УЧЕБНИК ПО ХИМИЯ

ЗА КАНДИДАТ-СТУДЕНТИ

ПО МЕДИЦИНА, СТОМАТОЛОГИЯ И ФАРМАЦИЯ

ОРГАНИЧНА ХИМИЯ

Авторски колектив
от катедра „Химия и биохимия“
при Медицински университет – София

УЧЕБНИК ПО ХИМИЯ

ЗА КАНДИДАТ-СТУДЕНТИ

ПО МЕДИЦИНА, СТОМАТОЛОГИЯ И ФАРМАЦИЯ

ОРГАНИЧНА ХИМИЯ

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 :)

Авторски колектив
от катедра „Химия и биохимия"
при Медицински университет – София

РЕГАЛИЯ 6

Щастието помага само на подготвения ум.
Луи Пастьор

ПРЕДГОВОР

Настоящият учебник е продължение на издадения вече „Учебник по химия за кандидат-студенти. Обща и неорганична химия“. Включва теоретичен материал по органична химия и е предназначен за подготовка на кандидат-студентите по медицина, стоматология и фармация. Написан е въз основа на одобрените от МОН учебници по „Химия и опазване на околната среда“ за гимназиалния курс, като са взети предвид изискванията за кандидатстудентските изпити по химия в медицинските университети в страната. Заедно с вече излезлия „Учебник по химия за кандидат-студенти. Обща и неорганична химия“ заместват многото гимназиални учебници, всеки от които дава необходими, но недостатъчни знания. По този начин авторите желаят да помогнат на кандидат-студентите, като им предлагат всичко необходимо, за да се справят успешно с кандидатстудентския изпит. От тях се изисква да развият тема и да решат няколко сравнително трудни логически задачи върху материал от неорганична и органична химия в изпитна обстановка. Не трябва да се забравя, че строго разграничаване на задачите на чисто неорганични и органични не е възможно. Много често примерите, използвани в общата и неорганична химия, са взети от подходящи места в органичната химия и обратно. Това означава, че подготовката наистина трябва да е всеобхватна и задълбочена.

Друга цел на учебника е да подпомогне чуждестранните кандидат-студенти към МУ – София. В рамките на подготвителния курс те трябва да придобият достатъчно познания по химия на български език, за да издържат изпитния тест. Тези знания ще са им от полза и като студенти – първокурсници, за да се справят по-лесно с предмета химия, който е основа на други дисциплини, изучавани в Медицинския университет.

Авторският колектив, както и на учебника по обща и неорганична химия, е от преподаватели в Катедра „Химия и биохимия“ в Медицинския факултет на МУ – София, с дългогодишен опит в преподаването и оценяването по химия. Авторите споделят горепосочената мисъл на Луи Пастьор – професор по химия, с основополагащ принос в областта на медицината, наречен „благодетел на човечеството“. Ние вярваме, че кандидат-студентите, които подготвят достатъчно ума си, ще се поздравят с успех и впоследствие ще бъдат наши студенти – медици, стоматолози и фармацевти, с които ще поемем заедно по нелекия път на познанието!

10.05.2004 г. София *Авторите*

ЗА КНИГАТА

На вниманието на кандидат-студентите по медицина, стоматология и фармация се предлага учебник за подготовка по органична химия, написан от дългогодишни и спитни преподаватели към Катедра „Химия и биохимия“ в МУ – София. Авторите са събрали на едно място и в достатъчен обем необходимия за конкурсния изпит материал по органична химия, разпръснат иначе в множество учебници. Учебникът ще бъде полезен при решаването на логически задачи. Научният редактор се е постарал, доколкото е възможно, темите да са максимално съобразени с условията на задачите за конкурсния изпит по химия, публикувани в разпространявания от Ректората на МУ – София, „Сборник от задачи за кандидатстудентски изпит по химия, 2004 г.“. За целта той е допълвал, където трябва, материала с подходящи примери.

Искрено вярвям, че учебникът ще бъде ценно помагало и за чуждестранните кандидат-студенти в МУ – София, преминаващи подготовка по химия в нашата Катедра.

10.05.2004 г.

Проф. д-р *В. Митев*, дбн,
ръководител на Катедра „Химия и биохимия“
към Медицинския факултет при МУ – София

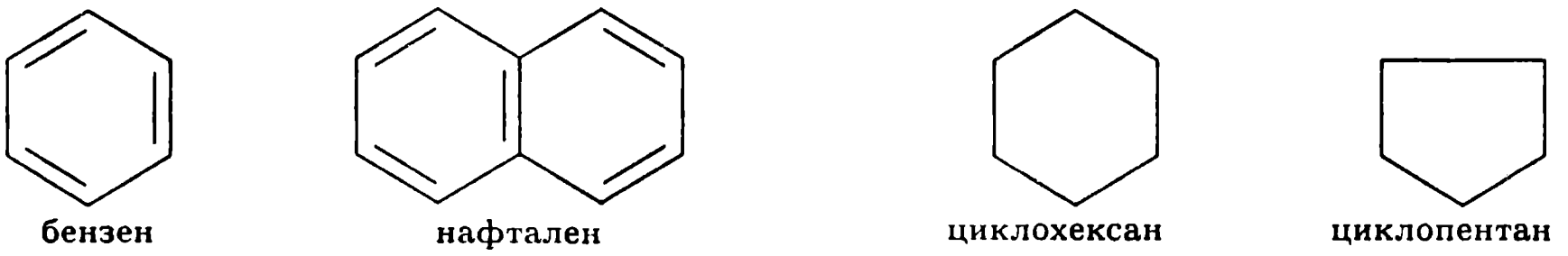
(17

ТЕОРИЯ ЗА СТРОЕЖА НА ХИМИЧНИТЕ СЪЕДИНЕНИЯ. СТРУКТУРНА ТЕОРИЯ

КЛАСИФИКАЦИЯ И НАИМЕНОВАНИЯ НА ОРГАНИЧНИТЕ СЪЕДИНЕНИЯ

Огромното многообразие на органичните съединения се дължи на способността на въглеродния атом да образува най-разнообразни вериги чрез ковалентни прости σ-връзки и сложни π-връзки.

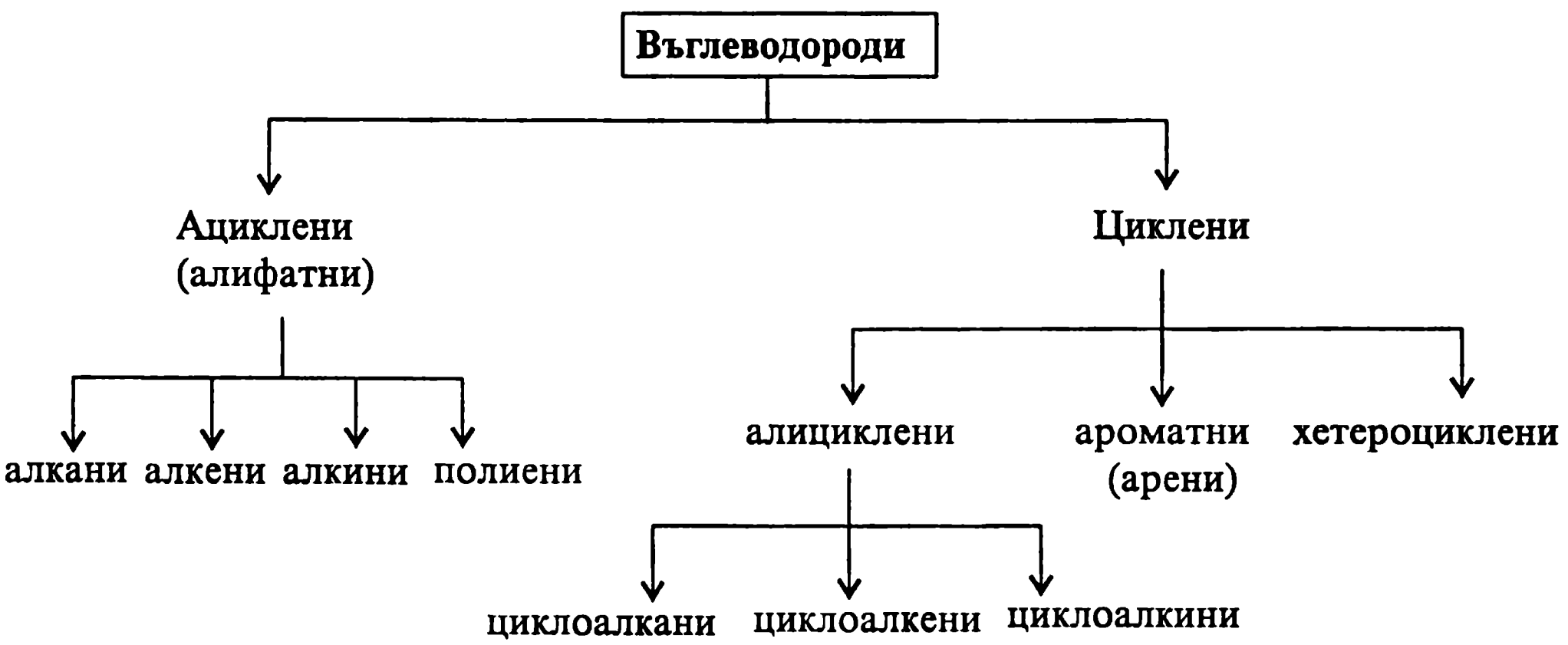
Според съвременната класификация органичните съединения се делят на две големи групи: **ациклени (алифатни, мастни)** и **циклени (пръстенни)**. В зависимост от съдържанието на прости и сложни връзки в молекулите на тези основни групи съединения те се делят на **наситени** – само с прости връзки, и **ненаситени** – съдържащи и сложни двойни или тройни връзки. Пръстенните съединения от своя страна се делят на **карбоциклени** и **хетероциклени**. Първите съдържат в пръстена само въглеродни атоми, а вторите съдържат още и азотни, серни или кислородни атоми. Карбоцикленитe съединения се делят на **ароматни**, съдържащи едно или повече бензенови ядра, и **алициклени** – несъдържащи бензенови ядра.



Фиг. 1. *Пръстенни съединения: а) ароматни; б) алициклени*

Всяка от изброените групи органични съединения се класифицира по-нататък въз основа на съдържащите се специфични атомни групи с определен химичен характер, наречени още **функционални групи**. Най-простите представители на органичните съединения са тези, изградени от въглерод и водород – наречени **въглеводороди**. Те са най-простите по състав органични съединения. Изградени са само от въглеродни и водородни атоми. Всички останали органични съединения могат да се разглеждат като произлезли от тях. Като се заместват водородни атоми със съответни функционални групи, се получават **производни на въглеводородите**. Всички органични съединения могат да бъдат разгледани като съставени от някакъв въглеводороден остатък + функционална група.

Въглеводородите и техните производни с една и съща функционална група образуват **хомоложни редове**. Това са дълги редове от вещества, в които два последователни члена се различават с една метиленова група: $>CH_2$. Членовете на един хомоложен ред се наричат **хомолози**. Те имат сходен строеж и химични свойства, а физичните им свойства се променят плавно с нарастване на молекулната им маса.



Класификация на въглеводородите

Алкани

Това са наситени въглеводороди, парафини. При тях всеки C-атом е свързан с четири прости σ-връзки с други атоми. Наименованието **парафини** произлиза от латинското „parum affinis“ – малко сродство, т.е. с малка химична активност.

Алканите образуват хомоложен ред с обща формула C_nH_{2n+2}, където $n = 1, 2, 3, \ldots$.

CH_4 **метан**

C_2H_6 или $CH_3–CH_3$ **етан**

C_3H_8 или $CH_3–CH_2–CH_3$ **пропан**

C_4H_{10} или $CH_3–CH_2–CH_2–CH_3$ **бутан**

C_5H_{12} или $CH_3–CH_2–CH_2–CH_2–CH_3$ **пентан**

C_6H_{14} или $CH_3–CH_2–CH_2–CH_2–CH_2–CH_3$ **хексан**
C_7H_{16} или $CH_3–CH_2–CH_2–CH_2–CH_2–CH_2–CH_3$ **хептан**
⋮
и т.н.

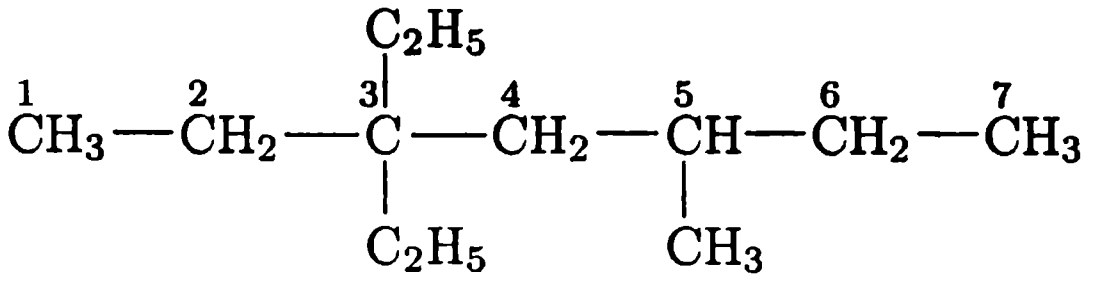
Наименованията на първите четири хомолога на алканите са тривиални, а тези на по-висшите хомолози се образуват по номенклатурата на IUPAC, като към корена на гръцкото наименование на цифрата, показваща броя C-атоми в алкана, се прибави окончанието – **ан**. За образуване на наименованията на по-сложните по строеж висши алкани са създадени следните правила по номенклатурата на IUPAC:

1. В молекулата на алкана се избира главна права верига (най-дългата C-верига) и названието на съответстващия на нея алкан дава основата на наименованието.

2. Главната C-верига се номерира от този край, до който най-близо има разклонение (въглеводороден остатък).

3. Наименованията на едновалентните въглеводородни остатъци (заместители) се образуват, като към корена на названието на съответния алкан се прибави наставката **-ил**. Например: —CH_3, метил; —C_2H_5, етил; —C_3H_7, пропил и т.н.

4. Наименованията на едновалентните въглеводородни остатъци към главната верига се пишат пред основното наименование на алкана, заедно с цифрата, показваща мястото на заместителя в главната верига. При наличието на няколко различни заместителя техните названия се записват в азбучен ред. Например:



3,3-диетил-5-метилхептан

Алкени

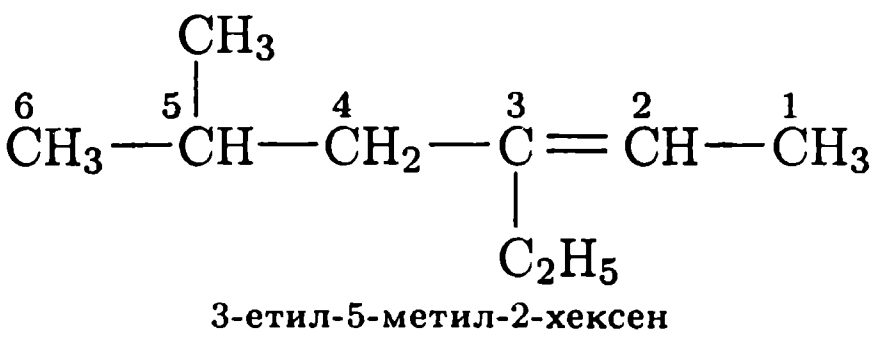
Това са въглеводороди с една двойна $\rangle C = C \langle$ връзка, олефини. Наименованието **олефини** произлиза от латинското „oleum“ – масло, и „affinis“ – сроден. Те образуват хомоложен ред с обща формула C_nH_{2n}, където $n = 2, 3, 4, \ldots$

C_2H_4 или $CH_2=CH_2$ **етен**
C_3H_6 или $CH_2=CH–CH_3$ **пропен**
C_4H_8 или $CH_2=CH–CH_2–CH_3$ **бутен**
⋮
и т.н.

По номенклатурата на IUPAC наименованията на тези хомолози се образуват от названията на съответните алкани със същия брой C-атоми, като окончанието **-ан** се замени с окончание **-ен**. За по-сложните алкени са въведени следните правила:

1. За главна се избира най-дългата права верига, която съдържа $\rangle C = C \langle$ връзката. Тя дава основата на наименованието на алкена.

2. Номерирането на главната верига започва от този край, до който е най-близо двойната връзка. Нейното положение се означава, като пред основното наименование се прибави цифрата, с която е означен въглеродният атом, от който започва двойната връзка. Наименованията на заместителите към главната верига се изреждат пред основното наименование по азбучен ред, заедно с цифрата, показваща мястото на заместителите към главната верига. Например:



3-етил-5-метил-2-хексен

Едновалентните остатъци от алкените се наричат алкенилови: $CH_2=CH-$, етенилов или винилов остатък; $CH_2=CH-CH_2-$, пропенилов или алилов остатък и т.н.

Алкини

Това са въглеводороди с една тройна $-C\equiv C-$ връзка. Те образуват хомоложен ред с обща формула: C_nH_{2n-2}, където $n = 2, 3, 4, \ldots$

C_2H_2 или $CH\equiv CH$ **етин или ацетилен**

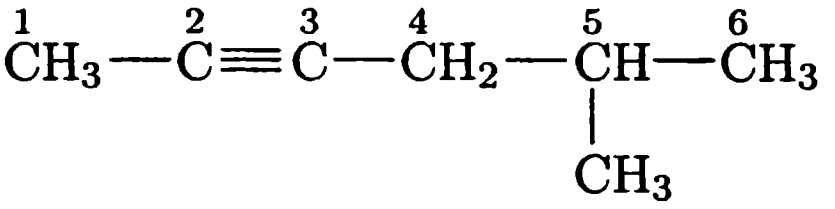
C_3H_4 или $CH\equiv C-CH_3$ **пропин**

C_4H_6 или $CH\equiv C-CH_2-CH_3$ **1-бутин**

$\vdots$

и т.н.

Наименованията на хомолозите с права С-верига по номенклатурата на IUPAC се образуват от названията на съответните алкани със същия брой С-атоми, като окончанието **-ан** се замени с **-ин**. При по-сложните алкини, съдържащи разклонена С-верига и с различно положение на тройната връзка, във веригата се прилагат същите правила на наименованията както при алкените. И в този случай веригата се номерира от този край на молекулата, до който е най-близко тройната връзка. Наример:

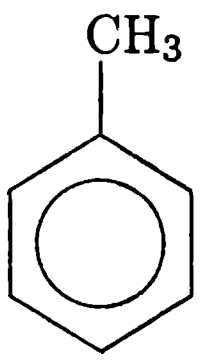


5-метил-2-хексин

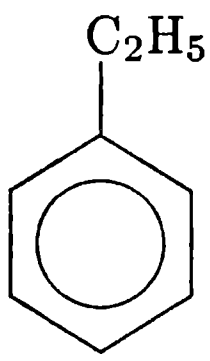
Арени

Това са ароматни въглеводороди, които се класифицират по структурното си сходство с бензена. Разглеждат се като бензен, заместен с един или повече въглеводородни остатъци. Бензеновият едновалентен остатък C_6H_5- се нарича **фенил**.

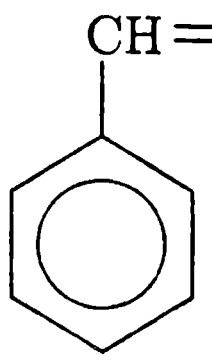
Оттук наименованията на подобните на бензена арени се получават по следния начин:



метилбензен (толуен)

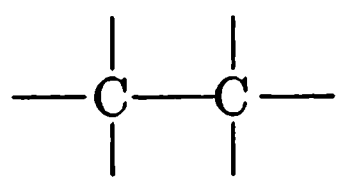
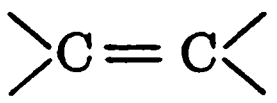
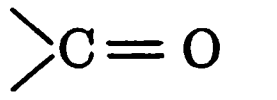
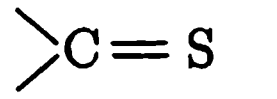


етилбензен (фенилетан)



етенилбензен (винилбензен, стирен)

Всички останали органични съединения могат да се разглеждат като образувани чрез заместване на един или повече водородни атоми в молекулите на даден въглеводород. Следователно органичните съединения могат да се представят като съставени от даден въглеводороден остатък + определена функционална група (заместител). На този принцип се образуват и наименованията на органичните съединения по IUPAC. Трябва да се познават наименованията на заместителите, използвани или като представка, или като окончание в названието на съединенията. На таблицата е дадена класификация на органичните съединения по функционални групи:

Група съединения	Наименования (като представка)	Функционална група	
		Формула	Наименования (като наставка)
Алкани	–		-ан
Алкени	–		-ен
Алкини	–		-ин
Халогенопроизводни	флуоро-	—F	–
Нитрозосъединения	нитрозо-	—NO	–
Нитросъединения	нитро-	$—NO_2$	–
Азиди	азидо-	$—N_3$	–
Амини	амино-	$—NH_2$	-амин
Хидроксиламини	хидроксиламино-	—NHOH	-хидроксиламин
Хидразини	хидразино-	$—NHNH_2$	-хидразин
Етери	алкокси-	—OR	-етер
Алкохоли	хидрокси-	—OH	-ол
Тиоалкохоли	меркапто-	—SH	-тиол
Алдехиди	оксо-	—CHO	-ал
Кетони	оксо-		-он
Тиокетони	–		-тион
Нитрили	циано-	—C≡N	-нитрил
Сулфонови киселини	сулфо-	$—SO_3H$	-сулфонова к-на
Карбоксилни киселини	карбокси-	—COOH	-ова киселина

СТРУКТУРНА ТЕОРИЯ

Основните положения на структурната теория са формулирани от руския химик А. М. Бутлеров през 1861 г. Важна предпоставка за създаването на тази класическа теория е работата на Кекуле и Купър, които през 1857 г. установяват:

– *Въглеродният атом е четиривалентен* (с малки изключения – CO и някои нетрайни при обикновени условия съединения) – това следва от състава на редица негови съединения, като: CH_4, CCl_4, $CHCl_3$, CO_2, H_2CO_3 и други. Тази особеност на въглеродния атом се определя от мястото му в периодичната система и от неговата електронна конфигурация.

– *Четирите валентни връзки на въглеродния атом са равностойни.*

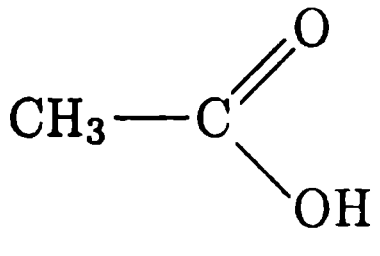
– *Въглеродните атоми могат да се свързват помежду си, като образуват въглеродни вериги.* При това свързване въглеродните атоми могат да образуват прости (единични) или сложни (двойни, тройни) връзки.

Структурната теория е обща теория за строежа на всички химични съединения независимо от техния състав и произход.

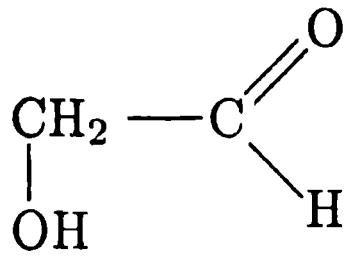
Чрез тази теория А. М. Бутлеров за първи път показва, че между строежа и свойствата на веществата съществува строга еднозначна зависимост. За първи път е обяснено и явлението **изомерия**. Основните положения на структурната теория са три:

1. Атомите в молекулите на химичните съединения са свързани помежду си в строго определен ред в пространството, съобразно с тяхната валентност. Този начин на подреждане на атомите определя химичния строеж или т. нар. **химична структура** на молекулите на веществата. Този строеж може да бъде изразен с помощта на **структурни формули.** Следователно структурните формули, освен качествения и количествения елементен състав на съединенията, показват и техния химичен строеж.

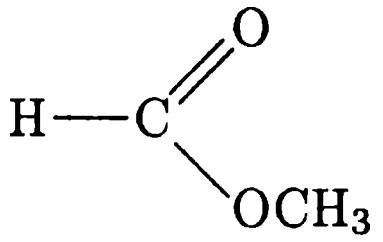
Например: При молекулна брутна формула $C_2H_4O_2$ има три възможни начина за подреждане на атомите в пространството. Следователно са възможни три химични структури, които се изразяват със съответните им структурни формули:



оцетна киселина



хидроксиацеталдехид



метилформиат

2. Свойствата на веществата се определят не само от вида и броя на атомите, които ги съставят (с други думи от качествения и количествения елементен състав), но и от структурата на молекулата им. Ако са познати свойствата на едно съединение, може да бъде установена химичната му структура и написана структурната

му формула. Обратно – структурната формула дава точна представа за химичните свойства на даденото съединение. Следователно структурната теория дава възможност да се предсказват химичните свойства на едно съединение, ако е известен строежът му, или обратното – по определени свойства на дадено съединение да се напише неговата структурна формула.

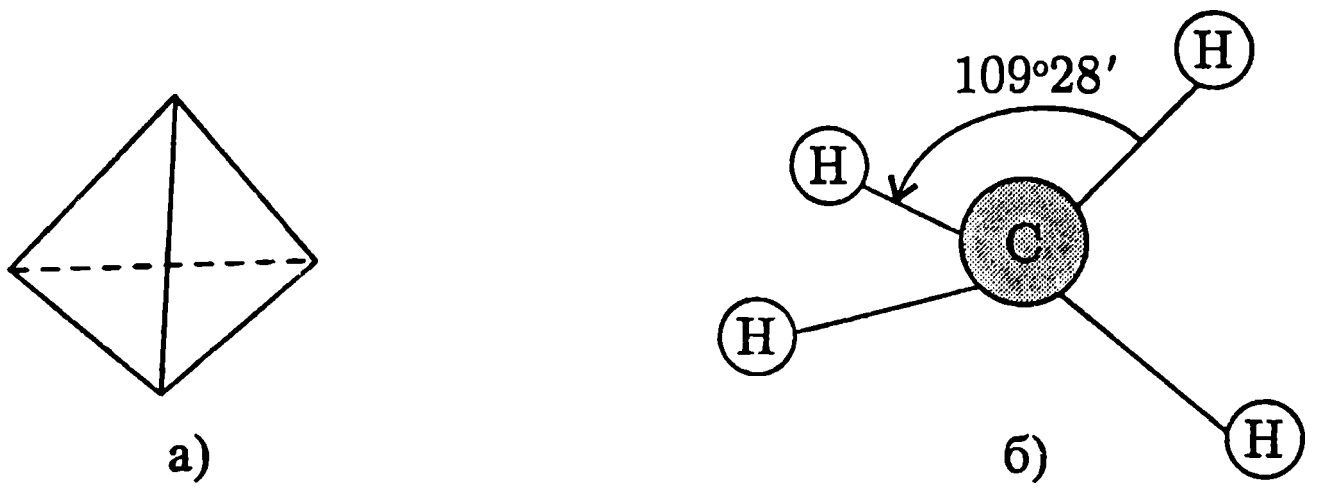
3. Молекулата не е механичен сбор от независими атоми, а качествено нова градивна частица. В нея всички изграждащи я атоми си влияят взаимно, като това влияние е изразено най-силно при непосредствено свързаните атоми и по-слабо при тези, между които няма директни връзки. Например: Свойствата на водородния атом са съвсем различни в молекулите на: етана CH_3–CH_2–**H**, етиловия алкохол CH_3CH_2–O–**H** и оцетната киселина CH_3–COO–**H**.

Разкриването на зависимостта между химичния строеж на съединенията и техните свойства има голямо значение за развитието на органичния синтез. То дава възможност да се опознае строежът на химичните съединения чрез изследване на техните физични и химични свойства, както и обратното – чрез целенасочени изменения в молекулната и кристалната структура да се получат вещества с предварително зададени физични, химични и биохимични свойства. Известно е например, че увеличаването на броя на хидроксилните групи (—OH) в молекулите на алканолите променя парливия им вкус в сладък. Включването на карбоксилна група (—COOH) в ядрото на бензена намалява неговата токсичност и увеличава разтворимостта му във вода. При прибавяне на допълнителни групи, като амино (—NH_2) и хидроксилни, се появява антипиретично действие. Това влияние на функционалните групи се използва и при синтеза на различни лекарствени средства.

Бутлеров стига и до идеята, че молекулата е динамична система и атомите в нея са подвижни. Редица факти, установени по-късно, потвърждават тази идея. Например при разтваряне на кристална глюкоза във вода в разтвора се установява динамично равновесие между алдехидната и цикличните ѝ α- и β-форми.

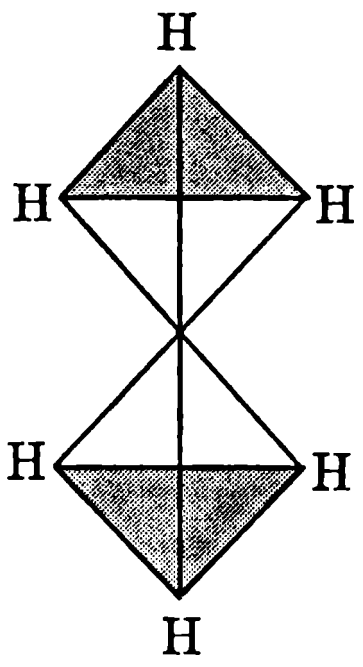
Стереохимична теория за въглеродния атом

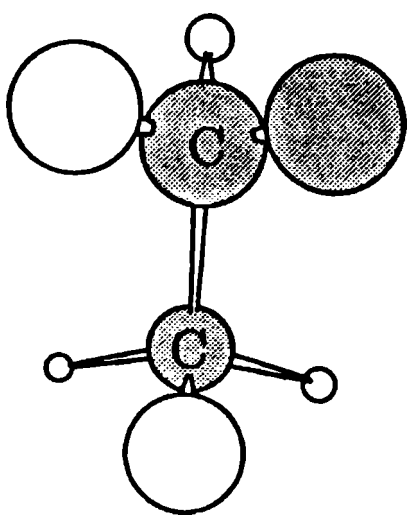
Структурната теория на Бутлеров, подобно на всяка рационална теория, се развива, усъвършенства и задълбочава. Структурните формули, въведени от Бутлеров, са равнинни. Те показват разположението на атомите на молекулата в една равнина. Бутлеров е допускал, че атомите, изграждащи молекулата на едно съединение, могат и да не лежат в една равнина, но не е успял да разреши въпроса за пространствения строеж на органичните съединения. Ето защо класическата структурна теория обяснява добре явленията **хомология** и **структурна изомерия**, но не може да обясни случаите на **пространствена изомерия** при съединенията. Пример за пространствена изомерия е оптичната. Обяснение на това явление дават, независимо един от друг, през 1873–1874 година холандският химик Вант Хоф и френският учен Льо Бел. Те създават *стереохимична теория за въглеродния атом.* Според тази теория въглеродните атоми в молекулата на органичните съединения се намират в центъра на правилен тетраедър и валентните им връзки са насочени към върховете му.



Фиг. 2. *Модели на: а) тетраедър; б) тетраедрично разположение на водородните атоми около въглеродния атом в молекулата на метан, ъгълът между всички валентни връзки е* 109 °28′

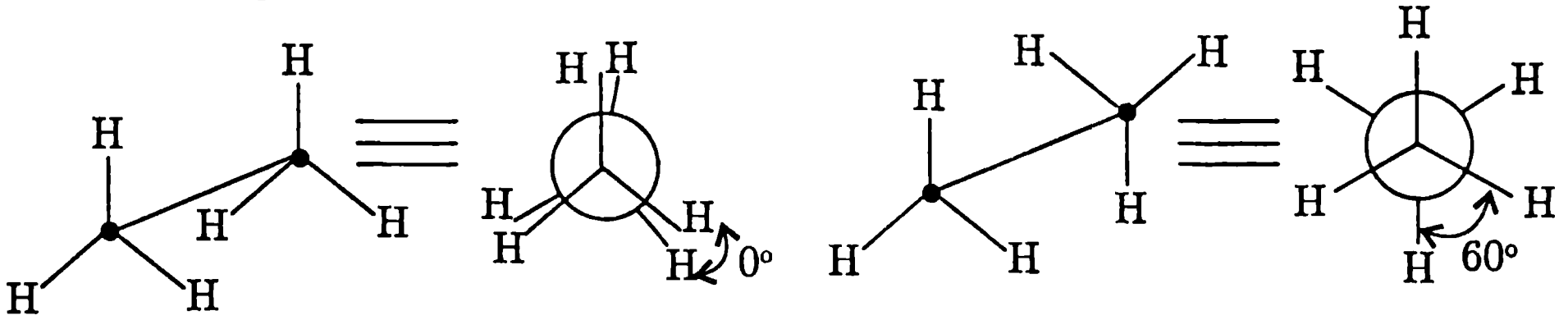
Когато два въглеродни атома са свързани с проста връзка, двата тетраедъра имат общ връх – такава е молекулата на етана. Разстоянието при проста C—C връзка е 0,154 nm.





Фиг. 3. *Пространствен модел на етан* $CH_3—CH_3$

При това е възможно свободно въртене около простата C—C връзка (има цилиндрична симетрия), което създава възможност за съществуване на вид пространствени изомерни форми, които се наричат **конформационни изомери**, а изомерията – **конформация**.



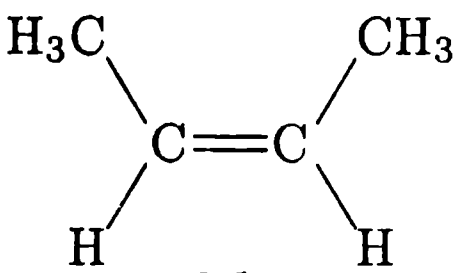
Фиг. 4. *Два гранични конформационни изомера на* $CH_3—CH_3$*: а) засенчена (цисоидна) конформация; б) скосена (трансоидна) конформация*

Засенчената конформация е по-богата на енергия, докато трансоидната е по-бедна на енергия. При всяка една температура част от молекулите е в засенчена, а друга част – в трансоидна конформация. Разбира се, възможни са и всички междинни форми. При ниски температури преобладават молекулите в трансоидна, а при високи температури – тези в цисоидна конформация.

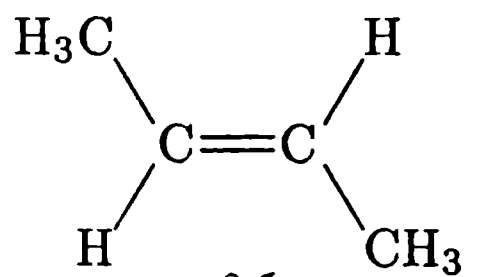
Когато два въглеродни атома са свързани с двойна връзка, какъвто е случаят при етена (етилена), двата тетраедъра имат общ ръб. Разстоянието C═C е 0,133 nm.

Фиг. 5. *Тетраедричен модел на етен* $CH_2 = CH_2$

Свойството свободно въртене при двойна C═C връзка не е възможно. В този случай може да се реализира вид изомерия, наречена **геометрична** или **cis-trans изомерия**. При нея еднакви заместители се подреждат по различен начин спрямо равнината на двойната връзка.



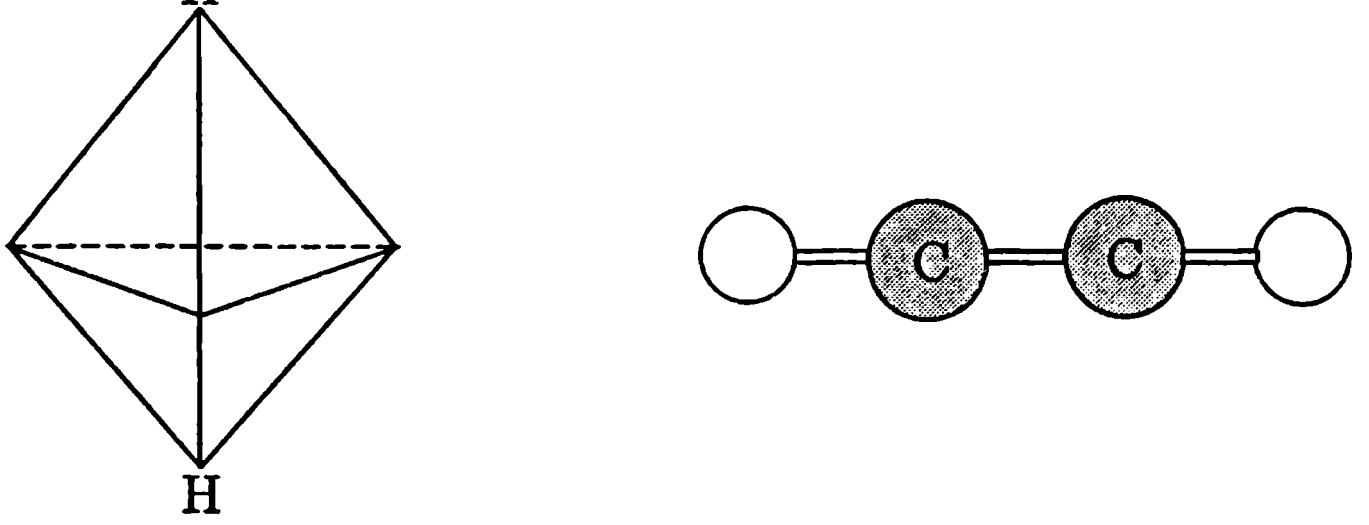
цис-2-бутен



транс-2-бутен

Фиг. 6. *Геометрични изомери при 2-бутен* $CH_3—CH=CH—CH_3$

Когато въглеродните атоми са свързани с тройна връзка, техните тетраедри имат обща стена. Свободно въртене е също невъзможно, а разстоянието е 0,121 nm.



Фиг. 7. *Модел на молекулата на етин (ацетилен)* $H—C\equiv C—H$

Възникването на представата за електронната природа на химичните връзки, след 1916 г., спомага за по-пълното изясняване на химичната структура на молекулите.

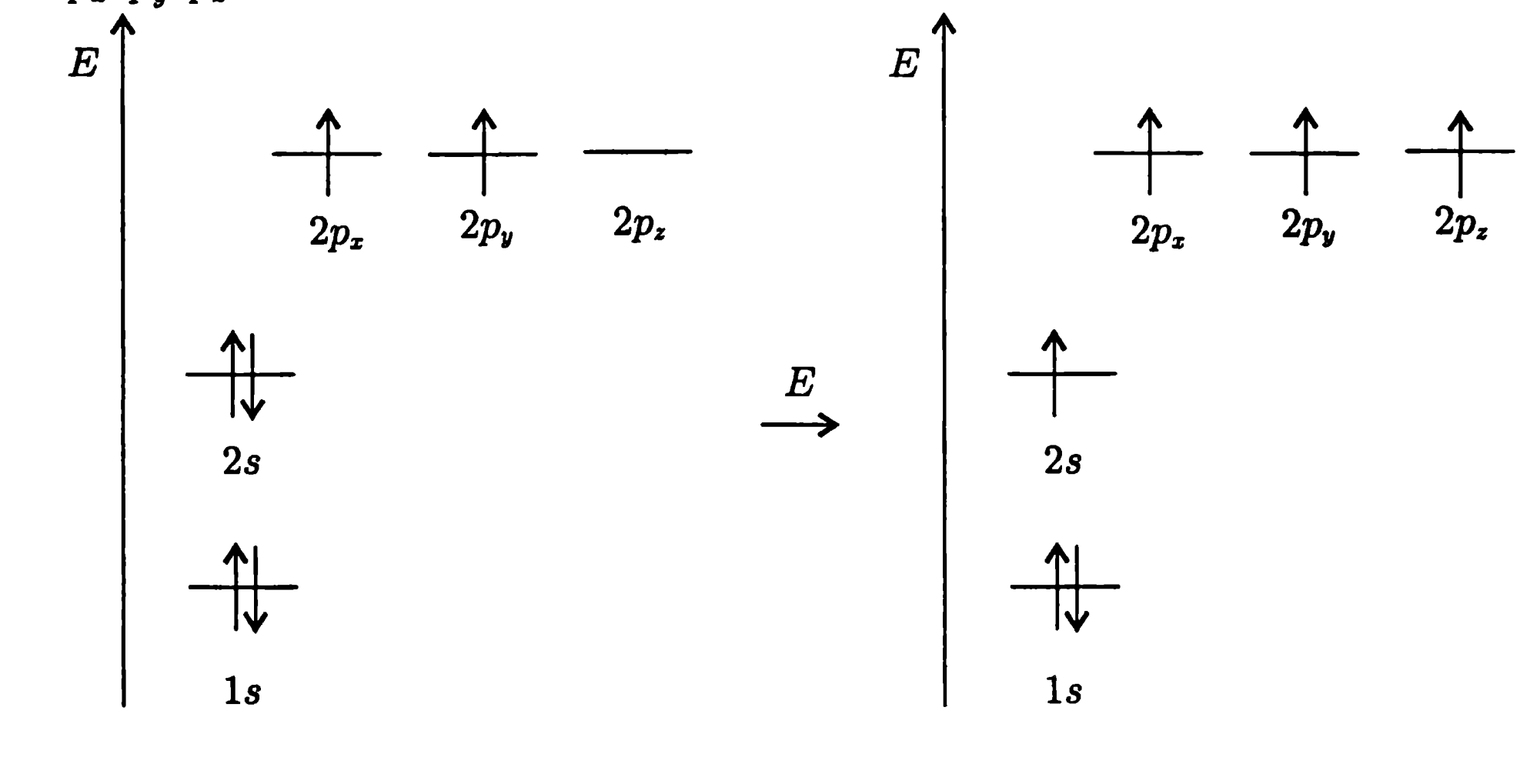
Електронна теория за строежа на органичните съединения – електронно-орбитални модели

Представите за електронната природа на химичните връзки са въведени след разкриването на сложния строеж на въглеродния атом и създаването на съвременната *квантова теория* за строежа на електронната обвивка на атомите и молекулите.

Органичните съединения са съединения на въглеродния атом, който е елемент от II период, IVA група на периодичната таблица. Атомът му има четири валентни електрона, които, поради малкия атомен радиус, се държат здраво от ядрото.

Приемането или отдаването на електрони е енергетично неизгодно. По тази причина въглеродният атом участва в образуването на ковалентни връзки, които най-често са неполярни или слабо полярни.

В основно енергетично състояние въглеродният атом има електронна конфигурация $1s^2 2s^2 2p^2$, т.е. той има два единични p-електрона в свободно състояние. В повечето съединения обаче въглеродният атом е четиривалентен. Следователно в условията на химично взаимодействие въглеродният атом преминава от основно във възбудено енергетично състояние след „прескачане“ на електрон от $2s$-атомната му орбитала на свободната $2p$-атомна орбитала. По този начин се формира атомноорбитален модел на възбудения въглероден атом с електронна конфигурация $2s2p_x2p_y2p_z$.



а) б)

Фиг. 8. *Енергетична диаграма на атомните орбитали на въглеродния атом: а) в основно състояние; б) във възбудено състояние*

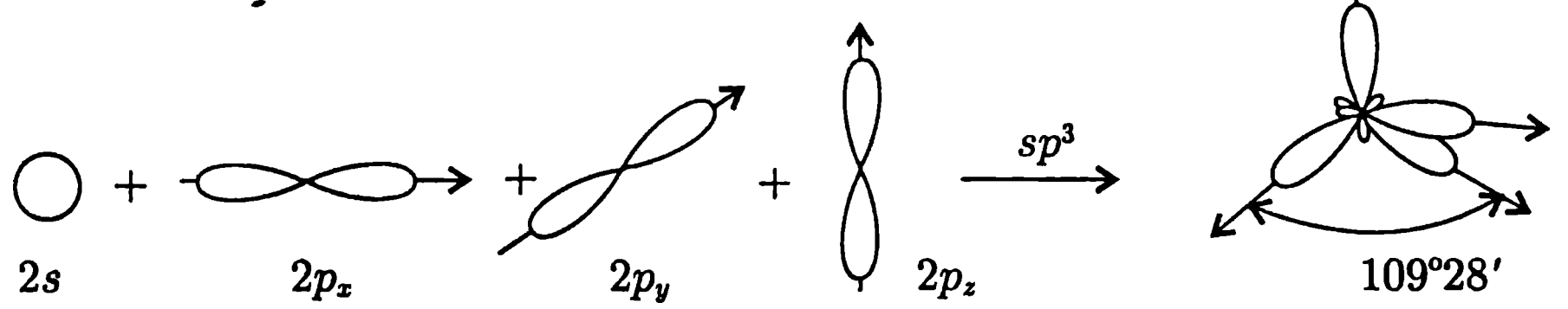
Във възбудено състояние въглеродният атом има четири единични електрона, съответно един на $2s$-атомната орбитала и три електрона на $2p$-орбиталите. Опитът показва, че четирите валентни връзки, които образува въглеродният атом в молекулите на съединения, като метан, тетрахлорометан и други, са еднакви. Това се обяснява с *теорията за хибридизацията на атомните орбитали*.

Хибридизация на атомните орбитали на въглерода

Основните положения на тази теория са формулирани през 1931 г. от Слайтер и Полинг. Същността на теорията се състои в представата, че във възбудено състояние на въглеродния атом s- и p-атомните му орбитали се хибридизират (смесват). При това се образуват нови хибридни атомни орбитали. Техният брой трябва да съответства на този на изходните орбитали, от които те се образуват. С помощта на тази теория се обясняват еднаквостта на химичните връзки на въглеродния атом, тяхната пространствена насоченост, както и геометрията на молекулите.

