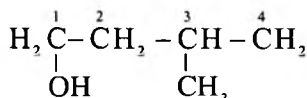
наименование: **-ова** **-алдехид** **-нитрил** **оксо-** **хидроксид-** **амино-**
киселина

кратко

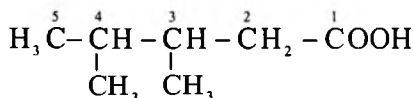
наименование: **карбокси-** **-ал** **циано-** **-он** **-ол**

3. При наличието на една функционална група в молекулата на съединение от ациклен тип наименованието му се формира, като към груповото наименование на съответния въглеродород, в който водородният атом е заместен с функционална група, се постави като наставка наименованието на функционалната група (пълното или краткото – има особености според функционалната група). Така се образува основното наименование на органичното съединение. Например алкан-алканол, алканал, алканова киселина и т. н.

4. При по-сложен (разклонен) въглероден скелет на молекулата се уточнява главната въглеродна верига; тя се номерира, като номерацията започва от въглеродния атом, с който е свързана функционалната група. По този начин положението на заместителите (въглеродородните остатъци) към главната верига се фиксира с цифри (локанти). Тогава пълното наименование на съединението се формира, като пред основното му наименование се поставят по азбучен ред наименованията на заместителите, предхождани от техните локанти. Например:

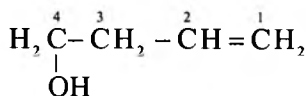


3-метил-1-бутанол

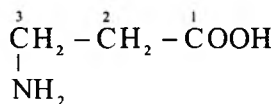


3,4-диметилпентанова киселина

5. При наличие на две и повече функционални групи в молекулата на съединение от ациклен тип основното му наименование се образува според т.3 с наименованието на старшата (главната) функционална група, а наименованията на останалите функционални групи се поставят като представки според изискването на т.4. Например:

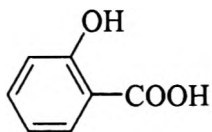


1-бутен -4-ол



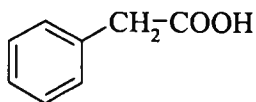
3-аминопропанова киселина

6. Ароматните бензенови съединения с една функционална група, свързана с бензеновото ядро, имат специфични наименования, изразяващи характера на функционалната група. При наличието на две и повече функционални групи (и други заместители), свързани с бензеновото ядро, наименованията на съединенията се формират при спазване на аналогични изисквания, посочени в т.4 и 5. Например:

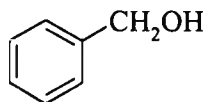


2-хидроксibenzoена киселина, салицилова киселина

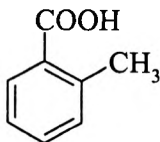
7. Когато съединението съдържа ациклен и ароматен (бензенов и др.) въглеродороден остатък и функционална група, свързана с ацикления остатък, съединението се именува като ациклено, а ако функционалната група е свързана с ароматния остатък – като ароматно съединение. Например:



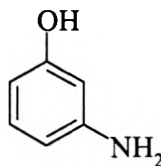
фенилетанова,
фенилоцетна к-на



фенилметанол,
бензилов алкохол



2-метилбензоена к-на
(o-)



3-аминофенол
(m-)

НАСИТЕНИ ВЪГЛЕВОДОРОДИ – АЛКАНИ. ХОМОЛОЖЕН РЕД, НАИМЕНОВАНИЯ, ИЗОМЕРИЯ, СТРОЕЖ И ХИМИЧНИ СВОЙСТВА. ПОЛУЧАВАНЕ

Въглеродородите са основен клас органични съединения – почти всички останали органични съединения могат да се разглеждат като техни производни. Те са най-простите по състав органични съединения, тъй като молекулите им са изградени единствено от въглеродни и водородни атоми.

Класификацията на въглеродородите се извършва върху основата на различието в строежа на молекулите им и по-конкретно – във вида на въглеродната верига и природата на химичните връзки между въглеродните атоми във веригата. Най-общата класификация на основните видове въглеродороди може да се представи схематично така:



I. Хомоложен ред на алканите, алкилови радикали, наименования.

Алканите са ациклени въглеродороди, защото имат отворена въглеродна верига. Химичните връзки в молекулите им са само прости – σ -връзки. Те съдържат максимален брой водородни атоми, поради което се наричат **наситени въглеродороди**.

Ако алканите се подредят по нарастване на броя на въглеродните атоми в молекулата им, се получава ред от съединения, в които разликата между два съседни въглеводорода е двувалентна метиленова група $>\text{CH}_2$. Тя представлява хомоложна разлика в състава на съединенията от един хомоложен ред.

Брой на въглеродните атоми	Формула на алкана	Корен на наименованието	Наставка	Наименование	Алкилови радикали	Наименование
1	CH_4	метан	-	метан	$\bullet\text{CH}_3$	метил, метилов радикал
2	C_2H_6	етан	-	етан	$\bullet\text{C}_2\text{H}_5$	етил, етилов радикал
3	C_3H_8	пропан	-	пропан	$\bullet\text{C}_3\text{H}_7$	пропил, пропилов радикал
4	C_4H_{10}	бутан	-	бутан	$\bullet\text{C}_4\text{H}_9$	бутил, бутилов радикал
5	C_5H_{12}	пент-	-ан	пентан	$\bullet\text{C}_5\text{H}_{11}$	пентил, пентилов радикал
6	C_6H_{14}	хекс-	-ан	хексан	$\bullet\text{C}_6\text{H}_{13}$	хексил, хексилов радикал
7	C_7H_{16}	хепт-	-ан	хептан	$\bullet\text{C}_7\text{H}_{15}$	хептил, хептилов радикал
:	:	:	:	:	:	:
n	$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$	алк-	-ан	алкан	$\bullet\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$	алкил, алкилов радикал

Опр. хом. ред

Ред от органични вещества с еднакъв качествен състав, чиито молекули се различават помежду си с една или няколко метиленови групи $>\text{CH}_2$, имат сходен строеж и химични свойства, правилно променящи се физични свойства, общи методи за получаване, се нарича **хомоложен ред**. Отделните членове на реда се наричат **хомолози**.

Съществуването на хомоложни редове при органичните съединения улеснява до голяма степен систематиката и изучаването им.

Ако се познават свойствата на някои от членовете на хомоложния ред, основните свойства на останалите хомолози могат да се предвидят.

Големият брой органични съединения изисква определени опростени правила за образуване на названията им. През 1958 г. на конгреса на Международния съюз по чиста и приложна химия – IUPAC, бяха уточнени и доразвити правилата за съставяне на наименованията на органичните съединения.

Наименованията на алканите с права въглеродна верига се образуват по следния начин:

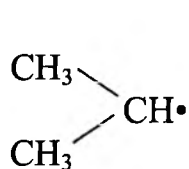
1. За корен на наименованието се използва гръцкото или латинското числително бройно име, съответстващо на броя на въглеродните атоми в молекулата. Изключение правят първите четири наименования (метан, етан, пропан и бутан), които имат тривиален произход (т.е. названия, утвърдени от практиката).

2. Прибавя се наставка **-ан**.

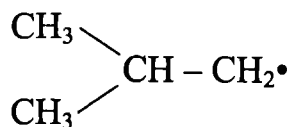
Алканите с права въглеродна верига се наричат нормални и пред наименованието може да се постави **n-**.

Ако от молекулата на алканите се отнеме един водороден атом, се получават едновалентни въгледородни радикали. Те са свободни частици с единичен електрон и са силно реактивоспособни. Наименованията им се образуват от наименованията на съответните алкани, като окончанието **-ан** се замести с **-ил** (**-илов** радикал). За простота често вместо $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ се пише **R•**.

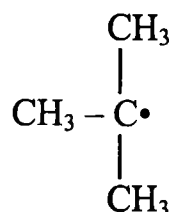
Въгледородните радикали са първични, вторични и третични в зависимост от вида на въглеродния атом, при който е единичният електрон:



изопропил
(вторичен)

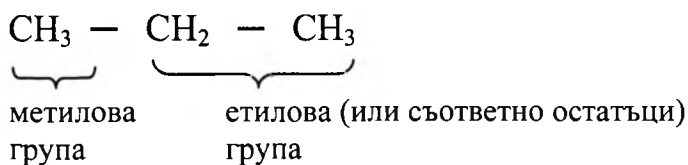


изобутил
(първичен)



третичен бутил
(третичен)

Когато алкиловите радикали са свързани в молекула, те се отбелязват като алкилови групи или алкилови остатъци:



При образуване на наименованията на алканите с разклонена верига се спазва следната последователност:

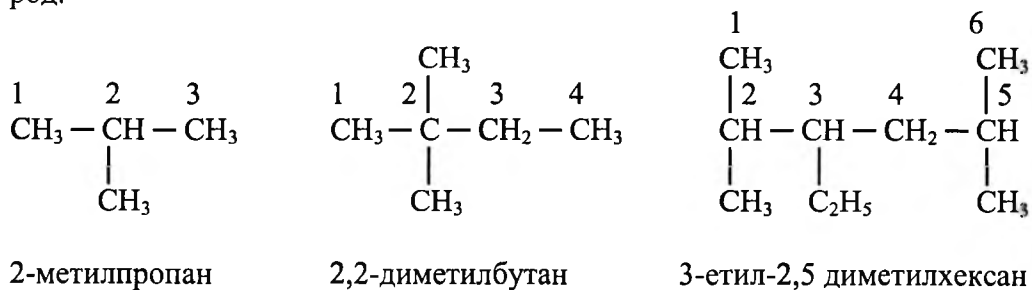
1. За главна верига се приема най-дългата въглеродна верига.
2. Въглеродните атоми в главната верига се номерират, като се започне от този край, до който разклонението – алкиловата група, е най-близо.

3. Отделните части на названието се подреждат както следва:

а) с арабски цифри се посочват номерата на въглеродните атоми от главната верига, при които има разклонения. Численото определяне на мястото на заместителите се нарича “локант” – (от *locus* – място, *loco* – място на редуване, номер на ред);

б) следват названията на алкиловите групи, подредени по азбучен ред, като цифрите и наименованията на заместителите се разделят с малки тирета. Ако има няколко еднакви разклонения – алкилови групи, техният брой се означава с представките ди-, три-, тетра- пента- и т.н., например: диетил – две етилови групи, триметил – три метилови групи;

в) следва наименованието на въглеводорода с права верига, който съответства на главната въглеродна верига на разглеждания въглеводород.



II. Изомерия

Една от причините за многообразието на съединенията е явлението **изомерия**. Изомерията е установена както при неорганичните, така и при органичните съединения, но е много по-широко разпространена сред последните. Съединения с еднакъв качествен и количествен състав, с еднаква

молекулна маса и молекулна формула, но с различни свойства се наричат **изомери**, а явлението – **изомерия**.

Основните видове изомерия са представени на схемата:

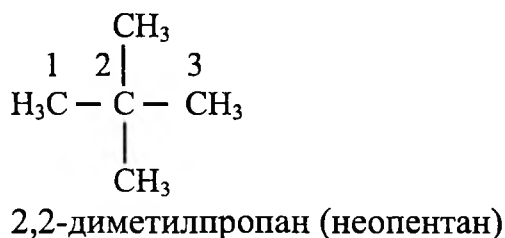
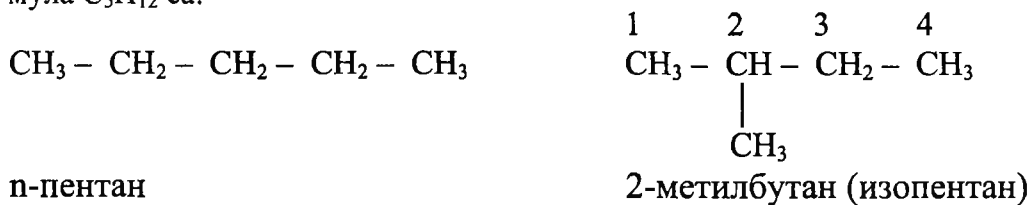


Първите три алкана нямат изомери. При останалите е възможна изомерия, която се дължи на свойството на въглеродните атоми да образуват прави и разклонени вериги. Нарича се **верижна изомерия**. От схемата става ясно, че верижната изомерия е вид структурна изомерия.

При един и същ качествен и количествен елементарен състав, една и съща молекулна формула и молекулна маса, структурните верижни изомери се различават по последователността на свързване на въглеродните атоми, т.е. по вида на въглеродната верига. Верижните изомери имат различни физични свойства (температура на топене, температура на кипене и др.) и сходни химични свойства. При една и съща молекулна формула и молекулна маса верижните изомери се различават по химичната структура на молекулите си, т.е. по последователността на свързване на въглеродните атоми в тях, по конституцията си. Броят на изомерите расте с увеличаване на броя на въглеродните атоми в молекулата на въглеводородите.

Брой на въглеродните атоми в молекулата на алкана	1	2	3	4	5	6	7	8	...	20
Брой на теоретично възможните изомери	1	1	1	2	3	5	9	18	...	366319

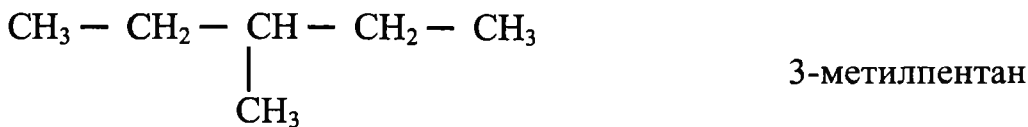
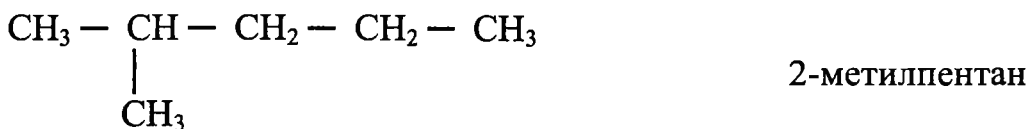
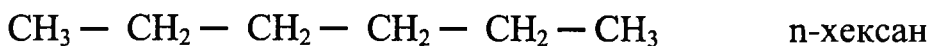
Структурните формули на верижните изомери при молекулна формула C_5H_{12} са:

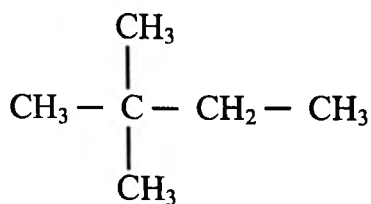


Изомерът с права въглеродна верига се нарича нормален, пред наименованието му се поставя **n**, а този, който има във веригата си

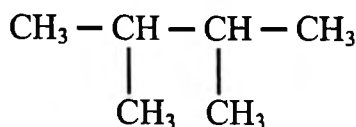
групировката $\begin{array}{c} -CH-CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{array}$, се нарича изоалкан. Пред названието му се поставя представката **изо-**.

Верижните изомери при молекулна формула C_6H_{14} са пет:



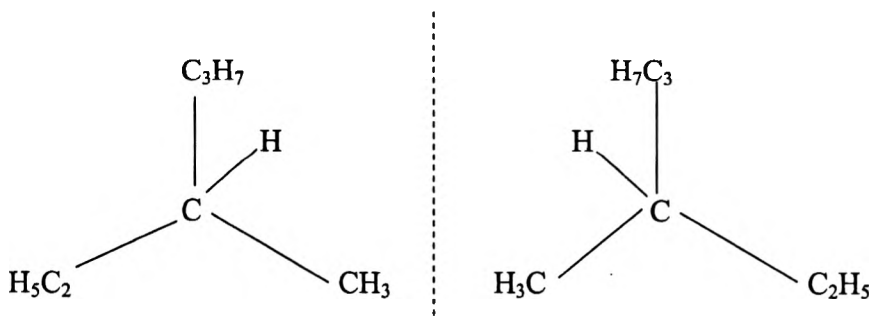


2,2-диметилбутан

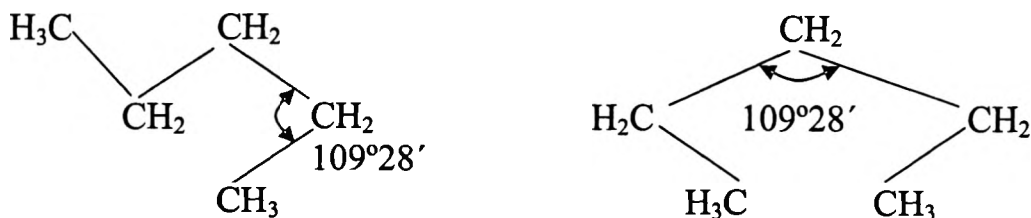


2,3-диметилбутан

Ако в молекулата на алкана с разклонена верига има стереогенен въглероден атом, свързан с четири различни заместителя, е възможна пространствена оптична изомерия, енантиомерия. Например, при 3-метилхексан.



Конформационна изомерия възниква при завъртане на част от молекулата около проста σ -връзка. В резултат на това въртене молекулата на едно вещество минава през различни моментни състояния, наречени конформации, а съединенията – конформери. Строежът и свойствата им са много близки. Например два от възможните конформери на пентана са:

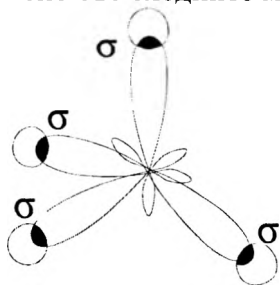


При един и същ елементен състав и химичен строеж пространствените изомери се различават по различното взаимно пространствено разположение на атомите и атомните групи в молекулите.

III. Строеж

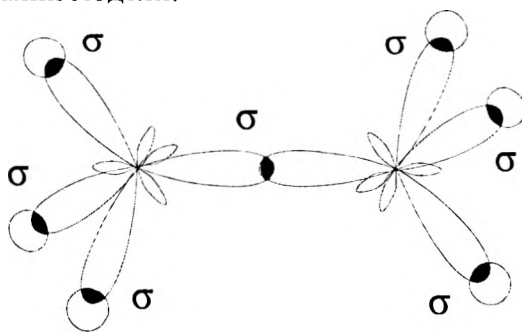
В молекулите на алканите въглеродните атоми са свързани с прости σ -химични връзки както помежду си, така и с водородните атоми.

Въглеродните атоми в молекулите на алканите са в sp^3 -хибридно състояние. Например в молекулата на най-простия им представител – метана, връзките между въглеродния и четирите водородни атома се осъществяват чрез припокриване на sp^3 -хибридните орбитали на въглерода с s-АО на водородните атоми. Това са здрави, ковалентни σ -връзки и валентните ъгли между тях са по $109^\circ 28'$. Молекулата на CH_4 е неполярна, защото е симетрична. В алканите с по-голям брой въглеродни атоми връзките C—C се осъществяват чрез припокриване на sp^3 -хибридните им орбитали. И в тези случаи се образуват здрави ковалентни σ -връзки. Химичните връзки C—H се осъществяват при припокриване на sp^3 -хибридните орбитали на въглеродните атоми с s-АО на водородните атоми. Образоването на химичните връзки при метана и етана е представено със следните молекулно-орбитални модели:



Молекулно-орбитален
модел на метана

Дължина на връзката
 $\lambda(C - C) = 0,154 \text{ nm}$
 $\lambda(C - H) = 0.108 \text{ nm}$



Молекулно-орбитален
модел на етана

Енергия на връзката
 $E(C - C) = 348 \text{ kJ/mol}$
 $E(C - H) = 430 \text{ kJ/mol}$

Всички връзки са локализирани, двуцентрови, здрави.

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



Според стереохимичната теория връзката С – С се представя с общ връх на тетраедрите.

Електроотрицателността на въглерода в sp^3 -хибридно състояние е малко по-голяма от електроотрицателността на водорода, което определя слабата полярност на въглерод-водородните (С – Н) връзки в молекулите на алканите.

Строежът на молекулите на алканите – почти неполярните ковалентни връзки, тяхната голяма енергия и малките атомни радиуси на елементите определят характерните свойства за съединенията от този хомоложен ред. Алканите са едни от най-слабо активните органични съединения. Наричат се още парафини (от лат. *parum affinis* – бедни на афинитет, сродство). Затова алканите могат да участват в химични реакции само при подходящи условия – температура, налягане и катализатори.

IV. Физични свойства

Метанът е безцветен газ, без миризма, почти два пъти по лек от въздуха. Във вода е много малко разтворим. Втечнява се трудно – при ниска температура и високо налягане. Нисшите алкани ($C_1 \div C_4$) са газове без миризма. Средните ($C_5 \div C_{16}$) са течности със специфична бензинова миризма, а висшите (над C_{17}) са твърди вещества почти без миризма. Всички алкани са безцветни и по-леки от водата.

Тъй като молекулите на алканите са неполярни или слабо полярни, силите на привличане между тях са значително по-малки от тези при полярните молекули. Ето защо алканите имат по-ниски температури на топене и кипене от съединенията с полярни молекули – например алкохоли, кетони и др., с близка молекулна маса. С увеличаване на молекулната маса температурите на топене и кипене на алканите се повишават. С увеличаване на молекулната маса плътността на алканите се повишава, но всички са по-леки от водата.

Съществува опитно установено правило: “Подобни се разтварят в подобни”, т.е. веществата се разтварят в разтворители със строеж, подобен на техния. При алканите това правило се потвърждава – тъй като молекулите им са неполярни, те са практически неразтворими във вода, а се разтварят в органични разтворители – въглеводороди и халогенопроизводни на въглеводородите.

Агрегатното състояние и физичните свойства на въглеводородите в хомоложния ред на алканите се изменят постепенно и правилно с увеличаване на молекулните им маси.

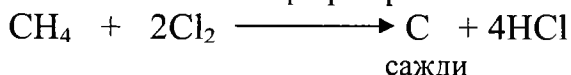
V. Химични свойства

Химичните свойства при алканите протичат с разкъсване на връзките C – C и C – H. Най-характерни са заместителните реакции.

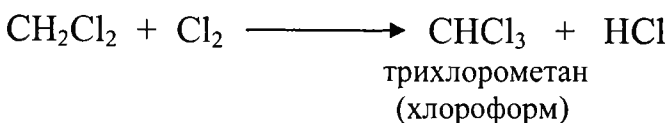
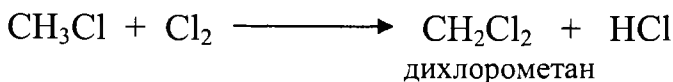
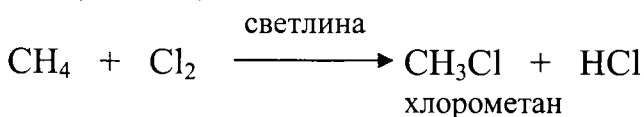
1. Заместителни реакции.

Заместителна реакция е химична реакция, при която в химично съединение атоми на един химичен елемент се заместват с други атоми или атомни групи. Реакцията протича обикновено с електронен преход. Най-характерната заместителна реакция за метана е взаимодействието му с халогени.

Смес от метан и хлор при пряка слънчева светлина експлодира:

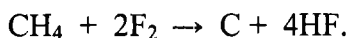


Същата смес оставена на разсеяна слънчева светлина, постепенно се обезцветява. При тези условия протича последователно заместване на водородните атоми в молекулите на метана с хлорни. Реакцията не протича мигновено, а бавно, и то на няколко етапа:



Посочените по-горе реакции са заместителни. В разглеждания случай това са реакции на хлориране, а получените съединения се наричат хлорни производни на метана. Подобно взаимодействие е възможно и с други халогени. Общото название на този тип заместителни реакции е халогениране, а получените съединения са халогенопроизводни.

Бромирането на метана се извършва при същите условия, както хлорирането, но по-бавно. Флуорни производни се получават по косвен път, тъй като взаимодействието на метан с флуор протича с взрив и води до получаването на въглерод – сажди и флуороводород:

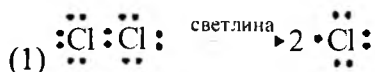


Йодните производни на метана не могат да се получават пряко поради по-ниската реактивоспособност на йода в сравнение с останалите халогени.

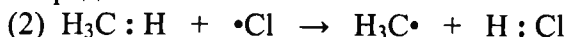
Механизмът на хлориране се състои в следното.

Изразените по-горе уравнения само схематично представят взаимодействието между метана и хлора. В действителност реакциите на халогениране, както повечето химични реакции, протичат по-сложно, по определен механизъм. *Механизмът на химичните реакции – това е точната последователност от промени, чрез които изходните вещества се превръщат в крайните продукти.* Механизмът на реакциите отчита преди всичко начина на разкъсване на едни химични връзки и образуването на други в хода на химичните реакции.

В разгледаната по-горе реакция под действието на светлината ковалентната връзка в хлорната молекула се разкъсва. Получените активни хлорни атоми са много реактивоспособни частици, тъй като имат несдвоен електрон:

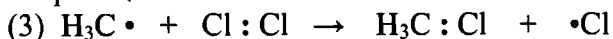


Активният хлорен атом атакува молекулата на метана, като откъсва един водороден атом и се превръща в молекула хлороводород. Едновременно с това молекулата на метана се превръща в частица $\cdot\text{CH}_3$, наречена метилов радикал:



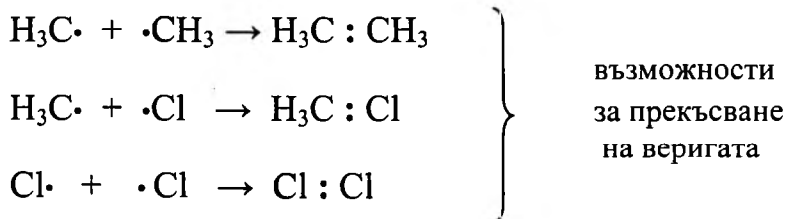
Радикалите са частици, които се получават междинно при химичните реакции. Те са високореактивоспособни, защото съдържат несдвоени електрони.

Полученият метилов радикал бързо реагира с молекула хлор. Така се образува хлорометан (метилхлорид) и активен хлорен атом, който продължава реакцията.



Етапите (2) и (3) представляват развитие на веригата, т.е. реакцията е верижно-радикалова.

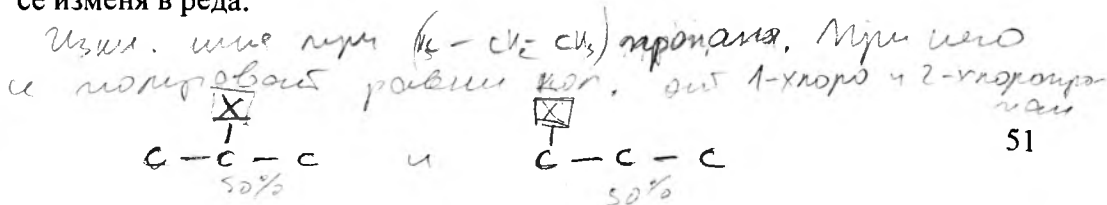
Веднъж започнала (след инициирането), реакцията сама произвежда реагента си ($\text{Cl} \cdot$) чрез стадий (3) и продължава чрез стадий (2) и (3) дотогава, докато не се изчерпят молекулите на реагиращите вещества. При това се създават условия за среща и на радикалите, т.е. нараства вероятността за протичане на следните взаимодействия, с които се прекъсва веригата:



Подобни реакции, които представляват верига от последователни превръщания, се наричат **верижни**. Халогенирането при метана протича по верижно-радикалов механизъм, тъй като междинните продукти са радикали. На практика заместването на следващия атом водород започва още преди да се изчерпи метана. Това обяснява факта, че в реакционната система в края на процеса са налице моно-, ди-, три- и тетра- хлоропроизводни.

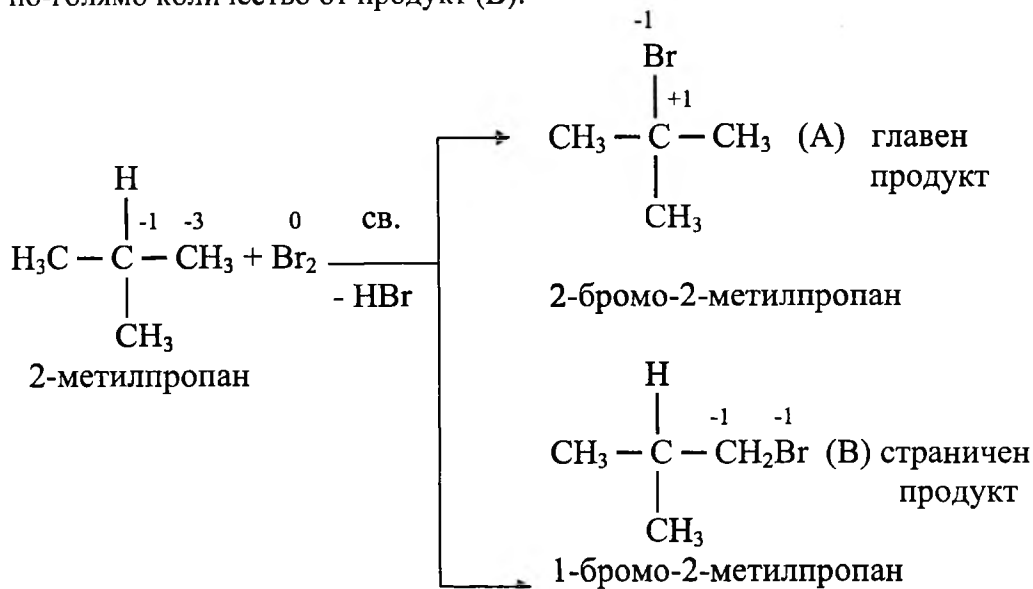
Реакционната способност на халогените спрямо алканите се изменя в реда $\text{F}_2 \gg \text{Cl}_2 > \text{Br}_2 \gg \text{I}_2$.

При халогенирането на алканите най-лесно се заместват водородните атоми при третичен въглероден атом, по-трудно при вторичен и най-трудно при първичен. Затова продуктът, в който е заместен водород при третичен въглероден атом, е в значително по-голямо количество. Причина за това е различната стабилност на междинно образуваните радикали. Тя се изменя в реда:



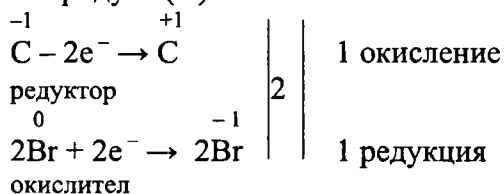
третичен радикал > вторичен радикал > първичен радикал

Например, в случая, посочен по-долу, продукт (А) ще се получи в по-голямо количество от продукт (В):

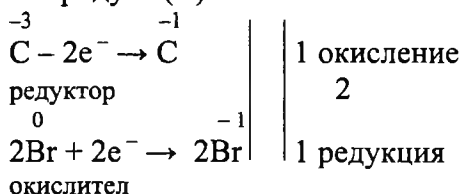


Реакциите са окислително-редукционни – те протичат с електронен преход:

за продукт (А)



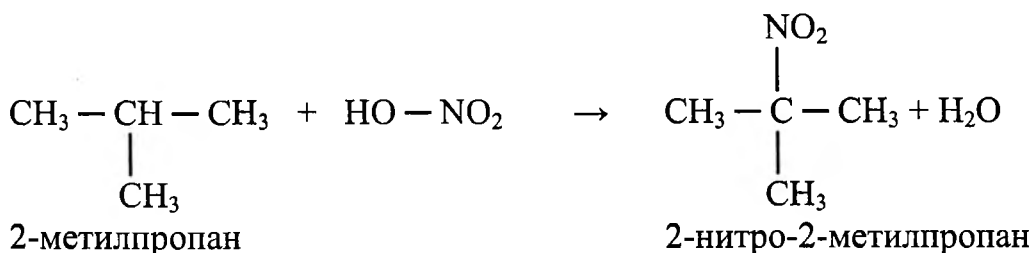
за продукт (В)



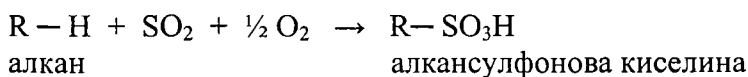
Атоми или йони, които в хода на процеса отдават електрони и повишават степента си на окисление, се наричат редуктори, а процесът – окисление.

Атоми или йони, които приемат електрони и понижават степента си на окисление са окислителите, а процесът – редукция.

При обикновени условия KNO_3 и K_2SO_4 не взаимодействат с алканите. При нагряване те реагират с азотна киселина с масова част 12%. Реакцията също е заместителна, получават се нитроалкани:



По-голямо значение за практиката има реакцията на алканите със серен диоксид и кислород:



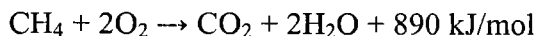
Реакцията се нарича **сулфоокисление**. Може да се разглежда и като реакция на сулфониране, тъй като на мястото на водороден атом в алкана се вкарва сулфонова група $-\text{SO}_3 - \text{H}$ ($-\text{SO}_2 - \text{OH}$).

2. Окисление на алкани

В по-тесен смисъл е процес на взаимодействието им с кислород или с окислители. То може да бъде горене (пълно окисление), когато се извършва при висока температура, обикновено при излишък от кислород. Продуктите на реакцията са CO_2 и H_2O . При умерено окисление се получават някои кислородни производни на алканите.

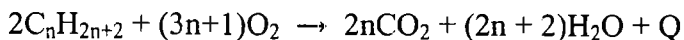
2.1. Горене

Метанът гори с безцветен пламък, горенето му е съпроводено с отделянето на голямо количество топлина:



Смесите от метан и кислород или въздух са взривоопасни. Най-силен взрив се получава, когато се запалят смеси на метан в обемно съотношение 1:2 с кислород и 1:10 с въздух.

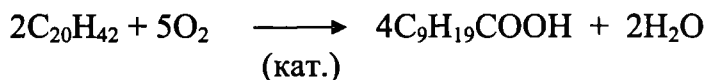
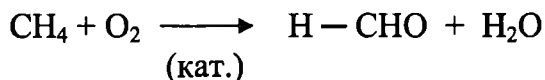
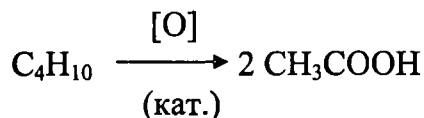
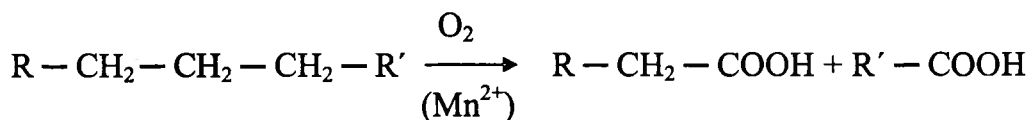
Всички алкани горят в среда от кислород или въздух. Продуктите на пълното им изгаряне са CO_2 и вода, като се освобождава голямо количество топлина – реакцията е силно екзотермична:



Това свойство обуславя използването на алканите като ценни горива.

2.2. Умерено окисление

Алканите се окисляват трудно. При обикновени условия не обезцветяват разтвор на KMnO_4 . Умереното окисление на алканите се извършва под действието на кислород или с помощта на силни окислителни при нагряване и в присъствие на катализатори – соли на преходни метали. Получават се смеси от органични киселини, кетони, алдехиди и други, които се използват за технически цели:



3. Крекинг процес

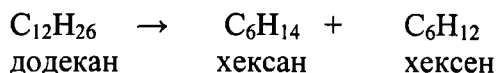
Крекинг произлиза от английската дума *creaking* – счупване.

При крекинг процеса висококипящите въглеводороди, които влизат в състава на нефта и на по-тежките нефтопродукти, търпят химични процеси, в резултат на които се получават по-нисши въглеводороди.

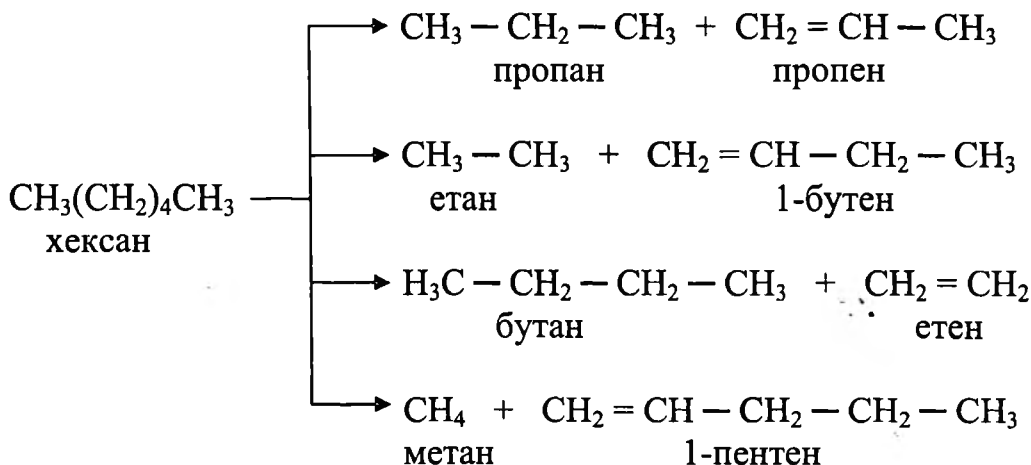
В зависимост от условията, при които се провежда, крекинг процесът бива два вида – термичен и каталитичен.

Термичен крекинг

Термичният крекинг протича при температура $450\text{--}600^\circ\text{C}$ и налягане до 7 МПа. При него става разкъсване на връзки $\text{C}-\text{C}$ и $\text{C}-\text{H}$ в молекулите на алканите, при което от по-висши алкани се получават по-нисши въглеводороди – наситени и ненаситени. Например:



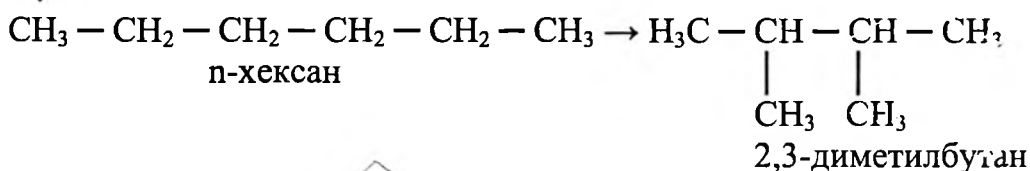
Крекирането, т.е. разпадането на част от получените въглеводороди, може да продължи по-нататък, например по схемата:



Крекингът, проведен при температура около 700°C, се нарича високотемпературен (пиролиза). При този процес се получават предимно газообразни алкени (етен, пропен и др.).

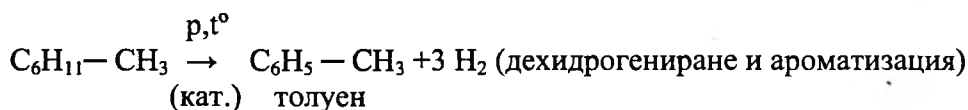
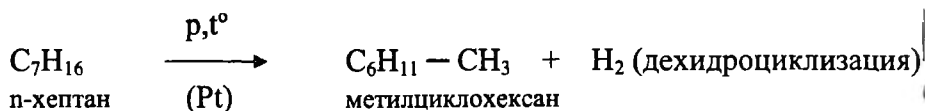
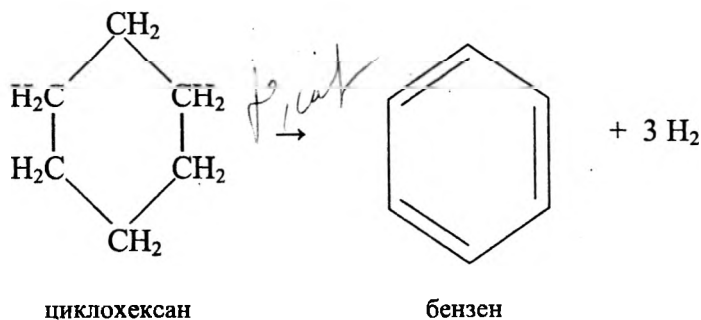
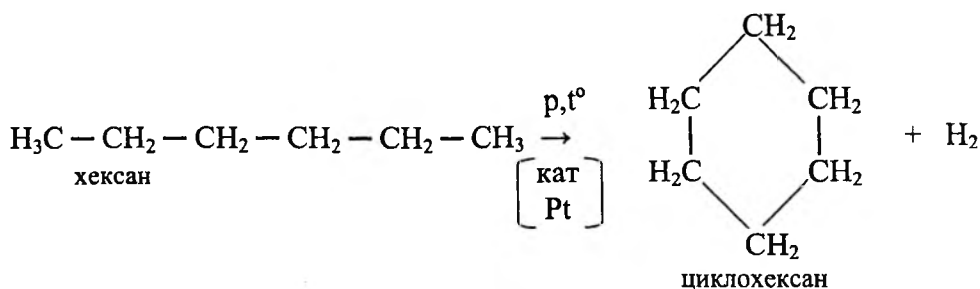
Каталитичен крекинг

Процесът се провежда при температура около 500°C в присъствието на катализатори, например алуминиеви силикати. При него, наред с превръщането на по-висши в по-нисши въглеводороди, протичат и процеси на изомеризиране – получават се алкани с разклонена въглеродна верига. Например:

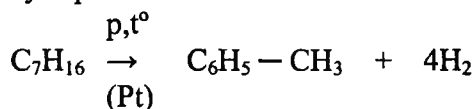


Риформинг

Риформингът (от англ. *reforming* – преобразуване) е процес, подобен на крекинга. Протича в присъствие на платинови катализатори, температура ~500 °C и налягане 1 – 4 МПа. При него алканите и циклоалканите с верига от 6 и 7 въглеродни атома се превръщат в ароматни въглеводороди. Това става чрез дехидрогениране и циклизация:



сумарно:

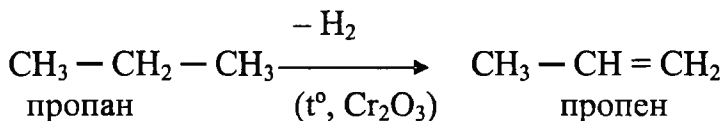


В резултат на риформинг-процеса се получава висококачествен бензин, необходим за органичния синтез. Световна тенденция в нефтепреработването и нефтохимията е комплексната преработка на нефта, а именно въз основа на безотпадни технологии се получават голям брой продукти със самостоятелно предназначение. Комплексната преработка на нефта има голям икономически ефект и е свързана с опазване на природата. В нашите заводи отровните газове и веществата с канцерогенно действие се отделят и изгарят в специални пещи. Останалите газове се използват като

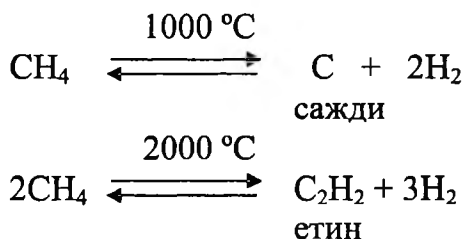
горива. Отпадните води се пречистват в биохимични пречиствателни инсталации.

Метанът и алканите участват и в редица други химични реакции, продуктите от които намират разнообразно приложение.

5. Дехидриране на алкани – реакция на елиминиране под действието на висока температура. Този процес се извършва при каталитичния и термичния крекинг на алкани.



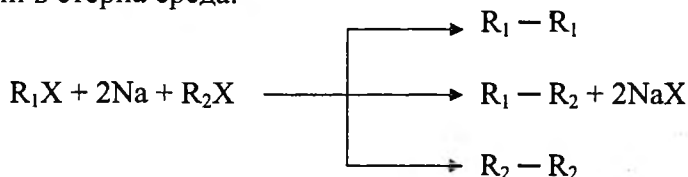
6. Разлагане на метан – извършва се при загряване в отсъствие на въздух. В зависимост от температурата продуктите са различни.



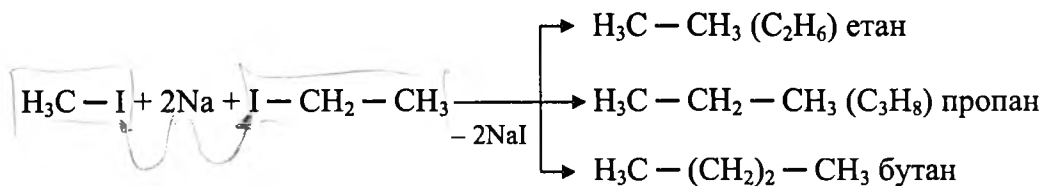
Получаване

1. Алканите са съставна част на природния газ и на нефта. Те се получават при промишлената обработка на тези суровини в големи количества.

2. Лабораторно алканите могат да се синтезират по метода на френския химик Шарл Вюрц от монохалогенопроизводни на по-нисши алкани и натрий в етерна среда.

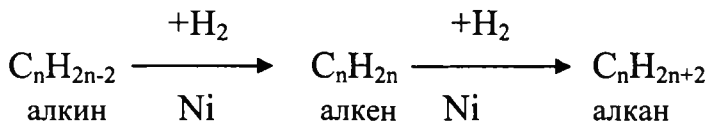


Етанът, подобно на метана, също образува халогенопроизводни. Ако синтезата на Вюрц се проведе със смес от йодетан и йодометан, протичат следните химични реакции:

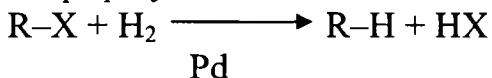


По метода на Вюрц могат да се получат и други алкани с по-голям брой въглеродни атоми в молекулата си.

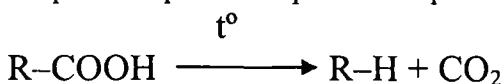
3. При каталитично хидриране на алкени и алкини с катализатори Pt, Pd, Ni.



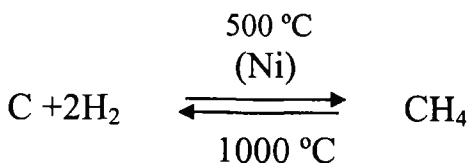
4. При редукция на монохалогеноалкани с водород:



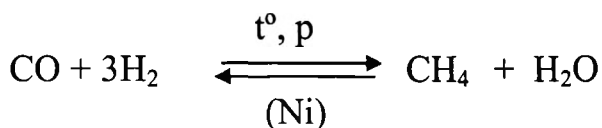
5. Чрез декарбосилиране на карбоксилни киселини:



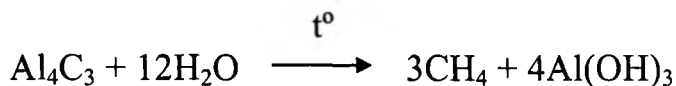
6. Конкретно метан може да се получи от въглерод (сажди) и водород при температура 500 °C в присъствие на катализатор никел (Ni). Претият синтез на метана, т.е. получаването от прости вещества, е едно доказателство за връзката между органични и неорганични вещества.



От воден газ (CO + H₂) при катализатор и нагряване:



Лабораторен метод за получаване на метан е взаимодействието на алуминиев карбид и вода при нагряване:



Разпространение

Метанът е много разпространен в природата – той е основна съставна част на природните горливи газове, съдържа се във вулканичните газове, в каменовъглените пластове – рудничен газ, газ-гризу, а като разтвор – в нефта. Метанът се нарича още блатен газ – образува се в блатата при гниене на органични остатъци без достъп на кислород. При разлагане на растителна храна в организмите на човека и животните също се образува метан. Той може да се нарече с право космическо вещество. Учените са открили, че той се съдържа в земната атмосфера, в планетите Сатурн и Юпитер, а в твърдо състояние – и на Уран и Нептун.

НЕНАСИТЕНИ ВЪГЛЕВОДОРОДИ – АЛКЕНИ. ХОМОЛОЖЕН РЕД, НАИМЕНОВАНИЯ, ИЗОМЕРИЯ, СТРОЕЖ, СВОЙСТВА. ПОЛУЧАВАНЕ НА АЛКЕНИ

- От „Алкани“ – определение и обща класификация на въглеродородите.

I. Хомоложен ред на алкени, наименования

Алкените са ациклични въглеродороди. Между два въглеродни атома в молекулата им има двойна връзка, поради което те не съдържат максимален брой водородни атоми и спадат към ненаситените въглеродороди. Тяхната обща молекулна формула е C_nH_{2n} .

Известно е, че броят на въглеродните атоми във въглеродните вериги на въглеродородите от един и същ вид може да бъде различен, което е причина за явлението хомология.

Ред от органични съединения с еднакъв качествен състав, чиито молекули се различават помежду си с една или няколко двувалентни метиленови групи — CH_2 —, които имат сходен молекулен строеж и химични свойства, правилно променящи се физични свойства и общ метод на получаване, се нарича хомоложен ред. Отделните членове на реда се наричат хомолози (от гръцки – *homos* – еднакъв и *logos* – учение). Съществуването на хомоложни редове при органичните съединения улеснява много систематиката и изучаването им. Ако се познават свойствата на някой от тях (т.е. от членовете на хомоложния ред), основните свойства на останалите хомолози могат да се предвидят.

Етенът е най-простият ненаситен въглеродород с една двойна връзка в молекулата си. Той е първият член на хомоложния ред на алкените.

Хомоложният ред и наименованията на алкените с права въглеродна верига са представени в таблицата:

Брой на въглеродните атоми	Молекулна формула	Название
2	C_2H_4	Етен
3	C_3H_6	Пропен
4	C_4H_8	Бутен
5	C_5H_{10}	Пентен
6	C_6H_{12}	Хексен
7	C_7H_{14}	Хептен
8	C_8H_{16}	Октен
9	C_9H_{18}	Нонен
10	$C_{10}H_{20}$	Декен
:	:	:
:	:	:
n	C_nH_{2n}	Алкен

Едновалентните въглеродородни остатъци от алкените се наричат *алкенилови*. Например: $-CH=CH_2$ етенилов, винилов остатък.

Големият брой органични съединения изисква точни и опростени правила за образуване на наименованията им. През 1958 година на конгреса на Международния съюз по чиста и приложна химия – IUPAC, са уточнени и доразвити правилата за съставяне на названията на органичните съединения.

Названията на алкените с права въглеродна верига се образуват по следния начин:

1. За корен на названието служи гръцкото или латинското числително бройно име, съответстващо на броя на въглеродните атоми в молекулата. Изключение правят първите три названия, които са тривиални.

2. Прибавя се наставка **-ен**.

При образуването на наименованията на алкените с разклонена въглеродна верига се спазва следната последователност:

1. За главна верига се избира най-дългата въглеродна верига, съдържаща двойната връзка.

2. Въглеродните атоми в главната верига се номерират, като се започне от този край, до който двойната връзка е най-близо.

3. Отделните части на наименованието се подреждат както следва:

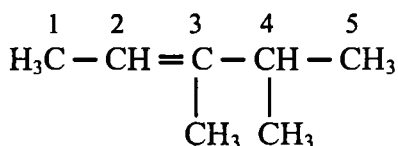
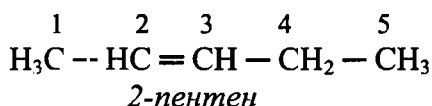
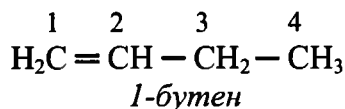
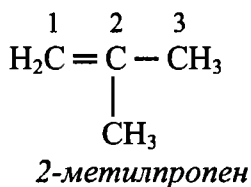
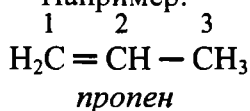
а) С арабски цифри се посочват номерата на въглеродните атоми от главната верига, при които има разклонения;

б) Следват названията на алкиловите групи по азбучен ред. Ако има няколко еднакви разклонения-алкилови групи, техният брой се означава чрез представките ди-, три-, тетра-, пента- и т.н. Например диетил – две етилови групи, триметил – три метилови групи;

в) Пред наименованието на алкена, съответстващ на главната верига, се посочва с цифра след кой въглероден атом е двойната връзка;

г) Следва наименованието на въглеводорода с права верига, който съответства на главната въглеродна верига на разглеждания алкен.

Например:

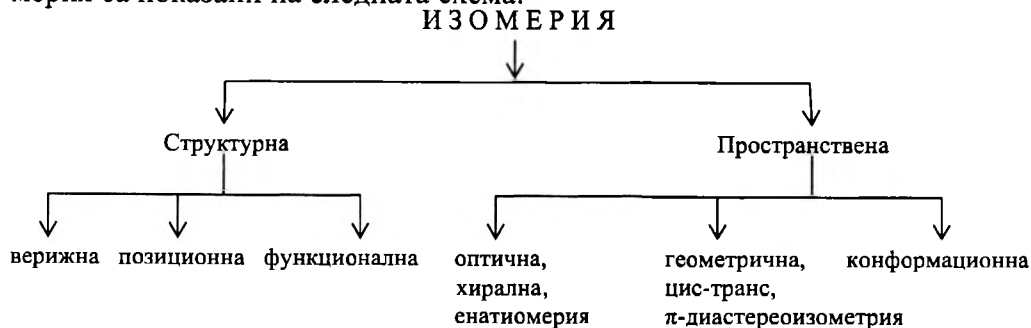


3, 4-диметил-2-пентен

II. Изомерия

Една от причините за разнообразието на веществата е явлението изомерия. Съединения с еднакъв качествен и количествен елементен състав, с еднаква молекулна маса и молекулна формула, но с различни свойства, се наричат изомери – (от *исос* – равен, еднакъв, и *мерос* – част). Явлението се нарича изомерия.

Изомерията е характерна и за неорганичните, и за органичните съединения, но е много по-разпространена сред органичните. Видовете изомерия са показани на следната схема:



Изомерия, която се дължи на различие в химичния строеж на молекулите, се нарича структурна.

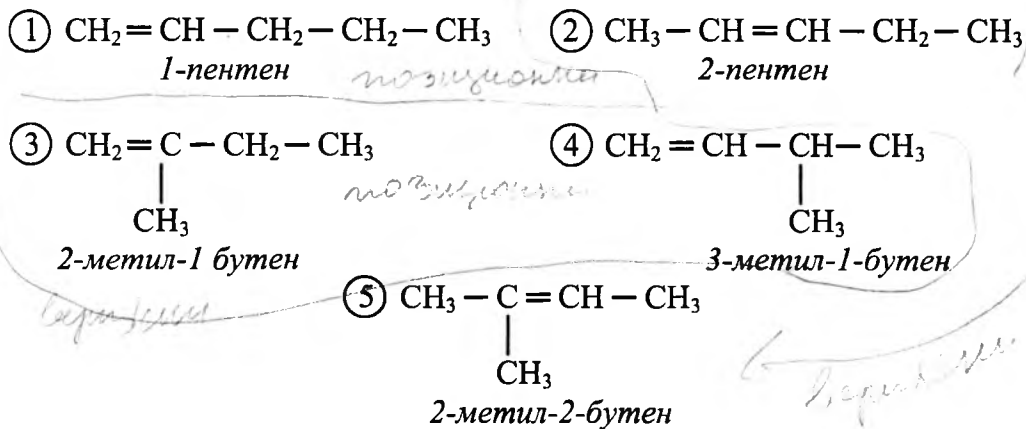
При алкени са възможни всички видове структурна изомерия.

Верижната изомерия се дължи на свойството на въглеродните атоми да образуват прави и разклонени вериги.

Позиционната изомерия се дължи на различната позиция на двойната връзка, при една и съща въглеродна верига.

При C_2H_4 и C_3H_6 няма верижна и позиционна изомерия.

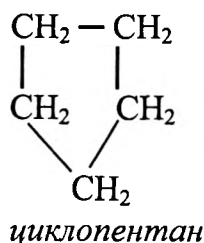
Със състав C_5H_{10} са възможни следните изомери:



①, ② – позиционни изомери; ③, ⑤ – позиционни изомери

①, ③, ④ – верижни изомери; ②, ⑤ – верижни изомери

Функционални изомери на алкените са циклоалканите. Те имат еднаква обща молекулна формула C_nH_{2n} . Например циклопентанът е функционален изомер на горепосочените алкени:

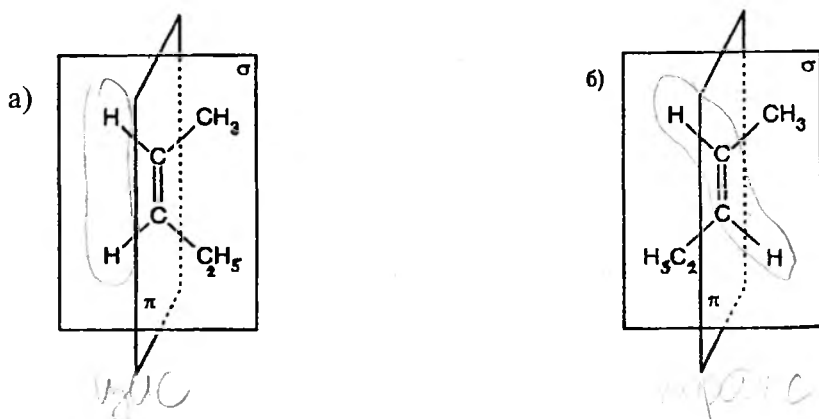


При алкени е възможна и пространствена изомерия. При една и съща химична структура, конституция на молекулите, пространствените

изомери се различават по пространствен строеж, т.е. по различното пространствено разположение на атомите и атомните групи в молекулата.

Наличието на $C=C$ връзка в молекулите на алкените, освен до позиционна изомерия, води и до друг вид изомерия – пространствена – цис-транс изомерия. Това се отнася за алкени, при които заместителите при двата въглеродни атома на двойната връзка са различни, но два от тях са еднакви за двата C -атома. Така например при 2-пентен – $CH_3-CH=CH-CH_2-CH_3$ са известни два изомера с различна температура на кипене – цис-транс-изомери.

Причината за тези различия е различното разположение на заместителите спрямо равнината на π -връзката. Тя е перпендикулярна на равнината на σ -връзките. Когато двата водородни атома се намират от едната страна на равнината на π -връзката, изомерът се нарича цис-изомер (от латински *cis* – отсам, от едната страна). Когато двата водородни атома са от двете страни на равнината на π -връзката, изомерът се нарича транс-изомер (от латински *trans* – отатък, през). Задължително условие за цис-транс изомерията е изомерите да имат еднаква конституция. При цис-транс-изомерите разстоянието между заместителите е различно и това се отразява на някои от свойствата им. Цис-изомерът е по-нестабилен от транс-изомера, поради взаимното отблъскване на близко разположените еднакви заместители. Имат различни физични свойства и аналогични, а не еднакви химични свойства. Например реагират с различна скорост с еднакви реагенти. Взаимни превръщания между цис- и транс-изомери са възможни, но не се извършват при обикновени условия, тъй като това е свързано с разкъсването на химични връзки в молекулата и внасяне на значително количество енергия.



Цис-транс-изомери на 2-пентен: а) цис-2-пентен; б) транс-2-пентен

При наличие на стереогенен атом в молекулата на даден алкен е възможна и пространствена оптична изомерия.

III. Строеж

Молекулите на алкените имат по-сложен строеж от молекулите на алканите. Те съдържат $\text{>C}=\text{C}<$ връзка. Според стереохимичната теория връзката $\text{C}=\text{C}$ се представя като два тетраедъра, свързани с общ ръб. Най-простият представител на алкените е етенът.

Енергията, необходима за разкъсване на двойната връзка, е 607 kJ/mol и е по-малка от сумата на енергиите на две прости връзки между два въглеродни атома (2×347 kJ/mol). Ако се приеме, че едната връзка у етена е сигма (σ), с енергия 347 kJ/mol, то за втората остават 260 kJ/mol, т.е. тя е по-слаба. Нарича се π -връзка.

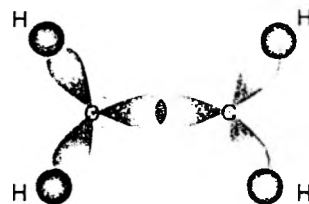
Дължината на връзката между въглеродните атоми е 0.134 nm и е по-къса от тази при етана (0.154 nm).

Установено е, че всички валентни σ -връзки лежат в една равнина. Валентните ъгли $\text{H}-\text{C}-\text{C}$ и $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ са близки до 120° . Молекулата има равнинен строеж.

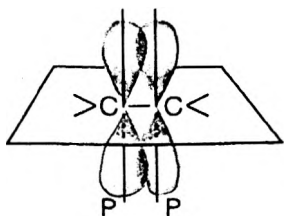
От това може да се направи извод, че въглеродните атоми при двойната връзка в молекулата на етена са в sp^2 -хибридизация. В това хибридно състояние въглеродният атом има три sp^2 -хибридни орбитали, осите на които лежат в една равнина под ъгъл 120° и една нехибридизирана 2p-атомна орбитала, оста на която е перпендикулярна на равнината, в която лежат хибридни-те орбитали.

Чрез припокриване на две sp^2 -хибридни орбитали, по една от всеки въглероден атом, се образува σ -връзката $\text{C}-\text{C}$. Останалите две sp^2 -орбитали при всеки от двата въглеродни атома се припокриват с 1s-атомни орбитали на водородни атоми. Така се образуват σ -връзките $\text{C}-\text{H}$. По този начин се изгражда равнинният σ -скелет на молекулата на етена.

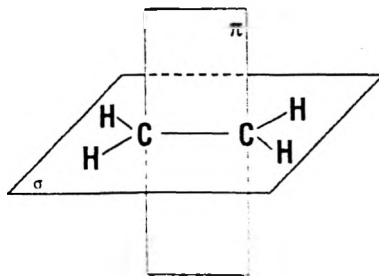
Двете нехибридизирани 2p-атомни орбитали на двата въглеродни атома заемат перпендикулярно положение спрямо равнината на σ -скелета и са успоредни помежду си. Те се припокриват странично от двете страни на σ -връзката. Така се образува π -връзката, равнината на която е перпендикулярна на равнината на σ -връзките.



σ -скелет в молекулата на етена



Образуване на π -връзка в молекулата на етена



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

Електроните, които осъществяват π -връзката, са по-отдалечени от ядрата на въглеродните атоми и са по-слабо свързани с тях. Затова π -връзката е по-нестабилна от σ -връзката. Това е в съответствие с опитно установените стойности на енергията на π -връзката. В молекулите на алкените всички останали въглеродни атоми са в sp^3 -хибридно състояние. Те съдържат равнинна част в областта на $>C=C<$.

Въглеродните атоми в sp^2 -хибридно състояние са по-електроотрицателни в сравнение с въглеродните атоми в sp^3 -хибридно състояние, което определя по-голямата полярност на връзката Csp^2-H в сравнение с Csp^3-H .

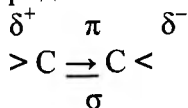
IV. Физични свойства

По физични свойства алкените не се различават съществено от съответните алкани. Нисшите представители на алкените $C_2 \div C_4$ са газове, по-висшите – течности, а най-висшите – твърди вещества. Алкените са практически неразтворими във вода, но се разтварят в органични разтворители – етанол, етер и др. С нарастване на молекулните им маси нарастват и стойностите на физичните им константи.

V. Химични свойства

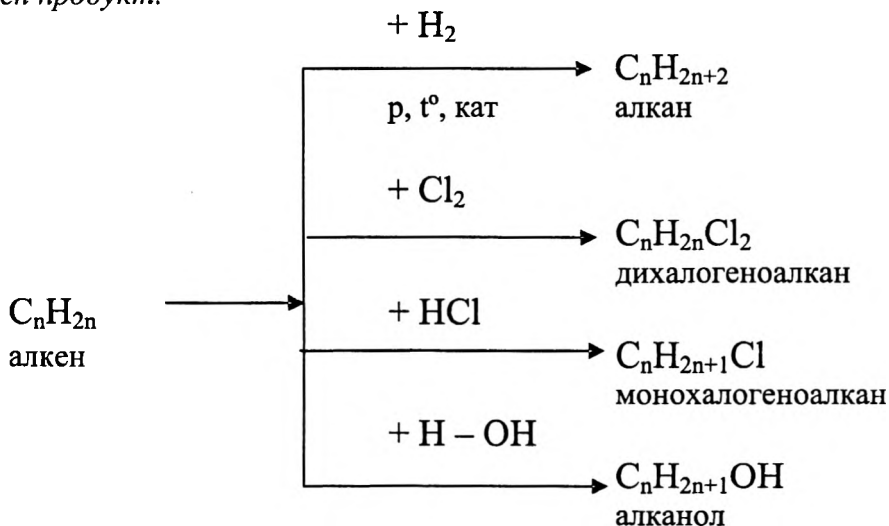
Химичните свойства на алкените се определят от функционалната им група – двойната връзка $>C=C<$, осъществена между два въглеродни атома, които са в sp^2 -хибридно състояние. Алкените встъпват главно в присъединителни реакции с водород, халогени, халогеноводороди, вода и други.

π -връзката е по-слаба от σ -връзката, по-лесно се поляризира. Под външно въздействие π -електроните се придвижват частично към един от въглеродните атоми от двойната връзка:



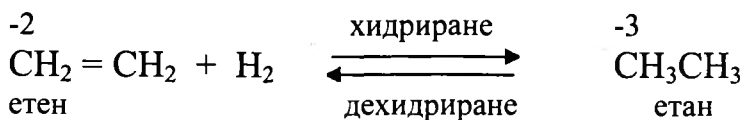
Електронната плътност в молекулите се променя.

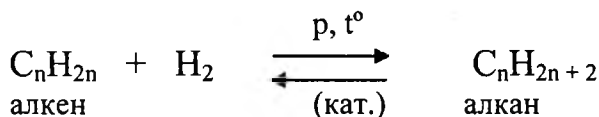
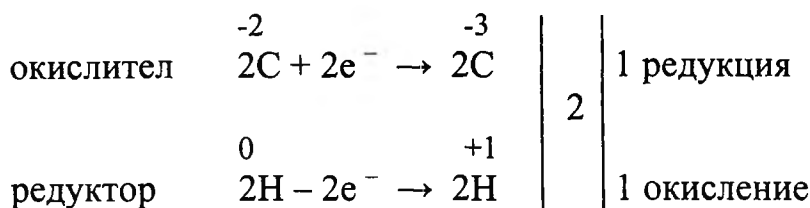
1. Присъединителни реакции. Това са реакции, при които молекулите на едно съединение се свързват с молекулите на друго вещество, в резултат на което възникват нови химични връзки в единствения реакционен продукт.



– Присъединяване на H_2 , хидриране, хидрогениране

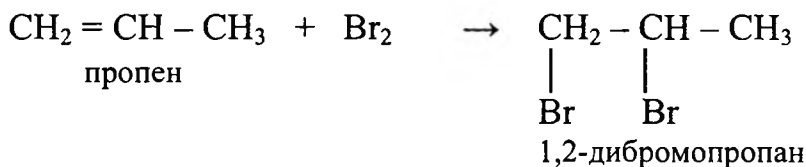
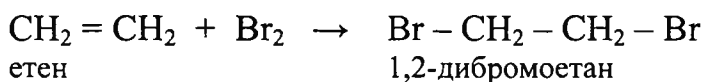
Хидрирането е хетерогенно-каталитична реакция, която протича при нагряване до 300 °С и високо налягане. Катализаторът е необходим за разкъсване на здравата Н–Н връзка. Като катализатори се използват скъпите Pd, Pt и най-често по-достъпният Ni. Реакцията е обратима и над 300 °С алканите се превръщат в алкени. Процесът се нарича дехидриране и показва генетичната връзка между двата хомоложни реда.





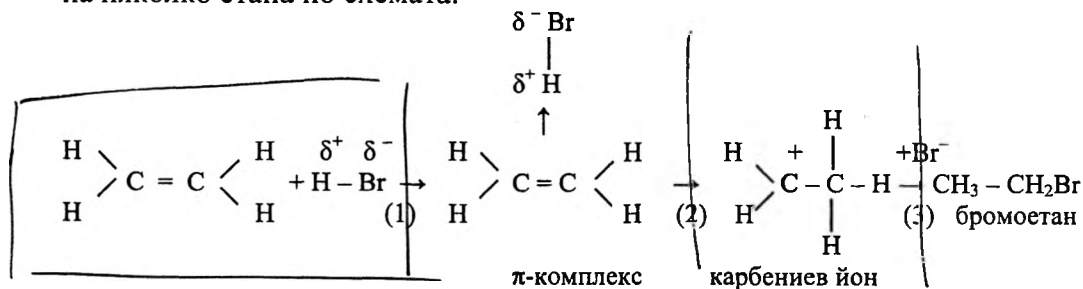
– Присъединяване на халогени

Ако към съд, пълен с етен, се прибави бромна вода и се разклати, тя се обезцветява:



Обезцветяването на бромната вода се използва като качествена реакция за откриване и доказване на кратна, сложна въглерод-въглеродна връзка в органичните съединения.