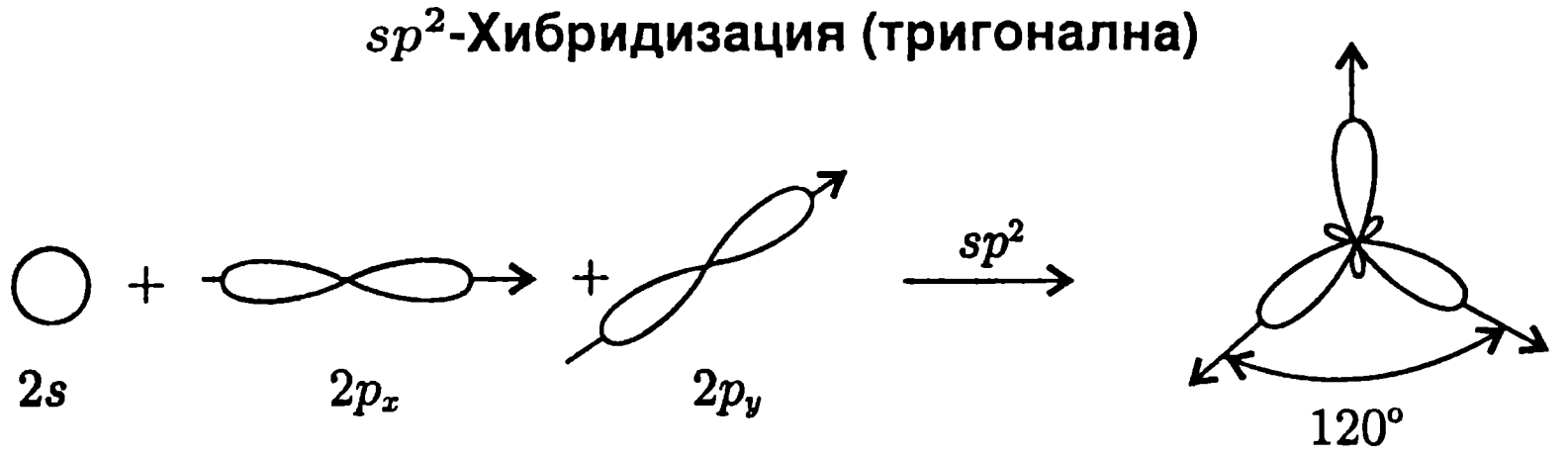
При въглеродния атом са възможни три вида хибридизация на атомните му орбитали: sp^3, sp^2, sp.

sp^3-Хибридизация (тетрагонална)



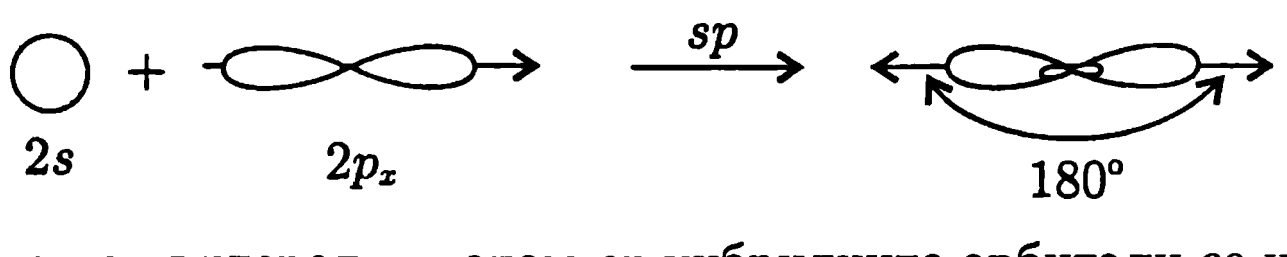
sp^3-Хибридните орбитали се разполагат с по-обемистите си части навън около ядрото на въглеродния атом под ъгъл 109 °28′, т.е. заемат тетраедрично положение. sp^3-Хибридно валентно състояние имат въглеродните атоми, които образуват само прости σ-връзки. Четирите σ-връзки на въглерода се създават чрез взаимно припокриване с други атомни орбитали по оста на свързване на съответните атомни ядра. Такива връзки са много здрави и трудно се разкъсват. По този начин са образувани молекулите на метана, етана, тетрахлорометана и др.

sp^2-Хибридизация (тригонална)



sp^2-Хибридните орбитали се разполагат около ядрото на въглеродния атом под ъгъл 120 ° в една равнина. В друга равнина, перпендикулярна на нея, остава нехибридната $2p_z$-атомна орбитала. Въглеродните атоми са в sp^2 – хибридно валентно състояние, когато участват в образуването на двойна π-връзка. По този начин са образувани молекулите на етена, бензена и др.

sp-Хибридизация (дигонална)



Около ядрото на въглеродния атом sp-хибридните орбитали се насочват срещуположно (линейно) под ъгъл 180 °. Останалите две $2p$-атомни орбитали ($2p_y$ и $2p_z$) не се променят и се разполагат във взаимноперпендикулярни равнини. В sp-хибридно валентно състояние въглеродните атоми участват в образуването на тройна връзка. Една σ-връзка, образувана с участие на sp-хибридните орбитали, и две π-връзки, образувани чрез нехибридните p-атомни орбитали. По този начин са образувани молекулите на етина, циановодорода и др.

Съвременните представи за строежа на атома и природата на химичната връзка дават възможност да се обяснят и предскажат свойствата на органичните съединения, видът и механизмът на органичните реакции.

Най-общо днес понятието **структура** включва: **химична структура** – вид на атомите, ред на подреждането им и начин на свързването им; **пространствена структура** – разположение на атомите и атомните групи в пространството; **електронна структура** – разпределение на електроните по молекулни орбитали и общо разпределение на електронната плътност в молекулите.

Изомерия на органичните съединения

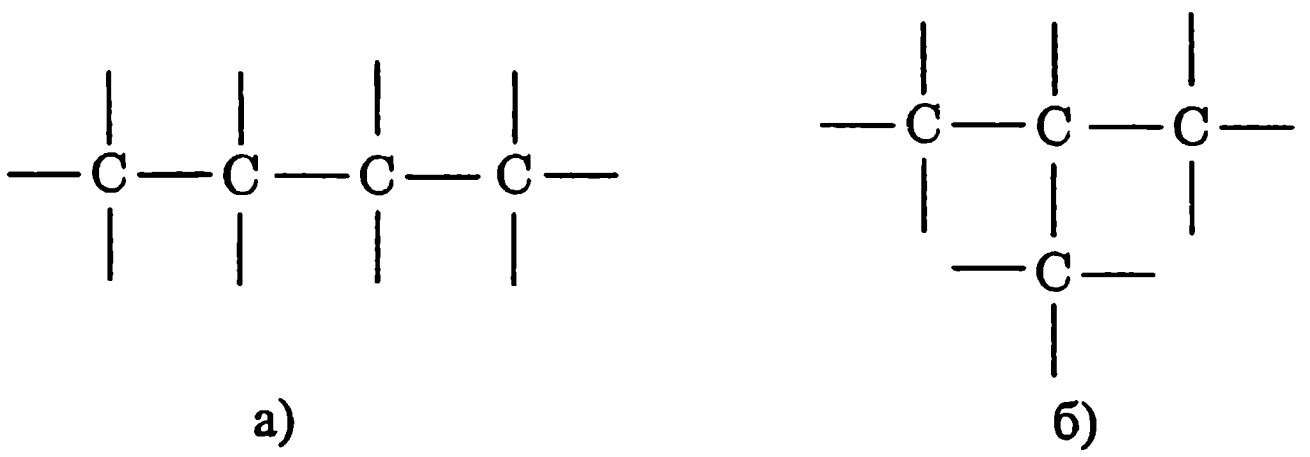
Структурната теория дава възможност да се разбере явлението **изомерия** – наличие на *съединения с еднакъв качествен и количествен състав на молекулите, но с различна структура и свойства.* Такива съединения се наричат **изомери** от гръцки „isos“ – равен, еднакъв и „méros“ – част). Изомерията бива **структурна** и **пространствена.**

Структурна изомерия

Този вид изомерия се определя от вида на въглеродната верига (**верижна изомерия**), от мястото на сложните **въглерод-въглерод** връзки във веригата (**позиционна изомерия**) и от наличието на определена функционална група във веригата (**функционална изомерия**). Към структурната изомерия принадлежат още **метамерията** и **тавтомерията** (кето-енолна тавтомерия).

1. Верижна изомерия

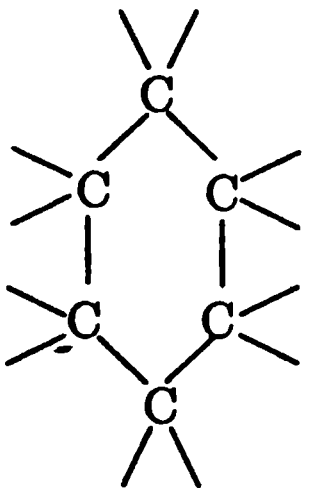
При верижната изомерия въглеродната верига може да бъде отворена или затворена.



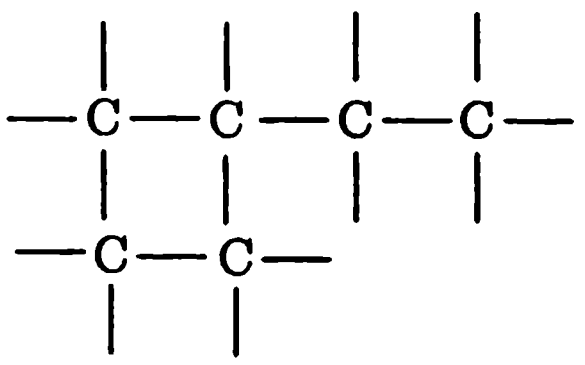
Фиг. 9. *Отворена въглеродна верига: а) права; б) разклонена*

При правите въглеродни вериги атомите са свързани в последователен ред (а). При разклонените вериги има една главна по-дълга и странични по-къси вериги (б). От дадения пример се вижда, че молекулата на бутана има два верижни изомера – нормален бутан (*n*-бутан) (а) и (2)-метилпропан (*изо*бутан), или *i*-бутан (б).

Затворената (пръстенна, циклична) верига от своя страна може да бъде три-, четири-, пет-, шестатомна или многоатомна. В някои случаи пръстенните вериги могат да имат разклонения:



а)



б)

Фиг. 10. *Верижни изомери на пръстенни съединения: а) циклохексан; б) циклобутан с разклонена (странична) верига*

Въглеродните атоми във веригите могат да се свързват с различен брой съседни С-атоми. В зависимост от този брой въглеродните атоми се класифицират по следния начин:

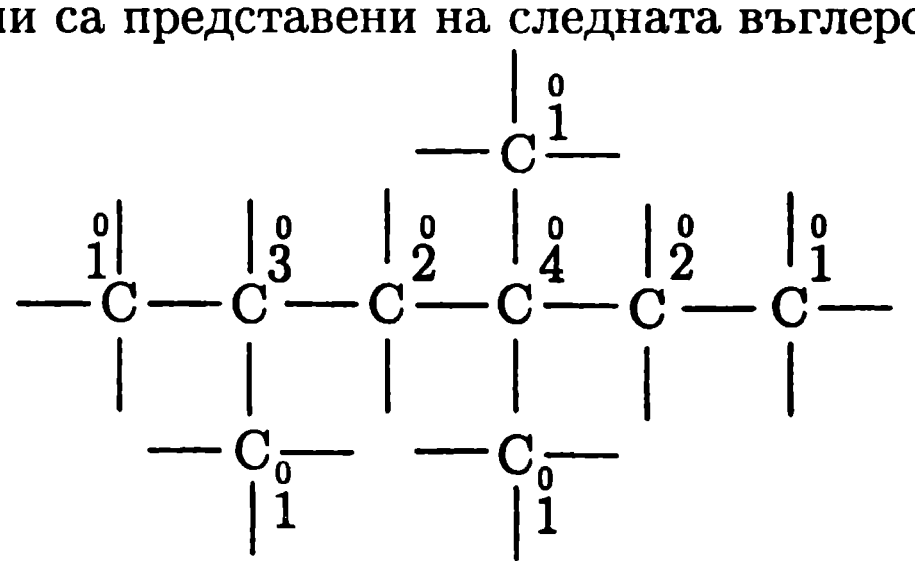
Първичен – въглероден атом, свързан само с един друг въглероден атом. Бележи се с $\overset{0}{1}$.

Вторичен – въглероден атом, свързан с два други С-атома. Бележи се с $\overset{0}{2}$.

Третичен – въглероден атом, свързан с три други С-атома. Бележи се с $\overset{0}{3}$.

Четвъртичен – въглероден атом, свързан с четири други С-атома. Бележи се с $\overset{0}{4}$.

Тези видове С-атоми са представени на следната въглеродна верига:



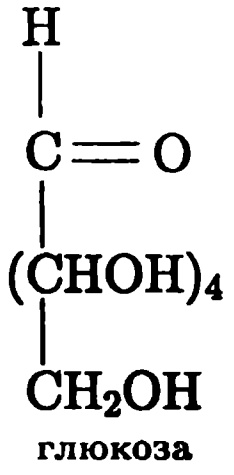
2. Позиционна изомерия

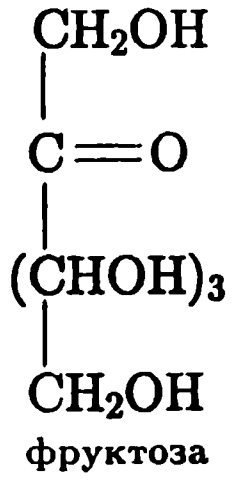
Този вид изомерия се определя от мястото на сложната връзка във веригата, например:

а) $CH_2=CHCH_2CH_3$ **1-бутен** б) $CH_3CH=CHCH_3$ **2-бутен**

3. Функционална изомерия

Определя се от различните функционални групи, които се съдържат в молекулите на съединенията, например:

а)  **глюкоза**

б)  **фруктоза**

в) CH_3CH_2OH **етилов алкохол**

г) CH_3OCH_3 **диметилов етер**

4. Метамерия

Определя се от мястото на хетероатом (N, O, S) във въглеродната верига, например:

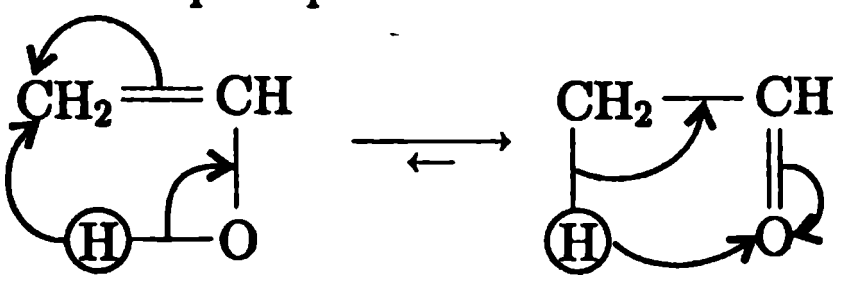
а) $CH_3CH_2NHCH_2CH_3$ — **диетиламин**

б) $CH_3NHCH_2CH_2CH_3$ — **метилпропиламин**

Метамерия има още при етерите и сярасъдържащите съединения.

5. Тавтомерия

Определя се от прескачането на водороден катион (протон H^+) към свързан със сложна връзка хетероатом (N, O, S). При това се създава нова функционална група и се променя мястото на сложната връзка. Този вид изомерия се нарича още **кето-енолна тавтомерия**. Например:



енолна форма
винилов алкохол

кето форма
ацеталдехид

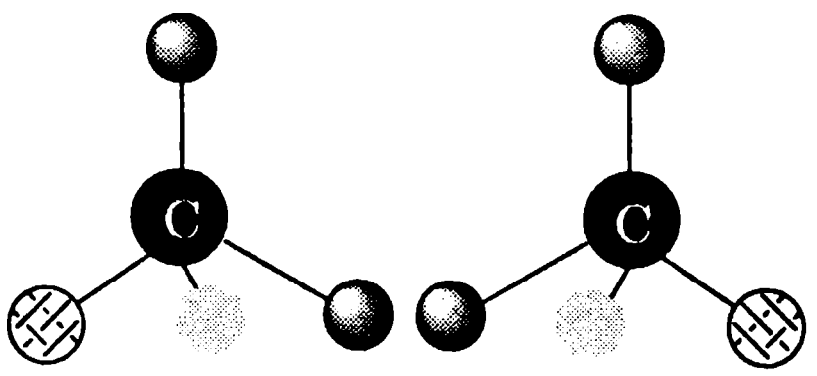
По-стабилна е кето формата (в случая ацеталдехид) и затова равновесието е изместено към нея (неравновесна кето-енолна тавтомерия).

Пространствена изомерия

Тя се определя от пространственото разположение на атомите в молекулата и бива: **оптична изомерия, цис-транс изомерия и конформация.**

1. Оптична изомерия

Определя се от наличието на *асиметричен* въглероден атом в молекулата на съединението, който е в *sp^3-хибридно състояние и е свързан с четири различни атома или атомни групи* (наречени още заместители). Пространственото разположение на тези заместители около асиметричния въглероден атом се определя като негова **конфигурация**. Съществуват две конфигурации за всеки асиметричен въглероден атом, които се отнасят една към друга както лява и дясна ръка или както предмет и огледалният му образ. Тези две конфигурации съответстват на две изомерни едно на друго съединения наречени **енантиомери** (антиподи), от гр. „енантио“ – противен и „мерос“ – част.

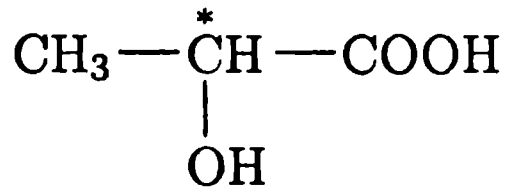


Фиг. 11. *Асиметричен въглероден атом и неговите две конфигурации, отнасящи се както лява и дясна ръка*

Енантиомерите са вид оптични изомери, които имат еднакви физични и химични свойства, но се различават в своята оптична и биологична активност. Разликата в оптичната им активност се определя от противоположната посока, на която въртят равнината на плоско поляризираната светлина, преминаваща през тях.

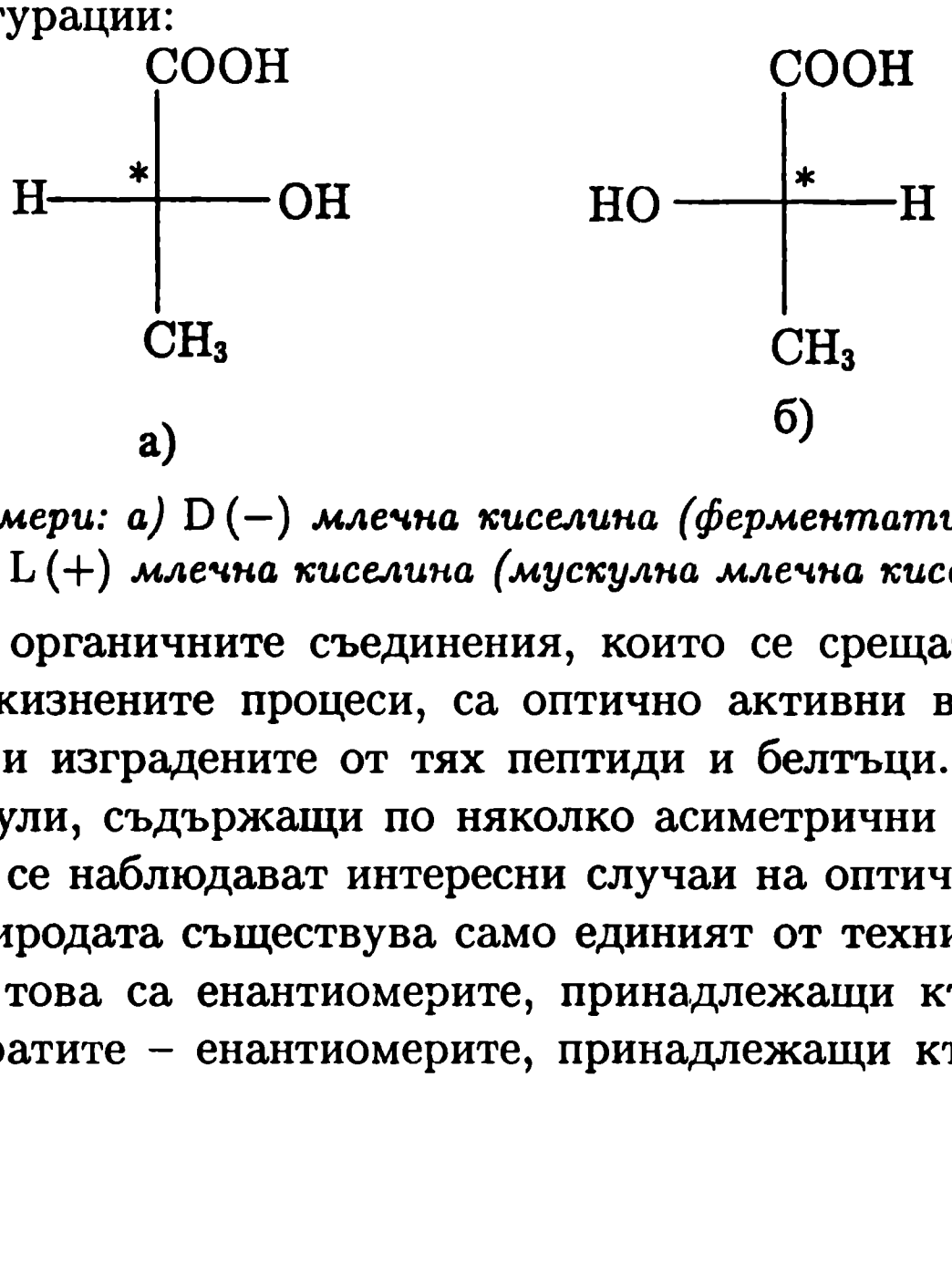
която въртят равнината на плоско поляризираната светлина, преминаваща през тях. На колкото градуса единият енантиомер върти наляво, на толкова градуса другият завърта надясно равнината, в която трепти лъчът на плоско поляризираната светлина, минаваща през тези съединения. Ето защо двата енантиомера се наричат съответно **лявоактивен** или **лявовъртящ** (бележи се със знак „–“) и **дясноактивен** или **дясновъртящ** (бележи се със знак „+“). Този вид изомерия, свързана с оптичната активност на веществата, се нарича **оптична изомерия**. Сместа от двата енантиомера, в която те са в равни количества, се нарича **рацемична смес**. Тя е оптически неактивна.

Типичен пример за оптична изомерия в природата се наблюдава при молекулата на млечната киселина.



(2-хидроксипропанова киселина)

Асиметричният въглероден атом е отбелязан със знака (*). В природата съществуват и двата енантиомера на млечната киселина – дясновъртящият, който се образува при работа на мускулите в човешкото тяло, и лявовъртящият, който се намира в киселото мляко и туршиите. За да се различи пространственият строеж на C*-атома в двата енантиомера, са въведени означенията D- и L-конфигурация. Прието е, когато OH-групата е вдясно от C*-атома, конфигурацията да се бележи като D-конфигурация. При L-конфигурация OH-групата се намира вляво от асиметричния C-атом. Опитно е установено, че енантиомерът с D-конфигурация е лявовъртящ, а този с L-конфигурация – дясновъртящ. На фиг. 12 е представена равнинната проекция на тетраедъра на sp^3-хибридния асиметричен C-атом на млечна киселина с неговите две конфигурации:

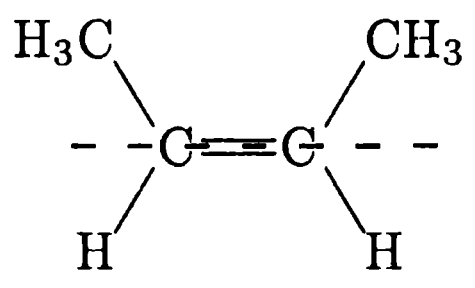


Фиг. 12. *Енантиомери: а)* D (–) *млечна киселина (ферментативна млечна киселина); б)* L (+) *млечна киселина (мускулна млечна киселина)*

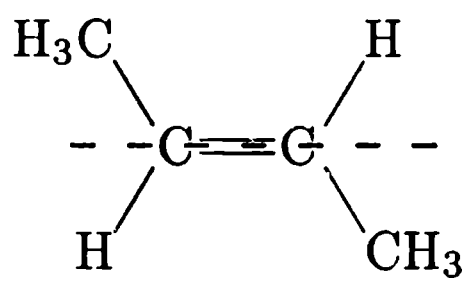
Голяма част от органичните съединения, които се срещат в природата и са особено важни за жизнените процеси, са оптично активни вещества. Такива са α-аминокиселините и изградените от тях пептиди и белтъци. Въглехидратите са изградени от молекули, съдържащи по няколко асиметрични C-атома. При всички тези съединения се наблюдават интересни случаи на оптична изомерия, като е установено, че в природата съществува само единият от техните енантиомери. За α-аминокиселините това са енантиомерите, принадлежащи към L-пространствен ред, а за въглехидратите – енантиомерите, принадлежащи към D-пространствен ред.

2. Геометрична изомерия

Определя се от наличието на два по два еднакви заместители, разположени по различен начин спрямо равнината на двойната π-връзка. Нарича се още **цис-транс (лат. cis – отсам и trans – през, отвъд, оттатък) изомерия**. Най-простият пример за геометрична изомерия е молекулата на 2-бутена:



цис-2-бутен



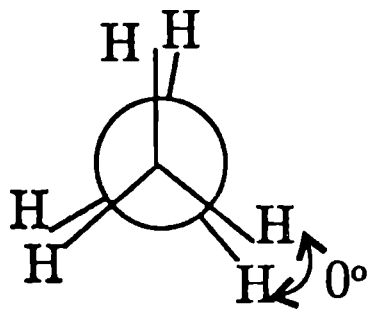
транс-2-бутен

Приема се, че равнината на π-връзката, отбелязана с пунктир, е перпендикулярна на равнината на листа.

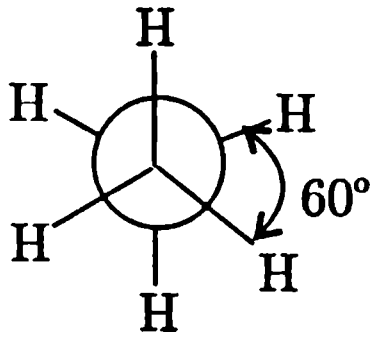
При обикновени условия, без външно въздействие, *цис-транс*-изомерите не могат да се превръщат едни в други. И тук, както при оптичната изомерия, в природата съществува избирателност – единият от изомерите може да съществува, например *цис*-изомерът, а другият, *транс*-изомерът – липсва. Такъв е случаят с ненаситените мастни киселини, които изграждат растителните масла.

3. Конформация

Определя се от възможността за свободно въртене около простата σ-връзка, като винаги се запазва тетраедричният ъгъл от 109 °28′. Затова молекулите на алканите могат да имат различни форми в пространството. Тези форми се наричат **конформери** или **конформационни изомери**. Обикновено конформационните изомери се намират в динамично равновесие и в редки случаи могат да бъдат разделени и получени в чист вид. За тяхното изразяване се използват т. нар. *Нюманови формули*, с помощта на които се проектира молекулата на дадения алкан. На фиг. 13 по този начин са представени двете крайни възможни конформации за молекулата на етана. Двете конформации имат различна енергия като предпочетена е тази с по-ниска енергия, а това е скосената конформация:



засенчена (цисоидна) форма



скосена (трансоидна) форма

Фиг. 13. *Конформации на етан* $CH_3—CH_3$*: а) засенчена; б) скосена*

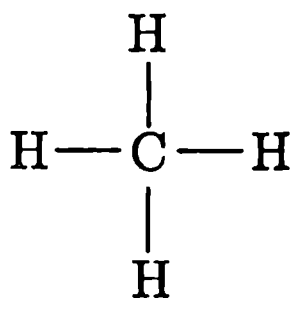
Конформацията е причина и за сложния пространствен строеж на белтъчните молекули, благодарение на който белтъците осъществяват нормалните си функции.

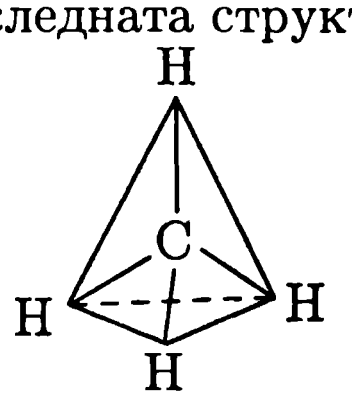
АЛКАНИ

Алканите са наситени мастни въглеводороди. Въглеродните им атоми са свързани само чрез прости σ-връзки. Те съдържат най-големия брой Н-атоми (наситени, пределни въглеводороди) и са с най-малка реактивоспособност, поради което се наричат **парафини** (от латински „parum affinis“ – малко сродство).

ХОМОЛОЖЕН РЕД И НАИМЕНОВАНИЯ

Най-простият алкан е метан – CH_4, със следната структура:





Въглеродният атом е в центъра на правилен тетраедър с валентен ъгъл от 109 °28′ и е в sp^3-хибридно състояние.

Съединения от един и същ тип, които се различават само по една или няколко метиленови групи ($>CH_2$) и могат да се получават един от друг чрез заместване с $—CH_3$, се наричат **хомолози**, редът, който образуват – **хомоложен**, а явлението **хомология** (от гр. „хомос“ – еднакъв, подобен). Такива съединения имат еднакъв химичен характер, а физичните им свойства се изменят постепенно и правилно с нарастване на молекулната им маса.

Хомоложният ред на алканите е следният:

CH_4 – метан

C_2H_6 – етан

C_3H_8 – пропан

.....

C_nH_{2n+2} – **алкан**

Ако от молекулите на алканите се отнеме по един водороден атом, се получават радикали, които имат обща формула — C_nH_{2n+1}. Те са частици с несдвоен електрон:

CH_4 метан $\longrightarrow$ $\cdot CH_3$ метилов радикал

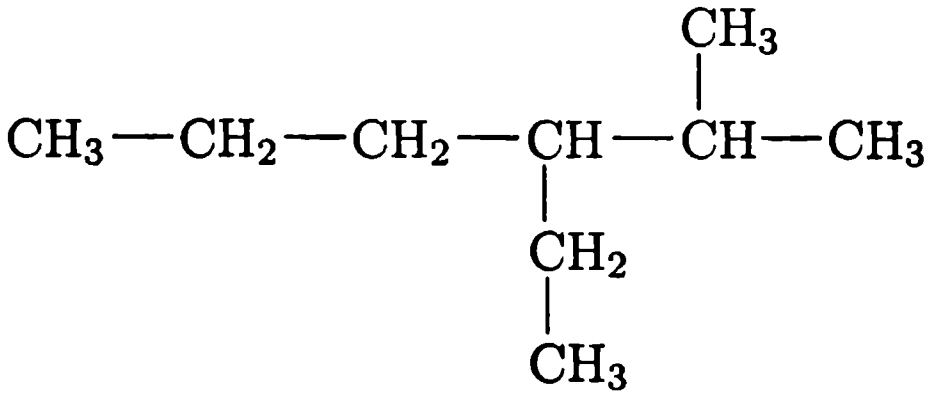
C_2H_6 етан $\longrightarrow$ $\cdot C_2H_5$ етилов радикал

C_nH_{2n+2} алкан $\longrightarrow$ $\cdot C_nH_{2n+1}$ алкилов радикал

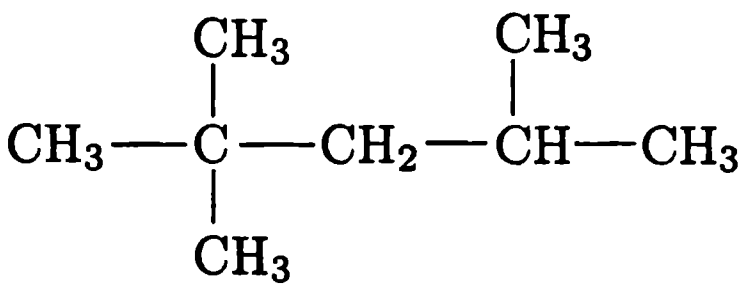
Когато такива радикали са свързани като странични вериги с главната верига на съответния алкан, те се означават като въглеводородни остатъци или въглеводородни групи (алкилови групи).

Първите четири члена на хомоложния ред на алканите имат тривиални (случайни) наименования – метан, етан, пропан и бутан. Наименованията на следващите членове (с изключение на деветия и единадесения) се образуват от корените на гръцките числителни имена, които показват броя на въглеродните атоми с добавяне на наставката **-ан**. Например:

C_5H_{12} – пентан-(от гр. „пента“ – 5), C_6H_{14} – хексан (от гр. „хекса“ – 6), но C_9H_{20} – нонан (от латински „нонус“ – 9), $C_{11}H_{24}$ – ундекан (комбинация от латинското и гръцкото название на 1 и 10). При по-сложно построените алкани наименованията се образуват по правилата на IUPAC.



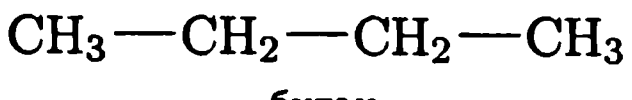
3-етил-2-метилхексан



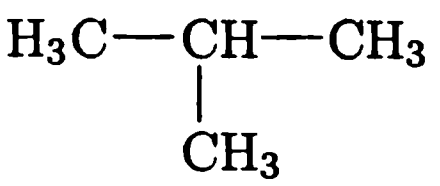
2,2,4-триметилпентан (изооктан)

ИЗОМЕРИЯ

Изомерията при алканите е *верижна* и *конформационна*. Верижната изомерия се среща при алкани с минимален брой четири С-атома.



бутан (*n*-бутан)



метилпропан (*i*-бутан)

При изомери с разклонена С-верига има не само първични $(\overset{0}{1})$ и вторични $(\overset{0}{2})$ атоми, но и третични $(\overset{0}{3})$, и четвъртични $(\overset{0}{4})$.

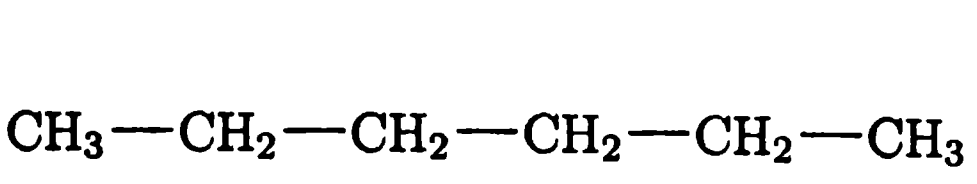
Изомери при пентана, C_5H_{12}:

пентан (*n*-пентан)

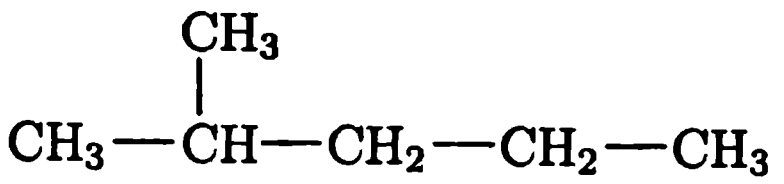
2-метилбутан (*i*-пентан)

2,2-диметилпропан (неопентан)

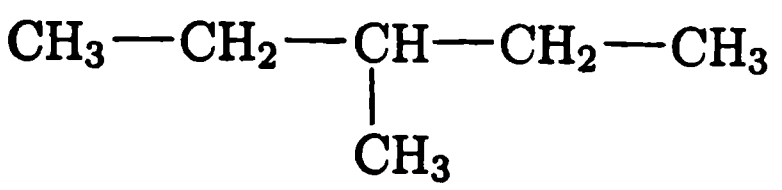
Изомери при хексана, C_6H_{14}:



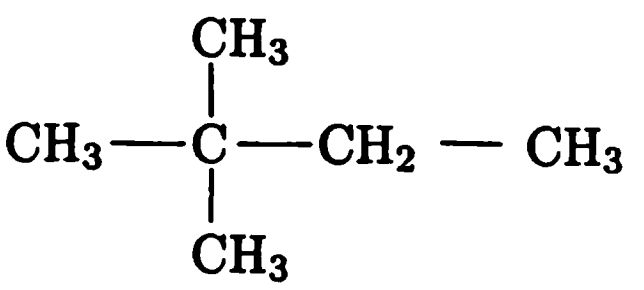
хексан
(*n*-хексан)



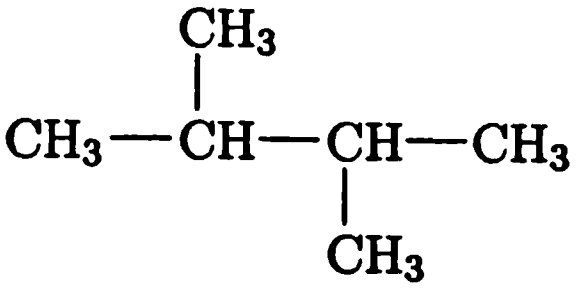
2-метилпентан
(*i*-хексан)



3-метилпентан

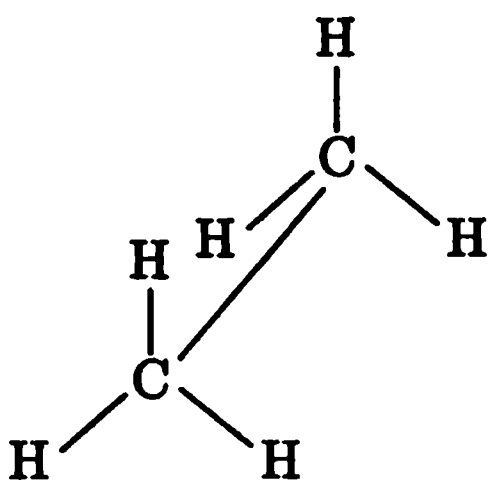


2,2-диметилбутан

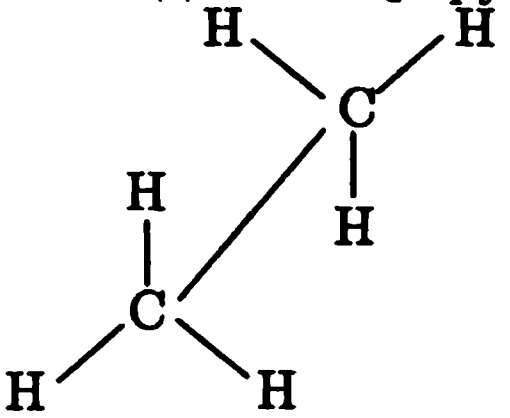


2,3-диметилбутан

Поради това, че свободното въртене около простата С — С връзка е възможно (двата тетраедъра имат общ връх), то при алканите е възможна и **конформация** (вид пространствена изомерия). Конформационните изомери при етана се различават по взаимното разположение на водородните атоми от двете CH_3-групи.



цисоидна
(засенчена форма)



трансоидна
(скосена форма)

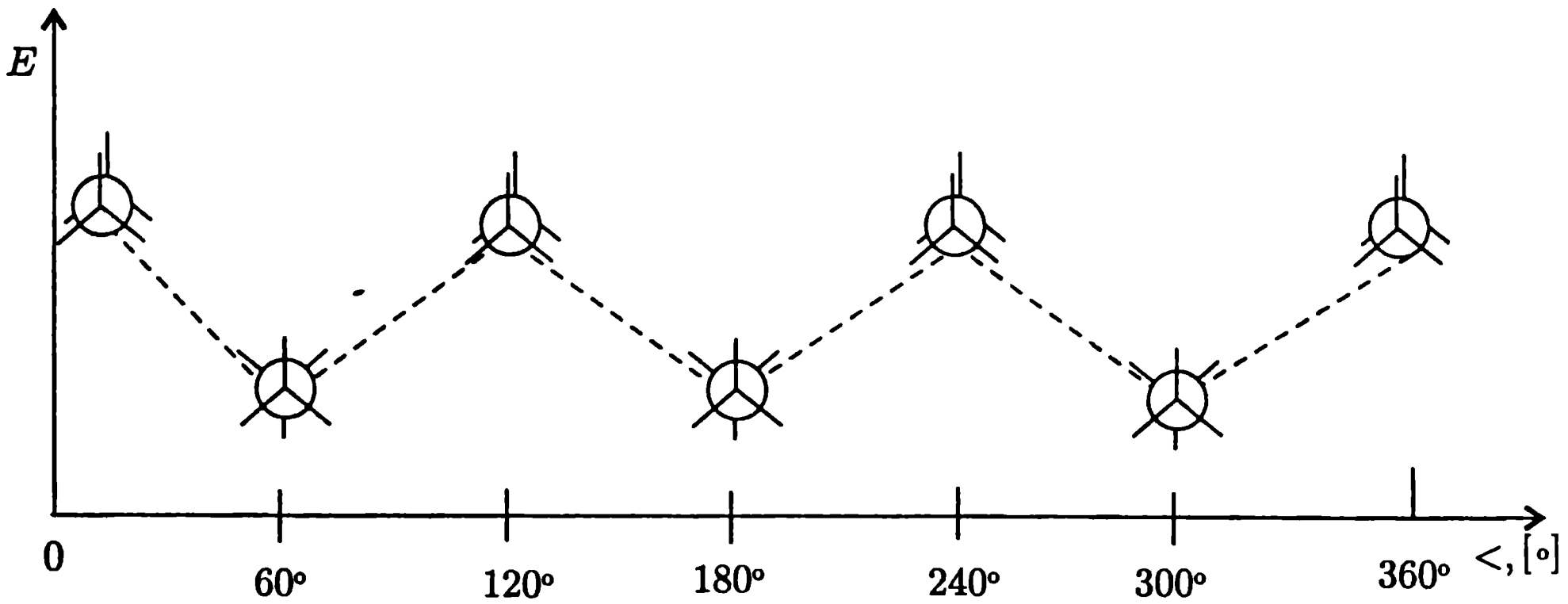
Чрез Нюманови формули тези изомери се означават както следва:

засенчена (цисоидна) форма

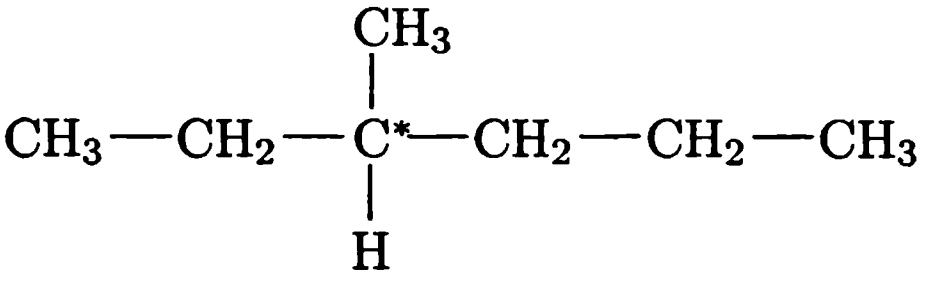
скосена (трансоидна) форма

Цисоидната форма е по-богата на енергия и е по-нестабилна в сравнение с трансоидната форма. Двата изомера (конформери) преминават един в друг чрез 60° завъртане около простата връзка (σ) между два С-атома.

Освен показаните две гранични конформации на етана, са възможни всички междинни конформации.



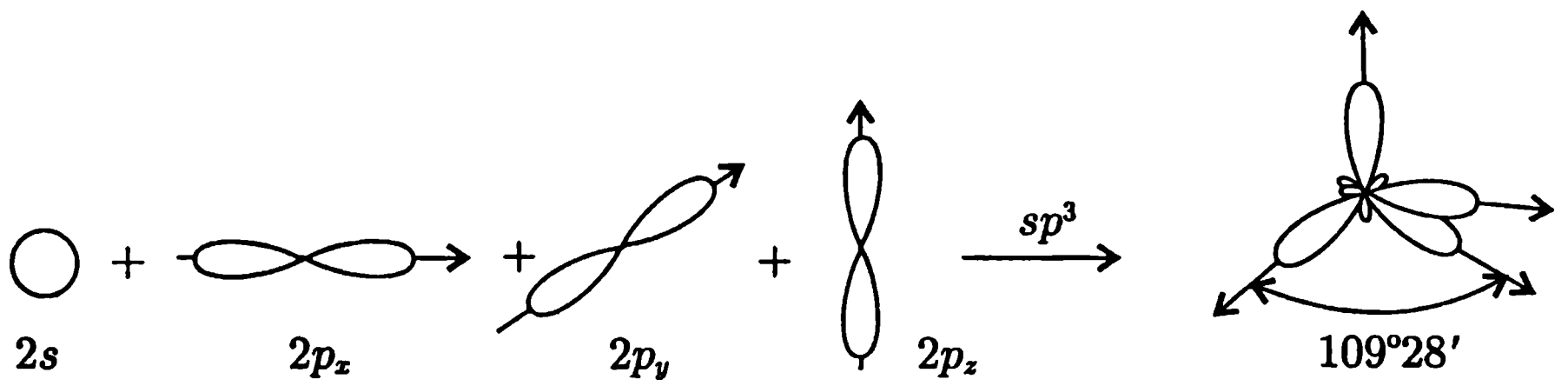
Когато в молекулите на алканите има асиметричен въглероден атом, се наблюдава оптична изомерия. При един асиметричен въглероден атом енантиомерите (антиподите) са два. Те се различават по конфигурацията си и по оптичната си активност. Два енантиомера има 3-метилхексанът:



СТРОЕЖ

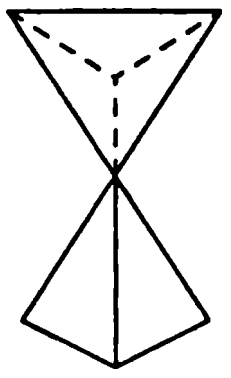
Алканите са изградени от С-атоми в sp^3-хибридно състояние и съдържат С—Н и С—С връзки, които са прости (σ).

sp^3-Хибридизацията може да се обясни със „смесването“ на $2s$-орбиталата с $2p_x$-, $2p_y$- и $2p_z$-орбиталите, при което възникват четири нови sp^3-хибридни орбитали:

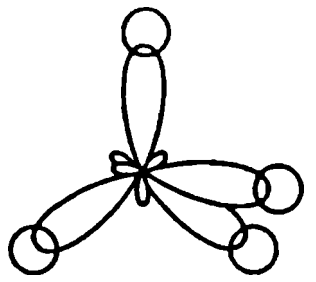


С—С връзките са практически неполярни, а С—Н са слабополярни, защото електроотрицателността на въглеродния атом в sp^3-хибридно състояние е сравнително малка и почти равна на електроотрицателността на водородните атоми. При метана връзките С—Н са слабо полярни, но тетраедричното им разположение взаимно ги уравновесява и молекулата на CH_4 е неполярна. За разкъсване на коя да е от σ-връзките в CH_4 е необходима значителна енергия (427 kJ/mol). За разкъсване на връзката С—С в C_2H_6 е необходима енергия 347 kJ/mol. Дължината на простата С—С връзка е най-голяма – 0,154 nm. Според стереохимичната теория на Вант

Хоф и Льо Бел С—С връзката в алканите се илюстрира с общ връх на тетраедрите. Например при етана:



Молекулно-орбитален модел на метана:



СВОЙСТВА

Физични свойства

Алканите са безцветни вещества, неразтворими във вода и с плътност, по-малка от единица. Физичните свойства на хомолозите с права въглеродна верига се променят правилно с нарастване на молекулните им маси, което се обяснява с нарастване на междумолекулните сили. Газообразните (първите 4 члена) и твърдите (от $C_{16}H_{34}$ нагоре) са без миризма, а течните (от C_5H_{12} до $C_{15}H_{32}$ включително) – със специфична бензинова миризма. Газообразните алкани при високо налягане се втечняват и се съхраняват в стоманени бутилки.