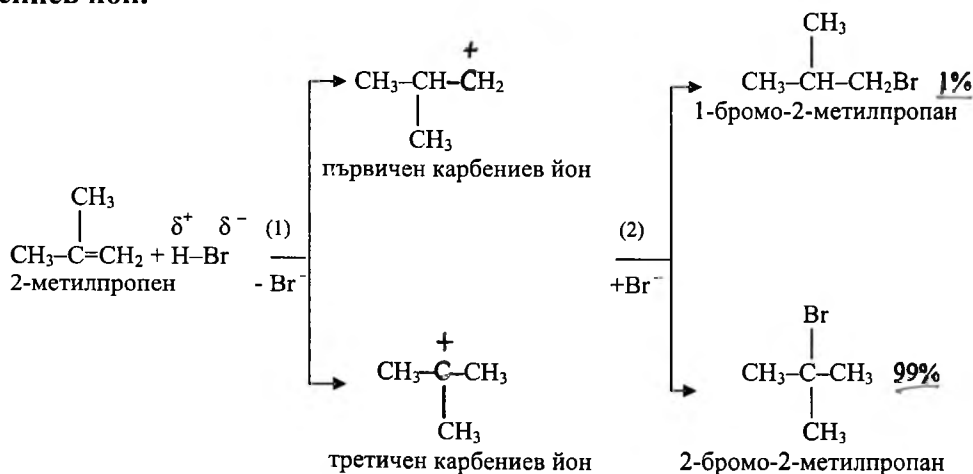
– Присъединяването на HBr протича по електрофилен механизъм на няколко етапа по схемата:



Молекулата на HBr атакува с положителния си край π -електронната двойка на етена (етап 1). Образува се т.н. π -комплекс, в който взаимодействието между етена и HBr е слабо, без образуване на σ -връзка. H^+ се

отцепва от молекулата на HBr и се свързва ковалентно за сметка на двойната π -електрони с единия C -атом. Образува се връзката $\text{C} - \text{H}$ (етап 2). При другия C -атом възниква цял (+) заряд – образува се положителен йон – карбениев йон. Този етап протича бавно. На третия етап той се свързва с Br^- , като бързо се образува бромоетан.

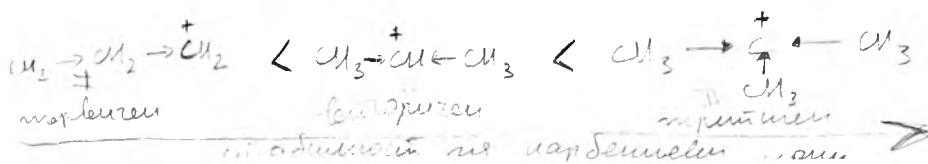
Присъединяването на HX към несиметрично построени алкени протича в съответствие с правилото на Марковников. Несиметрични алкени са тези, при които въглеродните атоми при двойната връзка са свързани с различен брой водородни атоми. **Правилото на Марковников гласи: При присъединяване на $\text{H} - \text{X}$ към несиметрични алкени, водородният атом се присъединява към този въглероден атом от двойната връзка, който е свързан с по-голям брой водородни атоми, а от съвременен гледище – чрез междинно образуване на по-стабилния карбениев йон.**



Образуването на 2-бromo-2-метилпропан предимно се определя от стабилността на междинно образуваните карбениеви йони. По-стабилен е този йон, при който положителният заряд е компенсиран в по-голяма степен, което понижава неговата енергия. При третичния бутилкатин трите метилови групи отдават електронна плътност, понижават положителния заряд и чувствително стабилизират катиона. Изобутилкатионът се стабилизира чрез привличане на електронна плътност само от една алкилова група $\text{CH}_3 - \text{CH} -$.



Така положителният заряд в третичния катион е понижен в по-голяма степен, този йон е с по-ниска E и е по-стабилен. Ето защо реакцията протича предимно до 2-бromo-2-метилпропан, следователно правилото на

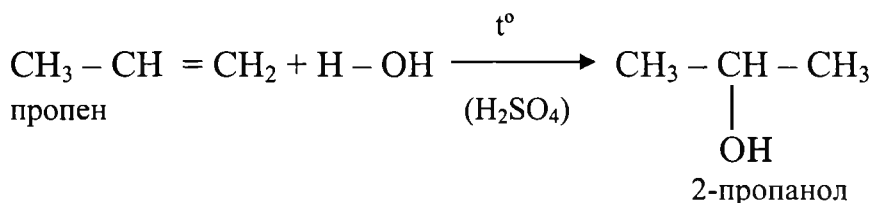
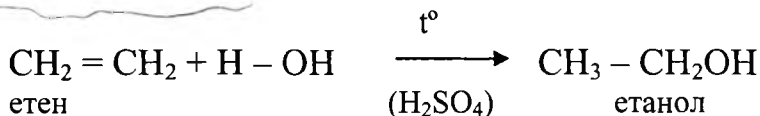


Марковников се обяснява с различната стабилност на формиращите се карбениеви йони след първоначалното присъединяване на H^+ .

– **Присъединяване на вода, хидратиране**

Алкените присъединяват вода в присъствие на H_2SO_4 или на H_3PO_4 .

Получават се алкохоли.

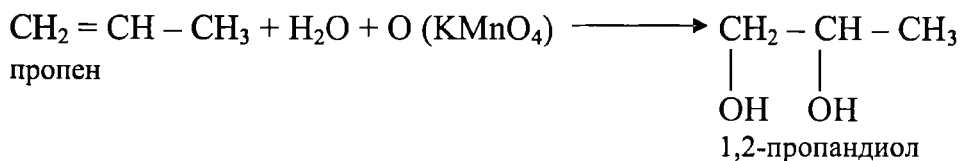


Присъединяването на H_2O към пропен и други несиметрични алкени протича по правилото на Марковников.

2. Окисление и горене

В зависимост от природата на окислителя и от условията – температура, концентрация, катализатори, при които протича реакцията, окислението на алкените води до получаване на различни продукти.

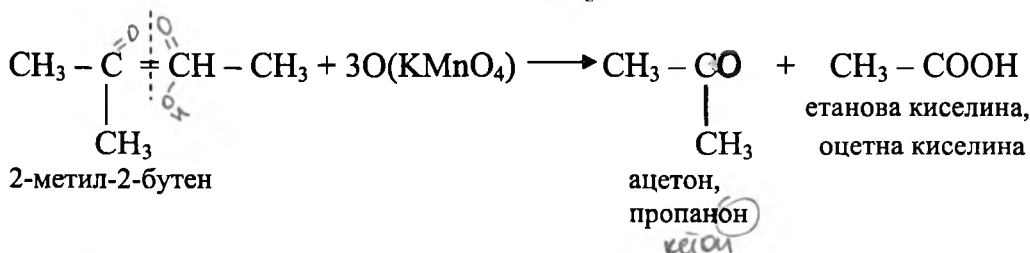
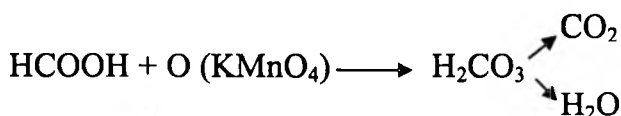
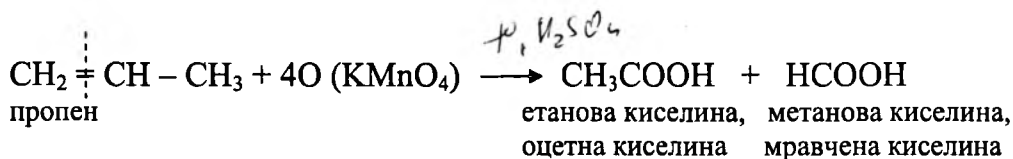
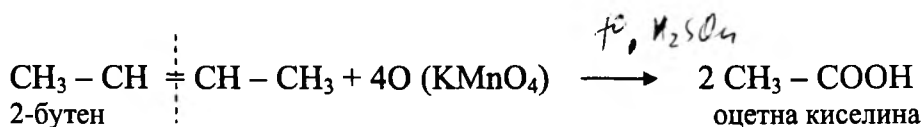
– **умерено окисление** – при обикновена температура алкените се окисляват от разредени разтвори на силни окислителни (KMnO_4 , H_2O_2), като се получават вицинални диоли, съединения с две хидроксилни групи при съседни въглеродни атоми:



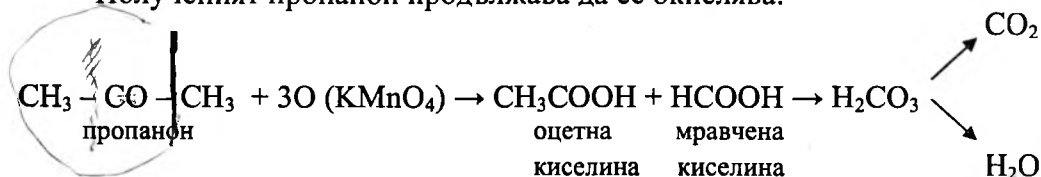
Промяната на цвета на водния разтвор на KMnO_4 се използва за доказване на сложна въглерод-въглеродна връзка.

– **енергично окисление** – извършва се с концентрирани подкислени със H_2SO_4 разтвори на KMnO_4 или $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ при нагряване. Молекулите на алкените се разкъсват при двойната връзка. В зависимост от строежа на алкена се получават кетони, киселини или смеси от тях. От крайна метиленова група $>\text{CH}_2$ се получава мравчена киселина, която в условията на реакцията се окислява до H_2CO_3 , т.е. до CO_2 и H_2O . Енергичното окисле-

ние се използва за доказване на мястото на двойната връзка във въглеродната верига по вида на получените продукти.

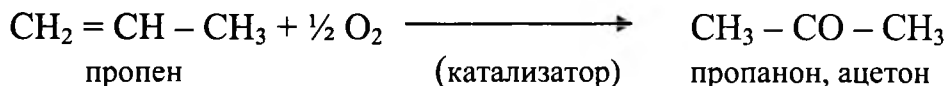
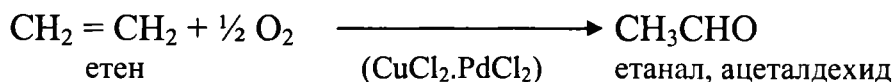


Полученият пропанон продължава да се окислява:



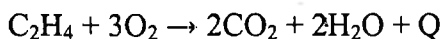
– каталитично окисление

Съвременен метод за получаване на етанал CH_3CHO и пропанон CH_3COCH_3 е каталитичното окисление на етен и пропен в присъствие на смесен катализатор $\text{CuCl}_2.\text{PdCl}_2$



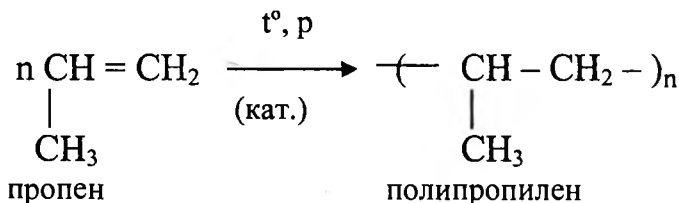
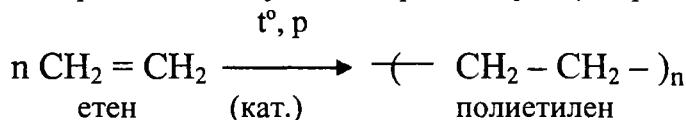
– горене

Запалени на въздуха, алкените изгарят с отделяне на CO_2 , H_2O и голямо количество топлина:



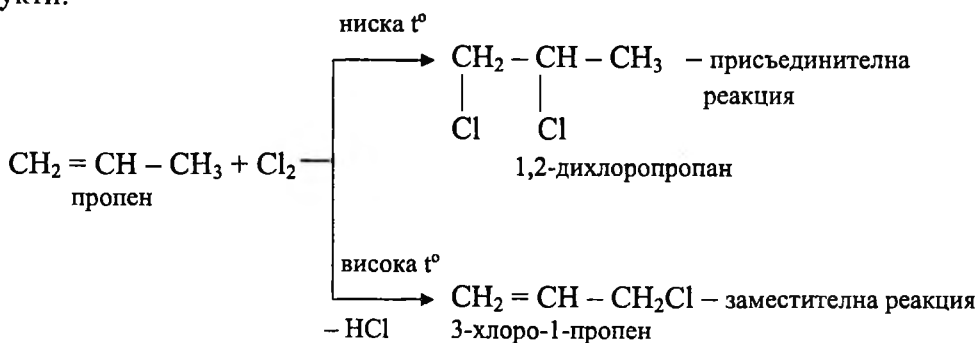
3. Полимеризация

Наличието на π -връзка в молекулите на C_2H_4 и нисшите алкени обуславя полимеризирането им. При определени условия – висока температура, високо налягане, катализатори, π -връзките се разкъсват и молекулите се свързват помежду си в макромолекули (от гр. *макрос* – голям).



4. Заместителни реакции

Макар и нетипични, при алкените са познати и заместителни реакции с халогени. При едни и същи изходни вещества в зависимост от условията протичат различни видове реакции и се получават различни продукти:



Алкените са въглеводороди с висока реактивоспособност. Тя се дължи на наличието на лесно поляризираща се π -връзка в молекулите им. Най-характерни за алкените са присъединителните реакции.

5. Физиологично действие

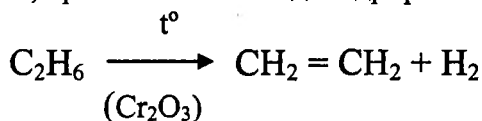
Алкените са отровни вещества, действието на които не се проявява веднага. Нисшите алкени, етен и пропен ускоряват узряването на плодове – резултат от по-бързото стареене на растителните клетки в зреещите плодове. Етенът предизвиква стрес у растенията. При увреждане на растението то произвежда етен, който чрез стареещото си въздействие води до унищожаването му.

VI. Получаване на алкени

Малки количества алкени се съдържат в някои видове нефт, природен газ, а също в етеричните масла и в боровата смола.

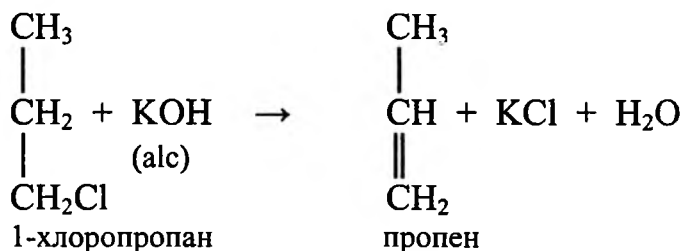
1. Промислено алкените се получават при вторичната преработка на нефта – крекинг-процеси (вж. “Алкани”).

Етен промислено се получава от етан, който се съдържа в природния газ, чрез каталитично дехидриране:

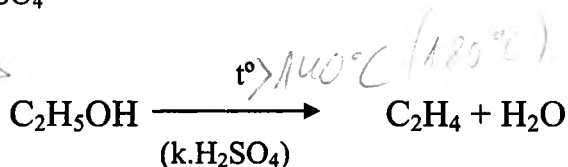


2. Лабораторно алкени се получават при реакции на елиминирание, например:

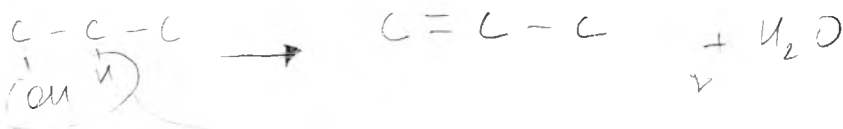
– от монохалогеноалкан и алкохолен разтвор на KOH

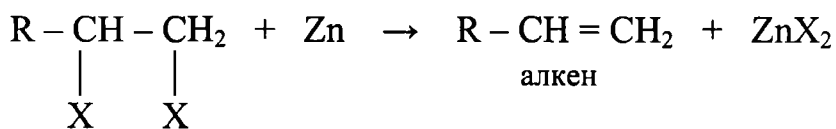


– дехидратиране на алкохоли при нагряване в присъствие на $\text{k.H}_2\text{SO}_4$

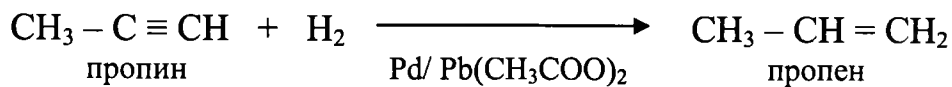


– от дихалогеноалкани, при които халогенните атоми са при съседни въглеродни атоми и Zn:





3. Алкени се получават при каталитично хидриране на алкини в присъствие на $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$:



НЕНАСИТЕНИ ВЪГЛЕВОДОРОДИ – АЛКИНИ. ХОМОЛОЖЕН РЕД, НАИМЕНОВАНИЯ, ИЗОМЕРИЯ, СТРОЕЖ, СВОЙСТВА. ПОЛУЧАВАНЕ НА АЛКИНИ

– От „Алкани“ – определение и обща класификация на въглеродородите.

I. Хомоложен ред на алкини, наименования

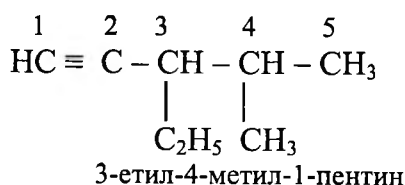
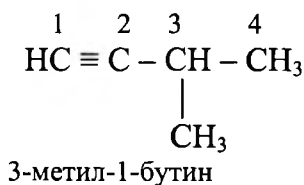
Алкините са ациклични въглеродороди. Между два въглеродни атома в молекулата им има тройна връзка. Те са ненаситените въглеродороди – съдържат два водородни атома по-малко от алкените и четири водородни атома по-малко от алканите със същия брой въглеродни атоми. Тяхната обща молекулна формула е C_nH_{2n-2} .

От “Алкани” – определение за хомоложен ред.

Хомоложният ред и наименованията на алкините с права въглеродна верига са представени в таблицата:

Брой на въглеродните атоми	Молекулна формула	структурна формула (съкратена)	Название
2	C_2H_2	$HC \equiv CH$	етин (ацетилен)
3	C_3H_4	$CH_3 - C \equiv CH$	пропин
4	C_4H_6	$CH_3 - CH_2 - C \equiv CH$	1-бутин
5	C_5H_8	$CH_3 - CH_2 - CH_2 - C \equiv CH$	1-пентин
.	.	.	.
.	.	.	.
.	.	.	.
n	C_nH_{2n-2}		алкини

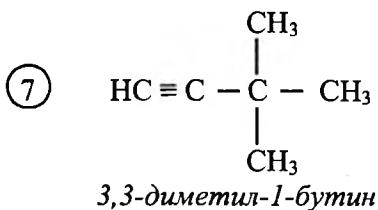
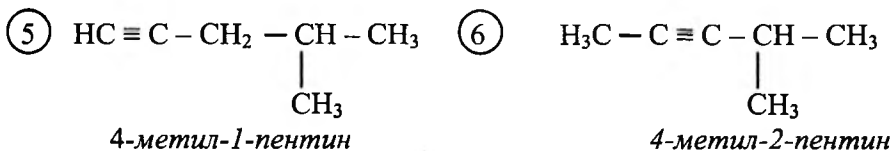
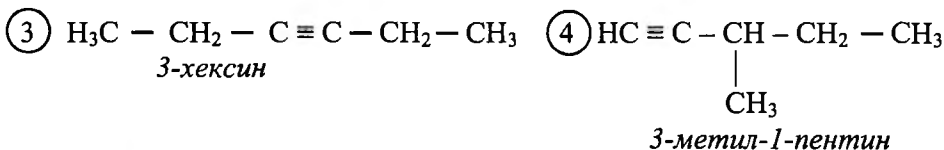
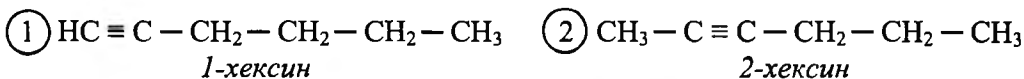
Наименованията на алкини с права верига се образуват от наименованията на съответния алкан със същия брой въглеродни атоми, като наставката **-ан** се замени с **-ин**. Мястото на тройната връзка се означава с арабска цифра. При алкини с разклонена верига за главна верига се избира най-дългата, която съдържа тройната връзка. Номерирането започва от този край на веригата, до който е най-близо тройната връзка. Това важи и при наличието на заместител. При формиране на названието се спазват останалите правила по номенклатурата на IUPAC. Например:



II. Изомерия

От “Структурна теория” – определение за изомерия, схема за видове изомерия и определения за структурна изомерия – верижна, позиционна и функционална, и за пространствена оптична изомерия.

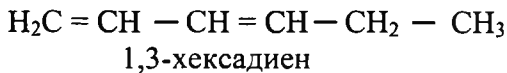
При алкини се срещат и трите вида структурна изомерия. Например при състав C_6H_{10} са възможни следните изомери:



1, 2, 3 – позиционни изомери; 5, 6 – позиционни изомери

1, 4, 5, 7 и 2, 6 – верижни изомери; 4 и 6 – и верижни и позиционни изомери.

Функционални изомери на алкините са алкадиените със същата молекулна формула C_nH_{2n-2} . Например 1,3-хексадиенът е функционален изомер на горепосочените алкини:



В молекулата на 3-метил-1-пентин има стереогенен атом и е възможна оптична изомерия.

С нарастване на молекулната маса на алкините броят на изомерите расте и е значително по-голям отколкото при алканите със същия брой въглеродни атоми.

III. Строеж

Всички алкини съдържат в молекулата си тройна – $C \equiv C$ – химична връзка, като всички останали връзки са прости σ -връзки. Според стереохимичната теория тройната връзка в молекулите на алкините се представя като два тетраедъра, свързани с обща стена.

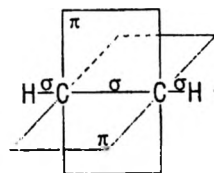
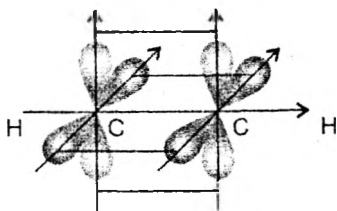
За изясняване на строежа и особеностите на тройната връзка може да се разгледа молекулата на етина. Тя има линеен строеж. Всички σ -връзки лежат на една права и валентният ъгъл $H-C-C$ е 180° . Дължината на тройната връзка е $0,120\text{ nm}$, т.е. по-къса е от $C=C$ в етен и $C-C$ в етан.

Линейният строеж на молекулата на етина и валентните ъгли могат да се обяснят с sp -хибридно състояние на въглеродните атоми. В това състояние въглеродният атом има две sp -хибридни орбитали, осите на които сключват ъгъл 180° и две нехибридизирани $2p$ -атомни орбитали, осите на които са перпендикулярни помежду си, както и на осите на хибридните орбитали. Всеки въглероден атом участва с двете си sp -хибридни орбитали в образуване на σ -връзки, както между самите въглеродни атоми, така и с водородните атоми.



Образуване на σ -връзките в молекулата на етина

Останалите две нехибридизирани $2p$ -атомни орбитали при всеки въглероден атом се ориентират две по две паралелно в две взаимно перпендикулярни равнини, припокриват се странично, като образуват две π -връзки, разположени в две равнини, перпендикулярни помежду си и на равнината на σ -връзката.



Образуване на π -връзките
в молекулата на етина

Взаимно разположение на равнините
на π -връзките в молекулата на етина

σ - и π -връзките са енергетично неравностойни, както се вижда от следната съпоставка:

$$\lambda(\text{C} - \text{C}) = 0,154 \text{ nm} \quad E(\text{C} - \text{C}) = 348 \text{ kJ/mol}$$

$$\lambda(\text{C} = \text{C}) = 0,134 \text{ nm} \quad E(\text{C} = \text{C}) = 607 \text{ kJ/mol}$$

$$\lambda(\text{C} \equiv \text{C}) = 0,120 \text{ nm} \quad E(\text{C} \equiv \text{C}) = 803 \text{ kJ/mol}$$

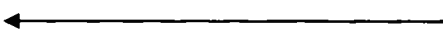
Вижда се, че енергията на тройната връзка е по-малка от енергията на три σ -връзки, π -връзките са по-отдалечени от ядрата на свързаните въглеродни атоми, по-лесно се поляризират и разкъсват.

В молекулите на хомолозите на етина само въглеродните атоми от $-\text{C} \equiv \text{C}-$ са в sp -хибридно състояние. Всички останали въглеродни атоми

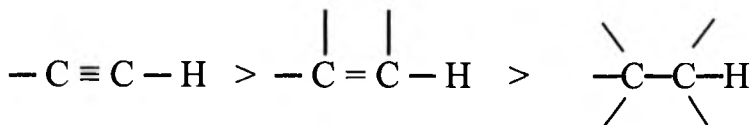
са в sp^3 -хибридно състояние. Групиранката $\begin{array}{c} | \quad | \\ -\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}- \\ | \quad | \end{array}$ е линейна.

Максимална електроотрицателност проявяват въглеродните атоми в sp -хибридно състояние:

$$\chi(\text{C}_{sp}) > \chi(\text{C}_{sp^2}) > \chi(\text{C}_{sp^3})$$



расте χ на въглеродния атом



расте поляризоваността на връзката C-H

По тази причина етинът и 1-алкините проявяват слаби киселинни свойства.

IV. Физични свойства

По физични свойства алкините не се различават съществено от алканите и алкените. Първите два члена от хомоложния ред са газове, средните – течности, а висшите – твърди вещества. Разтворимостта им във вода е незначителна. Температурите им на топене и кипене нарастват с увеличаване на молекулната им маса.

V. Химични свойства

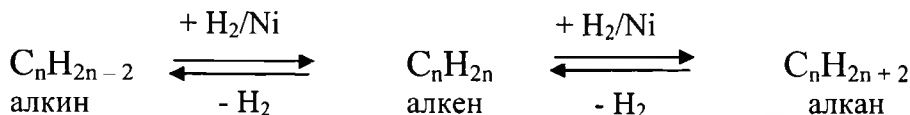
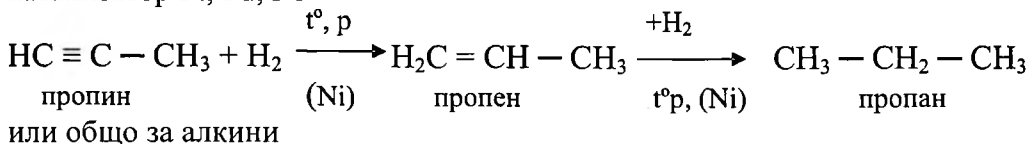
1. Присъединителни реакции

1. Присъединителни реакции

Химичните свойства на алкините се определят от функционалната им група – тройната връзка $\text{C}\equiv\text{C}$ –, осъществена между два въглеродни атома в sp -хибридно състояние. Наличието на π -връзки в алкините определя участието им главно в присъединителни реакции. Присъединяването протича на два етапа чрез последователно разкъсване на двете π -връзки. При първия етап се получават алкени или техни производни, а при втория – алкани или производните им. Алкините присъединяват водород, халогени, халогеноводороди, вода и др.

а) – хидриране, хидрогениране

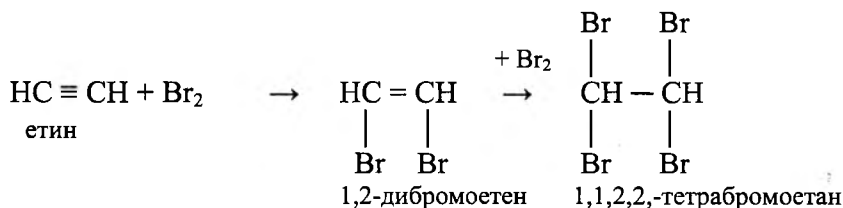
Хидрирането протича при висока температура, високо налягане и катализатор Pt, Pd, Ni



За да се спре реакцията на първия етап, се използват дезактивирани катализатори, напр. Pd, дезактивиран с $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Реакциите хидриране и дехидриране изразяват генетичната връзка между въглеводородите от хомоложните редове на алканите, алкените и алкините.

б) – халогениране (бромиране)

На два етапа протича и бромирането на алкините чрез последователно разкъсване на двете π -връзки. Например:

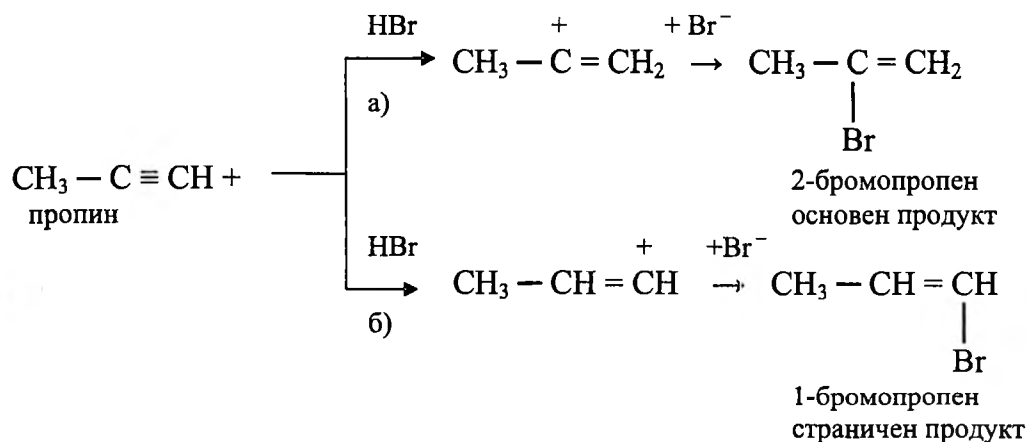
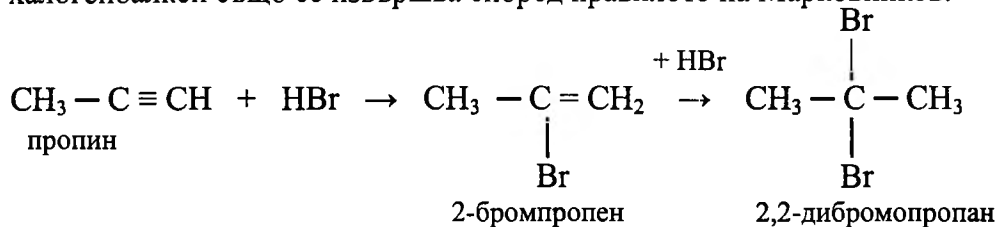


В резултат на взаимодействието бромната вода се обезцветява – използва се като качествена реакция за откриване на сложни въглерод-въглеродни връзки $=\text{C}=\text{C}=$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$.

в) – хидрохалогениране, присъединяване на халогеноводороди

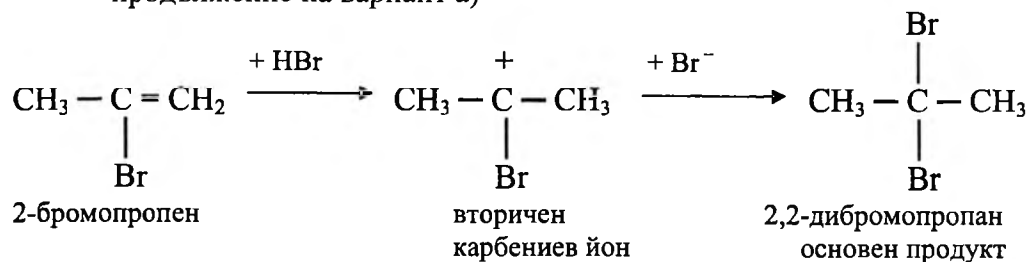
И тук, както при алкените, присъединяването на HX по електрофилен механизъм към несиметрични алкини протича според правилото на Марковников. Това означава, че водородният атом от полярната молекула

се присъединява към този въглероден атом от тройната връзка, при който има водород. Присъединяването на втора молекула НХ към получения халогеноалкен също се извършва според правилото на Марковников.

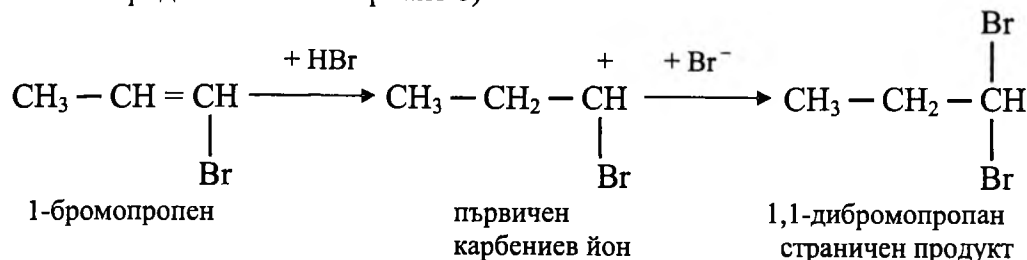


Втори етап:

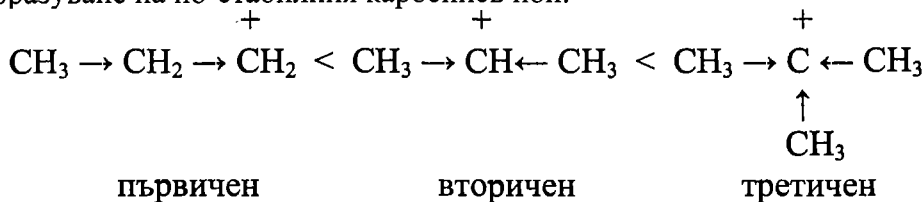
– продължение на вариант а)



– продължение на вариант б)



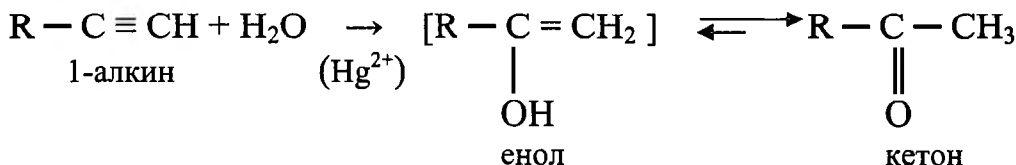
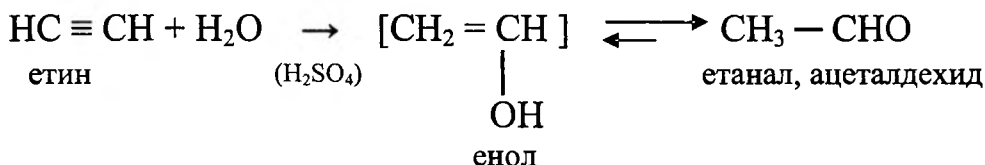
Както при алкени присъединяването на HX протича през междинно образуване на по-стабилния карбениев йон.



стабилността на карбениевите йони расте $\rightarrow$

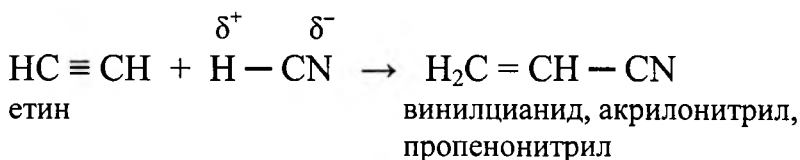
2) – хидратация, присъединяване на вода, реакция на Кучеров

Вода се присъединява в присъствието на катализатори – живачни соли и H_2SO_4 . От етин се получава етанал, ацеталдехид, а от всички други алкини – кетони. Спазва се правилото на Марковников:



– присъединяване на циановодород

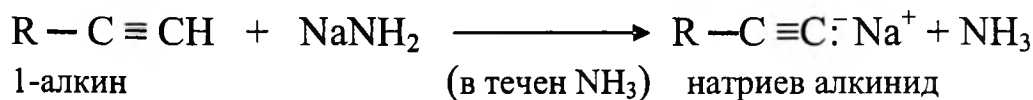
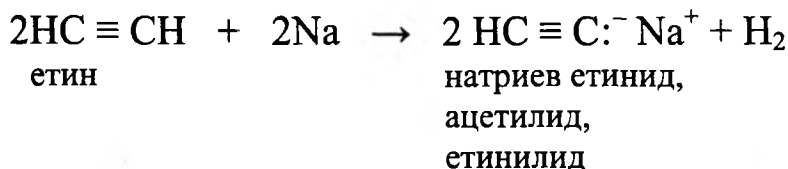
От етин се получава акрилонитрил, който е важна суровина за получаване на синтетичното влакно полиакрилонитрил (ПАН):



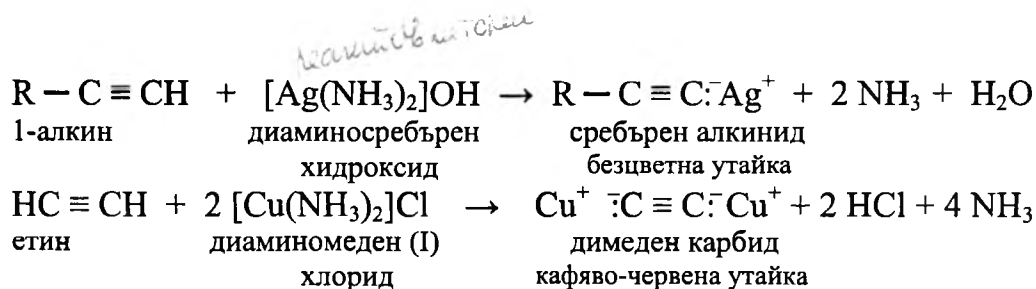
2. Заместителни реакции

Поради полярния характер на връзката $C_{sp}-H$, водородният атом е подвижен. Етинът и 1-алкините, т.е. когато тройната връзка е в началото на въглеродната верига, проявяват свойства на слаби киселини – водо-

родният атом може да се замести с атоми на метали. Получените съединения са соли, наречени алкиниди. Връзката въглерод–метал е йонна.



Сребърни, медни и др. алкиниди се получават при взаимодействие на алкини с водни разтвори на амонячни комплекси (соли или хидроксиди) на съответните метали:

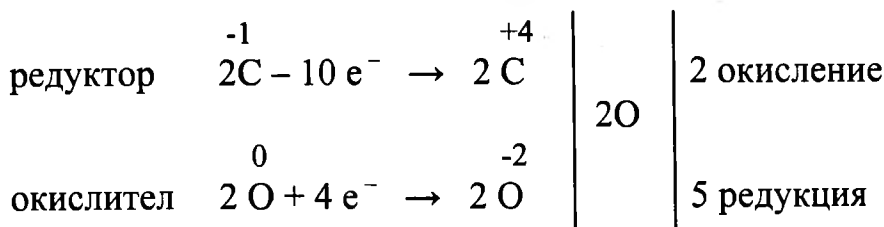
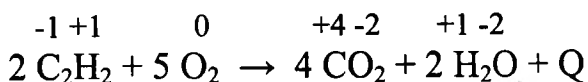


Получените соли са малко разтворими във вода. Изсушени, те експлодират при удар или при нагриване. Тези реакции се използват като качествени реакции за откриване на 1-алкини.

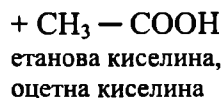
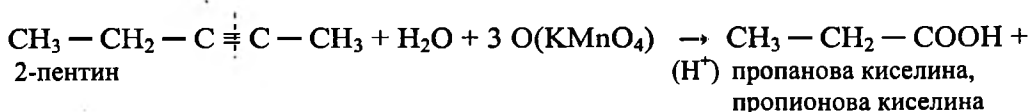
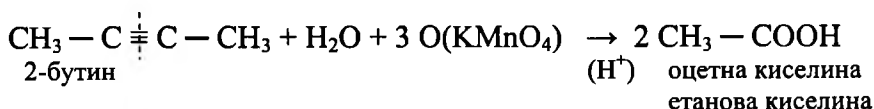
Съединенията, в чиито молекули единият водороден атом е заместен с метален, се наричат още ацетилиди, а карбиди са съединенията, в които и двата водородни атома са заместени с метални атоми.

3. Окисление и горение

Запалени на въздуха, алкините горят със силно пушлив пламък поради голямото процентно съдържание на въглерод в молекулите им. Когато обаче ацетиленът изгаря в чист кислород, той гори с безцветен пламък и развива висока температура. В пламъка на ацетиленовата горелка, наричана често оксижен, се достига температура около 3000°C , подходяща за рязане и заваряване на метали.



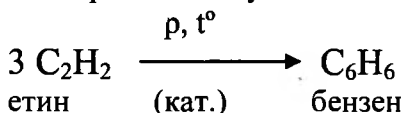
При окисление със силни окислителни (KMnO₄) молекулите на алкините се разкъсват при тройната връзка. Получават се карбоксилни киселини с по-къса въглеродна верига. При окисление на симетричен алкин R—C≡C—R се получава само една киселина, а на несиметричен алкин R—C≡C—R₁ — две киселини. При тези условия етинът се окислява до CO₂ и H₂O:



Промяната на цвета на разтвора на KMnO₄ е качествена реакция за откриване на сложна въглерод-въглеродна връзка.

4. Полимеризация

Алкините под действие на катализатори и при нагряване полимеризират до различни съединения. Например при пропускане на етин през нажежена тръба се получава бензен:

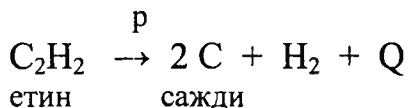


Бензенът е най-типичният представител на ароматните въглеводороди, арените. Възможността за тяхното получаване от етин и др. алкини

показва структурно-генетичната връзка между тези два вида въглеводороди.

5. Деструкция

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



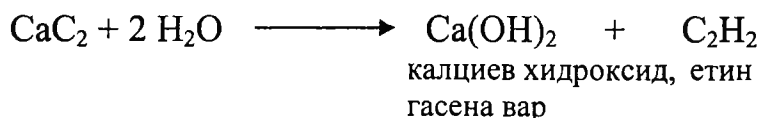
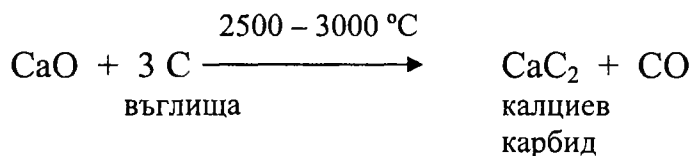
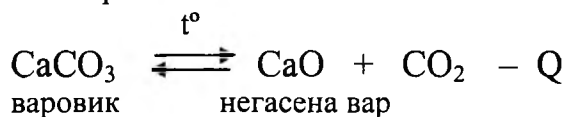
Течният етин е взривоопасен.

Алкините са въглеводороди с висока реактивоспособност. За тях са характерни присъединителни реакции. Подобно на етина, алкините с тройна връзка в началото на веригата проявяват слаби киселинни свойства.

VI. Получаване

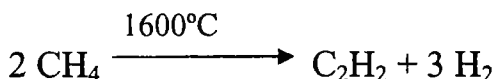
Алкините не се срещат в природата. Те се получават по различни начини. От тях само етинът се получава от евтини природни суровини – въглища, варовик или природен газ.

– от варовик и въглища

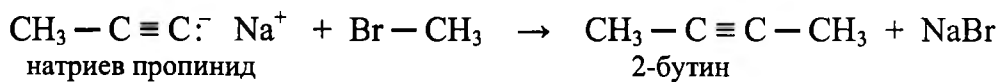


Последната реакция се използва и за лабораторно, и за промишлено получаване на етин.

Производството от природен газ е основано на високотемпературен процес, в който газообразните алкани, главно метан, се превръщат в етин:



По-висши алкини могат да се получат при взаимодействие на алкални алкиниди с монохалогеноалкани:



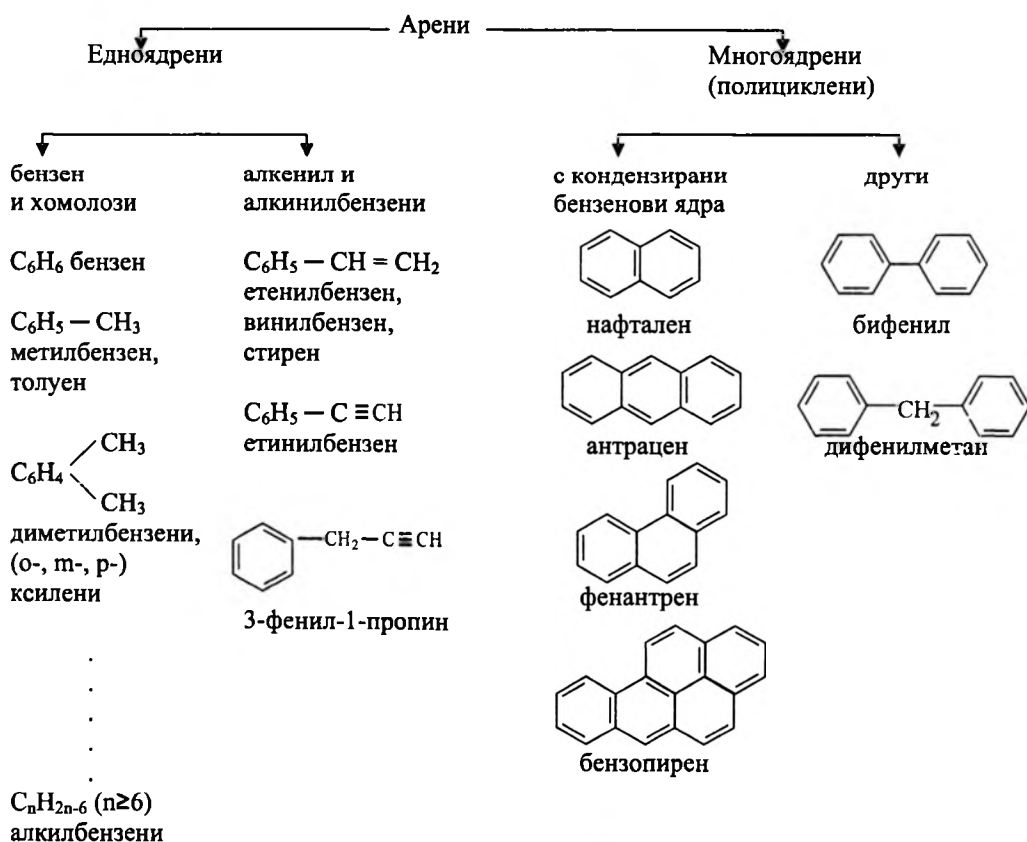
По този начин се удължава въглеродната верига.

АРОМАТНИ ВЪГЛЕВОДОРОДИ – АРЕНИ. БЕНЗЕН. ХОМОЛОЖЕН РЕД, НАИМЕНОВАНИЯ, ИЗОМЕРИЯ, СТРОЕЖ, СВОЙСТВА. ПОЛУЧАВАНЕ НА АРЕНИ

Въглеродородите са основен клас органични съединения – почти всички останали органични вещества могат да се разглеждат като техни производни. Те са най-простите по състав органични съединения, тъй като молекулите им са изградени единствено от въглеродни и водородни атоми.

Арените са циклични въглеродороди, чиито молекули съдържат ароматно ядро – свързани в пръстен въглеродни атоми, между които има кръгова делокализирана π -връзка. Наречени са ароматни, защото първите познати представители на този клас органични съединения са били изолирани от приятно миришещи смоли и балсами. Днес понятието “ароматни” е свързано с особения строеж и свойства на тези съединения.

I. Класификация, хомоложен ред на арени, наименования.



Освен C_6H_6 са известни и други арени, чиито молекули са изградени от два, три и повече бензенови пръстена, свързани помежду си както с проста връзка, така и с два или повече общи въглеродни атоми в пръстените. Наричат се арени (вторите) с кондензирани ядра – нафтаден, антрацен, и т.н. Те образуват по-големи кръгово делокализирани химични връзки.

Въглеводороди, които могат да се разглеждат като произлезли от бензена, в молекулата на който един или повече водородни атоми са заместени с алкилови групи, се наричат алкилбензени. Те образуват хомоложен ред – определение.

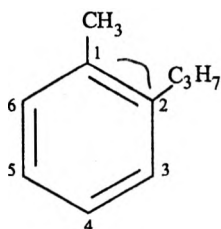
C_6H_6	бензен
$C_6H_5 - CH_3$	метилбензен, толуен
$C_6H_5 - C_2H_5$	етилбензен
$C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup CH_3 \\ \diagdown CH_3 \end{array}$	диметилбензени, ксилени (o-, m-, p-)
.	.
.	.
.	.
$C_nH_{2n-6} (n \geq 6)$	алкилбензени
$C_6H_5 - C_nH_{2n+1}$	

Наименованията на алкилбензените се образуват като към наименованието на алкиловите групи се поставя наставка –бензен.

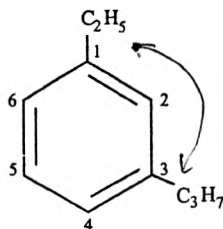
Едновалентният остатък, получен от молекулата на бензена – C_6H_5 се нарича фенилов, фенил, а от толуена:

$C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup CH_3 \\ \diagdown \end{array}$	толуилов, толуил, а също и
$C_6H_5 - CH_2 -$ бензил	$C_6H_5 - CH \begin{array}{l} \diagdown \\ \diagup \end{array}$ бензилиден
	$C_6H_5 - C \begin{array}{l} \diagdown \\ \diagup \end{array}$ бензо

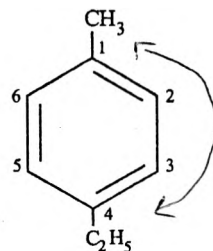
При образуване на наименованията на дипроизводните на бензена първоначално се започва от С-атом, свързан с единия заместител и се продължава в тази посока, в която най-близо е вторият заместител:



1-метил-2-пропилбензен,
о-метилпропилбензен
(орто)



1-етил-3-пропилбензен,
м-етилпропилбензен
(мета)

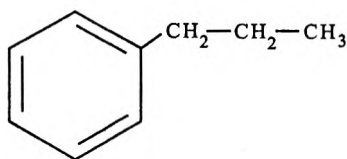


4-етил-1-метилбензен,
р-етилметилбензен
(пара)

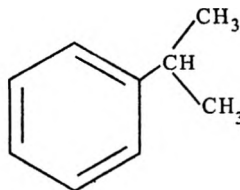
II. Изомерия

От “Структурна теория”, схема за видове изомерия, определения.

При моноалкилбензените е възможна верижна изомерия в алкиловия остатък. Например:

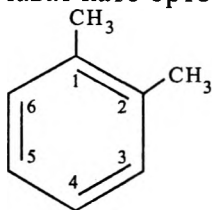


пропилбензен,
1-фенилпропан

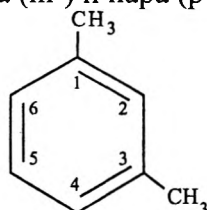


изопропилбензен, 2-фенилпропан
кумен, кумол

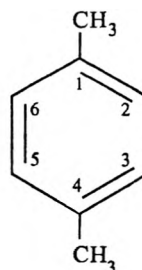
При диалкилбензените е възможна позиционна изомерия. Тя се определя от взаимното разположение на двете алкилови групи в ароматното ядро. Възможни са три позиционни изомера. Местата на алкиловите групи като заместители в ядрото се определят с цифри. Същите изомери още се означават като орто (о-), мета (м-) и пара (р-)



1,2-диметилбензен,
о-диметилбензен

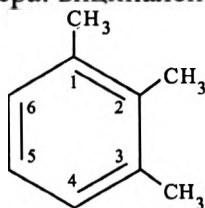


1,3-диметилбензен,
м-диметилбензен

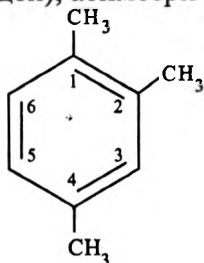


1,4-диметилбензен,
р-диметилбензен

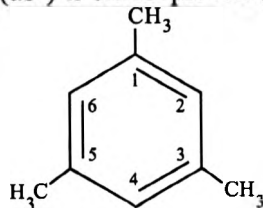
При три еднакви заместителя са възможни също три позиционни изомера: вицинален (v-, съседен), асиметричен (as-) и симетричен (s-)



1,2,3-триметилбензен,
v-триметилбензен



1,2,4-триметилбензен,
as-триметилбензен

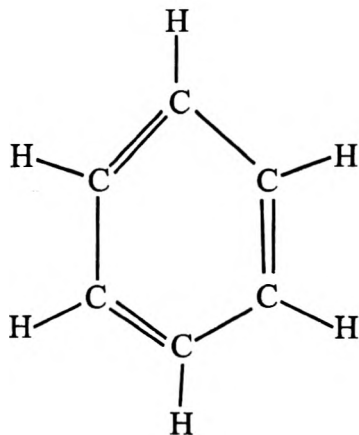


1,3,5-триметилбензен,
s-триметилбензен

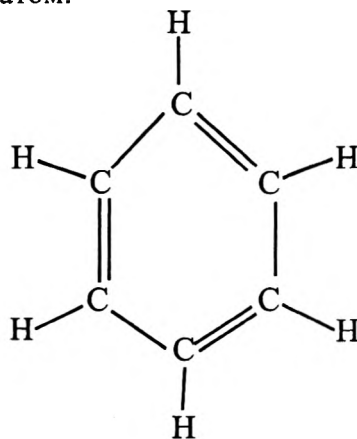
При два еднакви и един различен заместител са възможни шест изомера, а при три различни заместителя – десет изомера.

III. Строеж

Молекулната формула на бензена е C_6H_6 . Би могло да се предположи, че той е силно ненаситен въглеродород, но той не обезцветява бромна вода и разтвор на $KMnO_4$, встъпва по-лесно в заместителни, отколкото в присъединителни реакции. Тези свойства затрудняват химиците при определяне на структурната формула на бензена. През 1865 г. А. Кекуле предлага формула, според която C_6H_6 съдържа шестатомен пръстен от въглеродни атоми, свързани с редуващи се прости и двойни връзки. Всеки въглероден атом е свързан с по един водороден атом.



или

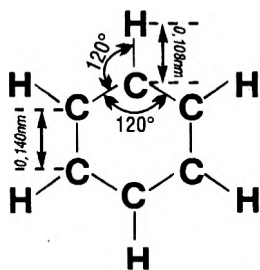


Тези формули обаче не обясняват защо за C_6H_6 са по-характерни заместителните реакции, а не присъединителните реакции за ненаситените

въглеводороди. Строежът на C_6H_6 е обяснен едва през XX в. на базата на електронната теория за строежа на веществата.

Молекулата на бензена е плоска (равнинна) – всички атоми лежат в една равнина, като въглеродните атоми образуват правилен шестоъгълник. Разстоянието между всички въглеродни атоми е еднакво и равно на 0,140 nm. Валентните ъгли са 120° .

Въглеродните атоми в молекулата на бензена са в sp^2 -хибридно състояние. Чрез хибридните си орбитали всеки въглероден атом участва в образуване на три σ -връзки – две с двата съседни въглеродни атома и една с водороден атом. Това обяснява равнинната геометрия на молекулата на бензена и големината на валентните ъгли.



Дължина на връзките и валентни ъгли в молекулата на бензена

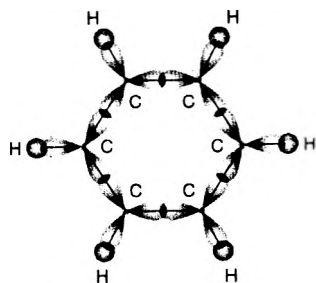


Схема на образуване на σ -връзките в молекулата на бензена

Осите на шестте нехибридизирани 2p-атомни орбитали (по една при всеки въглероден атом) са успоредни помежду си, тъй като оста на всяка от орбиталите е перпендикулярна на равнината на σ -връзките. Всяка 2p-орбитала се припокрива странично с 2p-орбиталите на два съседни въглеродни атома над и под равнината на σ -връзките.

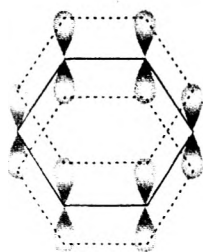
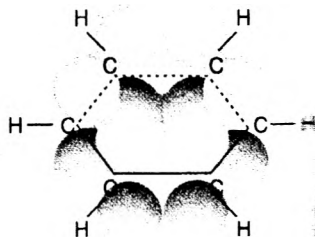


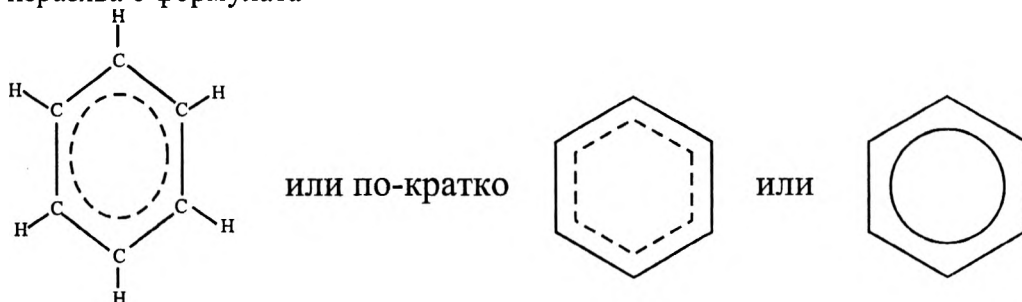
Схема на образуване на делокализирана π -електронна връзка в молекулата на C_6H_6



Общ електронен облак на делокализирана π -електронна система в молекулата на C_6H_6

Така се образува една делокализирана шест π -електронна система, която обхваща ядрата на шестте въглеродни атома. Електронната плътност е равномерно разпределена, което обяснява изравняването на връзките между въглеродните атоми в молекулата на бензена.

Тази конфигурация от шест въглеродни атома, свързани в шестатомен пръстен с шест σ -връзки и една делокализирана π -връзка, се нарича **бензеново**, или **ароматно ядро**. То се характеризира с изравнена дължина и здравина на $C - C$ връзките, с ниска енергия и голяма стабилност. Те са частично двойни $C \equiv C$ връзки. Затова по-точно строежът на C_6H_6 се изразява с формулата



Равностойността на всички частично двойни $C \equiv C$ връзки е причина за стабилизиране на молекулата, поради което C_6H_6 не проявява ненаситения характер на съединенията с двойна връзка.

Равномерното разпределение на електронната плътност е характерно само за молекулата на C_6H_6 . При алкилбензените под влияние на $+I$ на алкиловите остатъци става преразпределение на електронната плътност в ароматното ядро. Тя е по-голяма на *о*- и *р*-местата в бензеновото ядро. Там се съсредоточава допълнителен частичен отрицателен заряд, а алкиловият остатък се зарежда частично положително. Затова алкилбензените встъпват полесно в заместителни реакции от C_6H_6 и се получават *о*- и *р*-производни. Алкиловите остатъци имат положителен индукционен ефект, $+I$, те са активиращи *о*- и *р*-ориентанти.

От друга страна бензеновото ядро поляризира връзките $C - H$ в алкиловия остатък най-силно на α -място, т.е. при съседния на бензеновото ядро въглероден атом. Те са по-силно полярни отколкото при алканите. Това обяснява лесното окисляване на арените за разлика от бензена.

IV. Физични свойства

Бензенът е безцветна, летлива (т. к. $80\text{ }^{\circ}\text{C}$), лесно запалима и огнеопасна течност с характерна миризма. Парите му образуват с въздуха взривоопасни смеси. Гори със силно пушлив пламък. Във вода е практически неразтворим, разтваря се в органични разтворители и е добър разтворител на много органични и неорганични вещества – мазнини, каучук, смоли, йод, сяра и др.

Нисшите арени са течности със специфична миризма, напомняща бензиновата, и са практически неразтворими във вода. Течните арени са много добри разтворители на органични и някои неорганични вещества. Висшите арени са почти без миризма.

V. Химични свойства

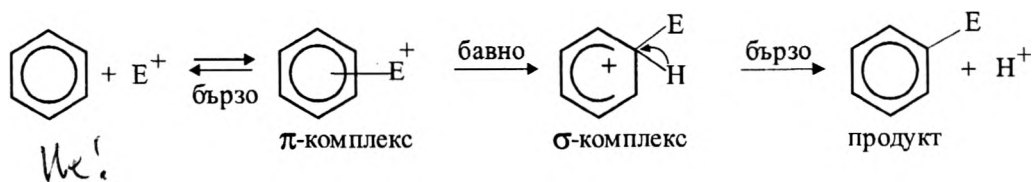
Химичните свойства на бензена и арените се различават от свойствата на алканите, алкените и алкините. Те се определят от стабилното ароматно ядро в молекулите им. При химичните реакции то се стреми да запази структурата си, затова арените участват по-лесно в заместителни, отколкото в присъединителни реакции. Заместителните реакции са химичен критерий за ароматния им характер.

Химичните свойства на алкилбензените се определят от ароматното ядро, алкиловия остатък и взаимното им влияние. Това води до преразпределение на електронната плътност в ароматното ядро и по-лесното протичане на заместителните реакции. Получават се о- и р- заместени продукти.

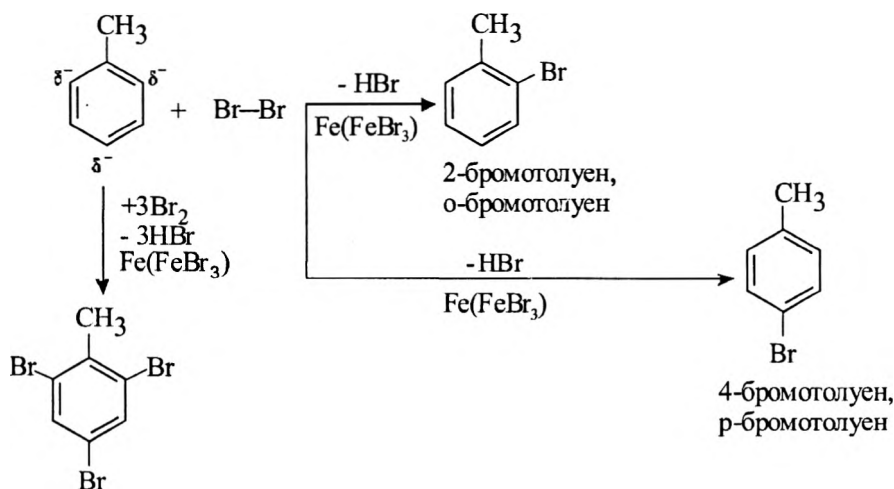
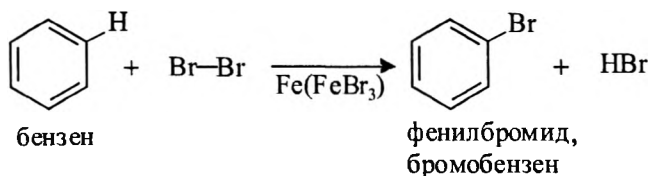
1. Заместителни реакции – определение

Заместителните реакции – нитриране, сулфониране и халогениране в бензеновото ядро са най-характерни за арените и са израз на техния ароматен характер. Те протичат по електрофилен механизъм. Електрофилните заместители могат да бъдат катиони – NO_2^+ , полярни молекули – SO_3 , или молекули Cl_2 , Br_2 , които се поляризират под действие на катализатор.

Ако електрофилът е катионът E^+ , той атакува π -електронната система на бензеновото ядро. Бързо се образува π -комплекс. В него E^+ е свързан с π -системата като цяло. π -комплексът бавно се преобразува в σ -комплекс – създава се σ -връзка между електрофила и един от въглеродните атоми, като по този начин се заангажират два от π -електроните. В σ -комплекса ароматната система от π -връзките е нарушена – четири електрона са общи за пет въглеродни атома. Това е енергетически много неизгодно – σ -комплексът бързо елиминира H^+ и се получава крайният продукт на реакцията:

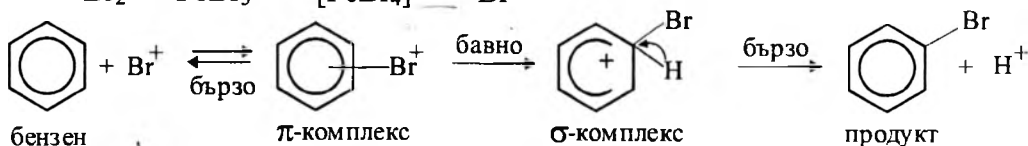
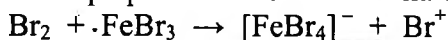


– **Халогениране** – като катализатор се използват Люисови киселини AlCl_3 , FeCl_3 , FeBr_3 , ZnCl_2 и други

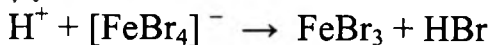


2,4,6-трибромотолуен

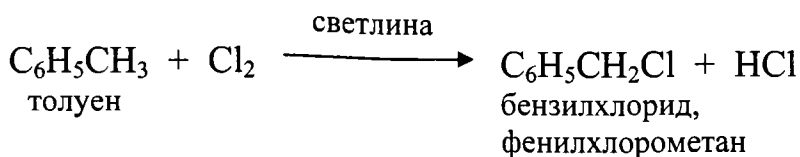
Електрофилният механизъм на бромидане е следният:



We!

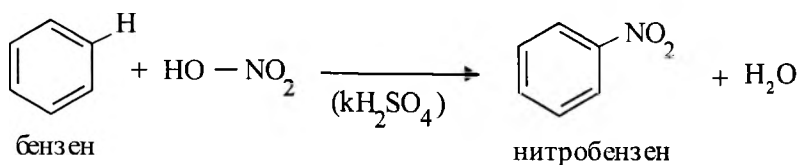


Заместването на водородни атоми в алкиловия остатък на алкилбензените може да се извърши при нагряване или облъчване на реакционната смес със светлина:



Реакцията протича по радикалов механизъм, подобно на халогенирането на алканите.

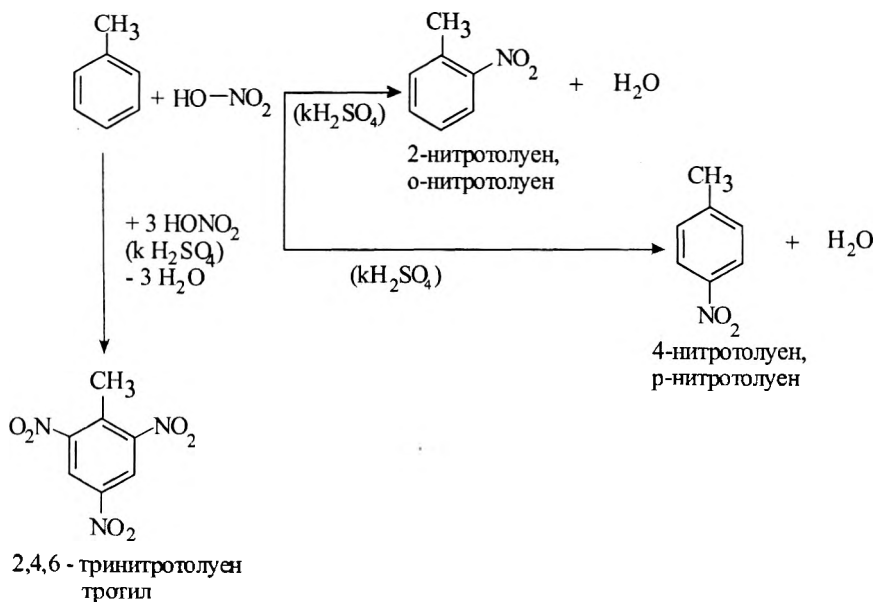
– **нитриране** – извършва се с нитрирна смес – смес от концентрирана HNO_3 и H_2SO_4 в отношение 1:2 при слабо нагриване.



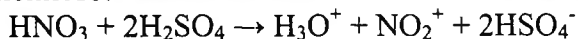
Образува се жълта маслообразна течност с дъх на горчиви бадеми – нитробензен.

При нитриране на толуен в “меки” условия – при по-ниска температура, се получава смес главно от орто- (2-) и пара- (4-) изомерите и незначително количество от мета (3) изомера.

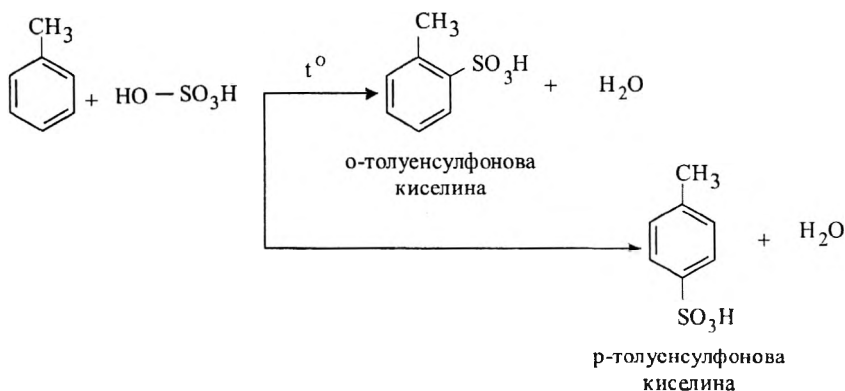
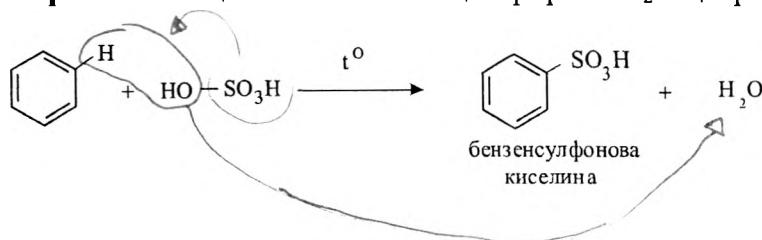
При нитриране на толуен с излишък на нитрирна смес в “по-твърди” условия – при по-висока температура, се получава 2,4,6-тринитротолуен, тротил, TNT.



Електрофилната частица $-\text{NO}_2^+$, нитрониев катион, се получава по уравнението:

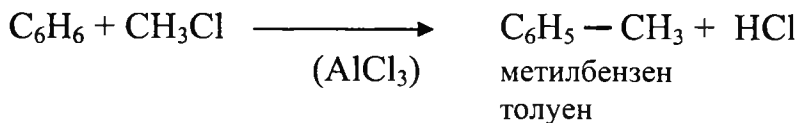


– **Сулфониране** – осъществява се с концентрирана H_2SO_4 при нагряване:



Сулфонирането на толуен протича по-лесно в сравнение с бензена. Получава се смес от о- и р- толуенсулфови киселини, които са силни киселини.

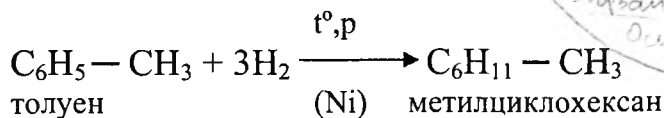
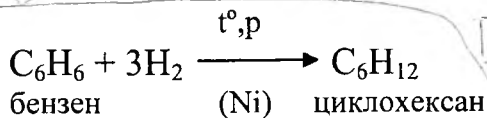
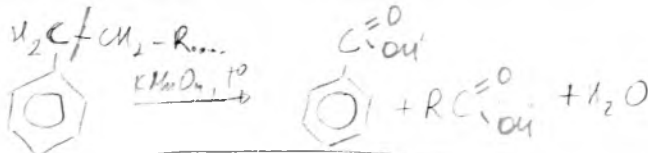
– **Алкилиране по Фридел-Крафтс** – извършва се с катализатор Люисови киселини.



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

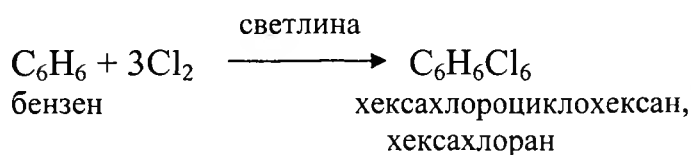
2. Присъединителни реакции - определение

Присъединителните реакции при арените протичат трудно поради стабилността на кръговата делокализирана π -връзка на ароматното ядро, тя трудно се разкъсва. В присъствие на активни катализатори, напр. Ni, при висока температура и налягане, арените присъединяват H_2 :



[Замети] - когато и се е
 доняко окислен алкилът,
 - OOH се свързва за този C-атом
 образува бензен.
 Останалата част и
 алкилът са окислени
 до карбоксилна
 група

При осветяване на реакционната смес бензенът присъединява халогени.

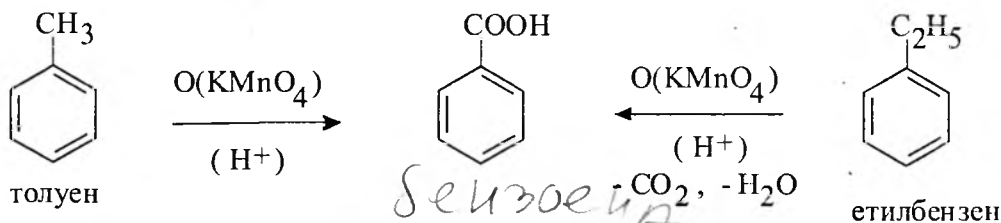


При същите условия алкиларените се халогенират в страничната верига.

Арените не присъединяват халогеноводороди, вода или други полярни съединения – разлика от алкени и алкини.

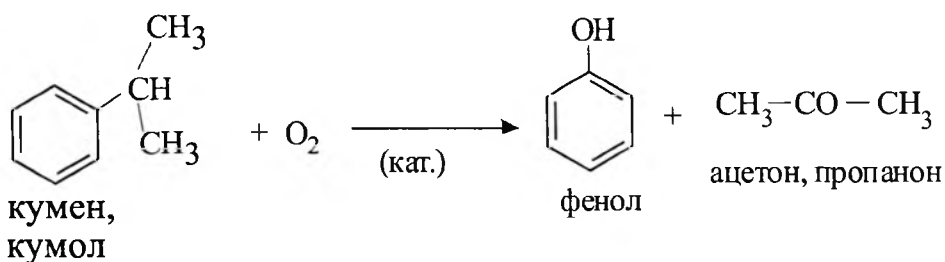
3. Окисление и горене

Стабилната бензенова молекула не се окислява. Алкилбензените обаче лесно се окисляват. Окислението засяга алкиловия остатък. Колкото и дълга да е въглеродната верига, продукт на окислението е винаги бензеновата, бензоената киселина. Причината за окислението е влиянието на ароматното ядро върху алкиловия остатък.

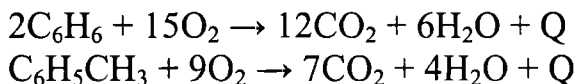


Алкилбензените обезцветяват разтвор на KMnO_4 , което се използва за опитното им различаване от C_6H_6 .

Каталитичното окисление на кумен води до два ценни продукта – фенол и ацетон:



Бензенът и арените горят с пушлив пламък. Получават се CO_2 и H_2O .



4. Биологично действие

Установено е, че бензенът и арените имат канцерогенно действие върху хората. Бензенът уврежда костния мозък и кръвоносната система. Дълго време той се използваше като разтворител на органични вещества, но днес използването му в лабораториите е абсолютно забранено. Арените могат да се съдържат в пушека на фабричните комини, в катрана на цигарите. При попадането им във водоем отстраняването им е трудно и продължително. С тях трябва да се работи внимателно.

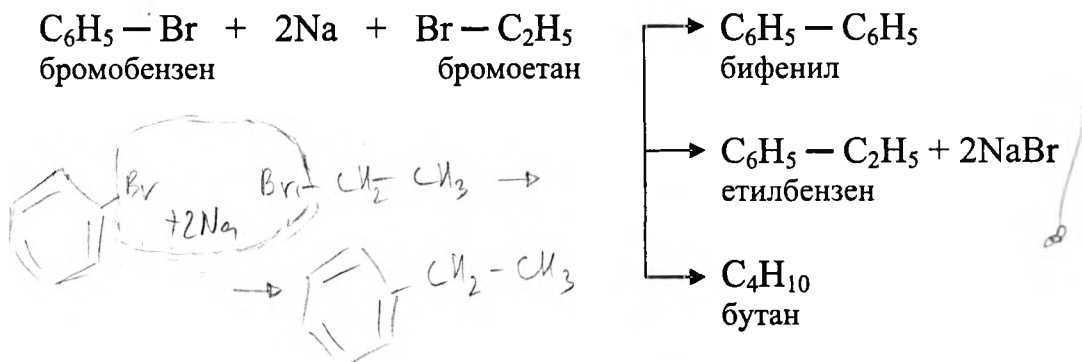
Характерни за C_6H_6 и арените са заместителните реакции – нитриране, сулфониране, халогениране и др. Те се извършват по-лесно, отколкото при алканите.

Присъединителните реакции се извършват по-трудно, отколкото при алкените. Бензенът се характеризира със стабилност спрямо окислителите. Този химичен характер се означава като ароматен характер и е обусловен от специфичния строеж на ароматното, бензеновото ядро.

VI. Получаване

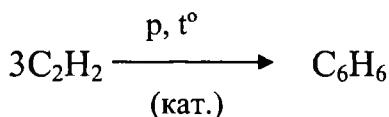
1. Основен промишлен метод за получаване на бензен и хомолозите му е чрез преработка на въглища и нефт. От тях бензенът се получава като страничен продукт и задачата е неговото отделяне от другите съединения. Подобно на бензена алкилбензените се получават от алкани и циклоалкани при каталитичен крекинг (вж. "Алкани").

2. Лабораторно производните на бензена се получават по метода на Вюрц-Фитиг. Това е вариант на Вюрцовата синтеза – взаимодействие на натрий със смес от монохалогенопроизводни на бензена и съответния алкан. Например:

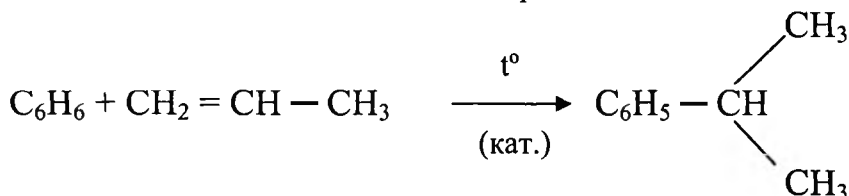


3. Метод на Фридел-Крафтс – каталитично взаимодействие на бензен с алкилхалогенид.

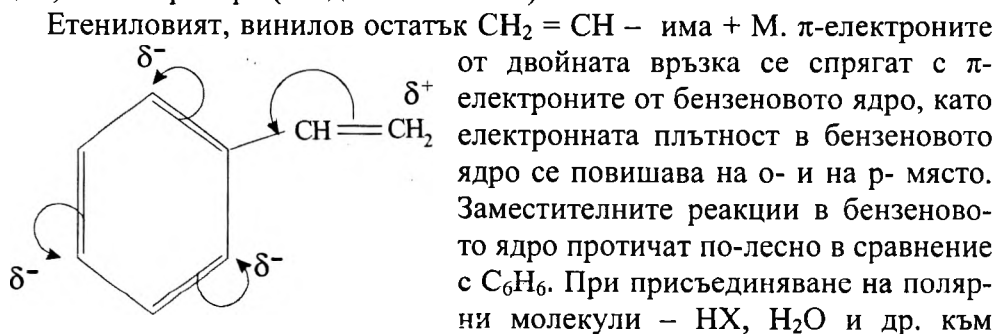
4. Бензен се получава при тримеризация на етин:



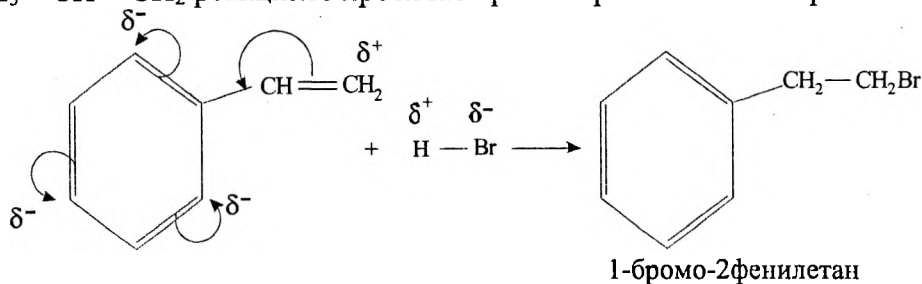
5. Кумен, кумол, 2-пропилбензен, 2-фенилпропан се получава при каталитично взаимодействие на бензен и пропилен:



Алкенилбензени. Това са едноядрени арени, в чиито молекули с бензеново ядро е свързан остатък от алкен. Най-важният представител е етинилбензенът, винилбензен, стирен, стирол - $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH} = \text{CH}_2$. Поради наличието на ненаситен въглеводороден остатък в молекулата той обезцветява бромна вода и разтвор на KMnO_4 , участва в присъединителни реакции, полимеризира (сходство с алкени).

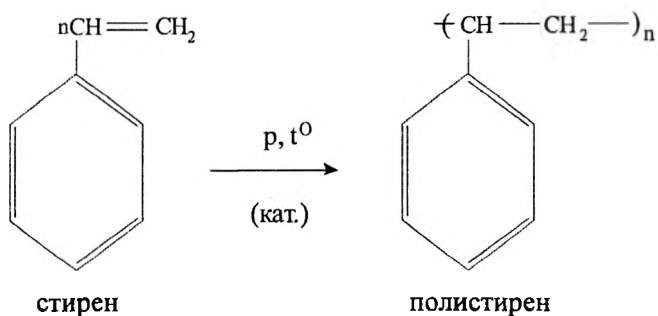


$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH} = \text{CH}_2$ реакциите протичат против правилото на Марковников:

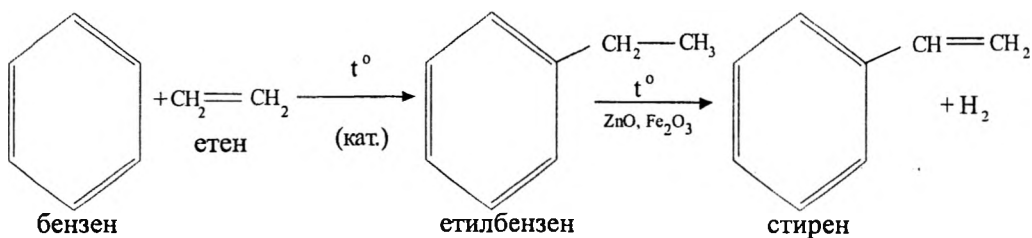


В малко количество се получава и 1-бромо-1-фенилетан.

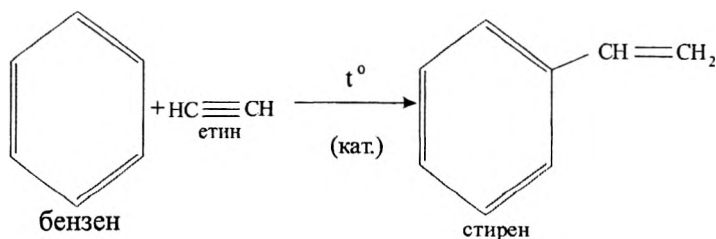
Стиролът лесно полимеризира, получава се пластмасата полистирен, полистирол.



Стирен се получава при каталитично взаимодействие на бензен и етен до етилбензен и следващо каталитично дехидриране:



а също и при каталитично взаимодействие на етин с бензен:



ХАЛОГЕНОПРОИЗВОДНИ НА ВЪГЛЕВОДОРОДИТЕ (ВВ)

Халогенопроизводните на ВВ се разглеждат като произлезли от съответните ВВ чрез заместване на водородни атоми в молекулите им с халогенни. Халогенопроизводните могат да се получат пряко от ВВ. Те са продукт на заместителни и присъединителни реакции с халогени, както и на присъединителни реакции с НХ. Видът на реакцията се определя от реагиращия ВВ, а продуктите ѝ – от въглеродорода и използваното в реакцията вещество. То може да бъде просто вещество (Cl_2 , Br_2 , I_2) или химично съединение (HCl , HBr , HI). Тези факти, както и разнообразните химични превръщания, в които халогенопроизводните на ВВ участват, ги правят предшественици на останалите класове органични съединения.

I. Класификация и наименования

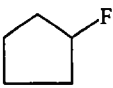
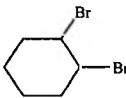
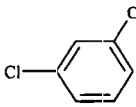
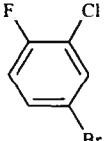
Халогенопроизводните се подразделят въз основа на следните признаци:

- а) по вида на участващите халогенни атоми – флуорни, хлорни, бромни, йодни и смесени производни;
- б) по броя на халогенните атоми в молекулата – моно-, ди- и полихалогенопроизводни;
- в) по вида на въглеродородния остатък – производни на наситените, на ненаситените и на ароматните ВВ.

Наименованията на халогенопроизводните се образуват от наименованията на съответните ВВ, като преди наименованието се споменава халогенният елемент, с цифри местата, които халогенните атоми заемат, а с представките ди-, три- и т.н. – броят на атомите от даден вид. Представката моно- обикновено се изпуска, а когато това не води до двусмислие, цифрите също.

При халогеноалканите номерирането започва от този край на веригата, до който Х е по-близо, а при халогенопроизводните на ненаситените въглеродороди – от края, по-близък до сложната връзка.

Халогенопроизводни на въглеродородите

Според броя на Х-атоми	Според вида на въглеродородния остатък				
	Алкил-халогениди	Алкенил-халогениди	Алкинил-халогениди	Циклични-халогениди	Арил-халогениди
Монохалогенопроизводни	CH_3Cl хлорометан, метилхлорид	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{Br}$ бромоетен, винилбромид	$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{Cl}$ хлоретин, етинилхлорид	 флуороциклопентан, циклопентилфлуорид	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ бромобензен, фенилбромид
Дихалогенопроизводни	CH_2Cl_2 дихлорометан, метиленхлорид	$\text{Cl}-\text{HC}=\text{CH}-\text{Cl}$ 1,2-дихлоретен	$\text{H}_2\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Cl}$ Br 3-бromo-1-хлоропропин	 1,2-дибромоциклохексан	 1,3-дихлоробензен (m-)
Трихалогенопроизводни и полихалогенопроизводни	CHCl_3 трихлорометан, хлороформ	$\text{Br}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Br}$ 1,2,3-трибромпропен	$\text{Cl}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CHCl}_2$ 1,3,3-трихлоропропин	$\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$ хексахлороциклохексан, хексахлоран, реактив 666	 1-бromo-3-хлоро-4-флуоробензен

II. Изомерия

Съединения с еднакъв качествен и количествен елементен състав и еднаква молекулна маса (т.е. с еднаква молекулна формула), които се различават по свойства, се наричат изомери, а явлението – изомерия.



За монохалогенопроизводните на **алканите** е характерна структурна – позиционна и верижна, изомерия. Халогенопроизводни, които имат еднаква въглеродна верига, но се различават по мястото на халогения атом в нея, представляват **позиционни изомери**. Хлорометанът и хлороетанът нямат изомери.

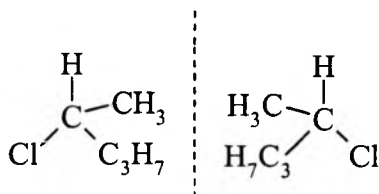
Със състав $C_5H_{11}Cl$ са възможни следните изомери:

1.	$\begin{array}{c} CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3 \\ \\ Cl \end{array}$ 1-хлоропентан	4.	$\begin{array}{c} CH_2CH-CH_2CH_3 \\ \quad \\ Cl \quad CH_3 \end{array}$ 1-хлоро-2-метилбутан	7.	$\begin{array}{c} Cl \\ \\ CH_3C-CH_2CH_3 \\ \\ CH_3 \end{array}$ 2-хлоро-2-метилбутан
2.	$\begin{array}{c} CH_3CH-CH_2CH_2CH_3 \\ \\ Cl \end{array}$ 2-хлоропентан	5.	$\begin{array}{c} CH_2CH_2CH-CH_3 \\ \quad \quad \\ Cl \quad \quad CH_3 \end{array}$ 1-хлоро-3-метилбутан	8.	$\begin{array}{c} CH_3CH-CH-CH_3 \\ \quad \\ Cl \quad CH_3 \end{array}$ 2-хлоро-3-метилбутан
3.	$\begin{array}{c} CH_3CH_2CH-CH_2CH_3 \\ \\ Cl \end{array}$ 3-хлоропентан	6.	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_2C-CH_3 \\ \quad \\ Cl \quad CH_3 \end{array}$ 1-хлоро-2,2-диметилпропан		

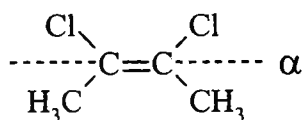
1, 2 и 3 ; 5 и 8 са позиционни изомери

1, 4, 5, 6 и 2, 7, 8 са верижни изомери

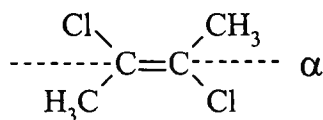
Когато в молекулата има стереогенен, асиметричен атом, е възможна оптична изомерия. Например при 2-хлоропентан:



При халогенопроизводните на алкените е възможна и геометрична, цис- транс- изомерия. Например при 2,3-дихлоро-2-бутен:



цис-2,3-дихлоро-2-бутен



транс-2,3-дихлоро-2-бутен

За халогенопроизводните на **алкените** е характерна структурна – верижна и позиционна, изомерия и пространствена – оптична и геометрична изомерия. За халогенопроизводните на **алкините** е характерна структурна – верижна и позиционна изомерия и пространствена – оптична изомерия.

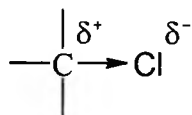
С увеличаване на броя въглеродни атоми във въглеродната верига броят на изомерите расте.

III. Строеж

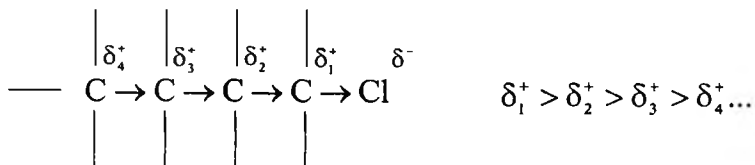
При монохалогенопроизводните на алканите химичната връзка C-X е полярна $\text{C}^{\delta+} \rightarrow \text{X}^{\delta-}$, поради по-голямата електроотрицателност на халогенните елементи от въглерода.

Халогенните атоми имат отрицателен индукционен ефект (изтеглят електронна плътност от връзката C-X), като по този начин поляризират и съседните химични връзки в молекулата.

Ковалентната връзка C-X в молекулите на халогенопроизводните (особено C-F и C-Cl) е силно полярна. Общата електронна двойка е изтеглена към халогенния атом, който е с по-голяма електроотрицателност от въглеродния. В резултат на това халогенният атом придобива частичен отрицателен заряд (δ^-), а въглеродният атом – частичен положителен заряд (δ^+).



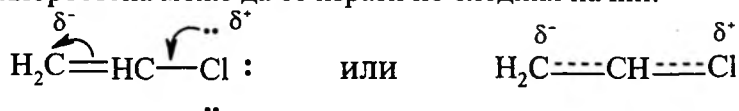
При молекули с по-дълга въглеродна верига възникналият частичен положителен заряд при въглеродния атом от връзката C-X предизвиква (индуцира) частичен положителен заряд при съседния въглероден атом. Той, от своя страна, при третия и т.н.



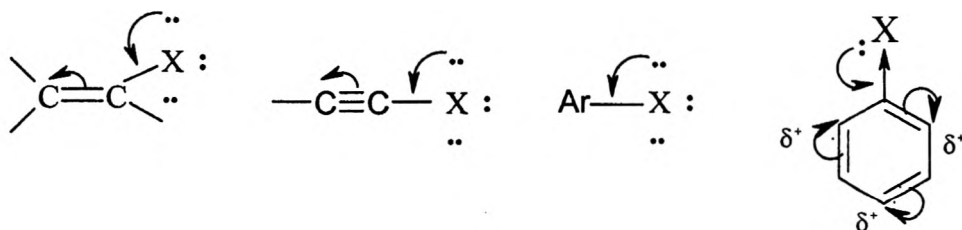
С отдалечаване на халогенния атом големината на частичния положителен заряд бързо намалява; т.е. индукционният ефект затихва бързо по веригата. Такива частични положителни заряди възникват не само при въглеродните, но и при водородните атоми. Такова поляризиране на σ -връзки под влияние на заместител се нарича **индукционен ефект**.

Индукционният ефект на заместителите се бележи с **I**. Той бива положителен или отрицателен, в зависимост от това дали те привличат по-силно или по-слабо електронната двойка от σ -връзката в сравнение с водородния атом, чийто индукционен ефект се приема за стандарт ($I=0$). В горния случай хлорният атом по-силно привлича електронната двойка и той проявява отрицателен индукционен ефект ($-I$). Обратно, алкиловите групи ($-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$ и т.н.) по-слабо привличат електронната двойка от водородния атом и проявяват положителен индукционен ефект ($+I$), т.е. те отдават електрони. Енергията на връзката C-X намалява в реда $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$. Това се обяснява с увеличаване на дължината на тази връзка и намаляване на здравината ѝ. Това е причина йодните производни да са най-реакционноспособни.

Когато в молекулите на производните на алкените, на алкините, и на арените халогенните атоми са пряко свързани с въглеродни атоми в sp^2 - или sp - хибридно състояние, се появява **ефект на спрягане**. В този случай спрежението се нарича **$\text{p}-\pi$** , защото взаимодействието е между една от p -АО на халогенните атоми с π -МО. Например спрежението в молекулата на хлороетена може да се изрази по следния начин:



Спрежението довежда до изтегляне на електронната плътност от халогенния атом към въглеродните атоми (обратно на индукционния ефект при халогенопроизводните на алканите). Освен със σ -връзки, атомите C и X се свързват със слаба π -връзка $\text{C} \equiv \text{X}$. Връзките $\text{C}_{\text{sp}^2}-\text{X}$ и $\text{C}_{\text{sp}}-\text{X}$ са частично двойни, поради положителния ефект на спрягане на халогенните атоми:



Халогенният атом затруднява реакциите в бензеновото ядро, той е дезактивиращ заместител и о- и р- ориентант, защото $-I > +M$.

Освен промяна в порядъка на химичната връзка, ефектът на спрягане води и до намаляване на енергията на молекулата. Халогенният атом се замества по-трудно (t° , р, кат.) в сравнение с халогенния атом, свързан с въглероден атом в sp^3 -хибридно състояние. С увеличаване на електроотрицателността на С-атом: $C_{sp3} < C_{sp2} < C_{sp}$ намаляват полярността и дължината на връзките С-Х и расте тяхната енергия.

IV. Физични свойства

При обикновени условия различните представители на халогенопроизводните на ВВ са в трите агрегатни състояния. Плътноста, T_k и T_f на халогенопроизводните са по-високи от тези на съответните ВВ и се повишават в реда $RF < RCl < RBr < RI$. Полибромните и полийодните производни са измежду органичните съединения с най-висока плътност, например: $\rho(CCl_4) = 4,3 \text{ g/cm}^3$, $\rho(C_2Br_6) = 3,8 \text{ g/cm}^3$. Разтворимостта на халогенопроизводните във вода е незначителна. Те са добре разтворими в органични разтворители. Течните халогенопроизводни са добри разтворители на органични съединения.

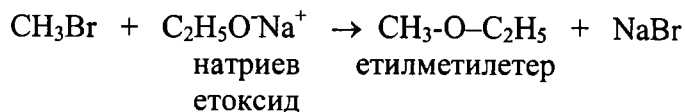
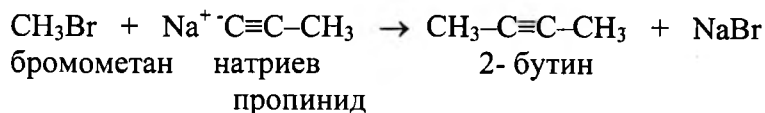
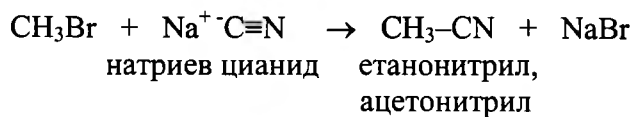
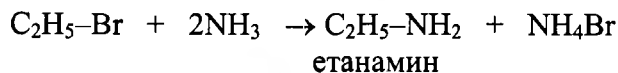
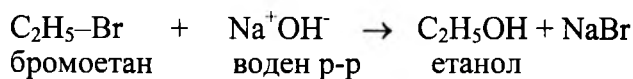
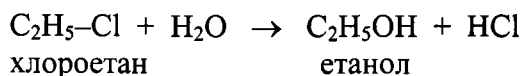
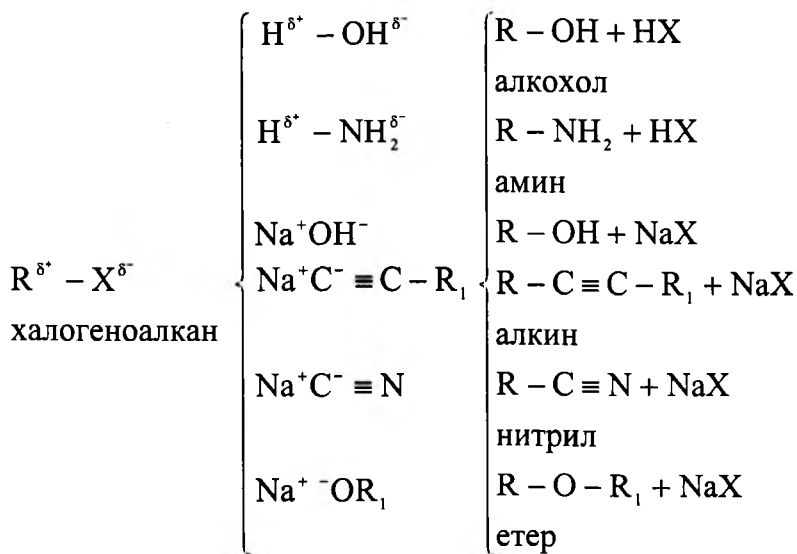
V. Химични свойства

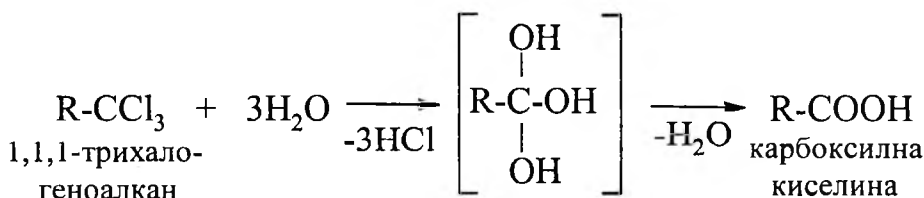
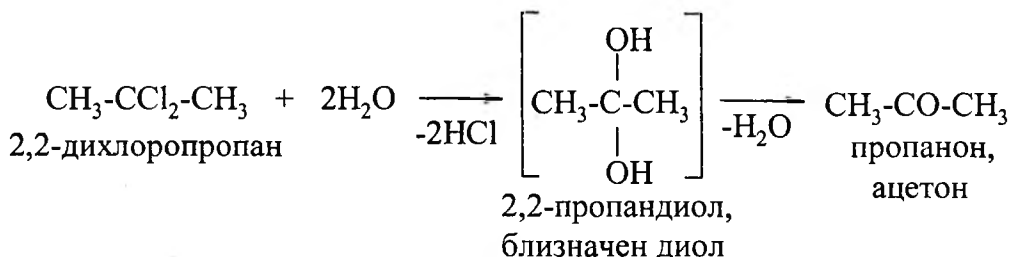
Халогенните производни на ВВ могат да участват в различни видове реакции:

1. С-Х групата участва в заместителни реакции – заместване на халогенния атом с аниони, получени от полярни молекули или от йонни съединения.
2. Въглеродородният остатък (алкилов, арилов) участва в заместителни и присъединителни (алкенилов, алкинилов, арилов остатък) реакции.
3. Едновременно участие на халогенния атом и въглеродородния остатък – реакции на елиминиране.

1.) Заместителни реакции – определение

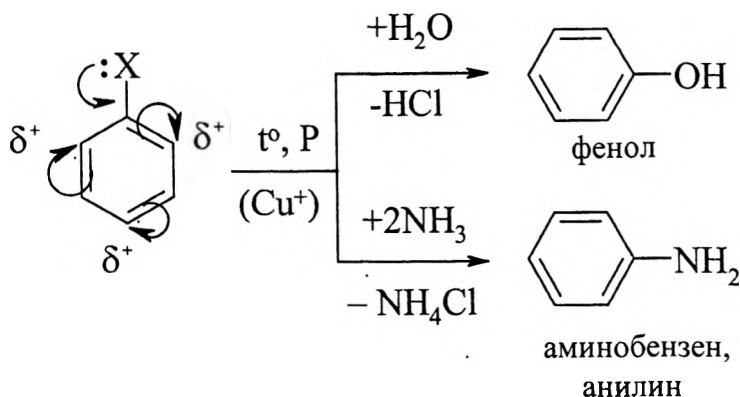
При взаимодействие на халогенопроизводните с нуклеофили (аниони от полярни молекули или от йонни съединения) халогенните атоми се заместват с различни групи, например -ОН, -NH₂ и др. Получават се нови класове органични съединения. Следователно, халогенопроизводните са предшественици на всички други производни на въглеводородите. Например:



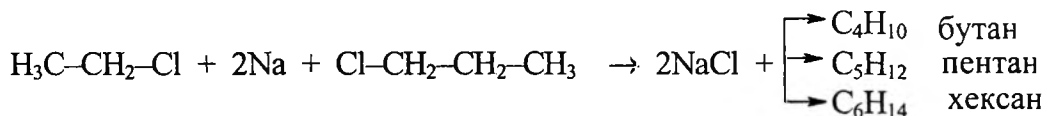
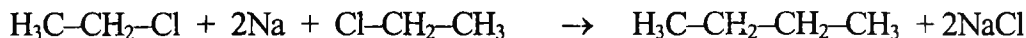
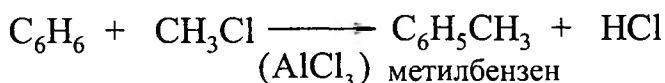


Най-лесно заместителни реакции протичат при йодните производни.

Показаните по-горе реакции са характерни не само за халогенопроизводните на алканите, но и за халогенопроизводните на ненаситените и ароматните ВВ. Но когато халогенният атом е свързан с въглероден атом в sp^2 - или sp -хибридно състояние, реакциите силно се затрудняват от частично двойния характер на връзката $\text{C} \cdots \cdots \text{X}$ в молекулите на тези производни. Например, за да се замени хлорен атом в хлорбензена с хидроксилна или аминогрупа, са необходими висока температура и налягане, както и присъствието на катализатор (соли на Cu). Независимо от това тези две реакции намират приложение в промишления органичен синтез.

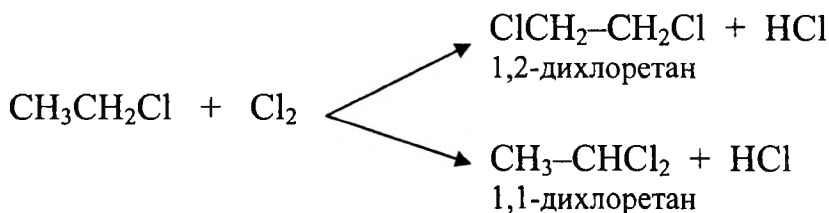


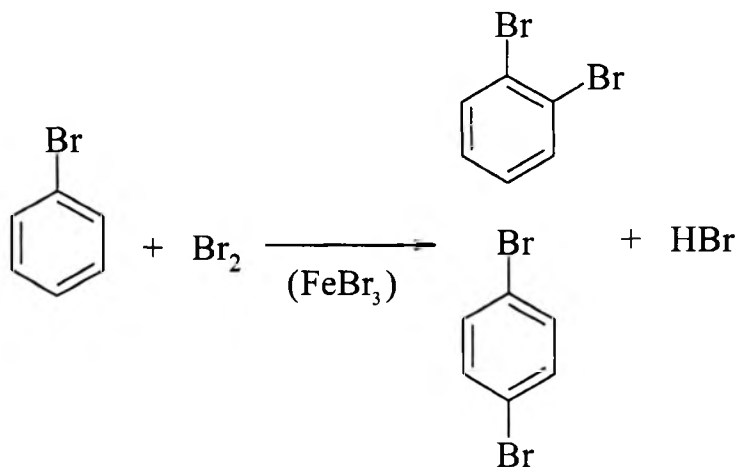
Реакцията на Фридел-Крафтс и синтеза на Вюрц също са заместителни реакции. Например:



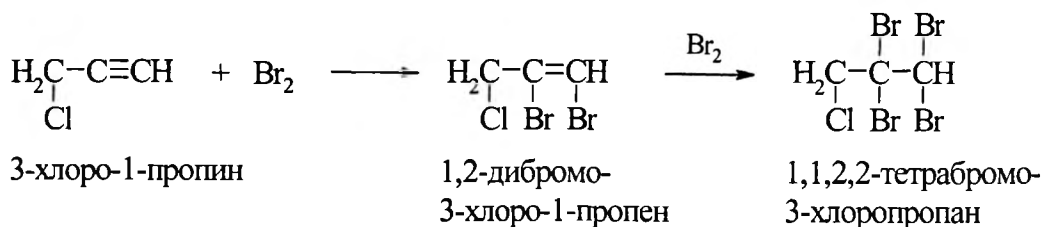
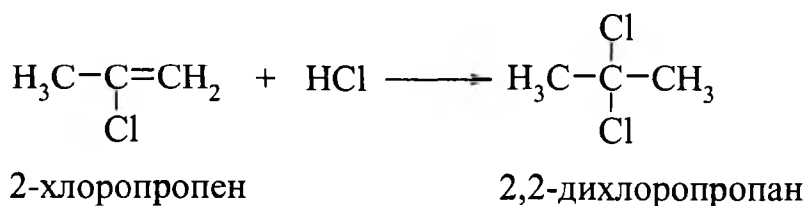
2) Реакции до въглеродородния остатък

Монохалогеноалканите влизат в заместителни реакции с халогени-те. Реакцията протича с образуване на смес от халогенопроизводни. Наред със заместването при въглероден атом, несвързан с халоген, то отчасти става и при въглероден атом, свързан вече с халоген, например:



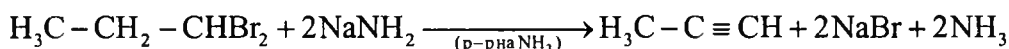
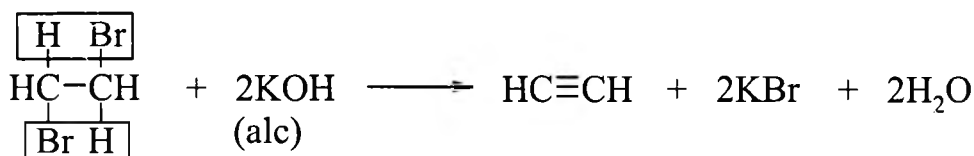
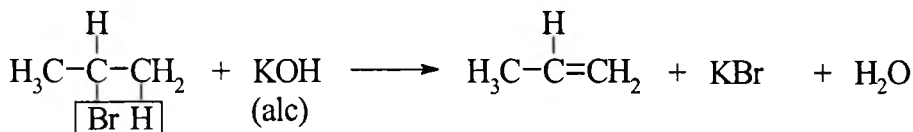


Халогенопроизводните на алкени и алкини участват в присъединителни реакции, при които се разкъсва π -връзката. Присъединяват полярни и неполярни молекули. Например:



3) Реакции на елиминирание

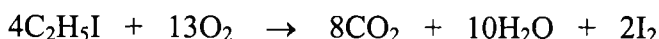
При тях се отцепват атоми или атомни групи от изходните молекули. Образуват се нови молекули с двойна връзка, с тройна връзка или с пръстен. Примери за такива реакции са методите за получаване на алкени и алкини и процеса *риформинг*.



При реакциите на елиминирание се спазва правилото на Зайцев: от вторични и третични алкилхалогениди в по-голямо количество се образува този алкен, който има по-голям брой алкилови заместители при C-атом от >C=C< групата, т.е. най-заместения алкен. Правилото на Зайцев допълва правилото на Марковников.

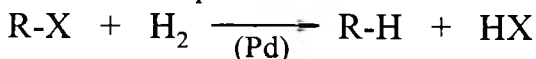
4) Горене

Запалени, халогенопроизводните на алканите, алкените и алкините горят, като контурите на пламъка се оцветяват в зелено. При горенето на хлоропроизводните се отделя HCl, а при йодопроизводните – I₂.



5) Редукция

При редукция с H₂ или с HI халогенопроизводните се превръщат във въглеводороди.



Извод: Халогенопроизводните са реактивоспособни съединения. Това се обуславя от наличието на функционална група – халогенен атом, който лесно може да бъде заместен с други атоми или атомни групи. За тях са характерни заместителни реакции, при които се получават нови класове органични съединения.

6) Биологично действие

Почти всички халогенопроизводни на ВВ са отровни. Продължителното поемане дори на малки количества от тях води до увреждане на черния дроб и други органи.

VI. Приложение

Халогенопроизводните на ВВ са суровини за промишления органичен синтез. Някой от тях се използват като разтворители (полихлорометани, -етани и -етилени); хлороетанът (известен в медицината като хлоретил) се прилага като местна упойка (анестезия) при леки операции, а хлороформът – за пълна упойка. Някой полифлуорни производни (фреони) се използват като топлопреносители в компресионните хладилници. От винилхлорид, хлоропрен и тетрафлуороетилен се получават полимери. Политетрафлуороетиленът (тефлонът) се използва за изработване на съдове за домакинство и за химическа промишленост. Те са високо устойчиви термично (могат да се използват при температури до 350°C) и химически (атакуват се само от стопени алкални метали). Някой халогенопроизводни се използват за унищожаване на насекоми, т.е. като инсектициди.

VII. Представители

Дихлорометан (метиленхлорид) CH_2Cl_2 , трихлорометан (хлороформ) CHCl_3 , тетрахлорометан CCl_4 , трихлороетен $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CHCl}$, тетрахлороетен $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2$. Безцветни течности с характерна миризма, които се използват като разтворители. Технологията на химическото чистене се основава в най-голяма степен на използването на тетрахлороетена. Трихлорометанът (хлороформът) се използва за пълна упойка в хирургията, но поради значителното му отровно действие неговата употреба в тази област вече се ограничава. Тетрахлорометанът не гори и се използва за гасене на малки пожари.

Хлороетенът (винилхлоридът) $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCl}$, 2-хлоро-1,3-бутадиенът (хлоропренът) $\text{H}_2\text{C}=\text{CCl}-\text{CH}=\text{CH}_2$ и тетрафлуороетенът $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2$ са изходни съединения за синтез на полимери. Поли-2-хлоро-1,3-бутадиенът (хлоропреновият каучук) наподобява свойствата на естествения каучук.

Хексахлороциклохексанът (хексахлоранът) $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$ се използва широко в селското стопанство и в домашни условия като инсектицид. Известни са 9 пространствени изомери на хексахлороциклохексана, от които само един има силни инсектицидни свойства, а останалите са практически неактивни. И тъй като търговските хексахлорано-

ви препарати представляват смес от изомери, качеството им се определя от съдържанието на активния изомер в тях.

Трийодометан (йодоформ) CHI_3 . Жълти кристали с миризма на йод. На въздуха бавно се разпада, като отделя йод, който убива микроорганизмите. Използва се при лекуване на рани.

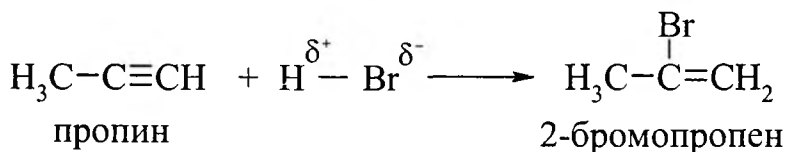
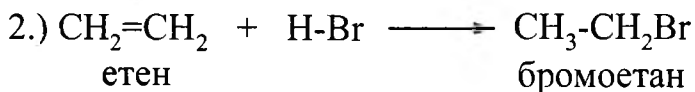
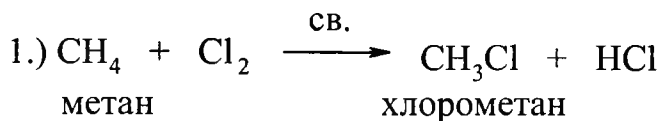
Фреоните са напълно халогенирани (флуорохлорни) производни на нисшите ВВ, например CCl_2F_2 . Те са безцветни газове, които лесно се втечняват. Използват се като топлопреносители в домашните и промишлените хладилници, а също така и като съставна част на аерозолни препарати (те създават налягането в опаковките “спрей”).

Съществуват сериозни основания да се предполага, че замърсяването на въздуха с фреони има опасни екологични последствия. Смята се, че наличието на фреони във високите слоеве на атмосферата е една от причините за разрушаване на нейния озонов слой, който задържа част от слънчевата радиация. През получените “озонов дупки” върху земната повърхност попадат лъчи с голяма енергия, които са опасни за живите организми. Ето защо в някои страни употребата на фреони за аерозолни препарати е забранена.

VIII. Получаване

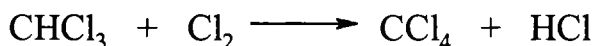
Природни източници на халогенопроизводни на ВВ, които имат стопанско значение, не са намерени.

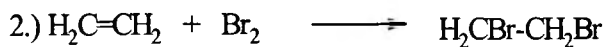
Монохалогенопроизводни се получават при халогениране на алкани, алкиларени и арени, при присъединяване на халогеноводороди към алкени, алкини и диени, а също чрез заместване на хидроксилната група на алканолите с халогенен атом. Последните реакции се провеждат с HX , фосфорни халогениди, тионилхлорид – SOCl_2 и др.



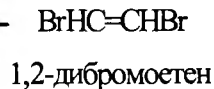
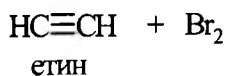

$$\text{R-CHO} + \text{PCl}_5 \longrightarrow \text{R-CHCl}_2 + \text{POCl}_3$$
$$1.) \text{CH}_3\text{Cl} + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{HCl}$$

дихлорометан





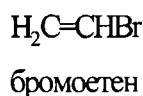
1,2-дибромоетан



+Br₂



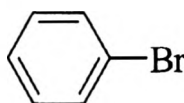
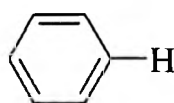
1,1,2,2-тетрабромоетан



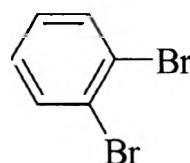
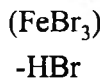
+HBr



1,1-дибромоетан

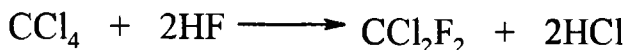


бромобензен

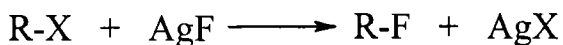


1,2-дибромобензен

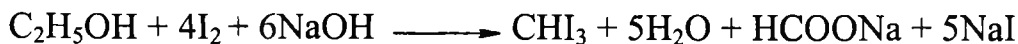
Флуорни производни не се получават пряко при флуориране (взаимодействието на въглеводородите с флуор води до тяхното овъглявяне), а най-често при реакции на заместване, например:



дифлуоро-
дихлорметан,
(фреон 12)



Йодните производни на алканите не се получават директно поради слабата активност на йода и обратимостта на реакцията. Използват се други методи, например:



ХИДРОКСИЛНИ ПРОИЗВОДНИ НА ВЪГЛЕВОДОРОДИТЕ. АЛКОХОЛИ И ФЕНОЛИ

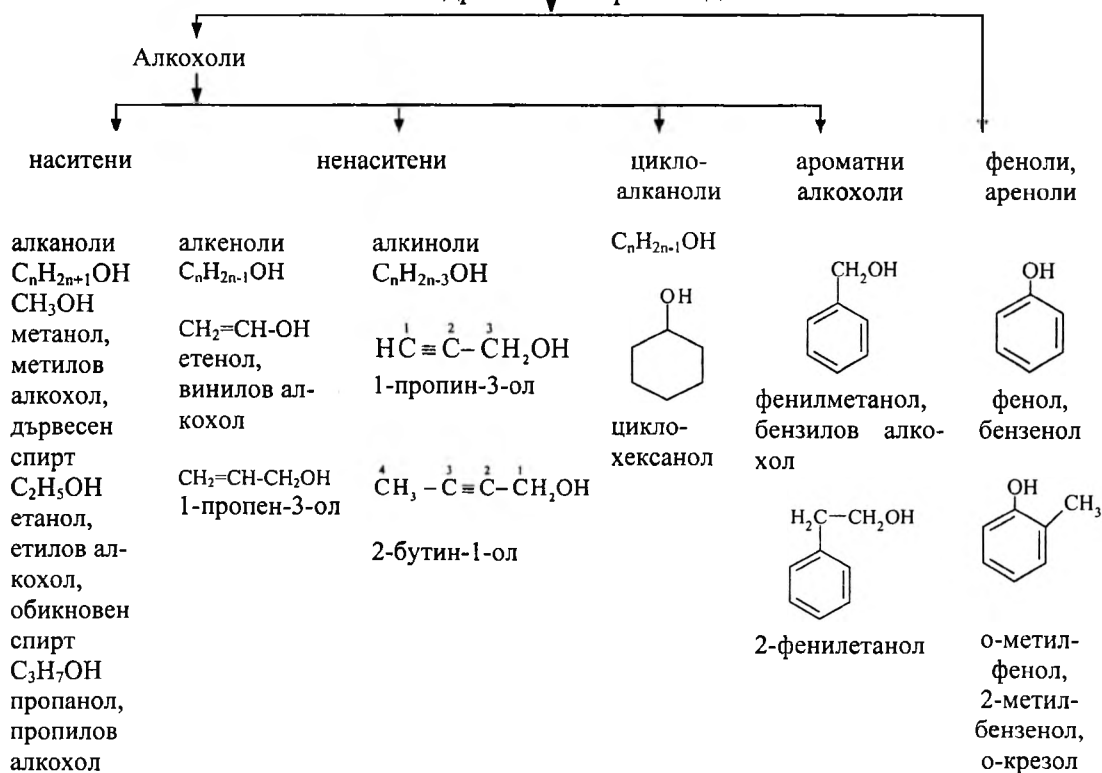
Алкохолите и фенолите са хидроксилни производни. Те могат да се разглеждат като произлезли от въглеводородите, в чиито молекули един или повече водородни атоми са заместени с хидроксилни групи. Биват алкохоли – когато хидроксилната група се намира при наситен въглероден атом в sp^3 -хибридно състояние, и феноли – когато хидроксилната група е свързана директно с бензеново ядро, т.е. с въглероден атом в sp^2 -хибридно състояние.

Алкохолите и фенолите могат да се разглеждат и като произлезли от водата, чиито водороден атом е заместен с алкилова група (R-) или с ароматно ядро (C₆H₅-).

I. Класификация, хомоложни редове, наименования

1. Според вида на въглеводородния остатък, свързан с OH-групата, хидроксилните производни на въглеводородите са:

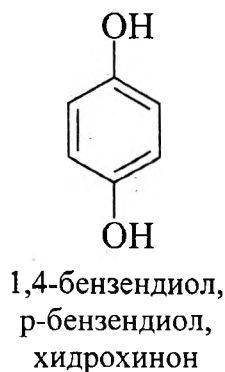
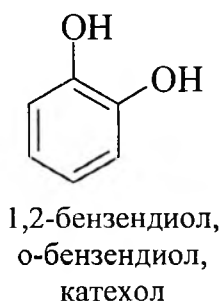
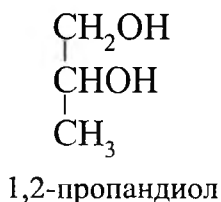
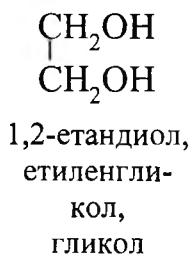
Хидроксилни производни



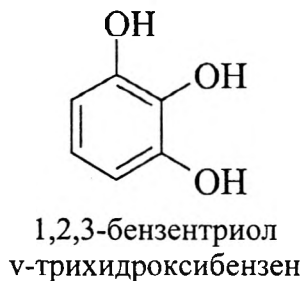
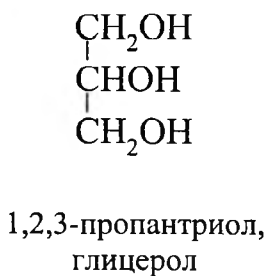
За да е стабилен алкохолът, при един въглероден атом може да има само една хидроксилна група. Алкохоли, при които OH-групата е свързана с C-атом от двойна или тройна връзка, са нестабилни.

2. Според броя на хидроксилните групи алкохолите и фенолите биват едно-, дву- и поливалентни

- едновалентни – всички, посочени в предходната таблица;
- двувалентни, например:

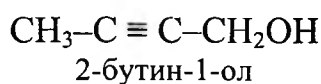
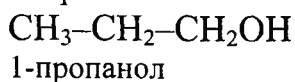


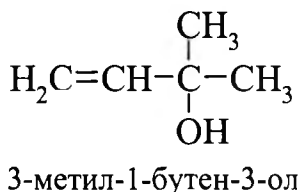
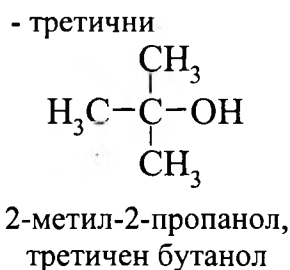
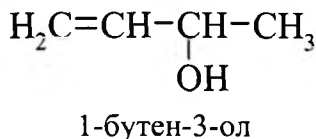
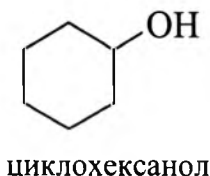
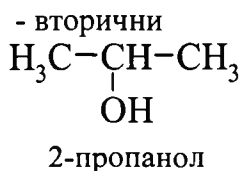
- тривалентни, например:



3. Само за алкохолите може да се направи класификация по вида на въглеродния атом, с който е свързана хидроксилната група. Те биват първични – OH-групата е свързана с първичен въглероден атом; вторични – с вторичен въглероден атом, и третични – с третичен въглероден атом.

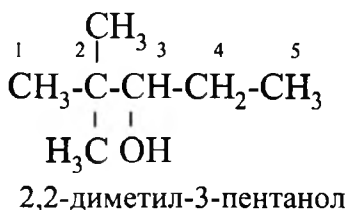
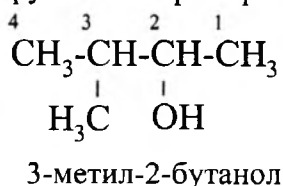
- първични





Системата на IUPAC допуска две номенклатури за алканолите.

Заместителна номенклатура – според нея наименованията на алканолите се образуват от наименованията на съответните алкани чрез добавяне на наставката “-ол”. Мястото на хидроксилната група се означава с цифра, локант пред наименованието. Номерирането на веригата започва от този край, до който е по-близо въглеродният атом, свързан с OH-групата. Например:



Радико-функционална (радикало-функционална) номенклатура – според нея наименованията на алканолите се образуват от наименованията на съответните въглеводородни остатъци, по-рано наричани радикали, и думата алкохол, взета отделно за обозначаване на функционалната група.

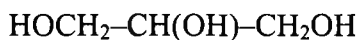
CH_3-
метилов остатък,
по-рано метилов
радикал

CH_3OH
метилов алкохол

CH_3CH_2-
етилов остатък,
по-рано етилов
радикал

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
етилов
алкохол

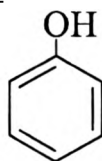
Наименованията на поливалентните алкохоли се образуват, като пред наставката -ол се поставят ди-, три-, тетра- и т.н., показващи броя на ОН-групите в молекулата. Местата им се означават с цифра. Например:



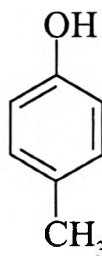
1,2,3-пропантриол, глицерол,
глицерин

Някои алканоли имат и тривиални наименования, посочени в таблицата.

Наименованието фенол произлиза от старото наименование на бензена - фен и окончанието -ол. То е наименование на конкретен представител – бензенол, хидроксibenzen, но е и родово наименование на клас органични съединения с хидроксилни групи при бензеновото ядро, наречени феноли.



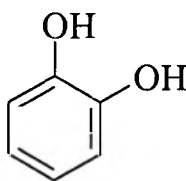
фенол,
хидроксibenzen,
бензенол



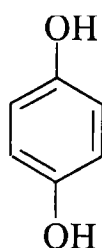
4-метилфенол,
p-крезол

Съставеното по IUPAC наименование бензенол почти не се използва, а тривиалното название фенол след дългата му употреба е прието в IUPAC.

Дихидрокси- и трихидроксипроизводните също имат тривиални наименования, но всички се наричат общо ареноли и се наименоуват с представката “хидрокси” и името на арена.



катехол,
1,2-дихидроксibenzen,
1,2-бензендиол (o-)

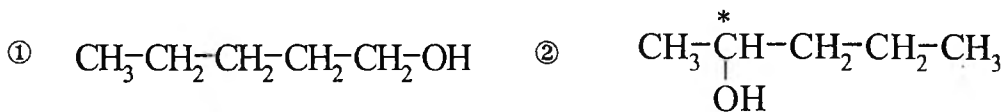


хидрохинон,
1,4-дихидроксibenzen,
1,4-бензендиол (p-)

II. Изомерия

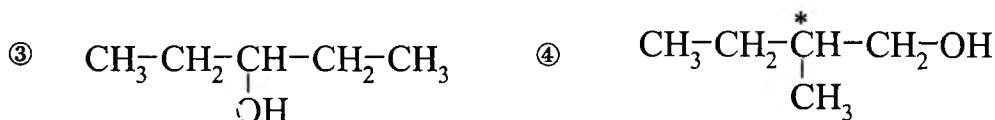
- От "Структурна теория" – обща схема и определения.

При алканолите е възможна конституционна – верижна, позиционна и функционална изомерия. Например възможните изомери със състав $C_5H_{11}OH$ са:



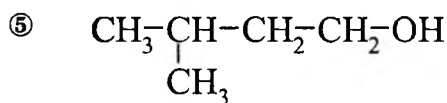
1-пентанол

2-пентанол

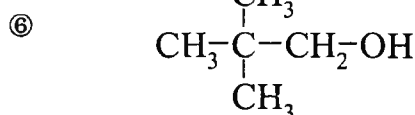


3-пентанол

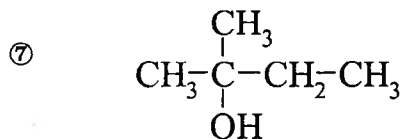
2-метил-1-бутанол



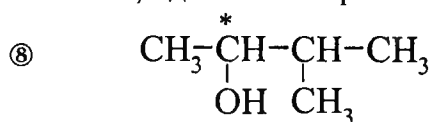
3-метил-1-бутанол



2,2-диметил-1-пропанол



2-метил-2-бутанол



3-метил-2-бутанол

1, 2 и 3 – позиционни изомери

5 и 7 – позиционни изомери

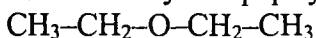
1, 4, 5 и 6 – верижни изомери

7 и 8 – позиционни изомери

2, 7 и 8 – верижни изомери

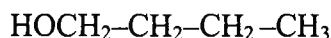
3 – пентанол няма верижни изомери

Функционални изомери на алканолите са диалкилетерите със същата молекулна формула $C_nH_{2n+2}O$. Например:



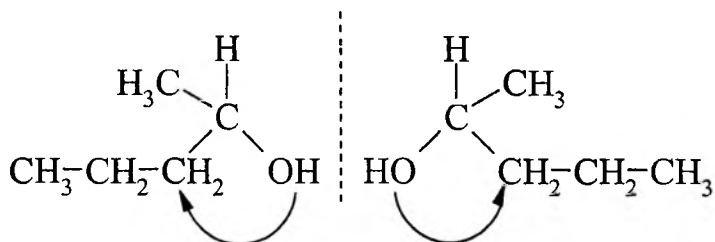
диетилетер

и



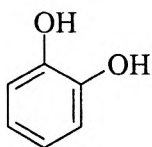
1-бутанол

Освен конституционна изомерия при алканолите е възможна и пространствена изомерия – енантиомерия. В посочените по-горе изомери на $C_5H_{11}OH$ със звездичка са обозначени стереогенните въглеродни атоми (C^*). Тези съединения притежават по два енантиомера. Например при 2-пентанол:

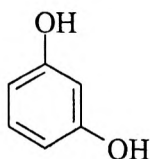


При проследяване подреждането на заместителите в една и съща последователност, гледано от противоположната страна на най-лекия заместител – Н-атом, това подреждане става в две противоположни посоки в пространството.

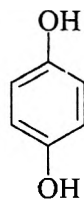
При фенола няма изомери. При дву- и трипроизводните – дихидроксибензен, бензендиол и трихидроксибензен, бензентриол, са възможни по три изомера.



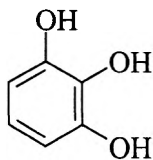
1,2-бензендиол,
о-бензендиол,
1,2-дихидроксибензен



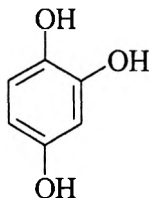
1,3-бензендиол,
m-бензендиол,
1,3-дихидроксибензен



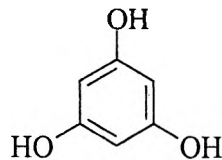
1,4-бензендиол,
p-бензендиол,
1,4-дихидроксибензен



1,2,3-бензентриол,
1,2,3-трихидроксибензен,
v-бензентриол



1,2,4-бензентриол,
1,2,4-трихидроксибензен,
as-бензентриол



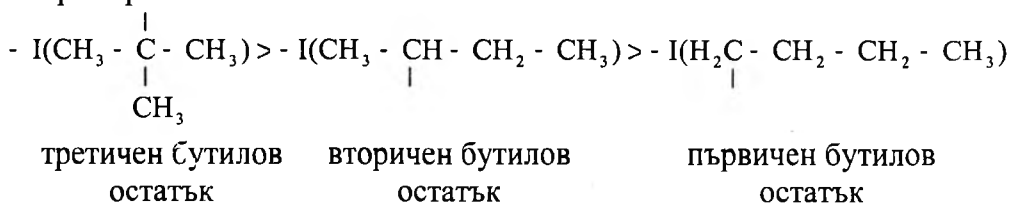
1,3,5-бензентриол,
1,3,5-трихидроксибензен,
s-бензентриол

III. Строеж

Едновалентните алкохоли и феноли могат да се разглеждат като производни на водата, в молекулата на която един Н-атом е заместен с въглеродороден остатък – R или – Ag. Логично е да се търси съответствие между структурата на водата и структурата на тези съединения:

Показатели за сравнение	H ₂ O	Алкохоли и феноли
1. Тип химични връзки, вид на молекулите	Ковалентна полярна връзка Н-О, полярна молекула	Ковалентни полярни връзки С-О-Н, полярни молекули
2. Валентни ъгли	НОН ~ 104°	СОН между 100-110°, напр. в CH ₃ ОН – 108° 5
3. Тип хибридизация на кислородния атом	sp ³ -хибридно състояние	sp ³ -хибридно състояние в алкохоли, sp ² - във феноли
4. Диполен момент	μ = 1.87	за CH ₃ ОН μ = 1.70
5. Енергия на връзката О-Н		в алкохолите ~ 427 kJ/mol във фенолите ~ 356 kJ/mol
6. Образуване на водородни връзки	Асоциация между молекулите, в резултат на образуване на водородни връзки; т.к.=100°C	При алкохолите – по-слаба асоциация между молекулите отколкото при водата; за CH ₃ ОН т.к.= 64°C
7. Електролитна дисоциация – киселинен характер	В много малка степен се дисоциира електролитно	При алкохолите в нищожна степен, проявяват се като по-слаби киселини от H ₂ O, водните им разтвори не променят цвета на лакмуса; при фенолите – повишена полярност на връзката О-Н, в сравнение с H ₂ O, по-лесно отдисоцииране на H ⁺ , променят цвета на лакмуса в червен. В сравнение с неорганичните киселини, включително и H ₂ CO ₃ , фенолите са значително по-слаби киселини.
8. Основен характер – основни по Брьонстед-Лоури	Дължи се на неподелена електронна двойка при О-атом в ОН-групата. Алкохолите са слаби основи. Поради р-Π-спрежение – фенолите почти не проявяват основен характер.	

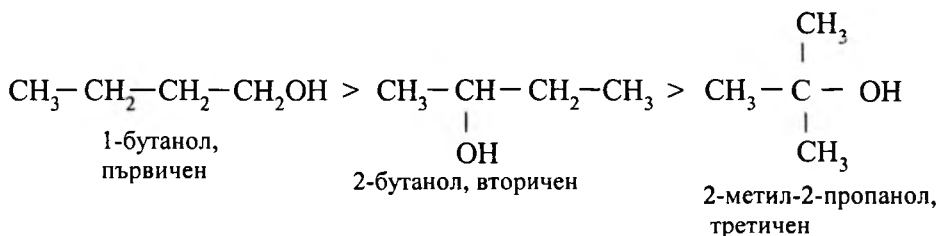
Водните разтвори на алкохолите са неутрални спрямо лакмус поради +I на алкиловите остатъци. Той е най-голям при третични въглеродни остатъци, по-малък при вторичните и най-малък при първичните. Например:



По тази причина подвижността на водородния атом в ОН-групата при първични, вторични и третични алкохоли е различна, което се отразява върху киселинния им характер:

първични алкохоли > вторични алкохоли > третични алкохоли

киселинният характер отслабва



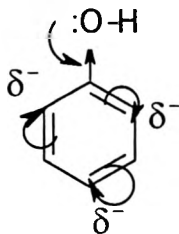
При многовалентните алкохоли полярността на връзката О-Н е по-голяма в сравнение с едновалентните алкохоли. Това се дължи на взаимното влияние между ОН-групите. Киселинният характер отслабва в реда:

тривалентни алкохоли > двувалентни алкохоли > едновалентни алкохоли

киселинният характер отслабва

Въпреки това водните разтвори на многовалентните алкохоли не променят цвета на лакмуса.

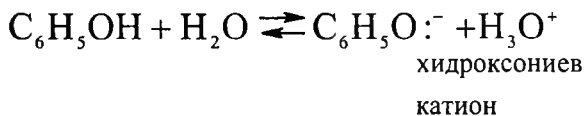
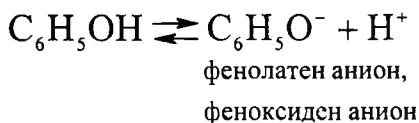
Електронното влияние на ароматните въглеводородни остатъци при фенолите е различно от това при алкохолите.



ОН – групата има – I и +M ефекти, като $+M_{\text{ОН}} > -I_{\text{ОН}}$.

Поради спрежение на неподелената електронна двойка при О-атом с π -електроните на бензеновото ядро - р- π -спрежение, бензеновото ядро изтегля електронна плътност от кислородния атом на ОН-групата. Резултатът от това е повишена полярност на връзката О-Н и по-лесно отделяне

на H^+ във воден разтвор. Фенолите проявяват по-силни киселинни свойства от алкохолите и от водата. Водните им разтвори променят цвета на лакмуса в червен. Тривиалното наименование на фенола е карболова киселина.



Феноксидният йон се стабилизира чрез делокализиране на отрицателния му заряд с π -системата на бензеновото ядро.

Това е още един фактор, който обяснява по-силните киселинни свойства на фенолите в сравнение с алкохолите. ОН-група, свързана с ароматно ядро, се замества трудно при много твърди условия – висока температура, специални реагенти. Изтеглянето на електронна плътност към бензеновото ядро увеличава неговата активност. Въглеродните атоми с четни номера – 2, 4, 6; т.е. на о- и р-местата, получават частичен отрицателен заряд и затова следващите заместители се ориентират на тези места. Следователно ОН-групата е о- и р-ориентант и активиращ заместител.

IV. Физични свойства

Физичните свойства на алкохолите и фенолите се променят плавно с увеличаване на молекулната маса.

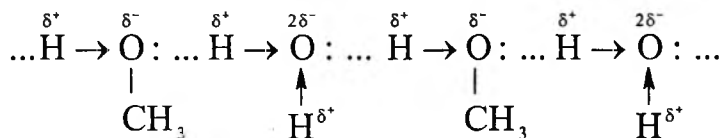
Първите три члена на 1-алканолите, а също и 2-пропанола са лесно подвижни течности със специфична миризма и парлив вкус. Средните хомолози са маслообразни течности, а висшите – над C_{12} – твърди вещества без миризма.

Глицеролът е безцветна, сироповидна течност със сладък вкус, без миризма.

Чистият фенол е безцветно кристално вещество, на въздуха лесно се окислява и се оцветява от светло до тъмнорозово. Има специфична, карболова миризма.

Алкохолите и фенолите се различават по разтворимостта си. Първите представители от хомоложния ред на алканолите се смесват с H_2O във всяко отношение. С увеличаване на молекулната маса разтворимостта намалява поради влиянието на хидрофобния въгледороден остатък.

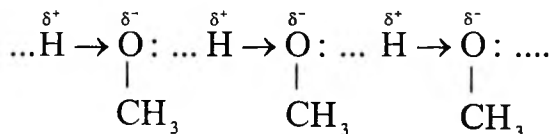
Причина за разтворимостта е образуването на междумолекулни водородни връзки с молекулите на водата:



Глицеролът се разтваря във вода във всяко отношение, нещо повече, той е хигроскопичен. Голямата разтворимост, както и сладкият му вкус се дължат на натрупването на ОН-групи и увеличаване на възможността за образуване на водородни връзки.

Фенолът при обикновена температура е малко разтворим във H_2O , но над 66°C се смесва с водата във всяко отношение. Водният му разтвор се нарича карболова киселина.