Химични свойства

Алканите трудно участват в химични реакции при обикновена температура. Те участват в заместителни реакции.

Реакции, при които атоми или атомни групи заместват водородни атоми във въглеводородите, се наричат заместителни, а получените продукти – производни на въглеводородите.

Заместителни реакции

1. С халогенни елементи (халогениране)

Реакциите с Cl_2 и Br_2, се провеждат при облъчване със светлина. Механизмът е верижно-радикалов (верижно-радикалово заместване) и протича на три етапа:

а) $Cl : Cl \xrightarrow{h\nu} Cl^{\cdot} + Cl^{\cdot}$ – иницииране на реакцията – хомолитично разпадане на Cl_2 под действието на разсеяна слънчева светлина с образуване на хлорни атоми;

б) $CH_4 + Cl^{\cdot} \longrightarrow {}^{\cdot}CH_3 + HCl$;

метилов радикал

в) $\cdot CH_3 + Cl : Cl \longrightarrow CH_3Cl + Cl\cdot$ и т.н. Етапи б) и в) – представят развитие на веригата.

Реакцията може да се прекъсне при среща на две активни частици в следните три случая:

$$Cl\cdot + Cl\cdot \longrightarrow Cl_2$$

$$\cdot CH_3 + \cdot CH_3 \longrightarrow CH_3—CH_3$$

$$\cdot CH_3 + \cdot Cl \longrightarrow CH_3—Cl$$

При пряка слънчева светлина смес от метан и хлор експлодира:

$$CH_4 + 2Cl_2 \longrightarrow C_{(\text{сажди})} + 4HCl$$

В зависимост от условията и количеството на хлора, реакцията може да продължи до заместване на всички водородни атоми:

$$CH_4 + Cl_2 \longrightarrow \underset{\text{хлорометан}}{CH_3Cl} + HCl$$

$$CH_3Cl + Cl_2 \longrightarrow \underset{\text{дихлорометан}}{CH_2Cl_2} + HCl$$

$$CH_2Cl_2 + Cl_2 \longrightarrow \underset{\substack{\text{трихлорометан}\\ \text{(хлороформ)}}}{CHCl_3} + HCl$$

$$CHCl_3 + Cl_2 \longrightarrow \underset{\text{тетрахлорометан}}{CCl_4} + HCl$$

Бромирането протича аналогично, но по-бавно. Флуорни производни не могат да се получат пряко от F_2 и алкан, защото флуорът е много активен и разлага с взрив алканите:

$$CH_4 + 2F_2 \longrightarrow C_{(\text{сажди})} + 4HF$$

По тази причина за получаване на флуорни производни се използват други методи. Йодни производни не се получават директно, поради слабата активност на йода, а по други методи (виж темата „Халогенопроизводни“).

2. Със сярна киселина (сулфониране)

Реакцията се провежда при висока температура с димяща H_2SO_4. Най-лесно протича при $\overset{0}{3}$ или $\overset{0}{2}$ въглеродни атоми, като водородните атоми се заместват със сулфогрупа ($—SO_2OH$):

$$\underset{\substack{R\\ |\\ R—\overset{0}{3}C—H\\ |\\ R}}{} + HO—SO_2OH \xrightarrow{t^\circ,\ p} \underset{\substack{R\\ |\\ R—C—SO_2OH\\ |\\ R}}{} + H_2O$$

сулфонова киселина

Получените съединения се наричат сулфонови киселини. Използват се за получаване на повърхностно активни вещества.

3. С азотна киселина (нитриране)

Реакцията се провежда с 12% HNO_3 при нагряване и под налягане.

$$R—\boxed{H+HO}—NO_2 \xrightarrow{t^\circ,\ p} R—NO_2 + H_2O$$

Заместителните реакции протичат най-лесно при третичен въглероден атом, по-трудно при вторичен и най-трудно при първичен.

4. С кислород (окисление)

При ниски температури алканите са устойчиви дори и при наличие на силни окислители. При по-висока температура те се запалват и се получават CO_2 и H_2O.

$$CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O + Q$$

Реакцията е силно екзотермична.

Ако окислението се проведе при сравнително ниска температура и в присъствие на катализатори, се получава смес от карбоксилни киселини:

$$2C_{21}H_{44} + 5O_2 \xrightarrow{Mn^{2+}\text{ – сол}} 2C_9H_{19}COOH + 2C_{10}H_{21}COOH + 2H_2O$$

Аналогично при пряко каталитично окисление с Mn^{2+}-соли от бутан може да се получи ценната за практиката оцетна киселина:

$$2CH_3—CH_2—CH_2—CH_3 + 5O_2 \xrightarrow{Mn^{2+}\text{– сол}} 4CH_3COOH + 2H_2O$$

5. Крекинг-процеси

Това са химични процеси, при които от висши алкани при нагряване (450-650 °C) или наличие на катализатори се разкъсва C-веригата и се получава смес от алкани и алкени:

$$\underset{\text{октан}}{C_{16}H_{34}} \xrightarrow{t^\circ} \underset{\text{октан}}{C_8H_{18}} + \underset{\text{октен}}{C_8H_{16}}$$

Освен обикновеният *термичен крекинг*, може да се приложи и *каталитичен крекинг*, при който протичат и други промени на изходните алкани, като:

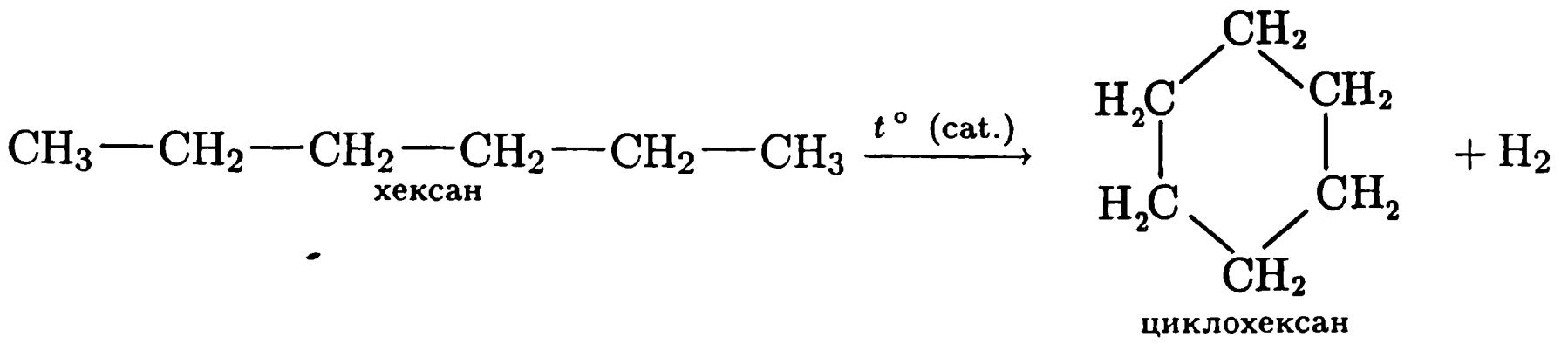
а) изомеризиране при нагряване в присъствие на природни алумосиликати или $AlCl_3$:

$$\underset{\text{бутан}}{CH_3—CH_2—CH_2—CH_3} \xrightarrow{t^\circ,\ AlCl_3} \underset{\text{метилпропан}}{CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}}—CH_3}$$

б) дехидрогениране:

$$\underset{\text{бутан}}{CH_3—CH_2—CH_2—CH_3} \xrightarrow{t^\circ,\ cat.} \underset{\text{1-бутен}}{CH_2=CH—CH_2—CH_3} + H_2$$

в) циклизация – засяга най-вече алкани с права верига от 6- и 7-въглеродни атома:

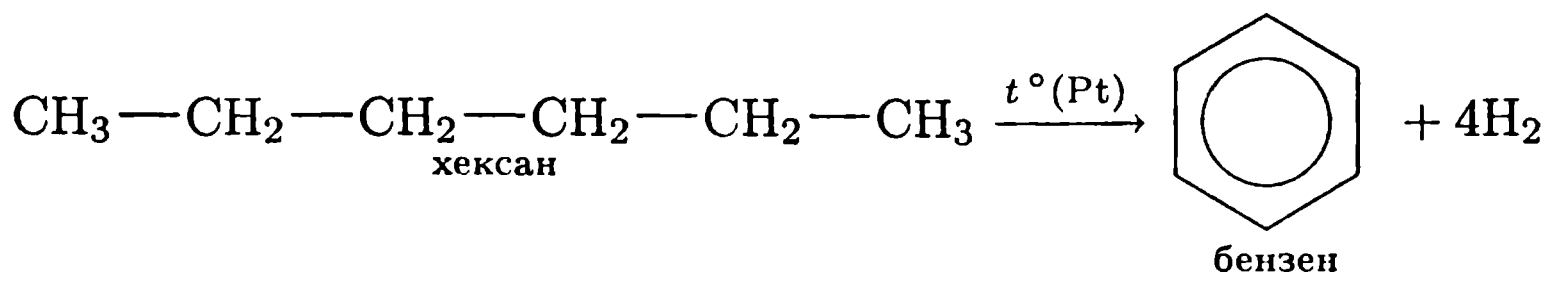


хексан

циклохексан

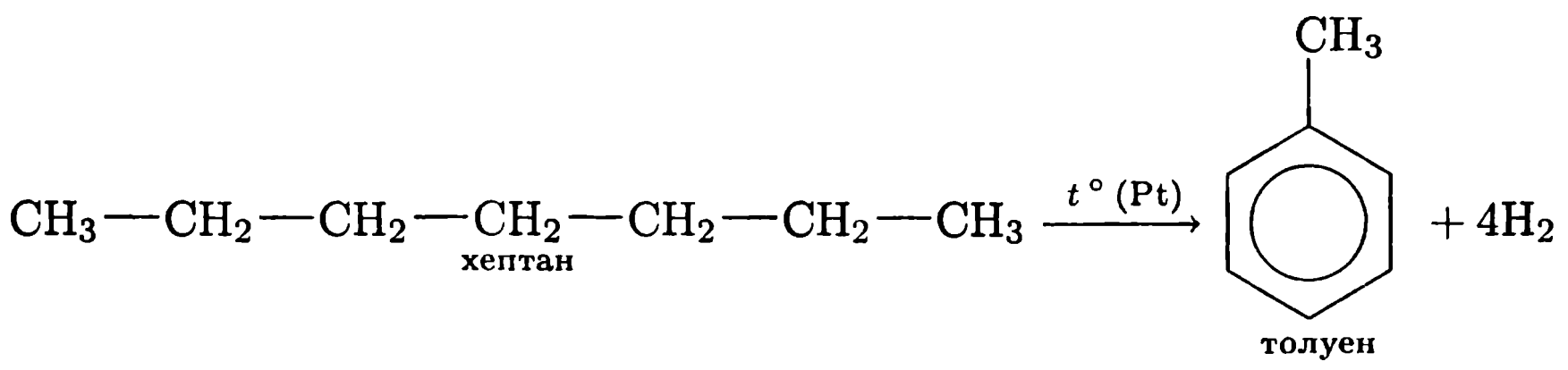
По тази реакция от хептан се получава метилциклохексан.

г) дехидроциклизация (риформинг процес) – много често образуването на шестатомни пръстени е съпроводено с по-дълбоко дехидрогениране до ароматно съединение:



хексан

бензен



хептан

толуен

ПОЛУЧАВАНЕ

1. От ненаситени въглеводороди (алкени, алкини) с водород при нагряване, под налягане и в присъствие на катализатор (Ni, Pt, Pd):

$$C_nH_{2n} \xrightarrow[Ni,Pt,Pd]{+H_2} C_nH_{2n+2} \xleftarrow[Ni,Pt,Pd]{+2H_2} C_nH_{2n-2}$$

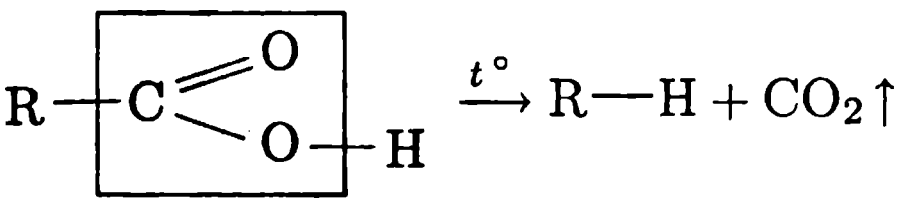
2. Редукция на халогенопроизводни на алканите с водород (в момента на получаване от Zn + 2HCl):

$$R—X + 2H \longrightarrow RH + HX \quad (X = \text{халогенен атом})$$

или

$$R—I + HI \xrightarrow{t^\circ} RH + I_2$$

3. От карбоксилни киселини чрез декарбоксилиране:



4. Синтез на Вюрц

От халогенопроизводни на алкани и метален натрий при слабо загряване в среда от безводен етер:

$$R—\boxed{I + 2Na + I}—R \longrightarrow R—R + 2NaI$$

Този метод се прилага и при различни халогеноалкани:

$$R'Cl + R''Cl + 2Na \longrightarrow R'—R'' + 2NaCl$$

При тези случаи винаги се получават странични продукти (R′—R′ и R″—R″, с което добивът на желания продукт (R′—R″) значително намалява. Трите продукта R′—R″, R′—R′, R″—R″ се получават с добив по около една трета.

$$R'Cl + 2Na + R'Cl \longrightarrow R' — R' + 2NaCl$$

и

$$R''Cl + 2Na + R''Cl \longrightarrow R'' — R'' + 2NaCl$$

Ако трябва да се получат парафини с нечетен брой въглеродни атоми или с разклонена верига, получаването на странични продукти по метода на Вюрц е неизбежно.

5. При преработка на нефт

Получават се бензин, керосин, мазут, които са смес от наситени въглеводороди.

Методи за получаване на метан

$$\underbrace{CO + 3H_2 \xrightleftharpoons{200-300\,^\circ C(Ni)} CH_4 + H_2O}_{\text{воден газ}}$$

Метан се получава и при директен синтез от въглерод и водород: $C+2H_2 \xrightleftharpoons{1200\,^\circ C} CH_4$.

Този метод не се прилага за промишленото получаване на метан, защото при 1000 °C CH_4 се разлага до сажди и водород и добивът е само 1,25%.

$$CH_4 \xrightleftharpoons{1000\,^\circ C} C + 2H_2\uparrow$$

Същият пряк синтез в присъствието на катализатор Ni протича при 500 °C:

$$C + 2H_2 \xrightarrow{t\,^\circ(Ni)} CH_4$$

За лабораторни цели метан се получава от алуминиев карбид и вода при нагряване:

$$Al_4C_3 + 12H_2O \longrightarrow 3CH_4 + 4Al(OH)_3$$

Алканите се използват в синтетичната органична химия. Намират приложение в медицината, например: течен парафин, вазелин, анестетици (циклоалкани). Съществуват висши алкани, които имат токсичен и канцерогенен ефект.

АЛКЕНИ

Алкените са въглеводороди в чиито молекули два от въглеродните атоми са свързани с двойна връзка. Тяхната обща формула е C_nH_{2n}, т.е. молекулите им съдържат по два водородни атома по-малко от алканите със същия брой въглеродни атоми. ***Алкените са ненаситени въглеводороди.*** Наричат се още **олефини** (наименование, дадено от холандския химик Гутри, защото при взаимодействие на етен с хлор се получава масловидна течност, 1,2-дихлороетан, $ClCH_2CH_2Cl$. Самият етен е бил наречен „маслороден газ“ – „gas olefiant“).

ХОМОЛОЖЕН РЕД И НАИМЕНОВАНИЯ

Най-простият алкен е етенът. Хомоложният ред на алкените е следният:
C_2H_4 етен (етилен)
C_3H_6 пропен (пропилен)
C_4H_8 бутен (бутилен)
C_5H_{10} пентен (пентилен)
- - - - - - - - - - - - - - - - - - -
C_nH_{2n} **алкен**

Наименованията на алкените се образуват от тези на алканите със същия брой въглеродни атоми в молекулата, като наставката **-ан** се заменя с **-ен**. Когато е необходимо, с цифра пред названието се посочва след кой въглероден атом е двойната връзка. Номерирането на въглеродните атоми във въглеродната верига започва от този край, до който двойната връзка е по-близо. При алкените с разклонена верига най-напред се определя главната верига, която задължително трябва да включва двойната връзка. Заместителите (въглеводородните остатъци) се отбелязват по азбучен ред, като с цифри отпред са посочени местата им в главната верига.

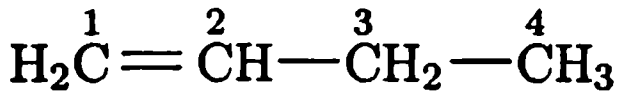
ИЗОМЕРИЯ

Етенът и пропенът нямат изомери. При следващите хомолози може да съществуват два вида ***структурна изомерия:***

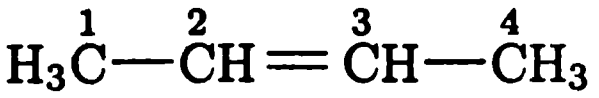
1. Верижна изомерия

Например 1-бутен и метилпропен са верижни изомери:

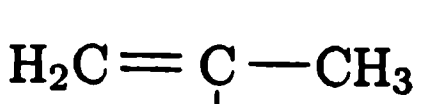
пропен



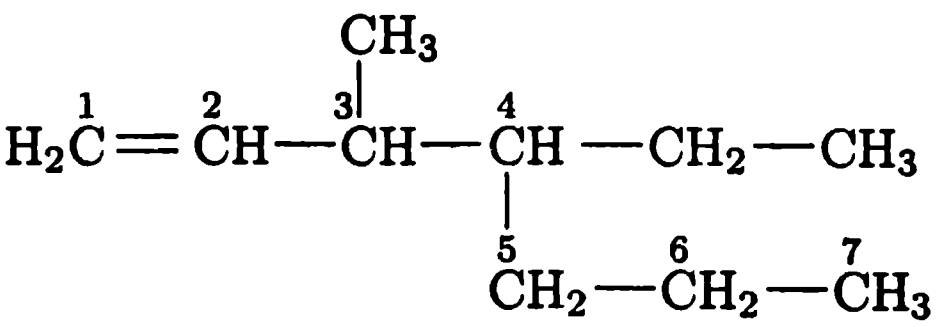
1-бутен



2-бутен



метилпропен

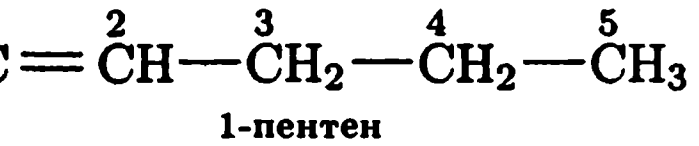


4-етил-3-метил-1-хептен

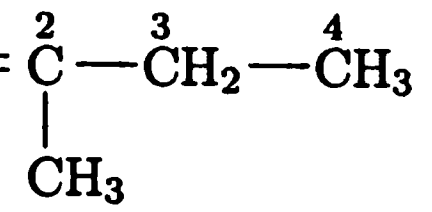
2. Позиционна изомерия (изомерия по място)

В зависимост от мястото на двойната връзка във въглеродната верига (двойната връзка е функционалната група на алкените). Например 1-бутен и 2-бутен са позиционни изомери.

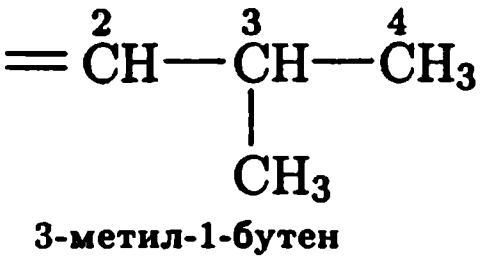
Структурни изомери на пентена:

а) 

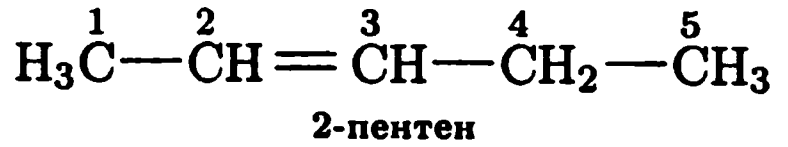
1-пентен

б) 

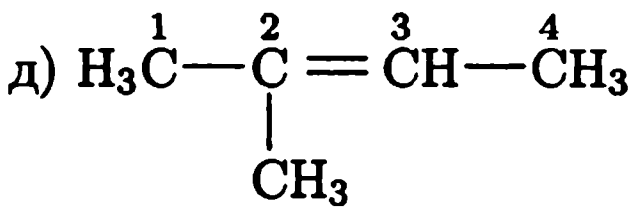
2-метил-1-бутен

в) 

3-метил-1-бутен

г) 

2-пентен

д) 

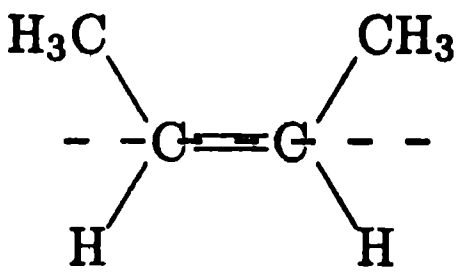
2-метил-2-бутен

В този пример верижни изомери са а), б) и в), съответно г) и д). Позиционни изомери са а) и г), съответно б) и д).

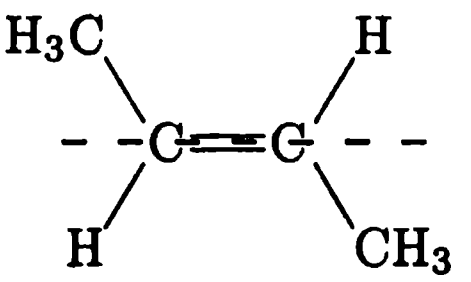
При алкените може да се реализират и два вида *пространствена изомерия:*

1. Геометрична (цис-транс) изомерия

Тя се определя от различното разположение на заместителите спрямо равнината на двойната връзка (равнината на π-връзката), перпендикулярна на равнината на σ-връзките, например цис-транс изомерия при 2-бутена:



цис-2-бутен



транс-2-бутен

Пунктирът е проекция на двойната връзка (перпендикулярна на равнината на листа). Равнината на сигма-връзките е в равнината на листа.

Геометричната изомерия е възможна само когато и при двата sp^2-хибридни въглеродни атома има поне по един заместител (еднакви или различни). Ето защо метилпропенът и 1-бутенът, които са изомери на 2-бутена, нямат геометрични изомери. *При обикновени условия и без външно въздействие цис-транс изомерите не се превръщат спонтанно един в друг, тъй като това е свързано с разкъсването на π-връзката, за което е необходима значителна енергия.*

Геометричните изомери имат различни физични константи, тъй като разстоянието между заместителите при двата изомера е различно. *Цис-изомерите имат диполен момент* и на тази основа по-висока температура на кипене (и по-ниска температура на топене). *Транс-изомерите,* които са с по-симетричен строеж, *нямат диполен момент,* изграждат кристали с по-плътна кристална решетка, имат по-висока температура на топене (и по-ниска температура на кипене).

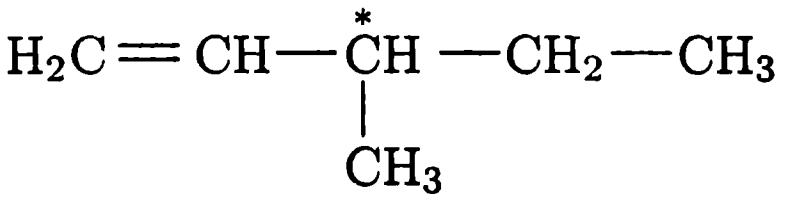
Цис-транс изомерите имат и различно биологично действие. Например олеиновата киселина с цис-конфигурация на двойната си връзка е течност, усвояваща се от живите организми, докато нейният изомер, елайдиновата киселина с транс-конфигурация, е твърда при обикновени условия, не се метаболизира и не е храна.

Химичните им отнасяния общо взето са сходни, но и там могат да се открият някои различия. Транс-изомерите са по-стабилни – не съществува ефект на пространствено напрежение (пречене) при заместителите. С нарастване на молекулната маса на алкените броят на изомерите бързо нараства. Той е значително по-голям, отколкото при алканите със същия брой въглеродни атоми в молекулите, понеже при алкените има възможност за образуване освен на верижни изомери, още и на позиционни, и на цис-транс изомери.

2. Оптична изомерия

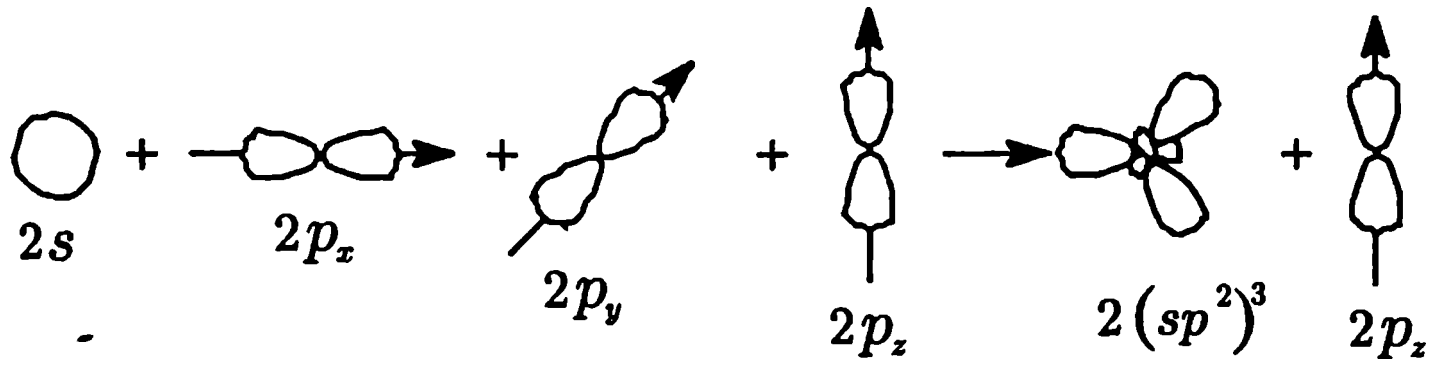
Този вид пространствена изомерия съществува, ако в страничната верига (алкиловата част) има асиметричен въглероден атом.

Като пример за алкен с асиметричен въглероден атом и оптична активност може да бъде разгледан 3-метил-1-пентенът:



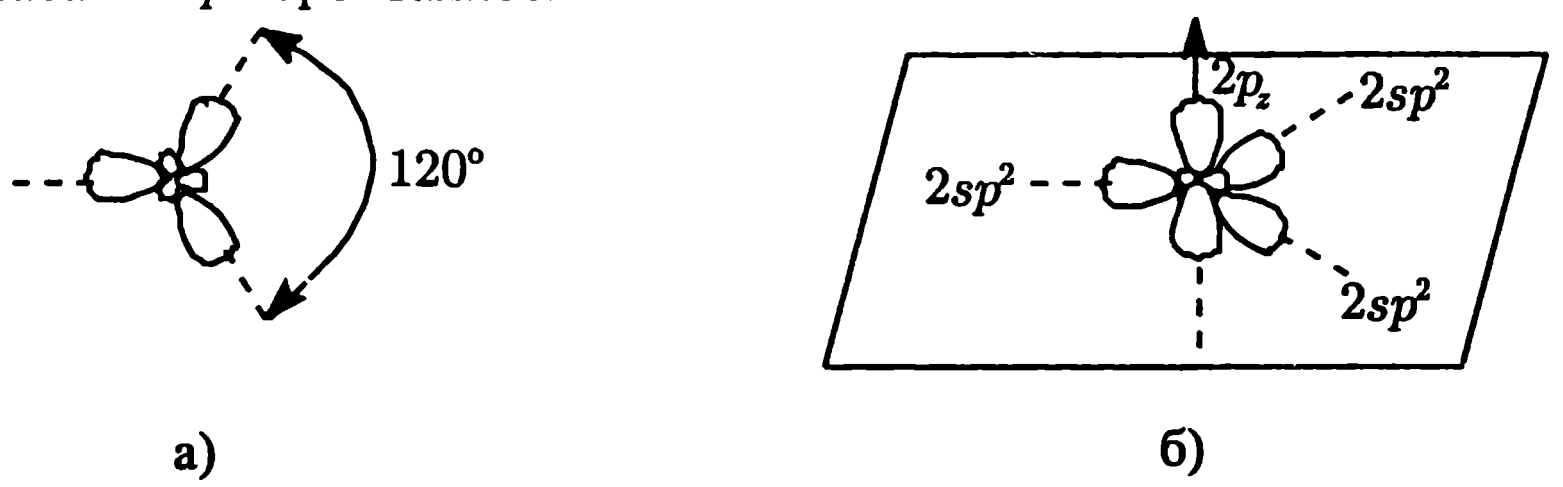
СТРОЕЖ

В молекулите на алкените въглеродните атоми, които са свързани с двойна връзка, са в sp^2-хибридно състояние и имат по три sp^2-хибридни орбитали и една нехибридизирана $2p_z$-орбитала. sp^2-Хибридизацията може да се обясни със „смесването“ на $2s$-орбиталата с $2p_x$- и $2p_y$-орбиталите, при което възникват три нови sp^2-хибридни орбитали:



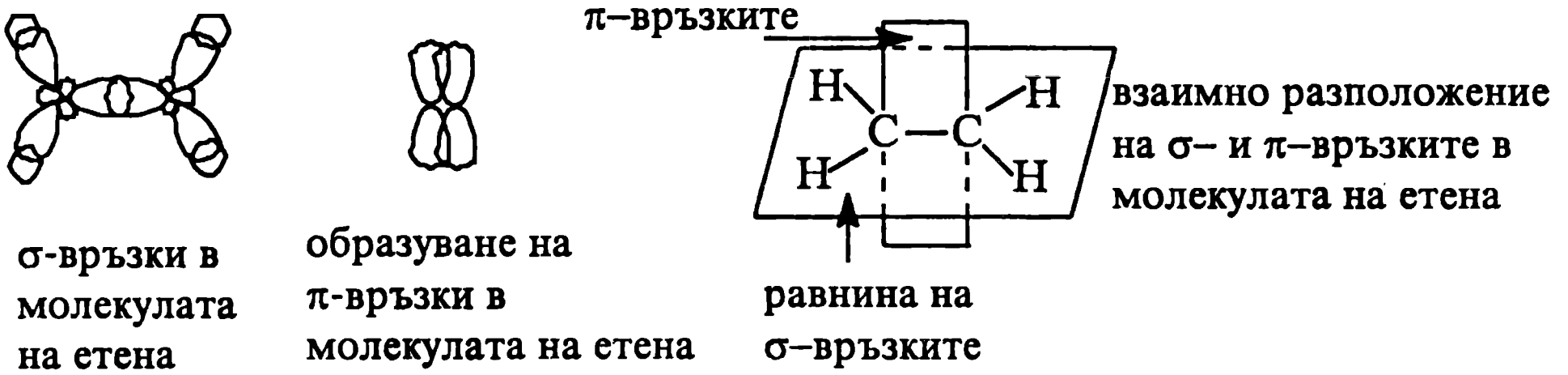
Фиг. 1. *Образуване на три sp^2-хибридни орбитали*

Трите хибридни орбитали са с еднаква енергия, имат формата на несиметрична обемна осморка и обемистите им части са разположени в една равнина под ъгъл 120 °. $2p_z$-Орбиталата не участва в хибридизацията и се разполага перпендикулярно на равнината на sp^2-орбиталите:



Фиг. 2. *Пространствено разположение на sp^2-хибридните орбитали на въглеродния атом – а); sp^2-хибридизация на въглеродния атом – б)*

Образуването на връзките в молекулата на етена може да се представи по следния начин: две sp^2-хибридни орбитали (заети с по един електрон), по една от всеки въглероден атом, чрез взаимно припокриване образуват σ-връзката C — C. Останалите четири sp^2-хибридни орбитали се припокриват с 1s-орбиталите на четирите водородни атома. Шестте атома – два въглеродни и четири водородни, са свързани с пет σ-връзки и лежат в една равнина. Така изградената молекула на етена е равнинна, а валентните ъгли са близки до 120 °. При всеки въглероден атом остава по една нехибридизирана $2p_z$-атомна орбитала. Те са разположени успоредно една на друга и се припокриват странично в равнина, перпендикулярна на равнината на σ-връзките, като образуват π-връзка. Електроните, които я образуват, се наричат π-електрони. Следователно в молекулата на етена се съдържа C=C връзка, която се състои от една σ-връзка и една π-връзка.



Дължината на C = C връзката е 0,133 nm (за сравнение C — C връзката е с дължина 0,154 nm). Двете връзки между въглеродните атоми не са равностойни. Енергията на двойната връзка е 607 kJ/mol и е с около 100 kJ/mol по-малка от сумата от

енергиите на две σ-връзки между въглеродни атоми. Образуваната π-молекулна орбитала е по-отдалечена от ядрата на въглеродните атоми, π-електроните по-слабо се привличат от тях и са със значителна подвижност. Ето защо *π-връзката е по-слаба, по-лесно се поляризира и разкъсва от σ-връзката.*

СВОЙСТВА

Физични свойства

По физични свойства алкените не се различават съществено от съответните алкани. При обикновени условия първите членове на хомоложния ред: етен, пропен и бутен, са газове, следващите – течности, а висшите – твърди вещества. Разтворимостта им във вода е малка, но е по-голяма от тази на съответните алкани. Подобно на алканите, с нарастване на молекулната маса на алкените нарастват и физичните им константи. Етенът е безцветен газ без миризма, по-лек от въздуха и малко разтворим във вода, но значително повече от етана. Това е така, защото под влияние на водните диполи в молекулата му възникват частични заряди.

Биологично действие

Етенът притежава свойството да ускорява зреенето на плодовете, без да влошава вкуса им. Това му свойство се използва в големите плодохранилища.

Химични свойства

Химичните свойства на алкените се определят от *наличието на двойната връзка*. Те присъединяват: *водород* в присъствието на катализатор (Ni, Pt или Pd) при висока температура и под налягане; *вода* в присъствие на катализатор (разредени H_2SO_4 или H_3PO_4) при нагряване и под налягане; *халогенни елементи* и *халогеноводороди*, киселини и други полярни реагенти.

Присъединителни реакции

Присъединителни реакции са тези, при които молекулите на две съединения се свързват помежду си и образуват само един реакционен продукт.

1. Хидрогениране (хидриране)

В резултат от тази реакция се получават алкани:

$$\overset{-2}{H_2C} = \overset{-2}{CH_2} + \overset{0}{H_2} \xrightarrow{t^\circ,\ p\ (Ni)} \underset{\text{етан}}{\overset{+1-3}{H_3C} - \overset{-3+1}{CH_3}}$$

Хидрогенирането е редукция на органичното съединение (виж темата „Окислително-редукционни процеси“). При получаването на етан се разкъсва π-връзката в етена, образуват се две нови връзки C—H, а между въглеродните атоми остава непроменена σ-връзката.

2. Халогениране

Ако към съд, пълен с етен, се прибави бромна вода и се разклати, последната се обезцветява. Протича присъединителна реакция:

$$\overset{-2}{H_2C} = \overset{-2}{C}H_2 + \overset{0}{Br_2} \longrightarrow \underset{\text{1,2-дибромоетан}}{\overset{-1\,-1}{Br}CH_2 - \overset{-1}{C}H_2\overset{-1}{Br}}$$

Халогенирането може да се разгледа същевременно и като окисление на органичното съединение. Присъединяването на брома протича като *електрофилно присъединяване.*[1] Атакуващата частица в по-бавния (скоростопределящ) етап на реакцията е *катион (електрофил):*

$$H_2\overset{\delta+}{C} = \overset{\delta-}{C}H_2 \quad + \overset{\delta+}{Br} : \overset{\delta-}{Br} \xrightarrow[\text{(бавно)}]{Br^+} H_2\overset{+}{C}-CH_2Br \xrightarrow[\text{(бързо)}]{:Br^-} BrCH_2-CH_2Br$$

Присъединяването на бромна вода е качествена реакция за доказване на сложна въглерод-въглеродна връзка. По същия начин протича и хлорирането.

3. Хидрохалогениране

Реакцията протича също като електрофилно присъединяване:

$$H_2\overset{\delta+}{C} = \overset{\delta-}{C}H_2 \quad + \overset{\delta+}{H} : \overset{\delta-}{Br} \xrightarrow[\text{(бавно)}]{H^+} H_2\overset{+}{C}-CH_3 \xrightarrow[\text{(бързо)}]{:Br^-} \underset{\text{бромоетан}}{BrCH_2-CH_3}$$

Присъединяването на халогеноводород и на други полярни молекули към несиметрични алкени (такива, при които въглеродните атоми, свързани с двойна връзка имат различни заместители) протича по *правилото на Марковников*, когато са създадени условия за електрофилно присъединяване:

$$H_3C \xrightarrow[+I_{CH_3}]{} \overset{\delta+}{C}H = \overset{\delta-}{C}H_2 \quad + \overset{\delta+}{H} : \overset{\delta-}{Br} \longrightarrow$$

$$\xrightarrow[\text{(бавно)}]{H^+} H_3C - \overset{+\,2}{\overset{0}{C}}H - CH_3 \xrightarrow[\text{(бързо)}]{:Br^-} H_3C - \underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}} - CH_3$$

вторичен карбениев йон (карбокатион)

2-бромопропан (90%)

$$\xrightarrow[\text{(бавно)}]{H^+} H_3C - CH_2 - \overset{+\,1}{\overset{0}{C}}H_2 \xrightarrow[\text{(бързо)}]{:Br^-} H_3C - CH_2 - CH_2Br$$

първичен карбениев йон (карбокатион)

1-бромопропан (10%)

Електрофилното присъединяване на бромоводород започва с атака на протон, при което е възможно да се образуват два карбениеви йона – първичен и вторичен.

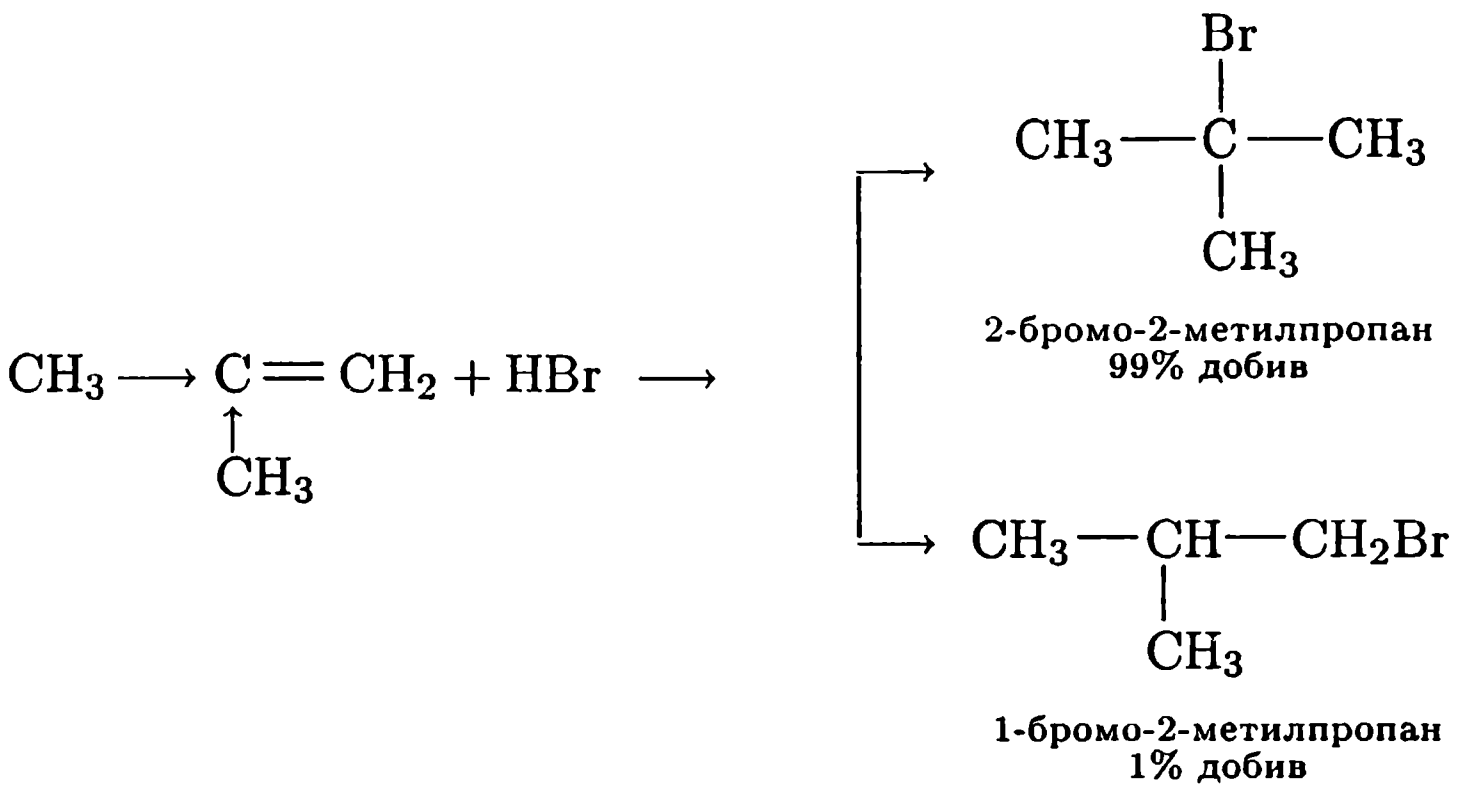
[1] Механизмът е по-сложен, но тук е представен един опростен вариант.

За да се предскаже главният продукт на реакцията, трябва да се прецени стабилността на междинообразуващите се карбокатиони. Стабилността на един карбениев йон е толкова по-голяма, колкото положителният заряд при въглеродния атом е по-делокализиран, по-разсредоточен (намален). Това е възможно в толкова по-голяма степен, колкото повече са заместителите с положителен индукционен ефект при положително натоварения въглероден атом. Затова стабилността на третичните карбениеви катиони е по-голяма, отколкото на вторичните, а те пък са по-стабилни от първичните. Най-нестабилен е метиловият катион, CH_3^+.

$$\overset{\delta^{I+}}{H_3C} \longrightarrow \underset{2}{\overset{\delta^{+}}{C}H} \longleftarrow \overset{\delta^{I+}}{C}H_3, \qquad \overset{\delta^{II+}}{H_3C} \longrightarrow \overset{\delta^{II+}}{C}H_2 \longrightarrow \underset{1}{\overset{\delta_1^{+}}{C}}H_2 \quad \delta_1^+ > \delta^+$$

$$+I_{CH_3} < +I_{C_2H_5}, \quad \text{но} \quad 2 \times +I_{CH_3} > +I_{C_2H_5}$$

Ако присъединяването на бромоводород е към метилпропен, се преминава междинно през третичен карбениев йон и добивът на 2-бромо-2-метилпропан нараства до 99%:

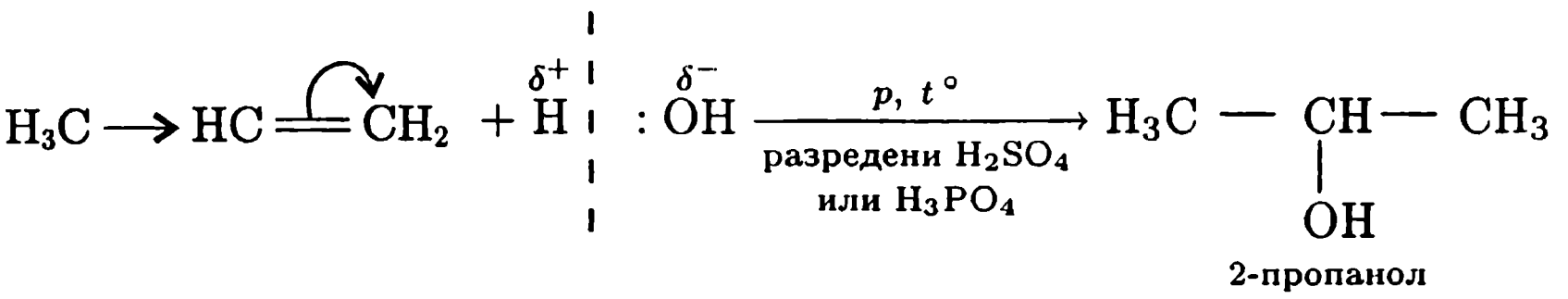


Класическа формулировка на правилото на Марковников: *Водородният атом от полярната молекула на халогеноводородите се присъединява към този въглероден атом при двойната връзка, който е свързан с по-голям брой водородни атоми.*

Съвременна формулировка: *Електрофилното присъединяване на полярни молекули към несиметрични алкени протича през междинното образуване на по-стабилния карбениев йон.*

4. Хидратация

При този тип реакции към алкените се присъединява вода също по електрофилен механизъм, като се спазва правилото на Марковников:



5. Полимеризация

При определени условия – температура, налягане и катализатор – молекулите на алкените се свързват помежду си, като образуват молекули с голяма молекулна маса (макромолекули) без отделяне на страничен продукт. Процесът се нарича **полимеризация,** а полученото високомолекулно съединение – **полимер.** Полимеризират и някои производни на алкените:

$$n\mathrm{H_2C{=}CH_2} \xrightarrow[\text{cat.}]{t^\circ,\ p} -(\mathrm{CH_2{-}CH_2}-)_n$$

етен (етилен) — полиетилен

$$n\mathrm{H_2C{=}CH(CH_3)} \xrightarrow[\text{cat.}]{t^\circ,\ p} -\left(\mathrm{CH_2{-}CH(CH_3)}-\right)_n$$

пропен (пропилен) — полипропилен

$$n\mathrm{F_2C{=}CF_2} \xrightarrow[\text{cat.}]{t^\circ,\ p} -(\mathrm{CF_2{-}CF_2}-)_n$$

тетрафлуороетен (тетрафлуороетилен) — политетрафлуороетилен, тефлон

Окисление

Този тип реакции биват два вида:

1. Горене

В кислородна атмосфера алкените изгарят до CO_2 и H_2O, при което се отделя голямо количество топлина:

$$\overset{-2}{\mathrm{H_2C}}{=}\overset{-2}{\mathrm{CH_2}} + 3\overset{0}{\mathrm{O_2}} \rightarrow 2\overset{+4-2}{\mathrm{CO_2}} + 2\mathrm{H_2}\overset{-2}{\mathrm{O}} + Q$$

Процесът е окислително-редукционен. С въздуха и кислорода етенът образува взривоопасни смеси (гърмящ газ).