Температурите на кипене и топене на алканолите са по-високи от тези на алканите с близка молекулна маса. Причината отново е образуване на междумолекулни Н-връзки. Водородната връзка предизвиква асоциация на няколко алкохолни молекули в комплекси, асоциати, за разкъсването на които е необходима повече енергия:



V. Химични свойства

Определят се от функционалната им група -ОН, въглеводородния остатък и взаимното им влияние. Участват в реакции с разкъсване на връзката О-Н и на връзката С-ОН.

Алкохолите и фенолите имат киселинно-основни свойства. Киселинните свойства се изразяват в разкъсване на връзката О-Н и се дължат на полярността и:



Основните свойства се изразяват в разкъсване на връзката между въглеводородния остатък и ОН-групата:

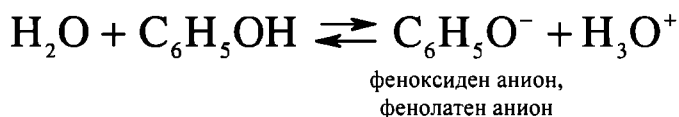
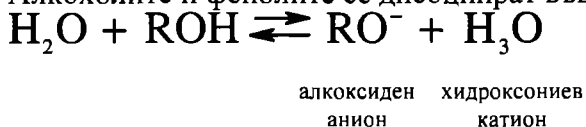


Те се дължат на неподелените електронни двойки на О-атом от ОН-групата. Алкохолите са по-добри донори на електронни двойки от фенолите, имат по-силно изразен основен характер.

Киселинните свойства на хидроксилните производни са по-силно изразени от основните им свойства.

1. Електролитна дисоциация

Алкохолите и фенолите се дисоциират във воден разтвор:



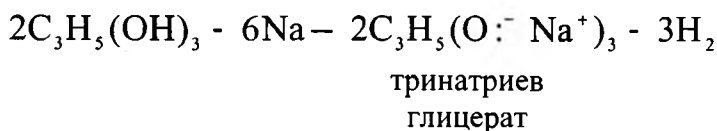
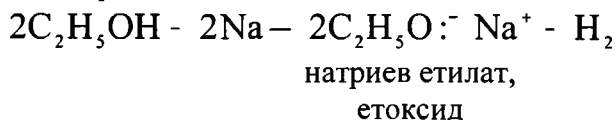
Степента на ЕД се определя от поляриността на връзката ОН, която при феноли е по-голяма, и от стабилността на спрегнатата основа – алкоксидния RO^- и феноксидния йон $\text{Ar} - \text{O}^-$. Вторият е по-стабилен поради спрежение на отрицателния му заряд с π -електронната система на ядрото.

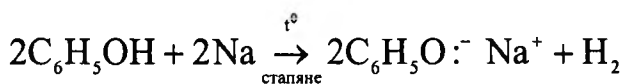
Алкохолите се дисоциират в незначителна степен. Водните разтвори на едновалентните и поливалентните алкохоли не променят цвета на лакмуса, а на фенола го променя в червен. В сравнение с неорганичните киселини, включително H_2CO_3 , фенолите са значително по-слаби киселини. Глицеролът, етандиолът и др. полиоли имат повишена киселинност в сравнение с едновалентните алкохоли поради взаимното влияние на ОН-групите.

2. Киселинни свойства

Подвижността на Н-атом от ОН-групата е причина за киселинните свойства на алкохолите и фенолите. Под влияние на мастния въглеродороден остатък при алкохолите тя е по-малка и те са по-слаби киселини от H_2O и фенолите.

– Водородният атом може да бъде заместен с активен метал:

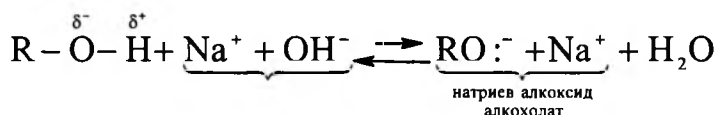




натриев феноксид,
фенолат

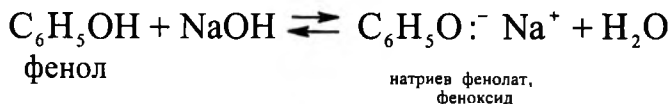
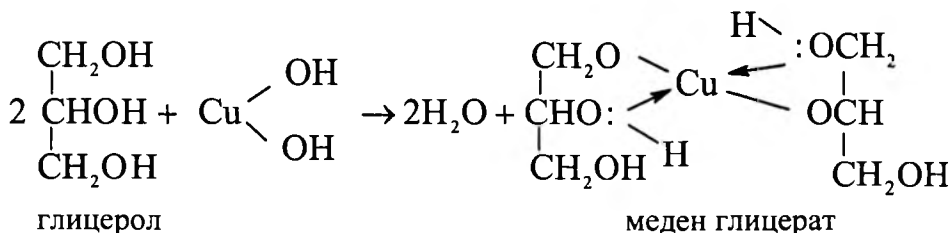
- Взаимодействие с хидроксиди и с основни оксиди

Алкохолите и фенолите взаимодействат с алкални оксиди и хидроксиди, при което също става заместване на Н-атом от ОН-групата с метал. По механизъм обаче взаимодействието на алканолите с NaOH се отнася към взаимодействие между слаби киселини и силни основи:

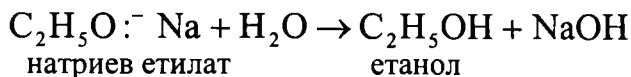


При силните киселини взаимодействието с основи протича моментално, в разтворите им има H^+ . При алканолите Н-атом е свързан ковалентно в ОН-групата и се отцепва като H^+ едва при атаката на хидроксидния анион, образувайки вода. По този начин практически не могат да се получат алкоксиди. Реакция почти не се извършва.

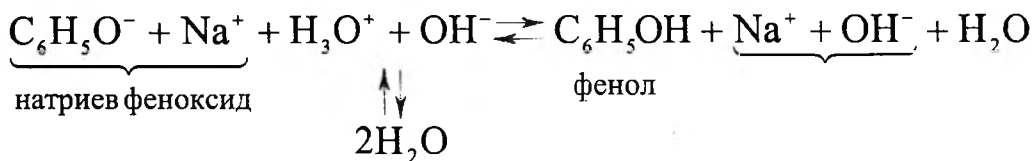
Глицеролът е по-реактивоспособен от алкохолите – реагира с метални оксиди – CaO, по-слабо реактивоспособния CuO, като ги разтваря. С Cu(OH)₂ образува меден глицерат с характерен тъмносин цвят и сложна структура. Това взаимодействие е качествена реакция за доказване на вицинални полиоли – при тях ОН-групите са при съседни С-атоми.



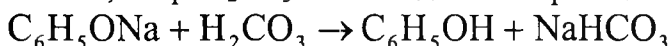
Във воден разтвор алкохолатите хидролизират необратимо, което доказва, че алкохолите са по-слаби киселини от H₂O:



Водните разтвори на фенолатите имат основен характер, $\text{pH} > 7$

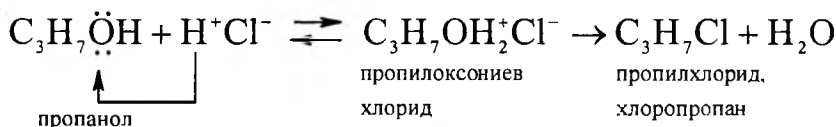


Фенолът е по-силна киселина от водата, но по-слаба от неорганичните киселини, напр. H_2CO_3 . Това се доказва с реакцията:

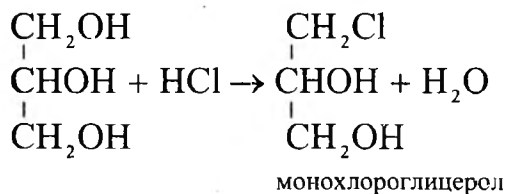


3. Основни свойства

Алкохолите могат да се проявяват като слаби основи при взаимодействието си със силни безкислородни киселини. Те образуват соли, алкилоксониеви соли, които са нетрайни и при престояване отделят вода, като образуват алкилхалогениди:



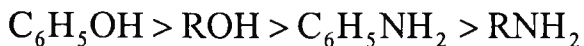
При глицерола обикновено става заместване само на една OH -група:



Хидроксилната група, свързана с ароматно ядро при фенолите много трудно се замества – разлика от алкохолите. Това може да стане при много твърди условия – висока температура и с по-специални реагенти.

Алкохолите са по-силни основи от водата и фенолите. В сравнение с амините OH -производните имат по-силно изразен киселинен и по-слабо изразен основен характер.

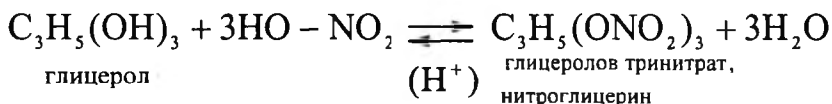
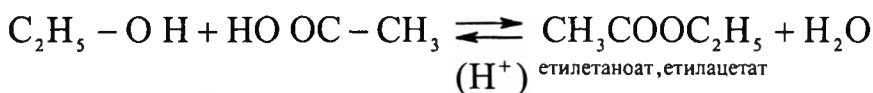
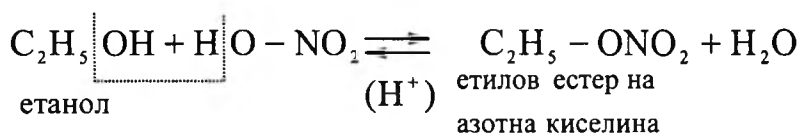
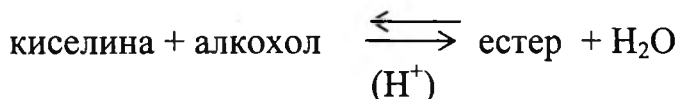
Оформя се следната зависимост:



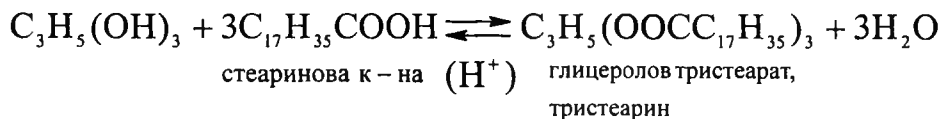
$\xrightarrow{\hspace{10em}}$
 засилва се основният характер,
 отслабва киселинния характер

4. Естерификация

Естерификацията е бавен, молекулен, обратим процес на взаимодействие на алкохоли и киселини, който се катализира от силни неорганични киселини, най-често к. H_2SO_4 . Тя е силно хигроскопична и измества химичното равновесие към естера. Външно естерификацията прилича на процеса неутрализация, обаче при взаимодействие на силни киселини със силни основи тя е бърз йонен и необратим процес.



Глицероловият тринитрат, неправилно наричан нитроглицерин, е жълта маслообразна течност, която при удар експлодира с отделяне на голям обем газове и топлина.



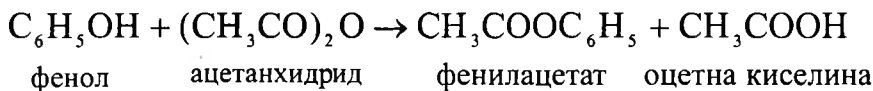
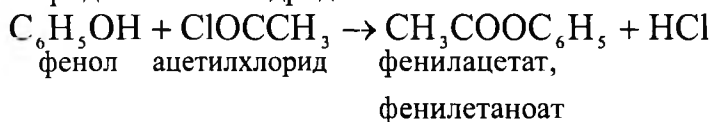
Естерите на глицерола с висшите мастни киселини влизат в състава на мазнините.

Със сярна киселина алкохолите образуват моноестери на сялната киселина, чиито алкални соли са добри синтетични миещи вещества.

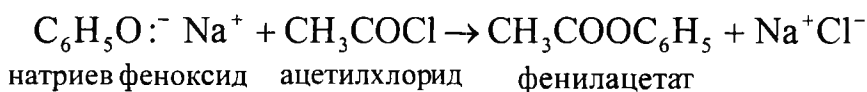


Реакция между свободна карбоксилна киселина RCOOH и фенол не протича поради понижената електронна плътност при кислородния

атом във фенола. Естери се получават при взаимодействие на фенола с киселинни хлориди или с анхидриди

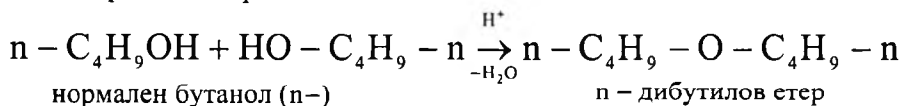


или при взаимодействие на киселинни хлориди или анхидриди с феноксиди

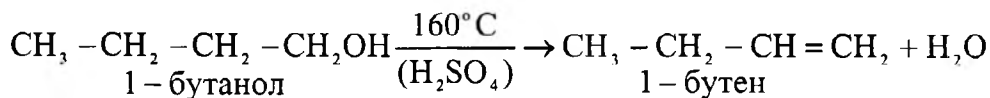


5. Обезводняване, дехидратация, дехидрация

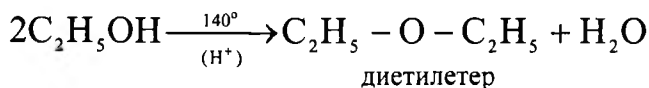
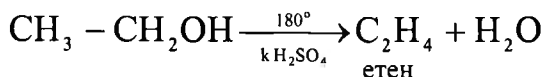
При умерено нагряване на първични алканоли в присъствието на киселина (H_2SO_4) протича междомолекулно обезводняване, като се получават симетрични етери.



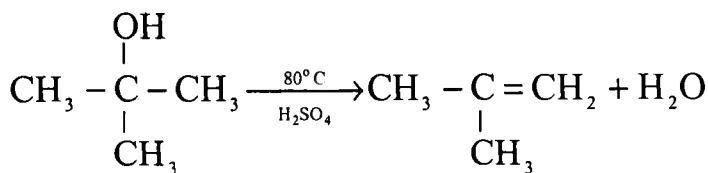
Реакцията е обратима и при излишък от вода протича в обратна посока. При висока температура, над 130°C , обезводняването е вътрешномолекулно и се получават алкени.



При нагряване на етанол над 140°C в присъствие на кат. к. H_2SO_4 се получава етен, а до 140°C – етер



При нагряване на вторични алкохоли се образува смес от етери и главно алкени, а третичните алкохоли дават само алкени:

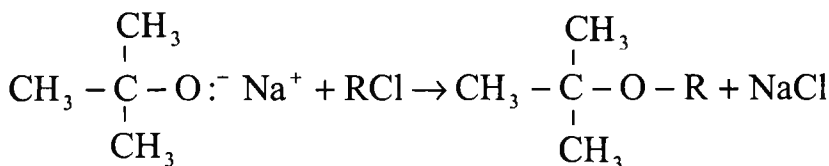


2 - метил - 2 -

пропанол

2 - метил - 1 - пропен

За получаване на етери с третични алкилови групи се използва реакцията на взаимодействие на алкални алкохолати с алкилхалогениди:



натриев 2-метил-

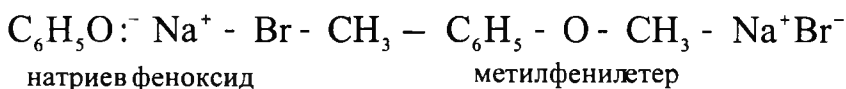
2-пропилат, пропоксид

алкилов етер на 2-метил

- 2-пропанол

Така могат да се получат както симетрични така и несиметрични етери.

Етери с участие на фенол могат да се получат при взаимодействие на феноксида с алкилхалогениди:

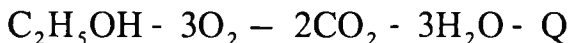


натриев феноксид

метилфенилETER

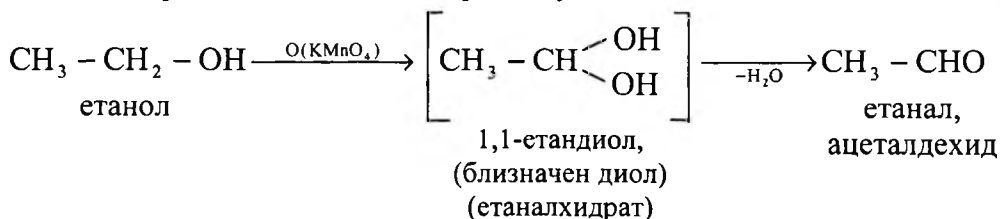
6. Окисление и горене

Запалени на въздуха, всички алкохоли и феноли горят с отделяне на CO_2 , H_2O и голямо количество топлина.



Етанолът е известен като спирт за горене.

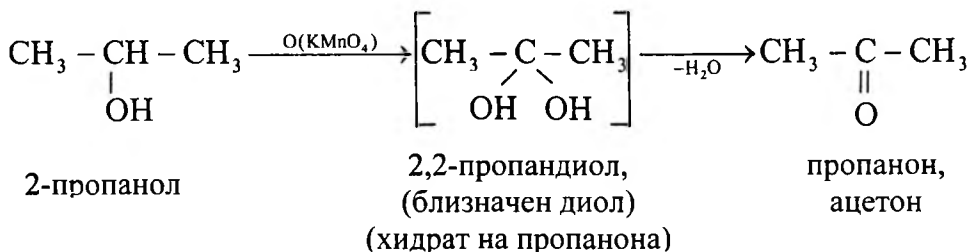
Умереното окисление на алканолите под действие на силни окислителни – KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и др., води до получаване на карбонилни производни. От първичните алкохоли се получават алдеhide, а от вторичните – кетони. Третичните алкохоли при тия условия не се окисляват.



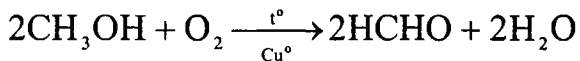
етанол

1,1-етандиол,
(близначен диол)
(етаналхидрат)

етанал,
ацеталдехид



Окислението на алкохоли може да се извърши и от O_2 от въздуха с кат. Cu :



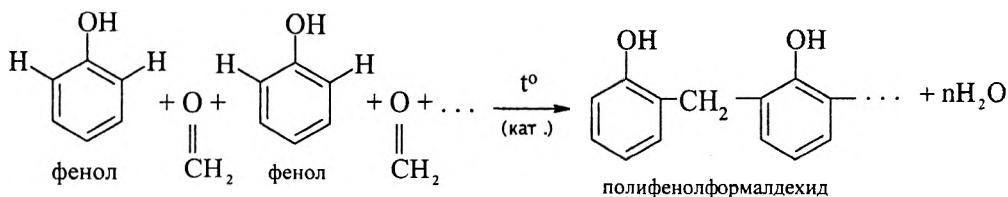
За да спре окислението до карбонилни производни, последните трябва непрекъснато да се извеждат от реакционната смес. В противен случай се получават карбоксилни киселини.

Окислението на фенола протича дори на въздуха – получават се розово до червено оцветени окислени продукти.

7. Поликондензация

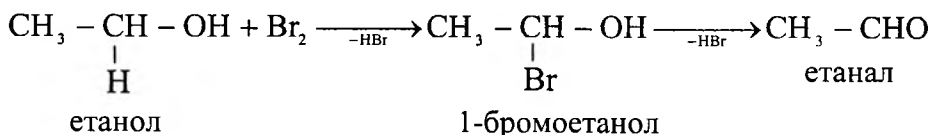
Фенолът в присъствие на катализатори с метанал образува полимер, фенолформалдехидна смола. От нея се получават лепила, пластмасата бакелит и др.

При процеса поликондензация за разлика от процеса полимеризация се отделя и нискомолекулен продукт – вода



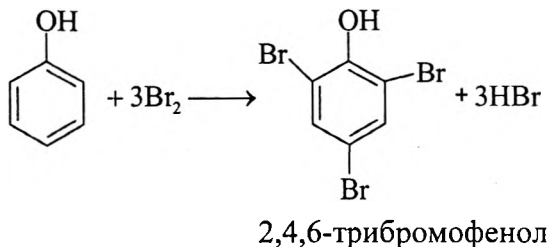
8. Реакции до въглеродния остатък

В резултат на електронните ефекти H -атом на α -място в молекулите на алканолите е подвижен и може да бъде заместен:

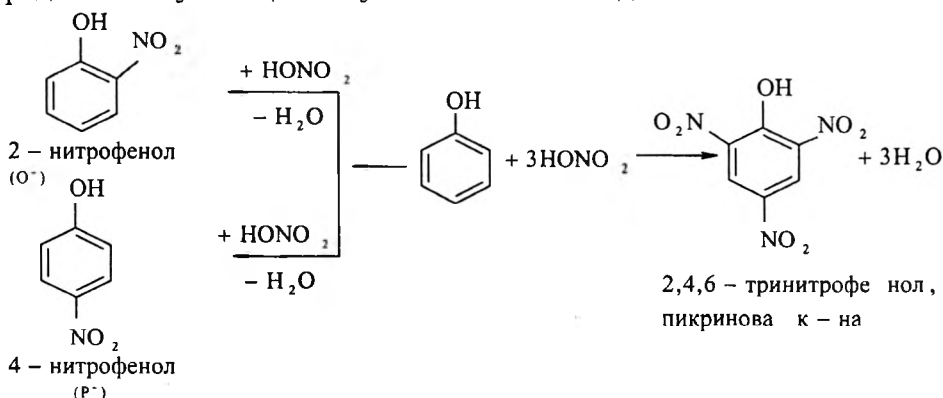


Заместителните реакции – халогениране, нитриране и др., при фенола протичат по-лесно в сравнение с бензена. OH -групата е o - и p -ориентант и активиращ заместител.

Бромирането на фенола протича много лесно дори и в отсъствието на катализатор FeBr_3 . При взаимодействие с бромна вода се получава направо 2,4,6- трибромофенол – безцветни иглести кристали.



Нитрирането на фенола също протича много лесно на студено и с разредена HNO_3 . Конц. HNO_3 има окислително действие.

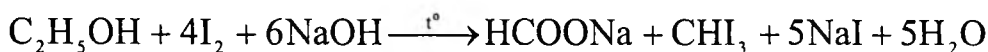


Пикриновата киселина се получава в излишък от разредена азотна киселина. Тя е силна киселина, представлява жълто кристално вещество, което се използва като багрило, като експлозив. Вида на продукта зависи от съотношението фенол – азотна киселина.

9. Качествени цветни реакции за разпознаване на алкохоли и феноли

– за едновалентни алкохоли, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

- йодоформна реакция – към разтвор на $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ се прибавят няколко капки разтвор на йод в калиев йодид и се нагрява до кипене. Внимателно се добавя на капки 10% NaOH до обезцветяване на разтвора. При загряване се получава жълта кристална утайка от йодоформ CHI_3 с миризма на йод.



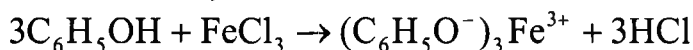
- C_2H_5OH се открива при взаимодействие със силно кисел разтвор на шествалентния хром, при което хромът се редуцира до зелено оцветения тривалентен хром.

– за поливалентни алкохоли със съседни ОН-групи – вицинални поливалентни алкохоли

С прясно утаен $Cu(OH)_2$ образуват цветни съединения, тъмносини медни комплекси.

– за феноли

С воден разтвор на железен трихлорид $FeCl_3$ фенолът дава синьо-виолетово оцветяване, аметистово синьо.



10. Физиологично действие на алкохоли и феноли

От алкохолите само едновалентните наситени алкохоли се отличават с характерно физиологично действие и представляват интерес в това отношение.

Нисшите и средните алканоли имат наркотично и значително токсично действие. С нарастване на въглеродната верига се засилва токсичното им действие. Изключение прави C_2H_5OH със сравнително ниската си токсичност. Това е причина той да е в основата на алкохолните напитки.

CH_3OH – има незначително наркотично действие, но е най-силно отровен от алкохолите. Окислява се до $HCHO$ и $HCOOH$ бавно и се натрупва в организма, особено в нервната тъкан и главния мозък, засяга силно очния нерв.

C_2H_5OH – има наркотично и най-слабо токсично действие в сравнение с останалите алканоли, защото бързо се окислява до CH_3COOH , която е естествен продукт на обмяната на веществата, и по-нататък до CO_2 и H_2O . Предизвиква гастрити, язви, засяга очния нерв, поражавя нервната система. Най-силно засяга черния дроб и сърцето, както и половата система.

Пропилови, бутилови и пентилови алкохоли – имат по-силно наркотично и токсично действие от C_2H_5OH .

C_6H_5OH – има антисептично и дезинфекционно действие. Неговият 5% разтвор – карболова киселина, карбол, по-рано се е използвал като дезинфекционно средство. Той обаче има и силно токсично действие, протоплазмена отрова е, разяжда кожата. Затова той е изоставен и замесен от крезол, метилфеноли, които имат по-добри дезинфекционни свойства, но неприятна миризма.

Фенолът е опасен замърсител на природните води. Във водоемите той се окислява, при което изразходва необходимия за живота на рибите кислород. За пречистване на води най-подходящи са биологичните методи чрез култивирани бактерии.

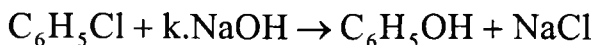
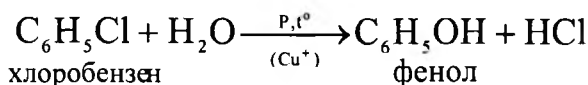
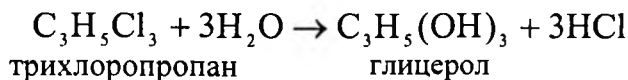
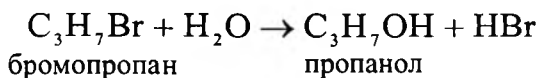
VI. Получаване на хидроксилни производни на ВВ

С изключение на алкинолите хидроксилните производни се срещат в свободно състояние или във вид на естери и етери в редица природни продукти. Мазнините са естери на тривалентния алкохол глицерол с висшите мастни киселини, етеричните масла са смес от свободни алкохоли, техни естери и етери, а растителните восъци – естери на висши алкохоли с висши мастни киселини.

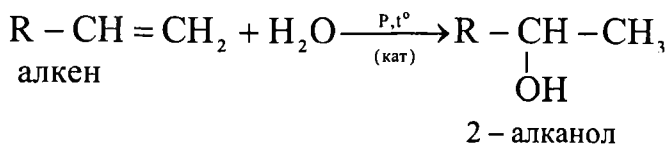
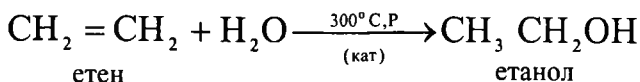
Етиловият алкохол се получава при алкохолна ферментация на монозахариди, а метиловият алкохол – при суха дестилация на дървесина. В коксовия катран се съдържат феноли и някои висши алкохоли.

Използват се разнообразни лабораторни и промишлени методи за получаване на ОН-производни.

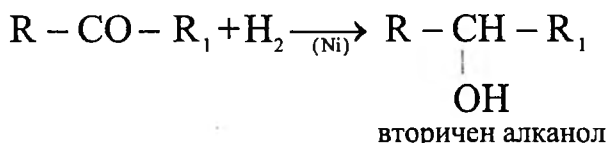
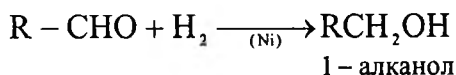
1. В лабораторни и промишлени условия – при хидролиза на халогенопроизводни на съответните ВВ. В зависимост от вида на халогенопроизводните се получават едновалентни и поливалентни алкохоли и феноли.



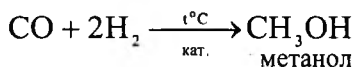
2. Известен промишлен метод за синтез на алкохоли е хидратацията на алкени в газова фаза при кат. H_3PO_4 или H_2SO_4



3. Алкохоли се получават при хидриране на карбонилни съединения – от алдехиди се получават първични алкохоли, а от кетони – вторични.



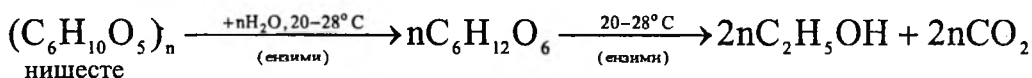
4. Метанолът се получава от воден газ



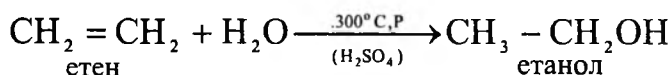
Използва се като разтворител, в някои страни и като гориво в двигателите с вътрешно горене.

5. Етанол се получава главно по два метода:

– ферментация на въглехидрати в плодове, грозде и озахарени зърнени храни. Методът е познат от древността.

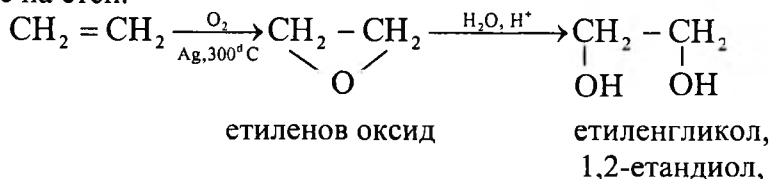


- синтетичен метод – основен промишлен метод за получаване на етанол е хидратацията, хидрацията на етилена в газова фаза и кат. H_3PO_4 или H_2SO_4 .

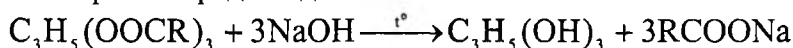


Ферментационният етанол се използва широко в парфюмерията, медицината и за приготвяне на алкохолни напитки. Синтетичният етанол се използва само за технически цели, т.к. съдържа нежелани примеси – като разтворител и в органичния синтез.

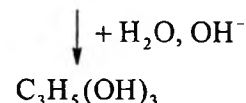
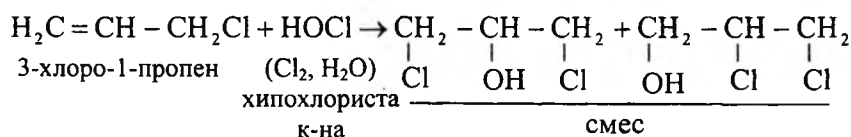
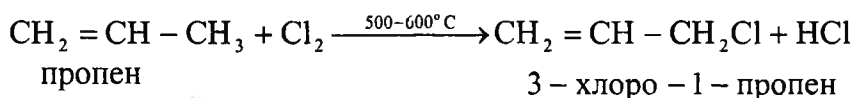
6. Промислено етиленгликол се получава чрез каталитично окисление на етен.



7. Глицерол се получава при осапунване на мазнини. Методът не се използва широко поради недостиг на мазнини.



Съвременен промишлен метод за получаване на глицерол при използване като суровина на крекинг - газовете, получени при вторичната преработка на нефта, е следният:



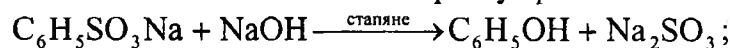
Глицеролът се използва в козметиката, в хранително-вкусовата промишленост, в химическата, текстилната промишленост, фотографията, фармацията и др.

8. Фенол се получава по следните начини:

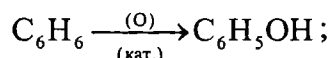
– най-старият метод е изолирането му от каменовъгления катран, който се образува при коксуването на въглищата. Това производство не задоволява нуждите от фенол и той се добива по други методи.

– хидролиза на $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ с H_2O или с NaOH ;

– алкално стапяне на алкални арилсулфонати



– каталитично окисление на бензен



– куменов метод

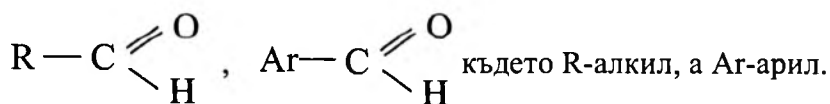


Фенолът се използва в производството на пластмаси, лекарства, багрила, синтетични влакна, взривни вещества и др. Неговият разреден воден разтвор – карболова киселина, има дезинфекционно действие, но е токсичен.

КАРБОНИЛНИ ПРОИЗВОДНИ НА ВЪГЛЕВОДОРОДИТЕ. АЛДЕХИДИ И КЕТОНИ.

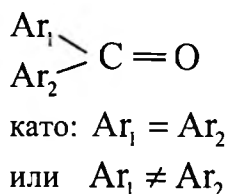
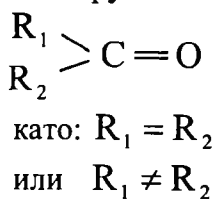
Органични съединения, които съдържат в молекулата си **карбонилна група** >C=O , се наричат карбонилни съединения. В зависимост от заместителите при карбонилната група, този клас органични съединения се разделя на две основни групи: алдехиди и кетони. Има и други съединения, които съдържат >C=O , но те не са типични карбонилни съединения (въглехидрати, киселинни хлориди, амиди и др.).

Алдехидите са карбонилни съединения, чиято >C=O чрез едната валентна връзка е свързана с водороден атом, а с другата – с въглеродороден остатък. Групата $\text{—C}\begin{smallmatrix} \text{=O} \\ \text{H} \end{smallmatrix}$, -CHO се нарича алдехидна и е функционална група на този вид органични съединения.

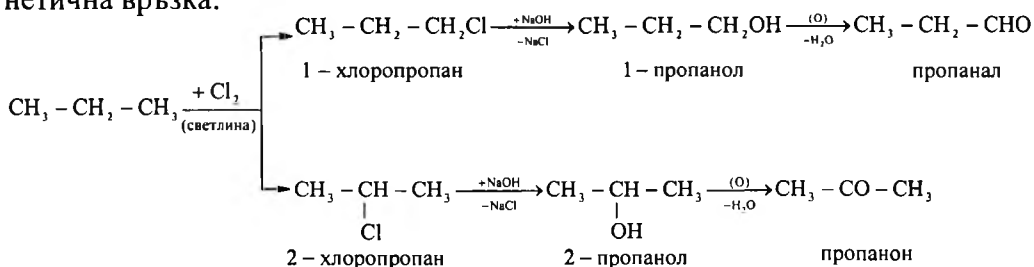


Изключение прави най-простият алдехид – мравченият алдехид $\text{H—C}\begin{smallmatrix} \text{=O} \\ \text{H} \end{smallmatrix}$, който не съдържа въглеродороден остатък, а втори H-атом, свързан с алдехидната група.

Кетоните са карбонилни съединения, при които чрез двете валентни връзки карбонилната група е свързана с еднакви или с различни въглеродородни остатъци. Групата >C=O , >CO се нарича кетонна и е функционална група за тези съединения.

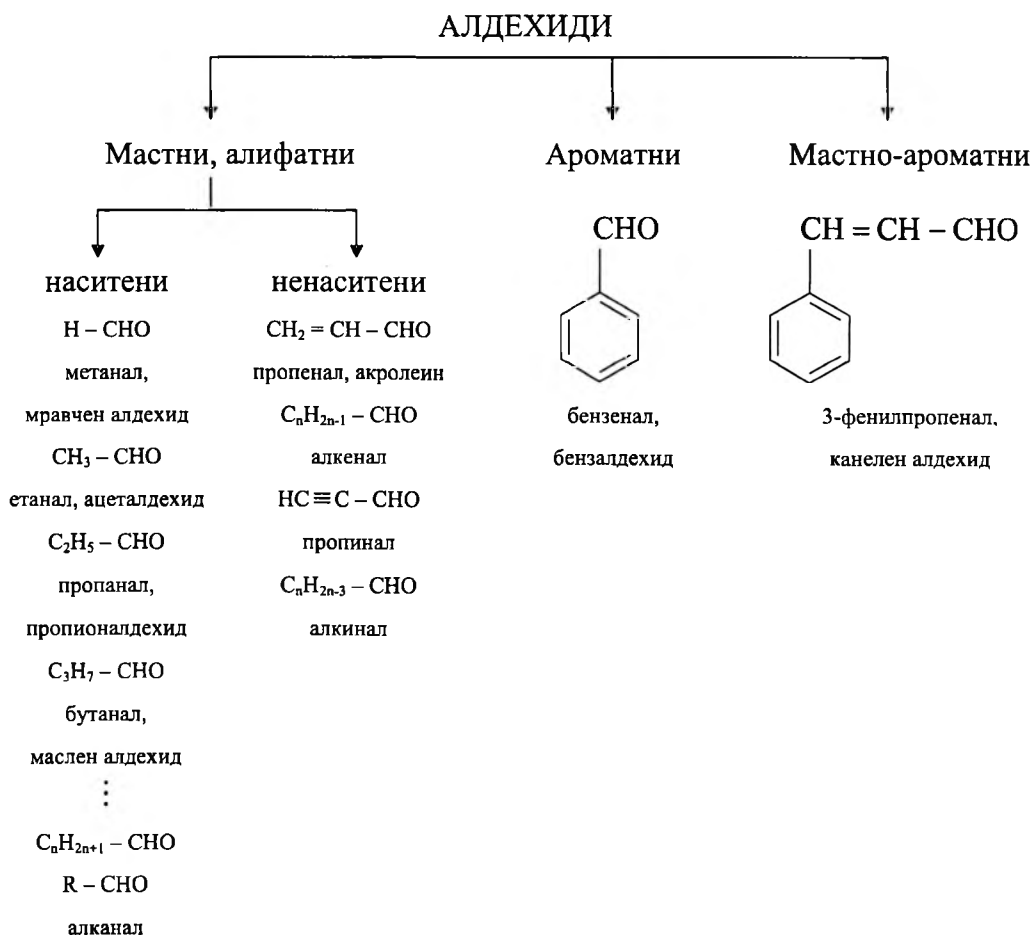


Между въглеводородите и карбонилните производни съществува генетична връзка:

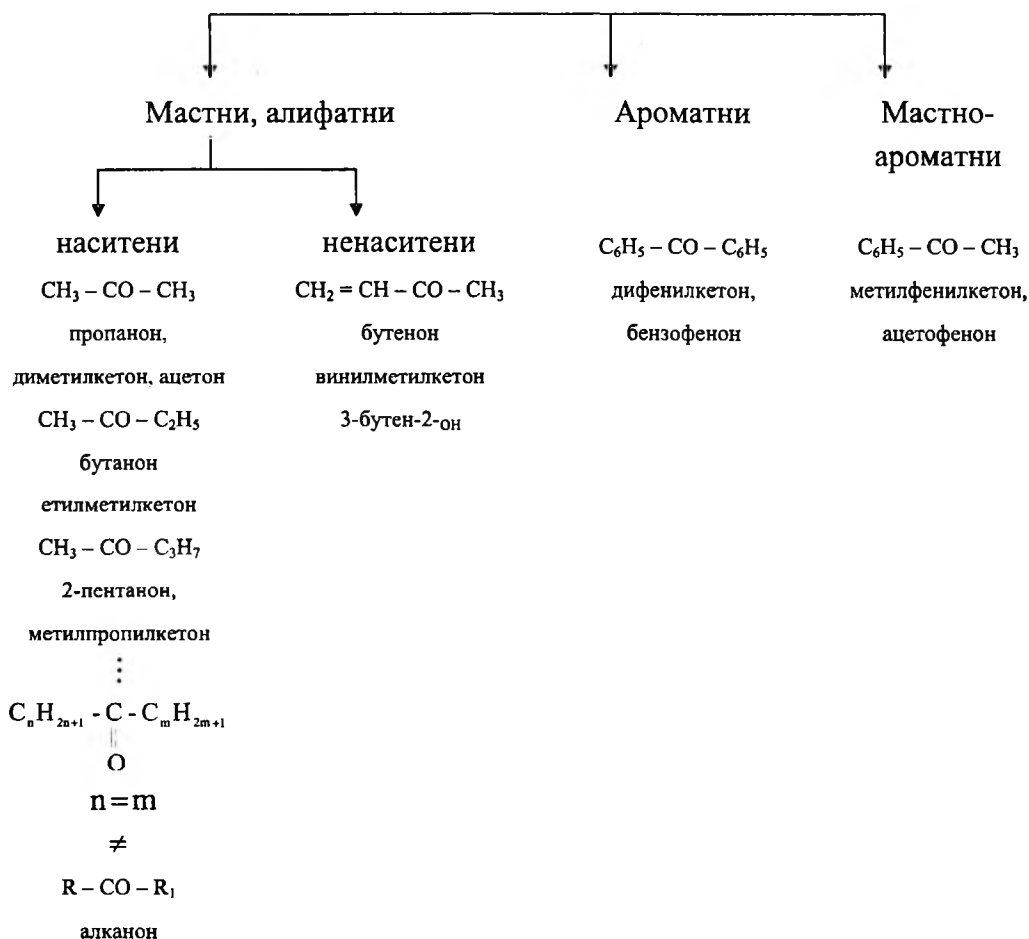


I. Класификация и наименования на карбонилните съединения

1. Класификацията на алдехидите и кетоните е изградена основно според вида на въглеводородните остатъци в молекулите им.



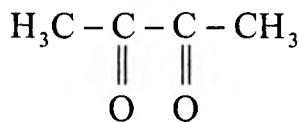
КЕТОНИ



2. Според броя на карбонилните групи в една молекула биват моно-алдехиди, монокетони, диалдехиди, дикетони и т.н. Например:



пропандиал



бутандион

3. Кетоните, според вида на въглеродородните остатъци, с които е свързана $>\text{C}=\text{O}$ биват прости кетони – двата въглеродородни остатъка са еднакви, и смесени кетони – с различни въглеродородни остатъци, свързани с карбонилната група.

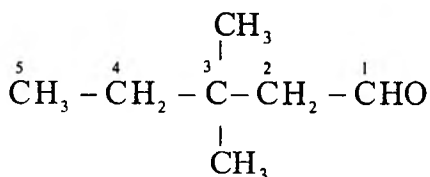
Всеки отделен вид алдехиди и кетони може да има свой хомоложен ред (определение). С най-голямо значение и практическо приложение в бита и промишления органичен синтез са мастните наситени моноалдехиди, алканалите и монокетони, алканони, чиито хомоложни редове са поместени в таблиците.

Съгласно номенклатурата на IUPAC наименованията на карбонилните съединения се образуват от наименованията на въглеводородите със същия брой С-атоми, включително и карбонилния С-атом и наставката -ал за алдехиди и -он – за кетони.

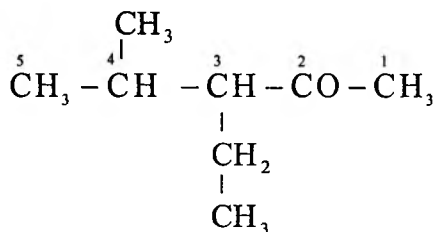
Първите членове на хомоложните редове на алканалите и алканоните имат и тривиални наименования, посочени в таблиците. Наименованията на кетоните могат да се образуват и от наименованията на въглеводородните остатъци при кетогрупата и думата **кетон** – радикафункционална номенклатура на IUPAC.

При образуване на наименованията на изомерите на алдехиди и кетони с разклонена въглеродна верига за главна се избира най-дългата верига, включваща карбонилната група, която получава най-малък номер. При алдехидите номерирането започва от – СНО групата, с номер 1, защото алдехидната група е винаги в началото на веригата. Започва се с местата (цифровата локация) и наименованията на въглеводородните остатъци, разклоненията, подредени по азбучен ред, след което се дава основното наименование на карбонилното съединение според броя на С-атоми в главната верига. При кетоните с цифра, локант, се отбелязва и мястото на кетогрупата пред наименованието на кетона, чиято е главната верига – заместителна номенклатура на IUPAC.

Например:



3,3 диметилпентанал



3-етил-4-метил-2-пентанон

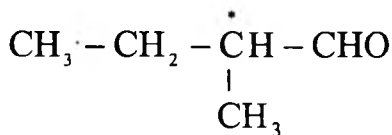
II. Изомерия – схема, видове, определения от “Структурна теория”

При наситените моноалдехиди, алканали, се наблюдава конституционна – верижна и функционална изомерия и пространствена изомерия – енантиомерия, при наличие на стереогенен C-атом.

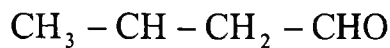
Например изомерни алдехиди с брутна формула $C_5H_{10}O$ са:



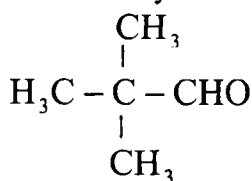
пентанал



2-метилбутанал



3-метилбутанал

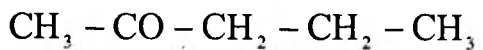


2,2-диметилпропанал

Енантиомерия се наблюдава при 2-метилбутанал.

При наситените монокетони се среща конституционна – верижна и позиционна изомерия и енантиомерия.

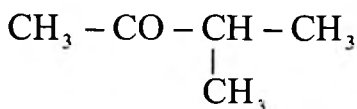
Изомерни кетони с брутна формула $C_5H_{10}O$ са:



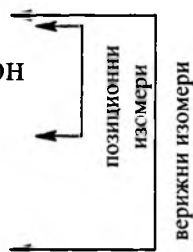
2 – пентанон, метилпропилкетон



3 – пентанон, диетилкетон



3 – метил – 2 – бутанон

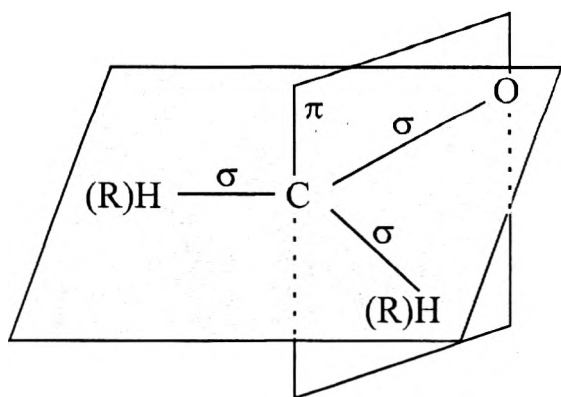


Алдехидите и кетоните с еднакъв брой C-атоми са функционални изомери. Те са различни по вид карбонилни съединения и принадлежат

към различни хомоложни редове. Напр. дадените по-горе алдехиди и кетони с брутна формула $C_5H_{10}O$ са функционални изомери.

III. Строеж

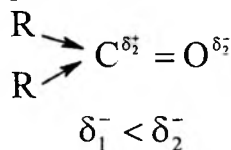
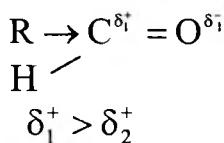
Строежът на алдехидите и кетоните се определя главно от строежа на функционалната им група – карбонилната група. Двойната връзка $>C=O$ е изградена от една σ - и една π -връзка подобно на двойната $C=C$ връзка при алкените. Въглеродният атом в карбонилната група е в sp^2 -хипридно състояние и участва с трите си sp^2 -хипридни АО в образуване на три σ -връзки. Те са разположени в обща равнина под ъгъл $\sim 120^\circ$. Нехипридизираната $2p$ -АО на С-атом с $2p$ -АО на О-атом участва в образуването на π -връзка между тях. Това определя равнинната структура на групата $>C=O$. Както при алкените, така и тук π -връзката лежи в рав-



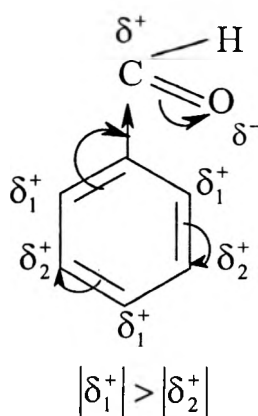
нина, перпендикулярна на равнината на σ -връзките. Електроотрицателността на О-атом е по-голяма от тази на С-атом. Връзките $C=O$ са полярни, като основен дял за полярността се пада на по-подвижната π -връзка. Вследствие на това

С-атом получава частичен положителен, а О-атом – частичен отрицателен заряд $>\overset{\delta^+}{C}=\overset{\delta^-}{O}$. Това състояние е енергетически изгодно и то определя по-голямата здравина на връзката $C=O$ в сравнение с двойната $C=C$ връзка. От много голямо значение за реакционната активност на карбонилните съединения е големината на частичния положителен заряд на карбонилния С-атом – колкото този заряд е по-голям, толкова и активността на съединението е по-голяма.

Различните заместители при >C=O групата оказват съществено влияние върху δ^+ на С-атом чрез I и M си електронни ефекти. Алкиловите заместители имат +I. Те отдават електронна плътност към карбонилния С-атом и намаляват δ^+ . При кетоните, където два алкилови остатъка са свързани с >C=O групата, това влияние е по-силно и δ^+ върху С-атом е по-малък от съответния δ^+ при алдехидите. За сметка на това δ^- при О-атом при кетоните е по-голям отколкото при алдехидите, т.е. въглерод-кислородната връзка при кетоните е по-полярна.



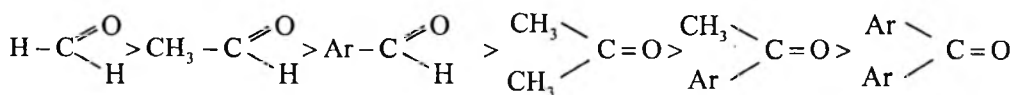
Решаваща роля за по-малката реакционна способност на кетоните в сравнение с алдехидите е силното нарастване на пространственото напрежение при прехода $\text{sp}^2 \rightarrow \text{sp}^3$ на карбонилния С-атом при протичане на присъединителните реакции. Освен това обемистите заместители също затрудняват протичането им поради пространствено пречене.



При ароматните алдехиди и кетони възниква $\pi - \pi$ спрежение между π -електронната система на бензеновото ядро и π -електроните от връзката $\text{C}=\text{O}$. Карбонилната група има $-I$ и $-M$. Ариловите заместители намаляват повече δ^+ при карбонилния С-атом.

>C=O е дезактивиращ заместител и m -ориентант. Ароматните алдехиди и кетони са по-малко реакционноспособни от мастните.

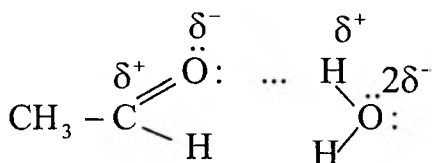
Имайки предвид това може да се изгради следният ред на намаляваща активност на карбонилните съединения:



IV. Физични свойства на карбонилните съединения

В хомоложните редове на наситените монокарбонилни производни с права верига физичните свойства – температура на кипене, на топене, плътност, разтворимост и др., се изменят правилно с нарастване на молекулната им маса.

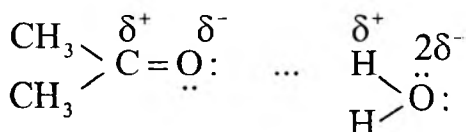
Нисшите и средните членове са летливи течности, с изключение на HCHO , който е безцветен газ, а висшите – твърди вещества. Мравченият алдехид и ацеталдехидът имат остра дразнеща миризма – дразнят очите и носа. Пропаналът има задушлива миризма и действа на гърлото и белите дробове. По-висшите алдехиди и кетони имат приятна миризма на цветя и плодове и са твърди вещества.



Алканалите кипят по-ниско от съответните алкохоли с близка молекулна маса, поради това, че не образуват междумолекулни водородни връзки. Кипят обаче по-високо от съответните алкени с

близка молекулна маса, поради взаимодействие, привличане между противоположно заредените части на техните диполни молекули. Нисшите алдехиди са разтворими във вода, което се дължи на образуване на H -връзки с молекулите на H_2O . Метаналът и етаналът се смесват с вода във всяко отношение, т.е. имат неограничена разтворимост. Висшите алкани са неразтворими във H_2O поради нарастване на въглеводородния остатък и засилване на неполярния характер на молекулите им.

Кетоните имат по-висока температура на кипене в сравнение с алдехидите със същата молекулна маса поради по-големия си диполен момент. Нисшите кетони са много добре разтворими във H_2O (ацетонът – неограничено), което се дължи на образуване на H -връзки. Разтворимостта им във H_2O е по-голяма от тази на алде-



ническо), което се дължи на образуване на H -връзки. Разтворимостта им във H_2O е по-голяма от тази на алде-

хидите със същата молекулна маса поради образуване на по-здрави Н-връзки с молекулите на H_2O .

Разтворимостта на алдехиди и кетони намалява с увеличаване на молекулната им маса. Кетоните се разтварят в органични разтворители със средна полярност и се използват като добри органични разтворители не само на органични вещества, но и на някои неорганични вещества.

V. Химични свойства

Химичните свойства на алдехидите и кетоните се определят от реакционната способност на карбонилната група, свързаните с нея заместители и взаимното им влияние.

1. Присъединителни реакции

Двойната $\text{C} = \text{O}$ връзка в карбонилната група определя участието на алдехидите и кетоните главно в присъединителни реакции с полярни реагенти – аниони или неутрални молекули $\text{H}\ddot{\text{Y}}$ със свободни електронни двойки при хетероатома. Тези частици атакуват карбонилния C -атом, носещ частичен положителен заряд.

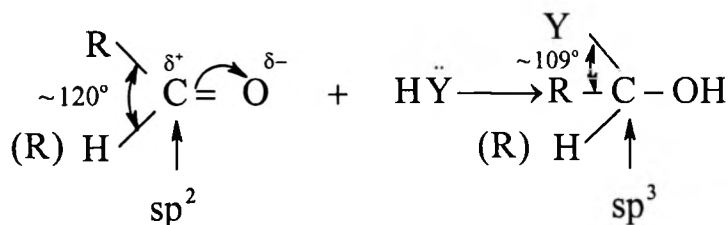
Например:

аниони: OH^- , RO^- , NH_2^- , CN^-

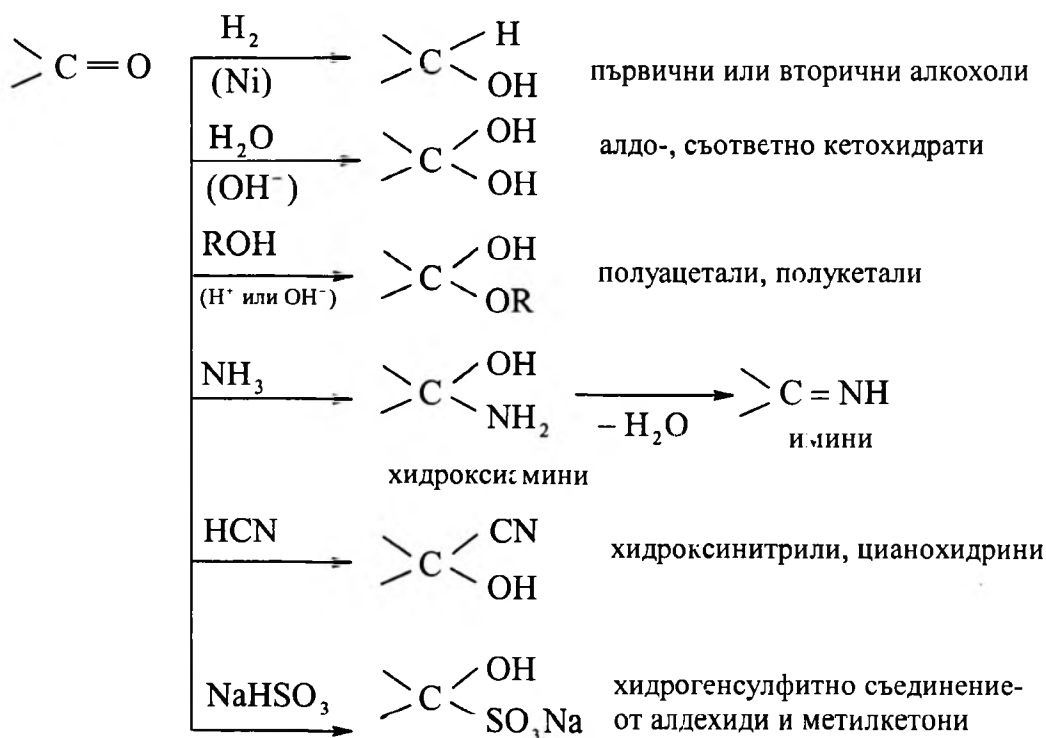
неутрални молекули: $\text{H}_2\ddot{\text{O}}$, $\text{R}\ddot{\text{O}}\text{H}$, $\text{N}\ddot{\text{H}}_3$, $\text{R} - \ddot{\text{N}}\text{H}_2$ и др.

Колкото δ^+ в $\text{>C} \overset{\delta^+}{=}\overset{\delta^-}{\text{O}}$ е по-голям, толкова и активността на съединението е по-голяма. Затова алдехидите са по-реакционноспособни от кетоните. Най-реакционноспособен е формалдехидът. В по-висшите алкани и алканони присъединителните реакции се затрудняват поради прехода на C -атом при реакцията от sp^2 - в sp^3 - хибридно състояние. Валентният ъгъл намалява от 120° на $\sim 109^\circ$ и нараства пространственото пречене на заместителите в процеса на присъединяване.

Карбонилните съединения встъпват по-лесно в присъединителни реакции с полярни реагенти от алкените.

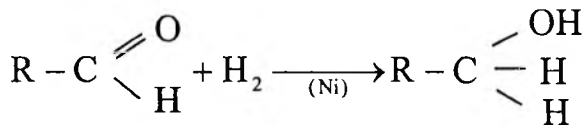


Присъединителните реакции протичат с разкъсване на π -връзката в $>\text{C}=\text{O}$ групата. Н-атом от полярния реагент се свързва винаги с кислорода, а остатъкът от молекулата се присъединява към С-атом на карбонилната група. Алдехиди и кетони присъединяват: H_2 , H_2O , NH_3 , HCN , NaHSO_3 , ROH и др.



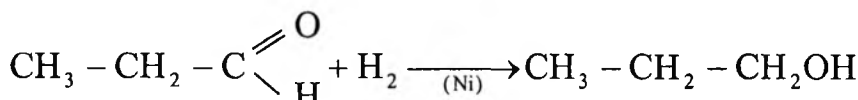
– Присъединяване на H_2 (хидрогениране)

При хидрирането на алкани в присъствие на катализатор Ni се получават първични алкохоли, а на алканони – вторични алкохоли.



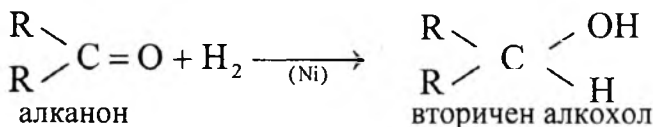
алканал

1-алканол,
първичен алкохол



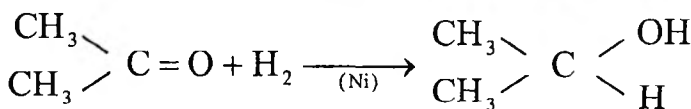
пропанал

1-пропанол, първичен алкохол



алканон

вторичен алкохол



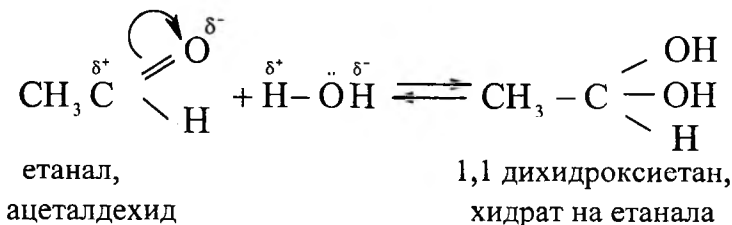
пропанон

2-пропанол,
вторичен алкохол

– Присъединяване на полярни съединения – H_2O , HCN , NH_3 , алкохоли, NaHSO_3 и др.

- **присъединяване на вода** – хидрация, по-рано хидратация. Получените хидрати са нестабилни, съдържат две ОН-групи при един и същ С-атом.

Във вода ацеталдехидът е ~58% под формата на хидрат.



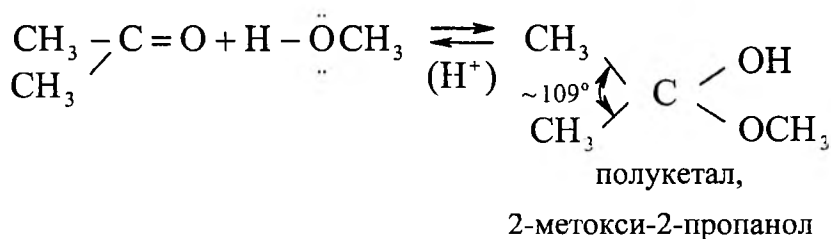
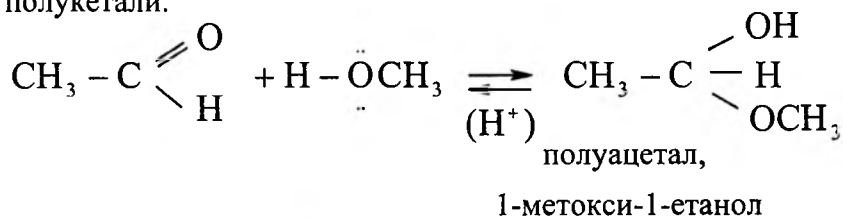
етанал,

ацеталдегид

1,1 дихидроксиетан,
хидрат на етанала

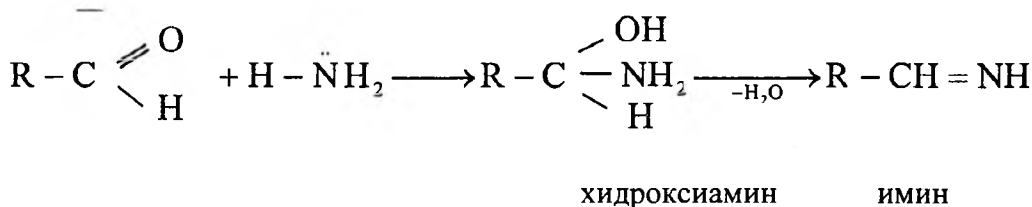
• присъединяване на алкохоли

Алдехидите и кетоните присъединяват алкохоли по-трудно от вода – в присъствие на катализатор минерални киселини. Получават се полуацетали и полукетали.

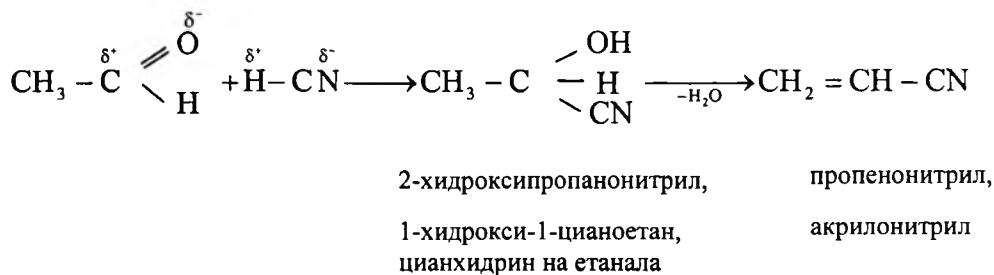


Значението на реакцията е голямо при въглехидратите, които съществуват главно в полуацетална циклична форма.

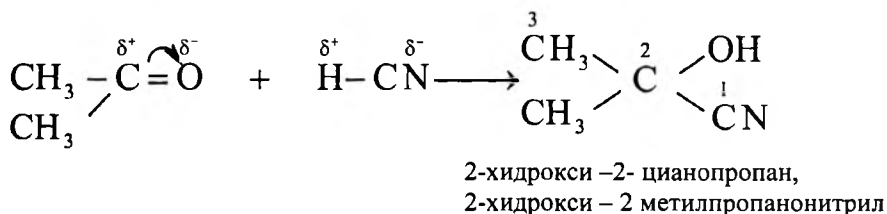
• присъединяване на NH_3



• присъединяване на HCN



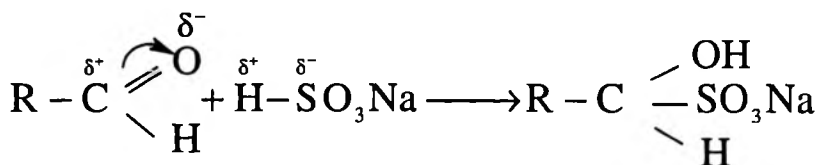
Пропенонитрил, акрилонитрил е изходно вещество за получаване на синтетичното влакно полиакрилонитрил, ПАН.



При тази реакция става удължаване на въглеродната верига. Освен това при хидролиза цианогрупата – CN може да се превърне в карбоксилна и по-нататък да се получат разнообразни производни.

• присъединяване на NaHSO₃

При взаимодействие на алдехиди и метилкетони с натриев хидрогенсулфит NaHSO₃ се получават хидрогенсулфитни съединения.

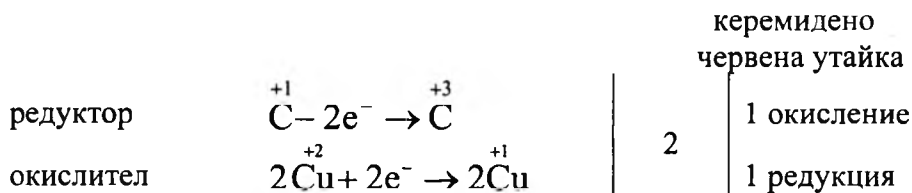
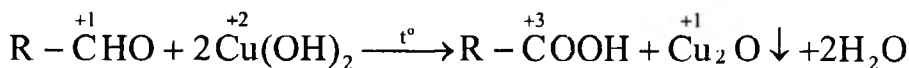
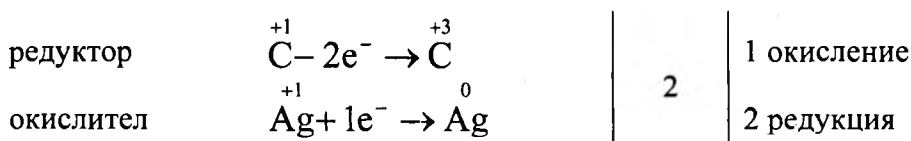
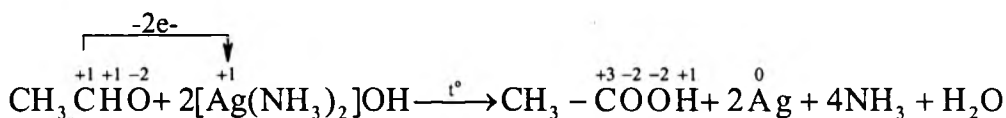
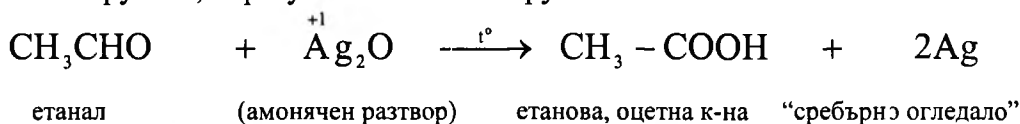


2. Окисление и горене

Запалени на въздуха, алдехидите и кетоните горят с отделяне на CO₂ и H₂O.

При окислението на алдехиди и кетони се получават карбоксилни киселини.

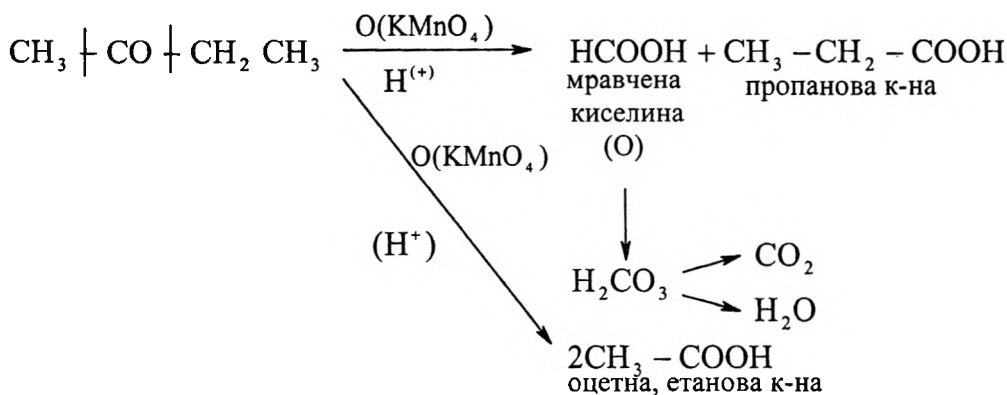
Алдехидите са силни редутори. Окисляват се лесно както от силни окислителите (KMnO_4), така и от слаби окислителите като амонячен разтвор на Ag_2O , прясно утаен $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и Фелингов разтвор, съдържащ Cu^{2+} , и от O_2 във въздуха. Кислороден атом се свързва между С-атом и Н-атом на $-\text{CHO}$ групата, образувайки $-\text{COOH}$ група.



Амонячният разтвор на Ag_2O , прясно утаеният $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и фелинговият разтвор са специфични окислителите на съединения с алдехидна група. Те не окисляват кетоните и се използват като реактиви за откриване и доказване на алдехиди и на съединения с $-\text{CHO}$ група.