2. Окисление

При обикновени условия етенът реагира с ***разредени разтвори на силни окислители*** – водороден пероксид, калиев перманганат и др. Получават се диоли (алкохоли с две хидроксилни групи) с хидроксилни групи при съседни въглеродни атоми, например:

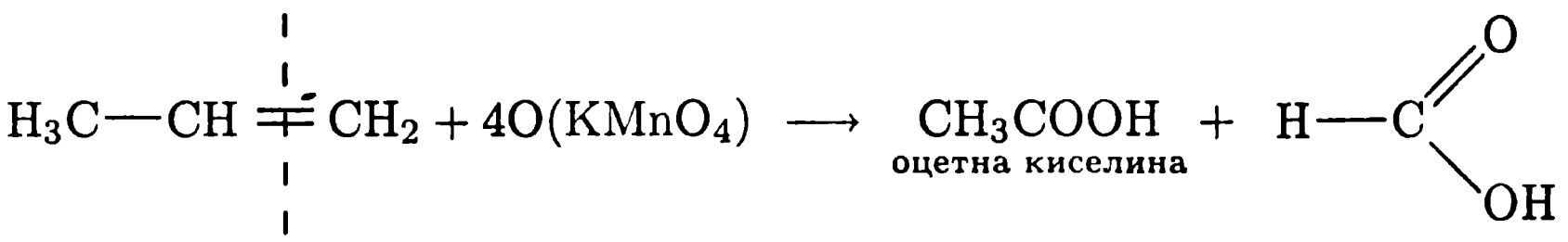
$$\mathrm{H_2C{=}CH_2 + HO{-}OH \longrightarrow HO{-}CH_2{-}CH_2{-}OH}$$

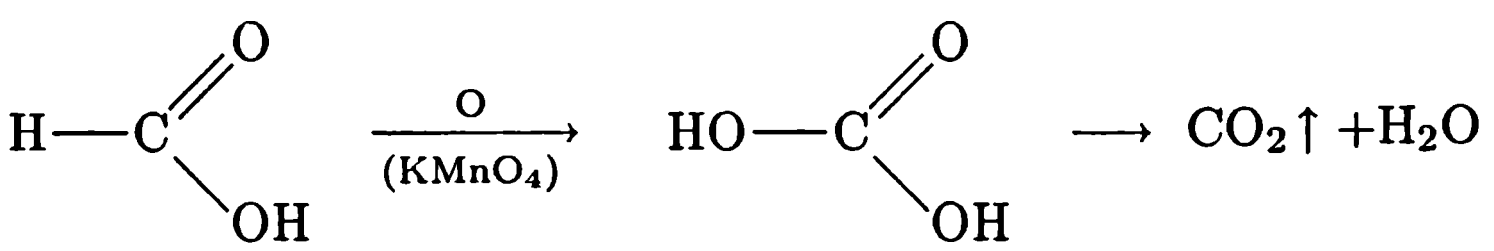
етандиол
етиленгликол, гликол

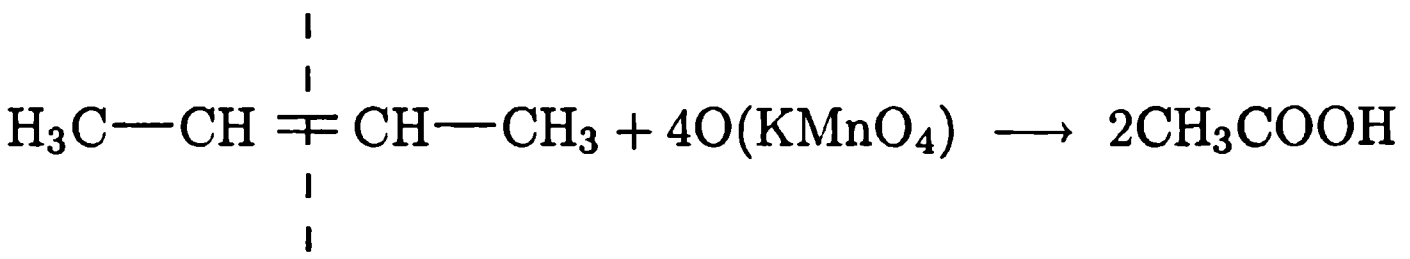
$$\mathrm{H_2C{=}CH_2 + \underbrace{H_2O + O}_{(\text{от } KMnO_4)} \longrightarrow HO{-}CH_2{-}CH_2{-}OH}$$

При тази реакция разтворът на $KMnO_4$ се обезцветява. *Обезцветяването на воден разтвор на* $KMnO_4$ *е втората качествена реакция за откриване на органични съединения със сложна връзка.*

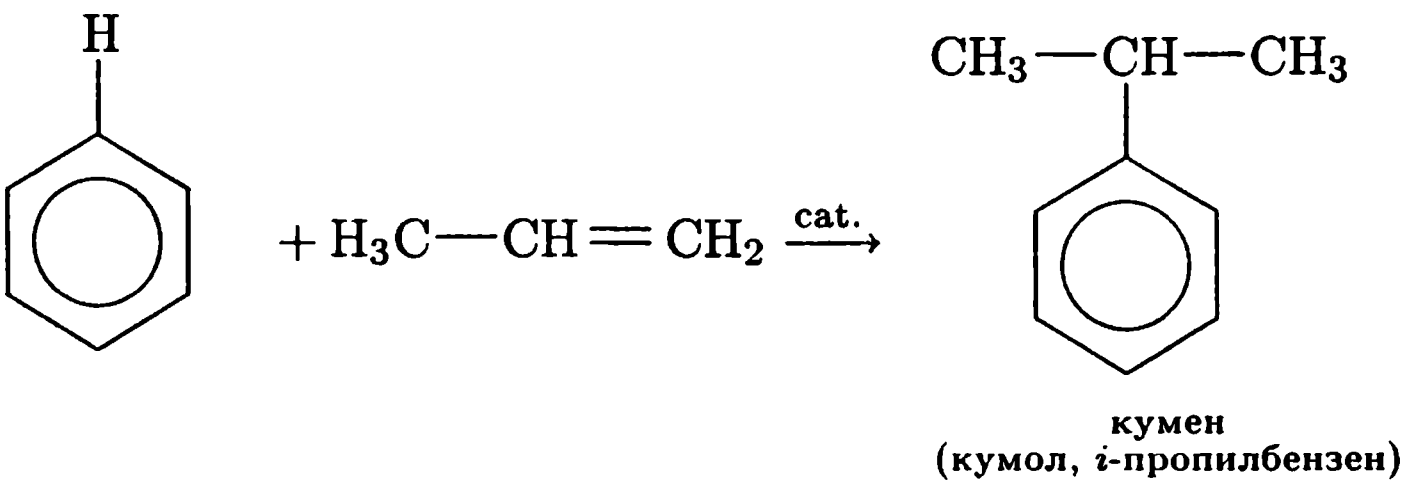
При енергично окисление с по-концентриран разтвор на $KMnO_4$ в сярнокисела среда молекулите на алкените се разкъсват при двойната връзка, получават се карбоксилни киселини и разтворът на перманганата се обезцветява, например:







Каталитично алкилиране на бензен

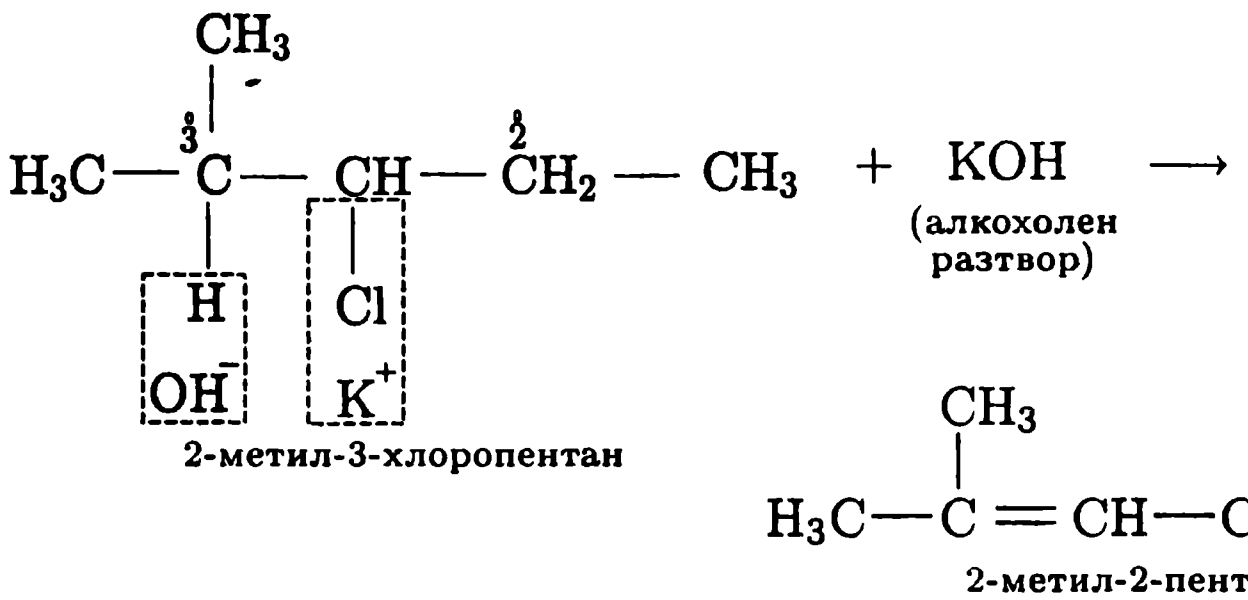


ПОЛУЧАВАНЕ

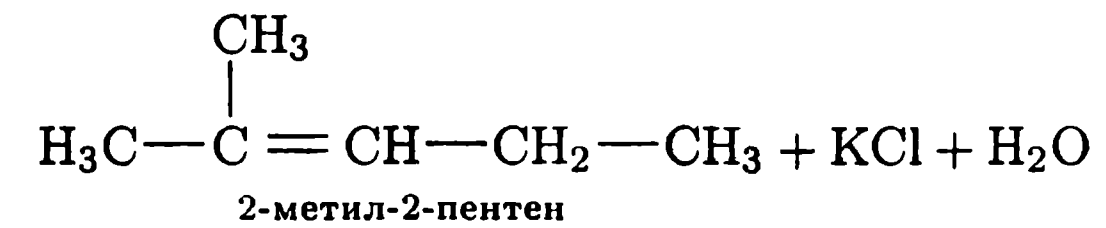
1. От халогенопроизводни на алканите при взаимодействие с алкохолен разтвор на калиева основа

Спазва се правилото, че протон се откъсва най-лесно от третичен, след това от вторичен, а най-трудно от първичен въглероден атом, свързан непосредствено с въглеродния атом, при който е халогенният атом. Това е реакция на **елиминиране**. *Елиминирането е реакция, обратна на присъединяването. От молекулата*

на едно съединение се отделят атоми или атомни групи, без да се заместват с други такива. Елиминирането води до образуване на сложна връзка (между въглеродни атоми или въглероден атом и хетероатом – O, N, S *и т.н.) или циклично съединение.* Например:

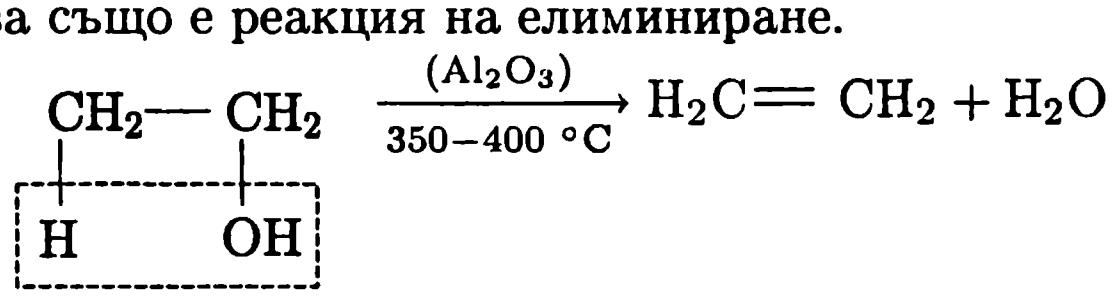


2-метил-3-хлоропентан



2-метил-2-пентен

2. От алкохоли при нагряване с водоотнемащи средства
Това също е реакция на елиминиране.

а) 

б) $C_2H_5OH \xrightarrow[t° > 140\,°C]{k.H_2SO_4} H_2C = CH_2 + H_2O$

3. При дехидрогениране на алкани

$$\overset{+1\ -3}{H_3C} - \overset{-3+1}{CH_3} \xrightarrow[(cat.)]{t°} \overset{-2}{H_2C} = \overset{-2}{CH_2} + H_2^0$$

Дехидрогенирането е окисление на органичното съединение (виж темата „Окислително-редукционни процеси“).

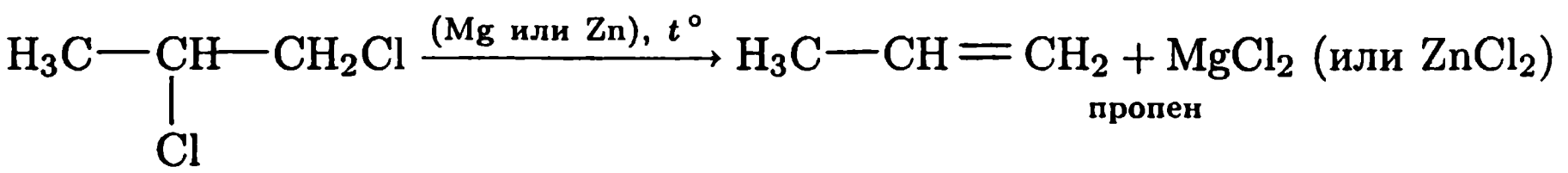
4. При умерено хидриране на алкини с катализатор с понижена активност
Например Fe, частично „отровени“ със серни съединения Pt или Pd или Pd, дезактивиран с $Pb(CH_3COO)_2$:

$$HC \equiv CH + H_2 \xrightarrow{(cat.)} H_2C = CH_2$$

Тези методи за получаване показват генетичната връзка между алкани, алкени и алкини:

$$\underset{\text{алкани}}{C_nH_{2n+2}} \underset{+H_2}{\overset{-H_2}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{алкени}}{C_nH_{2n}} \underset{+H_2}{\overset{-H_2}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{алкини}}{C_nH_{2n-2}}$$

5. При редукция на дихалогеноалкани с цинк или магнезий



1,2-дихлоропропан

6. При преработка (крекинг) на нефт
Това е промишлен начин за получаване на алкени.

АЛКИНИ

Алкините са въглеводороди, чиито молекули съдържат тройна връзка.

ХОМОЛОЖЕН РЕД И НАИМЕНОВАНИЯ

Алкините съдържат два H-атома по-малко от съответните алкени и четири H-атома по-малко от алканите със същия брой въглеродни атоми. Алкините образуват хомоложен ред с обща формула C_nH_{2n-2}.

$HC{\equiv}CH$ етин (ацетилен)

$HC{\equiv}CCH_3$ пропин

$HC{\equiv}CCH_2CH_3$ 1-бутин

$HC{\equiv}CCH_2CH_2CH_3$ 1-пентин

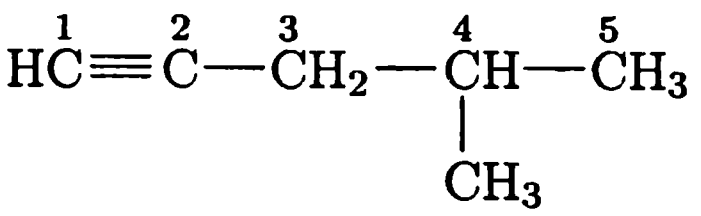
$HC{\equiv}CCH_2CH_2CH_2CH_3$ 1-хексин

$\vdots$

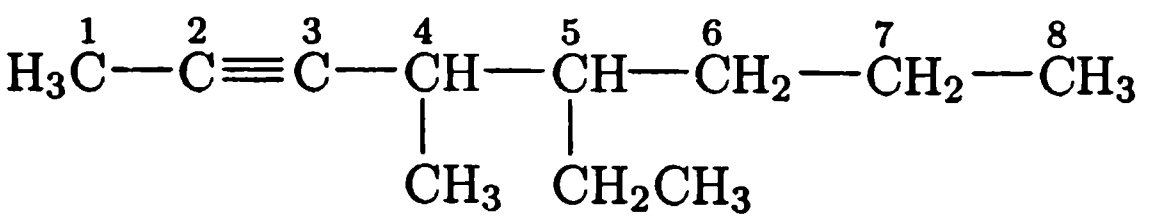
C_nH_{2n-2} **алкин**

Съществуват и въглеводороди, които съдържат две, три и т.н. тройни връзки, а също така и въглеводороди, съдържащи двойни и тройни връзки едновременно.

Наименованията на алкините се образуват от тези на алканите със същия брой C-атоми, като наставката **-ан** се заменя с наставката **-ин** и ако е необходимо, с арабска цифра се посочва мястото на тройната връзка. При алкините с разклонена въглеродна верига, главната верига задължително трябва да съдържа тройната връзка. Най-напред се посочват местата на заместителите (въглеводородните остатъци) – с арабски цифри по азбучен ред, и след това мястото на тройната връзка. Например:



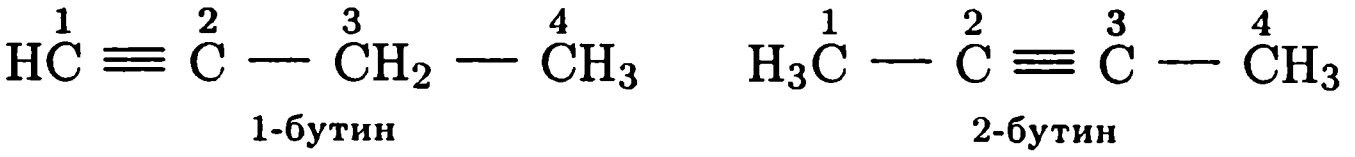
4-метил-1-пентин



5-етил-4-метил-2-октин

ИЗОМЕРИЯ

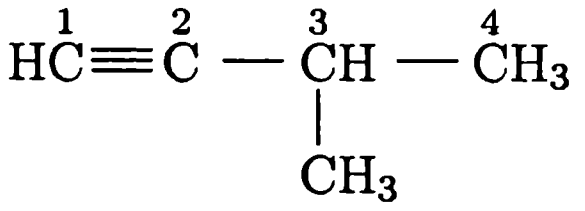
При алкините е възможна *верижна* и *позиционна структурна изомерия.* Първата се определя от това дали въглеродната верига е права, или разклонена, а втората – от мястото на функционалната група (тройната връзка). Например при молекулна формула C_4H_6 са възможни само позиционни изомери:



1-бутин **2-бутин**

При алкина с молекулна формула C_5H_8 са възможни следните три структурни изомера:

1-пентин **2-пентин**

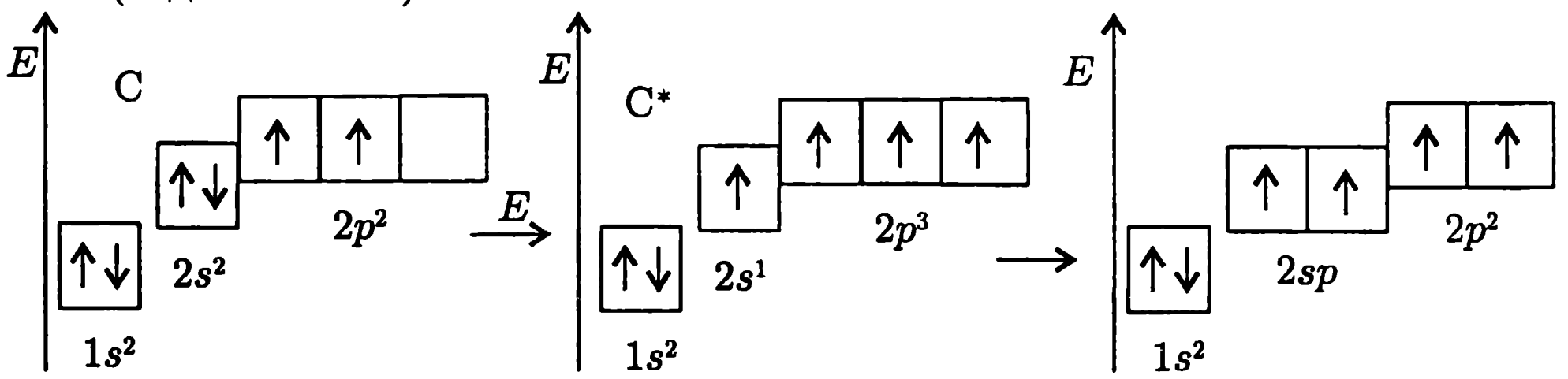


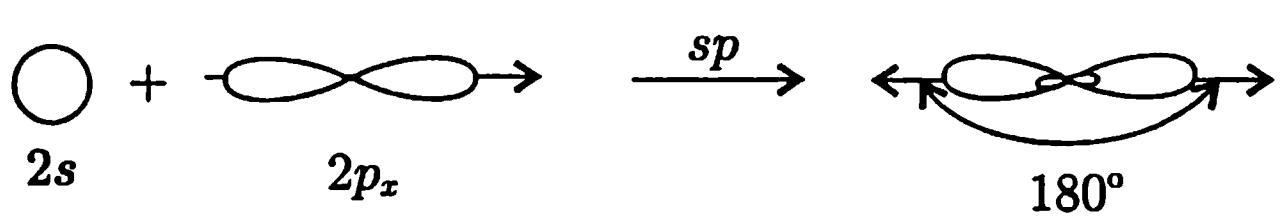
3-метил-1-бутин

Първият и вторият изомер са позиционни, а първият и третият – верижни изомери. При алкини с по-дълги въглеродни вериги е възможно съществуването на *конформационни* и *оптични* изомери (и двата вида изомерия се дължат на наличието на sp^3-хибридни въглеродни атоми).

СТРОЕЖ

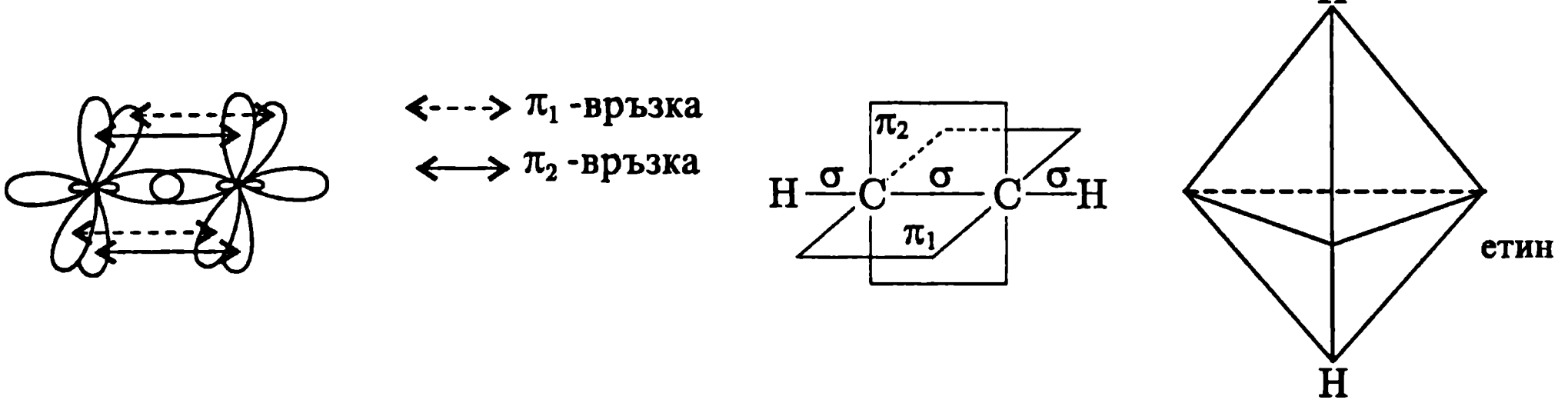
Приема се, че при взаимодействието на една 2*s*- и една 2*p*-АО на въглеродния атом се образуват две *sp*-хибридни АО, насочени в противоположна посока по права линия (под ъгъл 180 °).





Въглеродният атом в *sp*-хибридно състояние образува две σ-връзки с участието на *sp*-хибридните АО и две π-връзки с участието на нехибридизираните *p*-АО. Осите на *p*-АО остават взаимно перпендикулярни и разположени в равнини, перпендикулярни на правата, по която са насочени *sp*-хибридните АО. Въглеродните

атоми в молекулата на етина са в *sp*-хибридно състояние. С двете си *sp*-хибридни АО всеки С-атом образува по две σ-връзки (С — С и С — Н). Общо трите σ-връзки в молекулата на етина са разположени на една права – молекулата е линейна. Останалите две нехибридизирани *p*-АО при всеки С-атом се припокриват странично една с друга и образуват две π-връзки. Равнините на двете π-връзки са перпендикулярни помежду си.



Общата енергия на С≡С връзката е 803 kJ/mol и е с около 280 kJ/mol по-малка от енергията на три σ-връзки между въглеродни атоми. Тройната връзка е неполярна, но поради значителната подвижност на π-електроните тя лесно се поляризира в хода на химичните реакции.

Това определя високата реактивоспособност на етина. Въглеродният атом в *sp*-хибридно състояние е с максимална електроотрицателност (най-голямо участие на *s*-АО при хибридизацията в сравнение с другите видове хибридизация при С-атом). По тази причина С — Н връзките в молекулата на етина са по-полярни в сравнение с С — Н връзките в молекулите на етена и етана. Етинилната група (НС≡С —) има отрицателен индукционен ефект ($-I$) пак поради максималната електроотрицателност на *sp*-хибридните С-атоми.

СВОЙСТВА

Физични свойства

По физични свойства алкините не се различават съществено от съответните алкени и алкани. Първите членове на хомоложния ред са газообразни, средните – течни, а висшите са твърди вещества. С увеличаване на молекулната им маса най-общо постепенно и правилно нарастват физичните им константи (плътност, температура на топене, t°_t, температура на кипене, t°_k). Разтворимостта им във вода е ниска, но е повишена в сравнение с тази на алкани и алкени. Това се дължи на по-голямата възможност за поляризиране на тройната връзка в присъствието на водните диполи. Етинът е безцветен газ, без миризма, малко по-лек от въздуха. Във вода е малко разтворим, но по-добре разтворим от етана и етена.

Химични свойства

Алкините са високо реактивоспособни съединения. За тях са характерни присъединителни реакции (по електрофилен механизъм). От друга страна, подобно на етина, алкините с тройна връзка в края на въглеродната верига проявяват киселинни свойства (CH-киселини) и могат да взаимодействат с активни метали. Това взаимодействие е възможно поради засиления полярен характер на C — H връзката, който се определя от голямата електроотрицателност на въглеродните атоми в *sp*-хибридно състояние.

Присъединителни реакции

1. Хидрогениране (хидриране)

Присъединяването на водород може да протече на два етапа:

$$\underset{\text{пропин}}{\overset{+1-1}{H}\overset{}{C}\equiv\overset{0}{C}CH_3} + H_2^0 \xrightarrow[Pb(OOCCH_3)_2]{Pd} \underset{\text{пропен}}{\overset{+1}{H_2}\overset{-2}{C}=\overset{-1+1}{C}HCH_3} \xrightarrow[t^\circ,\ p]{\overset{0}{H_2},Ni} \underset{\text{пропан}}{\overset{-3+1}{C}H_3\overset{-2+1}{C}H_2CH_3}$$

В присъствие на катализатор Ni реакцията протича директно до пропан. Затова, за да се получи пропен, се използва по-слабо активен катализатор, например Pd, дезактивиран частично с оловни соли – $Pb(OOCCH_3)_2$, оловен ацетат. Реакциите на хидрогениране и дехидрогениране доказват родствената връзка между различните видове въглеводороди. Това са окислително-редукционни процеси, протичащи с промяна на степените на окисление на атомите на съединенията, които участват в реакцията.

$$\underset{\text{алкан}}{C_nH_{2n+2}} \underset{+H_2}{\overset{-H_2}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{алкен}}{C_nH_{2n}} \underset{+H_2}{\overset{-H_2}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{алкин}}{C_nH_{2n-2}}$$

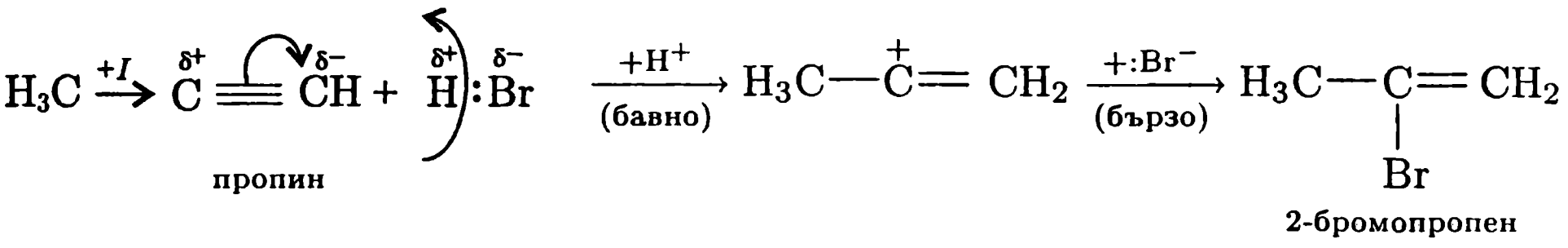
2. Халогениране

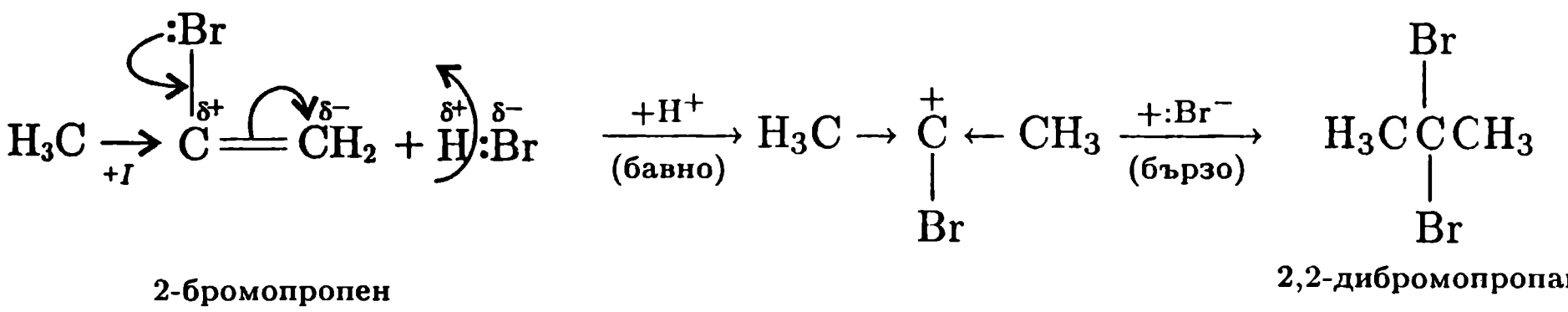
Халогенирането при алкините протича най-често по електрофилен механизъм. При подходящи условия може да протече и по верижно-радикалов механизъм, като се извършва заместване на водородни атоми от C — H връзки при sp^3-хибридни въглеродни атоми.

Бромирането е качествена реакция за доказване сложната връзка в молекулите на алкините.

3. Хидрохалогениране

Присъединяването на халогеноводороди към алкини се извършва също на етапи, като се спазва правилото на Марковников:

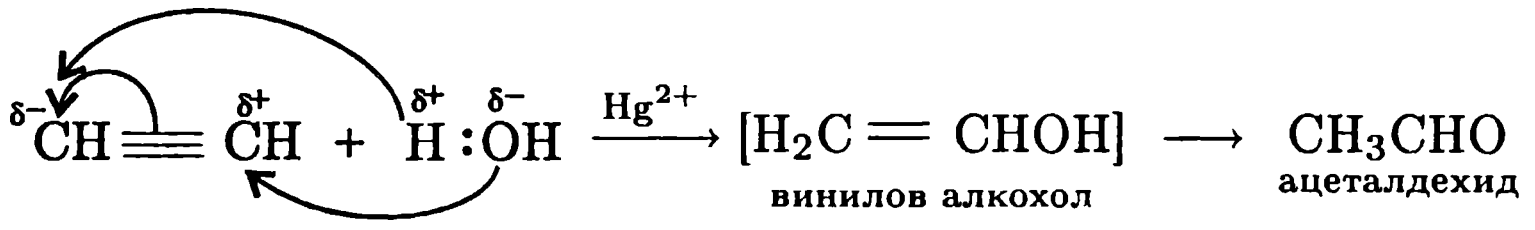




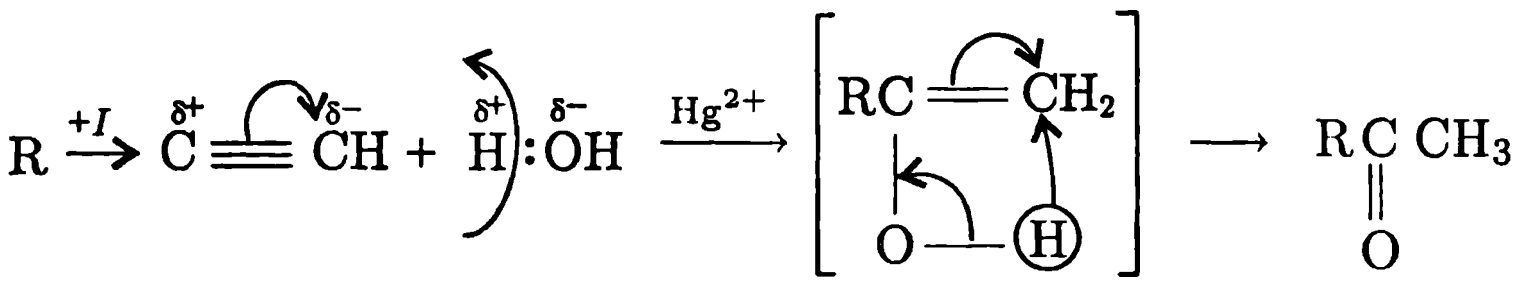
При 2-бромопропен има p,π-спрежение между една от трите p-електронни двойки на Br-атом и π-електроните от двойната връзка.

4. Хидратация

Етинът присъединява вода (хидратация) до ацеталдехид в присъствие на катализатор живачна сол, най-често $HgSO_4$ (или смес от $HgO + k.H_2SO_4$):



Реакцията е открита от Кучеров и носи неговото име. При хидратацията на алкини също се спазва правилото на Марковников, в резултат на което от хомолозите на етина при хидратация се получават кетони:



5. Присъединяване на HCN (цианхидриране)

$$HC \equiv CH + HCN \xrightarrow[NH_3, t^\circ]{CuCl_2} \underset{\text{акрилонитрил}}{H_2C = CHCN}$$

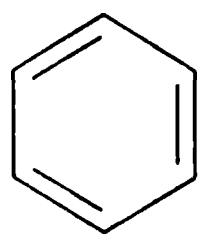
Акрилонитрилът се използва при производството на синтетичното влакно полиакрилонитрил (ПАН).

6. Полимеризация

В присъствие на катализатор $CuCl+NH_4Cl$ в солнокисела среда (HCl), при нагряване етинът полимеризира главно до винилацетилен:

$$HC \equiv CH + HC \equiv CH \xrightarrow[NH_4Cl,\ t^\circ]{CuCl} \underset{\text{винилацетилен}}{H_2C = CH - C \equiv CH}$$

При нагряване на етин и нискомолекулни алкини те полимеризират (тримеризират) съответно до бензен и хомолозите на бензена.

$$3HC \equiv CH \xrightarrow[t\,^\circ,\ p]{Co_2(CO)_8}$$ 

При употреба на̀ катализатор тримеризацията протича при по-слабо нагряване и умерено налягане.

Заместителни реакции

Поради полярния характер на връзката C — H в етина водородните атоми са подвижни и при определени условия (нагряване) могат да се заместят с метални атоми. Следователно етинът проявява слаби киселинни свойства. Получените съединения са соли на етина и се наричат *етиниди* (*ацетилиди*). Подобни свойства проявяват и всички алкини, при които тройната връзка е в края на въглеродната верига.

$$2HC \equiv CH + 2Na \longrightarrow \underset{\substack{\textbf{натриев ацетилид}\\ \textbf{(натриев етинид)}}}{2HC \equiv C^-Na^+} + H_2$$

$$2RC \equiv CH + 2Na \longrightarrow 2RC \equiv C^-Na^+ + H_2$$

$$RC \equiv CH + [Ag(NH_3)_2]OH \longrightarrow RC \equiv CAg\downarrow + 2NH_3 + H_2O$$

Получаването на сребърни соли с $[Ag(NH_3)_2]OH$ *е качествена реакция за алкини с крайна тройна връзка.* Например самият етин реагира, като дава безцветна утайка от дисребърен етинид (дисребърен карбид):

$$HC \equiv CH + 2[Ag(NH_3)_2]OH \longrightarrow AgC \equiv CAg\downarrow + 2NH_4OH + 2NH_3$$

Етинът взаимодейства и с амонячен разтвор на CuCl, при което се образува кафяво-червена утайка от димеден карбид:

$$HC \equiv CH + 2[Cu(NH_3)_2]Cl \longrightarrow CuC \equiv CCu\downarrow + 2NH_4Cl + 2NH_3$$

Съединения, в чиито молекули и двата водородни атома на етина са заместени с метални, се наричат *карбиди.* Дисребърният и димедният карбид са устойчиви спрямо вода, но когато взаимодействат с киселини, се получава отново етин.

Всички съединения на алкините с метални атоми имат йонен строеж.

$$\underbrace{\begin{matrix} C^- \\ \vdots\vdots \\ C^- \end{matrix}\ Ca^{2+}}_{\textbf{калциев карбид}} \qquad \underbrace{\begin{matrix} C^- & Cu^+ \\ \vdots\vdots & \\ C^- & Cu^+ \end{matrix}}_{\textbf{димеден карбид}}$$

Окисление

Запалени на въздуха, етинът и алкините изгарят до CO_2 и H_2O с пушлив пламък.

$$2HC \equiv CH + 5O_2 \longrightarrow 4CO_2 + 2H_2O + Q$$

$$C_nH_{2n-2} + \frac{3n-1}{2}O_2 \longrightarrow nCO_2 + (n-1)H_2O$$

Алкините се окисляват само от силни окислители. При енергично окисление (например $KMnO_4$+H_2SO_4) молекулите им се разкъсват при тройната връзка – получават се карбоксилни киселини, а виолетовият разтвор на $KMnO_4$ се обезцветява. По продуктите, получени от това окисление, може да се съди за структурата на алкина.

$$\underset{\text{ацетилен}}{HC \equiv CH} + H_2O + 3O(KMnO_4) \longrightarrow 2HCOOH \xrightarrow{2O(KMnO_4)} 2H_2CO_3 \longrightarrow 2CO_2 + 2H_2O$$

$$HC \equiv CR + H_2O + 3O(KMnO_4) \longrightarrow RCOOH + HCOOH$$

$$HCOOH \xrightarrow{O(KMnO_4)} H_2CO_3 \longrightarrow CO_2 + H_2O$$

$$R_1C \equiv CR_2 + H_2O + 3O(KMnO_4) \longrightarrow \underbrace{R_1COOH + R_2COOH}_{\text{смес от карбоксилни киселини}}$$

Взаимодействието с разтвор на $KMnO_4$ *в сярнокисела среда е качествена реакция за доказване на алкини.*

Разлагане (деструкция)

При обикновени условия етинът е траен, но при сгъстяване той се разлага с експлозия:

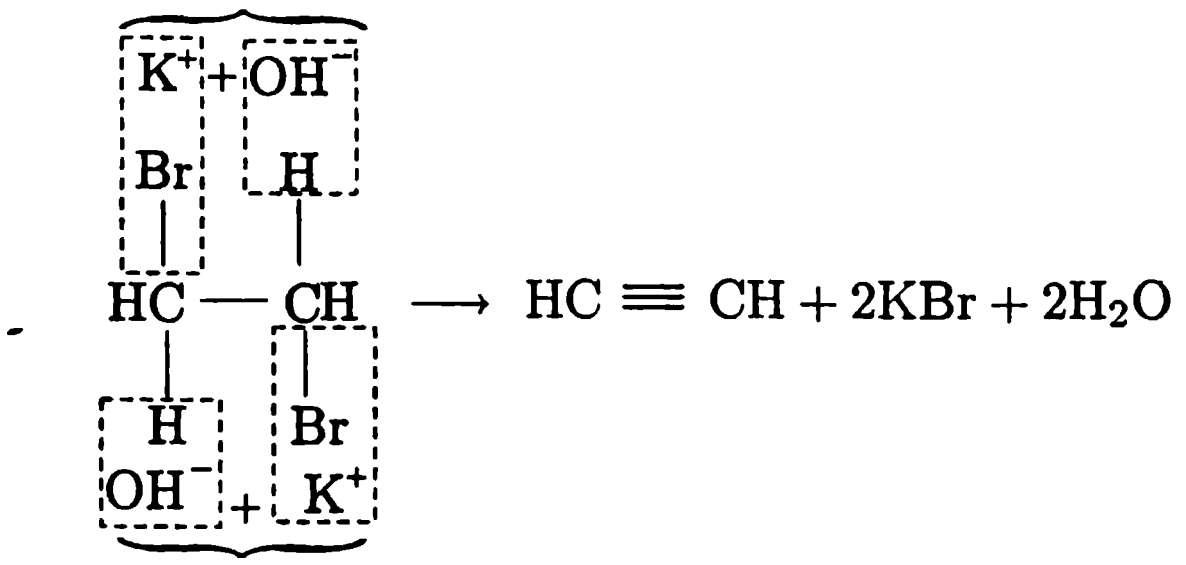
$$HC \equiv CH \longrightarrow \underset{\text{(сажди)}}{2C} + H_2 + Q$$

Течният етин също е взривоопасен. Затова той се получава на мястото, където ще се използва. Ако това не е възможно, той се приготвя под формата на ацетонов разтвор и се съхранява в стоманени бутилки под умерено налягане. Смес от етин и въздух (или кислород) образува ацетиленов гърмящ газ.

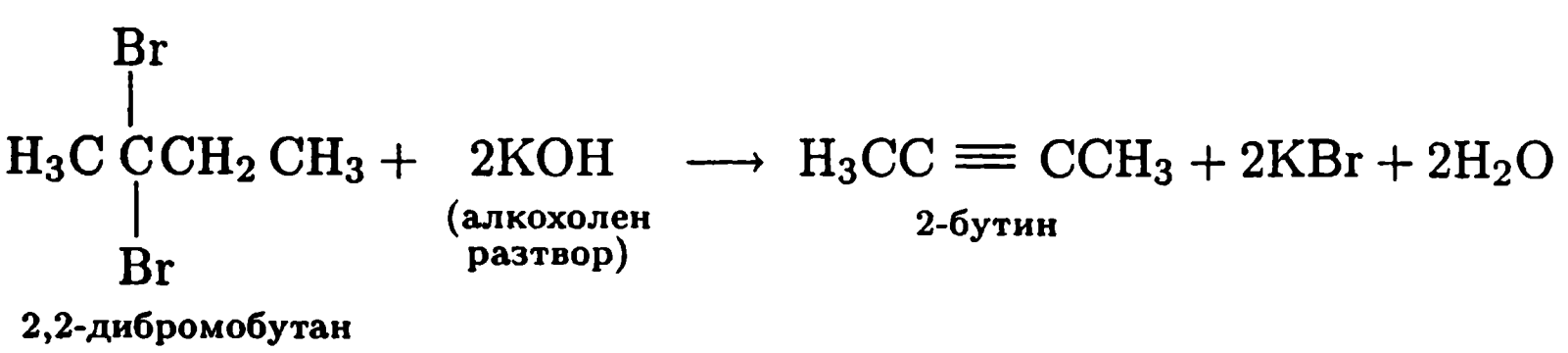
ПОЛУЧАВАНЕ

Етинът и неговите хомолози не се срещат в природата. Алкини се получават:

1. При взаимодействие на дихалогенопроизводни на алканите и алкохолен разтвор на калиева основа (двата халогенни атома трябва да са при един и същ или при съседни въглеродни атоми):

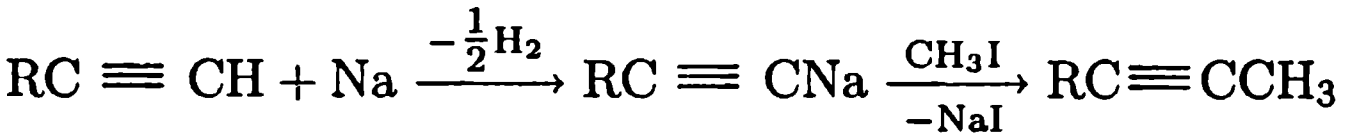


1,2-дибромоетан

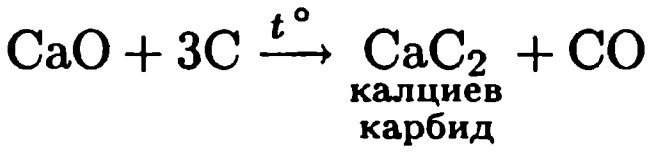


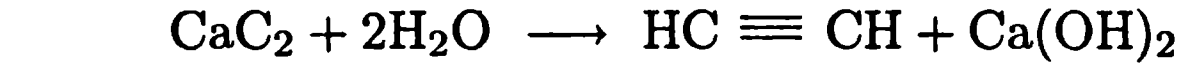
2,2-дибромобутан

2. Чрез увеличаване на дължината на въглеродната верига при алкините
Този метод е приложим само за алкини с крайна тройна връзка:



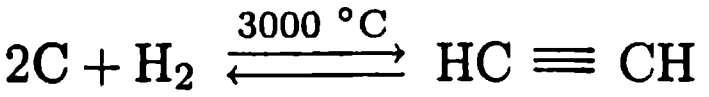
3. При взаимодействие на калциев карбид с вода
Това е един от най-удобните лабораторни и промишлени методи за получаване на етин. Необходимият за това калциев карбид се получава от калциев оксид и въглища (кокс) при висока температура:





4. При високотемпературно превръщане на метан
Това е важен промишлен метод за получаването на етин – високата температура се постига чрез волтова дъга или чрез изгаряне на част от метана с малко добавен към него кислород:

5. При директно взаимодействие на водород и въглерод при висока температура:



21 АРЕНИ (АРОМАТНИ ВЪГЛЕВОДОРОДИ)

Аренитe са най-простите представители на **ароматните съединения** (АС). Названието **ароматни** тази група съединения е получила по предложение на Кекуле, тъй като първите изучени представители са имали приятен мирис или са били получени от приятно ухаещи растителни смоли, балсами, етерични масла. Днес названието има само историческо значение и се свързва по-скоро с характерния строеж и химичните свойства на тази група съединения.

Аренитe са въглеводороди, които съдържат в молекулата си устойчив пръстен от шест въглеродни атома в sp^2*-хибридно състояние, наречен* **бензеново ядро**. В зависимост от броя на бензеновите ядра аренитe се делят на **моно-** и **полиядрени.** Най-простият представител на моноядренитe арени е бензенът. Той е открит от Фарадей през 1825 г. в светилния газ и е наречен *бензол* от Либих.

ХОМОЛОЖЕН РЕД И НАИМЕНОВАНИЯ

Алкилбензенитe могат да се разглеждат като произлезли от бензена чрез заместване на H-атоми в молекулата му с алкилови групи.

Хомоложният ред на аренитe е следният:

C_6H_6 бензен

$C_6H_5CH_3$ метилбензен (толуен)

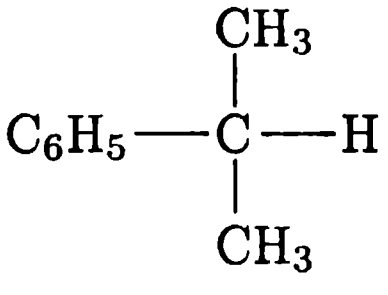
$C_6H_5C_2H_5$ етилбензен

$C_6H_4(CH_3)_2$ диметилбензен (ксилен)

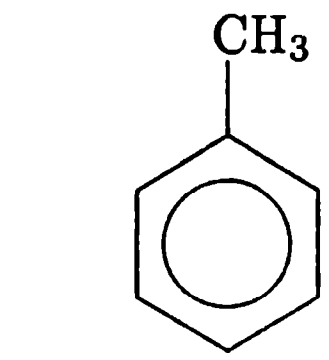
- -

C_6H_5 — C_nH_{2n+1} алкилбензени

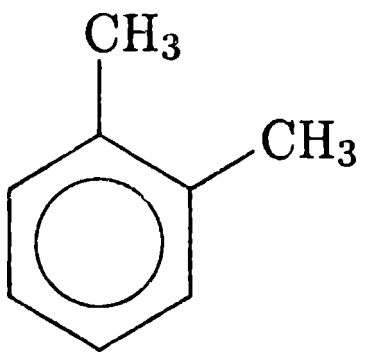
Алкилбензен с важно значение за органичния синтез е куменът (кумол, *i*-пропилбензен):



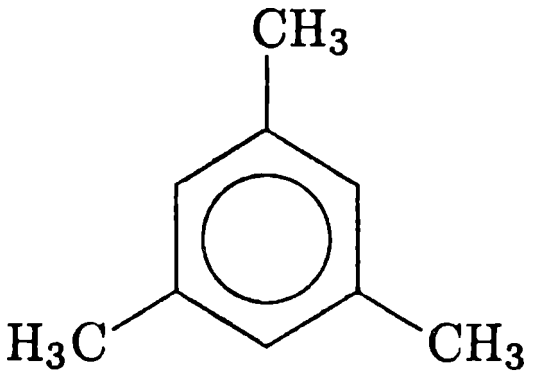
Въглеводородният остатък, свързан с бензеновото ядро, може да бъде и ненаситен. Такъв е етенилбензенът (стирен, стирол): C_6H_5 — $CH{=}CH_2$. Наименованията на отделните представители се образуват от броя и названията на въглеводородните остатъци, свързани с ядрото, плюс наименованието „бензен“.



метилбензен (толуен)

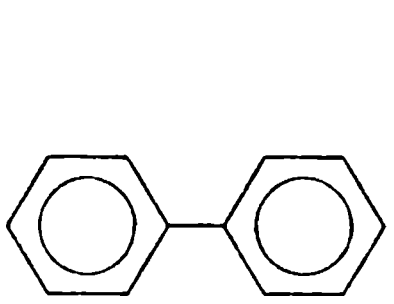


1,2-диметилбензен

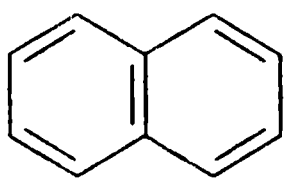


1,3,5-триметилбензен

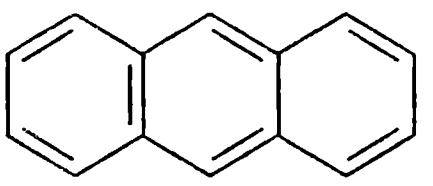
Местата на заместителите се означават с арабски цифри и названията им се посочват по азбучен ред. Едновалентната група, получена от молекулата на бензена, C_6H_5-, се нарича *фенилова (фенилна)*, а от молекулата на толуена, $CH_3C_6H_4-$, *толуилова (толуилна)*. Познати са и полиядрени въглеводороди, чиито молекули съдържат две или повече бензенови ядра. Те могат да бъдат свързани със σ-връзка (бифенил) или чрез общи С-атоми на *о*-място (нафтален, антрацен, фенантрен):



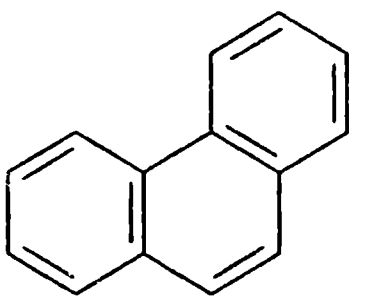
бифенил



нафтален



антрацен

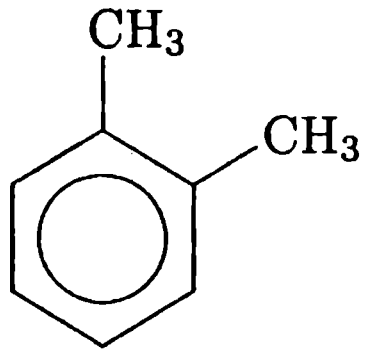


фенантрен

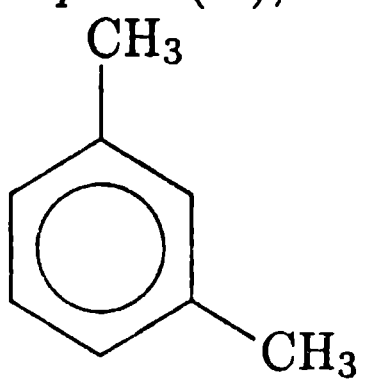
При съединенията с кондензирани бензенови ядра ароматният характер е по-слабо изразен в сравнение с бензена, т.е. те по-лесно участват в присъединителни реакции и по-лесно се окисляват.

ИЗОМЕРИЯ

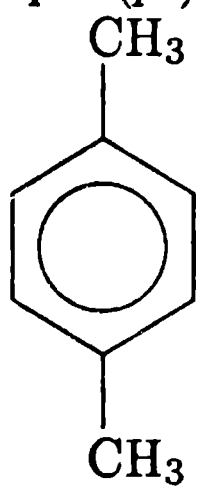
При *монопроизводните на бензена няма изомери*, защото всички Н-атоми в молекулата им са равностойни. При *дипроизводните* са възможни три позиционни изомера, които се означават като *орто-* (*о-*), *мета-* (*m-*) и *пара-* (*p-*):



***о*-диметилбензен**
1,2-диметилбензен
***о*-ксилен**

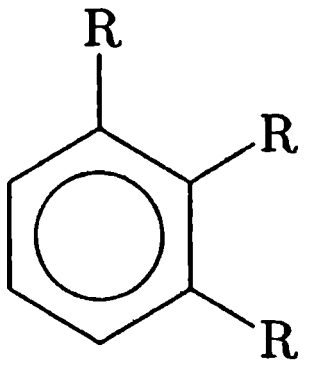


***m*-диметилбензен**
1,3-диметилбензен
***m*-ксилен**

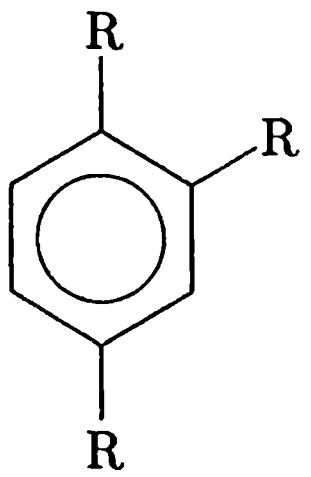


***p*-диметилбензен**
1,4-диметилбензен
***p*-ксилен**

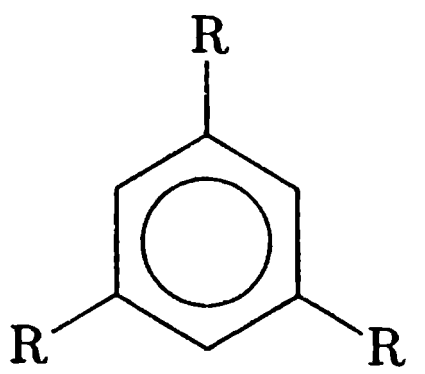
При три еднакви заместителя са възможни три изомера: *вициналeн-* (*v*, *съседен-*, *1,2,3-*), *асиметричен-* (*as-*, *1,2,4-*) и *симетричен-* (*s-*, *1,3,5-*):



вицинален-(*v*-)
1,2,3-триалкилбензен

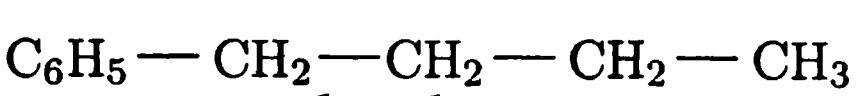


асиметричен-(*as*-)
1,2,4-триалкилбензен

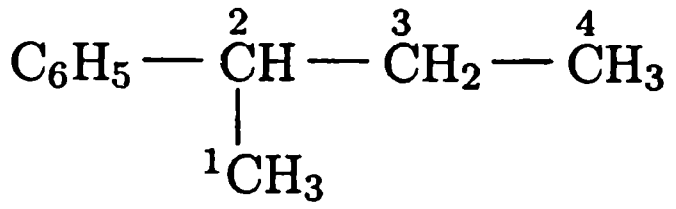


симетричен-(*s*-)
1,3,5-триалкилбензен

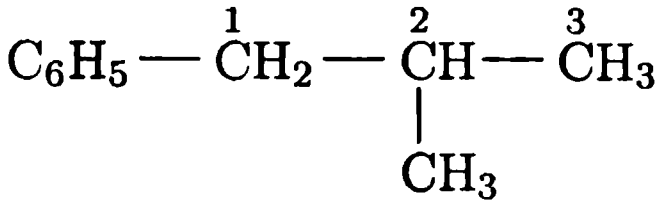
При алкилбензените с по-дълга въглеродна верига на алкиловия остатък е възможна и *верижна изомерия*, например при бутилбензена са възможни следните верижни изомери:



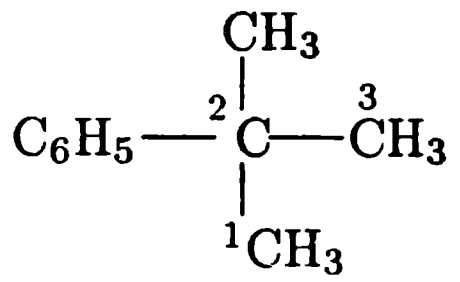
бутилбензен
1-фенилбутан



2-фенилбутан



2-метил-1-фенилпропан



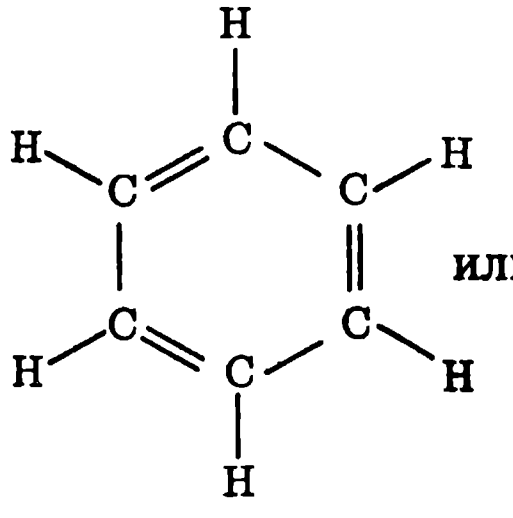
2-метил-2-фенилпропан

2-Фенилбутанът има асиметричен С-атом и проявява оптична активност.

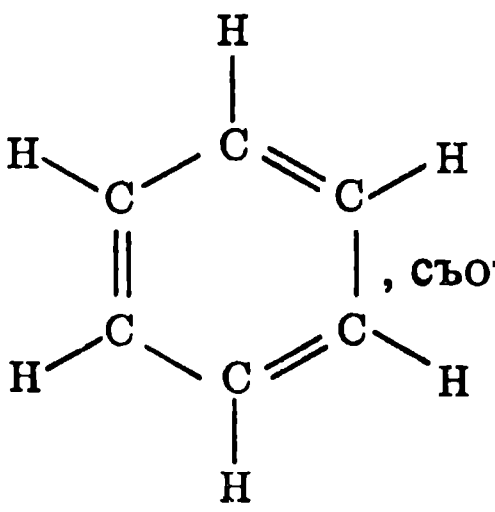
Когато хомолозите на бензена съдържат въглеводороден остатък със сложни връзки, е възможна освен верижна и позиционна изомерия, в зависимост от мястото на сложната връзка във въглеводородния остатък.

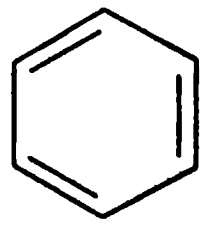
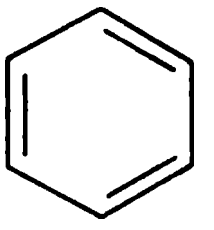
СТРОЕЖ

Молекулата на бензена, изведена въз основа на неговия качествен и количествен елементен състав и молекулната му маса, е C_6H_6. Съгласно класическите представи в молекулата на бензена има три спрегнати двойни връзки, т.е. въглеродните атоми са свързани помежду си с редуващи се σ- и π-връзки, като от друга страна всеки С-атом е свързан с един Н-атом чрез σ-връзка:



или



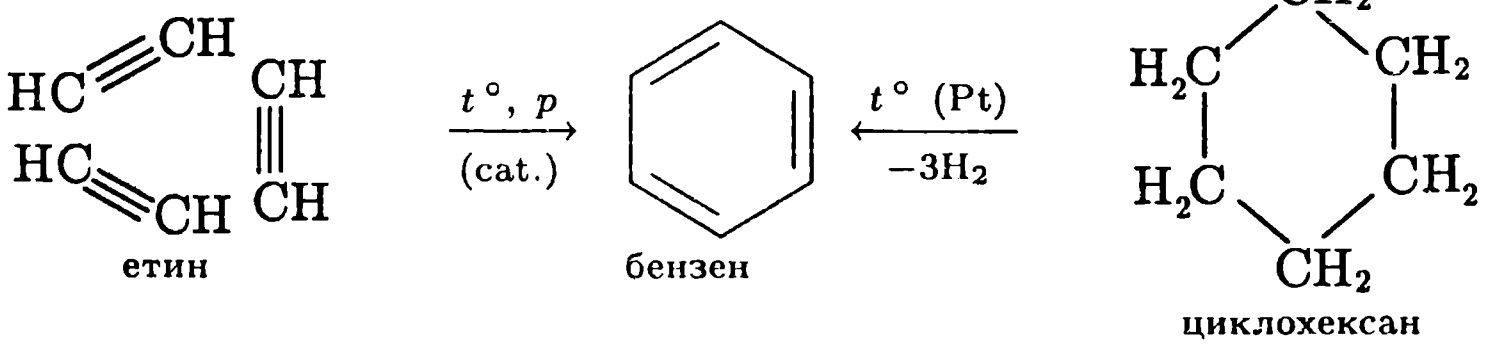
, съответно съкратено  или 

Тези структурни формули са предложени от Кекуле през 1865 г. Те имат следните положителни страни:

1. Правилно отразяват качествения и количествения елементен състав на бензена, както и равностойността на всички C- и H-атоми в молекулата му.

2. Обясняват някои от свойствата на бензена.

3. Съгласуват се с получаването на бензен от етин и при дехидриране на циклохексан:



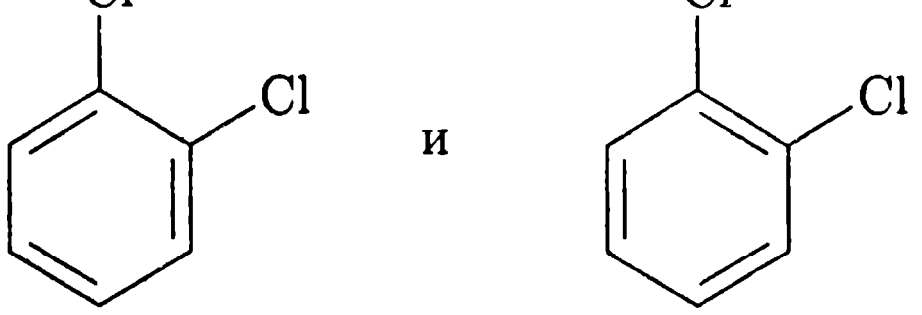
етин **бензен** **циклохексан**

Формулите на Кекуле имат и редица недостатъци, тъй като не могат да обяснят:

1. Защо при обикновени условия бензенът не проявява свойства на ненаситен въглеводород (алкатриен) и не обезцветява бромна вода.

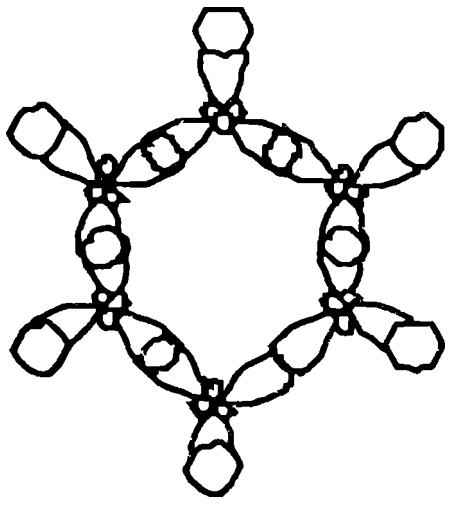
2. Защо дори при загряване не обезцветява разтвор на калиев перманганат и проявява голяма устойчивост спрямо силни окислители.

3. Защо при заместване на два съседни водородни атома, например с хлорни, не се получават следните две съединения, които би трябвало да са изомерни:

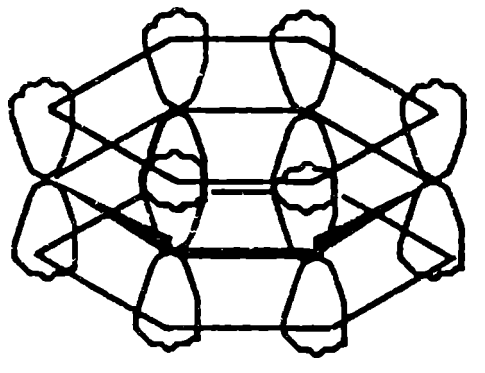


Последният пример показва, че връзките между всички C-атоми са равностойни, т.е. в молекулата на бензена няма редуване на прости и двойни връзки. Въпреки посочените недостатъци, формулите на Кекуле и днес се използват в органичната химия, особено при обяснение на електронните ефекти на заместителите.

Строежът на бензена е обяснен след изясняването на природата на химичната връзка. *Според съвременните представи шестте C-атома в молекулата на бензена са в sp^2-хибридно състояние.* Те имат по три хибридни sp^2-атомни орбитали (АО), разположени в една равнина под ъгъл 120 °, т.е. всички валентни ъгли C–C–C и C–C–H са равни на 120 °, и по една нехибридизирана p-АО, перпендикулярна на тази равнина. Чрез хибридните си АО всеки C-атом образува по три σ-връзки: с двата съседни C-атома и с един H-атом. Пръстенът в молекулата на бензена е плосък правилен шестоъгълник, като разстоянията между C-атоми са еднакви (0,140 nm), а разстоянието C-H е 0,108 nm. Шестте нехибридизирани p-АО са успоредни помежду си и близко разположени една до друга, като същевременно са перпендикулярни на равнината на σ-скелета на бензена. Всяка $2p_z$-АО се припокрива странично в еднаква степен с двете си съседни орбитали.

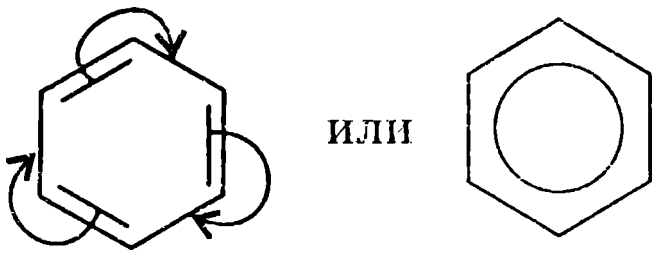


σ-връзки в молекулата на бензена



π-връзки в молекулата на бензена

Това припокриване на шестте $2p_z$-АО води до образуване на шест молекулни орбитали (МО), от които три са с по-ниска енергия от тази на изходните АО. На образуваните три π-МО (на всяка от които има по два електрона) съответства общ π-електронен облак (π-секстет). Той обхваща ядрата на шестте С-атома. Образува се шестелектронна, шестцентрова, делокализирана π-връзка между С-атоми. Електронната плътност в бензеновото ядро е равномерно разпределена, т.е. химичните връзки С-С в молекулата на бензена са частично двойни и напълно равностойни. Този строеж е прието да се изразява нагледно с формулите:



Следователно *молекулата на бензена е плоска, неполярна и симетрична.* Пръстенът в молекулата на бензена е с изравнена електронна плътност и дължина на връзките и се отличава с ниска енергия и голяма стабилност. Нарича се *ароматно ядро.*

СВОЙСТВА

Физични свойства

Бензенът е безцветна, лесноподвижна течност с $t^\circ_к = 80,1$ °С и с характерна миризма. Той е по-лек от водата, не се разтваря в нея, но е добре разтворим в органични разтворители. Бензенът е добър разтворител на мазнини, каучук, йод, фосфор и много други неполярни вещества. Низшите хомолози на бензена са безцветни течности със специфична миризма, а висшите – твърди вещества почти без миризма. Подобно на бензена алкилбензените са практически неразтворими във вода, но се разтварят добре в органични разтворители. Низшите алкилбензени разтварят голям брой органични и неорганични вещества, което определя едно от приложенията им. Алкилбензените кипят при по-високи температури от алканите с приблизително същата молекулна маса, а плътността им е значително по-висока от тази на последните.

Биологично действие

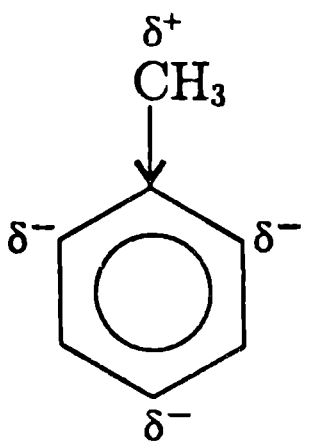
Бензенът е отровен и канцерогенен. Той се отлага в костния мозък и действа като отрова на кръвотворните органи. Под негово влияние настъпват изменения в сърдечно-съдовата система и се увреждат половите жлези. При по-високи концентрации настъпва загуба на съзнание и смърт. Алкилбензените са по-малко отровни от бензена, защото в организма могат да се окисляват до бензоена киселина. Последната се изхвърля от организма чрез урината след свързване с аминокиселината глицин като хипурова киселина. Над определена концентрация те също могат да предизвикат смърт.

Химични свойства

За бензена по-характерни са заместителните реакции по електрофилен механизъм, които протичат с разкъсване на C–H връзки, но са възможни и присъединителни реакции, които се извършват по-трудно. *Химичните свойства на алкилбензените се определят от ароматното ядро, от алкиловия остатък и от взаимното им влияние.* Тези отнасяния на арените се дължат на електронния им строеж, а именно на наличието на делокализирана π-електронна система, която по-трудно се поляризира и разкъсва от двойната и тройната връзка при алкените и алкините.

Заместителни реакции

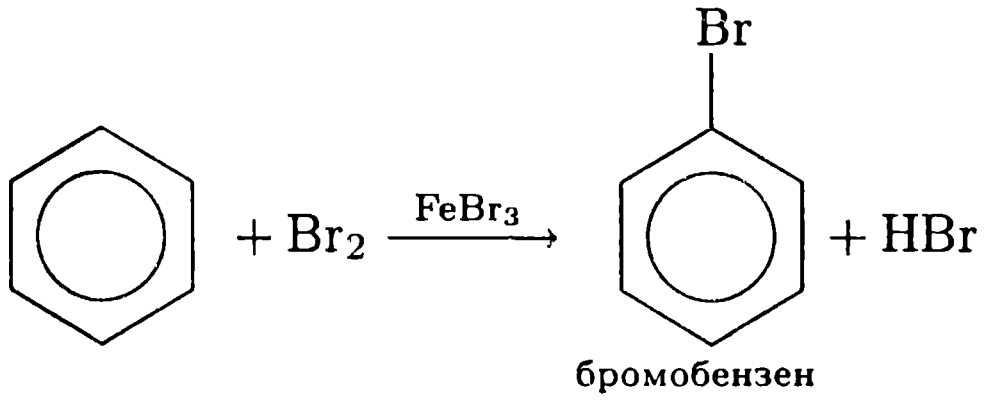
Освен за арените, този тип реакции са характерни и за алканите, но протичат по различен механизъм. Равномерното разпределение на електронната плътност е характерно само за бензена. При алкилбензените под влияние на алкиловите групи електронната плътност в ароматното ядро се повишава ($+I$ ефект на алкиловите групи). Поради това алкилбензените по-лесно встъпват в електрофилно заместване, отколкото бензена, като новопостъпилите заместители се ориентират предимно на *o*- и *p*-място спрямо алкиловата група.



$+I_{CH_3}$ $\qquad |\delta^+| = 3|\delta^-|$

1. Халогениране

Халогенирането на бензена протича в присъствие на катализатор железни стружки или готов железен (III) халогенид:

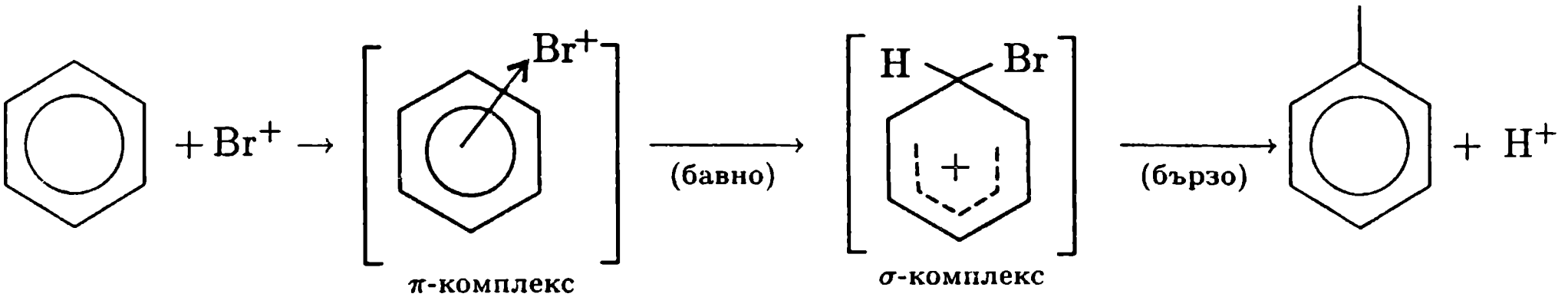


Отделеният HBr може да се докаже с разтвор на $AgNO_3$.

Механизмът на електрофилното заместване е следният:

$$2Fe + 3Br_2 \longrightarrow 2FeBr_3$$

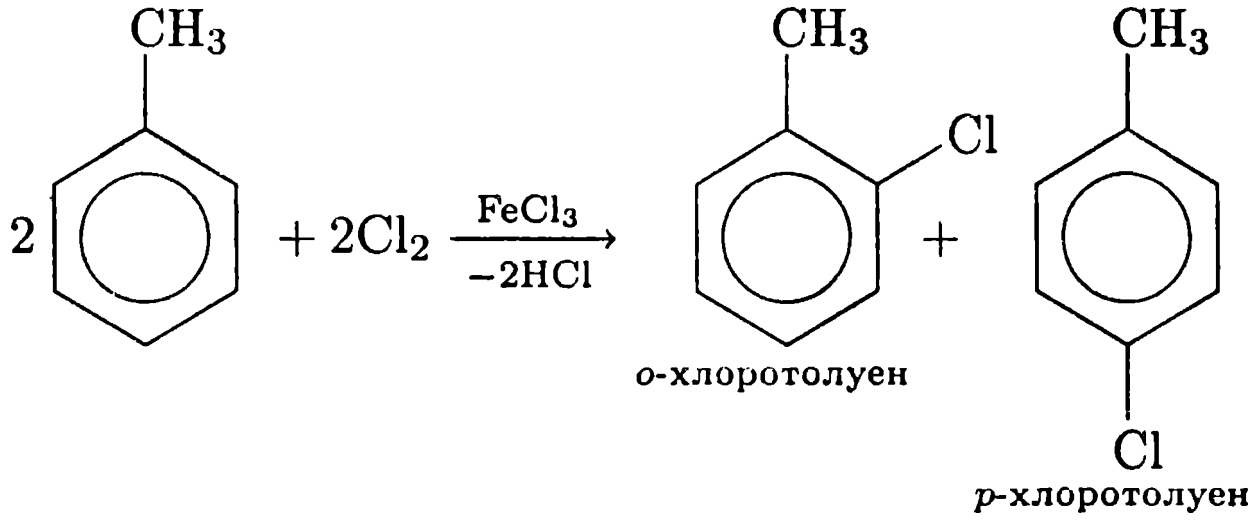
$$FeBr_3 + Br{:}Br \longrightarrow \underset{\text{електрофил}}{Br^+} + [FeBr_4]^-$$



Възстановяване на катализатора:

$$H^+ + [FeBr_4]^- \longrightarrow FeBr_3 + HBr$$

Толуенът се халогенира по-лесно от бензена, като се получават съответните *о*- и *р*-халогенирани производни:



При алкилбензените Н-атоми от алкиловия остатък могат да се заместят с халогенни при осветяване на реакционната смес, например:

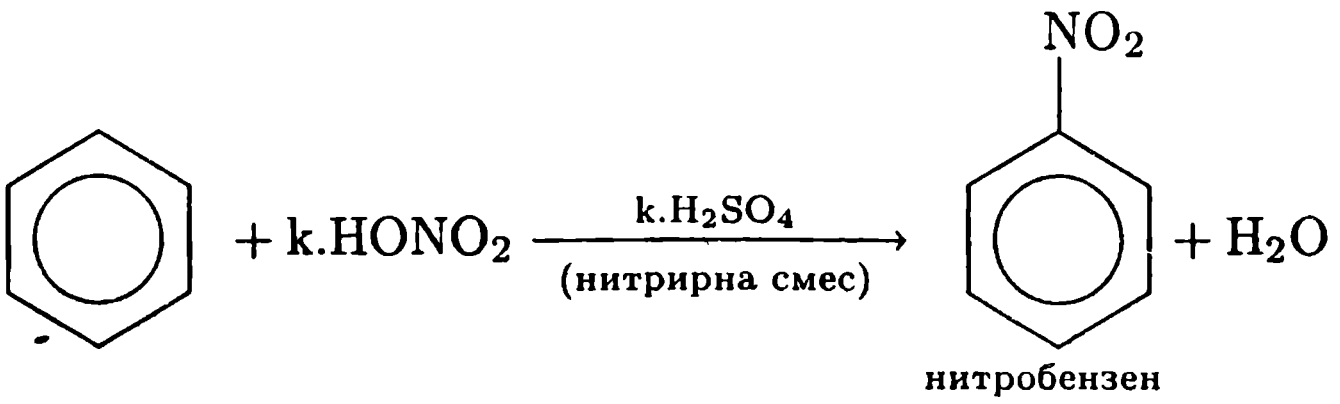
$$C_6H_5CH_3 + Br_2 \xrightarrow{\text{облъчване}} \underset{\substack{\text{бромофенилметан}\\(\text{бензилбромид})}}{C_6H_5CH_2Br} + HBr$$

Механизмът на заместителните реакции в страничната верига на алкилбензените е верижно-радикалов, както при алканите.

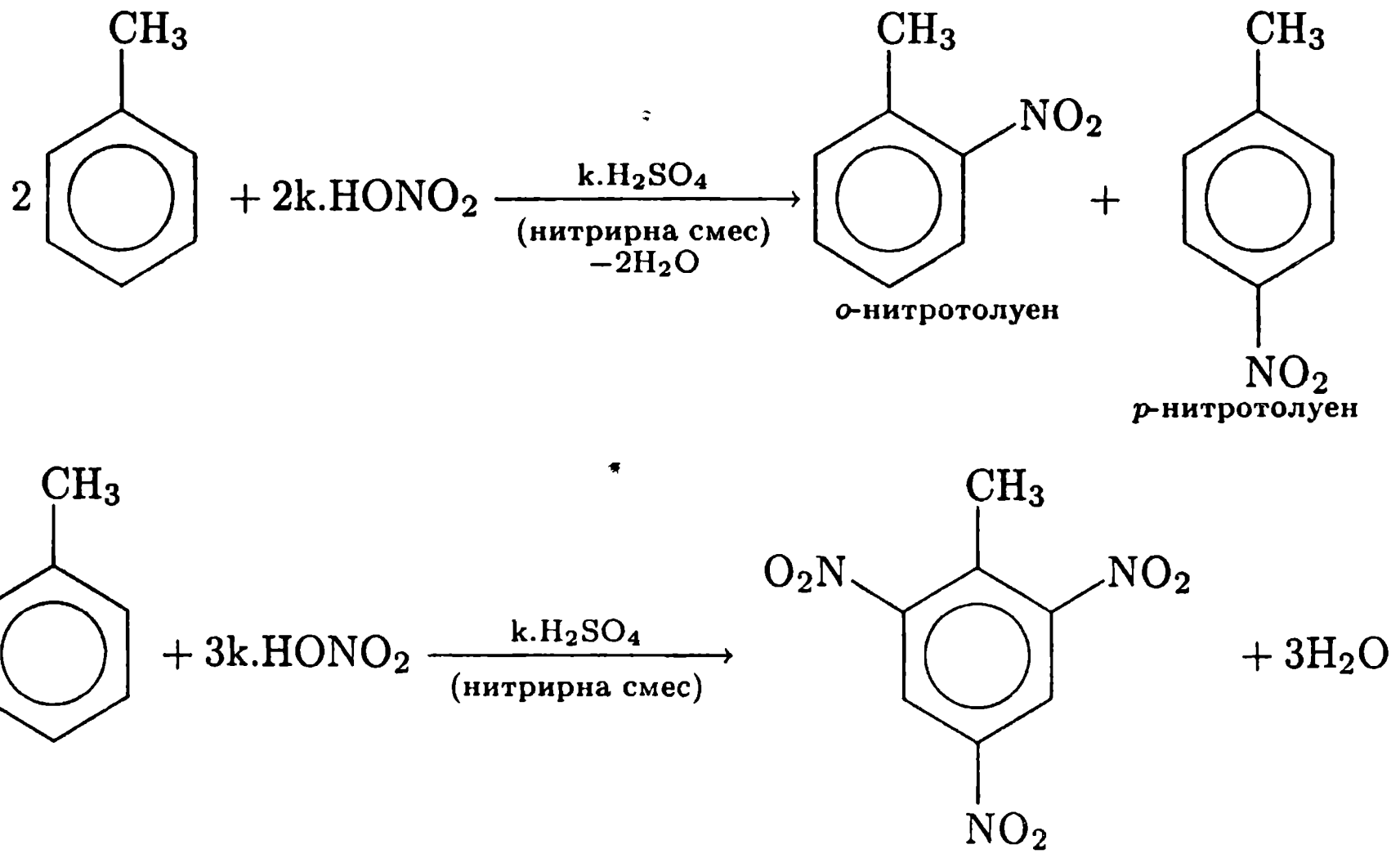
2. Нитриране

Нитрирането на бензена се осъществява със смес от концентрирана азотна и концентрирана сярна киселина, наречена *нитрираща смес.* От тяхното взаимодействие се получава атакуващият бензеновото ядро електрофил NO_2^+ (нитрониев катион):

$$k.HNO_3 + 2k.H_2SO_4 \longrightarrow NO_2^+ + H_3O^+ + 2HSO_4^-$$

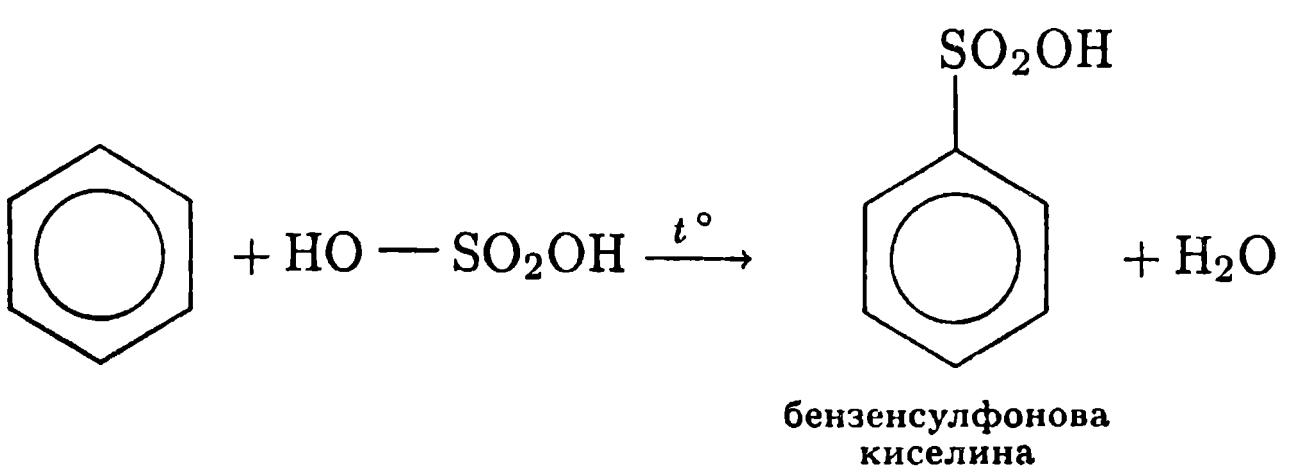


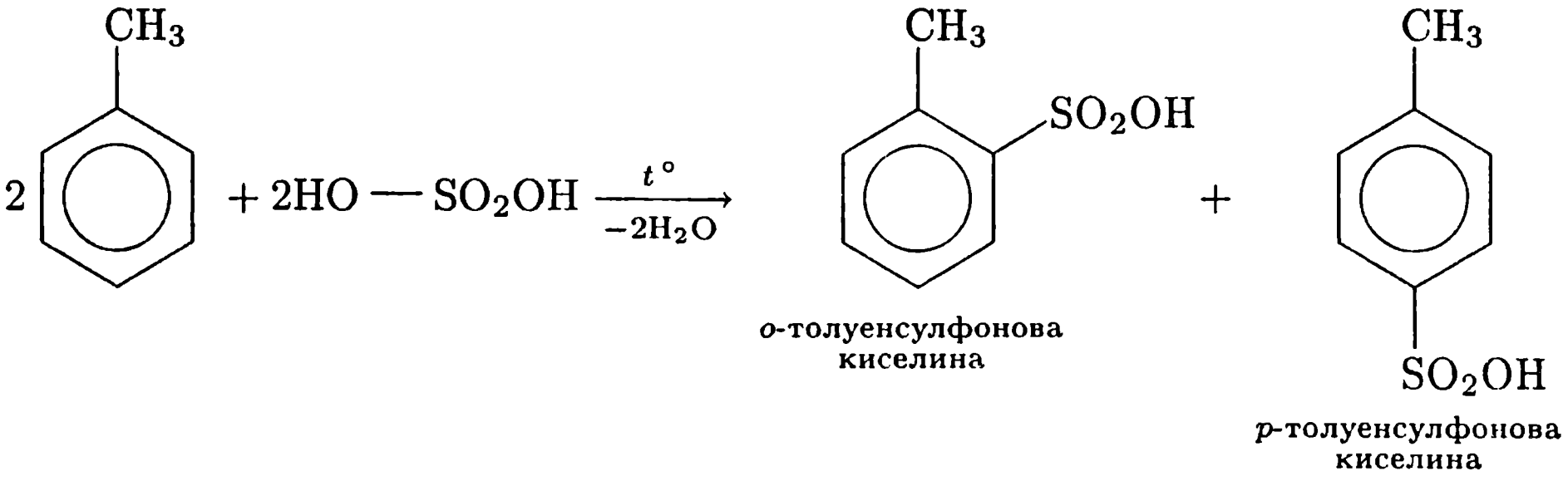
Нитробензенът е жълта маслообразна течност с миризма на горчиви бадеми. Нитрирането на толуена води до смес от *о*- и *p*-нитротолуен, а когато се използва излишък от нитрирна смес, крайният продукт е 2,4,6-тринитротолуен, известен като експлозив под названието *тротил*:



3. Сулфониране

При взаимодействие на бензен с концентрирана H_2SO_4 се извършва заместване на H-атом със сулфонова група, $-SO_2OH$ ($-SO_3H$):





o-толуенсулфонова киселина

p-толуенсулфонова киселина

Сулфоновите киселини са силни киселини и солите им не се хидролизират (с изключение на амониевите).

Присъединителни реакции

Аренитe (особено тези с кондензирани бензенови ядра и алкилбензените) могат да участват, подобно на алкените и алкините, и в присъединителни реакции – предимно хидрогениране и халогениране. *За разлика от алкените и алкините, те не участват в присъединителни реакции, като хидрохалогениране и хидратиране.*

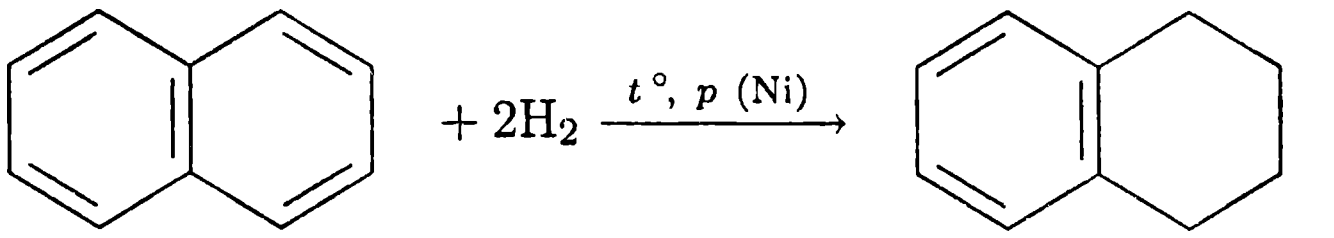
1. Хидрогениране (хидриране)

В присъствие на активни катализатори, например Ni или Pt, при нагряване и под налягане бензенът и особено алкилбензените присъединяват H_2:

$$C_6H_6 + 3H_2 \xrightarrow{t\,^\circ,\ p\ (Pt)} \underset{\text{циклохексан}}{C_6H_{12}}$$

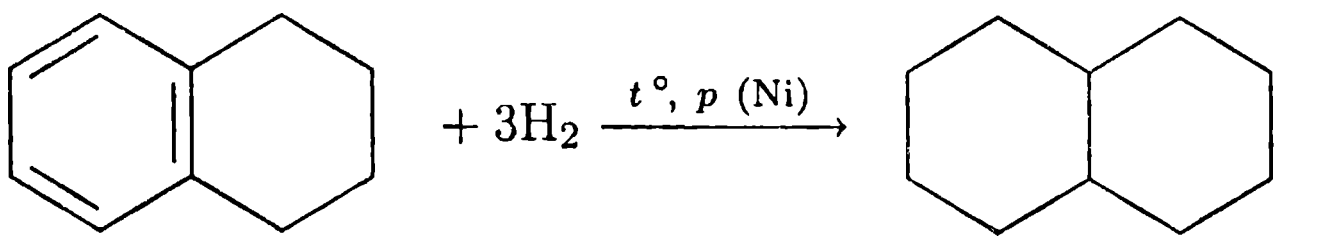
$$C_6H_5CH_3 + 3H_2 \xrightarrow{t\,^\circ,\ p\ (Pt)} \underset{\text{метилциклохексан}}{C_6H_{11}CH_3}$$

Тъй като ароматният характер е по-слабо проявен при ароматните съединения с кондензирани бензенови ядра, те по-лесно се хидрогенират:



нафтален

тетрален (**тетрахидронафтален**)



тетрален

декален (**декахидронафтален**)

2. Присъединяване на халогени

Най-често това са хлор и бром:

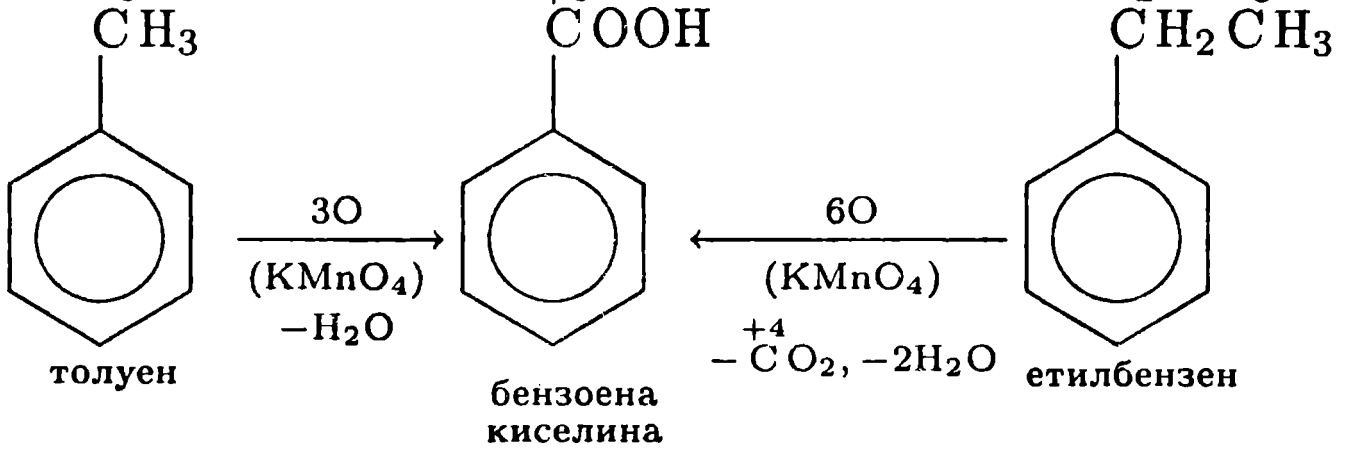
$$C_6H_6 + 3Cl_2 \xrightarrow{\text{UV}-\text{светлина}} C_6H_6Cl_6 \text{ хексахлороциклохексан (хексахлоран)}$$

Реакцията протича степенно по радикалов механизъм.