Кетоните се окисляват само от силни окислителите при нагриване със сяркокисел разтвор на KMnO_4 . Процесът протича с разкъсване на въглеродната верига при карбонилната група. Получават се една, две или пове-

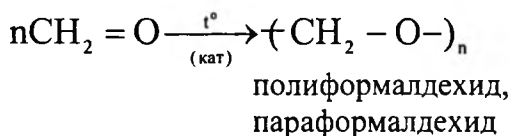
че карбоксилни киселини, понеже разкъсването може да става от двете страни на кетогрупата.



Лесното окисляване на алдехидите се дължи на водородния атом от алдехидната група, който поради влияние на >C=O проявява по-особени свойства. В кетоните такъв Н-атом няма.

3. Полимеризация, поликондензация

Само мравченият алдехид и ацеталдехидът полимеризират. Кетоните не полимеризират.

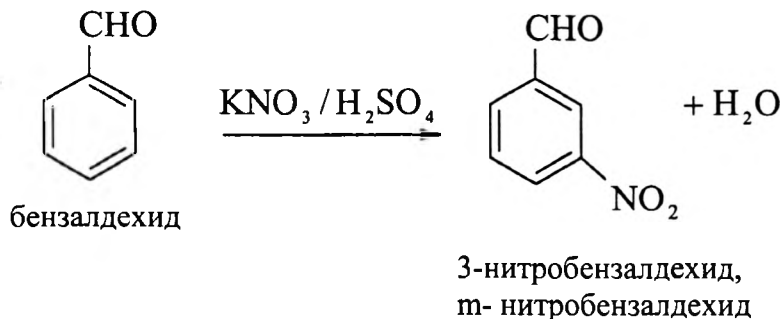


Под действието на киселини от ацеталдехида се получава тример - паралдехид $(\text{CH}_3\text{CHO})_3$ – течност, която се използва в медицината и тетрамер-металдехид $(\text{CH}_3\text{CHO})_4$ – твърдо вещество, използва се като “сух спирт”.

С фенол в присъствие на катализатори метаналът образува полимер полифенолформалдехид, от който се получават пластмаси, напр. – бакелит, лепила и др.

Ароматните алдехиди участват в заместителни реакции в бензеновото ядро – халогениране, нитриране и сулфониране. Алдехидната група е дезактивиращ заместител и мета-ориентант. Заместването протича по-трудно в сравнение с бензена.

Нитрирането на безалдехида се извършва с KNO_3 , т.к. алдехидите лесно се окисляват. В присъствие на H_2SO_4 калиевият нитрат освобождава необходимата азотна киселина в такава концентрация, при която нитрирането протича умерено.



5. Физиологично действие

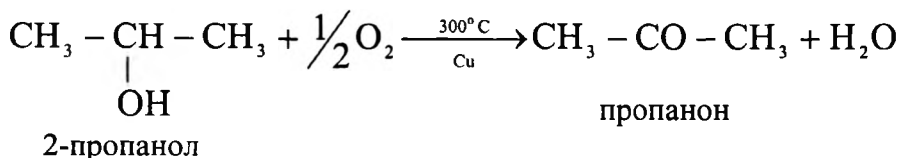
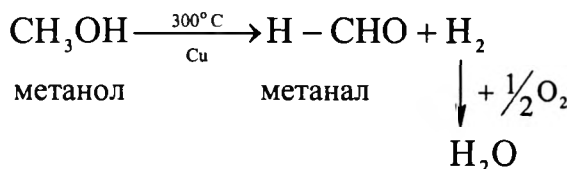
Формалдехидът пресича белтъчните вещества. Има силно бактерицидно действие, убива микроорганизмите. Неговият 40% разтвор, формалин, се използва за приготвяне на анатомични препарати, за дезинфекция на помещения, при подготовката на семена за посев, при обработката на кожи. Мравченият алдехид се използва за консервиране на месо и риба чрез опушване, т.к. се съдържа в дима, образуван при непълно горене на дърва, слама, хартия.

Парите на ацетона са токсични. Те имат наркотично действие и поражават централната нервна система. Ацетонът се натрупва в организма и предизвиква хронични отравления. Попаднал върху кожата, ацетонът предизвиква възпаления.

Много монокарбонилни производни се синтезират в живите организми, където изпълняват жизнени и биологични функции.

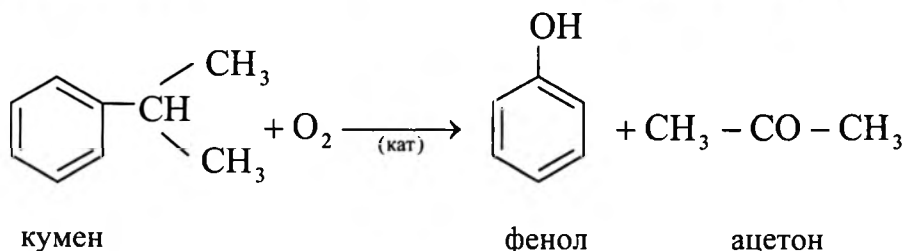
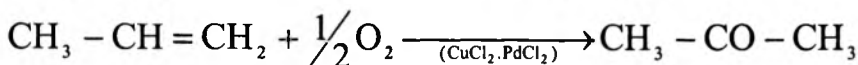
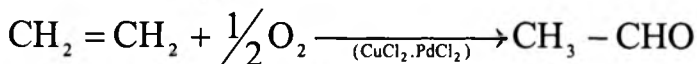
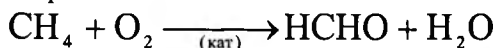
VI. Получаване на карбонилни съединения

1. Основен метод за получаване на монокарбонилни съединения е умерено окисление на първични алкохоли до алдехиди, а на вторични – до кетони. Реакциите се извършват при нагряване и катализатор Cu. Всъщност протича дехидрогениране и отделеният водород се окислява от O₂ на въздуха до H₂O.



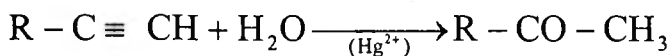
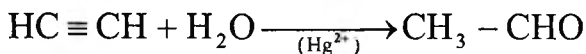
Тези реакции могат да се проведат и в лабораторни условия.

2. Съвременен промишлен метод за получаване на алдехиди и кетони е каталитичното окисление на въглеводороди, получени при преработка на нефта:



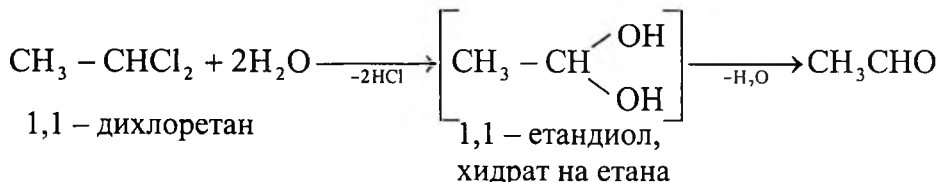
Окислението на пропан – бутановата фракция води до получаване на ацеталдехид, но добивът е примесен и с други съединения – метанол, ацетон, метанал и др.

3. Хидратацията на алкини, метод на Кучеров – има историческо значение

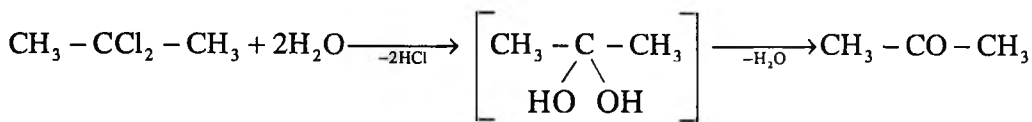


4. Чрез хидролиза на дихалогеноалкани:

- от първични дихалогеноалкани се получават алдехиди



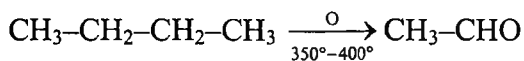
- от вторични дихалогеноалкани – кетони



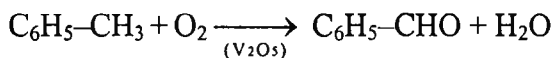
2,2 - дихлоропропан

2,2 – пропандиол
хидрат на пропаналя

5. Етанал може да се получи и при директно окисление на пропан-бутанова фракция от преработката на нефт:



6. Бензалдегид се получава при каталитично окисление на толуен:

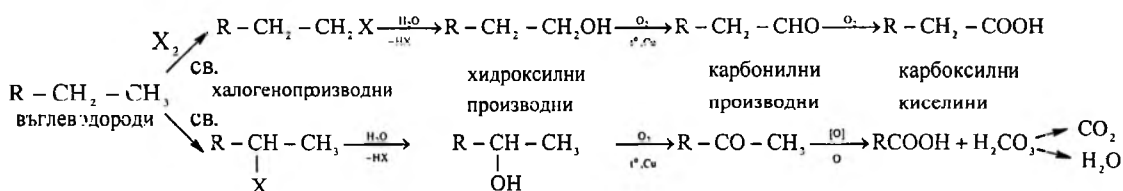


КАРБОКСИЛНИ КИСЕЛИНИ

Органични съединения, които съдържат в молекулата си карбоксилна група $-\overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, се наричат карбоксилни киселини. Тези киселини и техните производни – в които OH -групата е заместена с други групи, са най-често срещаните класове органични съединения, много широко разпространени в природата.

Карбоксилната група е изградена от две групи – **карбонилна** $\text{C}=\text{O}$ и **хидроксилна** $-\text{OH}$, откъдето идва наименованието ѝ. Силното им взаимодействие определя формирането на качествено нова група – карбоксилна група, която е функционална група на карбоксилните киселини.

Карбоксилните киселини са свързани генетично с въглеводородите и останалите техни производни:

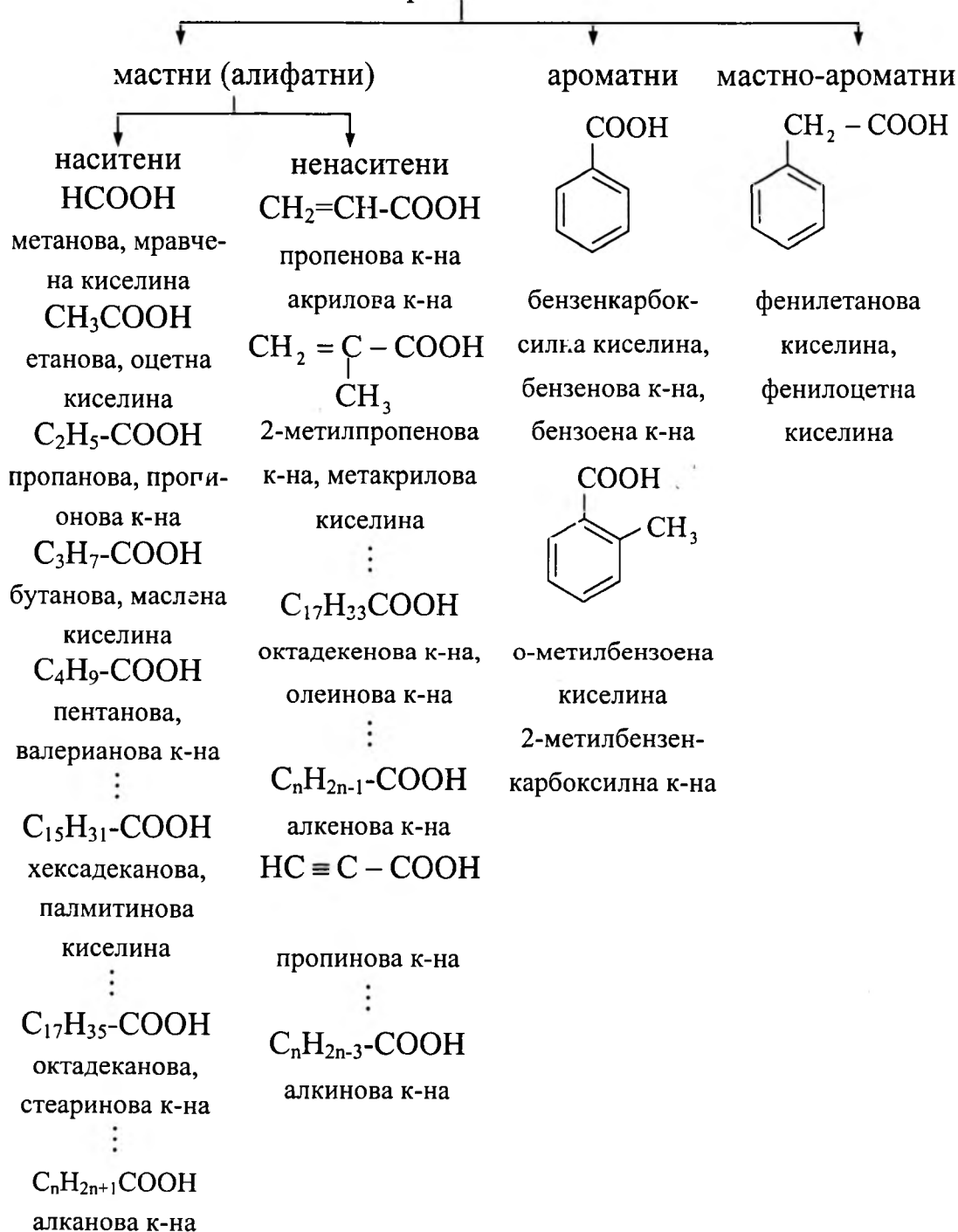


Карбоксилните киселини са последно звено в този генетичен ред.

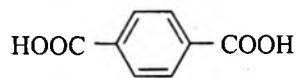
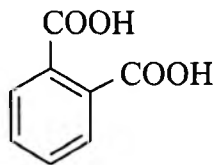
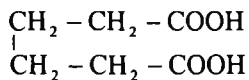
I. Класификация, наименования

1. В зависимост от вида на въглеводородния остатък, с който е свързана $-\text{COOH}$, монокарбоксилните киселини биват мастни, ароматни и мастно-ароматни.

Монокарбоксилни киселини



2. В зависимост от броя на карбоксилните групи те са монокарбоксилни, дикарбоксилни и т.н. киселини.



етандиова к-на,

1,6-хександиова к-на,

1,2-бензендикарбоксилна,

1,4-бензендикарбоксилна,

оксалова к-на

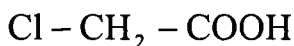
адипинова к-на

о-фталова к-на

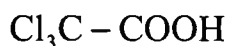
терефталова к-на

3. Ако един или повече Н-атома във въглеродния остатък са заместени с различни функционални групи, се получават субституирани киселини (заместени киселини).

– халогенокарбоксилни киселини

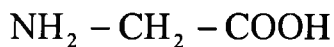


хлоретанова, хлороцетна к-на



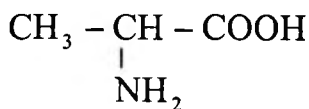
трихлороцетна к-на

– аминокарбоксилни киселини



аминоетанова киселина, глицин,

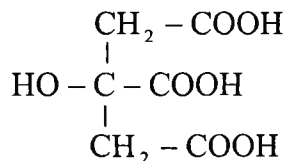
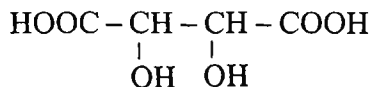
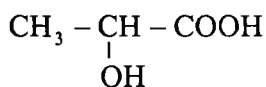
α -аминооцетна к-на



2-аминопропанова к-на,

аланин, α -аминопропионова к-на

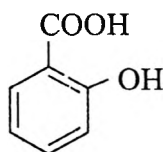
– хидроксикарбоксилни киселини



2-хидроксипропанова,
млечна киселина

2,3-дихидроксипутандиова,
винена киселина

лимонена киселина,
3-карбокси-3-
хидрокси-
-1,5-пентандиова к-на



2-хидроксибензоена,
о-хидроксибензоена,
салицилова к-на

Наситените мастни монокарбоксилни киселини образуват хомоложен ред с обща молекулна формула $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-COOH}$ и наименование алканови киселини.

Според номенклатурата на IUPAC, наименованията на алкановите киселини се образуват, като към наименованието на съответния алкан със същия брой въглеродни атоми, включително и този на карбоксилната група, се добави наставката “ова” и думата “киселина”. Много от киселините имат и тривиални наименования, свързани с произхода им. Номерирането на въглеродната верига започва от С-атом на -COOH групата – той е номер 1. При наличие на заместител мястото му се посочва с цифра, локант. Заместителите се изброяват по азбучен ред, а броят на еднаквите заместители – с представките **ди-**, **три-** и т.н. Следва наименованието на съответната киселина.

При образуване на наименованието на дикарбоксилните киселини се спазват същите правила, но се прибавя наставката **-дио̀ва**, а мястото на COOH -групите се посочва с цифра.

При субституираните киселини наименованията им се образуват с представките **хидрокси-, amino-, хлоро-** и наименованието на съответната карбоксилна киселина. Мястото на втората функционална група се отбелязва с цифра, локант, докато при друга, по-стара номенклатура, мястото се отбелязва с букви от гръцката азбука - α , β , γ и т.н. в тривиалните наименования.

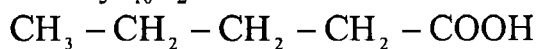
При ароматните киселини също може да се използва **“-ова киселина”** или наименованието на съответния въглеродород без участие на карбоксилния С-атом и думите “карбоксилна киселина”, напр. бензенкарбоксилна киселина или бензенова киселина. Някои киселини имат и тривиални наименования.

II. Изомерия

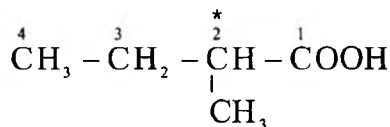
– от “Структурна теория” – схема, определения

За алкановите киселини е характерна конституционна изомерия – верижна и функционална. Например с обща формула $\text{C}_4\text{H}_9\text{-COOH}$,

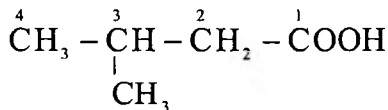
$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$:



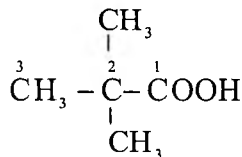
пентанова киселина



2-метилбутанова киселина



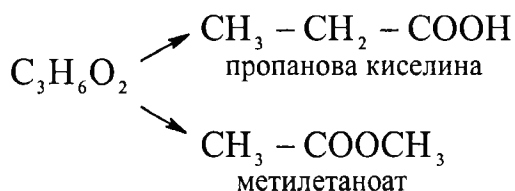
3-метилбутанова киселина



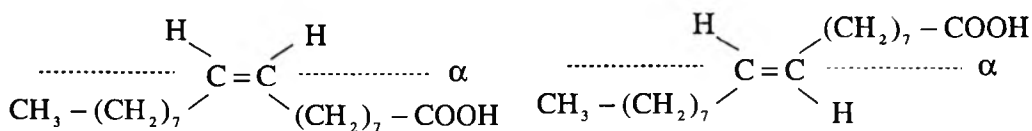
2,2-диметилпропанова киселина

Функционални изомери на алкановите киселини са естерите със съответен брой С-атоми и брутна молекулна формула $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$. Например

пропановата киселина е функционален изомер на метилацетата, метилетаноата, метиловия естер на оцетна киселина.



Наличието на двойна връзка определя възможността за цис-транс-изомерия, характерна за ненаситените органични съединения. Такива цис-транс-изомери са например ненаситените висши мастни киселини олеинова и елайдинова с обща формула $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$. Олеиновата киселина е цис-, а елайдиновата е транс-изомер.



цис-изомер, олеинова киселина

тем. топене = 14°C

усвоява се от живите организми

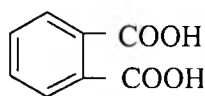
транс-изомер, елайдинова киселина

тем. топене = 51°C

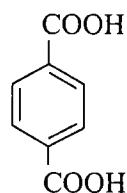
не може да служи за храна

Олеиновата киселина е природна киселина и се среща в състава на растителните масла.

Представители на ароматните дикарбоксилни киселини с важно значение са 1,2-бензендикарбоксилна (фталова) и 1,4-бензендикарбоксилна (терефталова) киселини.



1,2-бензендикарбоксилна киселина,
фталова киселина



1,4-бензендикарбоксилна киселина,
терефталова киселина

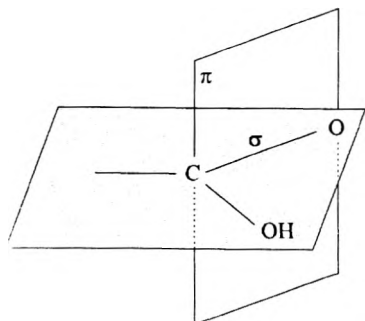
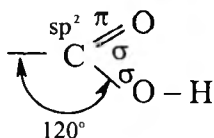
Те са позиционни изомери.

При много от мастните, хидроксикарбоксилни, аминокарбоксилни и др. киселини е възможна пространствена изомерия – енантиомерия. Например в молекулата на млечната киселина, 2-хидроксипропановата киселина има стереогенен въглероден атом и съществуват два енантиомера:



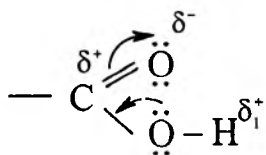
III. Строеж

Карбоксилната група е съставена от две по-прости функционални групи: карбонилна $\text{C}=\text{O}$ и хидроксилна $-\text{OH}$, откъдето произлиза и наименованието ѝ. Електронната структура и орбиталния модел на карбоксилната група са сходни с тези на карбонилната група.

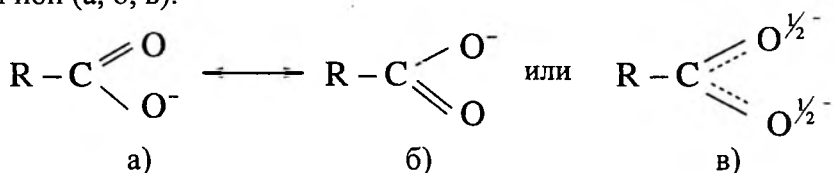


Въглеродният атом в карбоксилната група $-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$ е в sp^2 -хибридно състояние. Той участва с трите си sp^2 -хибриди АО в образуването на 3 σ -връзки, които лежат в една равнина с валентен ъгъл между тях $\sim 120^\circ$, което определя равнинния строеж на карбоксилната група. Нехибридизираният p -АО на С-атом с p -АО на карбонилния О-атом участва в образуването на π -връзка между тях, която лежи в равнина, перпендикулярна на σ -връзките.

Карбонилната група $C=O$ (в състава на карбоксилната) е поляризирана вследствие на изтеглянето на подвижните π -електрони от силно електроотрицателния O -атом. В карбоксилната група се извършва спрягане на π -електроните от карбонилната група с неподелена електронна двойка от OH -групата. В резултат на това връзката $O-H$ в хидроксилната група допълнително се поляризира. Водородният атом се откъсва във воден разтвор като водороден катион H^+ , което определя киселинните свойства на карбоксилните киселини. Освен поляриността на $O-H$ връзката, по-съществена роля за киселинните свойства на карбоксилните киселини играе стабилизацията на аниона след отцепване на протона.



При алкоксидния йон RO^- при алкохоли отрицателният заряд е концентриран върху един O -атом. При карбоксилатния йон $RCOO^-$ отрицателният заряд е разпределен равномерно между двата O -атома. Те са напълно равностойни и това води до голяма стабилизация на карбоксилатния йон (а, б, в).

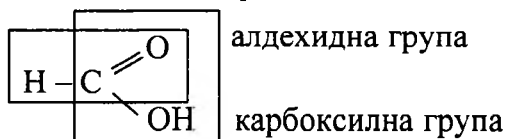


Двупосочната стрелка означава, че действителната структура е средна между двете крайни (а и б). Тази междинна структура е изразена по друг начин във фиг. в)

Тази стабилност на карбоксилатния йон означава, че той лесно се образува, което води до по-лесна дисоциация на карбоксилната киселина $RCOOH$.

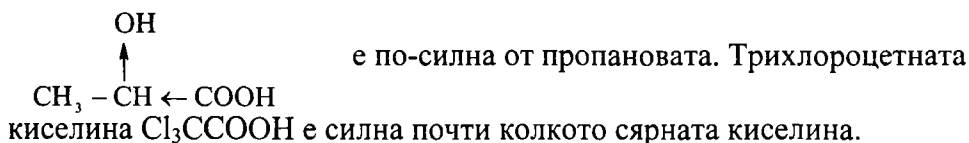
Все пак макар и по-силни от алкохолите и фенолите, карбоксилните алканови киселини си остават слаби електролити в сравнение с минералните неорганични киселини.

Първият член от хомоложния ред на алкановите киселини – метановата киселина, е едновременно киселина и алдехид:

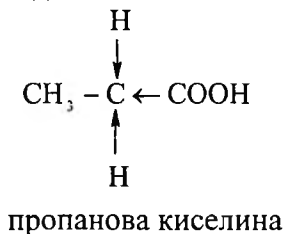


Метановата киселина е най-силна от алкановите киселини поради отсъствие на алкилова група. Индукционният ефект на H -атом, с който е свързана карбоксилната група в молекулата и се приема условно за равен на нула.

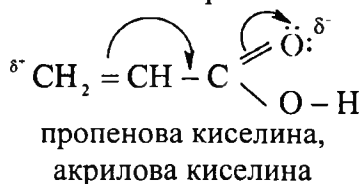
При останалите алканови киселини с нарастване на големината на R-, алкиловата група, нараства и нейният +I. Повишава се електронната плътност при O-атом в OH-групата. Това затруднява дисоциацията на карбоксилната група и дестабилизира карбоксилатния анион – силата на киселините намалява. Ако в молекулите на наситените мастни киселини има заместител с –I ефект, например -OH, -NH₂, C₆H₅-, Cl, Br, I и др., той оказва обратно влияние върху дисоциацията на COOH-групата и върху стабилизацията на карбоксилатния йон, като повишава силата на киселината. Например хидроксипропановата, млечна киселина



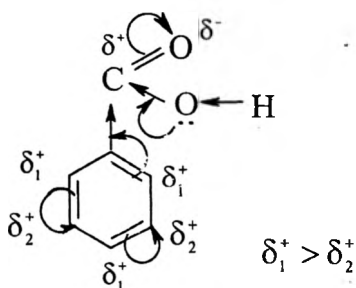
Карбоксилната група оказва известно влияние върху подвижността на водородните атоми в алкиловия остатък. Тя я увеличава най-вече при H-атоми, свързани със съседен на –COOH въглероден атом, на α-място.



При алкеновите киселини с двойна връзка, съседна на карбоксилната група, π-електроните на COOH-групата се спрягат с π-електроните на двойната C=C връзка:



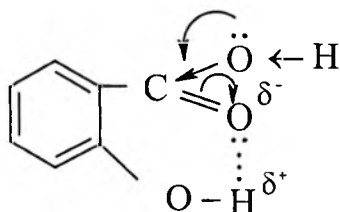
По тази причина присъединяването на полярни реагенти не протича по правилото на Марковников.



Ароматните киселини са по-силни от алкановите киселини с изключение на HCOOH. Бензеновото ядро има –I, но по-малък от –I на –COOH. Двата отрицателни индукционни ефекта се наслагват, в резултат на което сумарният ефект (–I) е отрицателен по отношение на COOH-групата. Той е по-малък по стойност в сравнение с –I на COOH-групата в алкановите

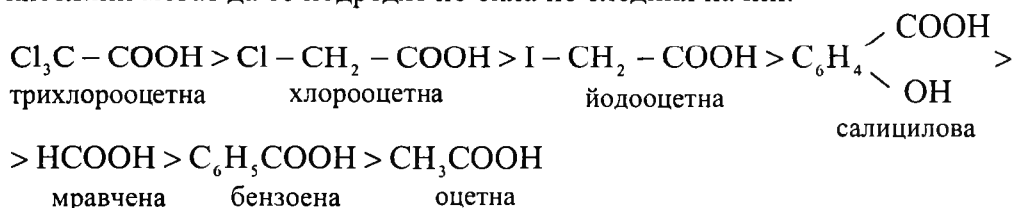
киселини. Освен това π -електронният облак на ароматното ядро участва в спрежение с π - e^- от COOH -групата. Това допълнително стабилизира бензоатния анион и води до по-лесно отделяне на H^+ при електролитна дисоциация.

COOH -групата има $-I$ и $-M$, тя е m -ориентант, защото ориентира новопостъпващите заместители на m -място. COOH -групата е дезактивиращ заместител.



В молекулата на салициловата киселина, представител на хидроксиароматните киселини, двете функционални групи $-\text{COOH}$ и $-\text{OH}$ взаимно си влияят. Това, че са в o -положение една спрямо друга, води до образуване на вътрешномолекулярна водородна връзка. Тя е причината за по-силното поляризиране на връзката $\text{O}-\text{H}$ в карбоксилната група. Салициловата киселина е по-силна от HCOOH и бензоената киселина. Влияние оказва и $-I$ на фенолната OH -група.

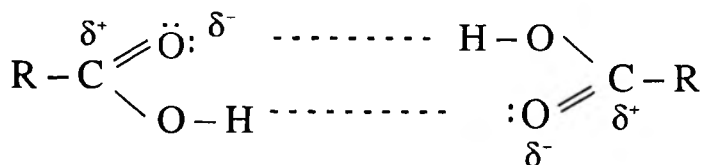
В резултат на влиянието на различните заместители върху поляриността на COOH -групата и стабилността на карбоксилатния анион някои киселини могат да се подредят по сила по следния начин:



IV. Физични свойства

Първите членове на хомоложния ред на алкановите киселини (до C_3) са лесно подвижни течности с остра парлива миризма, средните (C_4 – C_9) са маслообразни течности, а висшите (от C_{10} нагоре) – са твърди вещества без миризма. Нисшите хомолози (до C_4) се разтварят във вода във всяко отношение. Хомолозите C_5 и C_6 имат малка, а над C_7 – незначителна разтворимост във вода, практически неразтворими са, но са добре разтворими в органични разтворители.

Температурите на кипене и топене на карбоксилните киселини са по-високи от тях на алкохолите и карбонилните съединения с близка молекулна маса. Причината за високата температура на кипене на алкановите киселини е образуването на стабилни



те киселини е образуването на стабилни

циклични димери чрез междумолекулни водородни връзки.

Това се дължи на факта, че Н-връзки при киселините са по-здрави, отколкото при алкохолите поради по-голямата полярност на връзката О-Н в COOH - групата.

CH_3COOH е безцветна лесноподвижна течност с остра миризма и кисел вкус. Нейните 6%-9% водни разтвори се използват под търговското наименование “оцет”. Безводната оцетна киселина образува кристали подобни на лед (температура на топене $16,7^\circ\text{C}$), откъдето идва наименованието ѝ – ледена оцетна киселина. Тя кипи при по-висока температура ($M = 60$, температура на кипене 118°C) от пропиловия алкохол с близка молекулна маса ($M=59$, температура на кипене 97°C).

$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ е безцветно кристално вещество без миризма, което частично сублимира при леко нагриване. Тя е малко разтворима в студена вода, но лесно се разтваря в гореща.

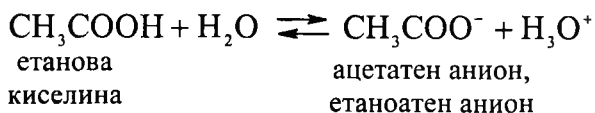
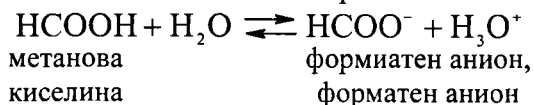
$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{COOH} \\ \text{OH} \end{cases}$ е безцветно кристално вещество със сладък вкус. Подобно на бензоената киселина се разтваря по-добре в гореща вода, при слабо нагриване сублимира, а при висока температура декарбоксилира.

V. Химични свойства

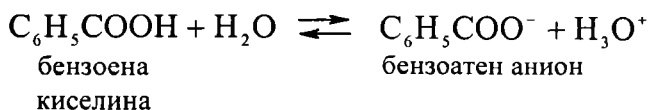
Химичните свойства на карбоксилните киселини се определят от функционалната група $-\text{COOH}$, от въглеродородния остатък и от взаимното им влияние.

Електролитна дисоциация

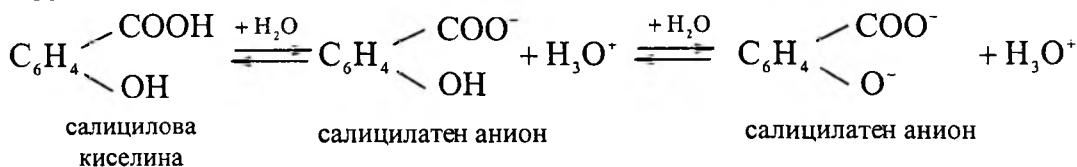
Във воден разтвор карбоксилните киселини се електролитно дисоциират, като се разкъсва връзката О-Н от COOH - групата. Получават се карбоксилатни аниони и хидроксониеви катиони.



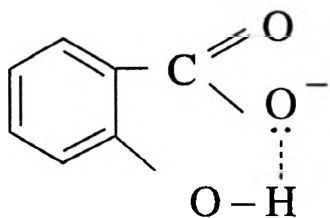
HCOOH е със средна сила, с α между 3% и 30%. Останалите алканови киселини са слаби електролити с $\alpha < 3\%$.



Дисоциацията на салициловата киселина протича на две степени, като втората степен на електролитна дисоциация е много ниска. Тя е дву-основна киселина.



В образувания анион в първата степен съществува здрава вътрешномолекулна водородна връзка между отрицателно заредения кислороден атом и ОН-групата. Това допълнително го стабилизира и увеличава степента на електролитна дисоциация на киселината. Салициловата киселина е по-силна от HCOOH .



Карбоксилните киселини са по-силни киселини от алкохолите и фенолите. Това се дължи на голямата стабилизация на карбоксилатния йон, при който отрицателният заряд е разпределен равномерно между двата кислородни атома. В сравнение обаче със силните неорганични киселини, те са много по-слаби.

Образуването на H_3O^+ определя общите им свойства с неорганичните киселини: кисел вкус, оцветяване на лакмуса в червено, взаимодействие с активни метали (стоящи преди H в РОА), с основни оксиди и основни хидроксиди, със соли на по-слаби киселини, с алкохоли и др.

Най-важните видове химични свойства са:

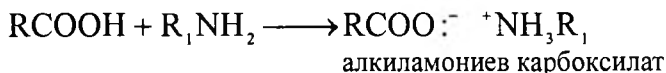
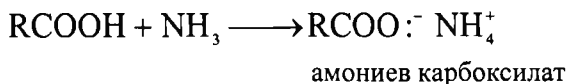
1. Реакции, при които се разкъсва О-Н връзката в COOH -групата.
2. Реакции, при които се разкъсва С-О връзката в COOH -групата – заместване на ОН-групата.
3. Реакция декарбоксилиране – отцепване на CO_2 от COOH -групата.
4. Реакции с участието на въглеводородния остатък, свързан с COOH - групата.
5. Горене, реакция до цялата молекула.

1. Реакции, при които се разкъсва О-Н връзката в COOH - групата

Получават се соли на карбоксилните киселини, наречени карбоксилати, алканоати, по IUPAC. Солите на мравчената киселина се наричат формиати, формати, метаноати, на CH_3COOH – ацетати, етаноати, на стеариновата – стеарати, октадеканати, на палмитиновата – палмитати, хексадеканати. По IUPAC наименованията се образуват, като в наименованието на киселината окончанието **-ова** се замести с **-оат**.

Разтворимите соли на карбоксилните киселини се хидролизират и водните им разтвори имат алкална реакция, $pH > 7$.

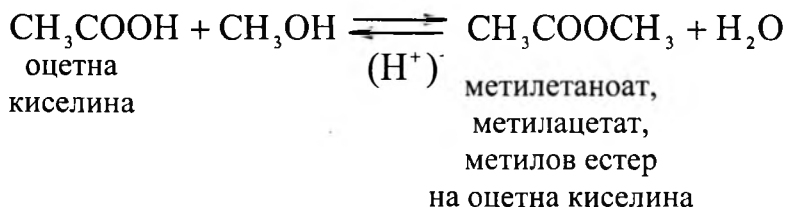
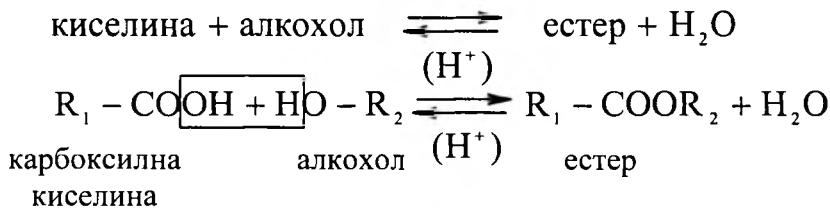
– взаимодействие с NH_3 и с мастни амини:



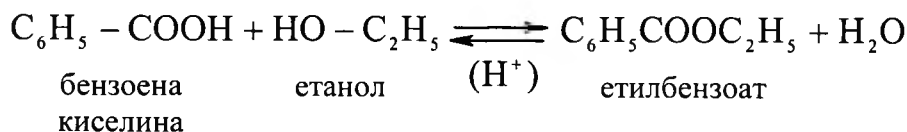
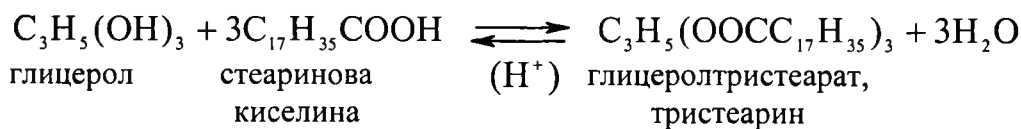
2. Реакции, при които се разкъсва C-O връзката в $COOH$ - групата – заместване на OH -групата.

– естерификация

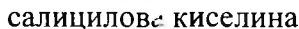
Естерификацията е бавен, молекулен обратим процес на взаимодействие на алкохоли и киселини, който се катализира от силни неорганични киселини.



Естерите на висшите мастни киселини с глицерола, наречени глицериди, са главна съставна част на природните мазнини.



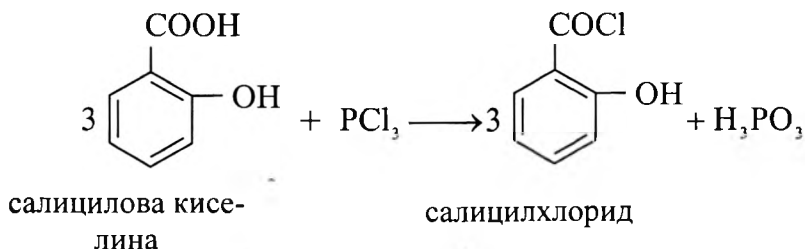
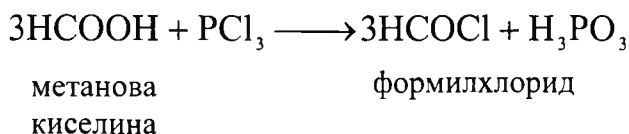
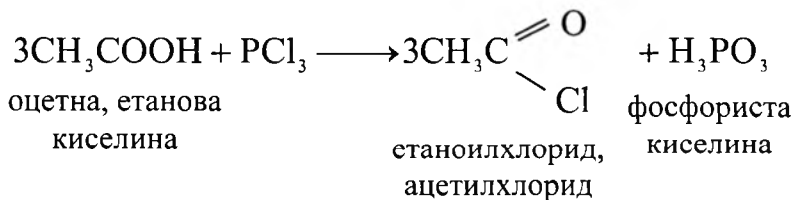
В салициловата киселина се естерифицират и двете функционални групи. Естерификацията с алкохоли протича само с карбоксилната група.



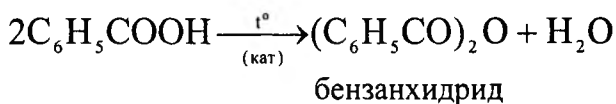
метилсалицилат

$$\begin{array}{ccccc} \text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \text{COOH} \\ \diagdown \text{OH} \end{array} & + (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} \rightarrow & \text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \text{COOH} \\ \diagdown \text{OOCCH}_3 \end{array} & + \text{CH}_3\text{COOH} \\ \text{салицилова} & \text{ацетанхидрид,} & \text{ацетилсалицилова к-на} & & \\ \text{киселина} & \text{оцетен анхидрид} & \text{ацетизал, аспирин} & & \end{array}$$

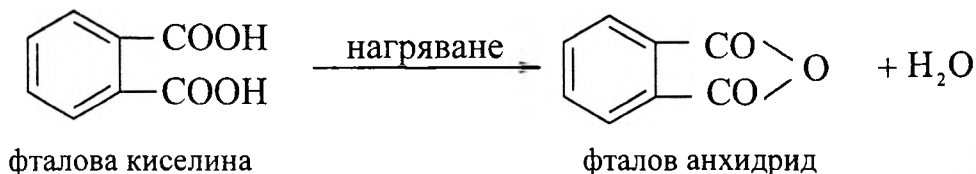
– заместване на ОН-групата с халогенен елемент – получаване на киселинни халогениди – с PCl_3 или с PCl_5 .


$$2\text{CH}_3\text{COOH} \xrightarrow[\text{(кат)}]{t^\circ} (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$$

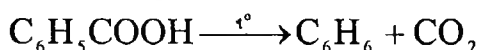
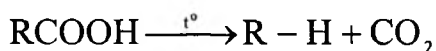
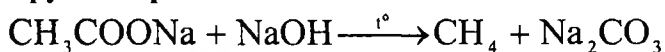
ацетангидрид



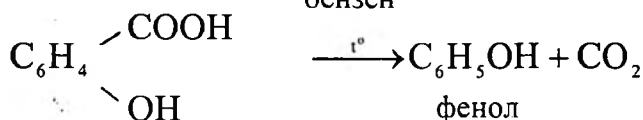
При нагряване фталовата киселина се обезводнява до фталов анхидрид:



3. Реакции на декарбоксилиране – отцепване на CO_2 от COOH група и премахването ѝ



бензен

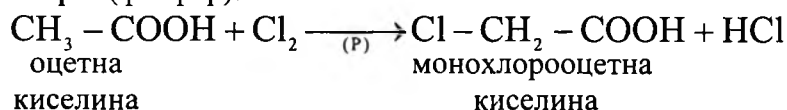


Салициловата киселина се декарбоксилира по-лесно от бензоената киселина. Получените C_6H_6 и фенол се разпознават по специфичната миризма.

4. Реакции с участието на въглеродородния остатък, свързан с COOH -групата – това са реакции, характерни за съответния клас въглеродороди.

– алканови карбоксилни киселини

Участват в заместителни реакции с халогени в присъствие на катализатор Р (фосфор).

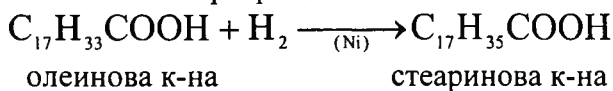


Халогенирането протича с предимство на α -място спрямо COOH -групата. Получените халогенирани киселини са по-силни електролити от съответните алканови киселини (вж. строеж).

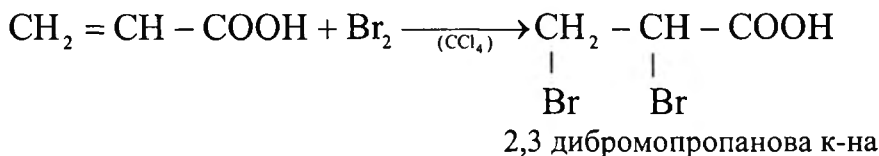
– алкенови карбоксилни киселини

Наличието на $\text{C}=\text{C}$ връзка във въглеродородния остатък определя участието им в присъединителни реакции с полярни и неполярни реагенти.

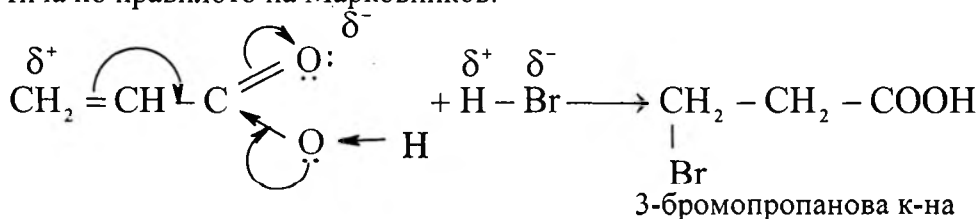
При присъединяване на H_2 се получават алканови киселини. Реакцията се използва за превръщане на течни мазнини в твърди.



Алкените киселини обезцветяват бромна вода. Реакцията се използва за различаване на алкенови от алканови киселини.



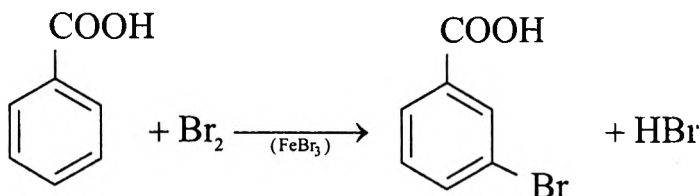
При алкените киселини с двойна връзка, съседна на $-COOH$ групата, π -електроните от $-COOH$ се спрятат с π -електроните от $C=C$ връзка. По тази причина присъединяването на полярни реагенти не протича по правилото на Марковников:



Акриловата киселина и естерите и полимеризират.

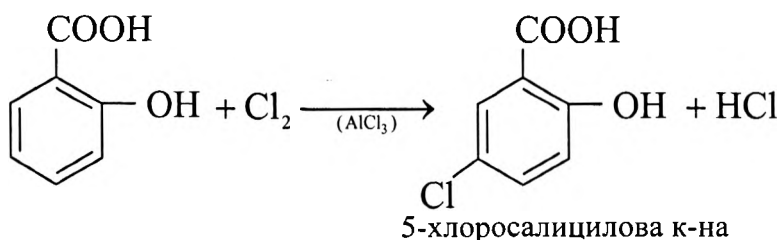
– ароматни карбоксилни киселини

Бензеновото ядро определя ароматните им свойства, участие в заместителни реакции нитриране, сулфониране и халогениране. $-COOH$ е дезактивиращ заместител и *m*-ориентант.

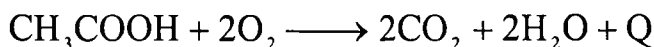


3-бромобензоена к-на,
m-бромобензоена к-на

Ароматните свойства на салициловата киселина се определят от бензеновото ядро – заместителните реакции протичат на *m*-място спрямо $-COOH$ и на *o*- и *p*-място спрямо $-OH$ група. Двете ориентации съвпадат на 5 място (съгласувана ориентация).

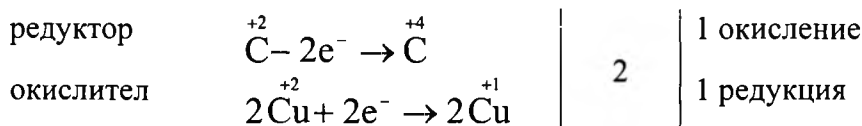
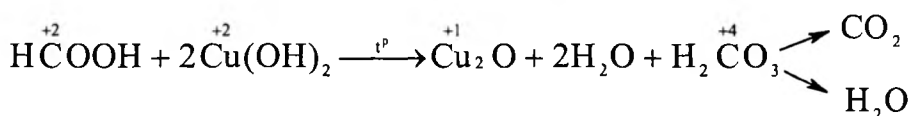
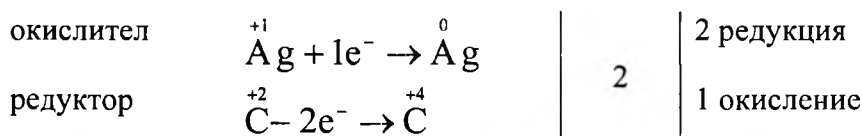
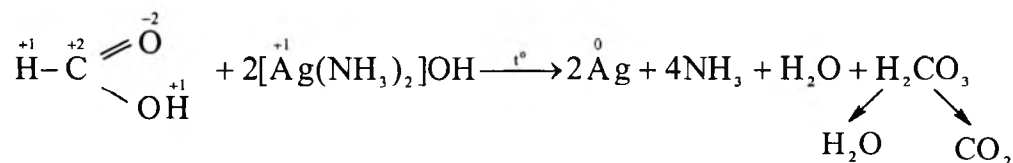


5. Горенето е процес, който засяга цялата молекула. Това е една от основните разлики в свойствата на органичните и неорганичните киселини.

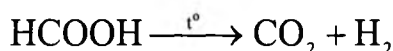
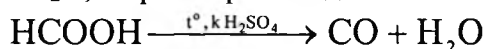


6. Редукционни свойства на НСООН

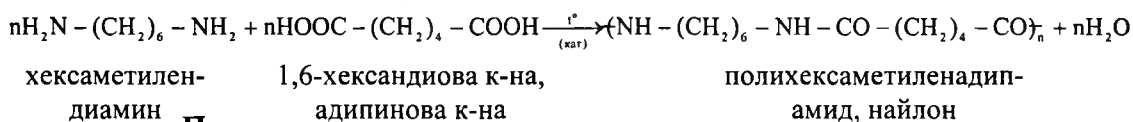
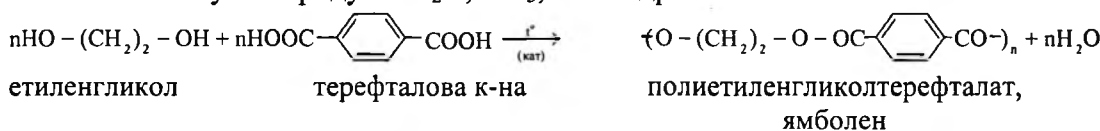
Наличието на Н-атом вместо алкилов остатък, свързан с СООН-група, придава на НСООН едновременно свойства ѝ на алдехид и на киселина. Наличието на алдехидна група определя редукционните ѝ свойства. Лесно се окислява от силни и слаби окислители. Редуцира амонячен разтвор на Ag_2O , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ или Фелингов разтвор при нагряване. Окислява се до H_2CO_3 и е силен редуктор.



При нагряване с концентрирана сярна киселина НСООН се разлага до CO и H_2O , а при нагряване до 160°C се декарбоксилира:



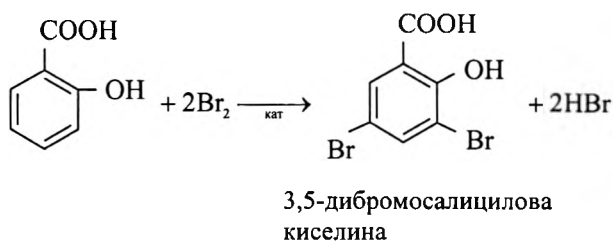
7. Поликондензация – при процеса освен полимер се получава и нискомолекулен продукт: H_2O , NH_3 , HCl и др.



Полимеризация – за пропенвата киселина и естерите и е характерен процеса полимеризация (виж стр. 187)

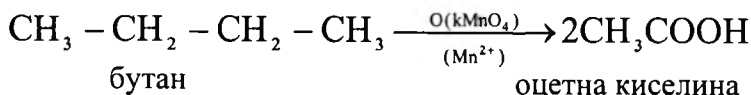
8. Качествени реакции за доказване на карбоксилни киселини

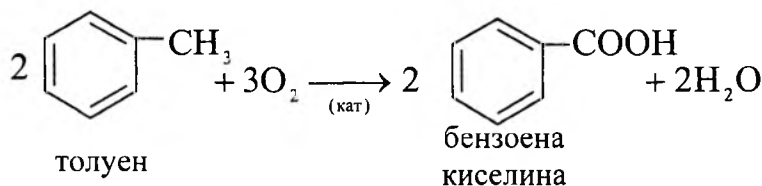
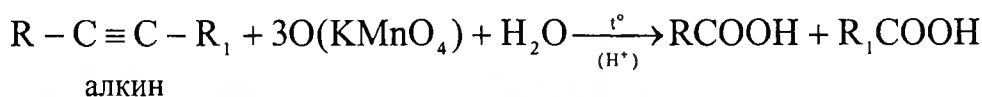
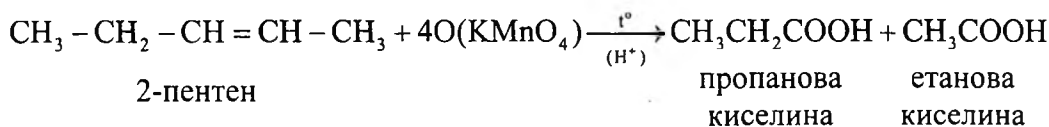
- водните им разтвори променят цвета на лакмуса в червен;
- HCOOH се открива с реактива на Толенс – диамонячен разтвор на Ag_2O , с $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и с Фелингов разтвор;
- мастни ненаситени киселини – обезцветяват разтвор на KMnO_4 и бромна вода;
- бензоена киселина - чрез декарбоксилиране – получава се C_6H_6 със специфична миризма;
- салицилова киселина – с разтвор на FeCl_3 дава характерното за фенолната OH -група виолетово оцветяване;
- салицилова киселина – след декарбоксилиране, полученият фенол се доказва по специфичната карболова миризма;
- салицилова киселина – обезцветяване на бромна вода, като се получава бяла утайка от 3,5-дибромосалицилова киселина.



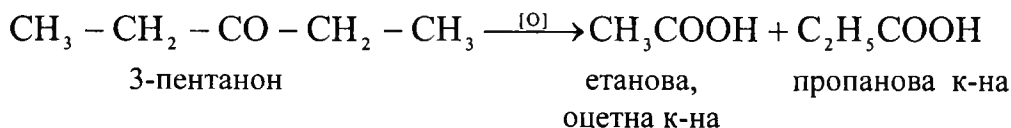
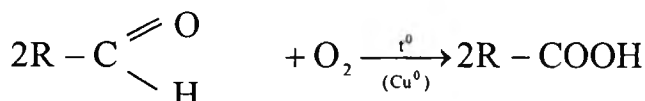
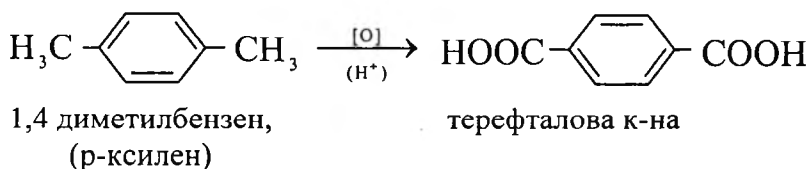
VI. Получаване

- Общи промишлени методи за получаване на карбоксилни киселини са окисляване на въглеводороди, алкохоли, алдехиди и кетони.

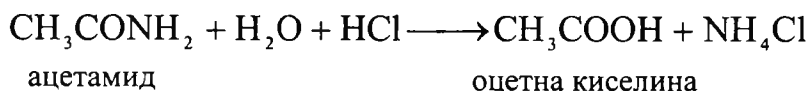
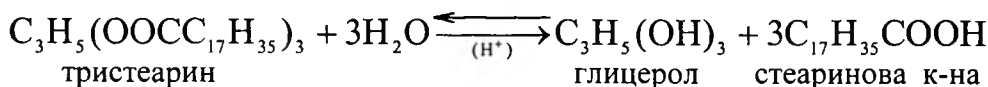


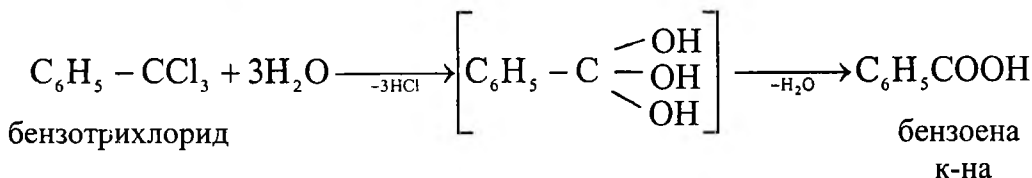
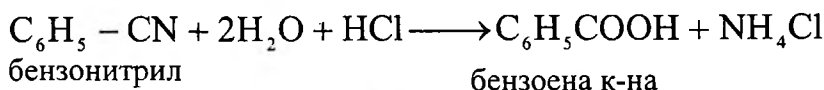


Промишлен метод за получаване на $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ е окисление на толуен с O_2 от въздух в присъствие на катализатор метални соли на неорганични киселини. Лабораторният метод е окисляване на алкиларени със сяронокисел разтвор на KMnO_4 .



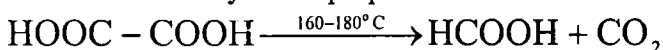
4. Карбоксилни киселини се получават при кисела хидролиза на естери, амиди и нитрили и на близначни трихалогенопроизводни:





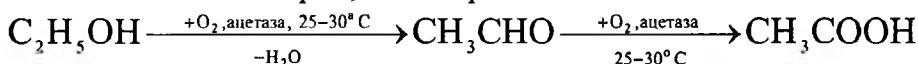
3. Методи за получаване на отделни представители

– **НСООН** се получава при разлагане на оксалова киселина

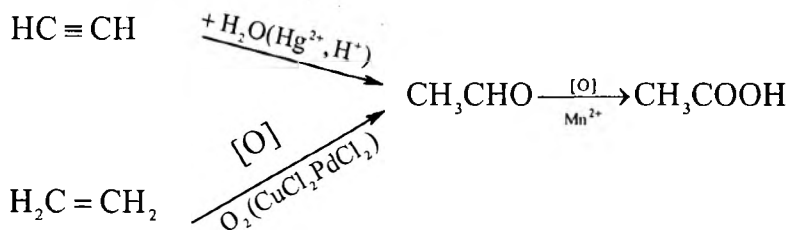


– **CH₃COOH**

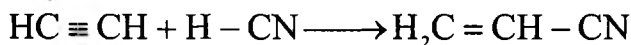
– Най-старият метод за получаване на оцетна киселина, известен от древността е “вкисването на виното” до винен оцет – оцетнокисела ферментация на C₂H₅OH от виното. Катализатор на процеса са оцетнокисели бактерии, които произвеждат ензима ацетаза.



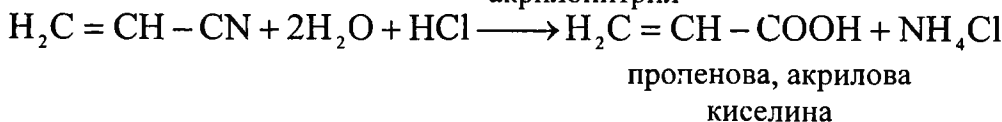
– Съвременен промишлен метод за производство на етанова киселина е каталитичното окисление на ацеталдехид, който също е синтетичен продукт. Той се получава от етин, а от няколко десетилетия – и от етен. Етенът се предпочита пред етина, т.к. е по-евтин и достъпен.



– **CH₂ = CH – COOH**, акрилова киселина



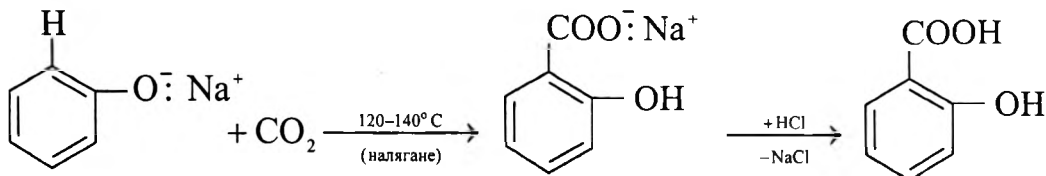
пропенонитрил,
акрилонитрил



– **наситени висши мастни киселини** – получават се при хидролиза на мазнини или при хидриране на ненаситени висши мастни киселини.

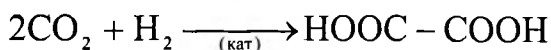
– **салицилова киселина**

Получава се по метода на Колбе – взаимодействие на сух натриев фенолат и CO_2 под налягане. Полученият натриев салицилат се обработва със солна киселина.



– **оксалова киселина**

Един от промишлените методи за получаване на оксалова киселина е каталитичното взаимодействие на CO_2 и H_2 .



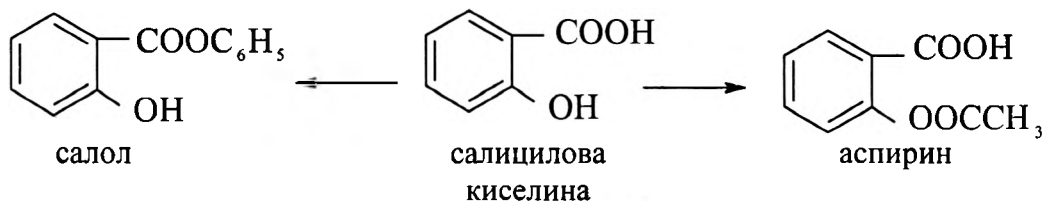
Биологично действие, разпространение, приложение

CH_3COOH – в природата се среща в растителните и животински организми в свободно състояние или под формата на естери и др. производни. Нейните 6-9% - разтвори се използват под названието “оцет”. Тя е изходна суровина за лекарства, багрила, изкуствена коприна. Съдържа се в урината и потните жлези у човека и животните.

Алкановите киселини се срещат в природата в свободно или свързано състояние под формата на соли, естери и др. Нисшите и средните под формата на естери влизат в състава на много етерични масла, които се използват като есенции. Природните естери на висшите мастни киселини с висши едновалентни алкохоли – восъците (пчелен восък, ланолин и др.), намират приложение в бита, промишлеността, фармацевтиката. Мазнините се съдържат в растителните и животински клетки. В тях участват под формата на естери с глицерола от наситените висши мастни киселини $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ стеаринова киселина и $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$ – палмитинова киселина. В течните растителни масла влизат олеиновата $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$, линоловата $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$ и линоленовата киселини $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{COOH}$.

Бензоената киселина е широко разпространена в природата в свободно и в свързано състояние под формата на естери в някои природни смоли и балсами (тамян, перуански балсам). Бензоатите се използват: в медицината – в състава на лекарства против подагра, ревматизъм и др., в парфюмерията, за багрила. $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$, заедно с $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ се използват като консерванти на хранителни продукти и напитки.

Салициловата киселина има антисептични и бактерицидни свойства – използва се като консервант в хранителната промишленост и домакинството. Нейни производни намират приложение в медицината, особено голямо е приложението на ацетилсалициловата киселина (известна като аспирин) и на фенилсалицилата (лекарството салол).



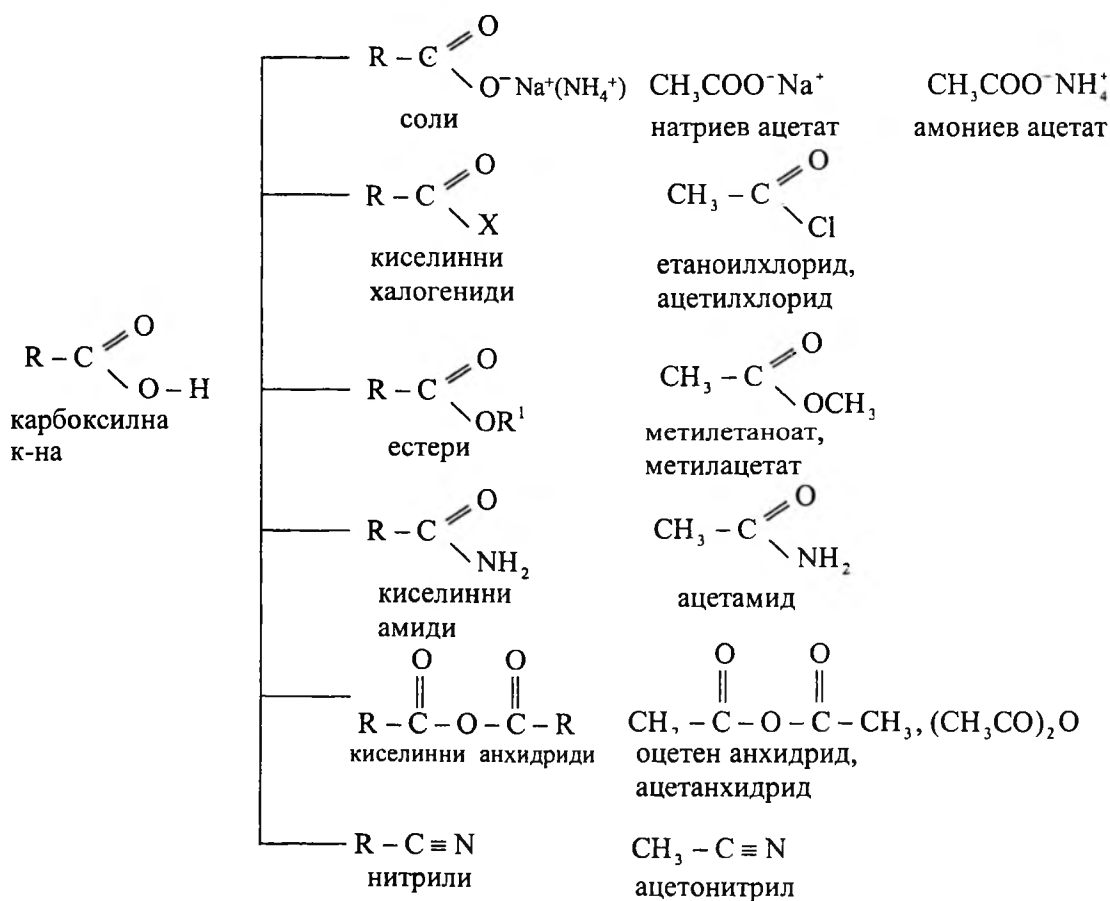
Аспиринът е универсално средство против главоболие, грип, простудни заболявания, ревматизъм и др. заболявания, със силно антисептично и обезболяващо действие.

Салолът се използва при дезинфекция на пикочните пътища и като противоревматично средство.

Практическо приложение намират продуктите на поликондензация на някои двуосновни киселини с диоли и диамини (виж „Производни на карбоксилните киселини“).

ПРОИЗВОДНИ НА КАРБОКСИЛНИТЕ КИСЕЛИНИ

Хидроксилната група в карбоксилната група на карбоксилните киселини може да се замени с други атоми или атомни групи, при което се получават различни функционални производни на карбоксилните киселини с голямо значение в органичната химия:



I. Соли

1) Определение

Солите са производни на карбоксилните киселини, в чиито молекули водородният атом от карбоксилната група е заместен с атом на метал или с амониева група.

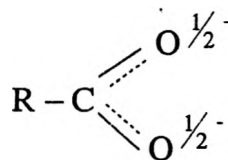
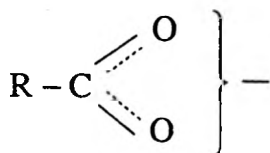
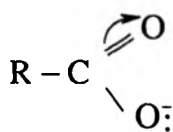
2) **Наименованията** на солите се образуват от наименованието на катиона и на карбоксилатният анион.

HCOO^-Na^+	$\text{CH}_3\text{COO}^-\text{NH}_4^+$	$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO}^-\text{K}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-\text{Na}^+$
натриев формиат,	амониев ацетат,	калиев стеарат	натриев бензоат
натриев метаноат	амониев етаноат		

3) **Получаване.** Солите се получават при взаимодействието на карбоксилни киселини с активни метали, оксиди, хидроксиди, амоняк, както и при алкална хидролиза на всички производни на карбоксилните киселини.

4) **Строеж и свойства.** Солите имат йоннокристален строеж. Много от тях са разтворими във вода. От солите на висшите карбоксилни киселини във вода се разтварят само алкалните и амониевите.

В солите карбоксилната група е силно променена – в нея няма връзки $\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}-\text{O}$, а две равностойни връзки $\text{C} \text{ --- } \text{O}$. Отрицателният заряд на карбоксилатния анион е разпределен равномерно между двата кислородни атома, което може да се представи по различни начини:



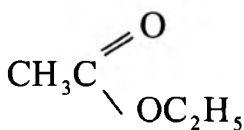
II. Естери

1) Определение, видове

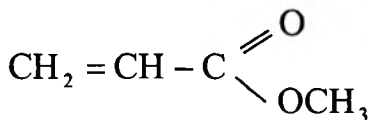
Естерите са производни на карбоксилните киселини в чиито молекули ОН групата на карбоксилната група е заместена с алкоксиден (-OR) или феноксиден (-OC₆H₅) остатък.