Окисление

1. Окисление със силни окислители

За разлика от бензена и от алканите, алкилбензените се окисляват от силни окислители. Окислението протича винаги при С-атом, пряко свързан с ароматното ядро. Колкото и дълга да е веригата на алкиловия остатък, при окислението винаги се получава бензоена киселина, а като странични продукти – CO_2, H_2O и др. Окислението се дължи на влиянието на ароматното ядро върху алкиловия остатък.



2. Горене

В кислородна атмосфера ароматните съединения изгарят до CO_2 и H_2O *със силно пушлив пламък* (тъй като процентното съдържание на С е най-голямо при арените, в сравнение с това при останалите въглеводороди). Например:

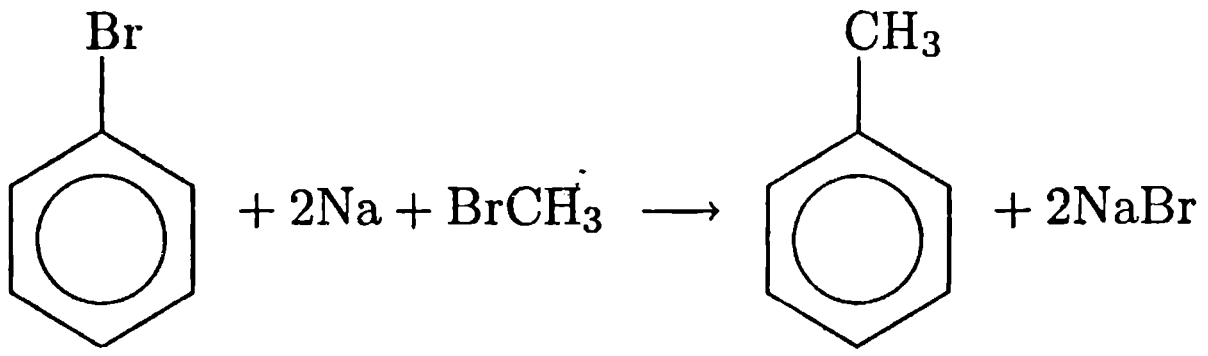
$$C_6H_6 + 7\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow 6CO_2 + 3H_2O + Q$$

Разгледаните свойства показват, че *бензенът участва по-лесно в заместителни, отколкото в присъединителни реакции.* При тези реакции в продуктите се запазва стабилната делокализирана π-електронна система на ароматното ядро. Затова халогенирането, нитрирането и сулфонирането са белег за ароматния характер на бензена. Хомолозите на бензена са по-реактивоспособни от него. Това се дължи на взаимното влияние на ароматното ядро и алкиловата група в молекулата им, която ориентира заместителите на *о*- и *р*-място. *Качествена реакция за разпознаването на алкилбензените от бензена е окисляването им с калиев перманганат.*

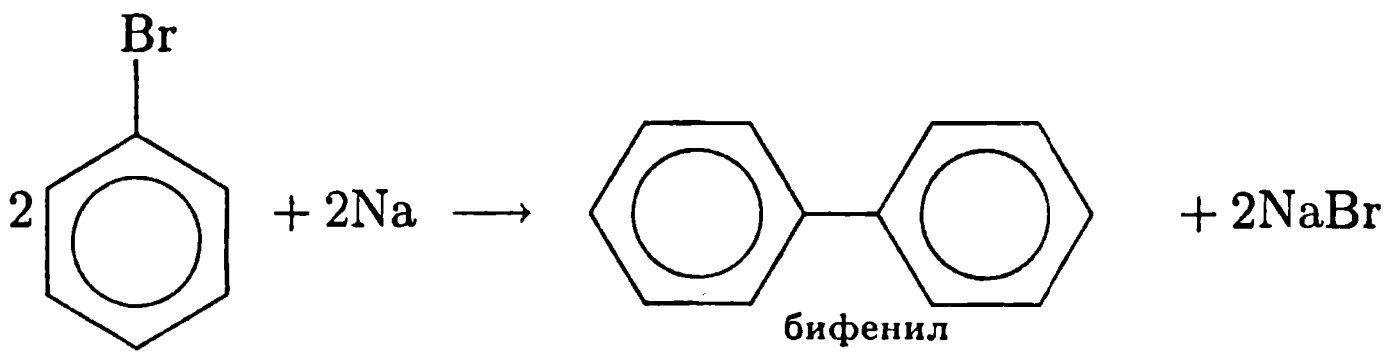
ПОЛУЧАВАНЕ

1. Метод на Вюрц – Фитиг

Методът е аналогичен на метода на Вюрц за получаване на алкани. *Недостатъкът му е получаването на странични продукти*, което силно намалява добива на желания продукт:

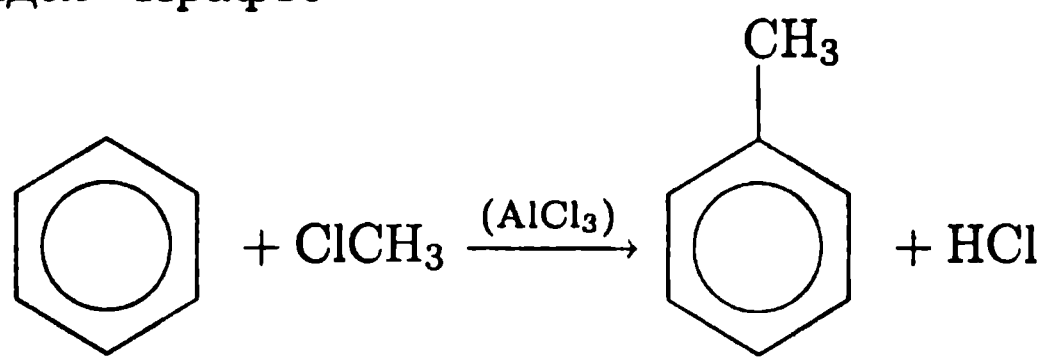


Такива странични продукти са:



$$2CH_3Br + 2Na \longrightarrow \underset{\text{етан}}{CH_3 - CH_3} + 2NaBr$$

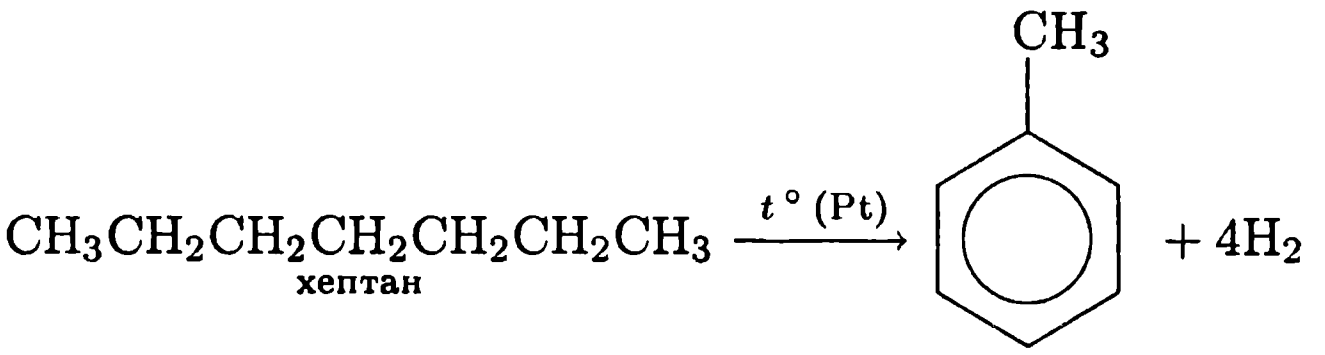
2. Метод на Фридел – Крафтс



3. Дехидрогениране на циклохексан до бензен (виж стр. 51 на Темата) и метилциклохексан до толуен.

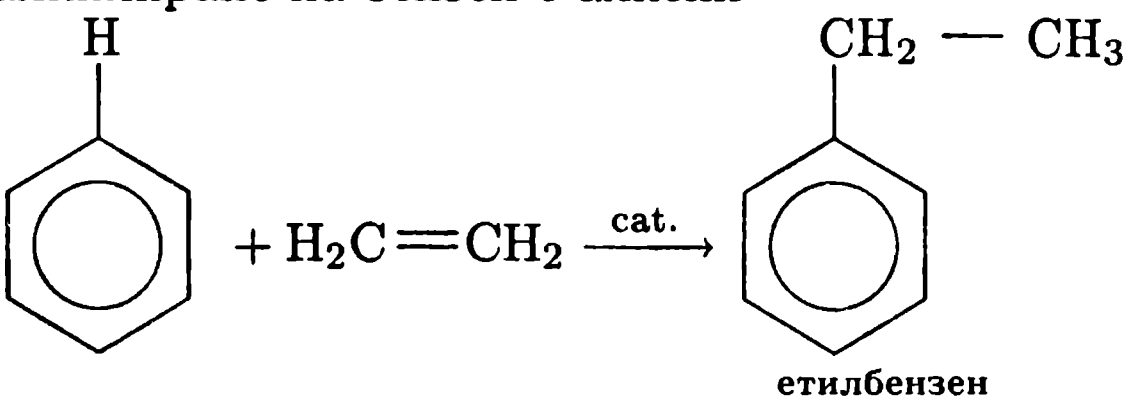
4. Дехидроциклизация на алкани („риформинг-процес“):

$$\underset{\text{хексан}}{CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3} \xrightarrow{t^\circ\,(Pt)} \bigcirc + 4H_2$$



$$\underset{\text{хептан}}{CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3} \xrightarrow{t^\circ\,(Pt)} \bigcirc - CH_3 + 4H_2$$

5. Каталитично алкилиране на бензен с алкени



(виж също темата „Алкени“), получаване на кумен от бензен и пропен

6. По промишлен метод арени се получават при преработка на въглища (от каменовъгления катран) и при фракционна дестилация на нефт

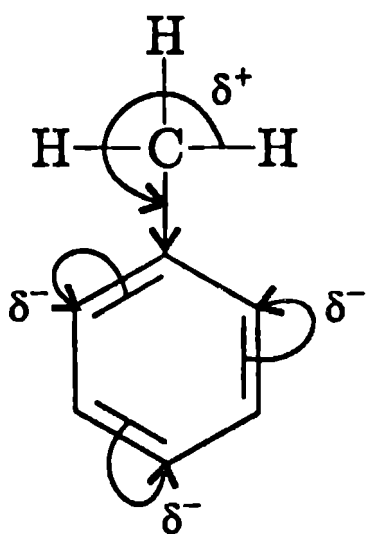
ОРИЕНТИРАЩО ВЛИЯНИЕ НА ЗАМЕСТИТЕЛИТЕ В АРОМАТНОТО ЯДРО

Заместители от I род

Това са функционални групи в ароматното ядро, които ориентират постъпващия след това заместител на *о*- и *p*-място. Такива са: $-NH_2$, $-OH$, халогенните елементи, CH_3 (и другите алкилови групи). *Ориентирането в ароматното ядро се обяснява с преразпределението на електронната плътност в него под влияние на постъпилия преди това заместител.* Това преразпределение се дължи на индукционния и мезомерния ефект.

Алкилови групи

Метиловата група има $+I$ ефект и подава електронната плътност в бензеновото ядро. Освен това тя има и $+M$ ефект (σ,π-спрежение, свръхспрежение или хиперконюгация). В резултат на двата ефекта на *о*- и *p*-местата се повишава електронната плътност и ядрото е активирано за електрофилно заместване (в сравнение с незаместения бензен). Новопостъпващите заместители се ориентират на *о*- и *p*-място:



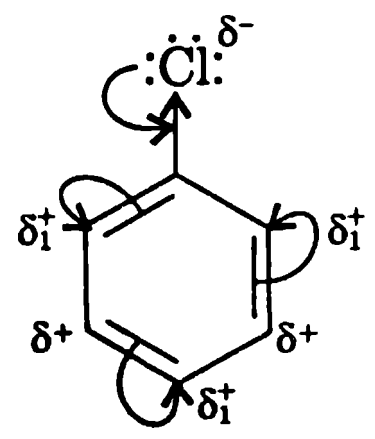
$+I_{CH_3}$ и $+M_{CH_3}$ (σ,π-спрежение)

σ,π-спрежението е с по-слабо влияние от p,π- и π,π-спреженията.

Степента на σ,π-спрежението нараства в обратен ред на увеличаването на $+I$ ефекта на алкиловите групи. Метиловата група има най-слаб $+I$ ефект, но най-силен $+M$ ефект, защото е най-богата на водород. Нитрирането на толуена до мононитропроизводни, поради активиращото влияние на $-CH_3$ група, може да протече и с конц.HNO_3 вместо с нитрирна смес. Получава се смес от *о*- и *p*-нитротолуен.

Халогенни елементи

Халогенните елементи имат $-I$ и $+M$ (p,π-спрежение), но $|I| > |M|$. По тази причина ароматното ядро при вече постъпил в него халогенен атом е дезактивирано за електрофилно заместване (в сравнение с незаместения бензен). Новопостъпващите заместители се ориентират на *о*- и *p*-места.



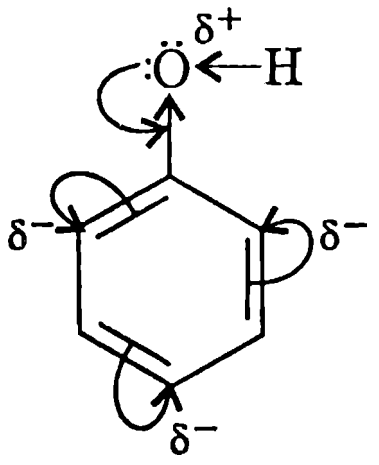
$-I_{Cl}$ и $+M_{Cl}$ (p,π-спрежение), но

$$|I_{Cl}| > |M_{Cl}|$$

$$\delta_1^+ < \delta^+$$

Хидроксилна група

Хидроксилната група има $-I_{OH}$ и $+M_{OH}$ (p,π-спрежение), като $|I_{OH}| < |M_{OH}|$. Новопостъпващите заместители се ориентират на *o*- и *p*-места. Ароматното ядро е силно активирано за електрофилно заместване в сравнение с незаместения бензен. Бромирането протича без катализатор до 2,4,6-трибромофенол (бяла утайка), нитрирането протича с разредена (1 : 1) HNO_3, като лесно се получава 2,4,6-тринитрофенол (пикринова киселина).

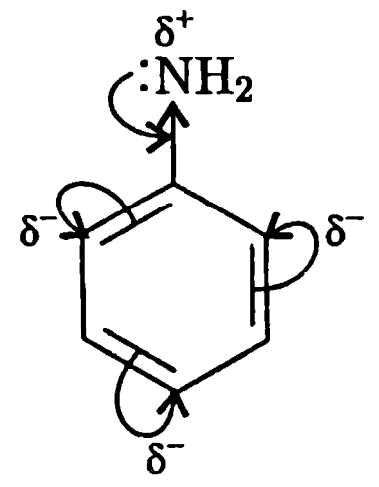


$-I_{OH}$ и $+M_{OH}$ (p,π-спрежение), като

$$|I_{OH}| < |M_{OH}|$$

Аминогрупа

Аминогрупата в анилина има $-I_{NH_2}$ и $+M_{NH_2}$ (p,π-спрежение), като $|I_{NH_2}| < |M_{NH_2}|$. Новопостъпващите заместители се ориентират на *o*- и *p*-места. Аминогрупата е заместителят с най-силно активиращо влияние върху ароматното ядро. Това се обяснява с факта, че N-атом е с по-малка електроотрицателност в сравнение с O-атом. Следователно при $-NH_2$ групата $+M_{NH_2}$ много силно доминира над $-I_{NH_2}$. Бромирането при анилина протича без катализатор и води до 2,4,6-трибромоанилин (бяла утайка). При анилина не е редно да се провежда нитриране и сулфониране поради лесното му окисление.



$-I_{NH_2}$ и $+M_{NH_2}$ (p,π-спрежение), като

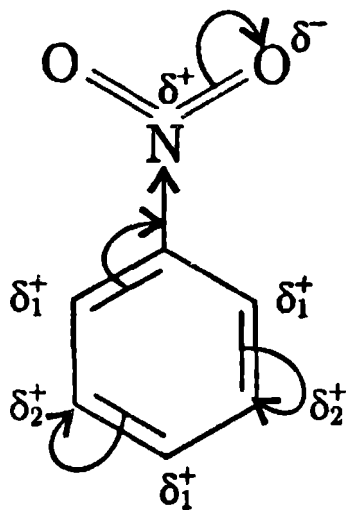
$$|I_{NH_2}| < |M_{NH_2}|$$

Заместители от II род

Това са функционални групи в ароматното ядро, които ориентират новопостъпващите групи на *m*-място. Тези групи дезактивират ядрото за електрофилно заместване. Такива са: $-COOH$, $-CHO$, $\rangle CO$, $-SO_3H$ и $-NO_2$.

Нитрогрупа

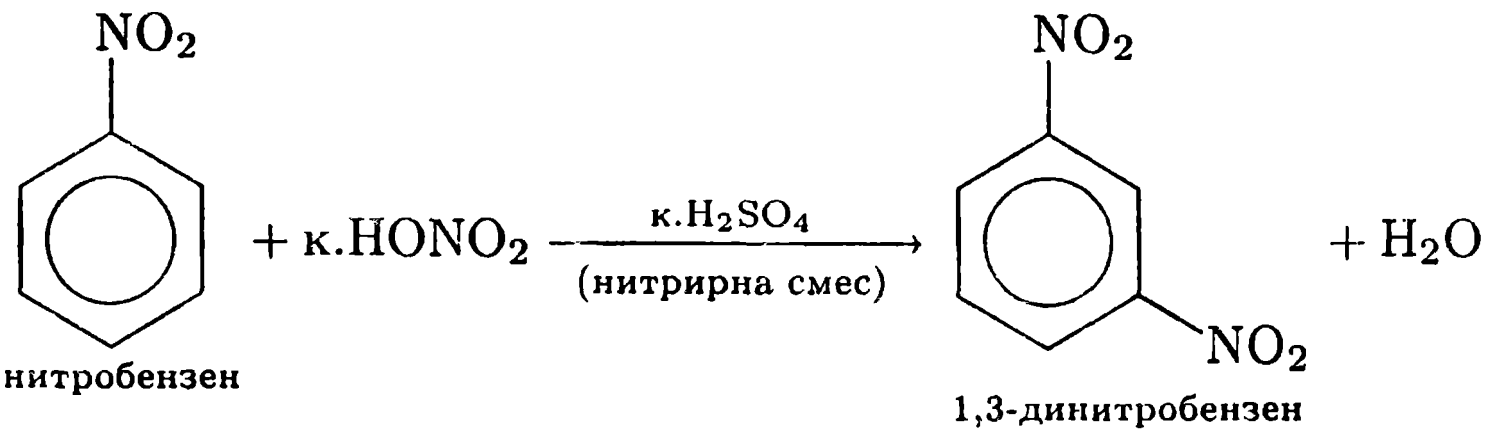
Нитрогрупата в нитробензена има $-I_{NO_2}$ и $-M_{NO_2}$ (π,π-спрежение). И двата ефекта водят до намаляване на електронната плътност в ароматното ядро, и то най-вече на *o*- и *p*-място:



$-I_{NO_2}$ и $-M_{NO_2}$ (π,π-спрежение)

$\delta_1^+ > \delta_2^+$

Новопостъпващите заместители се ориентират на *m*-място, като реакцията протича по-трудно в сравнение с бензена.

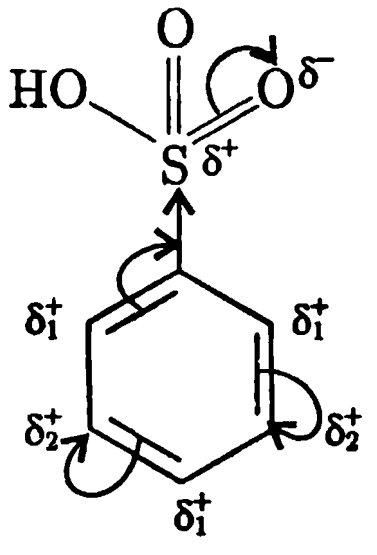


нитробензен

1,3-динитробензен

Сулфогрупа

Сулфогрупата в бензенсулфоновата киселина има $-I_{SO_3H}$ и $-M_{SO_3H}$ (π,π-спрежение). И двата ефекта намаляват електронната плътност в ароматното ядро, затрудняват електрофилното заместване и ориентират новопостъпващите заместители на *m*-място.

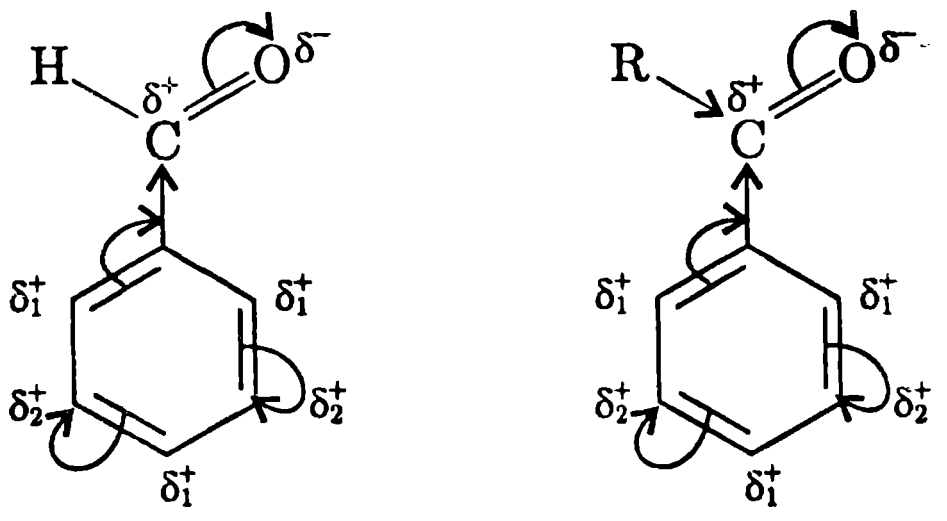


$-I_{SO_3H}$ и $-M_{SO_3H}$ (π,π-спрежение)

$\delta_1^+ > \delta_2^+$

Алдехидна и кетонна група

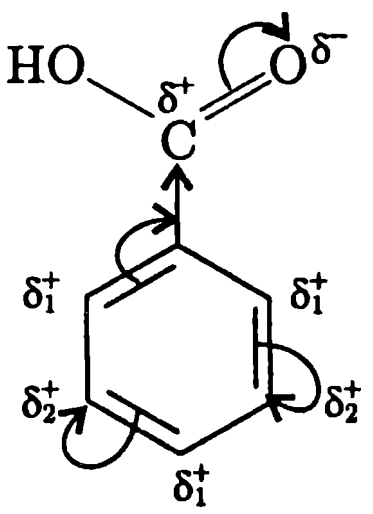
Тези две групи имат $-I$ и $-M$ (π,π-спрежение). В резултат на това електронната плътност в ароматното ядро намалява, особено на на *o*- и *p*-места. Електрофилното заместване е затруднено и новопостъпващите групи се ориентират на *m*-място.



$\delta_1^+ > \delta_2^+$

Карбоксилна група

Карбоксилната група (например в бензоената киселина) има $-I_{\mathrm{COOH}}$ и $-M_{\mathrm{COOH}}$ (π,π-спрежение). Тя намалява най-силно електронната плътност в ароматното ядро (особено на *o* и *p*-места), затруднява силно електрофилното заместване и ориентира новопостъпващите заместители на *m*-място.



$-I_{\mathrm{COOH}}$ и $-M_{\mathrm{COOH}}$ (π,π-спрежение)

$\delta_1^+ > \delta_2^+$

ХАЛОГЕНОПРОИЗВОДНИ НА ВЪГЛЕВОДОРОДИТЕ

Голям брой органични съединения съдържат в молекулите си атоми на елементи от VIIA група на периодичната система – флуор, хлор, бром, йод. Това са халогенопроизводните на въглеводородите. Те се разглеждат като *въглеводороди, в чиито молекули водородни атоми са заместени с халогени.*

КЛАСИФИКАЦИЯ И НАИМЕНОВАНИЯ

– *Според вида на халогенните атоми* халогенопроизводните на въглеводородите се разделят на:

флуорни, хлорни, бромни, йодни и *смесени.*

– *Според броя на халогенните атоми* в молекулите им те биват:

моно-, ди- и *полихалогенопроизводни.*

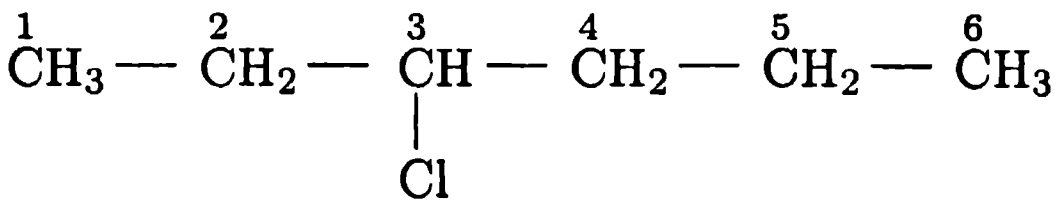
– *Според вида на въглеводородния остатък* се различават халогенопроизводни на: *алкани, алкени, алкини* и на *ароматни въглеводороди.*

По IUPAC наименованията на халогенопроизводните се образуват от наименованието на съответния въглеводород, като се спазват следните правила:

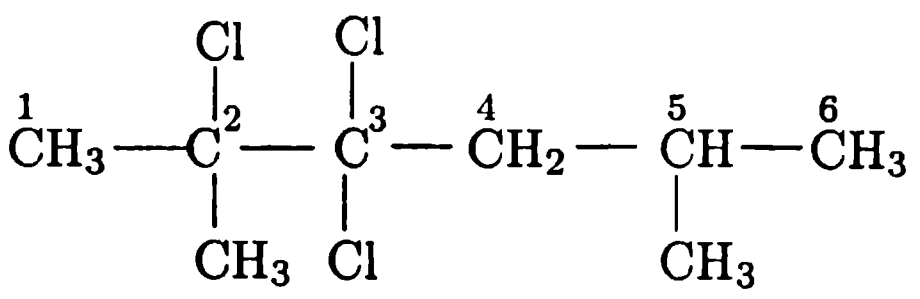
1. Номерирането на въглеродната верига започва от този въглероден атом, който е най-близо или е свързан с халогенния атом.

2. Наименованието започва с цифра, която показва при кой въглероден атом е халогенът, следва самото наименование на халогена и накрая наименованието на въглеводорода.

Например:



3-хлорохексан



2,5-диметил-2,3,3-трихлорохексан

3. При наличие на няколко различни халогенни елемента в наименованието те се подреждат по азбучен ред, независимо от положението им във въглеродната верига.

1-бромо-4-хлоробутан

При халогенопроизводните на алканите с малък брой въглеродни атоми се използват и следните наименования:

CH_3Br – метилбромид или бромометан;

C_2H_5Br – етилбромид или бромоетан;

$CHCl_3$ – хлороформ или трихлорометан;

CHI_3 – йодоформ или трийодометан;

$CH_2 = CH - Cl$ – винилхлорид или хлороетен.

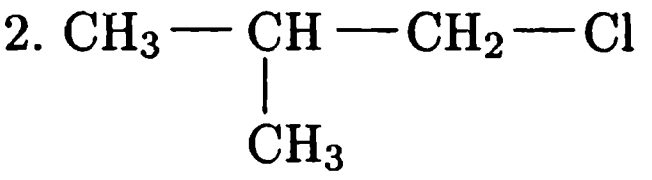
Съвременната тенденция е тези наименования да се заместват с такива по системата IUPAC.

ИЗОМЕРИЯ

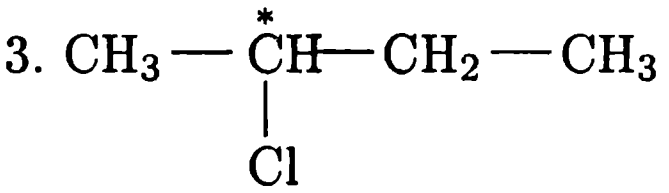
При халогенопроизводните на алканите се наблюдава *верижна* и *позиционна изомерия*. Например при молекулна формула C_4H_9Cl са възможни следните изомери:

1. $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-Cl$

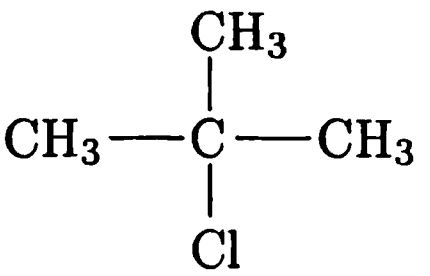
1-хлоробутан

2. 

2-метил-1-хлоропропан

3. 

2-хлоробутан

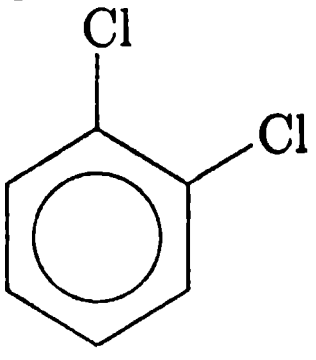
4. 

2-метил-2-хлоропропан

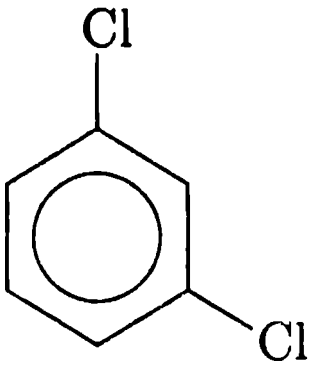
1 и 2 и 3 и 4 са верижни изомери, а 1 и 3, както и 2 и 4 са позиционни изомери.

Изомерът 3 има асиметричен въглероден атом, което е причина за *оптична активност*.

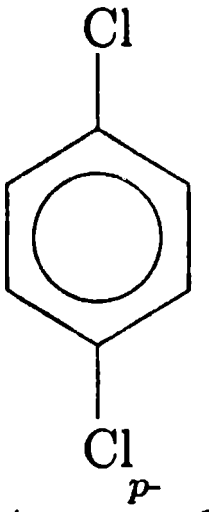
При халогенопроизводните на бензена най-типична е позиционната изомерия:



o-
1,2-дихлоробензен

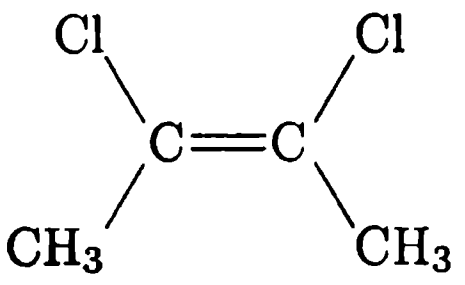


m-
1,3-дихлоробензен

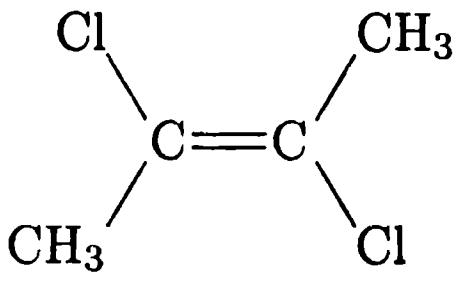


p-
1,4-дихлоробензен

При халогенопроизводните на алкените може да се наблюдава и *геометрична изомерия*:



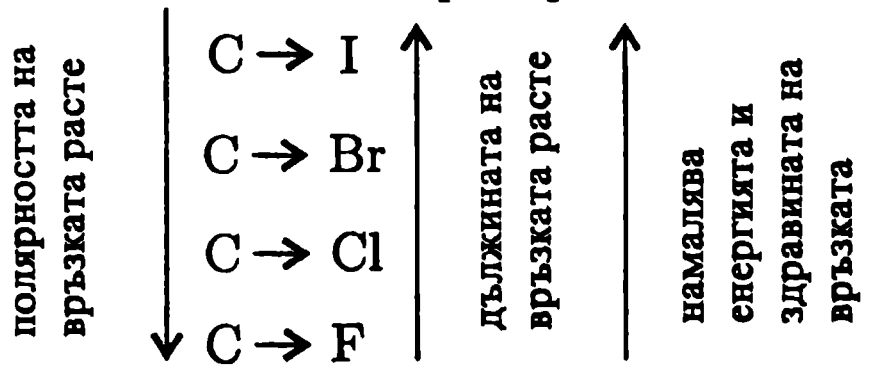
цис-2,3-дихлоро-2-бутен



транс-2,3-дихлоро-2-бутен

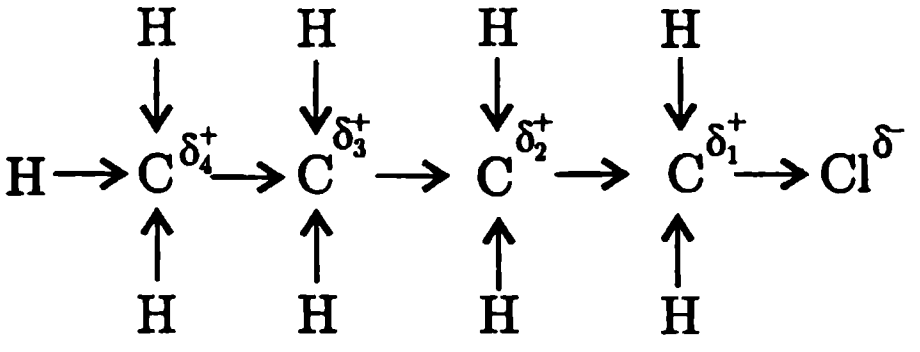
СТРОЕЖ

Химичната връзка въглерод–халоген е ковалентна полярна връзка. Полярността на връзката расте с увеличаване на електроотрицателността на халогенния атом.



Здравината на една химична връзка е обратнопропорционална на нейната дължина и това определя най-голяма реактивоспособност за йодните производни на въглеводородите.

Голямата електроотрицателност на халогенните атоми предизвиква появата на частични положителни заряди при въглеродните и водородните атоми с намаляваща стойност по дължината на въглеродната верига:

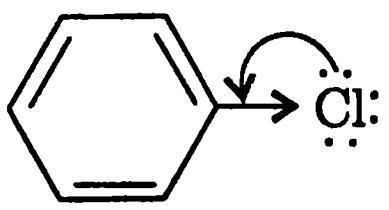


$\delta_1^+ > \delta_2^+ > \delta_3^+ > \delta_4^+$, като $|\delta_1^+ + \delta_2^+ + \delta_3^+ + \delta_4^+| = |\delta^-|$ и $\delta_4^+ \to 0$

Предаването на частичен електричен заряд по дължината на въглеродната верига само от σ-връзки се нарича **индукционен ефект** (I). Приема се, че водородният атом има $I = 0$.

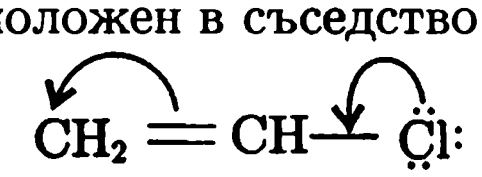
Халогенните атоми привличат електронната двойка, осъществяваща σ-връзка, към себе си и затова те имат отрицателен индукционен ефект ($-I$). Ефектът отслабва с понижаване електроотрицателността на халогенния атом.

В молекулата на C_6H_5Cl хлорният атом е свързан директно с бензеновото ядро.

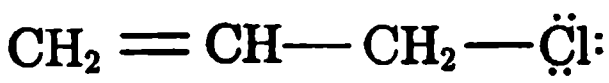


$-I_{Cl}$ и $+M_{Cl}$ (p,π-спрежение)

Между една от неподелените p-електронни двойки на хлорния атом и π-секстета на бензеновото ядро възниква **ефект на спрягане** (M) **или мезомерен ефект**. Халогенните атоми проявяват положителен мезомерен ефект ($+M$), което означава, че връзката между халогенния атом и ядрото е частично двойна. Това от своя страна обяснява по-малката реактивоспособност на ароматните халогенопроизводни в сравнение с тази на халогенопроизводните на алканите. Частично двойна връзка се образува и при някои халогенопроизводни на алкените, когато халогенният атом е разположен в съседство с двойна връзка:



винилхлорид



– тук ефект на спрягане не е възможен.

СВОЙСТВА

Физични свойства

Най-низшите монофлуорни и монохлорни производни на алканите са безцветни газове. Например CH_3Cl е газ със сладникава миризма, а C_2H_5Cl кипи при 12 °C. Ароматните халогенопроизводни са течности или твърди вещества. Халогенопроизводните на средните алкани са неразтворими във вода течности, разтворими в органични разтворители. Полихлорните производни са тежки безцветни течности със сладникава миризма и са много добри разтворители (CH_2Cl_2, $CHCl_3$, CCl_4) на органични съединения. Някои полийодни производни са безцветни или жълти кристални вещества (CHI_3). Плътността, температурите на топене и на кипене на монохалогенопроизводните нарастват в реда:

$$R—F < R—Cl < R—Br < R—I$$

С увеличаване броя на халогенните атоми плътността, температурите на топене и на кипене също се повишават:

$$CH_3Cl < CH_2Cl_2 < CHCl_3 < CCl_4$$

Биологично действие

Всички халогенопроизводни на въглеводородите са отровни, като най-често увреждат черния дроб. Парите на хлорните и бромните производни действат упояващо.

Химични свойства

Халогенопроизводните на въглеводородите са реактивоспособни съединения. Свойствата им се определят от халогенния атом, който изпълнява ролята на функционална група[2], въглеводородния остатък и тяхното взаимно влияние.

За халогенопроизводните са характерни следните взаимодействия:

– реакции на заместване;
– реакции на елиминиране;
– взаимодействие с метали;
– горене.

Заместителни реакции

1. Взаимодействие с вода

$$CH_3Br + H_2O \rightleftarrows CH_3OH + HBr$$

За да се получаи по-висок добив от продукта, е необходимо да се изтегли HBr от равновесната смес или да се използва вода в излишък.

$$C_6H_5—Cl + H_2O \xrightarrow{t^\circ,\ p,\ Cu^+} C_6H_5OH + HCl$$

[2]**Функционална група – атом или атомна група, която определя характерните химични свойства на група съединения.**

Частично двойната връзка между бензеновото ядро и хлорния атом изисква нагряване, високо налягане и катализатор, за да протече горната реакция (работи се при т.н. „твърди условия“).

2. Взаимодействие с воден разтвор на алкални основи

$$\underset{\text{бромометан}}{CH_3Br} + NaOH \longrightarrow \underset{\text{метанол}}{CH_3OH} + NaBr$$

$$C_6H_5Cl + \text{конц. } NaOH \xrightarrow{t^\circ} C_6H_5OH + NaCl$$

В тези случаи хидролизата на халогенопроизводните е необратим процес.

3. Взаимодействие с амоняк

$$CH_3Br + 2NH_3 \longrightarrow \underset{\text{метиламин}}{CH_3NH_2} + \underset{\substack{\text{амониев}\\\text{бромид}}}{NH_4Br}$$

Амонякът се използва в излишък, за да свърже отделящият се при заместителната реакция HBr:

$$NH_3 + HBr \longrightarrow NH_4Br$$

$$C_6H_5Cl + 2NH_3 \xrightarrow{t^\circ,\ p,\ Cu^+} \underset{\text{анилин}}{C_6H_5NH_2} + NH_4Cl$$

4. Взаимодействие с алкални цианиди (удължаване на въглеродната верига)

$$CH_3Br + NaCN \longrightarrow \underset{\substack{\text{ацетонитрил}\\\text{(етаннитрил)}}}{CH_3CN} + NaBr$$

Тази реакция е присъща за мастните халогенопроизводни и за ароматните, когато халогенният атом не е свързан директно с бензеновото ядро:

$$C_6H_5CH_2Cl + NaCN \longrightarrow \underset{\text{фенилацетонитрил}}{C_6H_5CH_2CN} + NaCl$$

5. Взаимодействие с халогенни елементи

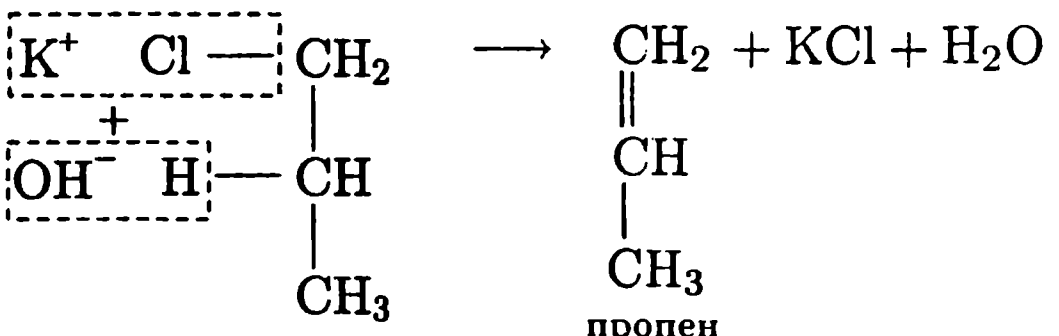
Монохалогенопроизводните на алканите могат да взаимодействат с нови халогенни атоми (Cl_2, Br_2) при наличие на подходящи условия. Заместването се извършва както при С-атом, вече свързан с халоген, така и при други С-атоми:

$$CH_3—CH_2Cl + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} \begin{cases} \longrightarrow \underset{\text{1,1-дихлороетан}}{CH_3—CHCl_2} + HCl \\ \longrightarrow \underset{\substack{\text{1,2-дихлороетан}}}{\begin{matrix} CH_2— & CH_2 \\ | & | \\ Cl & Cl \end{matrix}} + HCl \end{cases}$$

Реакции на елиминиране

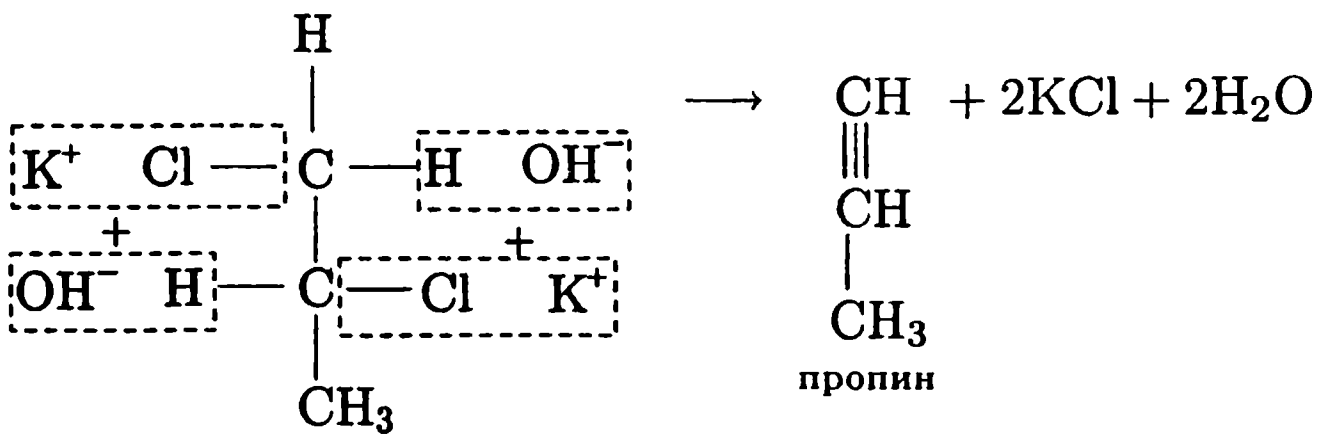
Това са реакции, при които от изходните молекули се отцепват атоми или атомни групи. Това взаимодействие е присъщо само за халогенопроизводните на мастните

въглеводороди. При взаимодействие на монохалогенопроизводни с алкохолен разтвор на KOH се получават алкени:



1-хлоропропан — пропен

При взаимодействие на дихалогенопроизводни на алканите, в които халогенните атоми са при съседни или при един и същ C-атом, се получават алкини:



1,2-дихлоропропан — пропин

Взаимодействие с метали

1. Получаване на органометални съединения

$$CH_3I + 2Li \xrightarrow{\text{(охлаждане)}} \underset{\text{метиллитий}}{CH_3Li} + LiI$$

$$C_6H_5Cl + 2Li \longrightarrow \underset{\text{фениллитий}}{C_6H_5Li} + LiCl$$

Органометалните съединения са много реактивоспособни и се получават при ниски температури. Химичната връзка въглерод–метал е йонна: $\bar{C}H_3Li^+$.

2. Синтез на Вюрц

Когато монохалогенопроизводни на алканите взаимодействат при слабо нагряване (30-33 °C) с метален Na в среда на безводен етер, се получават по-висши алкани:

$$CH_3CH_2Cl + 2Na + CH_3CH_2Cl \longrightarrow 2NaCl + CH_3CH_2CH_2CH_3$$

$$CH_3Cl + CH_3CH_2Cl + 2Na \longrightarrow 2NaCl + \begin{cases} CH_3CH_3 & \text{страничен продукт} \\ CH_3CH_2CH_3 & \\ CH_3CH_2CH_2CH_3 & \text{страничен продукт} \end{cases}$$

Горене

Халогенопроизводните горят, като контурите на пламъка се оцветяват в зелено. При горенето на хлоропроизводните се отделя хлороводород, а при йодопроизводните – йод.

$$CH_3CH_2Cl + 3O_2 \longrightarrow 2CO_2 + 2H_2O + HCl + Q$$

$$C_6H_5Cl + 7O_2 \longrightarrow 6CO_2 + 2H_2O + HCl + Q$$

$$2CH_3CH_2I + 6\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow 4CO_2 + 5H_2O + I_2 + Q$$

ПОЛУЧАВАНЕ

1. Чрез заместителни реакции

Хлорните и бромни производни се получават чрез директно взаимодействие на алкани и арени с Cl_2 или Br_2:

$$CH_4 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} CH_3Cl + HCl$$

$$C_6H_6 + Br_2 \xrightarrow{FeBr_3} C_6H_5Br + HBr$$

Флуорните производни не се получават директно, защото въглеводородите се овъглява:

$$CH_4 + 2F_2 \longrightarrow \underset{\text{сажди}}{C} + 4HF$$

Те се получават при реакции на заместване в молекулите на вече получени халогенопроизводни:

$$CCl_4 + 2HF \xrightarrow{t^\circ,\ p} \underset{\substack{\text{дифлуородихлорометан}\\ \text{(фреон 12)}}}{CCl_2F_2} + 2HCl$$

Получаването на йодните производни е трудно, поради обратимостта на реакциите при директно йодиране. Изместването на равновесието към получаване на йодно производно се извършва в присъствие на HgO, който свързва отделящия се HI.

Йодопроизводни на алканите се получават най-често по други методи, например:

$$CH_3OH + HI \rightleftarrows CH_3I + H_2O$$

Тази реакция, за разлика от неутрализацията, е бавна, защото не е йонна (алкохолите и халогенопроизводните не са електролитно дисоциирани). Чрез повишаване на температурата скоростта ѝ може да се увеличи, а чрез отстраняване на водата (концентрирана H_2SO_4, безводен $CaCl_2$ и др.) равновесието може да се измести изцяло надясно.

Получаването на йодоформ е възможно от етилов алкохол чрез йодоформената реакция:

$$C_2H_5OH + 4I_2 + 6NaOH \longrightarrow CHI_3\downarrow + HCOONa + 5H_2O + 5NaI$$

2. Чрез присъединителни реакции

Присъединяването на X_2 и HX към алкени и алкини води до получаване на халогенопроизводни на алкани и алкени:

$$CH_2 = CH_2 + Cl_2 \longrightarrow \underset{\text{1,2-дихлороетан}}{ClCH_2CH_2Cl}$$

$$CH_2 = CH_2 + HBr \longrightarrow \underset{\text{бромоетан}}{CH_3—CH_2Br}$$

$$HC \equiv CH + Br_2 \longrightarrow \underset{\text{1,2-дибромоетан}}{BrCH = CHBr} + Br_2 \longrightarrow \underset{\text{1,1,2,2-тетрабромоетан}}{Br_2CH—CHBr_2}$$

$$HC \equiv CH + HBr \longrightarrow \underset{\text{бромоетен}}{H_2C = CHBr} + HBr \longrightarrow \underset{\text{1,1-дибромоетан}}{H_3C—CHBr_2}$$

3. От алкохоли

При взаимодействие на алкохоли с халогеноводороди също се получават халогенопроизводни на въглеводородите:

$$CH_3CH_2\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}H + \underset{\text{сух бромоводород}}{\overset{\delta+\delta-}{H—Br}} \longrightarrow \underset{\substack{\text{нетрайно съединение}\\ \text{етилоксониев бромид}}}{[CH_3CH_2\overset{+}{O}H_2]Br^-} \longrightarrow H_2O + \underset{\text{бромоетан}}{CH_3CH_2Br}$$

23 ХИДРОКСИЛНИ ПРОИЗВОДНИ НА ВЪГЛЕВОДОРОДИТЕ

Хидроксилните производни на въглеводородите (алкохоли и феноли) могат да се разглеждат като произлезли от въглеводородите, в молекулите на които един или повече водородни атоми са заместени с хидроксилни групи. Едновалентните алкохоли и феноли могат да се разглеждат и като производни на водата, в молекулата на която водороден атом е заместен съответно с мастен въглеводороден остатък или фенилова група.

$$\underset{\text{алкан}}{RH} \xrightarrow[-HX]{X_2} \underset{\substack{\text{халогено-}\\\text{алкан}}}{RX} \xrightarrow[-X^-]{OH^-} \underset{\text{алканол}}{ROH}$$

Генетична връзка на алканоли с алкани

КЛАСИФИКАЦИЯ И НАИМЕНОВАНИЯ

Според вида на въглеводородния остатък хидроксилните производни на въглеводородите се разделят на два основни типа **алкохоли** и **феноли**:

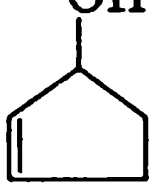
В алкохолите (R — OH) хидроксилната група е свързана директно с наситен или ненаситен въглеводороден остатък (последният може да е ациклен или алициклен):

– **алканоли** – CH_3OH, метанол, обща формула на хомоложния ред: $C_nH_{2n+1}OH$;

– **алкеноли** – $CH_2=CH—CH_2OH$, 2-пропен-1-ол (алилов алкохол), обща формула на хомоложния ред: $C_nH_{2n-1}OH$;

– **алкиноли** – $HC\equiv C—CH_2OH$, 2-пропин-1-ол (пропаргилов алкохол), обща формула на хомоложния ред: $C_nH_{2n-3}OH$;

– **циклоалканоли (циклоалкеноли)**, например 2-циклопентен-1-ол

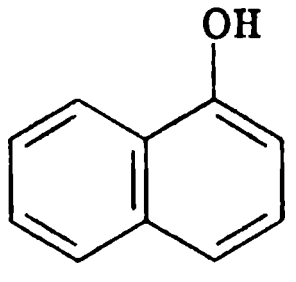


– **ароматни алкохоли** – $C_6H_5CH_2OH$, бензилов алкохол (фенилметанол)

Във фенолите (Ar—OH) хидроксилната група е свързана пряко с бензеново ядро:

– **феноли** – C_6H_5OH, фенол (бензенол), $C_6H_4(CH_3)OH$, крезол

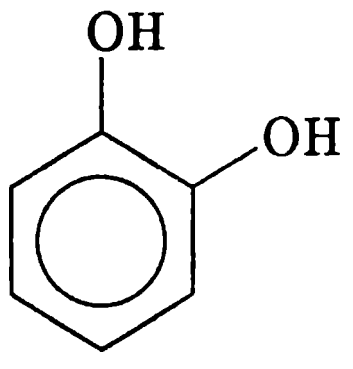
– **нафтоли** – 1-нафтол (1-нафталенол)



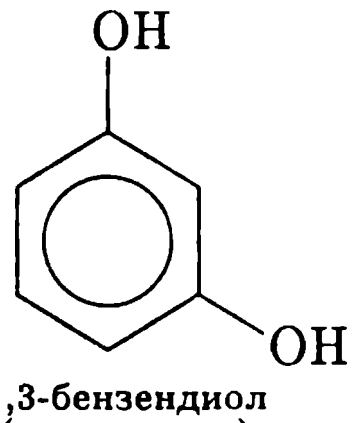
Алкохолите и фенолите могат да съдържат в молекулата си една, две, три или повече хидроксилни групи. В зависимост от това те се разделят на **едно-, дву-, три-** и **поливалентни** (с повече от три хидроксилни групи).

– **едновалентни:** метанол, фенол, крезол, нафтол и др.

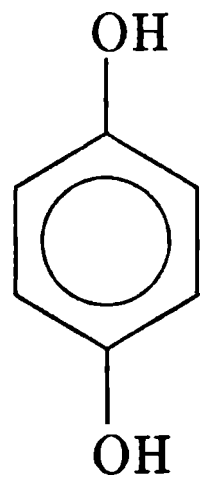
– **двувалентни:** 1,2-етандиол (етиленгликол, гликол), $HO—CH_2—CH_2—OH$



1,2-бензендиол (пирокатехол)



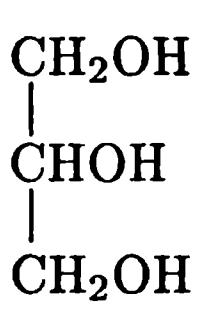
1,3-бензендиол (резорцинол)



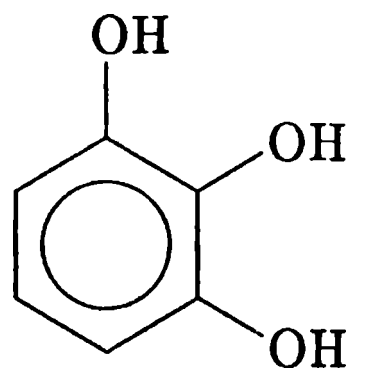
1,4-бензендиол (хидрохинон)

Диоли, в молекулите на които двете хидроксилни групи са свързани с един и същ въглероден атом (**близначни алкохоли**) са нестабилни (правило на Ерленмайер) и се обезводняват до алдехиди и кетони.

– **тривалентни:**



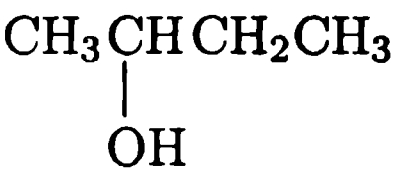
1,2,3-пропантриол (глицерол)



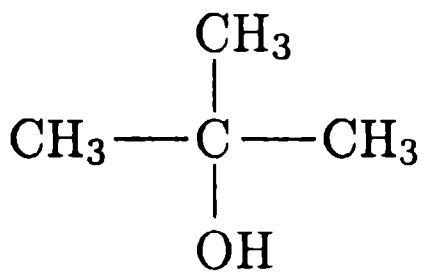
1,2,3-бензентриол (пирогалол)

Хидроксилната група може да бъде свързана с първичен, вторичен или третичен въглероден атом. В зависимост от това алкохолите са съответно **първични, вторични** и **третични**:

1-бутанол (първичен бутилов алкохол)

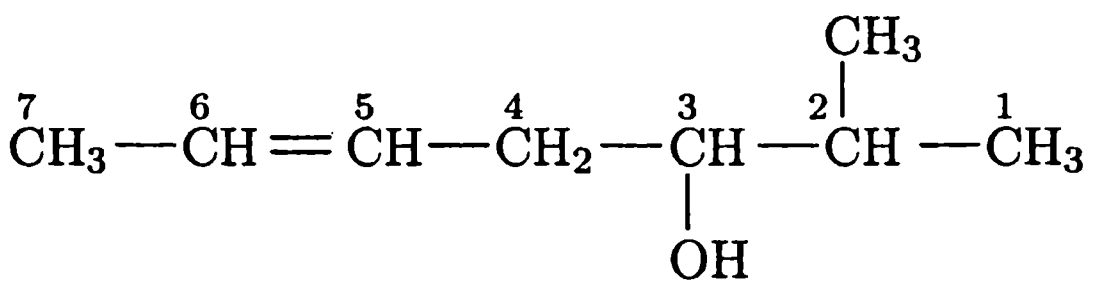


2-бутанол (вторичен бутилов алкохол)



2-метил-2-пропанол
(третичен бутилов алкохол)

По системата на IUPAC се избира главна верига, която трябва да включва хидроксилната група и кратните връзки. Тя се номерира така, че хидроксилната група да получи възможно най-малък номер. Наименованието се образува от това на въглеводорода, съответстващ на главната верига, плюс окончанието **-ол** (съответно **-диол, -триол** и т.н.). Например:



2-метил-5-хептен-3-ол

Ароматните алкохоли се разглеждат като производни на мастните, а ароматното ядро като заместител: $C_6H_5CH_2OH$ фенилметанол (бензилов алкохол).

Наименованията на фенолите се образуват от тези на основните въглеводороди и наставката **-ол**. По IUPAC фенолът е *бензенол,* а крезолите са *толуеноли.* Веднага трябва да се отбележи, че много от алкохолите и фенолите имат много популярни наименования. Алкохолите могат да се именуват и по въглеводородния остатък + думата „алкохол“ (метилов алкохол, етилов алкохол и т.н.).

По важни представители на хидроксилните производни са:

Метанол – силно отровен алкохол: само 10 ml предизвикват ослепяване, а 30 – 40 ml смърт на човек, тежащ 70 kg! Получава се в малки количества при алкохолна ферментация на съдържащи пектин плодове и присъства в малко количество в алкохолните напитки, получени от тях.

Етанол – това е алкохолът, познат на човечеството от дълбока древност. В малки дози действа върху организма съдоразширяващо и затоплящо, но в големи дози е отровен. При честа употреба се стига до пристрастяване. Алкохолизмът е обществено опасен. Етанолът се употребява масово като разтворител в парфюмерията и медицината и като дезинфектор (концентрираният воден разтвор на етанола коагулира белтъците).

По-висши алкохоли – присъстват в т.нар. *патоки* при производството на ракия. Те са много токсични – увреждат черния дроб (опасност от цироза) и затова не трябва да се съдържат в алкохолните напитки.

Гликол – масловидна, тежкоподвижна хигроскопична течност. Въпреки че е сладък на вкус, е много силно отровен! В организма се превръща в оксалова киселина, а нейната калциева сол запушва бъбреците, в резултат на което може да настъпи отравяне и смърт. Като хигроскопично вещество се използва при производство на печатарско мастило и в текстилната промишленост. Водните му разтвори имат ниска температура на замръзване и се използват като антифриз. Намира приложение при

производството на синтетичното влакно полиетиленгликолтерефталат (ямболен), а динитратът – на взривни вещества.

Глицерол (глицерин) – сладка, силно вискозна хигроскопична течност. Глицеролът постоянно присъства в организмите и е напълно безвреден. Използва се в сладкарството за приготвяне на неизсъхващи кремове, в козметиката за хидратиращи кремове и недразнещи кожата сапуни, за лекарства. Глицеролтринитратът се използва за производство на взривни материали. Разлагането му е много бърза реакция, при която се отделят голямо количество топлина и газове с много голям обем (взривна вълна):

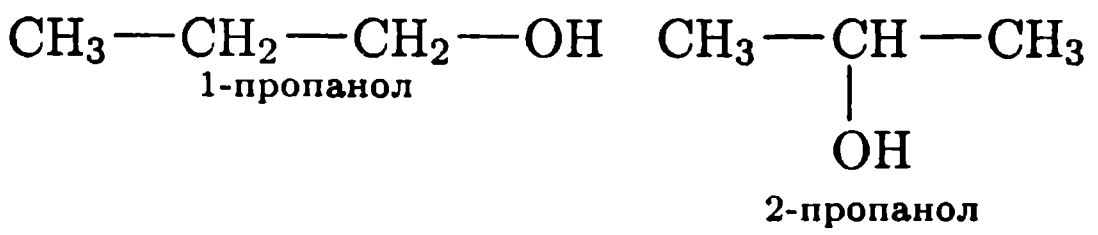
$$4C_3H_5(ONO_2)_3 \longrightarrow 12CO_2 + 6N_2 + 10H_2O + O_2 + Q$$

Глицеролтринитратът се използва и в медицината при лечение на някои сърдечни заболявания.

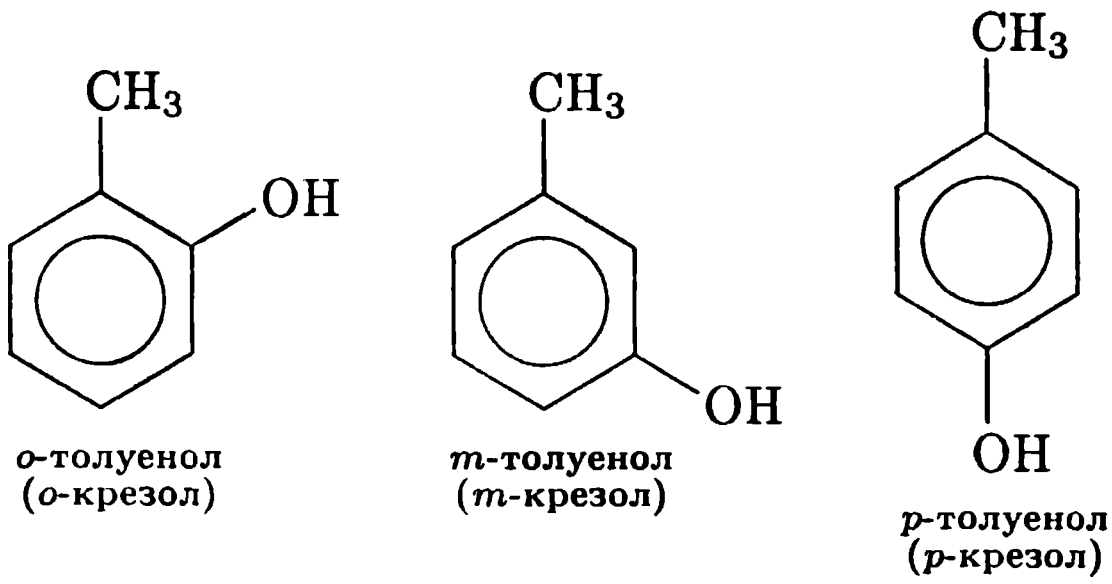
Фенол – безцветно кристално вещество със специфична карболова миризма. На въздуха променя цвета си в розов до розовочервен, което се дължи на лесното му окисление. Употребява се при произвоството на пластмаси, влакна, лекарства и багрила. Фенолът и парите му са токсични както за микроорганизмите, така и за човека (протоплазмена отрова). Коагулира белтъците. В миналото масово е бил употребяван като дезинфектор (карболова киселина).

ИЗОМЕРИЯ

Позиционна изомерия – от третия хомолог на алканолите са възможни изомери, които се различават по мястото на хидроксилната група във въглеродната им верига (виж също първичен, вторичен и третичен бутилов алкохол). Пред наименованието на алканола с цифра се означава мястото на хидроксилната група във веригата:

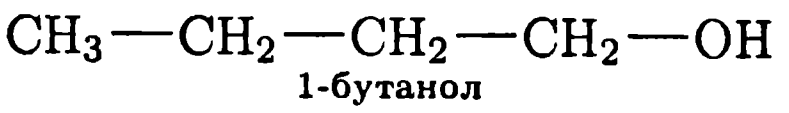


Позиционна изомерия е възможна и при толуенолите:

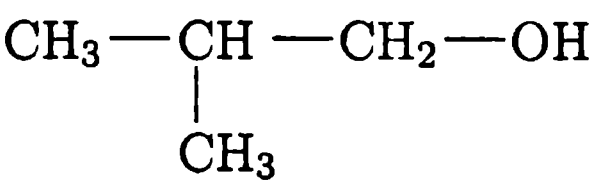


Верижна изомерия – от четвъртия член на хомоложния ред на алканолите са възможни изомери, които се различават по въглеродната си верига. Например при бутанола са възможни четири изомера. От тях 1-бутанол и 2-метил-1-пропанол, съответно 2-бутанол и 2-метил-2-пропанол са две двойки верижни изомери. Същевре-

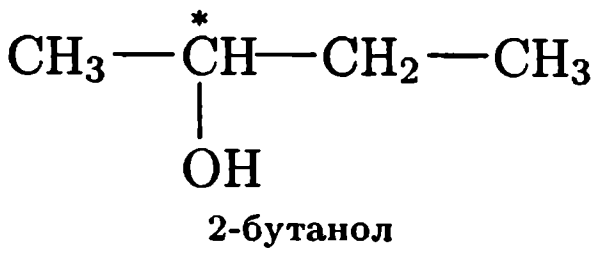
менно 1-бутанол и 2-бутанол, съответно 2-метил-1-пропанол и 2-метил-2-пропанол помежду си са позиционни изомери.



1-бутанол



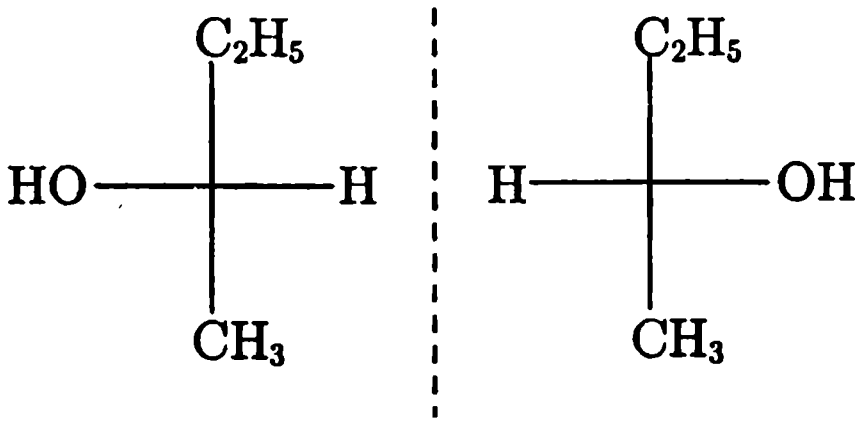
2-метил-1-пропанол



2-бутанол

2-метил-2-пропанол
(третичен бутилов алкохол)

Оптична изомерия – при 2-бутанола има асиметричен въглероден атом (означен със звездичка). При наличието на един асиметричен въглероден атом енантиомерите (антиподите) са два. Те се различават по конфигурацията си и по оптичната си активност. Конфигурацията е пространственото разположение на заместителите около асиметричния център (в случая определяща е —OH група). И двата изомера са оптично активни – въртят равнината на плоскополяризираната светлина на еднакви ъгли, но в различна посока. Този, който завърта равнината на поляризираната светлина по посока на часовниковата стрелка, е *дясно оптичноактивен* (+), а другият е *лявоактивен* (−). Конфигурацията може да се определи, като се използват проекционни формули, но посоката на въртене не може да се предвиди. Тя се определя опитно с помощта на поляриметър. Смес от равни количества и в равни концентрации от двата енантиомера е неактивна и се нарича *рацемична смес.* Когато двата антипода са в равни количества, те взаимно компенсират въртенето си.



Фишерови проекционни формули

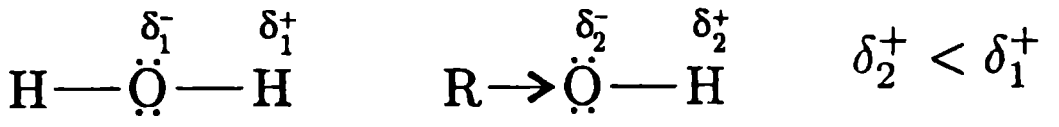
Двойката енантиомери се различават по конфигурацията си както дясната и лявата ръка или както предмет и огледалния му образ. Единият е с L, а другият – с D конфигурация.

СТРОЕЖ И РЕАКЦИОННА СПОСОБНОСТ

Функционалната група на алкохолите и фенолите е хидроксилната. Тя обуславя известна прилика в свойствата им. От друга страна, различните въглеводородни остатъци, с които е свързана, са причина за различията в свойствата на алкохолите и фенолите. Свойствата на алкохолите и фенолите се определят от функционалната

хидроксилна група, от въглеводородния остатък и от взаимното им влияние. Кислородният атом е силно електроотрицателен и поради това връзките C—O и O—H са полярни, като полярността на втората е по-голяма.

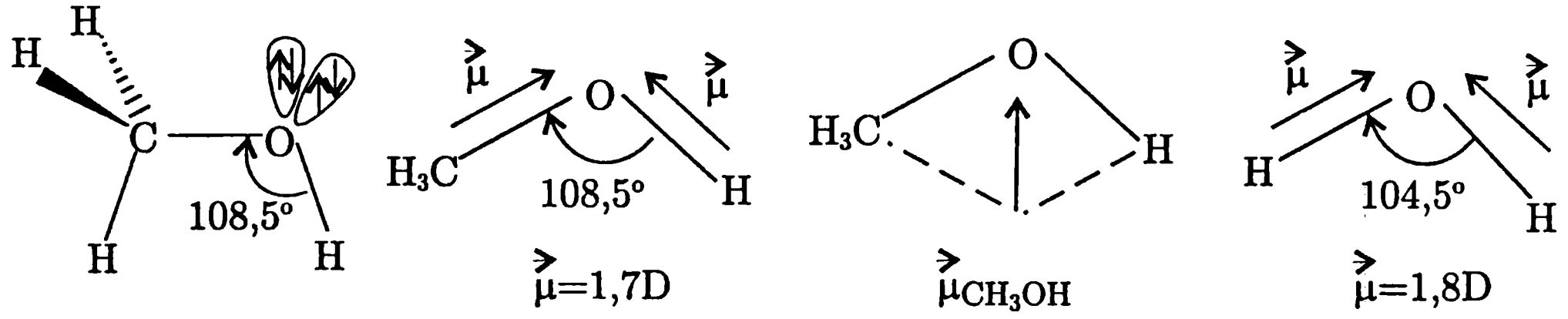
При алкохолите въглеводородният остатък, като електроположителен, отблъсква свързващата го с кислородния атом σ-електронна двойка към него и увеличава електронната му плътност ($+I_R$ ефект). Поради увеличената си електронна плътност кислородният атом по-слабо притегля σ-електронната двойка, която го свързва с водородния атом. Следователно, *полярността на връзката* O—H *при алкохолите намалява в сравнение с тази при водата* ($I_H = 0$). *Алкохолите са по-слаби киселини от водата.* Те не променят цвета на синия лакмус, защото не се дисоциират до H^+, но могат да реагират с активни метали (сравни с киселини). Макар и полярна, връзката C—O също не се дисоциира електролитно. Ето защо с помощта на червен лакмус не се доказват хидроксидни аниони.



С нарастване на дължината на веригата на въглеводородния остатък и неговата разклоненост се засилва $+I$ ефектът и киселинността на алкохолите намалява от първичните към третичните (в обратен ред се засилва основността им). От друга страна, със силни киселини алкохолите се отнасят като основи – приемат протон върху неподелена електронна двойка на кислородния си атом и връзката C—O се разкъсва. Следователно *алкохолите проявяват амфотерни свойства.* При поливалентните алкохоли поради взаимното влияние на HO-групи киселинността се засилва и те реагират освен с метали, с основни оксиди и с метални хидроксиди, например с $Cu(OH)_2$ – *това е реакция за доказване на съседни хидроксилни групи в молекулите на органични съединения.* Тази реакция води до получаване на тъмносини комплексни съединения: медни гликолати, глицерати, глюкозати и т.н. Въпреки киселинността си, проявявана едва в алкална среда, поливалентните алкохоли не променят цвета на лакмуса.

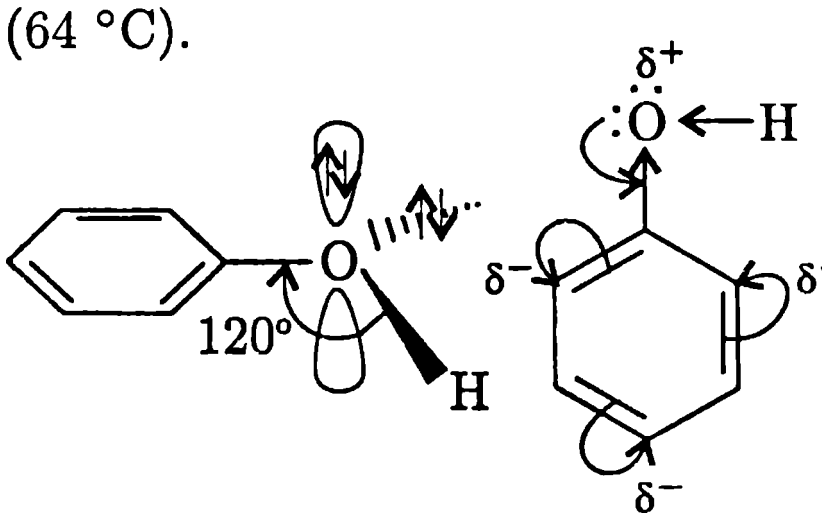
При фенолите хидроксилната група има $-I$ ефект (кислородният атом привлича σ-електронната двойка, която го свързва със sp^2-хибридния въглероден атом от ядрото). От друга страна обаче, хидроксилната група има и $+M$ ефект – p-електронната двойка на кислородния атом се измества по посока на бензеновото ядро и се спряга с π-електроните му (p,π-спрягане). Определящ е мезомерният ефект, който е по-голям по абсолютна стойност от индукционния ефект и не затихва по веригата, а засяга цялата молекула. Вследствие на делокализацията на p-електронната двойка електронната плътност около кислородния атом намалява. За да компенсира отчасти намалената си електронна плътност, кислородният атом притегля σ-електронната двойка, която го свързва с водородния атом. Връзката O—H се поляризира до такава степен, че във воден разтвор фенолът се дисоциира като слаба киселина и променя цвета на синия лакмус (нарича се още *карболова киселина*). Следователно фенолът като всяка киселина може да реагира с метали, основни оксиди и хидроксиди (неутрализация). От друга страна, изместването на електронната плътност към ядрото създава допълнителни частични отрицателни заряди на *o*- и *p*-места. Следователно електрофилните заместителни реакции са

улеснени, като заместителите се ориентират на тези места. *Хидроксилната група е активиращ ароматното ядро о- и р-ориентант.* Фенолът се бромира без катализатор, за разлика от бензена, като се реализира пълно заместване. Като хидроксилно производно фенолът се естерифицира подобно на алкохолите, но не с киселини, както е при тях, а с киселинни анхидриди или хлориди. Причината е делокализацията на p-електронната двойка на кислородния атом поради спрежение с π-секстета на ароматното ядро.



Хибридно-орбитален модел на метанола

Кислородният атом в алкохолите е в sp^3-хибридно състояние. Върху две от хибридните му орбитали се намират двете неподелени електронни двойки. Ъгълът в молекулата на CH_3OH е по-близък до тетраедричния и по-голям отколкото във водата. Това е причина за по-малкия диполен момент при алкохолите в сравнение с водата. Диполният момент на молекулата е векторна сума от диполните моменти на връзките. Всяка молекула вода може да участва едновременно в 4 водородни връзки с други водни молекули (с двата си водородни атома и с двете си неподелени електронни двойки). Това обуславя високата т.к. (100 °C) на водата. Молекулата на CH_3OH може да участва в 3 водородни връзки с други метанолови молекули. По-слабата асоциираност между метаноловите молекули е причина за по-ниска т.к. (64 °C).



$-I_{OH}$ и $+M_{OH}(p,\pi\text{-спрежение})$ $|I_{OH}| < |M_{OH}|$

Хибридно-орбитален модел на фенола

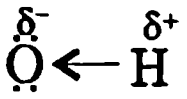
Кислородният атом в молекулата на фенола е в sp^2-хибридно състояние. Едната му неподелена електронна двойка се намира върху една от хибридните орбитали. Другата неподелена електронна двойка е върху нехибридизирана $2p_z$-орбитала (p-електронна двойка). Валентният ъгъл водород–кислород–въглерод е близък до 120 °. Молекулата е плоска.

Наличието на електроноакцепторни групи в бензеновото ядро (например NO_2-групи) води до засилване на делокализацията на p-електронната двойка на кислородния атом и до допълнителна поляризация на връзката O—H, т.е. до засилване на киселинния характер. Поради това пикриновата киселина (2,4,6-тринитрофенол) е многократно по-силна киселина от фенола (по-силна и от Cl_3CCOOH!).

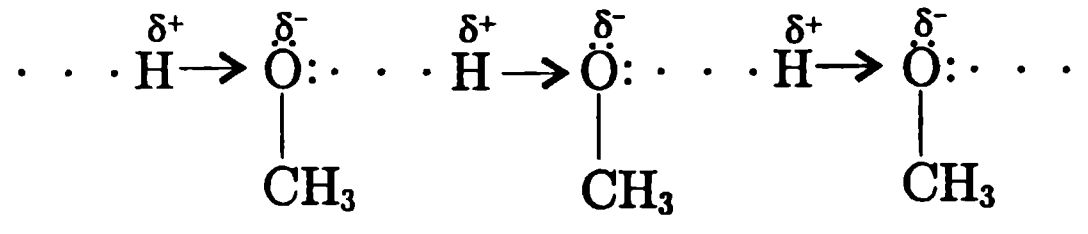
СВОЙСТВА

Физични свойства

Низшите алканоли са безцветни, лесноподвижни течности с характерна алкохолна миризма. Средните са масловидни течности, а висшите – твърди вещества без миризма. Плътността на алканолите е по-малка от плътността на водата. Температурите на топене (т.т.) и кипене (т.к.) на алканолите се повишават с увеличаване на молекулната им маса. Алканолите кипят при значително по-висока температура от алканите с близка молекулна маса. Например пропанът с молекулна маса 44 кипи при -42 °C, а етанолът с молекулна маса 46 при $+78,4$ °C. Тази разлика в свойствата се обяснява с полярността на връзката O—H и наличието на неподелени електронни двойки при кислородния атом в молекулата на алкохолите:

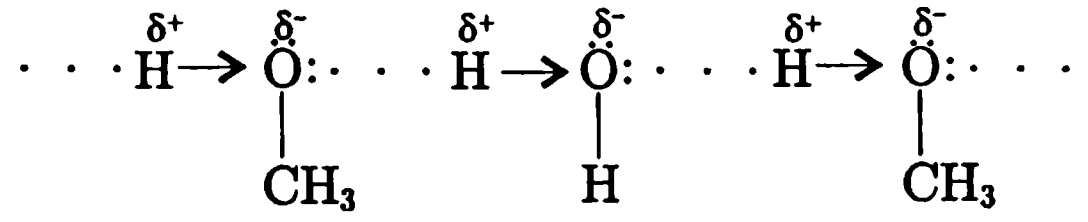


Между водородния атом на хидроксилната група на една молекула и електронната двойка на кислородния атом от друга молекула възниква слаба *междумолекулна водородна връзка:*



Водородната връзка е по-здрава от междумолекулните сили и по-слаба от ковалентната химична връзка. В резултат на създадените водородни връзки молекулите на алкохолите са частично свързани помежду си в устойчиви асоциати $(C_2H_5OH)_x$, където $x = 2, 3, 4 \ldots$. За разкъсване на водородните връзки е необходимо да се внесе допълнително количество енергия, което води до повишаване на температурата на кипене.

Водородни връзки се образуват и между молекулите на алкохолите и водата и това определя добрата разтворимост на низшите алкохоли във вода:



С водата етиловият алкохол се смесва във всяко отношение, при което общият обем на разтвора намалява (**контракция**). C_2H_5OH е добър разтворител на много органични и неорганични вещества. С увеличаване на молекулната маса на алканолите разтворимостта им във вода намалява, а в органични разтворители – нараства. Това се дължи на факта, че в молекулата им нараства относителният дял на алкиловата група, която им придава хидрофобност.

Натрупването на две и повече хидроксилни групи при съседни въглеродни атоми е причина за сладкия вкус на редица дву- и поливалентни алкохоли (етандиол, глицерол, захарните алкохоли и др.). Температурите на кипене на гликола и глицерола са 198 °C и 290 °C. Ако ги сравним температурите на кипене на етанола и 1-пропанола (78,4 °C и 97 °C), ще видим, че *многовалентните алкохоли кипят*

при значително по-високи температури от едновалентните алкохоли със същия брой въглеродни атоми в молекулите си. Това е така, защото с нарастване на броя на HO-групи нараства възможността за образуване на водородни връзки и оттам и асоциираността на молекулите им. Гликолът и глицеролът са тежки масловидни течности.

Чистият фенол е безцветно кристално вещество (т.т. 43 °C). На въздуха се окислява лесно и се оцветява от светло до тъмнорозово. Има специфична „карболова“ миризма. При обикновена температура във вода е малко разтворим, но при температура над 70 °C се разтваря добре. Лошата разтворимост на фенолите при обикновена температура се обяснява с наличието на хидрофобно ароматно ядро в молекулата им.

Химични свойства

1. Киселинно-основни свойства

Фенолите са по-силни киселини от водата и алкохолите. Те се дисоциират електролитно и взаимодействат с водата:

$$C_6H_5OH + H_2O \rightleftarrows C_6H_5O^- + H_3O^+$$

фенолатен анион (феноксиден анион)

Алкохолите и фенолите реагират с метали (алкохолите само с алкални и някои алкалоземни), при което се получават **алкохолати**, съответно **фенолати** и се отделя водород:

$$2CH_3OH + 2Na \longrightarrow 2CH_3O^-Na^+ + H_2\uparrow$$

натриев метилат (натриев метоксид)

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{array} + 3Na \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2O^-Na^+ \\ | \\ CHO^-Na^+ \\ | \\ CH_2O^-Na^+ \end{array} + 1\frac{1}{2}H_2\uparrow$$

натриев глицерат

$$2C_6H_5OH + 2Na \longrightarrow 2C_6H_5O^-Na^+ + H_2\uparrow$$

натриев фенолат (натриев феноксид)

Взаимодействието на по-висшите алкохоли с активни метали е затруднено поради намалената полярност на връзката O—H вследствие на повишения положителен индукционен ефект на алкиловата група. Взаимодействието на алкохолите с натрий протича по-бавно отколкото взаимодействието на натрия с водата. Това се дължи на по-подвижния водороден атом във водата – тя е по-силна киселина от алкохолите. По тази причина алкохолатите се получават и са трайни само в безводна среда, тъй като водата ги разлага:

$$\underset{\text{сол на по-слабата киселина}}{CH_3O^-Na^+} + \underbrace{H^+ + OH^-}_{\underset{\underset{\text{по-силна к-на}}{H_2O}}{\uparrow\downarrow}} \longrightarrow \underset{\text{отделя се по-слабата к-на}}{CH_3OH} + \underbrace{Na^+ + OH^-}$$

Фенолите като съединения с повишен киселинен характер (слаби киселини) *реагират и с метални хидроксиди* (неутрализация):

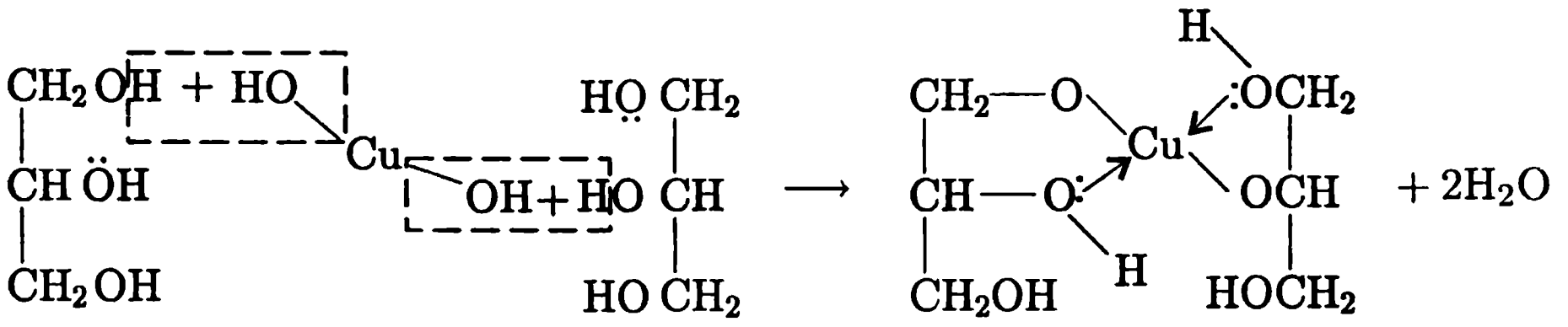
$$\underbrace{C_6H_5O^- + H^+}_{\underset{\underset{C_6H_5OH}{\uparrow\downarrow}}{}} + \underbrace{Na^+ + OH^-}_{} \rightleftarrows \underbrace{C_6H_5O^- + Na^+}_{} + H_2O$$

Воденият разтвор на натриевия фенолат има основен характер, поради хидролиза (сол на мнаго слаба киселина и силна основа).

Фенолът е по-слаба киселина от въглеродната, която го измества от солите му. В резултат разтворът помътнява поради отделянето на малко разтворимия фенол:

$$\underbrace{C_6H_5O^- + Na^+}_{} + \underbrace{H^+ + HCO_3^-}_{\underset{\underset{\text{по-силна к-на}}{H_2CO_3}}{\uparrow\downarrow}} \longrightarrow \underset{\text{отделя се по-слабата к-на}}{C_6H_5OH} + \underbrace{Na^+ + HCO_3^-}_{}$$

Многовалентните алкохоли реагират с метални оксиди и хидроксиди, поради взаимното влияние на съседните хидроксилни групи (засилен киселинен характер, проявяващ се в основна среда). Например при смесване на глицерол с прясно утаен меден дихидроксид той се разтваря и се образува тъмносиньо комплексно съединение – меден (II) глицерат. Това е *качествена реакция за многовалентни алкохоли със съседни хидроксилни групи* (гликол, глицерол, захарни алкохоли, монозахариди, в това число глюкоза, захароза и др.)



Алкохолите се проявяват и като слаби основи (подобно на водата). Това се дължи на неподелените електронни двойки на кислородния атом. С халогеноводородните киселини алкохолите образуват алкилоксониеви соли. Те са нетрайни, не могат да се получат в чист вид и съществуват само във воден разтвор:

$$C_2H_5\ddot{O}H + \underbrace{H^+ + Cl^-}_{} \rightleftarrows \underset{\text{етилоксониев хлорид}}{[C_2H_5\overset{+}{O}H_2]Cl^-} \rightleftarrows C_2H_5Cl + H_2O$$

След престояване алкилоксониевите соли отделят вода и се превръщат в халогенопроизводни. Ако целта на реакцията е получаването на халогенопроизводно, се използва концентриран разтвор на киселина или сух халогеноводород.

2. Естерификация

Естерификацията е взаимодействие на алкохоли с кислородсъдържащи киселини:

$$C_2H_5O\boxed{H+HO}OCCH_3 \overset{H^+}{\rightleftharpoons} CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

етилацетат
(етилов естер на оц.к-на)

$$C_2H_5O\boxed{H+HO}NO_2 \overset{H^+}{\rightleftharpoons} C_2H_5ONO_2 + H_2O$$

етилнитрат
(етилов естер на азотната к-на)

$$\begin{array}{l}CH_2OH\\|\\CHOH\\|\\CH_2OH\end{array} + \begin{array}{l}HONO_2\\HONO_2\\HONO_2\end{array} \overset{H^+}{\rightleftharpoons} \begin{array}{l}CH_2ONO_2\\|\\CHONO_2\\|\\CH_2ONO_2\end{array} + 3H_2O$$

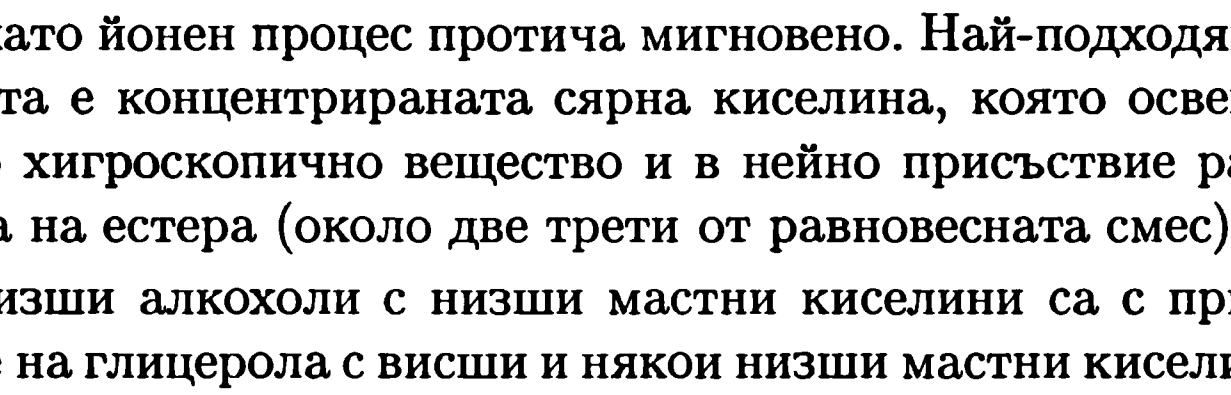
глицеролов тринитрат
нитроглицерин

Естерификацията е бавен, молекулен и обратим процес, който протича при слабо нагряване в присъствие на катализатор – H^+. Ако я сравним с неутрализацията, ще видим, че хидроксилната група на получаващата се вода се отделя от киселината, а водородният атом от алкохола. Това е доказано при работа с изотопно белязан с ^{18}O алкохол. Изотопът на кислорода е в естера, но не и във водата. Освен това неутрализацията като йонен процес протича мигновено. Най-подходящ катализатор на естерификацията е концентрираната сярна киселина, която освен източник на протони е и силно хигроскопично вещество и в нейно присъствие равновесието се установява в полза на естера (около две трети от равновесната смес).

Естерите на низши алкохоли с низши мастни киселини са с приятна плодова миризма. Естерите на глицерола с висши и някои низши мастни киселини са мазнини и фосфолипиди, а естерите на висши алкохоли и висши мастни киселини са восъци.