Познати са различни **видове естери**:

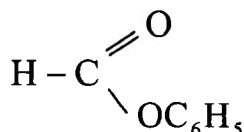
– естери на мастни наситени и ненаситени киселини с алкохоли и феноли. Например:



етилов естер на
оцетна киселина, ети-
лацетат, етилетаноат

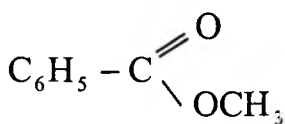


метилов естер на пропе-
нова киселина,
метилпропеноат

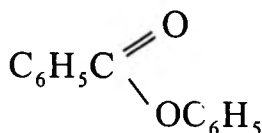


фенилов естер
на мравчена ки-
селина, фенил-
формиат

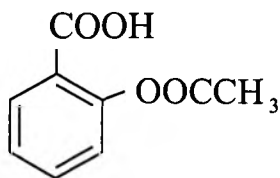
– естери на ароматни и хидроксиароматни киселини с алкохоли и феноли. Например:



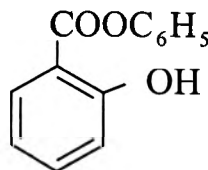
метилов естер на бензоена кисе-
лина, метилбензоат



фенилов естер на бензоена кисели-
на, фенилбензоат

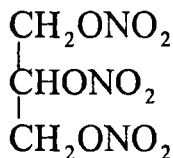


ацетилов естер на салицилова
киселина, ацетизал, аспирин

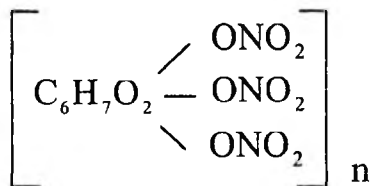


фенилсалицилат, салол

– естери на азотната киселина с поливалентни алкохоли, например:



глицеролтринитрат,
нитроглицерин

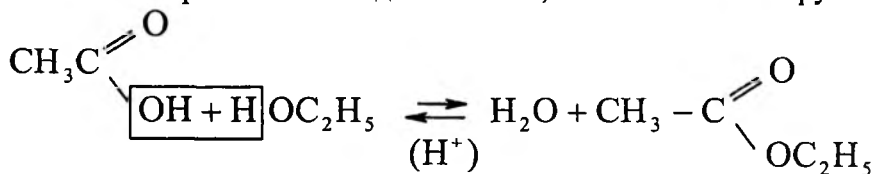


целулозен тринитрат, пироксилин

2) Наименования: Образуват се от наименованията на въглеродородния и киселинния остатък. Използва се и наименованието алкилов или арилов естер на алканова или аренова киселина.

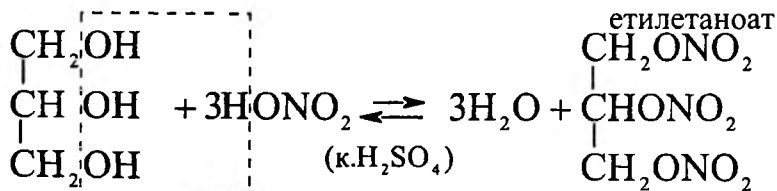
3) Получаване

- **Естерификацията** на киселини с алкохоли е основен метод за получаване на естери. Естерификацията е бавен, молекулен, обратим, каталитичен процес на взаимодействие на киселина с алкохол. При естерификацията се получават естер и вода. Ако киселината е органична, водата се отделя от ОН-групата на киселината и водороден атом от ОН-групата на алкохола. Ако е неорганична – тя дава Н-атом, а алкохолът ОН-група:



етилацетат,

етилетаноат

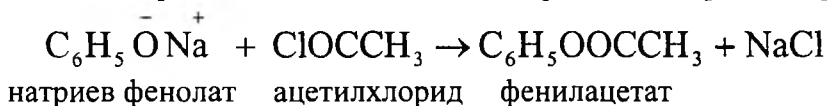


глицерол

глицеролтринитрат

Естерификацията външно прилича на неутрализацията – взаимодействието между киселини и основи, при което се получават сол и вода. За разлика от естерификацията неутрализацията е йоннообменна реакция, протича с голяма скорост без катализатор и когато реагират силна киселина и основа, протича докрай.

Естерификация на киселини с феноли не може да се извърши директно. Вместо фенолите се вземат техни производни, напр. фенолати и производни на карбоксилните киселини - хлориди, анхидриди и др. Напр.:



4) **Строеж.** Хибридно състояние на въглеродния атом и пространствен строеж на групата $-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ // \\ \text{ } \end{smallmatrix}$ – виж строеж на карбоксилни киселини.

Основната разлика в строежа на карбоксилните киселини и естерите им е липсата в молекулата на естерите на хидроксилна група при карбо-
нилната. По тази причина естерите са неутрални съединения.

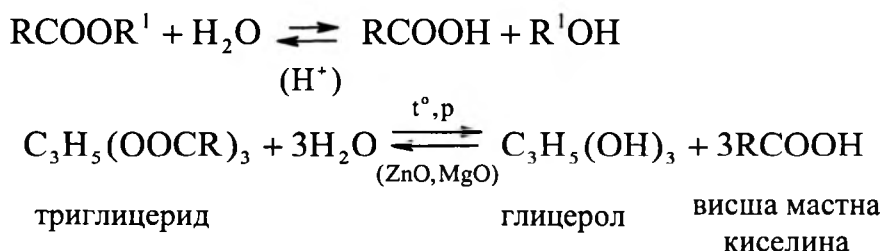
5) Физични свойства. Нисшите и средните естери са течности с приятна плодова миризма, малко разтворими във вода. Висшите естери са течности или твърди вещества без миризма, практически неразтворими във вода. Нисшите естери са добри разтворители на много органични съединения, включително на някои полимери. Естерите кипят при значително по-ниски температури от карбоксилните киселини с близка молекулна маса. Причината е, че между молекулите им не се образуват водо-

родни връзки, поради заместването на полярната ОН-група от карбоксилната група.

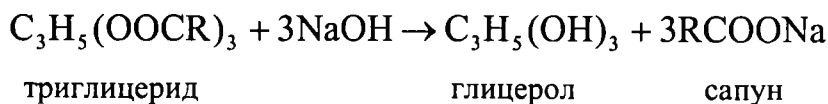
6) Химични свойства

– **Хидролиза.** Хидролизата на естерите е процес, обратен на естерификацията. Тя може да протече в кисела и алкална среда. Хидролизата на естери в алкална среда, в присъствие на NaOH, се нарича осапунване по името на алкалните соли на висшите карбоксилни киселини, наречени сапуни.

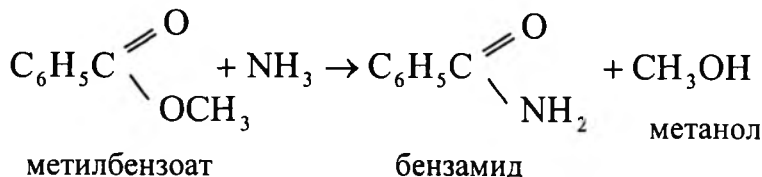
Хидролизата на естери е една от най-често срещаните реакции в живите организми, особено в микроорганизмите. В тях хидролизата се катализира от ензими естерази. В кисела среда хидролизата на естерите е обратим процес.



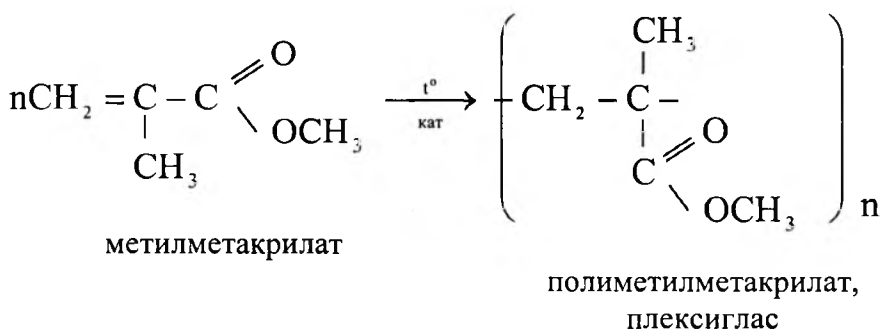
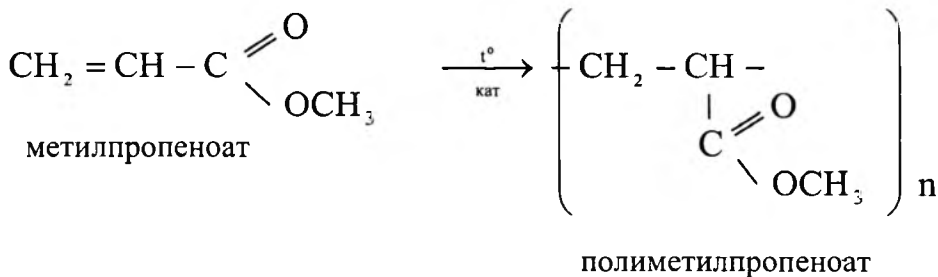
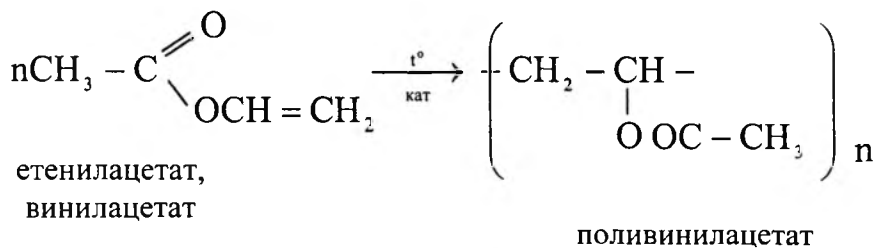
При тези условия от мазнините се получават глицерол и висши мастни карбоксилни киселини. Когато хидролизата на мазнините се извърши в алкална среда, тя е необратим процес и се получава сапун:



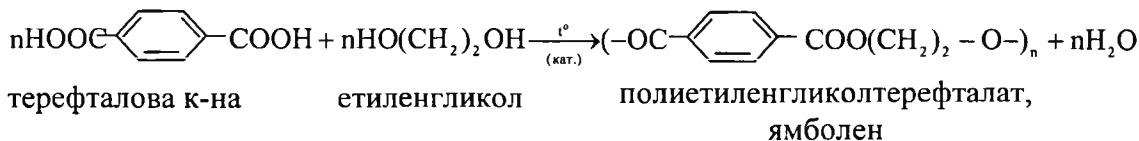
– **амонолиза**. При взаимодействие на естери с амоняк се получават киселинни амиди:



– **полимеризация.** При полимеризацията на някои ненаситени естери се получават важни за стопанството полимери:



– **поликондензация.** Синтетичното влакно ямболен е полиестер на етандиола и терефталовата киселина. При процеса се отделя и нискомолекулен продукт H_2O .



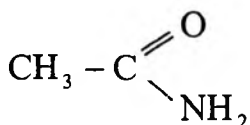
III. Киселинни амиди

1) Определение

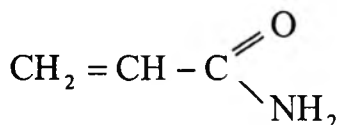
Киселинните амиди са производни на карбоксилните киселини, в чиито молекули хидроксилната група от карбоксилната е заместена с аминогрупа – NH_2 . Съществуват и заместени амиди – в аминогрупата има един или два заместителя (алкилови, арилови и други групи).

2) Видове и наименования

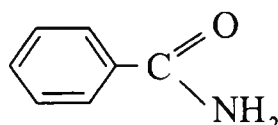
В зависимост от въглеродородния остатък киселинните амиди биват мастни (наситени или ненаситени) и ароматни, например:



ацетамид



акриламид

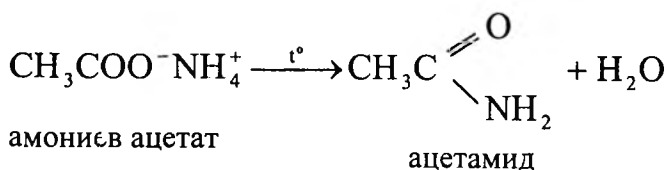
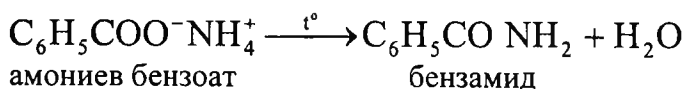


бензамид

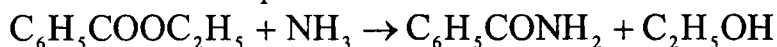
Наименованията на киселинните амиди се образуват от корена на латинското наименование на съответните киселини и наставката **-амид** (вж. примерите по-горе).

3) Получаване

Киселинните амиди се получават при обезводняване на амониеви соли на карбоксилни киселини, например:



Амонолиза на естери:



етилбензоат

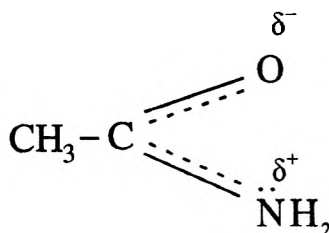
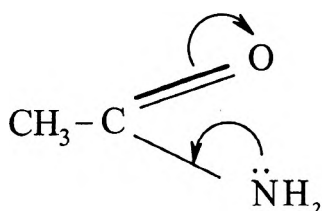
бензамид

етанол

Взаимодействие на киселинни халогениди и анхидриди с амонак.

4) Строеж

Между карбонилната и аминогрупата съществува силно р-π - спрежение, поради което връзката $\text{C} \cdots \text{N}$ е междинна по отношение на простата и двойната връзка.

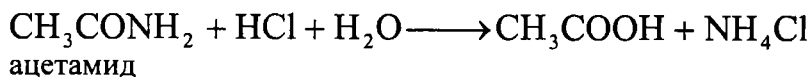


Електронната двойка при азотния атом е значително заангажирана в спрежението, поради което основните свойства на аминогрупата не се проявяват практически. При определени условия поради полярността на връзката N-H амидите проявяват слаби киселинни свойства.

5) Свойства

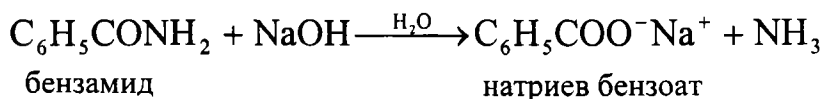
Повечето амиди са твърди вещества с висока температура на топене и на кипене поради образуването на водородни връзки между молекулите им. Нисшите амиди са много разтворими във вода, а средните – само при загряване.

В кисела или основна среда амидите се хидролизират до киселини, съответно до соли, например:

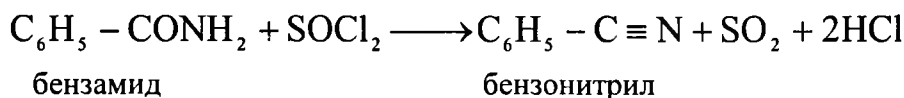
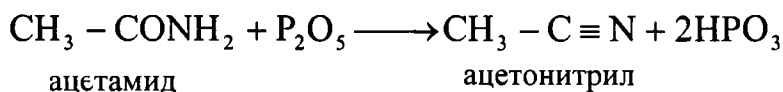


ацетамид

оцетна киселина



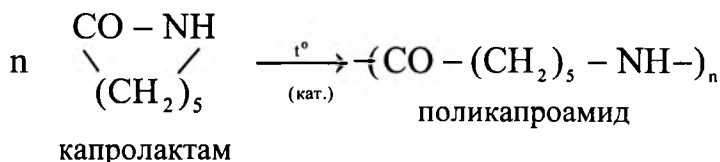
При нагряване с обезводняващи реагенти амидите се превръщат в нитрили, например:



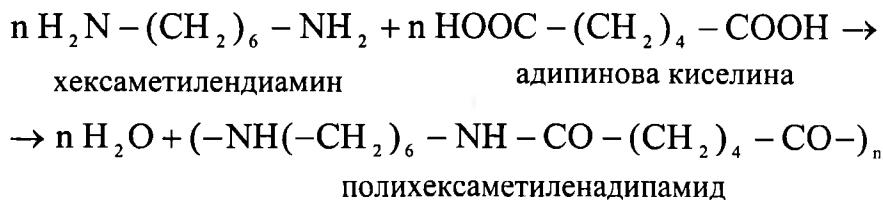
б) Полиамиди

Природните полиамиди на α -аминокиселините са полипептидите и белтъците. Те имат жизнено важно значение.

Поликапроамидното влакно, известно под търговските имена видлон, силон, капрон, дедерон и др., се получава чрез полимеризация на капроамид, капролактam:



Чрез поликондензация се получава и друго синтетично влакно – найлон:



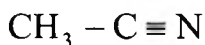
IV. Нитрили

1) Определение

Нитрилите са производни на карбоксилните киселини, в чиито молекули хидроксилната група и кислородният атом от карбонилната група са заместени с азотен атом. Получената група $-C \equiv N$ се нарича нитрилна (циано-) група.

2) Видове и наименования

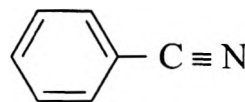
В зависимост от въглеродородния остатък нитрилите биват мастни (наситени или ненаситени) и ароматни. Например:



ацетонитрил



акрилонитрил



бензонитрил

Нитрилите се назовават като производни на съответните киселини (вж. примерите по-горе)

3) Строеж

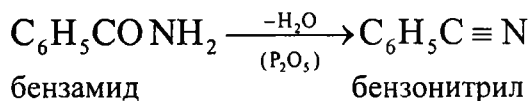
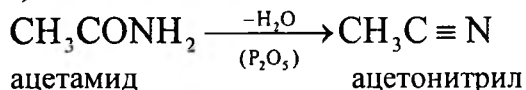
Въглеродният и азотният атом от нитрилната група са в sp -хибридно състояние. Едната от химичните връзки между тях е σ -, а останалите две са π -връзки. По форма и пространствено разположение на електронните облаци на трите връзки нитрилната група наподобява молекулата на етина (вж. "Алкини"). Връзката $C \equiv N$ е силно полярна (разлика от $C \equiv C$ при алкини).

4) Получаване

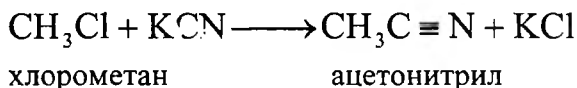
Нитрилите се получават при обезводняване на киселинни амиди, при взаимодействие на халогенопроизводни с алкални цианиди (например с KCN) и по други методи. При втория метод се получават съедине-

ния, чиито въглеродни вериги съдържат по един въглероден атом в повече от изходните (метод за удължаване на въглеродната верига).

а) Обезводняване на амиди:



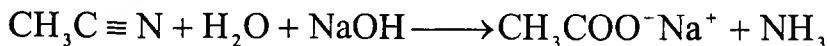
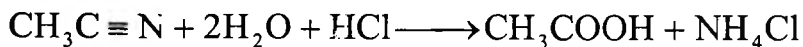
б) Взаимодействие на халогенопроизводни с алкални цианиди:



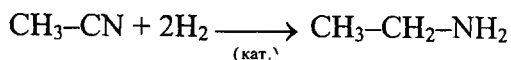
5) Физични и химични свойства

Нитрилите са течности или твърди вещества. Някои от тях имат характер на миризма на горчиви бадеми. Най-нисшите се смесват с водата във всяко отношение, а средните са умерено разтворими във вода. Причините за високите температури на кипене на нитрилите и за тяхната разтворимост във вода е силно полярната връзка $\text{C} \equiv \text{N}$.

В кисела и алкална среда нитрилите се хидролизират до карбоксилни киселини, съответно до соли, което доказва принадлежността им към киселинните производни.



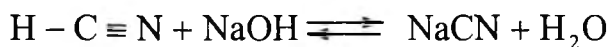
При хидриране в присъствие на катализатори нитрилите се превръщат в първични амини:



6) Представители

– **Циановодород.** Нитрилът на мравчената киселина (циановодородът) $\text{H} - \text{C} \equiv \text{N}$ е безцветна течност или газ (температура на кипене 26°C) с миризма на горчиви бадеми.

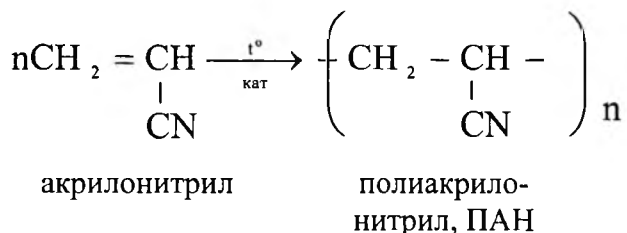
Циановодородът проявява киселинни свойства – във воден разтвор връзката $\text{C}-\text{H}$ се дисоциира електролитно. С основи циановодородът образува соли (цианиди), които във воден разтвор частично се хидролизират (соли на слаба киселина).



Циановодородът и неговите соли са силно отровни.

– Полиакрилонитрил, ПАН

Получава се при полимеризация на акрилонитрил:



ПАН се използва за получаването на синтетично влакно, известно у нас като булана.

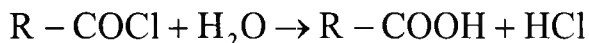
V. Киселинни хлориди

Те са производни на карбоксилните киселини, в чиито молекули хидроксилната група от карбоксилната е заместена с хлорен атом. Наименованията им се образуват от корена на наименованието на киселините с добавка **–оил хлорид**, например: $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ – бензоилхлорид, CH_3COCl – ацетилхлорид или етаноилхлорид.

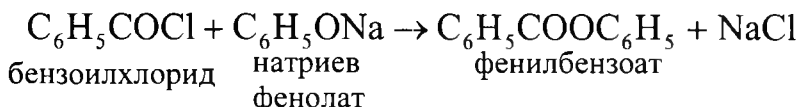
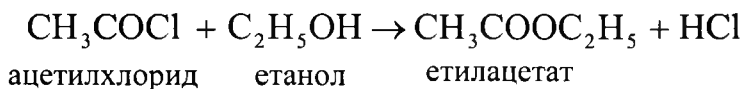
Киселинните хлориди се получават при взаимодействие на карбоксилни киселини с хлориди на някои неметали, например PCl_5 , SOCl_2 и др. Киселинните хлориди са течности или твърди вещества с остра, дразнеща

миризма. На въздуха димят (в резултат от хидролиза под действие на влагата те отделят хлороводород). Киселинните хлориди са практически неразтворими във вода, но реагират с нея.

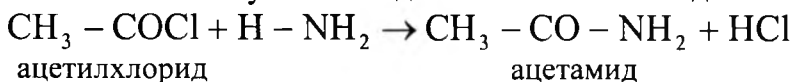
Реактивоспособността на киселинните хлориди е много висока. От вода се хидролизират до киселини:



При взаимодействие с алкохоли, алкохолати, феноли и фенолати се превръщат в естери, например:



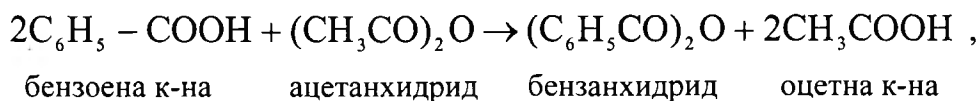
При взаимодействие на киселинни хлориди с амоняк, първични и вторични амини се получават амиди или заместени амиди.



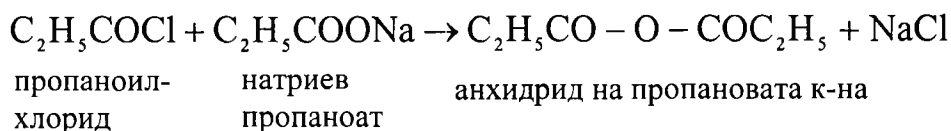
В присъствие на люисови киселини (например AlCl_3) киселинните хлориди реагират с арени, при което се получават кетони, а от киселинни хлориди и соли на карбоксилни киселини се получават анхидриди (вж. по-долу).

VI. Киселинни анхидриди

Те са продукт на отделяне на 1 mol вода от 2 mol киселина. Получават се при обезводняване на киселини – при нагряване най-често в присъствие на P_2O_3 или с ацетанхидрид:

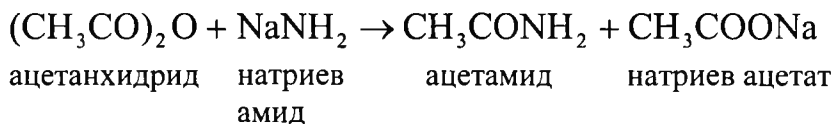
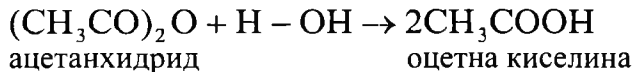


а също от киселинни хлориди и соли.



Анхидридите на нисшите киселини са течности с остра миризма и сълзотворно действие, а на висшите – твърди вещества без миризма. Анхидридите са практически неразтворими във вода, но реагират с нея.

По химични свойства анхидридите приличат на киселинните хлориди. С вода, основи, алкохоли, алкохолати, феноли, фенолати, амоняк и амини анхидридите реагират по следната схема:

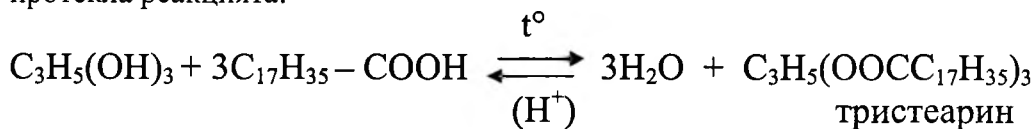


Анхидридите и киселинните хлориди в много случаи се предпочитат пред киселините при получаването на естери, амиди и други производни, тъй като с тях реакциите протичат много по-бързо и с по-висок добив. Големи количества ацетанхидрид се използват за ацетилиране на целулоза при производството на ацетатна коприна. Съществуват смесени анхидриди на органични и неорганични киселини. Например ацетилнитратът $\text{CH}_3\text{CO}-\text{O}-\text{NO}_2$ (получава се при смесване на ацетанхидрид с диазотен пентаоксид) се използва вместо азотна киселина при синтез на нитрати (естери) и на нитросъединения.

МАЗНИНИ

Липидите (от гръцки *липос* – мазнина) са химически много разнообразни вещества и точно определение трудно може да се даде. Най-общо: липидите са производни на мастните киселини, които се срещат в живите организми, разтворими са в органични разтворители като ацетон, етер, хлороформ, а са практически неразтворими във вода. В живия организъм те имат важни функции. Те изграждат клетъчните мембрани, изпълняват защитна роля в клетъчните стени и са резервно гориво за организма. Някои липиди са витамини и хормони. Гликолипидите оказват съществено влияние върху функционирането на нервната система и предаването на нервните импулси. Най-добре изучената група липиди са **мазнините**. Познати са над 1300 вида природни мазнини. Те се съдържат във всяка жива клетка. В животинските организми се отлагат главно в подкожната тъкан, около някои вътрешни органи и в костите. Съставляват 15–20 % от общата маса на човека. В растенията се натрупват в семената и в някои плодове. При тяхното изгаряне в организма се получава CO_2 , който се отделя при дишането. Енергетичният ефект на този процес е положителен и отделената Е се използва за жизнената дейност на организма. При изгарянето на 1g мазнина се отделя около 4 kcal топлина.

I. Състав и строеж на мазнините – голяма заслуга за изясняването на състава и строежа на мазнините имат двама френски химици – М. Шеврьол и М. Бертло. В началото на XIX век Шеврьол установил, че при хидролиза на различните видове мазнини винаги се получава смес от глицерол и висши мастни киселини. През 50-те години на XIX век чрез естерификация Бертло успял да получи синтетични мазнини. Той загрявал в запоеени стъклени ампули смес от глицерол и стеаринова киселина, протекла реакцията:



Оттук може да се направи изводът, че основните съединения, които влизат в състава на мазнините, са естери на глицерола с висши мастни киселини. Те се наричат още глицериди, защото се разглеждат като ацилови естери на глицерола (киселинният остатък $\text{R} - \text{CO} -$ се нарича ацилов) или ацилглицероли. В природата най-широко са застъпени триацилглицеролите или триглицеридите. Природните мазнини не са индивидуални вещества, те са смес от глицеролови естери главно на висши мастни

киселини, съдържат още нисши мастни киселини, витамини (А, Д, Е и К), пигменти (каротен) и др. липиди.

Мастните киселини, които под формата на естери влизат в състава на мазнините, винаги са с права верига, обикновено съставена от четен брой С-атоми. Основно място заемат киселините с 16-18 С-атома, които могат да са наситени или ненаситени.

Наситени: $C_{15}H_{31}COOH$ – палмитинова, $C_{17}H_{35}COOH$ – стеаринова и миристинова киселина $C_{13}H_{27}COOH$

Ненаситени: $C_{17}H_{33}COOH$ олеинова (в зехтина)

$CH_3(CH_2)_7 - CH=CH - (CH_2)_7COOH$,

линолова $C_{17}H_{31}COOH$ (ленено и конопено масло)

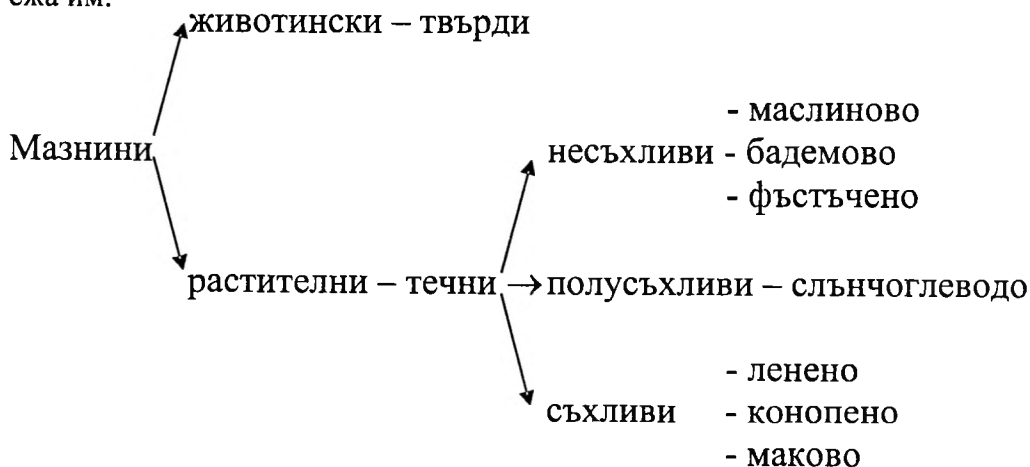
$CH_3(CH_2)_4CH=CH-CH_2-CH=CH(CH_2)_7COOH$,

и линоленова $C_{17}H_{29}COOH$ (ленено и конопено масло)

$CH_3CH_2CH=CHCH_2CH=CHCH_2CH=CH(CH_2)_7COOH$

Това са най-разпространените в мазнините киселини – около 90%. В животинските мазнини преобладават стеаринова, палмитинова и олеинова киселина. Киселините с 4÷8 С-атома са характерна съставна част само за някои мазнини (млечни масла, кокосово, палмово, какаово масло). Същото важи и за киселините с 20÷26 С-атома. Те са характерни за мазнините в бобовите растения (фъстъчено масло).

II. Видове мазнини – класификацията може да се направи по различни показатели – произход и свойства, които зависят от състава и строежа им.



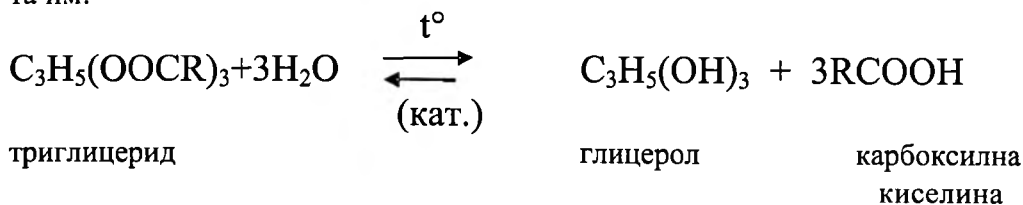
Глицеридите биват прости, ако съдържат еднакви киселинни остатъци, и смесени – различни остатъци.



III. Свойства.

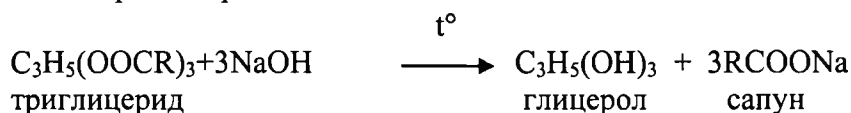
При стайна температура обикновено животинските мазнини са твърди (с изключение на рибеното масло), а растителните – течни (с изключение на какаовото, кокосовото и др.). Твърдите съдържат главно глицериди на наситените, а течните – на ненаситените мастни киселини. Като смеси мазнините нямат точно определени физични константи. Например при нагряване твърдите мазнини се топят в температурен интервал, който варира в зависимост от състава им. При продължително нагряване мазнините не се изпаряват, а се разлагат, като отделят веществото акролеин, което има остра миризма и вредно действие. Мазнината става негодна за храна. Естерите на наситените киселини са по-стабилни от ненаситените при нагряване. Ето защо за пържене се предпочитат твърдите мазнини. Мазнините трудно се запалват, но горят с отделяне на голямо количество топлина и са пожароопасни. Мазнините са по-леки от водата и не се разтварят в нея, но се разтварят добре в органични разтворители – бензин, етер, хлоропроизводни на CH_4 и C_2H_6 и други. Мазнините разтварят и трайно задържат вкусовите и летливите ароматни вещества. С това си свойство те служат като носители на аромата на храните. Мазнините са лоши проводници на топлината. Това свойство има значение за топлинната регулация на организма на човека и животните. Затова топлокръвните животни, които обитават северните морета и полярната суша, имат дебел слой подкожна мазнина.

Мазнините са естери и важно тяхно химично свойство е хидролизата им:

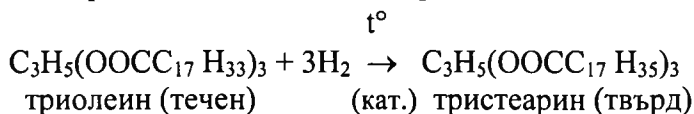


Катализаторите обикновено са MgO, ZnO или Zn на прах. В организма на животните и човека хидролизата на мазнините се осъществява под действието на ензими (група от ензими), наречена липази. От получените висши мастни киселини и глицерол всеки организъм синтезира необходимите му собствени мазнини. Излишните мазнини се отлагат в организма и служат за запасна храна.

Хидролизата на мазнините с основа се нарича осапунване на мазнините и е необратим процес.



Течните мазнини, които са естери на глицерола с ненаситените мастни киселини се превръщат в твърди чрез хидрогениране с H_2 при 200-220°C и в присъствие на катализатор – Ni



От втвърдените мазнини, към които се прибавят мляко, витамини, ароматизиращи вещества и белтъци, се приготвяват маргарини. Едно особено неприятно свойство на мазнините е гранясването (вгорчаването) им. Извършва се под действието на някои микроорганизми, бактерии, плесенни гъбички. Течните мазнини се окисляват поради наличие на двойни връзки в тях. Горчивият вкус и неприятната миризма се дължат на алдехиди и метилкетони, които се образуват при стоене на въздуха или при нагряване на мазнините.

Някои от растителните масла (ленено, конопено, маково и др.) на въздуха полимеризират, при което се получават твърди прозрачни маси. Тези масла са съхливи. В състава им влизат главно глицериди на ненаситените киселини, които съдържат повече от две двойни връзки, например линоленовата киселина. От тях се приготвят бежири, които се използват за блажни бои, маслени лакове и други.

Слънчогледовото, памуковото и други спадат към полусъхливите масла. Те са естери на по-малко ненаситени киселини. На въздуха полимеризират частично (сгъстяват се).

Мазнини, които съдържат естери на наситените киселини или на ненаситените киселини с една двойна връзка, не се полимеризират и сгъстяват – несъхливи са. Такива са маслиненото, бадемовото и други масла.

IV. Добиване

Животинските мазнини се добавят чрез стапяне, млечните масла се отделят от млякото чрез центрофугиране. Производството на растителни масла включва етапите:

- почистване, олющване, смилане на семената и извличане на мливото.
- пресоване на мливото с хидравлична преса.
- екстракция (извличане) с разтворител.
- рафиниране – отстраняване на механични примеси, свободни мастни киселини, белтъци, багрила.

Възможно е и синтетично получаване на мазнини, но само за технически цели. Необходимите суровини се получават при преработка на нефт и въглища. Не се усвояват от организма, защото получените от нефта висши мастни киселини често съдържат нечетен брой C- атоми и разклонени въглеродни вериги.

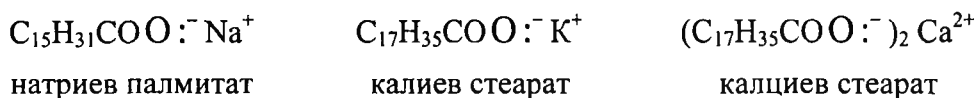
V. Значение и употреба

Мазнините са една от основните съставки на храната на хората. В организма те се хидролизират, а в клетките отново се синтезират специфични мазнини. Те са носители на незаменими висши мастни киселини, на мастноразтворими витамини и други. Те са основен източник на енергия. Спрямо захарите калоричността им е почти 2,5 пъти по-голяма. Жизнено важна е функцията им при вътрешноклетъчната обмяна на веществата. Те са структурна основа на клетъчните мембрани.

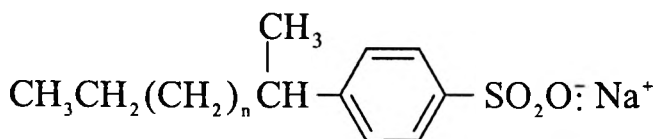
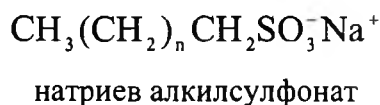
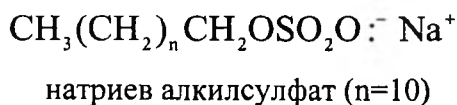
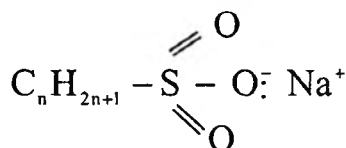
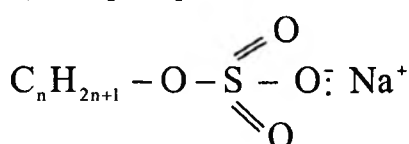
САПУНИ И СИНТЕТИЧНИ МИЕЩИ ВЕЩЕСТВА (СМВ)

I. Състав, строеж и измивно действие

Обикновените сапуни са смес от алкални соли на висши мастни киселини, а техническите са смес от соли на Ca, Al, Pb, Zn и др. метали на висши мастни киселини. Например:

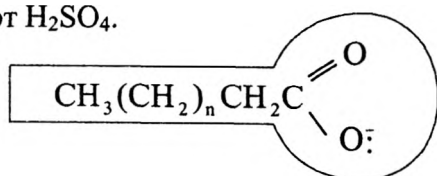


Алкалните соли на моноестерите на H_2SO_4 с висши алканоли, наречени алкилсулфати, и алкалните соли на алкансулфоновите киселини, наречени алкилсулфонати, са едни от синтетичните миещи вещества (СМВ). Например:

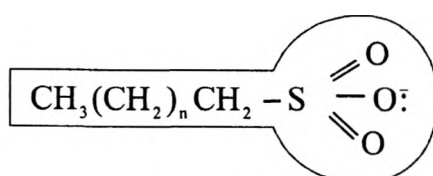


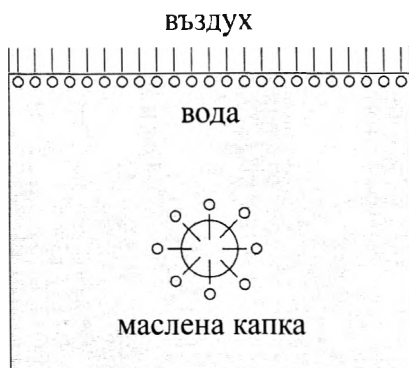
натриев алкилбензенсулфонат (n=8)

Строежът на сапуните и СМВ е сходен, т.к. са соли. Във воден разтвор те се дисоциират на йони. Получените аниони имат две съставни части – въглеродородна неполярна и полярна част – остатък от $-\text{COOH}$ или от H_2SO_4 .



и





Въглеродородната част условно може да се представи като “опашка”, тя е разтворима в маслена среда (онечиствания), т.е. е “маслолюбива”. Втората солева част може да се представи условно като “глава”, тя е разтворима във H_2O , т.е. е “водолюбива”. И в бита, и в промишлеността замърсяванията (“онечистванията”) почти винаги са омаслени. Ако замърсеният продукт се постави в разтвор на сапун или СМВ, “опашките” се насочват и към онечистването и го обграждат, а “главите” остават във водния разтвор – съгласно правилото “подобни се разтварят в подобни”. Така разтворът “омокря” онечистването и прониква между него и предмета, който се мие. При разбъркване в разтвора навлизат въздушни мехурчета и се образува пяна, която обхваща онечистванията и ги извлича като микрочастици от повърхността на предмета. Такъв е най-общо механизмът на измивното действие на сапуна и СМВ. На следната таблица е направена сравнителна характеристика на сапуни и СМВ по няколко признака:

Признак за сравнение	Сапуни	СМВ
Изходни суровини за производството им	Природни мазнини	Въглеводороди, получени от нефта.
Електролитна дисоциация	$RCOO^-Na^+ \rightleftharpoons RCOO^- + Na^+$	$ROSO_2ONa \rightleftharpoons ROSO_2O^- + Na^+$
Хидролиза Характер на водния разтвор	$RCOO^- + Na^+ + H^+ + OH^- \rightleftharpoons RCOOH + Na^+ + OH^-$ $\downarrow$ H_2O основен, $pH > 7$	Не се хидролизират. неутрален, $pH = 7$
Поведение в кисела среда	Пресичат се и губят измивното си действие: $RCOO^-Na^+ + HCl \rightarrow RCOOH \downarrow + NaCl$	Запазват измивното си действие.

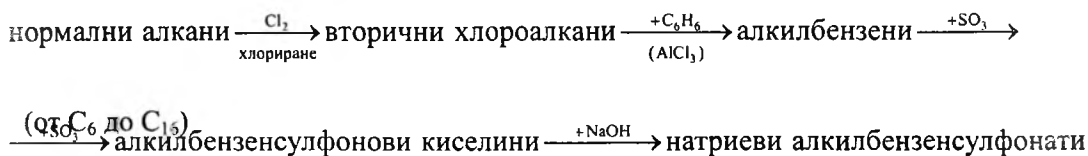
Поведение във варовита “твърда” вода	Пресичат се $2\text{RCOO}^- \text{Na}^+ + \text{CaCl}_2 \rightarrow (\text{RCOO})_2\text{Ca} \downarrow + 2\text{NaCl}$	Не се пресичат, защото калциевите и магнезиевите им соли са разтворими във H_2O .
Употреба	- обикновени сапуни – за мие-не, пране, почистване; - технически сапуни – в текстилната промишленост, при производството на греси, смазки и др.	- перилни и почистващи препарати; - емулгатори – в хранителната и текстилната промишленост, в производството на каучук и пластмаси, в металообработването, в нефтените сондажи и др.; - мокрители и пенообразуватели – за дезинфекция, в растителната защита, при гасене на пожари, във флотацията и др.

Извод: СМВ са икономически по-изгодни, защото изходната им суровина е по-евтина. Те не се хидролизират и не увреждат тъканите. Не губят измивното си действие в кисела, в твърда и в морска вода.

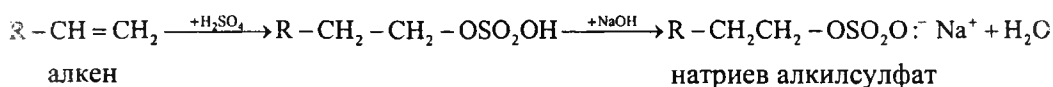
II. Получаване

Към средата на XX век използването на сапуни става във все по-големи мащаби, а суровините за тяхното получаване, мазнините, стават все по-дефицитни и те служат предимно за храна. Опитите да се започне производство на мазнини от нефт се оказват неудачни, но получените продукти стават основа за получаване на СМВ.

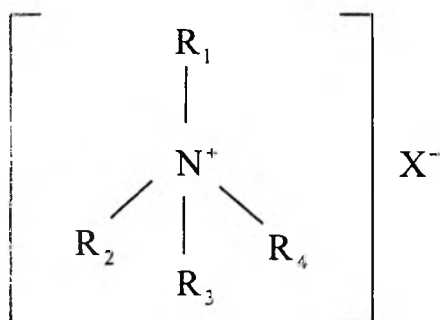
Едно от първите СМВ е натриевата сол на додецилбензенсулфоновата киселина. Получаването става по следния общ метод:



Като изходни суровини могат да се използват и алкени или алкохоли, от които се получават натриеви алкилсулфати.



Този тип СМВ са анионогенни. Синтезирани са и СМВ от катионен тип. Те са главно четвъртични (кватернерни) амониеви соли, където R_1 ,



R_2 , R_3 и R_4 са H-атоми, алкилови или арилови остатъци. Съществуват и нейоногенни СМВ, както и такива с амфотерен характер. Следователно СМВ, наричани още детергенти, се класифицират на: анионогенни, катионогенни, нейоногенни и амфотерни. Синтезирани са повече от 500–600 типа съедине-

ния с миешо действие и се произвеждат вече в стотици милиона тона годишно.

III. Екологични проблеми

Сапуните не замърсяват околната среда след употреба, защото лесно се разграждат по биологичен път, т.е. усвояват се напълно от бактериите в почвата и в природните водоеми.

СМВ обаче, особено ако в молекулите им има силно разклонена въглеродна верига, не се разграждат по биологичен път. Попаднали във водоеми, те образуват дебел слой от пяна, а ако съдържат фосфати, стимулират развитието на водорасли. При това се нарушава кислородният обмен на H_2O , а оттук и нормалното съществуване на водната флора и фауна, създава се недостиг на O_2 във H_2O . Този екологичен проблем има две решения: построяване на специални пречиствателни устройства за отделяне на СМВ от отпадните води или производство на такива вещества с права въглеродна верига, които се разграждат в природни условия. Друго изискване към СМВ е да не предизвикват алергични реакции.

АМИНИ

Съществуват голям брой органични съединения, които освен С и Н съдържат в молекулите си и азот. Към тях се отнасят амините.

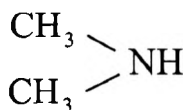
I. Класификация, наименования

Амините могат да се разглеждат като производни на NH_3 , в молекулите на който един, два или три Н-атома са заместени с въглеродородни остатъци – мастни или ароматни. Според броя на заместените с въглеродородни остатъци водородни атоми амините биват първични, вторични и третични, а според вида на ВВ-остатъци – мастни, ароматни и смесени.

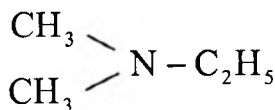
Според вида на ВВ-остатъци	Според брой на ВВ-остатъци, свързани с аминогрупата		
	Първични	Вторични	Третични
Мастни амини	$\text{CH}_3 \text{NH}_2$ метиламин, аминометан, метанамин	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \diagdown \\ \text{CH}_3 \diagup \end{array} \text{NH}$ диметиламин, N-метилметанамин	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \diagdown \\ \text{CH}_3 \diagup \end{array} \text{N}$ триметиламин, N,N-диметилметанамин
Ароматни амини	$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{NH}_2$ аминокбензен, фениламин, бензенамин, анилин	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5 \diagup \end{array} \text{NH}$ дифениламин, N-фенилбензенамин	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5 \diagup \end{array} \text{N}$ трифениламин N,N-дифенилбензенамин
Смесени амини	-	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5 \diagup \end{array} \text{NH}$ метилфениламин, N-метилбензенамин	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5 \diagup \end{array} \text{N}$ етилметилфениламин, N-етил-N-метил-бензенамин

По системата на IUPAC наименованията на първичните амини се образуват от названието на съответния ВВ и наставката -амин: CH_3NH_2 метанамин, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ – бензенамин. По-често обаче наименованията на първичните амини се образуват от наименованието на въглеводородния остатък и наставката **-амин** (метиламин, фениламин и др.).

Вторичните и третичните амини се разглеждат като производни на първичните амини с най-дълга въглеродна верига с въглеводородни остатъци при азота :

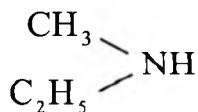


N-метилметанамин

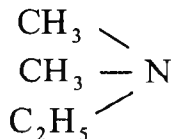


N,N-диметилетанамин

По-често обаче наименованието на амините се образува от броя и наименованието на въглеводородните остатъци, подредени по азбучен ред и наставката **-амин**.



етилметиламин



етилдиметиламин

Известни са моноамини, диамини и амини с по-голям брой $-\text{NH}_2$ групи в молекулата – например



1,6-диаминохексан,

хексаметилендиамин

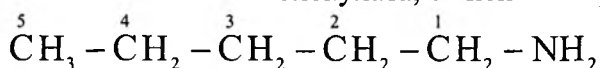
II. Изомерия – схема, видове – от “Структурна теория”

1. Структурна (конституционна) изомерия

Например: с молекулна формула $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{N}$:

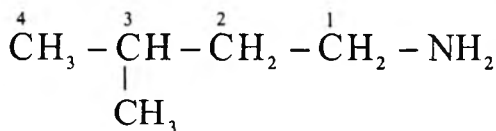
а) верижна изомерия

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



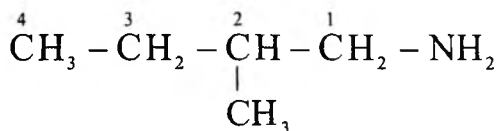
1-аминопентан

1-пентанамин



1-амино-3-метилбутан,

3-метилбутанамин

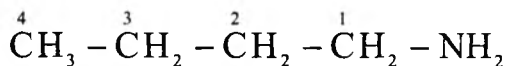


1-амино-2-метилбутан,

2-метилбутанамин

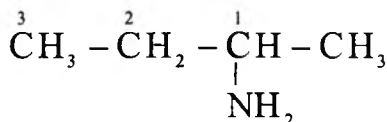
б) позиционна изомерия

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



1-аминобутан,

бутанамин



2-аминобутан,

1-метилпропанамин

в) метамерия

Определя се от различното място на хетероатома в хетероверигата.



N-метилпропанамин

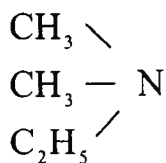
метилпропиламин



N-етилетанамин

диетиламин

Освен посочените по-горе първични и вторични амини със същата молекулна формула са възможни и третични амини. Например:

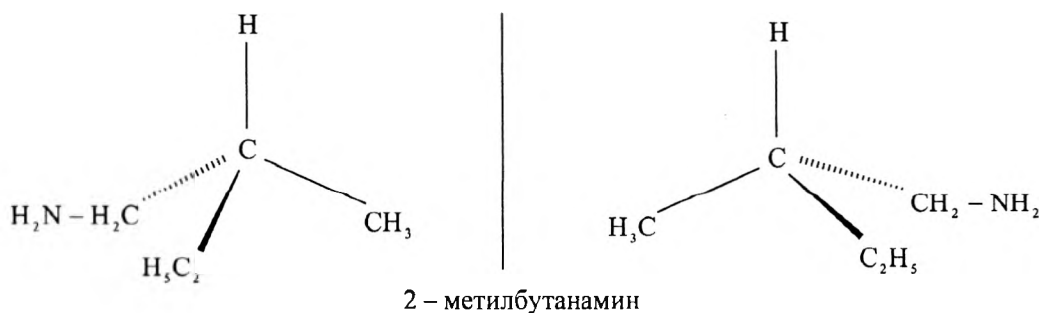


N,N-диметил етанамина

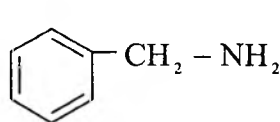
2. Оптична изомерия, енантиомерия

- Оптичната изомерия (енантиомерия), е по вид конфигурационна стереоизомерия.

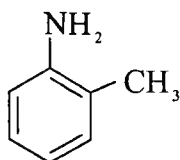
В молекулата на амините може да има асиметричен въглероден атом, който е свързан с четири различни заместителя. Такъв е 1-амино-2-метилбутан, 2-метилбутанамина.



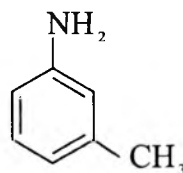
При ароматен амин с молекулна формула $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$ са възможни следните изомери:



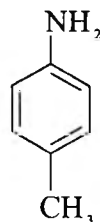
бензиламин,
фениламинометан,
фенилметанамина



1-амино-2-
метилбензен,
о-аминотолуен



1-амино-
3-метилбензен,
m-аминотолуен

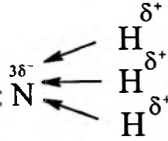
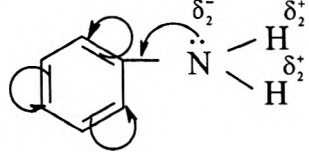


1-амино-
4-метилбензен,
p-аминотолуен

III. Строеж

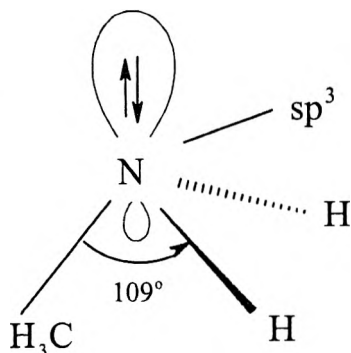
Свойствата на амините се определят от $-\text{NH}_2$, от вида на ВВ-остатъци и от тяхното взаимно влияние. Подобно на NH_3 амините съдържат неподелена електронна двойка при азотния атом, което определя основния им характер и сходните свойства на NH_3 и амините. N-атом е по-електроотрицателен от H, поради което връзките N-H са полярни. Може да се търси връзка между строежа и свойствата на NH_3 и амините:

Показатели за сравняване	$:\text{NH}_3$	$\text{R}\ddot{\text{N}}\text{H}_2;\text{CH}_3\ddot{\text{N}}\text{H}_2$	$\text{Ar}-\ddot{\text{N}}\text{H}_2;\text{C}_6\text{H}_5\ddot{\text{N}}\text{H}_2$
1. Тип на химичните връзки, вид на молекулите, диполен момент	Ковалентни полярни връзки $\text{N}^{\delta-} \leftarrow \text{H}^{\delta+}$, неподелена електронна двойка при азотния атом, полярни молекули, $\mu \neq 0$		
2. Валентни ъгли	$\text{HNH} \sim 107^\circ$	CNH и HNH – близки до 109°	
3. Тип хибридизация на азотния атом	sp^3	sp^3	sp^2
4. Образуване на водородни връзки	По-слаби водородни връзки отколкото при алкохолите		

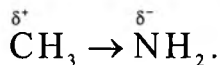
5. Основни свойства дължат се на неподделената електронна двойка при азотния атом		$R \rightarrow \overset{\delta_1^-}{\underset{\cdot\cdot}{N}} \leftarrow \overset{\delta_1^+}{H}$ +I ефектът на R-води до увеличаване на електронната плътност при N-атом	 p-π спрежение между неподделената електронна двойка на N-атом и π-електроните на бензеновото ядро – намаляване на електронната плътност при N-атом
$\delta_2^- < \delta^- < \delta_1^- ; \text{ArNH}_2 < \text{NH}_3 < \text{RNH}_2$ засилване на основния характер с нарастване на δ⁻ при азотния атом			
6. Характер на водните разтвори	Основен характер – променят цвета на лакмуса в син. $\text{RNH}_3^+\text{OH}^-$ – умерено силни основи, NH_4OH – слаба основа		По-слаби основи от NH_3 . Водните им разтвори не променят цвета на лакмуса.
7. Киселинни свойства – полярност на връзката N-H	Киселинните свойства отслабват в обратен ред на основните		
$\delta_2^+ > \delta^+ > \delta_1^+ ; \text{ArNH}_2 > \text{NH}_3 > \text{RNH}_2$ засилване на киселинния характер с увеличаване на δ⁺ при H атом от NH_2			

Основният характер на амините е по-силно изразен от киселинния. Те са основи по Брьонстед-Лоури.

Азотният атом в молекулата на мастните амини е в sp^3 -хибридно състояние. Едната от sp^3 -хибридните орбитали е заета от неподелена електронна двойка. Валентните ъгли CNH и NHN са близки до 109° .

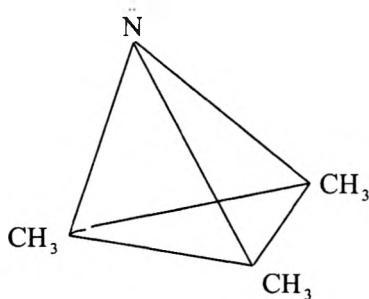


Азотният атом в молекулата на метиламина има по-голяма електронна плътност от N-атом в молекулата на NH_3 . Причината е $+I$ на метиловия остатък, който увеличава електронната плътност при азотния атом:

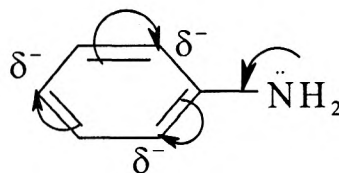
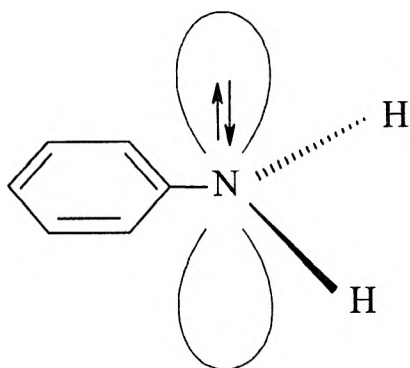


Във воден разтвор CH_3NH_2 образува по-силна основа от NH_3 .

Молекулата на триметиламина има тригонална пирамидална структура с връх N-атом, подобно на молекулата на NH_3 :

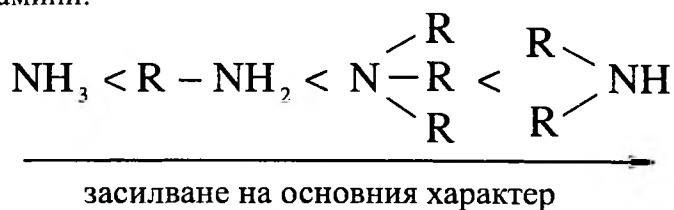


В молекулата на анилина валентните ъгли CNH и HNH са близки до 120° . Неподелената електронна двойка на N-атом заема нехибридизираната $2p$ -атомна орбитала. Тя се сприяга с π -електроните на бензеновото ядро. Така електронната плътност при N-атом се понижава и способността му да свързва H^+ намалява. Ето защо анилинът е по-слаба основа от мастните амини и NH_3 .



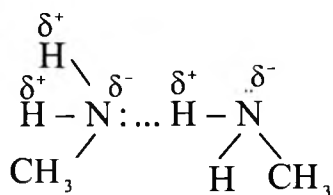
Едновременно с това електронната плътност на ароматното ядро се повишава и заместителните реакции халогениране, нитриране и сулфониране протичат по-лесно в сравнение с бензена. Аминогрупата е активиращ заместител и о- и р- ориентант.

Полярните връзки N-H и наличието на неподелена електронна двойка при N-атом в молекулите на амините обуславят киселинно-основните им свойства, както и възможността за образуване на междумолекулни H-връзки (както при NH_3). Неподелената електронна двойка определя основните им свойства, а полярната връзка N-H киселинните. При мастните амини основният характер се засилва с увеличаване броя на алкиловите остатъци. Опитни данни обаче показват, че при третичните амини в резултат на пространственото пречене на трите обемисти заместителя основният им характер във воден разтвор е по-слаб отколкото при вторичните амини:



IV. Физични свойства

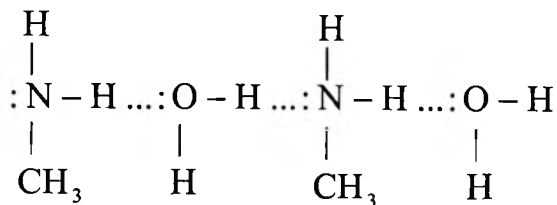
Нисшите мастни амини са газове с амониачна миризма и голяма разтворимост във вода. По-висшите амини са течни и твърди вещества, като някои от средните амини имат миризма на развалена риба. **В сравнение с ВВ с близка молекулна маса амините имат по-високи температури на кипене, а в сравнение с алкохолите – по-ниски.** Причината е образува-



нето при амините на междумолекулни Н-връзки, които са по-слаби от тези при алкохолите. Това пък се дължи на по-малката χ на N-атом в сравнение с O-атом, т.е. N-H връзката е по-малко полярна от O-H връзката. **При третичните амини не е възможно образуване на междумолекулни Н-връзки и техните температури на кипене са ниски.**

Чистият анилин е безцветна масловидна течност с характерна миризма. На въздуха и под действие на светлина потъмнява. По-тежък е от водата и слабо разтворим в нея.

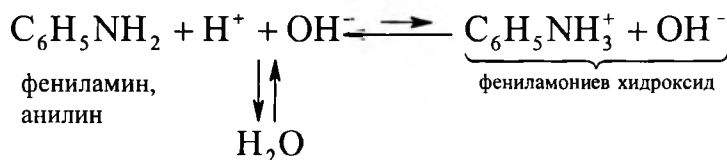
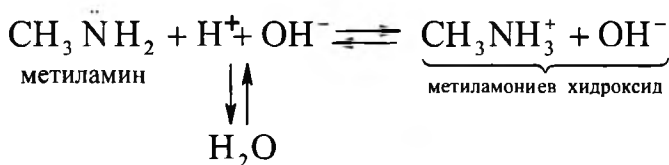
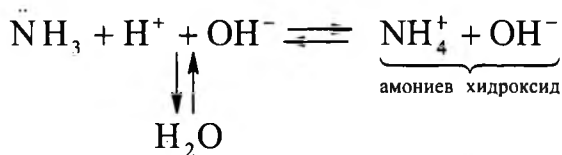
Сравнително високите температури на кипене на амините, както и разтворимостта им във вода се дължат на образуване на Н-връзки (подобно на Н-връзки при алканолите и фенолите, но по-слаби от тях), както между отделните молекули на амините, така и с водни молекули. Нисшите мастни амини са много разтворими във вода, но с увеличаване на молекулната маса разтворимостта намалява – влияние на въглеродородния остатък.



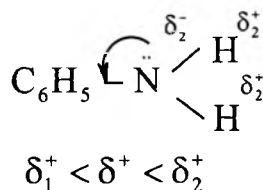
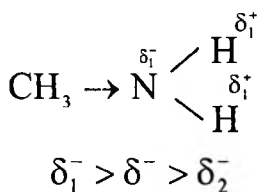
V. Химични свойства

1. Основни свойства

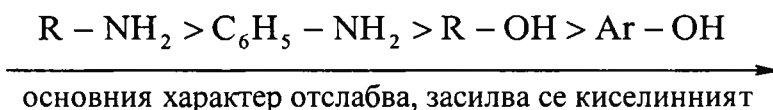
Свободната електронна двойка на NH_3 и амините свързва H^+ както от водата, така и от киселините. Това именно определя основния характер на тези съединения според теорията на Брьонстед-Лоури.



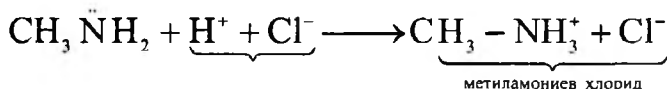
Здравината на образуваната връзка между N-атом и H^+ от водата се определя от влиянието на ВВ-остатък. Поради +I на алкиловите групи електронната плътност при N-атом в молекулата на мастните амини е по-висока в сравнение с NH_3 . Това улеснява образуването на новата връзка N-H, което става едновременно с разкъсването на водните молекули и образуването на OH^- . Затова водните разтвори на мастните амини променят цвета на лакмуса в синьо, а на анилина – не. При анилина поради спрежение на неподделената електронна двойка на N-атом и π -електроните от бензеновото ядро, електронната плътност около N-атом се понижава, съответно способността му да свързва H^+ намалява. Реакцията практически не протича.



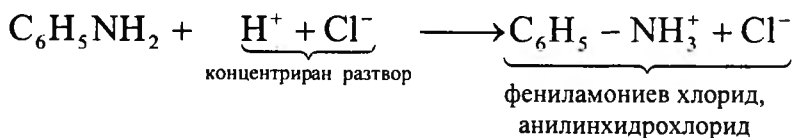
Амините са органични основи. Масните амини проявяват умерени основни свойства. С увеличаване на масата и броя на алкиловите остатъци основният характер се засилва, защото се увеличава големината на +I. Ароматните амини имат по-слаби основни свойства от масните и от NH_3 .



Именно поради основния си характер амините се наричат органични основи. Те взаимодействат с киселини и образуват алкиламониеви соли.

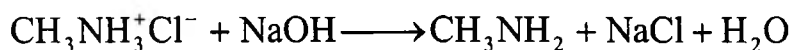


За разлика от масните амини анилинът взаимодейства само със силни концентрирани киселини – HCl и H_2SO_4 , и се получават фениламониеви соли.

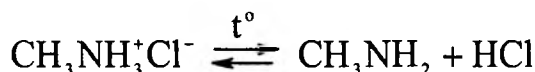


Тази реакция доказва по-слабо изразения основен характер на $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$.

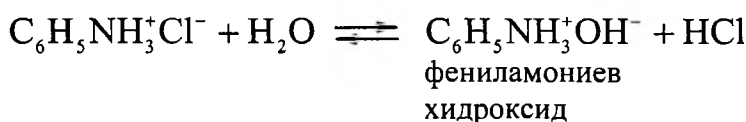
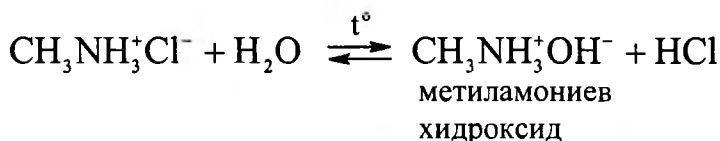
Алkil- и ариламониевите соли са твърди вещества, разтворими във H_2O , хидролизират. Взаимодействат със силни основи и се получават свободни амини.



При загряване се извършва термична дисоциация:

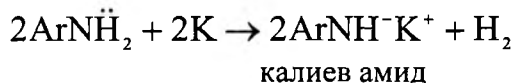


Хидролизата се изразява със следните уравнения:

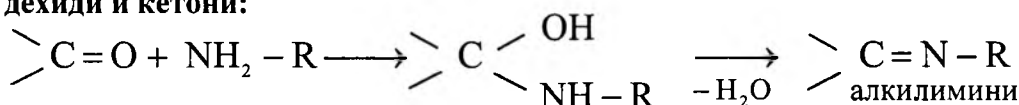


2. Киселинни свойства

Поради полярния характер на връзките N-H амините проявяват и киселинни свойства – при подходящи условия могат да се получат техни метални производни с активни метали – Na, K и със силни основи. От амините най-силно изразени киселинни свойства имат ароматните амини, но дори те са много слаби киселини, по-слаби от алкохолите.

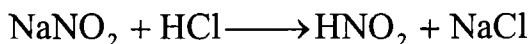


3. Подобно на NH₃, първичните амини се присъединяват към алдехиди и кетони:



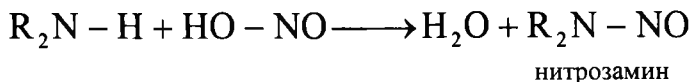
4. По специфичен начин взаимодействат амините с азотиста киселина.

Тъй като тя е нетрайна, получава се от алкален нитрит и силна неорганична киселина.

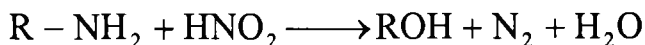


Третичните амини не реагират с HNO_2 .

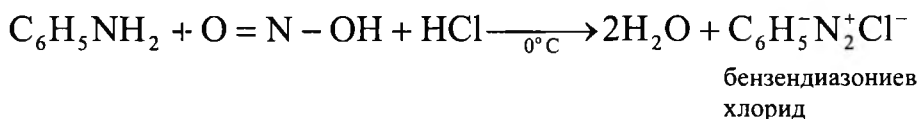
Вторичните амини се превръщат в нитрозамини, повечето от които са цветни съединения, разтворими във вода.



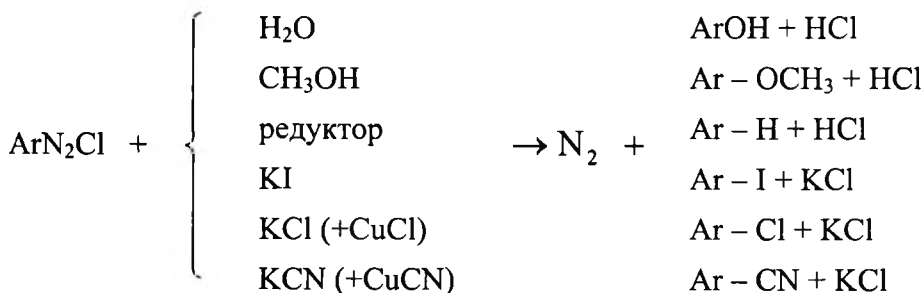
Първичните мастни амини се дезаминират. Образуват се главно алкохоли, но това не е метод за получаване на алкохоли.



Първичните ароматни амини с HNO_2 образуват диазониеви соли – силно реакционноспособни съединения – повечето са безцветни, добре разтворими във вода, стабилни във воден разтвор при t° около и под 0°C .

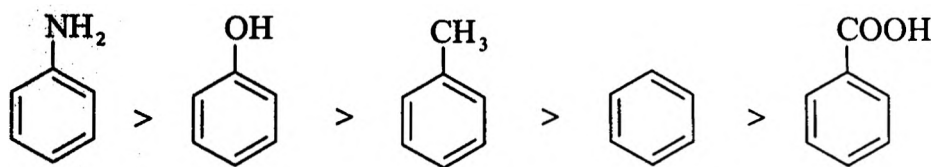


Голямата им реакционна способност води до получаване на различни класове съединения.



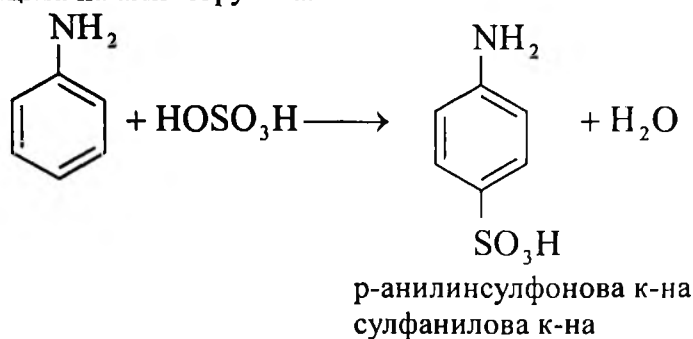
5. Реакции до въглеводородния остатък на ароматни и смесени амини

Ароматното ядро при ароматните амини е активирано от NH_2 -групата. Електрофилните заместителни реакции протичат по-лесно в сравнение с бензена.

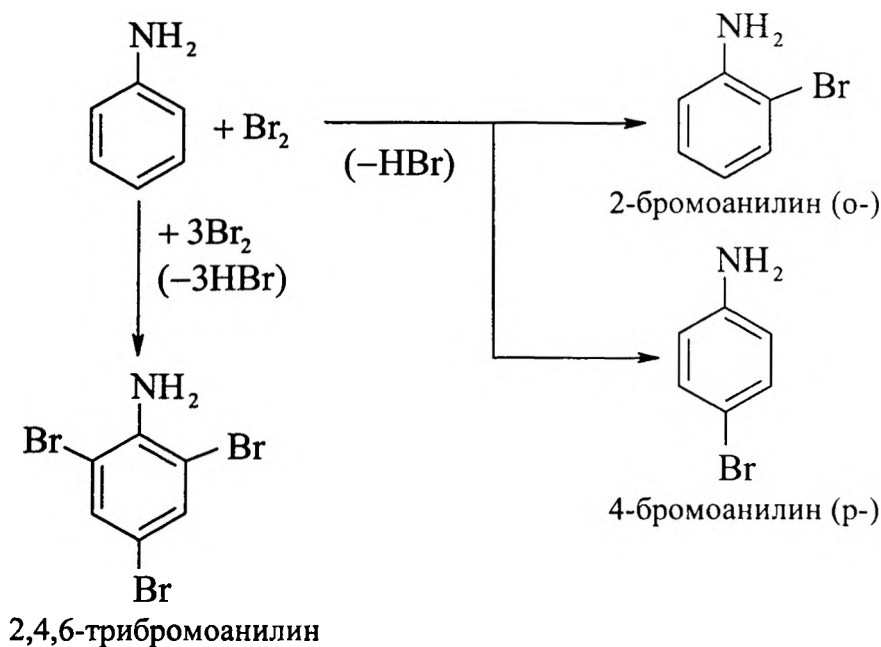


Влияние на заместителите върху активността на бензеновото ядро

Нитрирането и сулфонирането на анилин протича при специални условия – защита на аминогрупата.



Бромирането се извършва с бромна вода, без катализатор. Може да служи като качествена реакция за доказване на анилин – получава се бяла утайка от 2,4,6 - трибромоанилин, а бромната вода се обезцветява.



Може да се направи следната съпоставка между свойствата на хидроксилните и аминопроизводните: киселинните свойства и на двете групи съединения се определят от полярността на връзката Y-H, където Y е хетероатом (O или N). Фенолите са слаби киселини, а алкохолите и амините – още по-слаби киселини.

Основните свойства се определят от неподелената електронна двойка при хетероатома. Алкохолите и фенолите са много слаби основи, ароматните амини са слаби, а мастните – умерено силни основи.

Със силни киселини всички разглеждани съединения образуват соли.

С алкални метали (пряко или непряко) всички хидроксилни и аминопроизводни образуват соли (с изкл. на третичните амини – нямат H-атом).

Подобието в строежа на хидроксилните и аминопроизводните определя подобие в свойствата им.

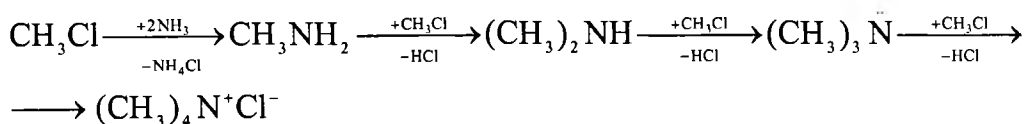
VI. Разпространение и получаване

Някои амини се срещат в природата – например мастните. Едни от тях са продукти на жизнената дейност на растенията, други се образуват при разпадане на белтъчни вещества, разлагане на месо, риба и др. Поради неприятната си миризма и отровното си действие те правят негодни за употреба престояли храни – месо, риба и др.

CH_3NH_2 се използва като хладилен агент и суровина за производството на лекарства, експлозиви, багрила. Хексаметилендиаминът $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$ се използва за производството на найлон.

Получаване:

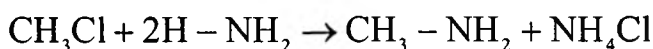
1. Лабораторно амини се получават от халогенопроизводни на BB и NH_3



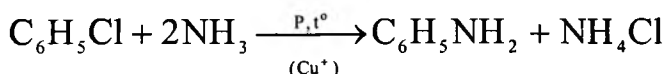
тетраметиламониев хлорид, четвъртичен амин,

кватернерна сол, има сила на алкална основа

За да се получи главно първичен амин, е необходим голям излишък от NH_3 .

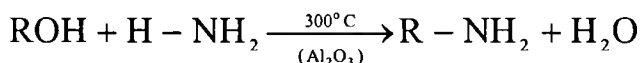


При тази реакция се получава смес от амини, която трудно се разделя.

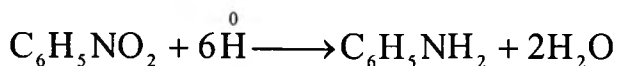
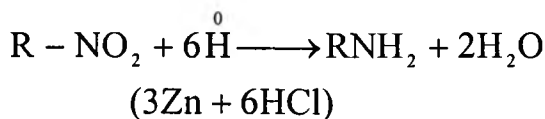


2. Промислено получаване на амини

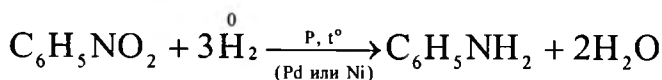
а) на мастни амини - чрез взаимодействието на алкохоли с NH_3 при 300°C и кат. Al_2O_3 .



б) на мастни и ароматни амини чрез редукия на мастни и ароматни нитросъединения.

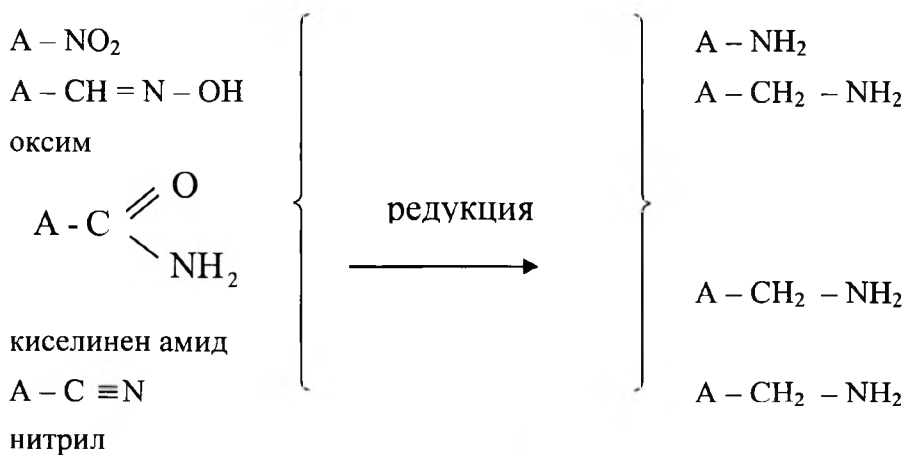


или



Технически анилинът е получен от руския учен Зинин чрез редукция на нитробензен през 1842 г. Чрез реакцията на Зинин се получават и други ароматни амини.

Лабораторно и промишлено амини се получават при редукция на различни азот-съдържащи органични съединения – с H_2 , $LiAlH_4$, или други силни редуктори. Изходни продукти за тези реакции са нитросъединения, оксими, киселинни амиди, нитрили и др.



A е алкилов или арилов остатък.

АМИНОКИСЕЛИНИ (АК)

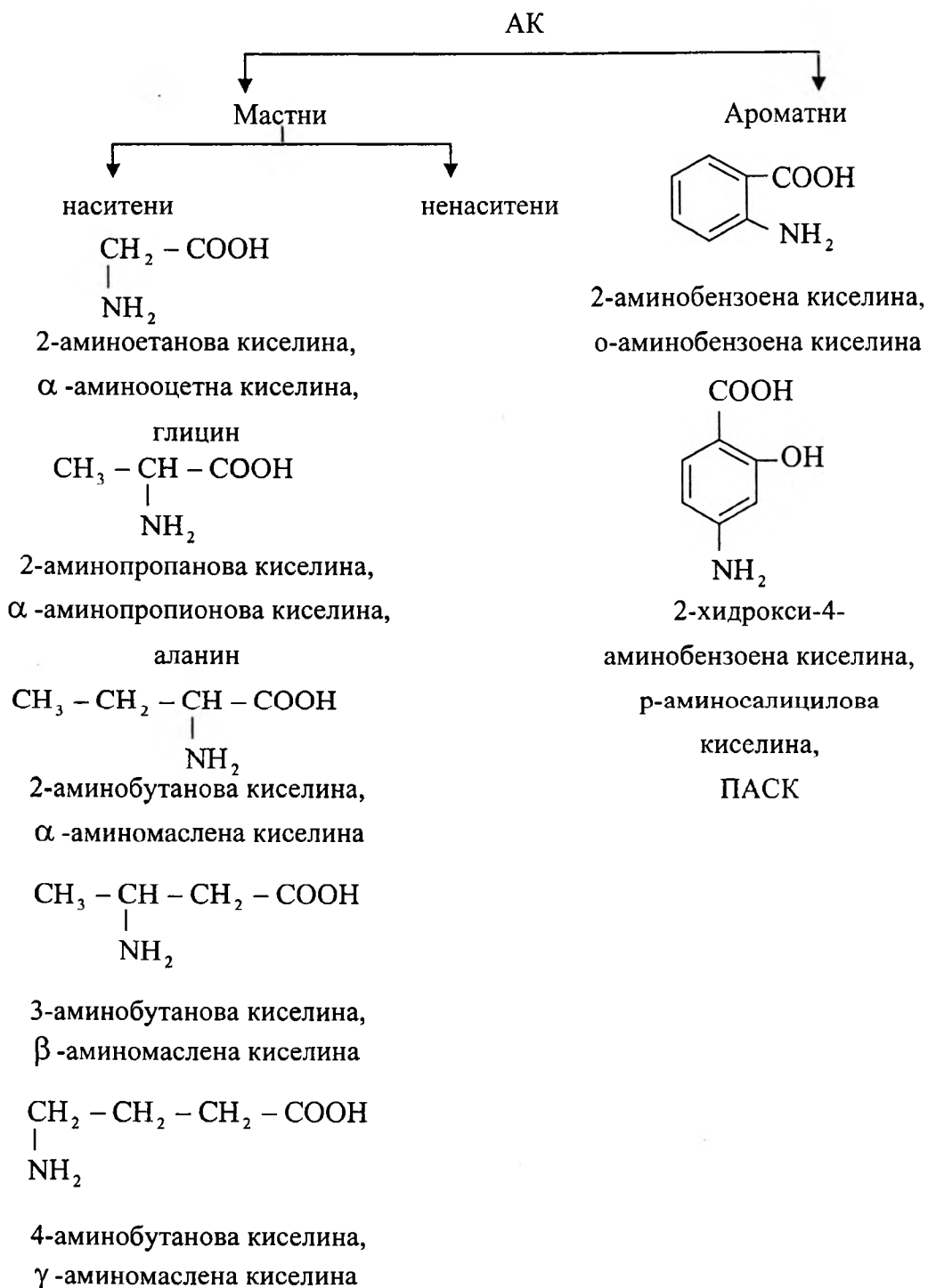
През средата на XIX век в лабораторията на Либих е определен елементният състав и емпиричната формула на най-простата АК-глицин и са изследвани свойствата и. Установено е, че това съединение трудно може да бъде отнесено към известните до този момент класове органични съединения, тъй като проявявало едновременно свойствата и на киселина, и на основа, и на сол. В началото на XX век са известни вече седемнайсет АК, за които се знаело, че влизат в състава на белтъците (Б). И досега този клас съединения се изучава и изследва интензивно.

Днес са познати 75 АК, от които 20 L- α -аминокиселини изграждат белтъците.

I. Класификация, наименования

АК могат да се разглеждат като произлезли от карбоксилни киселини, в чиито молекули един или повече Н-атоми са заместени с аминогрупа.

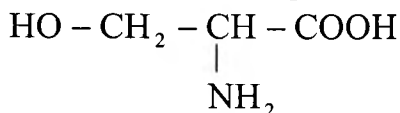
Известни са както мастни (наситени и ненаситени), така и ароматни АК. В зависимост от мястото на $-\text{NH}_2$ мастните АК могат да бъдат α , β , γ и т.н. Тези обозначения фигурират в тривиалните им наименования.



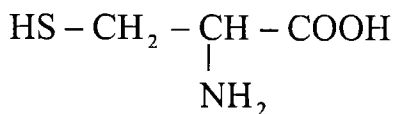
Наименованията на АК по IUPAC се образуват, като се използва представката **-амино** и названието на съответната карбоксилна киселина. Мястото на $-\text{NH}_2$ се определя и отбелязва с цифра (локант). При друга, по-стара номенклатура мястото на $-\text{NH}_2$ се отбелязва с букви от гръцката азбука - α , β , γ , δ , ϵ и т.н.

Наименованията на α -АК са свързани обикновено с продуктите, от които са изолирани за пръв път или се отнасят до техни характерни свойства. Например наименованието на глицина е свързано със сладкия му вкус (от гръцки *глюкос* – сладък), цистеинът за пръв път е изолиран от камъни в жлъчния мехур (от гръцки *цистис* – мехур), левцинът е получен от казеина на млякото (от гръцки *леукос* – бял) и др.

Едни от най-важните за живота органични съединения са α -АК. Срещат се в растителните и животински белтъци, т.к. са техни основни структурни единици. Въпреки голямото си разнообразие изолираните в организмите двадесет α -АК подлежат на класификация – разделят се на моноаминомонокарбоксилни; диаминомонокарбоксилни, моноаминодикарбоксилни и ароматни. Например

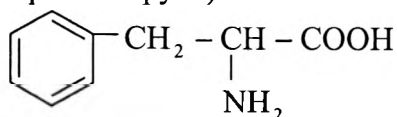


2-амино-3-хидроксипропанова киселинана (серин)



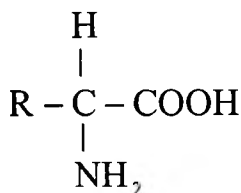
2-амино-3-меркаптопропанова киселина (цистеин)

(-SH-меркапто група)



2-амино-3-фенилпропанова киселина, фенилаланин

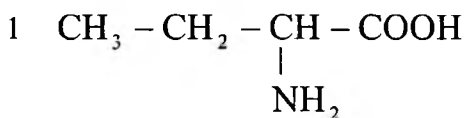
При α -АК –амино и карбоксилната група са при един и същ С-атом,



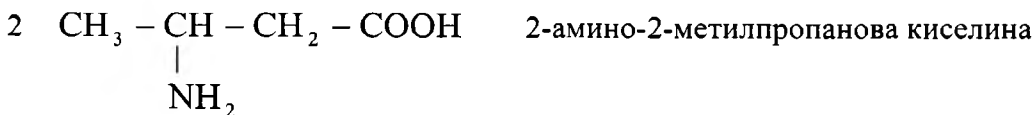
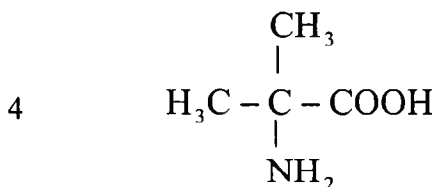
отбелязан като α . Имат посочената обща формула, където R може да бъде H-атом, ВВ-остатък, или остатък, съдържащ други функционални групи.

II. Изомерия – определение, обща схема, определения – от “Структурна теория”

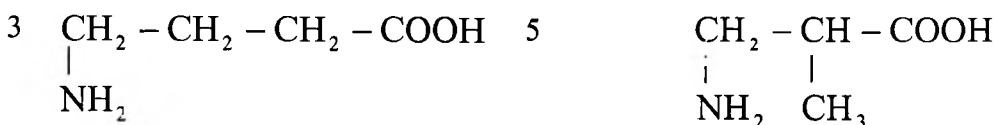
При масните моноаминомонокарбоксилни киселини е възможна структурна изомерия (верижна и позиционна) и пространствена оптична изомерия. Например със състав $\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}_2$ са възможни следните структурни изомери:



2-аминобутанова киселина,
 α -аминомаслена киселина



3-аминобутанова киселина,
 β -аминомаслена киселина

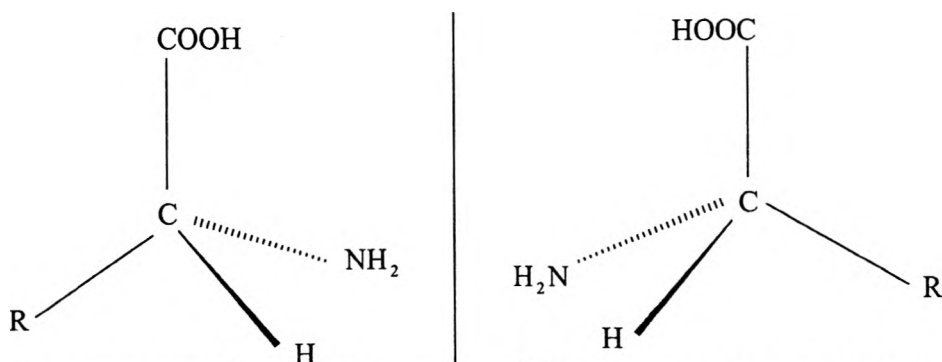


4-аминобутанова киселина,
 γ -аминомаслена киселина

3-амино-2-метилпропанова киселина

1,2,3 – позиционни изомери 2,5 и 1,4 верижни изомери

Всички α -АК, с изключение на глицина, съдържат стереогенен център. Ето защо могат да съществуват по 2 енантиомера.

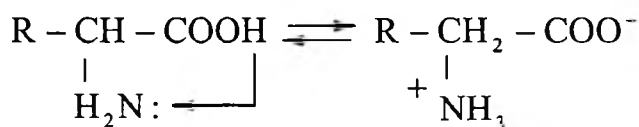


Заместителите R- в природните α -АК са твърде различни, както се вижда от следната таблица, където е прието R- да се нарича странична верига.

Название на АК	Прието съкращение	Формула
глицин	Gly	$\text{NH}_2 - \text{CH}_2\text{COOH}$
аланин	Ala	$\boxed{\text{CH}_3} - \underset{\substack{ \\ \text{NH}_2}}{\text{CH}} - \text{COOH}$
цистеин	Cys	$\boxed{\text{HS} - \text{CH}_2} - \underset{\substack{ \\ \text{NH}_2}}{\text{CH}} - \text{COOH}$
серин	Ser	$\boxed{\text{HO} - \text{CH}_2} - \underset{\substack{ \\ \text{NH}_2}}{\text{CH}} - \text{COOH}$
фенилаланин	Phe	$\boxed{\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2} - \underset{\substack{ \\ \text{NH}_2}}{\text{CH}} - \text{COOH}$
лизин	Lys	$\boxed{\text{NH}_2 - (\text{CH}_2)_4} - \underset{\substack{ \\ \text{NH}_2}}{\text{CH}} - \text{COOH}$

III. Строеж и физични свойства

В молекулата на α -АК се съдържат две противоположни по характер функционални групи – основна ($-\text{NH}_2$) и киселинна ($-\text{COOH}$). Поради това те съществуват като вътрешномолекулни соли (двуполюсни йони), образувани в резултат на вътрешномолекулно взаимодействие на тези групи – вътрешномолекулна неутрализация. Това става като H^+ от $-\text{COOH}$ -група се присъедини по донорно-акцепторен механизъм към свободната електронна двойка на N-атом в NH_2 -групата. Получава се друга изомерна йонна структура на техните молекули – двуполюсен йон.



Между двата изомера съществува равновесие във воден разтвор, изтеглено към двуполюсния йон. С това се обяснява фактът че α -АК са йонно кристални вещества с високи температури на топене – между 200° и 300°C , добре разтворими във вода. Те са безцветни вещества и някои от тях имат сладък вкус. Водните им разтвори съдържат главно двуполюсни йони, малко цели молекули и имат неутрален характер. $\text{pH} \approx 6.9-7$. В течностите на човешкия организъм α -АК се намират в йонна форма.

За ароматните аминокиселини не е характерна вътрешномолекулна неутрализация поради р- π спрежение на неподделената 2р-електронна двойка на азотния атом и π -електроните на бензеновото ядро. По тази причина температурите им на кипене са много по-ниски от тези на α -АК.

При пропускане на постоянен електричен ток през среда, съдържаща α -АК се наблюдава различно поведение на АК. В кисела среда те се отправят към катода, а в алкална – към анода. При определено pH , което по правило е различно от 7, някои от АК не се движат нито към катода, нито към анода, защото при тези условия всяка молекула се намира във вид на

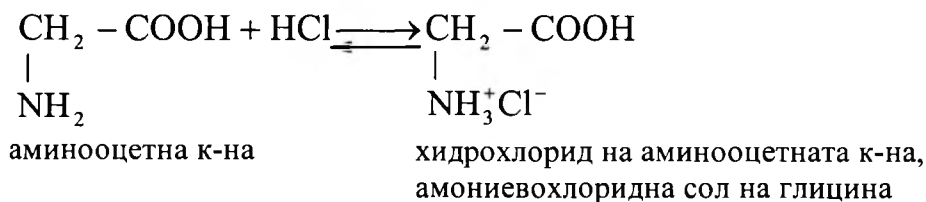
двуполюсен йон, цвистерйон. Тази стойност на рН се нарича изоелектрич-
на точка на дадена АК и е характерна величина за всяка от тях.

IV. Химични свойства

Съдържанието на две функционални групи $-\text{NH}_2$ група, обуславяща основни свойства, и $-\text{COOH}$ група, обуславяща киселинни свойства е причина за **амфотерния характер на АК**. Това е съществена разлика от **амфотерния характер** на някои неорганични хидроксиди, който се дължи на една и съща функционална група $-\text{OH}$ -група.

При химичните взаимодействия на α -АК всяка от функционалните групи проявява специфичните си отношения.

Подобно на амините α -АК взаимодействат със силни киселини (солна, сярна и др.) и образуват соли:



Подобно на карбоксилните киселини, α -АК могат да участват в реакции с метали, основни оксиди и силни основи, естерифицират се.




$$\begin{array}{ccc} 3\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH} + \text{PCl}_3 & \longrightarrow & 3\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COCl} + \text{H}_3\text{PO}_3 \\ \text{глицин} & & \text{глицилхлорид,} \\ & & \text{аминоetanoилхлорид} \end{array}$$
$$4\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH} + 9\text{O}_2 \longrightarrow 8\text{CO}_2 + 10\text{H}_2\text{O} + 2\text{N}_2 + \text{O}$$

Ако с А и В се означат молекулите на две- α -АК, от тях могат да се получат два изомерни дипептида А-В и В-А, при които последователността на свързване е различна. Например:



Три α -АК могат да се комбинират по 6 начина:

A-B-C

B-C-A

A-C-B

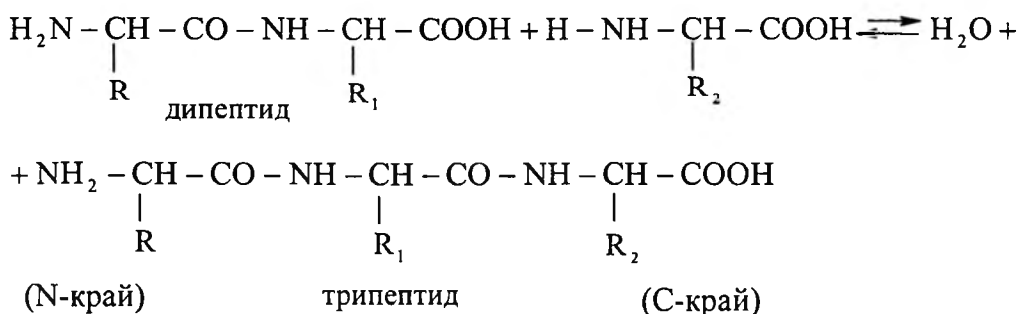
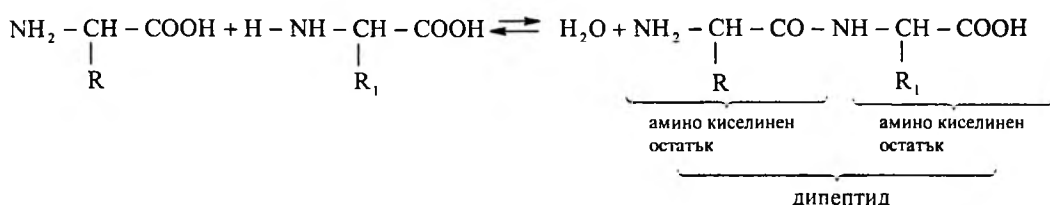
C-A-B

B-A-C

C-B-A

При 4- α -АК броят на изомерите е 24, при 10–3628800, а при 20 е $2,4 \cdot 10^{18}$.

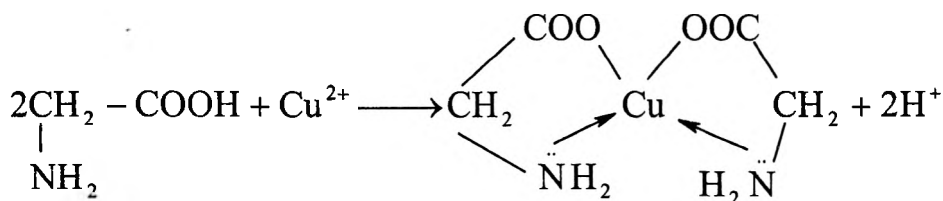
В общ случай



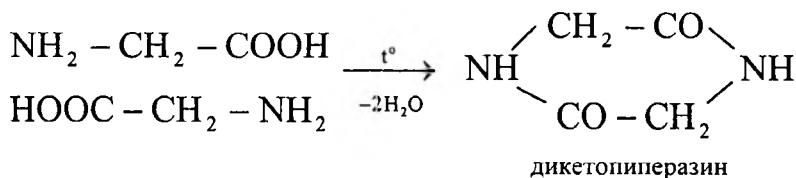
Наименованията на пептидите се образуват по следния начин – те се разглеждат като производни на α -АК със свободна $-\text{COOH}$. Пред тривиалното наименование на тази киселина се поставят по реда на свързване наименованията на другите АК-остатъци с наставката **-ил**, показваща, че съответният АК-остатък не е последен. Обикновено най-отляво се записва остатъкът, съдържащ свободна аминогрупа **-N-край**, а най-отдясно – съдържащият свободна карбоксилна група остатък **-C-край**.

α -АК встъпват и в някои реакции, характерни за страничната верига, която може да съдържа различни функционални групи.

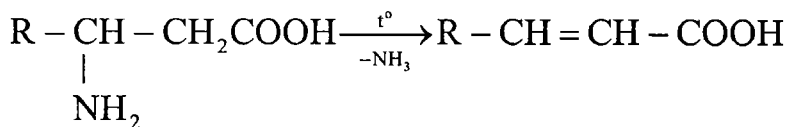
АК образуват и друг вид соли, нар. вътрешномолекулни. Например аминокетна киселина взаимодейства с разтвор на CuSO_4 , при което се получава разтворима комплексна сол с интензивно син цвят, наречена меден глицинат.



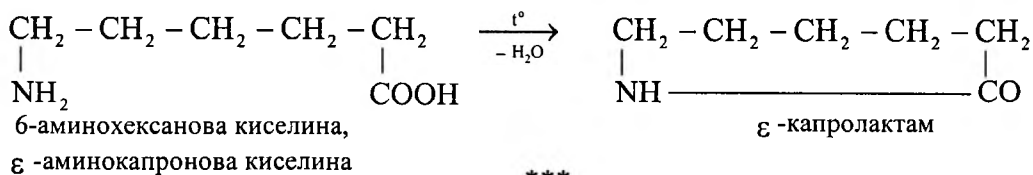
При загряване АК се отнасят по различен начин. α -АК, подобно на α -хидроксикиселините, се обезводняват между две молекули, като се получават циклични дипептиди.



β -АК се дезаминират – отделят NH_3 , и се превръщат в алкенови киселини.



При загряване на γ , δ , ϵ - и други мастни АК се извършва вътрешномолекулно обезводняване, при което се получават съединения, наречени лактами.



- Качествени реакции за доказване на АК и полипептиди:

– при нагряване с алкохолен разтвор на нинхидрин и α -АК се получава характерно синьо-виолетово оцветяване.

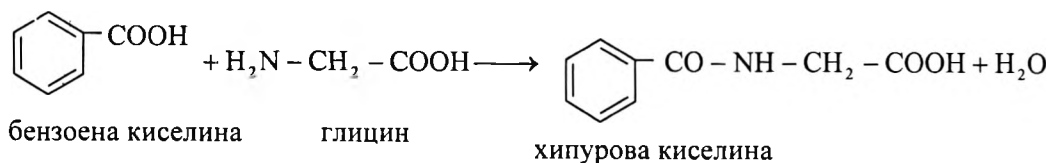
– биуретова реакция – при взаимодействие на алкален разтвор на пептид с воден разтвор на меден сулфат се получава характерно синьо-виолетово до червено-виолетово оцветяване.

– ксантопротеинова реакция – извършва се с к. HNO_3 – получава се жълто оцветяване, което се дължи на полученото нитросъединение. Тази реакция показва, че в полипептидната верига се съдържат ароматни ядра.

V. Разпространение, значение и получаване

α -АК са основни структурни единици, мономерни на белтъците. В състава на белтъците участват двайсет вида α -АК. Всеки организъм произвежда собствени белтъци от α -АК, които сам синтезира (около дванайсет α -АК). Осем α -АК са незаменими и трябва да се приемат в готов вид с храната.

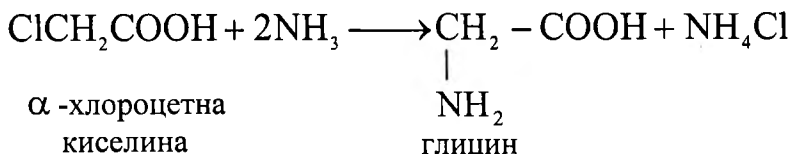
Животинските белтъци съдържат повече α -АК от растителните, затова е необходима балансирана белтъчна храна. Много АК се използват в медицината като съставна част на изкуствените храни и др. Глицинът влиза във взаимодействие с бензоената киселина, като се получава хипурова киселина. По този начин в организма на бозайниците се обезвреждат отровни съединения, които съдържат бензеново ядро. При птиците аналогична функция изпълнява орнитинът.



Вследствие на амфотерните си свойства АК и Б са важни буфери в организма, свързват излишните H^+ и OH^- при жизнените процеси.

α -АК обикновено се получават при хидролиза на белтъци чрез нагряване в присъствие на разредени киселини или под действието на ензими.

Общ синтетичен метод за получаване на мастни α -АК е взаимодействието на α -халогенирани киселини с амоняк.



На таблицата е отразена взаимната връзка между α -АК, полипептиди и белтъци:

Характеристики	АК $\text{NH}_2 - \underset{\text{R}}{\text{CH}} - \text{COOH}$	ПП	Б
Кач. състав	С, N, H, O	С, N, H, O	С, N, H, O
Молекулна маса	Нискомолекулни вещества със строго определена молекулна маса	Променлив брой α -АК – остатъци в отделните молекули. М от 150 до 2000, нискомолекулни вещества	Високомолекулни вещества. М-от 100 000 до 320 млн., точно определена за всеки белтък.
Строеж	$-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$ в молекулите	$-\text{NH}_2$, и $-\text{COOH}$ във веригата, пептидни връзки в молекулата	$-\text{NH}_2$, и $-\text{COOH}$ във веригата, пептидни връзки в молекулата, първична, вторична, третична структура на белтъците
Свойства а) физични	Строго определени при дадени условия, имат физични константи, добре разтворими във вода	Варират в определени граници, малко разтворими във вода	Много трудно разтворими, ниска термоустойчивост. Механична якост и здравина на белтъчните вещества с линейни макромолекули, напр. влакна от вълна и естествена коприна

б) химични	Амфотерни свойства	Амфотерни свойства, хидролиза	Амфотерни свойства, хидролиза, биологични свойства
------------	--------------------	-------------------------------	--

Сходството в свойствата на АК, ПП и Б се дължи на общите функционални групи, а различията – на посочените разлики в строежа и големината на молекулите им.

ПОЛИПЕПТИДИ. БЕЛТЪЦИ

α -АК, полипептидите и белтъците са генетично свързани по своя състав, но имат определени различия в структурата и молекулната си маса.

1. Получаване на пептиди, наименования

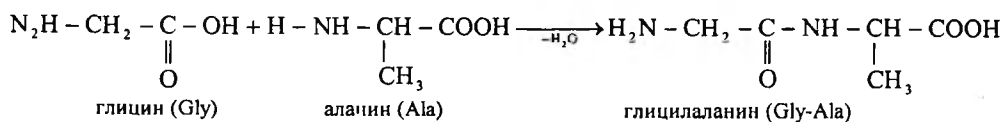
Едни от най-важните за живота органични съединения са аминокиселините. Срещат се в растителните и животинските организми и са основни структурни единици на белтъчните вещества.

Аминокарбоксилните киселини, по-често наричани аминокиселини, могат да се разглеждат като производни на карбоксилните киселини, в чийто въглеродороден остатък един водороден атом е заместен с аминокгрупа.

Когато $-\text{NH}_2$ и $-\text{COOH}$ са при един и същ С-атом, съединенията се наричат α -АК. Тези киселини са широко застъпени в живите организми и играят основна биологична роля.

Аминокиселините съдържат в молекулата си две функционални групи – карбоксилна – COOH и аминок – NH_2 . Това определя амфотерните им свойства и способността им да се свързват помежду си чрез пептидни връзки $-\text{NH}-\text{CO}-$ в полипептидни вериги.

Едно от типичните за аминокиселините свойство е процесът поликондензация. При него става свързване на две или повече молекули АК, при което едната реагира с COOH -групата, а другата с NH_2 -групата. Отделя се вода и образуваната между двата АК-остатъка връзка се нарича пептидна.



Най-голямо значение за практиката имат полипептидите, получени при поликондензация на α - АК. Общата формула на α - АК е
$$\text{H}_2\text{N}-\underset{\substack{| \\ \text{R}}}{\text{CH}}-\text{COOH}$$

При АК е прието R да се нарича странична верига, която може и да не е алкилова група.

R	Название на α -АК	Прието съкращение
- H	Глицин	Gly
- CH ₃	Аланин	Ala
- CH ₂ SH	Цистеин	Cys
- CH ₂ OH	Серин	Ser
- CH ₂ - 	Фенилаланин	Phe
- (CH ₂) ₄ NH ₂	Лизин	Lys

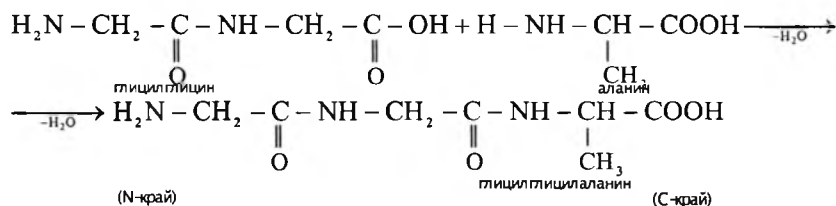
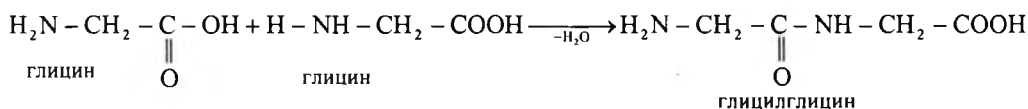
Поликондензация и образуването на полипептиди се извършва в живите организми под действието на ензими.

Названията пептидна връзка и пептид са въведени от немския химик Емил Фишер. В продължение на 7 години той и сътрудниците му успели да синтезират 125 пептида с различен състав и молекулна маса. Най-дългата верига съдържала 18 АК – остатъка.

Пептидите, които се срещат в природата и са с важно биологично значение, имат тривиални наименования.

Наименованията на пептидите се образуват, като те се разглеждат като производни на аминокиселината със свободна –COOH група. Пред тривиалното наименование на тази киселина се поставят по реда на свързването им наименованията на другите АК-остатъци с добавяне на наставката -ил. Тази наставка показва, че съответният АК-остатък не е последен.

Прието е при записването на формулата на един пептид най-отляво да се записва остатъкът, който съдържа свободната аминогрупа. Той се означава като N-край. Най-отдясно се записва остатъкът, който съдържа свободна карбоксилна група. Той се означава като С-край. Така например трипептид, съдържащ остатъците на глицин, глицин и аланин в този ред, се нарича глицилглицилаланин, или съкратено Gly – Gly – Ala. Той се получава по следния начин.

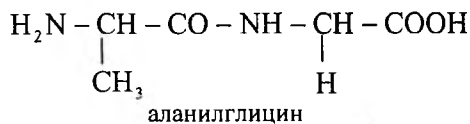
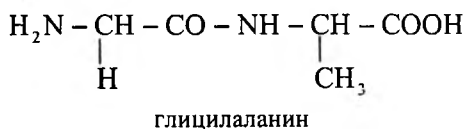


По същия начин може да продължи взаимодействието и да се получи пептид, който съдържа голям брой α -АК остатъци и се нарича полипептид.

2. Свойства

Свойствата на пептидите се определят от техния състав и строеж. Повечето са твърди – кристални или аморфни вещества. Разтворимостта им зависи от съставлящите ги АК-остатъци. Свойствата на по-нисшите пептиди са подобни на свойствата на АК, а на висшите полипептиди – на белтъците. Пептидите встъпват в реакции, характерни за $-\text{COOH}$ група, за $-\text{NH}_2$ група и за страничната верига $-\text{R}$ на АК-остатъци, от които са съставени.

Пептидите образуват голям брой изомери. Ако с А и В се означат молекулите на две АК, от тях могат да се получат два изомерни дипептида А-В и В-А, при което последователността на свързване е различна. Например от глицин и аланин се образуват два дипептида – глицилаланин и аланилглицин.



Три АК могат да се комбинират по следните шест начина: напр. Gly, Ala, Phe:

Gly – Ala – Phe, Gly – Phe – Ala, Ala – Phe – Gly, Phe – Gly – Ala, Phe – Ala – Gly, Ala – Gly – Phe.

Между α -АК, полипептидите и белтъците съществува генетична връзка. Тя се изразява в това, че белтъците са построени на принципа на полипептидите, т.е. чрез пептидно свързани в полипептидна верига α -АК остатъци. В изграждането им участват само 20 различни L- α -аминокиселини. На свойството им да образуват извънредно голям брой изомери се дължи извънредно голямото разнообразие на белтъците в природата.

III. Състав и строеж на белтъците

Белтъците са природни високомолекулни съединения, изградени от пептидно свързани остатъци на L- α -аминокиселини.

При брой на α -аминокиселинни остатъци от 10 до 50 съединенията се наричат полипептиди, а над 50 (100-300) – протеини или белтъци.

Белтъците са биополимери с молекулна маса над 5000 до няколко десетки милиона. За разлика от останалите биополимери, например от

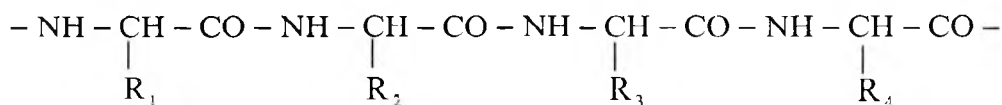
въглехидратите, всеки белтък има точно определена молекулна маса, която е важна негова характеристика.

Качественият елементен състав на белтъците показва наличие най-често на въглерод, кислород, азот, водород, фосфор, сяра, понякога желязо, магнезий и др. С-50-55%; О-21.5-23.5%; N-15-17.5%; H-6.5-7.5%; S-0.3-2.3%.

Строежът на белтъчната молекула е останал дълго време неразгадан. В началото на XX век немският химик Емил Фишер създава теория за строежа на белтъчните вещества. Съгласно нея всички белтъци са изградени от остатъци на различни α -АК, свързани във вериги чрез пептидни връзки. При това всички α -АК, които влизат в състава на белтъците, са с L – конфигурация.

По-късните изследвания на учения потвърждават това. Той успява да синтезира полипептид с 18 АК-остатъка във веригата.

Схематично част от белтъчна молекула се представя така:



Границата между полипептиди (ПП) и белтъци е условна. Прието е природните ПП с молекулна маса над 5000 да се наричат белтъци.

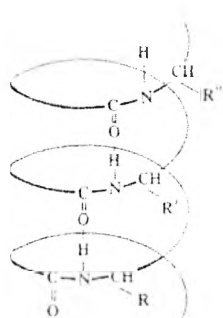
При белтъците съществува първична, вторична, третична и за някои видове и четвъртична структура.

Първичната структура се определя от вида и последователността на свързване на α -АК остатъци в полипептидната верига. Тя е причина за многообразието на белтъците. В някои случаи белтъчните молекули са съставени от две и повече вериги, които са ковалентно свързани помежду си посредством дисулфидни мостове (-S-S-).

От първичната структура зависи неповторимата индивидуалност на всеки белтък. Замяната даже само на един α -АК остатък с друг в ПП –

верига може да доведе до изменение на биохимичните свойства на дадения белтък. Доказано е, че сърповидноклетъчната анемия – наследствено заболяване на кръвта – се дължи на “дефект” в първичната структура на една от веригите на хемоглобина – в нея вместо глутаминов остатък е свързан остатък от валин. Тази нищожна на пръв поглед промяна в първичната структура води до нарушаване на вторичната, третичната и четвъртичната структура на хемоглобина и до загуба на неговата биологична функция.

Белтъчните макромолекули имат определена и специфична пространствена структура, наречена *вторична структура*. Тя се създава в резултат на водородни връзки между водородния атом от NH-групата и кислородния атом от CO – групата от пептидни връзки при несъседни α - АК остатъци от една и съща или различни полипептидни вериги. Броят на Н-връзки е много голям и това води до стабилизиране на молекулата и до нагъване на веригата. Нагъването може да бъде като спирала или като нагънат лист. Една от най-интересните и най-добре изследваните вторични структури на белтъците е α -спиралата, установена за пръв път от Л. Полинг и Р. Кори. α -спиралата е резултат от възникналите вътрешномолекулни водородни връзки в една полипептидна верига. Участващите с α -спирална вторична структура се редуват във веригата с участващи с други видове вторична структура.



вторична структура

При вторична структура **нагънат лист** Н-връзки се осъществяват между аминокиселинни остатъци от различни полипептидни вериги.

В спираловидната верига някои от остатъците R_1 , R_2 , R_3 са разположени странично и се оказват близо един до друг. Това дава възможност за взаимодействие между функционалните им групи. В резултат на това полипептидната верига се нагъва допълнително и белтъчната молекула придобива определена пространствена форма. Тази структура се нарича *третична структура*.

В зависимост от формата си белтъците биват:

– **фибрилни (нишковидни)** – с нишковидна форма на молекулите – колаген в кожата и хрущялите, кератин – в косата, вълната, фиброин – в коприната и др.

– **глобулни (кълбовидни)** – със сферична форма на молекулите – глобин в хемоглобина; яйчен белтък и др.

Някои белтъци с маса над 50 000 имат и *четвъртична структура*. Тя се дължи на допълнително свързване на няколко белтъчни макромолекули с определена третична структура в така наречени надмолекулни комплекси чрез междумолекулни взаимодействия. Четвъртична структура притежава хемоглобинът на кръвта. Една полипептидна верига на хемоглобина с определена първична структура е спирално нагъната – вторична структура, и свита на кълбо – третична структура. Четири такива макромолекули се свързват допълнително в надмолекулен комплекс. Някои белтъци изпълняват биологичните си функции само при запазена четвъртична структура.

Първичната структура на даден белтък определя всички останали структури.

Инсулинът е първият белтък, чиято първична структура е била определена – 1935 г. Той е един от най-малките белтъци – на границата между пептиди и белтъци. Молекулата му се състои от 51 АК-остатъка. За определянето на първичната структура на инсулина са били необходими почти десет години труд. През 1968 г. Мерифийлд, използвайки създадения от него полуавтоматичен метод за синтез на пептиди, синтезира ензима рибонуклеаза, съставен от 124 АК-остатъка. За синтез на белтъци се разчита главно на възможностите на генното инженерство.

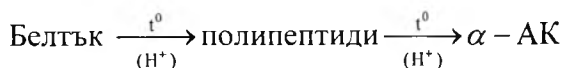
IV. Физични свойства на белтъците

Молекулната маса на всеки белтък е точно определена и представлява негова съществена характеристика. Молекулната маса на различните белтъци се движи в широки граници – над 5000 до няколко десетки милиона. Белтъците са аморфни или кристални твърди вещества. Глобулните белтъци обикновено са разтворими във вода и разредени разтвори на соли. Фибриларните белтъци са неразтворими във вода.

V. Химичните свойства на белтъците се определят от състава и строежа им. Както аминокиселините и пептидите, така и белтъците проявяват амфотерни свойства. Свободните -NH_2 и -COOH групи участват в реакциите, характерни за α -АК и за пептидите. Страничните вериги R на α -АК остатъци, които изграждат белтъчните молекули, също проявяват характерните за тях свойства.

– хидролиза на белтъци

Подобно на нишестето и целулозата белтъците се хидролизират. Докато при хидролизата на полизахариди се получава само един краен продукт, при хидролиза на белтъчни вещества се получава смес от различни α -АК. Междинно се образуват пептиди, изградени от неголям брой α -АК остатъци.



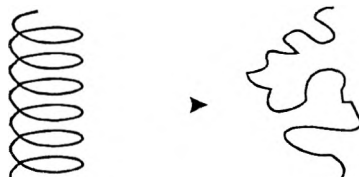
В организма на животните и на човека под каталитичното действие на ензими – пепсин, трипсин и др., се извършва също хидролиза на белтъците от храната. Една част от получените АК се пренасят чрез кръвта до клетките на организма, където отново се синтезират белтъци, специфични и необходими за организма. Друга част от АК се окисляват до NH_3 , CO_2 и H_2O , при което се освобождава енергия. Ензимите също са белтъци. От получените α - АК всеки организъм синтезира собствените си белтъци. Човешкият организъм синтезира дванайсет от двадесетте α - АК. Останалите осем трябва да се набавят от белтъците в храната в готов вид, затова се наричат незаменими. Повечето животински белтъци съдържат осемте α - АК, а растителните белтъци ги съдържат в много малки количества.

В зависимост от продуктите на хидролизата белтъците се разделят на *прости – протеини и сложни – протеиди*. Прости са белтъците, чиито молекули са изградени само от α - АК остатъци. В състава на сложните белтъци влизат и остатъци от молекули на други класове съединения. Познати са нуклепротеиди – съдържащи остатъци от нуклеинови киселини, липопротеиди – съдържащи остатъци от липиди, гликопротеиди – съдържащи остатъци от въглехидрати, фосфопротеиди – съдържащи остатъци от фосфорна киселина, хромопротеиди – съдържащи остатъци от багрилни вещества.

– денатурация

Характерна особеност на белтъчните макромолекули е тяхната нестабилност. При високи температури, облъчване с ултравиолетови, рентгенови и други лъчи и под действието на киселини, основи, алкохоли, феноли и др. те се променят и загубват физиологичната си активност. Този процес се нарича денатурация. При денатурацията не се разкъсват ковалентните връзки, не се променя първичната структура, но частично или

напълно се нарушават по-висшите структури. В резултат на това белтъкът губи биологичната си активност и променя част от свойства си.



– коагулация

Под действие на някои соли белтъците се пресичат – коагулират и се утаяват. В зависимост от вида на солите пресичането може да бъде обратимо и необратимо. **Обратимо пресичане** протича под действие на разтвори на $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, MgCl_2 , NaCl и др. При разреждане с вода, утаеният белтък се разтваря отново. Коагулацията е необратима, ако при разреждане с вода белтъкът не се разтваря.

Необратимо се утаяват белтъците под действието на соли на тежки метали: медни, оловни, живачни и други. Тези соли, попаднали в организма, са особено вредни за него.

Гниене – белтъците гният, при което се отделят CO_2 , H_2S , NH_3 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, карбоксилни киселини, амини и други вещества.

– Качествени реакции за белтъците

За белтъците са характерни някои качествени цветни реакции.

1. Биуретова реакция: Ако към разтвор на белтък в NaOH се прибави разтвор на CuSO_4 , появява се виолетово оцветяване. С тази реакция се доказват пептидните връзки в молекулата на белтъка.

2. Ксантопротеинова реакция (от гр. ксантос-жълт). При взаимодействие на разтвор на белтък с к. HNO_3 се появява жълто оцветяване. То

се дължи на продукти, получени от нитрирането на бензеновите ядра, участващи в някои АК.

3. Горене – при горене на белтъци се отделя неприятна миризма на горен рог.

Значение

Белтъците са най-важните за живота вещества, основен структурен компонент на живите тъкани.

Значението на белтъците се определя от разнообразните функции, които белтъците изпълняват в живите организми.

1. Градивна: голям брой белтъци изграждат съединителната тъкан, мускулите, костите.

2. Каталитична: ензимите ускоряват протичането на химичните реакции в организма, например хидролиза на белтъци, въглехидрати, мазнини и др.

3. Транспортна: хемоглобинът пренася O_2 от белите дробове към всички тъкани.

4. Регулаторна: специализирани белтъци регулират важни процеси като растежа, размножаването и др.

5. Защитна: при многоклетъчните организми има специализирани белтъци – белтъци на имунната система, които отстраняват попадналите в организма чужди за него вещества.

Освен биологичното значение белтъците намират приложение в битата и в промишлеността. Те се използват за производство на вълнени и копринени тъкани, кожени изделия, лепила, желатин, туткал, лекарства и др.

ВЪГЛЕХИДРАТИ

I. Обща класификация

Въглехидратите са голяма група органични вещества, изпълняващи важни биологични функции в живите организми. Към тях спадат глюкозата, фруктозата, захарозата, нишестето, целулозата и др. Изграждането на всички органични вещества на клетката има за основа хлорофилния фотосинтез на въглехидратите в зелените части на растенията:



Този процес доказва качествения състав на въглехидратите. Те са изградени от въглерод, водород и кислород. Въглехидратите са основна част от храната на живите организми. 80% от сухото вещество на растенията и 20% от това на животните се пада на въглехидратите.

Наименованието на въглехидратите е възникнало въз основа на представата, че те са се разглеждали като хидрати на въглерода. Тяхната обща формула е $\text{C}_n(\text{H}_2\text{O})_m$ или $\text{C}_n\text{H}_{2m}\text{O}_m$ в която съотношението между броя на атомите на водорода и кислорода е 2:1, както във водата. По-късно било установено, че съществуват съединения, които по качествен и количествен състав съответстват на тази формула, но имат различни свойства и следователно те не са въглехидрати (например: оцетна киселина – $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, оцетен анхидрид – $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$ и др.). Освен това са познати редица въглехидрати, които не отговарят на общата им формула, но по строеж и свойства се отнасят към този клас съединения (например дезоксирибозата – $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_4$).

По систематичната номенклатура въглехидратите се наричат глюкози, от глюкоз – сладък.

Въглехидратите могат да се разделят на три групи: **монозахариди**, **олигозахариди** (съдържащи от 2 до 10 монозахаридни остатъка) и **полизахариди**. Докато монозахаридите не могат да се хидролизират, то олигозахаридите и полизахаридите се хидролизират до по-прости захари и в крайния случай до монозахариди. **Монозахаридите** в зависимост от функционалната природа на карбонилната група се разделят на **алдози** и **кетози**.

Класификацията на въглехидратите е удобно да се представи със схемата:



Монозахаридите и олигозахаридите са нискомолекулни, а полизахаридите са високомолекулни вещества.

II. Монозахариди

Монозахаридите могат да се разглеждат като получени от поливалентни алкохоли чрез окисление на една първична или вторична хидроксилна група съответно до алдехидна или кетонна група. Поради това те са полихидроксиалдехиди или полихидроксикетони, които не съдържат други функционални групи в молекулата си и не се хидролизират. Според броя на въглеродните атоми монозахаридите биват **триози**, **тетрози**, **пентози**, **хексози** и т.н. Функционалната природа на карбонилната група се означава с представката **алдо-** или **кето-**, при което се образуват комбинираните им названия – например алдопентози $\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_3\text{CHO}$, алдохексози $\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_4\text{CHO}$, кетохексози $\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_3\text{COCH}_2\text{OH}$ и т.н.

Наименованията на монозахаридите обикновено са тривиални с окончание **-оза**. Например **глюкоза**, **фруктоза**, **рибоза** и др. В природата се срещат главно **пентози** и **хексози**. Особено много са разпространени хексозите глюкоза и фруктоза, които се намират в свободно състояние в сладките плодове. Например в гроздето се съдържа до 20% глюкоза. Оттук и наименованието гроздена захар. Съдържа се още и в кръвта до 0,1%. От природните **алдопентози** голямо значение имат **рибозата** и **2-дезоксирибозата**, влизащи в състава на нуклеиновите киселини.

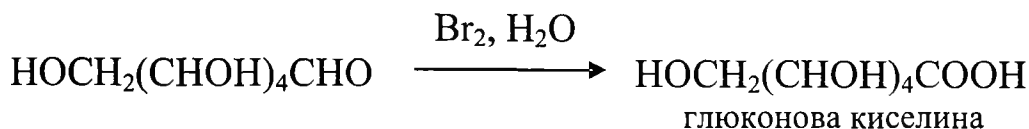
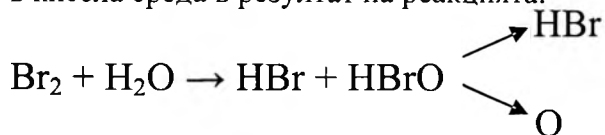
Монозахаридите са безцветни кристални и неутрални вещества, които трудно кристализират, особено ако са онечистени с примеси. Те са лесно разтворими във вода, малко в алкохол и почти не са разтворими в

неполярни разтворители (бензин, етер, хлороформ и др.). При загряване се стопяват, карамелизират и овъгляват, като се отделят водни пари. Повечето от монозахаридите имат сладък вкус, свързан с натрупването на хидроксилни групи в молекулата им.

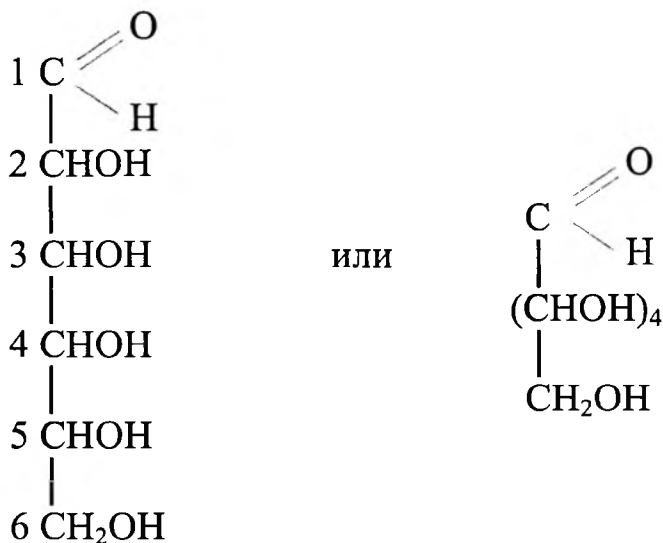
III. Глюкоза (гроздена захар) $C_6H_{12}O_6$ – състав и строеж

Химически чистата глюкоза е безцветно кристално вещество със сладък вкус, разтворимо във вода. В търговията, поради наличието на примеси, тя се среща като гъста сироповидна течност. Ако се нагрее глюкоза, тя се стапя и пожълтява, след което карамелизира и най-накрая се овъглява с отделяне на водни пари. Това показва, че глюкозата съдържа въглерод, водород и кислород. Нейната молекулна формула е $C_6H_{12}O_6$.

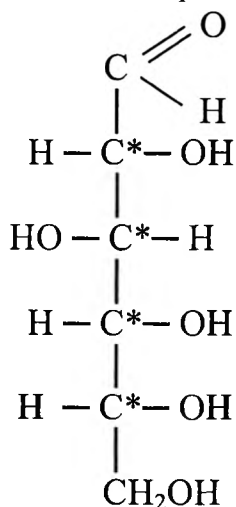
Опитно е установено, че въглеродните атоми в молекулата на глюкозата са свързани в права верига. Наличието на кислород предполага, че тя може да има различни функционални групи, в които участва кислородът: **хидроксилна, карбонилна, карбоксилна**. Тъй като водният разтвор на глюкозата не променя цвета на лакмуса, **тя не съдържа карбоксилна група**. От сладкия вкус и големия брой кислородни атоми може да се предположи, че тя е многовалентен алкохол (полиол), в молекулата на който хидроксилните групи са съседни (вицинални). Опитно това се доказва с прясно приготвен меден дихидроксид $Cu(OH)_2$. Под действието на този реактив при обикновена температура глюкозата, подобно на глицерола, дава тъмносин прозрачен разтвор. Броят на хидроксилните групи е установен с помощта на оцетен анхидрид $(CH_3CO)_2O$, с който тя се естерифицира и се получава пентаацетат (пентаацетилглюкоза). Петте хидроксилни групи се намират по една при всеки въглероден атом. При нагряване глюкозата редуцира амонячен разтвор на дисребърен оксид до елементно сребро. Тъй като тази реакция е характерна и за кетозите (фруктоза), то с нея се доказва наличието на карбонилна (алдехидна или кетонна) група във въглехидратите. Само глюкозата се окислява от бромна вода (обезцветява я) и се получава киселина със същия брой въглеродни атоми. Следователно тя съдържа алдехидна група. Протича окисление в кисела среда в резултат на реакцията:



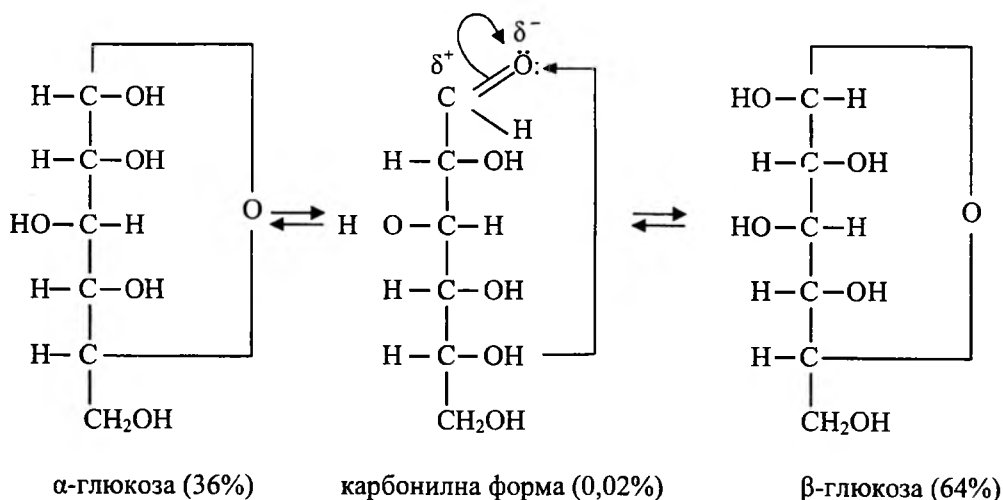
Следователно глюкозата проявява свойства на многовалентен алкохол и на алдехид – т.е. тя е полихидроксиалдехид – алдохексоза. Строежът на молекулата на глюкозата може да се изрази със следните структурни, конституционни формули:



Глюкозата е оптично активно вещество. Следователно тя съдържа асиметрични, стереогенни въглеродни атоми. Като се вземе под внимание конфигурацията на въглеродните атоми (т.е. пространственото разположение на водородните атоми и на хидроксилните групи спрямо асиметричните въглеродни атоми), строежът на глюкозата може да се покаже със следната Фишера проекционна формула:



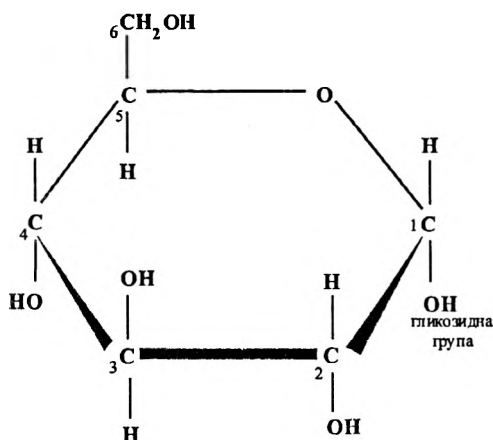
По този начин се представя т.н. карбонилен строеж на глюкозата. Оказва се, че не всички свойства могат да се обяснят с този строеж. Така например глюкозата не участва във всички реакции, характерни за алдехидите – не реагира с NaHSO_3 и не полимеризира. Освен това при взаимодействие с CH_3OH една от хидроксилните групи се оказва по-реактивоспособна от другите. Полученият монометиллов етер не притежава карбонилни свойства, т.е. не съдържа свободна карбонилна група. Според алдехидната форма на глюкозата тя съдържа 4 асиметрични въглеродни атома, откъдето следва, че трябва да съществуват $2^4 = 16$ оптични изомера. В действителност са намерени 32 оптични изомера. Тези отнасяния на глюкозата довеждат до извода, че тя освен карбонилен строеж има и некарбонилен пръстенен строеж. Той се получава в резултат на вътрешномолекулно взаимодействие на карбонилната и група с хидроксилната група при петия въглероден атом. Получава се нова по-реактивоспособна от останалите хидроксилни групи **ОН-група**, наречена **гликозидна**, и шестатомен пръстен с участието на кислороден атом. В зависимост от пространственото разположение на гликозидната група съществуват α - и β -пръстенни форми. В твърдо състояние глюкозата най-често е в α -пръстенна форма. Във воден разтвор между карбонилната и двете пръстенни форми на глюкозата се установява равновесие, изтеглено почти изцяло към пръстенните форми:



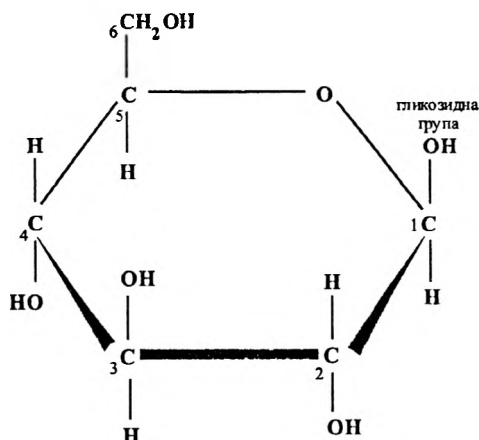
α - и β -глюкозата са изомерни полуацетални форми на глюкозата.

Освен проекционните формули, които не изразяват добре пространственото разположение на атомите в молекулата, използват се и т. нар. перспективни формули или **равнинни стереоформули**. Ако въглеродни-

те атоми се поставят във форма на затворена линия, то по-вярно ще се представи тетраедричният ъгъл, който те сключват помежду си. При перспективните формули пръстенът се разполага перпендикулярно на равнината на листа, а хидроксилните групи, разположени отляво на въглеродната верига, в проекционните формули се записват над пръстена, а тези, които са отдясно, се записват под пръстена. При α -формата гликозидната хидроксилна група е разположена от една и съща страна на пръстена с хидроксилната група при втория въглероден атом. При β -формата тези две хидроксилни групи са от двете страни на пръстена:



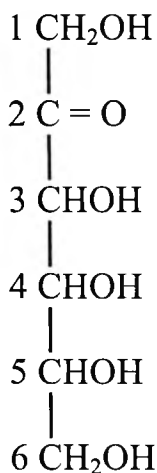
α -глюкоза



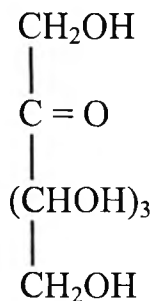
β -глюкоза

IV. Състав и строеж на фруктозата (овощна захар) $C_6H_{12}O_6$

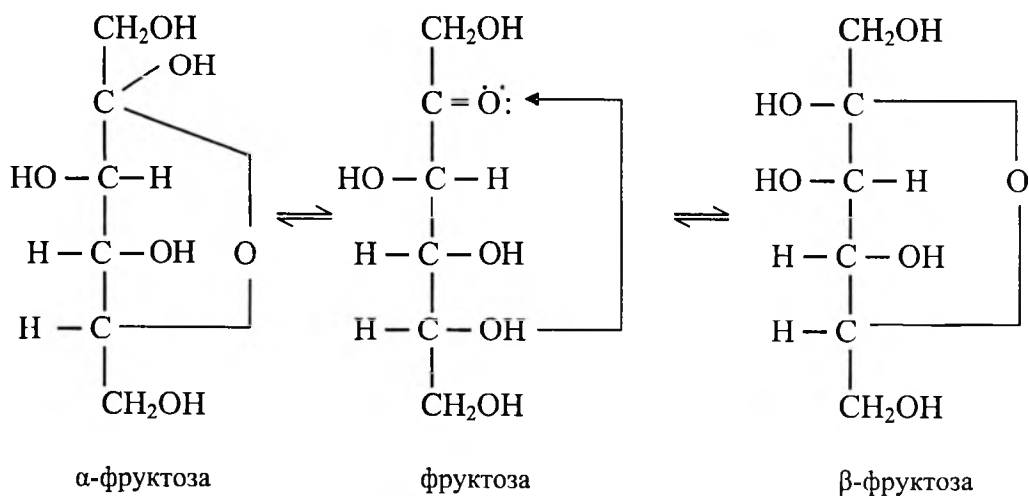
По физичните си отношения фруктозата прилича на глюкозата. Тя има по-сладък вкус от глюкозата и за разлика от нея се разтваря в етилов алкохол. Фруктозата има същия качествен и количествен състав и молекулна маса като глюкозата. Молекулната формула е $C_6H_{12}O_6$. От химичните и свойства се установява, че тя съдържа 5 хидроксилни групи и една кетонна група при втория въглероден атом. Следователно тя е функционален изомер на глюкозата. Строежът на молекулата на фруктозата се дава със следната структурна формула:



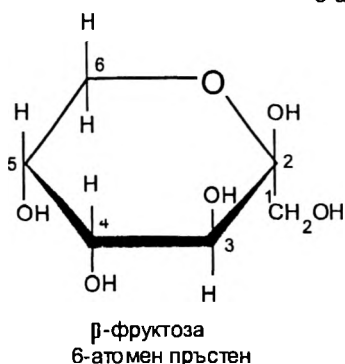
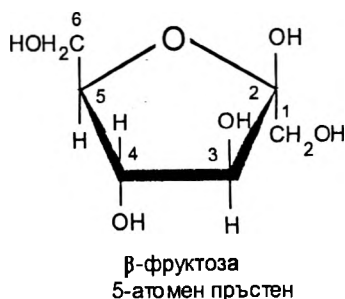
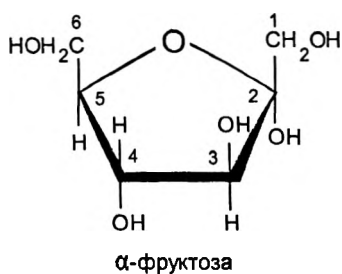
или



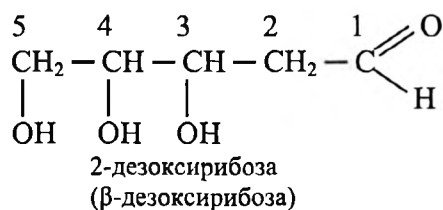
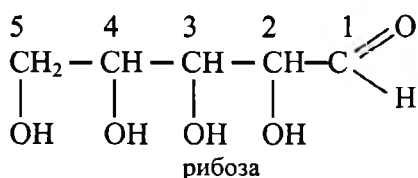
Следователно фруктозата е полихидроксикетон. Фруктозата е позната с петатомен и шестатомен пръстен, като свободната фруктоза е с шестатомен пръстен – β -форма. Във воден разтвор между карбонилната и различните α - и β -пръстенни форми на фруктозата се установява равновесие, изтеглено изцяло към пръстенните полуацетални форми:



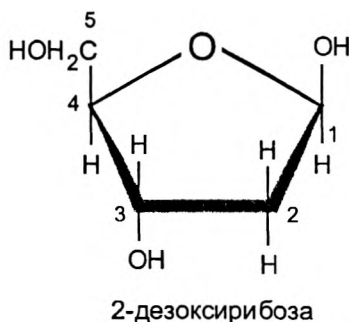
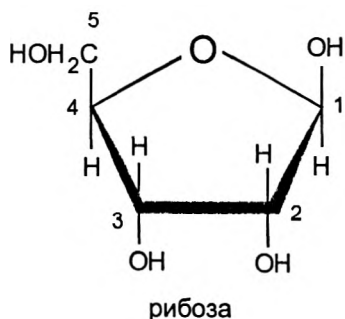
Строежът на фруктозата е по-добре да се представи с перспективни формули, които по-добре отразяват пространственото разположение на атомите в молекулата:



Към групата на монозахаридите спадат и пентозите. От пентозите важно биологично значение имат рибозата и дезоксирибозата. Те влизат в състава на нуклеиновите киселини. Пентозите съществуват както в алдехидна, така и в пръстенна форма:



Подобно на глюкозата, те също образуват циклични форми:



Близък строеж с монозахаридите има витамин С, който се нарича още аскорбинова киселина:

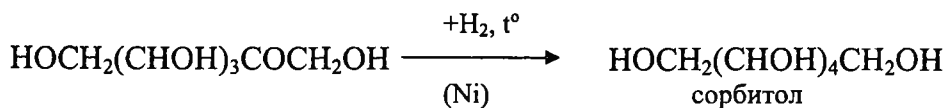
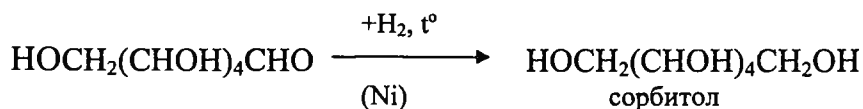


Витамин С спада към водоразтворимите витамини, което определя лесното му усвояване. Той повишава устойчивостта на организма към инфекциозни заболявания. Богати на витамин С са шипките, лимоните и др.

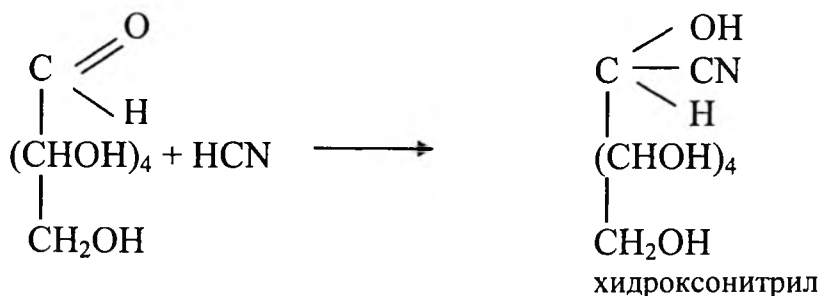
V. Химични свойства на глюкозата и фруктозата

Химичните свойства на монозахаридите се определят от функционалните им групи. Те участват в същите реакции като алдехидите, кетоните и алкохолите.

1. С карбонилната си група монозахаридите участват в почти всички присъединителни реакции, характерни за алдехидите, респективно кетоните. Глюкозата и фруктозата лесно присъединяват водород, при което се редуцират и преминават в хексанхексол, сорбитол:



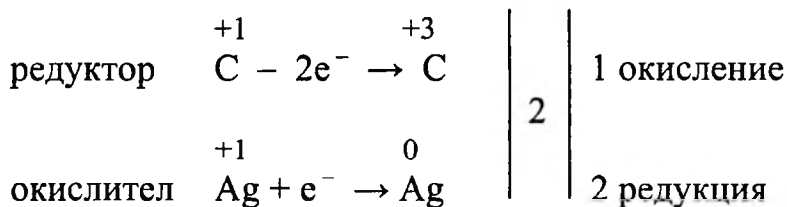
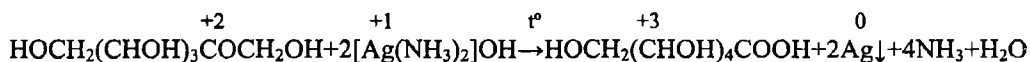
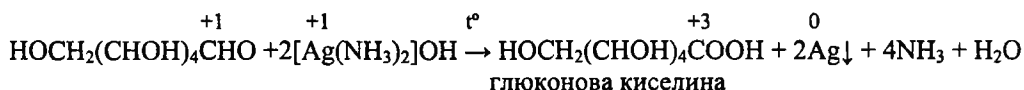
Присъединяват HCN до цианохидрини



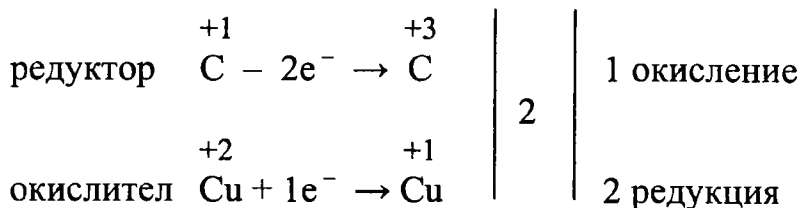
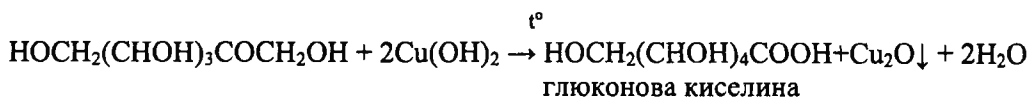
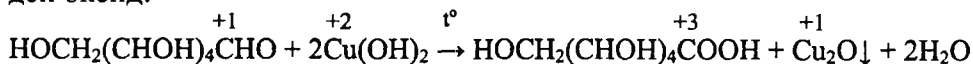
Глюкозата и фруктозата са силни редуктори:

– Окисление в алкална среда

Глюкозата и фруктозата поради наличието на карбонилна група в молекулата им редуцират дваамонячен сребърен хидроксид до елементно сребро и Фелингов разтвор до димеден оксид. За разлика от кетоните, фруктозата също участва в тези редукционни реакции, защото в алкална среда тя изомеризира до глюкоза и освен това има хидроксилни групи в съседство (на α -място) с кето-групата, което води до по-силна поляризация на кето-групата и респективно засилва редукционните свойства на фруктозата. При редукцията на диамонячен сребърен хидроксид глюкозата и фруктозата се окисляват до глюконова киселина:

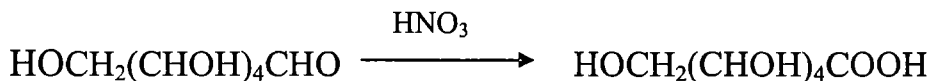
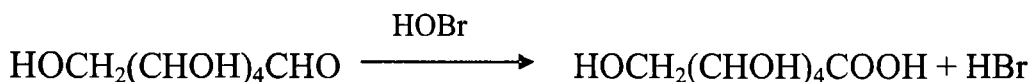
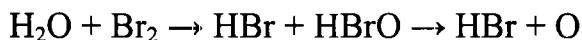


Аналогично протича окислението на глюкозата и фруктозата с Фелингов разтвор, при което се отделя керемиденочервена утайка от димеден оксид:



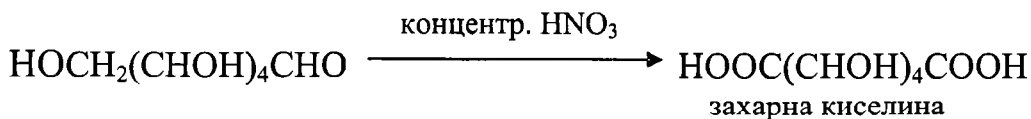
– Окисление в кисела среда

а) Умерени окислителни като разредена HNO_3 и Br_2 -вода окисляват алдози до монокарбоксилни киселини със същия брой въглеродни атоми. Например глюкозата се окислява от тези окислителни до глюконова киселина:

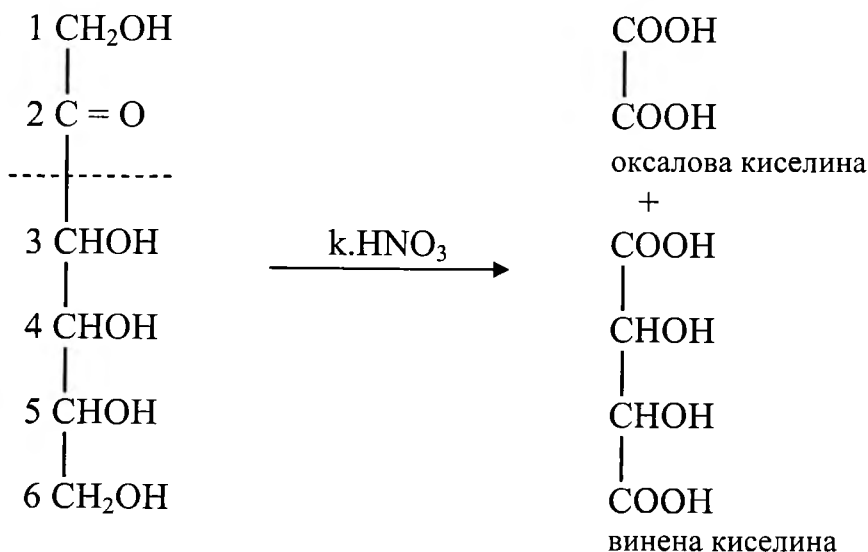


Кетозите от същите окислителни не се променят – разлика между глюкоза и фруктоза. Използва се за опитното им разпознаване.

б) По-енергични окислителни като концентрирана HNO_3 окисляват глюкозата до захарна киселина:



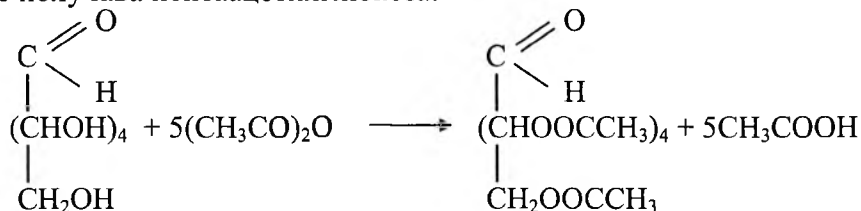
При същите условия фруктозата се разпада при кето-групата и получените две половини се окисляват до съответните киселини:



2. Реакции с участието на хидроксилните групи, определящи глюкозата и фруктозата като поливалентни алкохоли

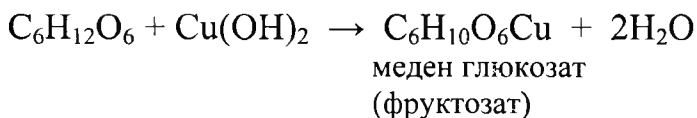
Гликозидната хидроксилна група е най-реактивоспособна. Нейният водороден атом най-лесно се замества с ВВ-остатък, при което се получават гликозиди полуацетали

Монозахаридите (глюкоза и фруктоза) могат да **се естерифицират**, като се образуват естери. При естерификация на глюкоза с оцетен анхидрид се получава пентаацетилглюкоза:



В биологични среди се срещат естери на монозахаридите и с фосфорна киселина.

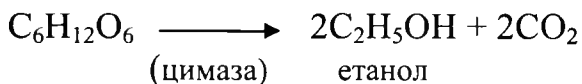
– **Като многовалентни алкохоли** глюкозата и фруктозата взаимодействат с прясно утаен $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и образуват тъмносиньо оцветен разтвор, който при нагряване дава керемиденочервена утайка от Cu_2O . По този начин с един и същ реактив $-\text{Cu}(\text{OH})_2$, се доказват и двете функционални групи:



3. Реакции до цялата молекула

– ферментация

Глюкозата и фруктозата могат да ферментират под действие на различни ензими – например в присъствие на сборния ензим **цимаза** протича алкохолна ферментация както на глюкозата, така и на фруктозата:

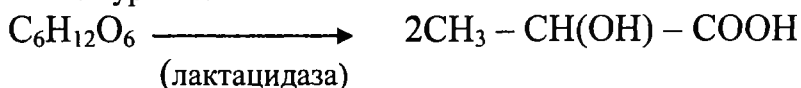


В зависимост от вида на ферментацията могат да се получат още млечна киселина, оцетна киселина, ацетон.

Ако процесът на ферментация се извърши при свободен достъп на въздух, тя може да се последва от оцетнокисела ферментация. В нея участва и O_2 , катализира се от ензими:



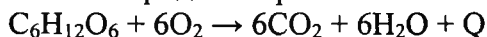
При млечнокиселата ферментация от глюкоза и фруктоза се получава млечна киселина – при подквасване на млякото, зреене на сиренето, втасване на туршии:



За отбелязване е, че пентозите не ферментират.

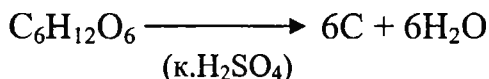
– **Горене**

Монозахаридите горят:



Глюкозата и фруктозата “изгарят” и в живите организми. При това окисление се отделя значително количество енергия, която се използва от организмите в жизнената им дейност. Крайният продукт на окислението – CO_2 , се отделя при дишането.

– **Овъгляване под действие на концентрирана сярна киселина:**



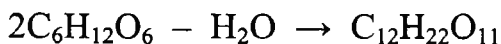
4. Монозахаридите не хидролизират

Значение

Глюкозата се складира в черния дроб като гликоген, който при нужда се разгражда. Поради лесното и усвояване глюкозата се използва за приготвяне на лекарства, за венозно преливане и др. Редукционните и свойства се използват за направа на огледала, за дъбене на кожи и др. Фруктозата е два пъти по-сладка от глюкозата. Тя се усвоява по-добре от диабетично болни и затова се използва за храна при тях.

VI. Дизахариди – определение, строеж и свойства на захарозата

Въглехидрати, чиито молекули могат да се разглеждат като получени от две молекули монозахариди, които се свързват чрез отделяне на молекула вода, се наричат дизахариди:



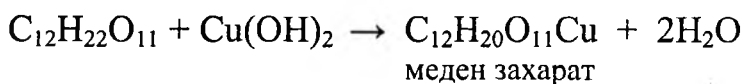
Процесът е кондензационен.

Обезводняването става между хидроксилни групи, така че отделните монозахаридни остатъци са свързани с кислородни мостове. То може да се извърши или между гликозидните хидроксилни групи на двата монозахарида (дикарбонилен тип на свързване, напр. при захарозата), или между гликозидната хидроксилна група на единия монозахарид и една от алкохолните групи на втория монозахарид (монокарбонилен тип на свързване, напр. при малтозата).

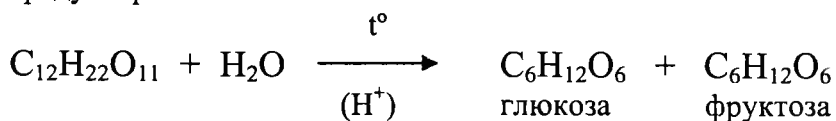
1. Дизахариди от дикарбонилен тип на свързване. Захароза, обикновена захар $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Захарозата е безцветно кристално вещество със сладък вкус. Сладкият вкус се дължи на наличието на голям брой хидроксилни групи в молекулата. Захарозата се разтваря добре във вода, но практически е неразтворима в етилов алкохол и неполярни разтворители. При нагриване се стапя, като образува аморфна маса, наречена бонбонена захар. При висока температура тя карамелизира и се овъглява с отделяне на водни пари. Следователно молекулата на захарозата е изградена от въглеродни, водородни и кислородни атоми. Молекулната и формула е $C_{12}H_{22}O_{11}$. Сравнена с глюкозата, тя има еднакъв качествен, но различен количествен състав. Поради сходство между някои свойства на глюкозата и захарозата може да се очаква и сходство в техния строеж.

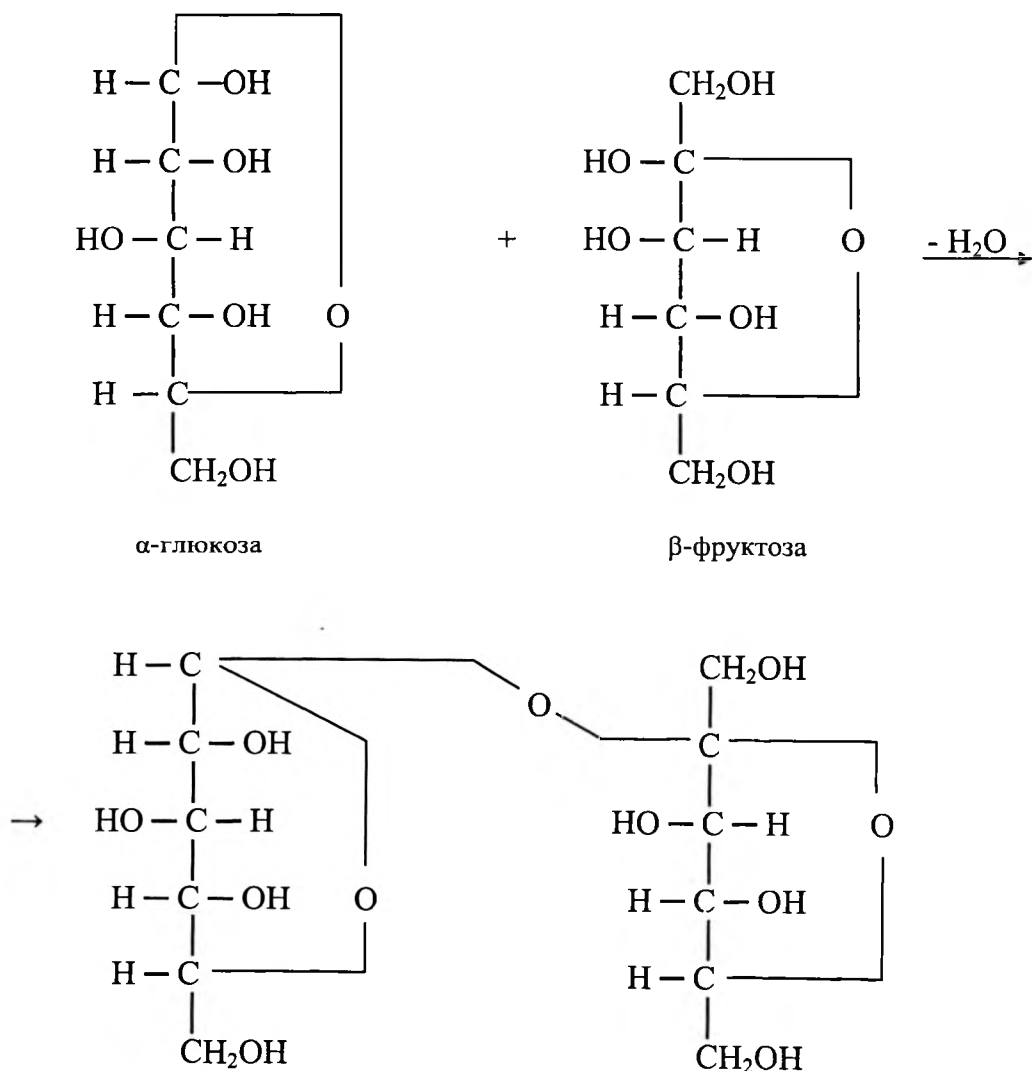
Както глюкозата, така и захарозата взаимодействат с прясно приготвен меден дихидроксид, при обикновена температура, като се получава прозрачен тъмносин разтвор от меден захарат – качествена реакция за многовалентен алкохол със съседни (вицинални) хидроксилни групи:



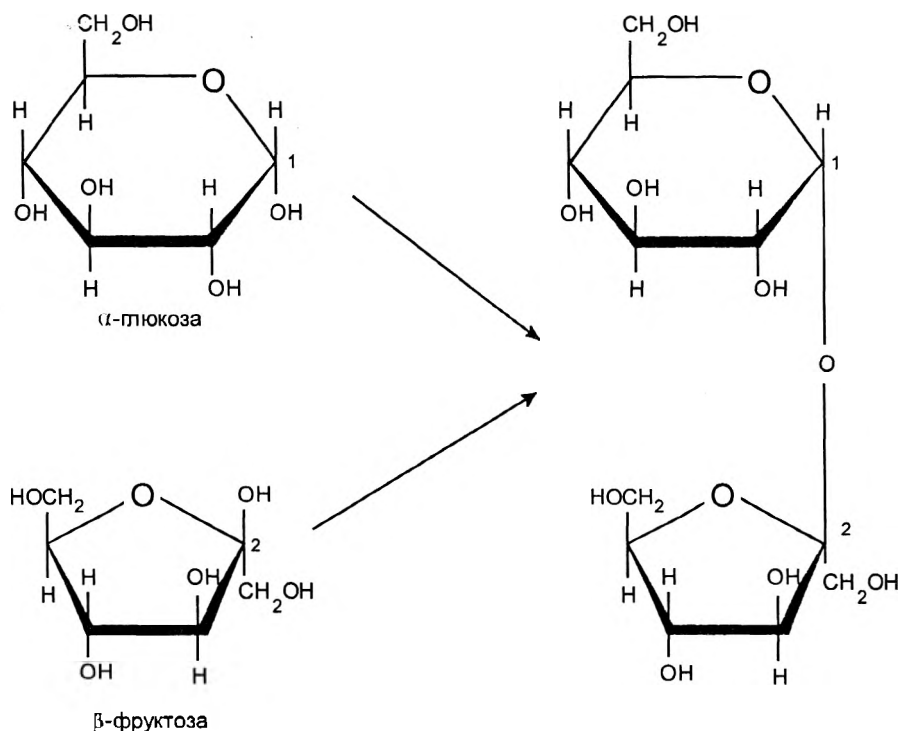
С амонячен разтвор на дисребърен оксид и с Фелингов реактив захарозата не реагира. Следователно, за разлика от глюкозата, в молекулата на захарозата няма свободна алдехидна група – т.е. тя не е редукирна захар. Ако обаче се вари предварително воден разтвор на захароза в присъствие на минерална киселина (солна или сярна), която действа каталитично, разтворът проявява редукионни свойства. Причината е, че при тези условия захарозата се хидролизира до глюкоза и фруктоза, които са добри редуktори:



От тук може да се направи извод, че молекулата на захарозата може да се разгледа като получена от една молекула α -глюкоза и една молекула β -фруктоза, свързани чрез отделяне на молекула вода между тях. Доказано е, че водата се отделя от гликозидните хидроксилни групи на глюкозата и фруктозата, които участват с пръстенните си форми. Това е причината захарозата да няма редуccionни свойства:



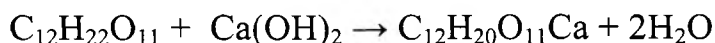
Доказано е, че в молекулата на захарозата глюкозният остатък е α -форма, а фруктозният – β -форма. Това добре се вижда в перспективната формула на захарозата:



От проекционната и перспективната формула на захарозата се вижда, че шестатомният пръстен на глюкозата е запазен, докато този на фруктозата е петатомен. След хидролиза последният изомеризира и се превръща в шестатомен, който е характерен за свободната фруктоза.

Захарозата може да се хидролизира не само в присъствие на киселина, но и под действието на ензима инвертаза (захараза). Сместа от равни количества глюкоза и фруктоза, която се получава при хидролиза на обикновена захар, се нарича инвертна захар. Инвертната захар трудно кристализира, поради което се използва като заместител на пчелния мед, който е естествена инвертна захар.

Тъй като захарозата съдържа алкохолни хидроксилни групи, тя може да се естерифицира и да взаимодейства с метални хидроксида. Така например разтвор от варно мляко ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) се избистря, ако към него се прибави захароза, тъй като се образува разтворим калциев захарат:



Обикновената захар ферментира, тъй като спиртните дрожди съдържат ензима инвертаза, под действието на който тя се хидролизира на глюкоза и фруктоза, които директно ферментират до етилов алкохол. Усвояването на захарозата от организма също става след предварителната и хидролиза.

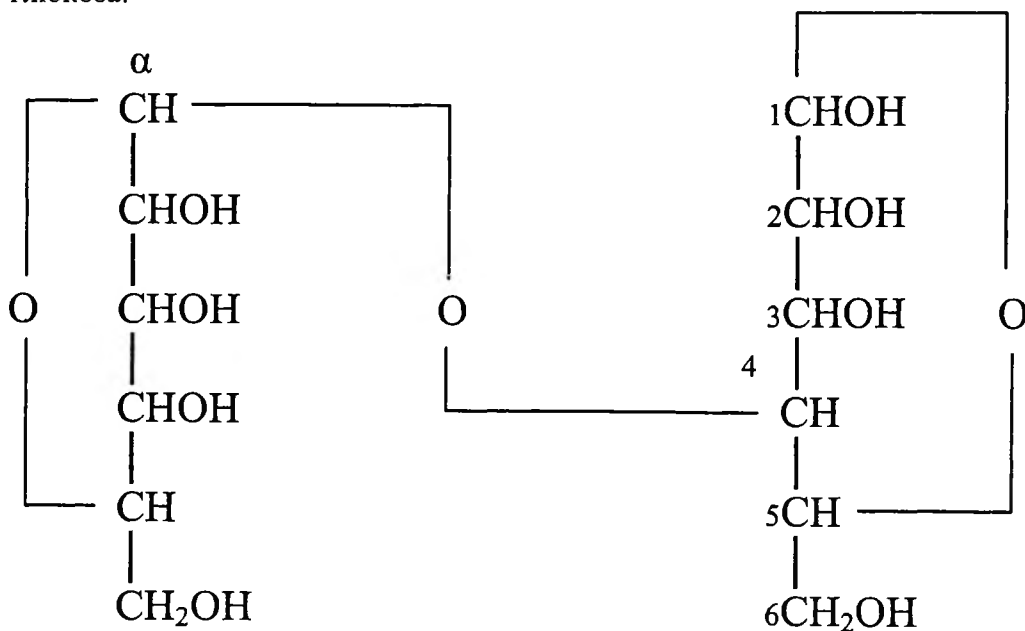
Концентрираните захарни разтвори (64%) действат слабо антисептично, поради което се използват за консервиране на плодове във вид на сладка и мармалади.

Със същия молекулен състав като захарозата $C_{12}H_{22}O_{11}$ са известни и други дизахариди като малтоза, лактоза и др. Те се различават от захарозата по вида и начина на свързване на двата монозахаридни остатъка.

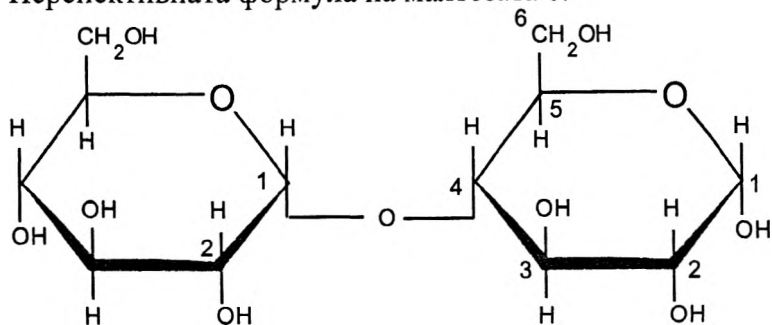
2. Дизахариди от монокарбонилен тип на свързване. Малтоза (скорбелена захар) $C_{12}H_{22}O_{11}$.

При захаридите от монокарбонилен тип на свързване обезводняването става между гликозидната група на единия монозахарид и хидроксилната група на четвърто или шесто място при втория монозахарид. Тук спадат малтозата, целобиозата, лактозата и др.

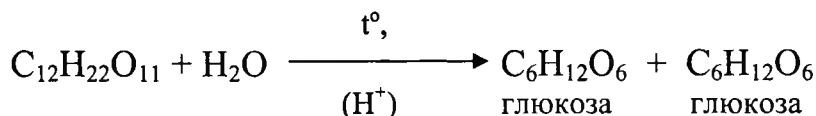
При малтозата свързването между двата монозахарида (α -глюкоза) става посредством гликозидната група на едната молекула глюкоза и алкохолната хидроксилна група на четвърто място на втората молекула глюкоза:



Перспективната формула на малтозата е:



От показаните формули на малтозата се вижда, че тя има свободна гликозидна група. Ето защо тя е редуцивна захар. Тя редуцира амонячния разтвор на дисребърен оксид и Фелинговия реактив. Следователно тя има доста сходни свойства с глюкозата. Различава се от нея по това, че може да се хидролизира, при което се получават две молекули глюкоза:



Малтозата е безцветно кристално вещество. Използва се като заместител на обикновената захар, но е по-малко сладка от нея.

Малтозата е основно звено в изграждането на молекулата на нишестето. Тя се получава чрез ензимна хидролиза на нишесте под действие на ензима амилаза.

Аналогичен строеж имат лактозата (млечна захар), която се съдържа в млякото на бозайниците, и целобиозата, която е основна структурна единица в изграждането на молекулата на целулозата.

VII. Незахароподобни полизахариди. Нишесте и целулоза

Молекулите на полизахаридите са изградени от голям брой монозахаридни остатъци. За разлика от монозахаридите те нямат сладък вкус и са много малко разтворими във вода. Застъпени са широко както в растителни, така и в животински организми, където играят главно роля на резервна храна и на скелетно вещество. Незахароподобните полизахариди са високомолекулни въглехидрати. Едни от най-важните и най-разпространените полизахариди са нишестето и целулозата.

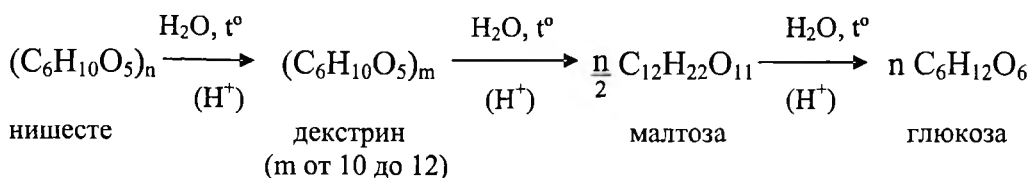
1. Нишесте (скорбяла) $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$

Нишестето е първият видим продукт на фотосинтезата, извършваща се в зелените части на растенията. Образованите нишестени зърна се раз-

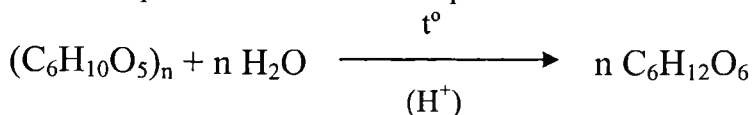
граждат под действие на ензими до разтворими захари. Чрез растителните сокове последните се транспортират до корените, семената и др., където ензимно се ресинтезира специфично за растението нишесте. Това нишесте служи като резервна храна. Особено богати на нишесте са оризът (85%), пшеницата (75%), царевичата (72%), картофите (25%). От тях нишестето се добива технически чрез механичното му отмиване с вода.

Нишестето е бял хигроскопичен прах, без вкус, малко разтворим в студена вода. Рентгенографският анализ показва, че то има микрокристален строеж. В гореща вода набъбва, след което дава колоиден разтвор, който при охлаждане се превръща в нишестен клей. При нагриване нишестето се овъглява, без да се стапя.

Качествено нишестето може да се докаже с алкохолен разтвор на йод, с който то дава характерно синьо-виолетово оцветяване, и обратно – йод се доказва с нишесте. Качественият анализ показва, че нишестето съдържа въглерод, водород и кислород. За разлика от монозахаридите нишестето не редуцира Фелингвия разтвор и амонячен разтвор на дисребърен оксид. Следователно нишестето не съдържа свободна алдехидна група. Ако обаче се вари разтвор на нишесте в присъствие на минерална киселина (солна или сярна), то се хидролизира, като се минава междинно през нишестени декстрини, малтоза и се стигне до глюкоза, които имат редукиционни свойства. По такъв начин хидролизата на нишестето става на степени, като молекулната маса на междинните продукти постепенно намалява. Глюкозата е основен градивен елемент на молекулата на нишестето. Всеки глюкозен остатък $C_6H_{10}O_5$ е произлязъл от молекула глюкоза чрез отнемане на молекула вода.



където n е броят на глюкозните остатъци, като $n > m$. Сумарно процесът на пълната хидролиза на нишестето протича по схемата:

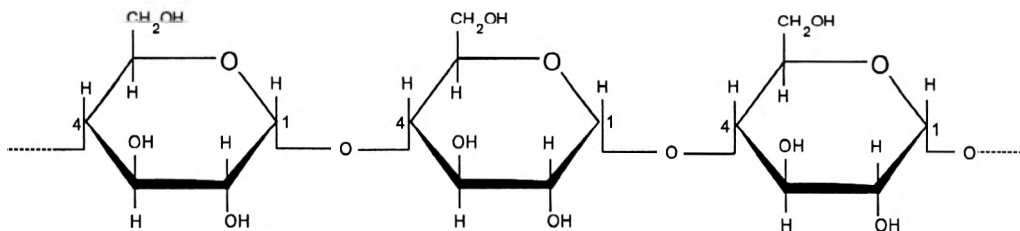


Хидролизата на нишестето може да протече и при обикновена температура под действието на ензимите амилаза или диастаза – ензими, доста разпространени в растителния и животинския свят. Ензимната хидролиза води до получаването на малтоза, а под действие на ензима

малтаза – до глюкоза. Броят на глюкозните остатъци в различните молекули на нишестето е от 200 до 6000. Следователно нишестето е природен полимер. То е смес от макромолекули с различни молекулни маси, като средната му молекулна маса варира от 30000 до 1000000. Макромолекулите на нишестето се различават по структура. В едни от тях глюкозните остатъци са свързани линейно, в права верига, а при други – глюкозните остатъци са свързани в разклонена верига.

Химически нишестето е нееднородно. То е смес от две вещества – амилоза (20-30%) и амилопектин (70-80%). Формата на макромолекулата на амилозата е линейна (с различна дължина на веригата), като броят на глюкозните остатъци е от 200 до 1000. Средната молекулна маса на амилозата е 32000 до 160000. Формата на макромолекулата на амилопектина е силно разклонена, като броят на глюкозните остатъци варира от 600 до 6000. Средната молекулна маса на амилопектина е от 100000 до 1000000. Разклонената верига на амилопектина се състои от къси глюкозидни вериги от по 20-25 глюкозни остатъка. Амилозата се разтваря във вода, като образува колоиден разтвор и оцветява йода в синьо. Амилопектинът е неразтворим във вода и оцветява йода във виолетово.

Установено е, че макромолекулите на нишестето са изградени от остатъци на α -глюкоза, като са нагънати спираловидно в пространството:

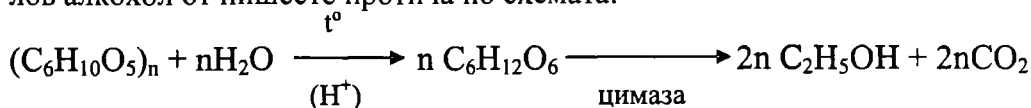


Наличието на хидроксилни групи в макромолекулите на нишестето определя възможността то да се естерифицира. Получените естери нямат практическо значение.

Нишестето е основна въглехидратна храна на живите организми. То се усвоява след предварителната му хидролиза под действието на ензима амилаза. Получената глюкоза е храна за всички клетки. Излишната глюкоза се складира в черния дроб под формата на гликоген. По строеж гликогенът стои близо до амилопектина, но веригата му е по-силно разклонена и се състои от по-малък брой глюкозни остатъци (10-12) в отделните и клонове. По такъв начин макромолекулата на гликогена е почти сферична. Средната му молекулна маса се движи в границите от 4000000 до 14000000. Гликогенът служи за резервна храна, като при нужда се разг-

ражда до глюкоза. Гликогенът се съдържа и в мускулната тъкан, където при физическо натоварване се разпада до млечна киселина.

Нишестето се използва за получаване на глюкоза, алкохол, ацетон, глицерол. Намира приложение и при получаването на витамини и антибиотици. Получените при частичната хидролиза на нишестето декстрини се използват за приготвяне на декстринови лепила. Получаването на етилов алкохол от нишесте протича по схемата:



Колата или нишестеният клей се използват за колосване на памучни тъкани.

2. Целулоза $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$

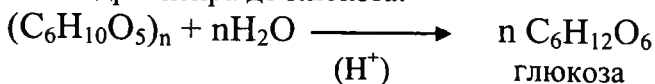
Целулозата е най-разпространеното органично съединение в природата. Тя изгражда стените на растителните клетки, т.е. скелетната част на растенията. Най-чиста природна целулоза е памукът, който съдържа целулоза до 98%. Тя е главна съставна част на лена и конопа. Дървесината съдържа до 50% целулоза. Ежегодно растенията синтезират около 10^{11} тона целулоза.

Целулозата е бяло влакнесто вещество без вкус. Рентгенографският анализ показва, че тя има кристална структура. Дългите нишковидни целулозни макромолекули са ориентирани по дължината на влакната. Тази структура се нарича влакнеста или фазерна. Отделните макромолекули са свързани чрез водородни връзки в снопчета (нишки).

Поради водородните връзки между целулозните макромолекули, целулозата е неразтворима във вода и в повечето органични разтворители. Тя се разтваря добре в Швайцеров реактив (амонячен разтвор на меден дихидроксид) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$, поради това, че се получава разтворимо комплексно съединение. Също на химичните промени се дължи разтварянето и в концентрирана солна киселина, в солнокисели разтвори на цинков и калаен дихлорид. При нагряване целулозата се овъглява, без да се стапя. Запалена, тя гори.

Целулозата е природно високомолекулно съединение. Нейната макромолекула е изградена от голям брой глюкозни остатъци. Молекулната и формула е подобна на нишестето $-(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$, но n е много по-голямо: при нишестето n е до 6000, а при целулозата – до 30000.

При продължително варене в разтвор на минерални киселини целулозата се хидролизира до глюкоза:



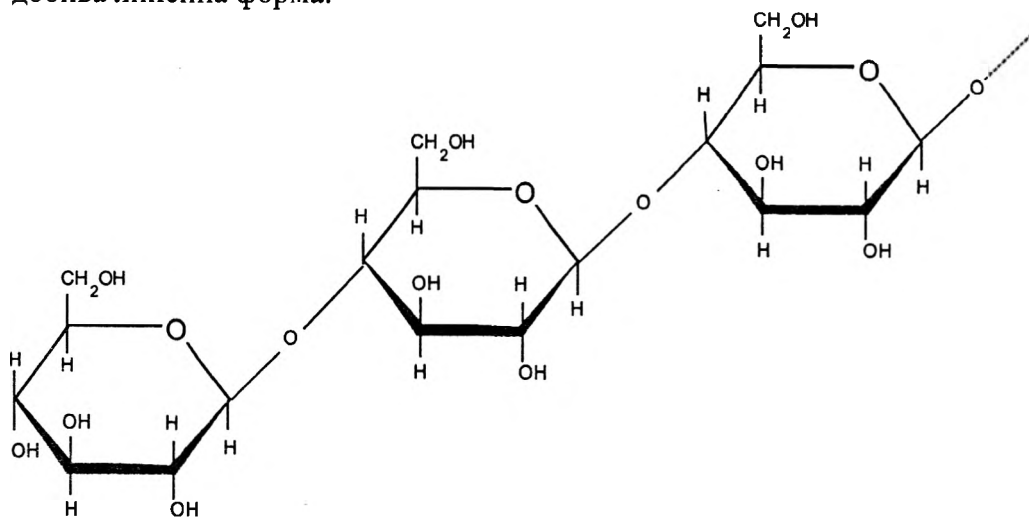
При хидролиза на ди- и полизахариди се установява равновесие между карбонилната и двете циклични форми (α и β) в разтвора на получената глюкоза.

Под действието на $\text{K}_2\text{H}_2\text{SO}_4$ и след промиване с вода чистата целулоза се превръща в амилоид, който запълва порите на хартията. Получава се пергаментна хартия.

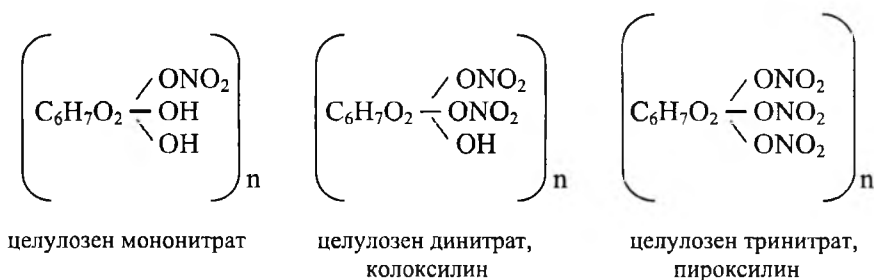
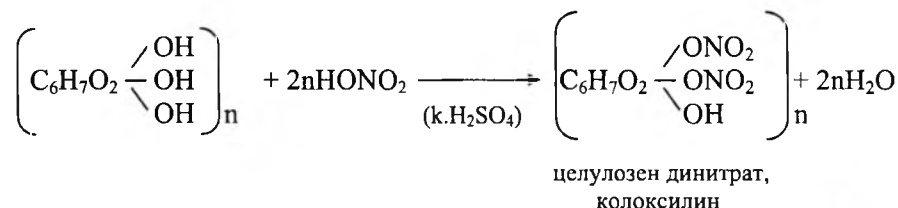
Под действието на концентрирана NaOH целулозата набъбва, накъдря се по дължина, придобива лъскавина и по-голяма здравина. Нарича се мерсеризирана.

Хидролизата на целулозата може да протече и ензимно под действието на ензима целулаза, който я разгражда до дизахарида целобиоза. Хидролизата на целулозата има голямо значение за получаване на глюкоза от дървесни отпадъци. В човешкия организъм липсва ензимът целулаза, поради което целулозата не е храна за хората.

Целулозата се различава от нишестето по броя, вида и пространственото разположение на глюкозните остатъци. Броят на глюкозните остатъци е различен и може да достигне до 30 000, което съответства на молекулна маса от 500 000 до 20 000 000. Глюкозните остатъци са свързани линейно, изключително еднопосочно, без разклонение на веригата. За разлика от нишестето макромолекулите на целулозата са изградени от остатъци на β -глюкоза. Чрез това свързване всеки втори глюкозен остатък от веригата е завъртян на 180° спрямо предходния, с което молекулата добива линейна форма:

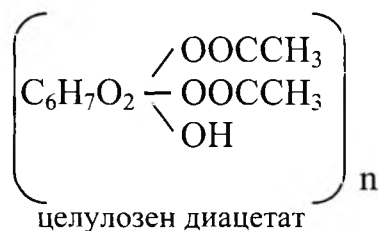


Целулозната молекула съдържа по три хидроксилни групи на всеки глюкозен остатък: $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$. Тя е многовалентен алкохол. В зависимост от условията могат да се естерифицират различен брой хидроксилни групи. Голямо практическо значение имат естерите на целулозата с азотната киселина – целулозните нитрати, и с оцетната киселина – целулозните ацетати. Целулозните нитрати се получават под действието на нитрирна смес (2 части конц. H_2SO_4 и 1 част конц. HNO_3):



Целулозните нитрати приличат на памука, но са по-лесно запалими от него. Частичното нитриране на целулозата се използва при производството на изкуствена кожа и нитроцелулозни лакове. При разтваряне на целулозен динитрат в смес на алкохол и етер се получава колодий, който се използва в медицината при покриване на рани (образува се защитна корица). От колоксилин и камфор се получава пластмасата целулоид, която независимо от лесната и запалимост дълго време се е използвала за производството на киноленти. Пироксилинът при обработката му с ацетон се използва за получаване на бездимен барут.

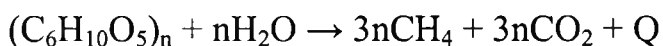
Естерите на целулозата с оцетната киселина се наричат целулозни ацетати:



Целулозните ацетати имат предимство пред целулозните нитрати с това, че са незапалими. Те се използват за получаване на лакове. От целулозен ацетат и камфор се получава негорливата пластмаса целит, която се използва за производство на киноленти. При обработката на целулозен диацетат с камфор се получава друга пластмаса – целон, която се използва като електроизолатор и за производството на нечупливо стъкло. Голяма трайност и здравина има ацетатната коприна, която се получава от разтвори на целулозни ацетати в органични разтворители.

Във вид на влакнести материали целулозата се използва за производството на тъкани. Получената от дървесина целулоза служи за производството на хартия. Целулозата гори.

Ферментацията е биохимичен процес, който се извършва с въглехидратите под действие на ензими. Според основния продукт на ферментацията тя бива: алкохолна, маслено кисела, млечно кисела, оцетно кисела, метанова и др. Метановата ферментация на целулозата и на полупродуктите на нейната хидролиза протича по уравнението:



VIII. Съпоставяне на свойствата на глюкозата, фруктозата, захарозата, нишестето и целулозата

1. Физични свойства

Всички въглехидрати се срещат в твърдо агрегатно състояние. Монозахаридите (глюкоза и фруктоза) и дизахаридите (захароза) са безцветни кристални вещества, добре разтворими във вода и със сладък вкус. Сладкият им вкус се дължи на натрупването на голям брой хидроксилни групи в молекулите им. При нагряване те се стопяват, карамелизират и накрая се овъгляват с отделяне на водни пари. Фруктозата се разтваря в C_2H_5OH . Нишестето е прахообразно вещество с микрорекристална структура, а целулозата е вещество с влакнеста или фазерна структура. Нишестето и целулозата са без цвят и без вкус. Нишестето е малко разтворимо в гореща вода, като образува колоиден разтвор. Целулозата е неразтворима във вода. Причина за това са водородните връзки между целулозните макромолекули. Тя се разтваря добре в Швайцеров реактив $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$, конц. HCl и солнокисели разтвори на калаен и цинков дихлорид. Полизахаридите са нелетливи. При нагряване се овъгляват, без да се стопяват.

Въглехидратите имат еднакъв качествен състав. Молекулите им са изградени от три елемента: въглерод, водород и кислород. Молекулната маса на отделните класове въглехидрати е различна. Най-малка е тази на

монозахаридите. Молекулите на дизахаридите могат да се разглеждат като получени от две молекули монозахарид с отделяне на молекула вода между тях, а молекулите на полизахаридите нишесте и целулоза – като получени от много молекули монозахариди чрез отделяне на много молекули вода между тях.

Докато глюкозата, фруктозата и захарозата са нискомолекулни вещества, нишестето и целулозата са високомолекулни вещества. Количествените натрупвания на монозахаридни остатъци водят до преход от монозахариди към олигозахариди и полизахариди. Докато монозахаридите и дизахаридите имат строго определена молекулна маса, еднаква за всички молекули, то полизахаридите имат различни по маса молекули и затова се характеризират със средна молекулна маса. В следната таблица е показан съставът, строежът и молекулната маса на разглежданите въглехидрати:

Състав на въглехидратите	Молекулна маса	Строеж
глюкоза $C_6H_{12}O_6$	$M = 180$. Молекулната маса е еднаква за всички молекули	Пентахидроксиалдехид Молекулна кристална решетка
фруктоза $C_6H_{12}O_6$	$M = 180$. Нискомолекулно съединение, както и глюкозата	Пентахидроксикетон Молекулна кристална решетка
захароза $C_{12}H_{22}O_{11}$	$M = 342$. Молекулната маса е еднаква за всички молекули. Нискомолекулно съединение.	Полихидроксилно съединение с дикарбонил тип на свързване на монозните остатъци. Молекулна решетка.
нишесте $(C_6H_{10}O_5)_n$	$M = 30\,000 - 1\,000\,000$. Молекулната маса е различна за отделните молекули. Високомолекулно съединение	α -глюкозните остатъци са свързани в прави и в разклонени вериги. Има зърнеста структура.
целулоза $(C_6H_{10}O_5)_n$	$M = 200\,000$ до $20\,000\,000$. Молекулната маса е различна за отделните молекули. Високомолекулно съединение.	β -гликозидно свързване с образуване на прави вериги. Има влакнеста (фазерна) структура.
Всички въглехидрати са многовалентни алкохоли.		

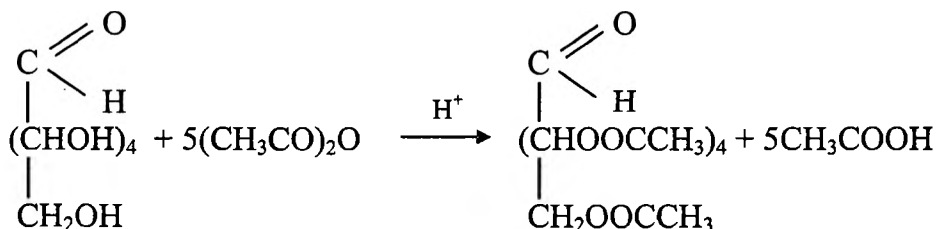
Причината за съществените различия в свойствата на монозахаридите, дизахаридите и полизахаридите се дължат на различията в строежа на въглехидратите и стойността на молекулните им маси. С увеличаване на броя на глюкозните остатъци настъпват съответни изменения и в свойствата на въглехидратите.

2. Химични свойства

Поради сходство в състава и строежа на въглехидратите има известно сходство и в техните химични свойства.

2.1. Естерификация.

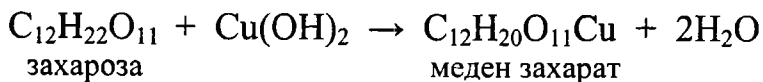
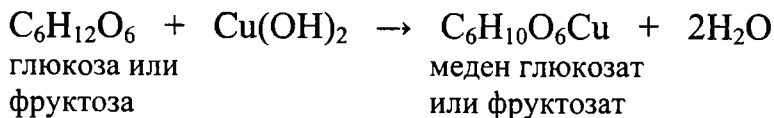
Като многовалентни алкохоли всички въглехидрати могат да се естерифицират, като се получават съответните естери. При естерификация на глюкозата с оцетен анхидрид се получава пентаацетилглюкоза:



Голямо значение имат естерите на целулозата с азотна киселина (целулозните нитрати) и с оцетната киселина (целулозните ацетати) за получаване на лакове, пластмаси (целулоид, целит, целон), изкуствена коприна, взривни вещества.

2.2. С прясно утаен $\text{Cu}(\text{OH})_2$ при стайна температура

Независимо от това, че всички въглехидрати са многовалентни алкохоли, само тези, които са разтворими във вода, реагират при стайна температура с прясно утаен $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Утайката се разтваря и се получава характерното за поливалентни алкохоли тъмносино оцветяване. Така реагират моно- и олигозахаридите:

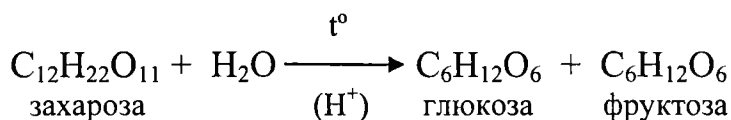


2.3. Хидролиза

Основно различие в химичните свойства на въглехидратите е участието им в процеса хидролиза. Монозахаридите не хидролизират. Олиго- и полизахаридите хидролизират, като краен продукт на хидролизата са монозахариди.

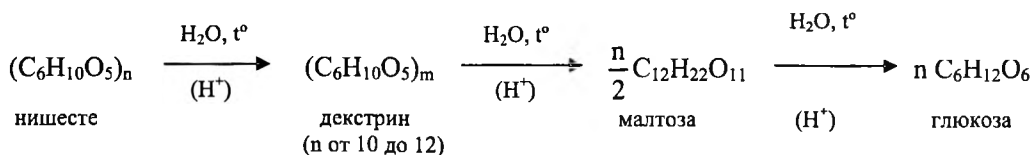
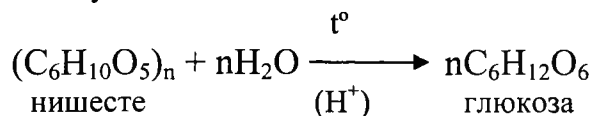
а) Хидролиза на захароза

Под действието на минерални киселини или в присъствие на ензима инвертаза захарозата хидролизира. Като краен продукт на хидролизата се получават равни количества глюкоза и фруктоза (инвертна захар):



б) Хидролиза на нишесте

В кисела среда протича хидролизата на нишестето. Като краен продукт се получава глюкоза:



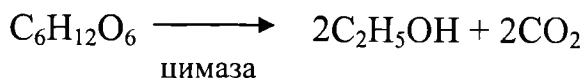
в) Хидролиза на целулоза

При варене на целулоза в разтвор на солна или сярна киселина тя се хидролизира до глюкоза. Хидролизата на целулозата има голямо значение за получаване на глюкоза от дървесни отпадъци. (виж „Целулоза“)

2.4. Ферментация

Ферментацията е биохимичен процес, който се извършва с въглехидратите под действие на ензими като катализатори. Тя може да бъде алкохолна, млечнокисела, оцетнокисела, метанова и др.

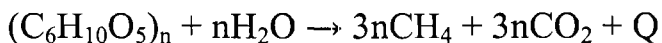
Глюкозата и фруктозата ферментират под действието на ензима цимаза до етилов алкохол:



Глюкозата и фруктозата участват и в оцетнокисела, млечнокисела, масленокисела и други видове ферментация.

Захарозата също ферментира, тъй като дрождите съдържат ензима инвертаза, под действие на който тя се хидролизира до глюкоза и фруктоза, които по-нататък директно ферментират.

Метановата ферментация на целулозата и на полупродуктите на нейната хидролиза протича по уравнението:

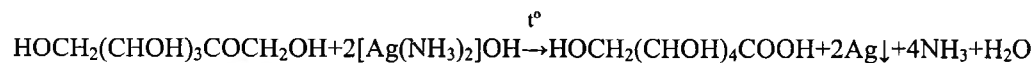
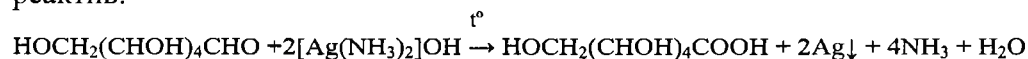


2.5. Химични свойства, характерни само за монозахариди

– Редукционни свойства

Твърде голямата молекула на незахароподобните полизахариди (нишесте и целулоза) обяснява липсата на редукционни свойства при тях. Оставашите в края на отделните макровериги свободни карбонилни групи са процентно много малка част от голямата полизахаридна молекула, така че свойствата им не могат да се проявят.

Редукционни свойства имат глюкозата и фруктозата. В алкална среда те редуцират амонячния разтвор на дисребърен оксид и Фелинговия реактив:



Причината за редукционните свойства на фруктозата (за разлика от кетоните) се дължи на факта, че в алкална среда тя изомеризира до глюкоза.

В кисела среда умерени окислителители като разредена HNO_3 и Br_2 -вода окисляват глюкозата до глюконова киселина, а фруктозата не се променя – начин за разпознаването им.

По-силни окислителители като концентрирана HNO_3 окисляват глюкозата до захарна киселина, а молекулата на фруктозата се разпада при кетонната група и получените две половини се окисляват по-нататък до съответните киселини.

Захарозата не притежава редукционни свойства, тъй като тя е дизахарид с дикарбонилен тип на свързване – т.е. няма свободна карбонилна група

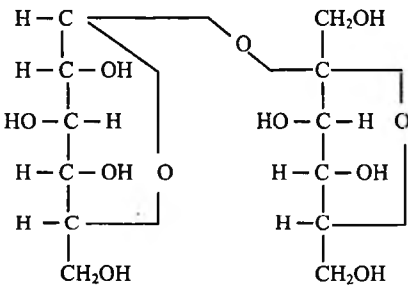
– Присъединителни реакции

С карбонилната си група монозахаридите участват в почти всички присъединителни реакции, характерни за алдехидите и кетоните.

– Получаване на глюкозиди (полуацетали)

На следната таблица са съпоставени състава, строежа и свойствата на изучените въглехидрати:

Сравнително разглеждане на въглехидрати

	Глюкоза, фруктоза	Захароза	Нишесте и целулоза
Химична формула	$C_6H_{12}O_6$	$C_{12}H_{22}O_{11}$	$(C_6H_{10}O_5)_n$
Полу-структурни (рационални) формули	$ \begin{array}{c} H-C=O \\ \\ (CHON)_4 \\ \\ CH_2OH \\ \\ CH_2OH \\ \\ C=O \\ \\ (CHON)_3 \\ \\ CH_2OH \end{array} $		$ \left[C_6H_7O_2 \begin{array}{l} \nearrow OH \\ \searrow OH \\ \searrow OH \end{array} \right]_n $
Хидролиза	не хидролизират	$ C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \xrightarrow[H^+ \text{ ензими}]{t^\circ} C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6 $ глюкоза фруктоза	$ (C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O \xrightarrow[H^+ \text{ ензими}]{t^\circ} nC_6H_{12}O_6 $ глюкоза
Качествени реакции			
Ag_2O –	+ сребърно огледало	– след хидролиза протича	– след хидролиза протича
$Cu(OH)_2$ при обикновени условия	+ бистър тъмносин разтвор	+ бистър тъмносин разтвор	–
$Cu(OH)_2$ при t°	Cu_2O керемидено-червена утайка	след хидролиза протича	след хидролиза протича
Иодна проба	–	–	+
Други свойства			
Естерификация	+	+	+
Спиртна ферментация	+	след хидролиза протича	след хидролиза протича

ПРИЛОЖЕНИЯ

Полезно е да знаете, че:

- алкани, алкени, алкини и арени могат да се различат по пушливостта на пламъка: алканите горят със синкав пламък, алкените – със слабо пушлив пламък, алкините – с пушлив пламък, арените – със силно пушлив пламък.

- Алкилхалогенидите, запалени горят, като контурите на пламъка са оцветени в зелено. При горенето се отделя халогеноводород, а йодните производни дават и I_2 .

- Първични, вторични и третични алкохоли при окисление образуват различни продукти, което дава възможност да се установи строежът им. При окисление на първични алкохоли се получават алдехиди, на вторични – кетони. При по-енергично окисление от алдехидите се получават карбоксилни киселини, а от кетоните – смес от карбоксилни киселини. Третичните алкохоли при умерено окисление не се променят, а при енергично окисление се дехидратират до алкени, а те се окисляват до карбоксилни киселини и кетони.

- Фенолът обезцветява бромна вода без катализатор. Получава се бяла утайка от 2, 4, 6 – трибромфенол. Фенолът при нитриране с разредена HNO_3 на студено, образува краен продукт 2, 4, 6 – тринитрофенол, пикринова киселина – жълти кристали.

- Мравчената киселина като хидроксиалдехид проявява редуционни свойства и се окислява от слаби окислителни – амонячен разтвор на Ag_2O , прясно утаен $Cu(OH)_2$ и Фелингов разтвор.

Мравчената киселина под действие на к. H_2SO_4 при нагряване отделя CO и H_2O .

- Олеинова киселина и други мастни ненаситени киселини обезцветяват разтвор на $KMnO_4$ и бромна вода

- Бензоена и салицилова киселина при умерено нагряване сублимират. При бързо нагряване се декарбоксилват съответно до бензен и фенол с различна специфична миризма.

Салицилова киселина с разтвор на $FeCl_3$ дава характерно виолетово оцветяване.

- Анилинът при обикновени условия и без катализатор обезцветява бромна вода, като се отделя бяла утайка от 2, 4, 6 – триброманилин.

- Глюкозата под действие на к. H_2SO_4 се обезводнява и овъглява.

ОРГАНИЧНИ СЪЕДИНЕНИЯ И ФУНКЦИОНАЛНИ ГРУПИ	КАЧЕСТВЕНИ РЕАКЦИИ ЗА ОТКРИВАНЕТО ИМ			ХИМИЧНА РЕАКЦИЯ
	РЕАКТИВ	ОПИСАНИЕ НА РЕАКТИВА	НАБЛЮДАВАНА ПРОМЯНА	
алкен.1, >C=C<	-бромна вода или -разреден р-р на KMnO_4 при обикновени условия	-жълт разтвор -розововиолетов разтвор	-обесцветяване -обесцветяване	$\text{R-CH=CH-R}_1 + \text{Br}_2 \longrightarrow \text{R}-\underset{\text{Br}}{\text{CH}}-\underset{\text{Br}}{\text{CH}}-\text{R}_1$ $\text{R-CH=CH-R}_1 + \text{O(KMnO}_4) + \text{H-OH} \longrightarrow \text{R}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{R}_1$
алкини, $-\text{C}\equiv\text{C}-$	-бромна вода или - разтвор на KMnO_4 при обикновени условия	-жълт разтвор -розововиолетов разтвор	-обесцветяване -обесцветяване	$\text{R-C}\equiv\text{C-R}_1 + 2\text{Br}_2 \longrightarrow \text{R-CBr}_2\text{-CBr}_2\text{-R}_1$ $\text{R-C}\equiv\text{C-R}_1 + 3\text{O(KMnO}_4) + \text{H-OH} \longrightarrow \text{R-COOH} + \text{R}_1\text{-COOH}$
само за алкини от типа $\text{R-C}\equiv\text{CH}$	-амонячен р-р на Ag_2O - $[\text{Ag(NH}_3)_2]\text{OH}$ - реактив на Толенс	безцветен разтвор	-бяла утайка от $\text{R-C}\equiv\text{C}^+\text{Ag}^-$ (сребърен алкинид)	$\text{R-C}\equiv\text{CH} + [\text{Ag(NH}_3)_2]\text{OH} \longrightarrow \text{R-C}\equiv\text{CAg}^+ + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
бензен	-нитрирна смес - к. HNO_3 и к. H_2SO_4	безцветна течност	-светложълта течност с миризма на горчиви бадеми - $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{HO-NO}_2 \xrightarrow{(\text{H}_2\text{SO}_4)} \text{C}_6\text{H}_5\text{-NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
хомолози на бензена	-разтвор на KMnO_4 при нагряване	-розововиолетов разтвор	-обесцветяване	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3 + 3\text{O(KMnO}_4) \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH} + \text{H}_2\text{O}$
едновалентни алкохоли- $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$ и от типа $\text{CH}_3\text{CH(OH)R}$	- I_2 и разтвор на NaOH при нагряване (йодо-формена проба)	кристалчета I_2 и няколко капки 10% р-р на NaOH	-светложълта утайка и характерна миризма от CHI_3	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH} + 4\text{I}_2 + 6\text{NaOH} \longrightarrow \text{HCOONa} + \text{CHI}_3 + 5\text{NaI} + 5\text{H}_2\text{O}$
многовалентни алкохоли- с $-\text{OH}$ групи при съседни въглеродни атоми	-пряко утаен Cu(OH)_2 в излишък от NaOH при обикновени условия	-светлосиня утайка	-разтваряне на утайката и получаване на тъмносин р-р	$2 \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CHOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} + \text{Cu(OH)}_2 \longrightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{O} \\ \\ \text{CHO} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} \begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \\ \text{OCH} \\ \\ \text{NOCH}_3 \end{array} \text{Cu} + 2\text{H}_2\text{O}$
феноли, $-\text{OH}$ група пряко свързана с бензеновото ядро	-виолетов лакмус -разреден р-р на FeCl_3	-виолетов разтвор -жълт разтвор	-червен разтвор -виолетов разтвор	$3\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{FeCl}_3 \longrightarrow [\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^+]\text{Fe}^{3+} + 3\text{HCl}$

ОРГАНИЧНИ СЪЕДИНЕНИЯ И ФУНКЦИОНАЛНИ ГРУПИ	КАЧЕСТВЕНИ РЕАКЦИИ ЗА ОТКРИВАНЕТО ИМ			ХИМИЧНА РЕАКЦИЯ
	РЕАКТИВ	ОПИСАНИЕ НА РЕАКТИВА	НАБЛЮДАВАНА ПРОМЯНА	
алдехиди, -CHO група	-амониачен р-р на Ag_2O , [$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2$]OH при нагряване	безцветен разтвор	сребърно огледало	$\text{R-CHO} + 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH} \xrightarrow{t} \text{RCOOH} + 2\text{Ag} + 4\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
	-фелингов разтвор - утайка от $\text{Cu}(\text{OH})_2$ при нагряване	-тъмносин разтвор -светлосиня утайка	керемидено червена утайка от Cu_2O	$\text{R-CHO} + 2\text{Cu}(\text{OH})_2 \xrightarrow{t} \text{RCOOH} + \text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$
кетони, R-CO-R_1	-р-р на KMnO_4 при нагряване	-розововиолетов разтвор	-обезцветяване	$\text{R-CO-R}_1 + 3\text{O}(\text{KMnO}_4) \longrightarrow \text{RCOOH} + \text{R}_1\text{COOH}$
метилкетони, CH_3	-йодоформена проба, как- то при $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, но при обикновена температура	кристалчета I_2 и ня- колко капки 10% р-р на NaOH	светложълта утайка и характерна миризма на CHI_3	
органични киселини, -COOH	виолетов лакмус	-виолетов разтвор	-оцветява се в червено	$\text{RCOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{RCOO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$
аминобензен (анилин) 	-разтвор на $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -хлорна вар	-оранжев разтвор твърдо бяло вещество	-черно оцветяване (анилиново черно) -розововиолетово оцветяване	
глюкоза $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	умерено окисляване с бромна вода	-жълт разтвор	-обезцветяване	$\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HBr} + \text{HBrO} \rightleftharpoons \text{HBr} + \text{O}$ $\text{HOCH}_2-(\text{CHOH})_4-\text{CHO} + \text{O}(\text{Br}_2\text{-вода}) \longrightarrow$ $\longrightarrow \text{HOCH}_2-(\text{CHOH})_4-\text{COOH}$
нишесте	йодна тинктура	-кафяв разтвор	-синьо оцветяване	
α -аминокиселини	алкохолен р-р на нинхидрин	безцветен разтвор	-синьовиолетово оцветяване	
белтъци и полипептиди	-биуретова реакция - р-р на CuSO_4 и р-р на NaOH		-синьовиолетово оцветяване	
	-ксантопротеинова реакция - к. HNO_3	-светложълта течност	-ярко жълто оцветяване	

Литература

1. *Близнаков, Г. и др.* Химия и опазване на околната среда за 9 клас. С., „Анубис“, 2002.
2. *Величкова, Л., Робова, Г.* Помагало по химия VII-XII клас. В. Търново, „Абагар“, 2004.
3. *Кирилъв, М. и др.* Химия и опазване на околната среда за 9 клас. С., „Булвест 2000“, 2002.
4. *Лазаров, Д., Петров, Г.* Химия за зрелостници и кандидат-студенти. С., „Просвета“, 2003.
5. *Манев, Ст. и др.* Химия и опазване на околната среда за 9 клас. С., „Просвета“ АД, 2002.
6. *Нанов, В. и др.* Химия и опазване на околната среда за 9 клас, С., „Рива“, „Прозорец“, „Просвета“ АД, 2001.
7. *Павлова, М. и др.* Химия и опазване на околната среда за 9 клас. С., „Педагог 6“, 2002.
8. *Пенчев, Ал. и др.* Химия и опазване на околната среда за 9 клас. С., „Лодос“, 2001.
9. *Петров, Г.* Органична химия. С., „Св. Кл. Охридски“, 1996.
10. *Робова, Г., Величкова, Л., Цветанов, Ст.*, Въпроси и задачи по химия за зрелостници и кандидат-студенти. В. Търново, „Абагар“, 1998.
11. *Шубанова, А.*, Органична химия за кандидат-студенти и ученици – теми. С., „Унискон“, 2001.
12. *Хауптман, З. и др.*, Органична химия. С., „Наука и изкуство“, 1985.

Ганка Робова, Лилия Величкова, ТЕМИ ПО ОРГАНИЧНА ХИМИЯ ЗА УЧЕНИЦИ И КАНДИДАТ-СТУДЕНТИ. Редактор *Иван Петров*. Компютърен дизайн на корицата *Борислав Ангелов*. Коректор *Златина Бончева*. Формат 70/100/16. Печатни коли 17,50. Печат "Абагар" АД. Издателство "Абагар", Велико Търново, бул. "Никола Габровски" 98. Главен редактор 062/64-78-14. Редактори 062/64-26-86. Организатор продажби 062/64-27-79. e-mail: abagar@dir.bg; publisher@abagar.net