Естери може да се получат и при взаимодействие на халогенопроизводни на мастни и ароматни въглеводороди и соли на карбоксилни киселини:

$$C_2H_5Cl + CH_3COOAg \longrightarrow CH_3COOC_2H_5 + AgCl\downarrow$$

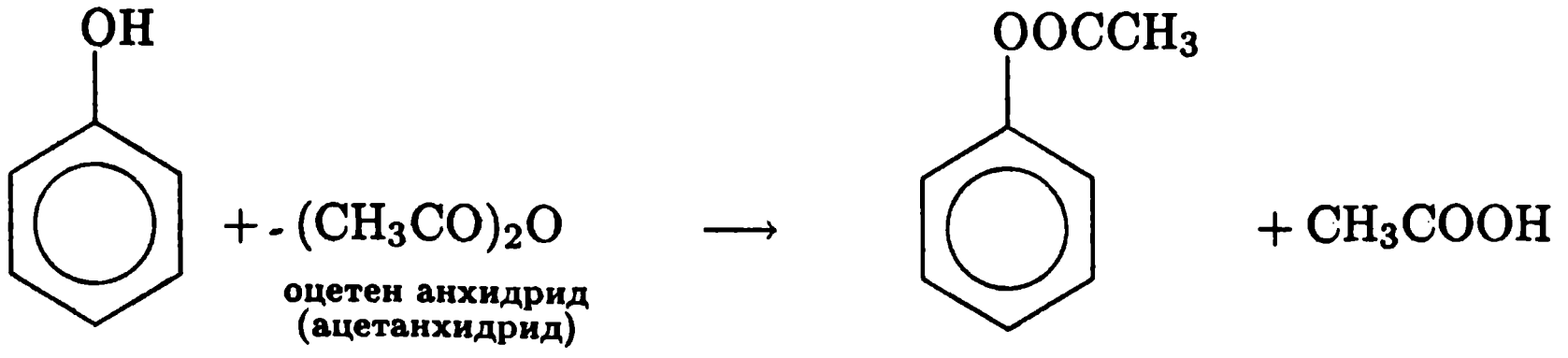


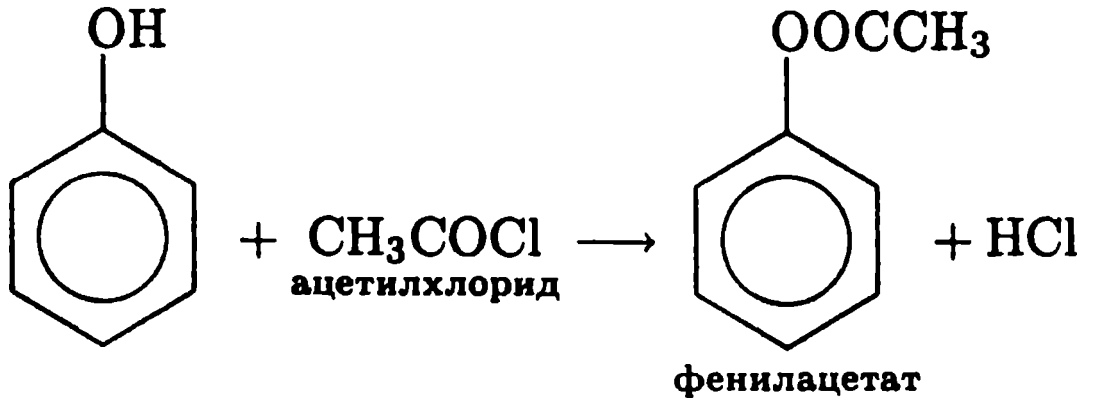
бензилхлорид
(фенилхлорометан)

бензилацетат

Естерите на фенолите не се получават при взаимодействие с киселини, а с техни анхидриди и халогениди. Причината за това е, че неподелената *p*-електронна двойка

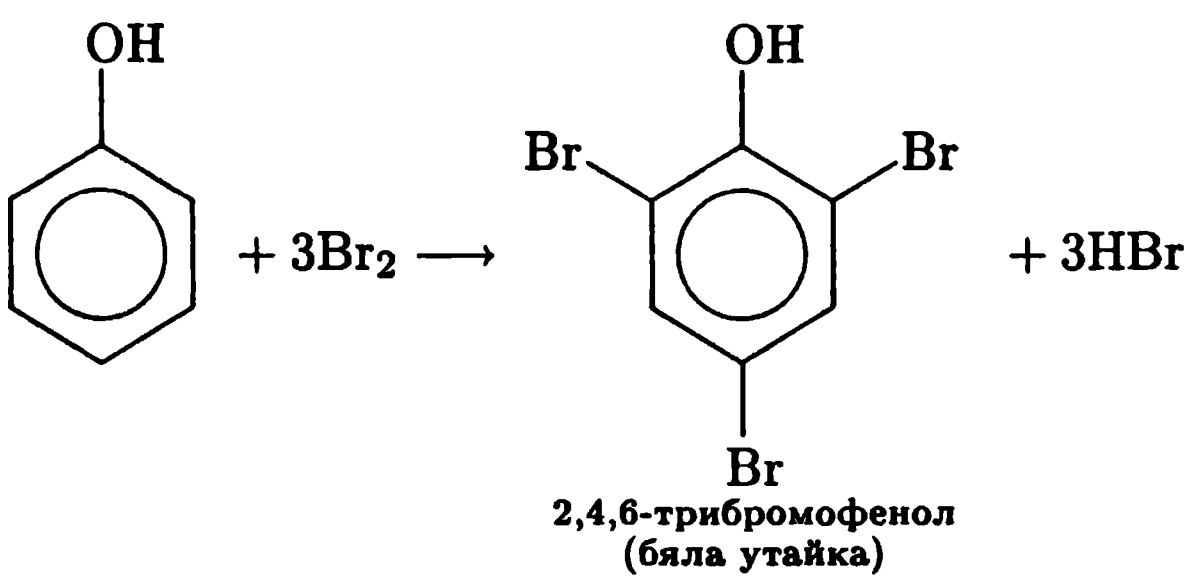
на кислородния атом на фенола е делокализирана (p,π-спрежение).



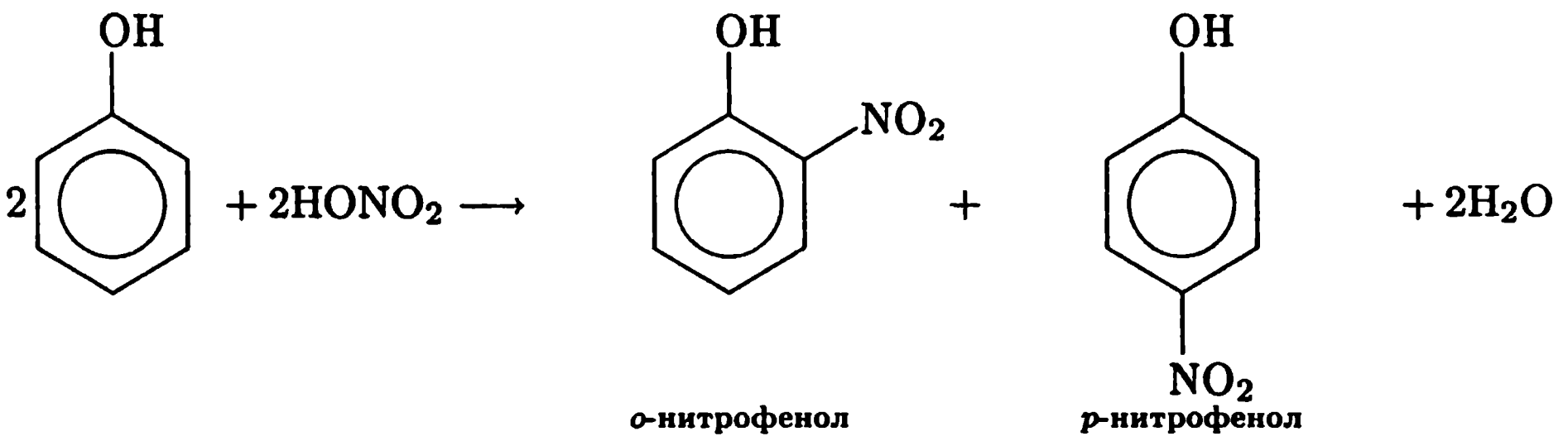


3. Реакции на електрофилно заместване при фенола

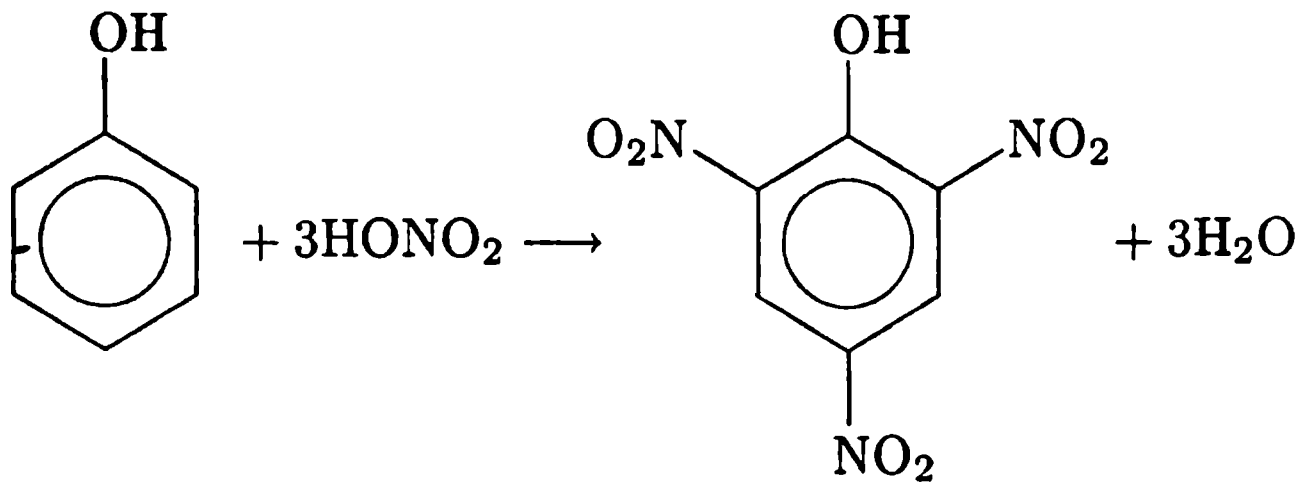
Бромиране – при смесване на разтвор на фенол с бромна вода се отделя бяла утайка от 2,4,6-трибромофенол. Тази реакция не е специфична за фенола, защото бяла утайка от 2,4,6-трибромоанилин се получава и при взаимодействие на анилин с бромна вода.



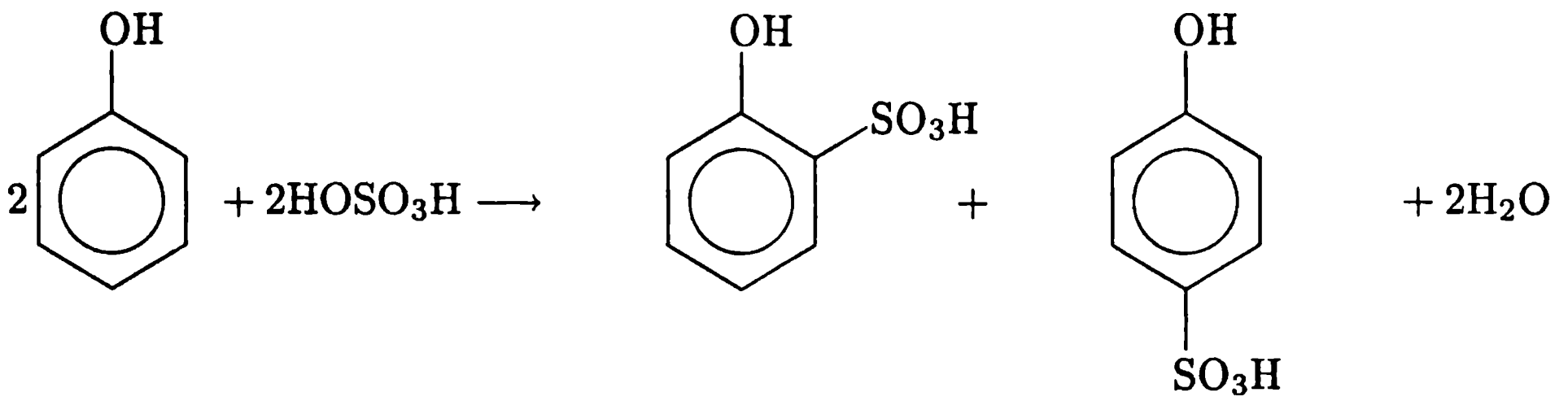
Нитриране – реакцията протича с разредена (1:1) азотна киселина:



Ако разредената азотна киселина е в излишък, се получава жълтооцветената пикринова киселина, която е по-силна от трихлорооцетната киселина:

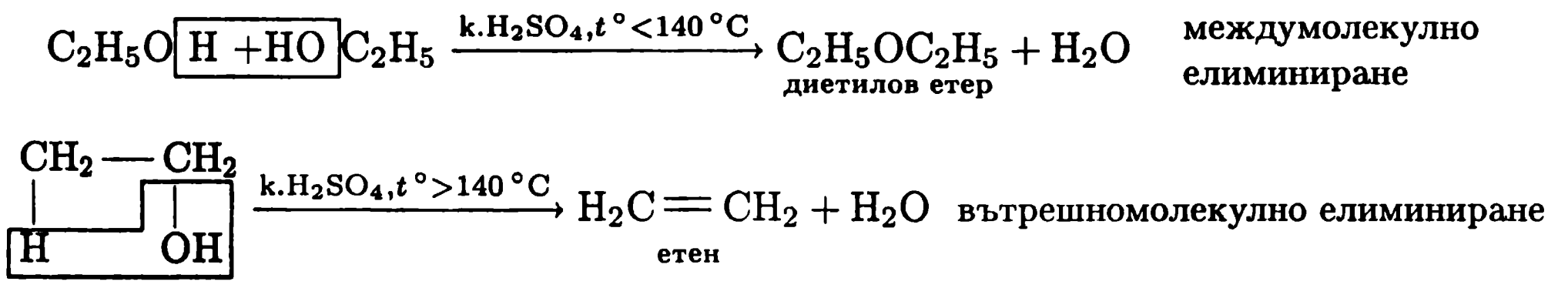


Сулфониране – получава се смес от 2-хидроксибензенсулфонова киселина и 4-хидроксибензенсулфонова киселина:



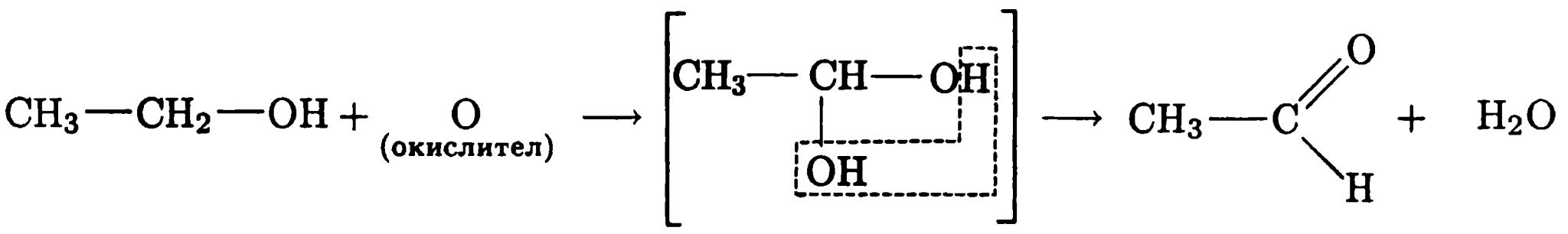
4. Обезводняване

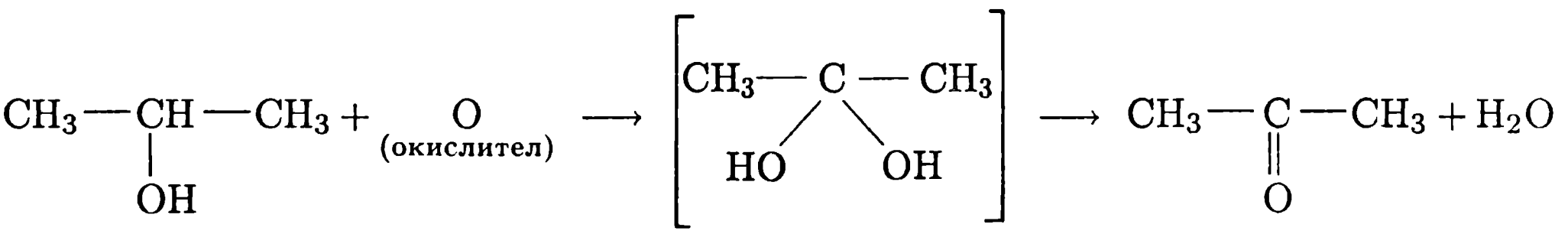
При нагряване с концентрирана сярна киселина алкохолите се дехидратират. В зависимост от условията, при които протича процесът се получават различни продукти:



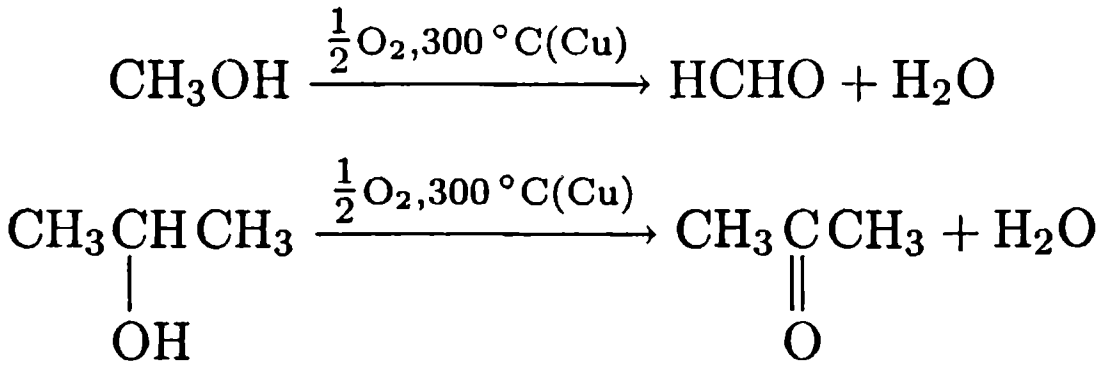
5. Окисление

Под действието на разредени разтвори на силни окислители ($K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$ и др.) Под тяхно действие и при внимателно загряване в зависимост от вида на алкохола се получават продукти на умерено окисление: от първични алкохоли – алдехиди, а от вторични алкохоли – кетони. За да спре окислението до алдехиди, последните трябва да се отстраняват непрекъснато от реакционната смес. Ако алдехидът остане в реакционната смес и нагряването е по-продължително, се получава карбоксилна киселина.

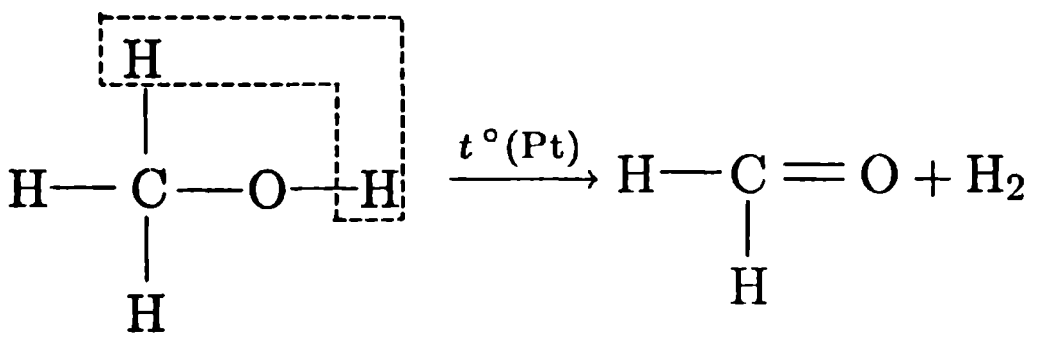




Каталитично окисление – Реакцията протича при нагряване и в присъствие на катализатори Cu, Ag и др.:



Каталитично дехидрогениране – реакцията протича при висока температура, в присъствие на катализатори Pt, Ag и др.

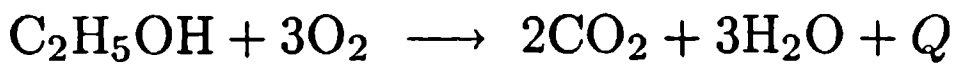


Отделеният водород изгаря до вода върху катализатора метал, който свети продължително поради отделящата се топлина.

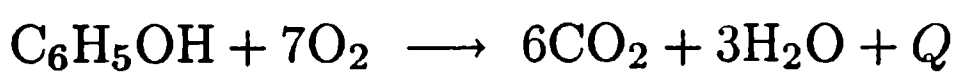
Фенолите се окисляват лесно от кислорода на въздуха до дву- и тривалентни производни, а под действието на силни окислители търпят деструкция и окисляване, като се получава сложна смес от продукти.

6. Горене

Алкохолите са отлични горива – изгарят със син пламък, като реакцията е силно екзотермична:

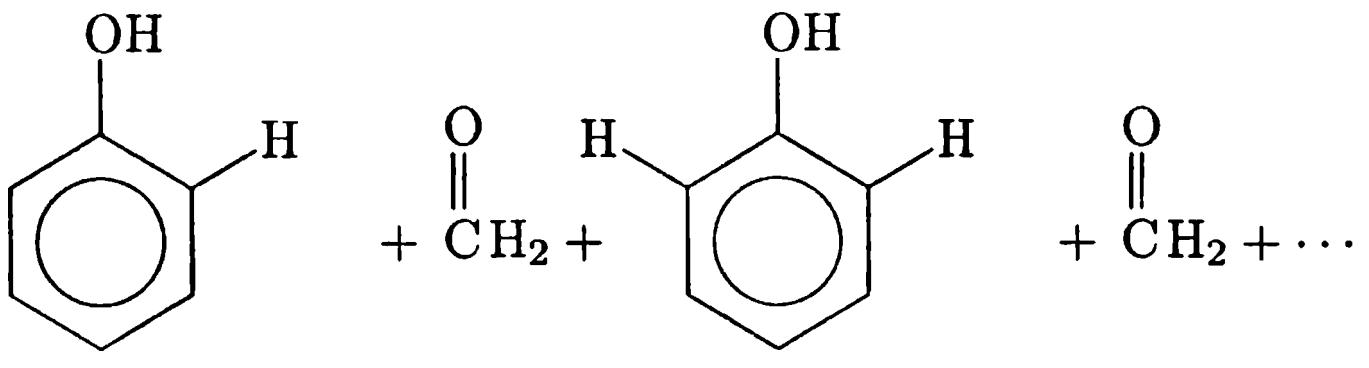


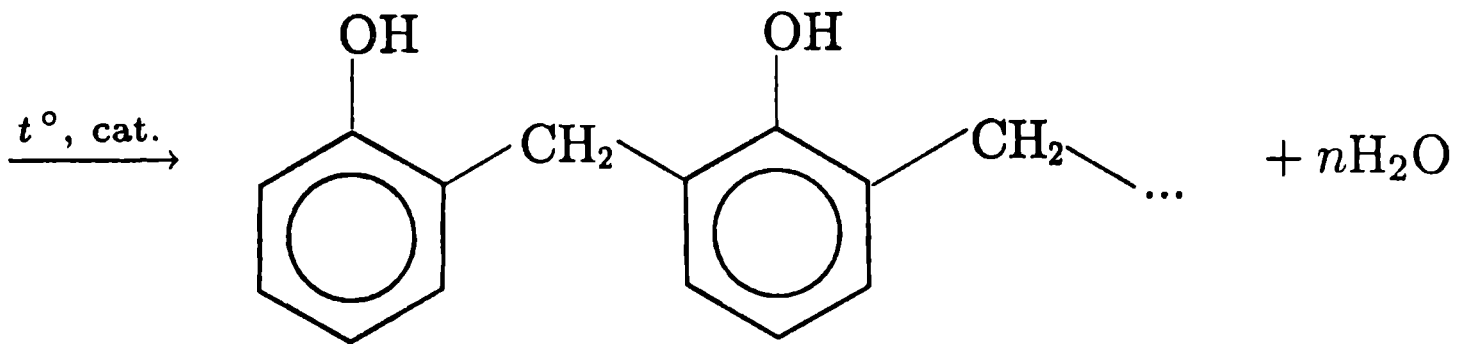
Фенолите също горят:



7. Поликондензация

При поликондензация на фенол с формалдехид при нагряване в присъствие на катализатор се получават полифенолформалдехидни смоли, които са основа за производството на пластмасата бакелит:





част от веригата на полифенол-формалдехидна смола

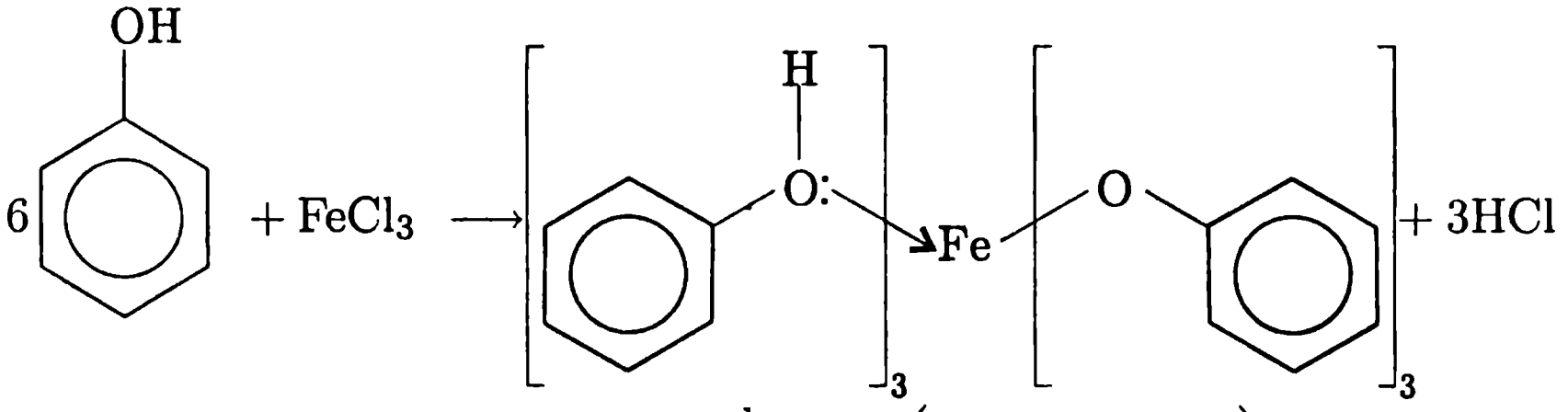
8. Отнасяния на някои алкохоли и феноли

Доказване на етанол чрез йодоформената реакция – към изследвания разтвор се прибавя разтвор на йод в калиев йодид. Нагрява се до кипене. Внимателно се добавя на капки 10% натриева основа до обезцветяване на разтвора. При наличие на етанол се получава жълта кристална утайка от йодоформ с миризма на йод:

$$CH_3CH_2OH + 4I_2 + 6NaOH \longrightarrow CHI_3\downarrow + HCOONa + 5NaI + 5H_2O$$

Доказване на глицерол и други многовалентни алкохоли – смесват се $CuSO_4$ и $2NaOH$. Към прясноутаения $Cu(OH)_2$ се прибавя глицерол и той се разтваря, като се получава синьо оцветен комплексен меден (II) глицерат. Аналогично реагират и други съединения със съседни хидроксилни групи.

Доказване на фенол към разтвор на фенол се капват няколко капки разтвор на $FeCl_3$. Появява се аметистово синьо оцветено комплексно съединение желязо (III) хексафенолатен комплекс:



Реакцията е характерна и за други феноли (поливалентни), но получените продукти се различават по нюансите на оцветяването.

ПОЛУЧАВАНЕ
Получаване на алкохоли

1. Алкохолна ферментация на въглехидрати

Това е най-старият метод за получаването на етанол известен от дълбока древност:

$$\text{въглехидрати} \xrightarrow{\text{ензими}} C_6H_{12}O_6 \xrightarrow[\text{цимаза}]{\text{сборен ензим}} 2C_2H_5OH + 2CO_2 + Q$$

2. Хидролиза на халогеноалкани

По този метод алкохоли се получават при хидролиза на халогеноалкани с воден разтвор на алкална основа съгласно схемата:

$$CH_3CH_3 \xrightarrow[-HCl]{Cl_2,\ \text{облъчване}} CH_3CH_2Cl \xrightarrow[-NaCl]{NaOH} CH_3CH_2OH$$

3. Хидратиране на алкени

Реакцията протича при нагряване, под налягане и в присъствие на разредена сярна или разредена фосфорна киселина:

$$H_2C{=}CH_2 + HOH \xrightarrow[\text{или разр. } H_3PO_4]{t^\circ,\ p,\ \text{разредена } H_2SO_4} CH_3CH_2OH$$

4. Получаване на метанол

Метанол се получава от синтез газ при нагряване, под налягане и в присъствие на катализатор:

$$CO + 2H_2 \xrightarrow{t^\circ,\ p,\ \text{cat.}} CH_3OH + Q$$

Друг метод за получаването му е при сухата дестилация на дървесина. По тази причина метанолът се нарича още „дървесен спирт“.

5. Получаване на алканполиоли

Алканополиоли могат да се получат при хидролиза с воден разтвор на алкална основа на съответните ди-, три- и т.н. халогенопроизводни:

$$\underset{\substack{\text{1,2-дихлороетан}}}{\begin{matrix}CH_2Cl\\|\\CH_2Cl\end{matrix}} + \underset{\text{(воден р-р)}}{2NaOH} \longrightarrow \underset{\substack{\text{1,2-етандиол}\\\text{(етиленгликол, гликол)}}}{\begin{matrix}CH_2OH\\|\\CH_2OH\end{matrix}} + 2NaCl$$

6. Получаване на глицерол

Глицерол се получава:

а) при хидролиза на мазнини

$$\begin{matrix}CH_2OOCR_1\\|\\CHOOCR_2\\|\\CH_2OOCR_3\end{matrix} + 3HOH \xrightarrow{\text{липаза}} \begin{matrix}CH_2OH\\|\\CHOH\\|\\CH_2OH\end{matrix} + \begin{matrix}R_1COOH\\R_2COOH\\R_3COOH\end{matrix}$$

б) при алкална хидролиза на мазнини, при което освен него се получават и сапуни

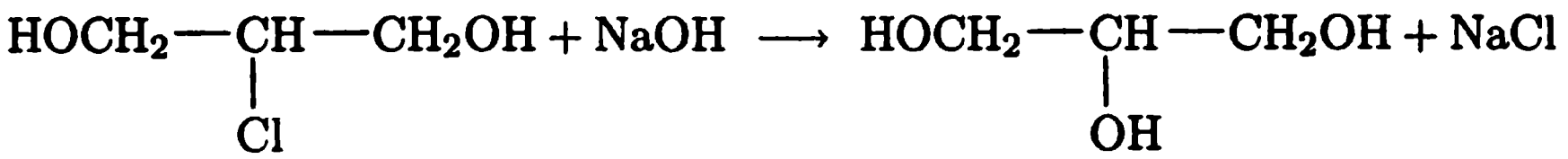
в) от пропена от крекинг газовете на нефта:

$$CH_2{=}CH{-}CH_3 + Cl_2 \xrightarrow{400\,^\circ C} \underset{\substack{\text{1-хлоро-2-пропен}}}{CH_2{=}CH{-}CH_2Cl} + HCl$$

верижно-радикалово заместване

$$CH_2{=}CH{-}CH_2Cl + NaOH \longrightarrow \underset{\substack{\text{2-пропен-1-ол}}}{CH_2{=}CH{-}CH_2OH} + NaCl$$

$$CH_2{=}CH{-}CH_2OH + HOCl \longrightarrow \underset{\substack{\text{2-хлоро-1,3-пропандиол}}}{HOCH_2{-}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2OH}$$

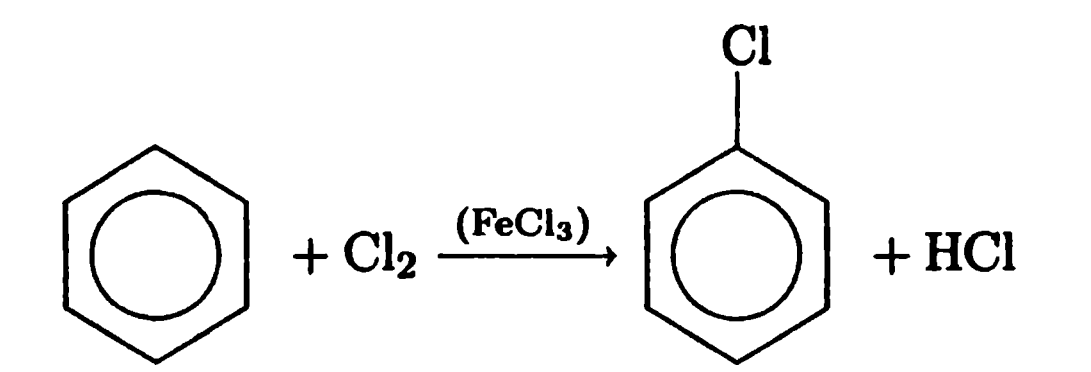


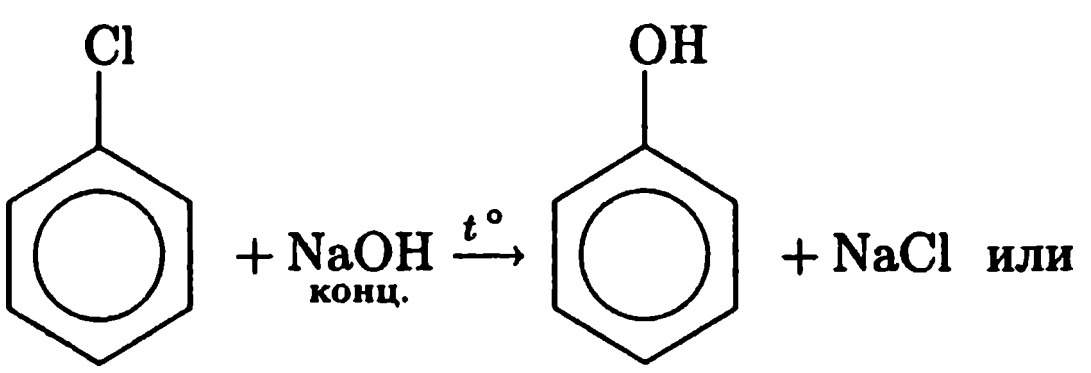
2-хлоро-1,3-пропандиол

Получаване на фенол

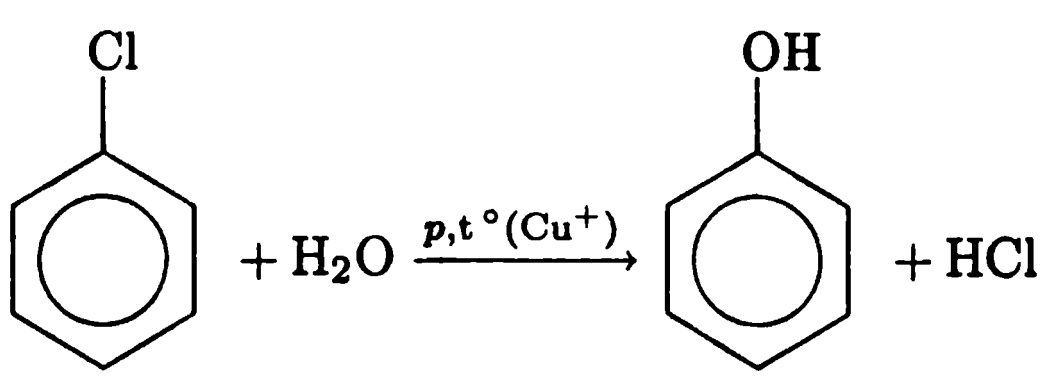
Фенол се получава:

1. От хлоробензен чрез заместване на здраво свързания с ароматното ядро хлорен атом *при твърди условия* по два начина



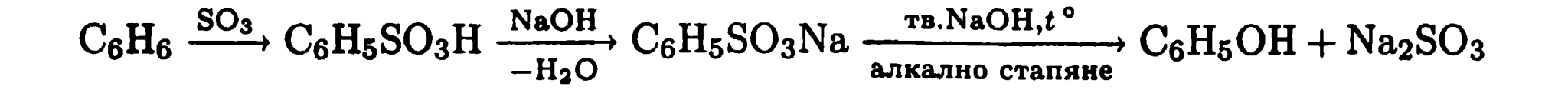


или

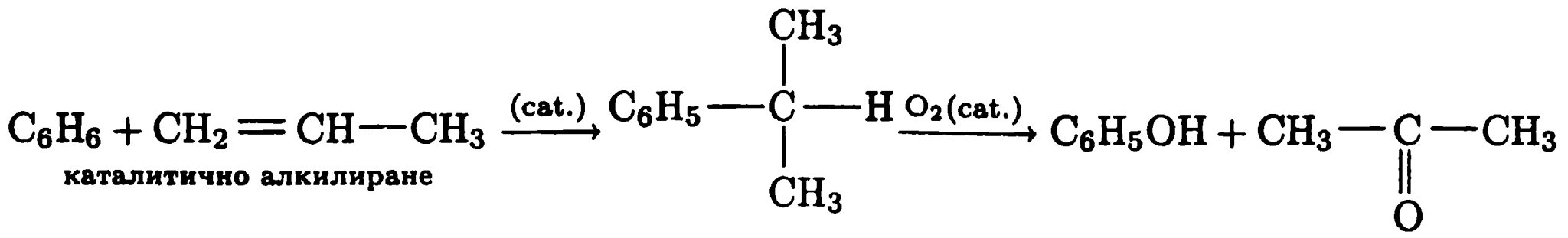


2. Чрез алкално стапяне

Сулфонирането се прави най-лесно с *олеум* (допълнително наситена със SO_3 сярна киселина), неутрализиране на бензенсулфоновата киселина с натриева основа и накрая получената сол като твърдо вещество се стапя с твърда натриева основа:



3. По Куменовия метод:

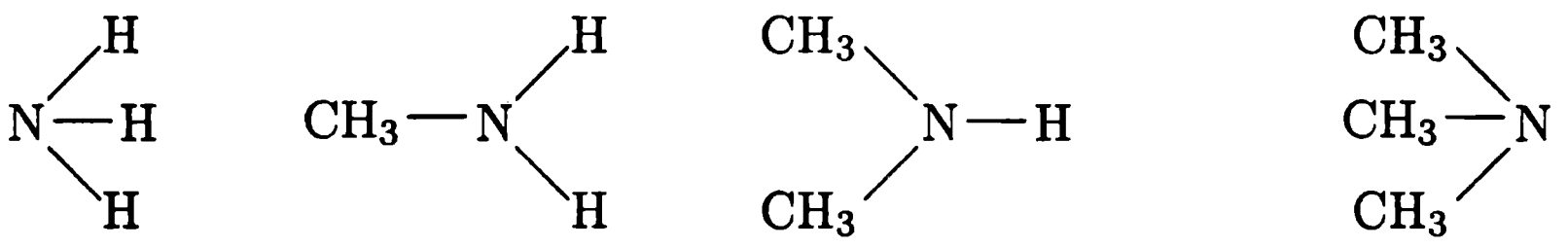


каталитично алкилиране

24 АМИНИ

Голям брой органични съединения съдържат в молекулата си елемента азот. В зависимост от техния състав и строеж те принадлежат към различни класове съединения. Най-простите азотсъдържащи органични съединения са **аминитe**.

Аминитe могат да се разглеждат като производни на амоняка, в чиято молекула водородни атоми са заместени с въглеводородни остатъци. Например:

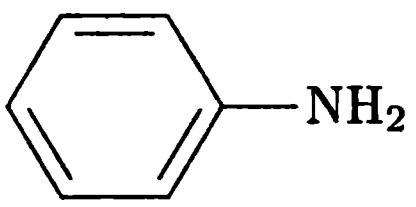


КЛАСИФИКАЦИЯ И НАИМЕНОВАНИЯ

Според вида на въглеводородните остатъци аминитe се разделят на **мастни, ароматни** и **смесени**, например:

мастни CH_3NH_2 **метиламин** $C_6H_{11}NH_2$ **циклохексиламин**

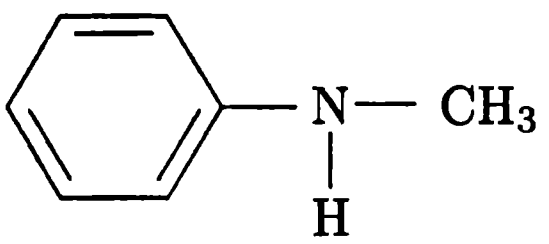
ароматни



фениламин (анилин)

Бензеновото ядро е директно свързано към азотния атом.

смесени



N-метилфениламин (метилфениламин)

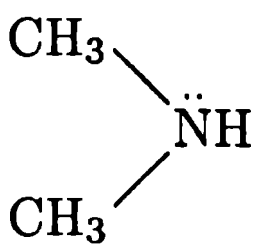
Според броя на въглеводородните остатъци, свързани с азотния атом, аминитe се делят на **първични, вторични** и **третични**.

Първични амини – разглеждат се като производни на въглеводородите, в чиито молекули един водороден атом е заместен с аминогрупа ($-\ddot{N}H_2$).

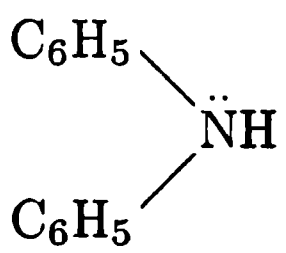
$C_2H_5-\ddot{N}H_2$ **етиламин** $CH_3-\ddot{N}H_2$ **метиламин** $C_6H_5-\ddot{N}H_2$ **фениламин**

Първичните мастни амини образуват хомоложен ред с обща формула: $C_nH_{2n+1}NH_2$.

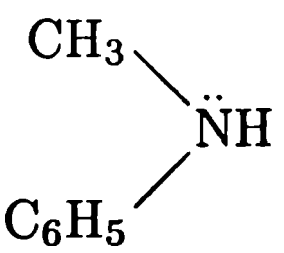
Вторични амини – в молекулите на тези съединения два от водородните атоми в амонячната молекула са заменени с въглеводородни остатъци:



диетиламин

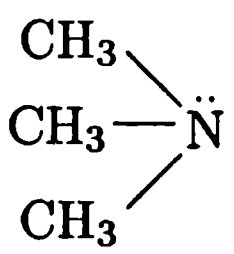


дифениламин

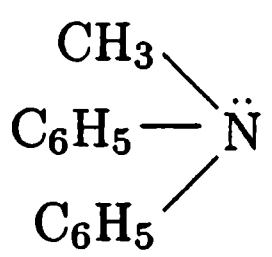


N-метилфениламин

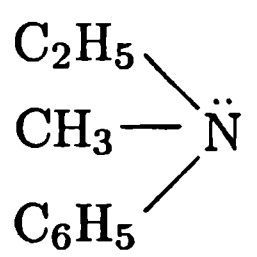
Третични амини – в молекулите на тези съединения и трите водородни атома в амонячната молекула са заменени с въглеводородни остатъци:



триметиламин



N-метилдифениламин



N-етил-N-метилфениламин

Според броя на аминогрупите амините се делят на **моно-, ди-, полиамини**

моноамини – $C_2H_5NH_2$
етиламин

диамини – $H_2N—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—NH_2$
1,4-диаминобутан (путресцин)

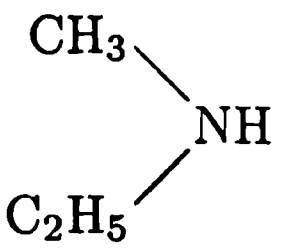
$H_2N—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—NH_2$
1,5-диаминопентан (кадаверин)

Показаните диамини спадат към *птомаините* (трупните отрови). Образуват се при гниене на белтъци от аминокиселините аргинин и лизин чрез декарбоксилиране.

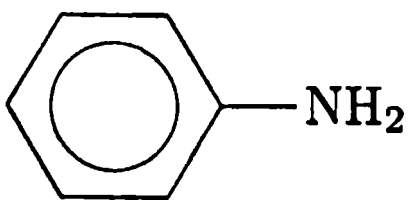
Наименованията на амините се образуват по следните начини:

1. Като производни на амоняка – от броя и названията на въглеводородните остатъци и наставката **-амин**. Въглеводородните остатъци се посочват по азбучен ред. Ако има еднакви въглеводородни остатъци, пред наименованието им се поставя ди- или три-.

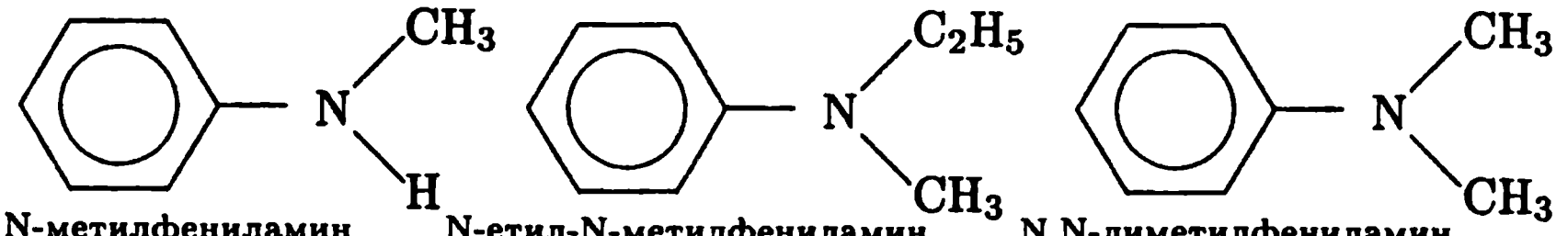
CH_3NH_2; $C_2H_5NH_2$; $(CH_3)_2NH$;
метиламин **етиламин** **диметиламин**



етилметиламин

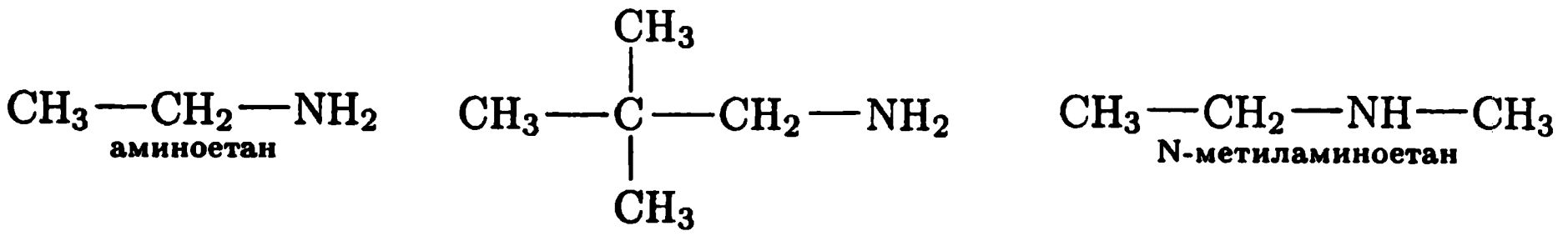


фениламин (анилин)



N-метилфениламин (N-метиланилин) **N-етил-N-метилфениламин (N-етил-N-метиланилин)** **N,N-диметилфениламин (N,N-диметиланилин)**

2. Като производни на въглеводородите с представката **амино-**:



аминоетан **N-метиламиноетан**

1-амино-2,2-диметилпропан

аминобензен **N,N-диметиламинобензен**

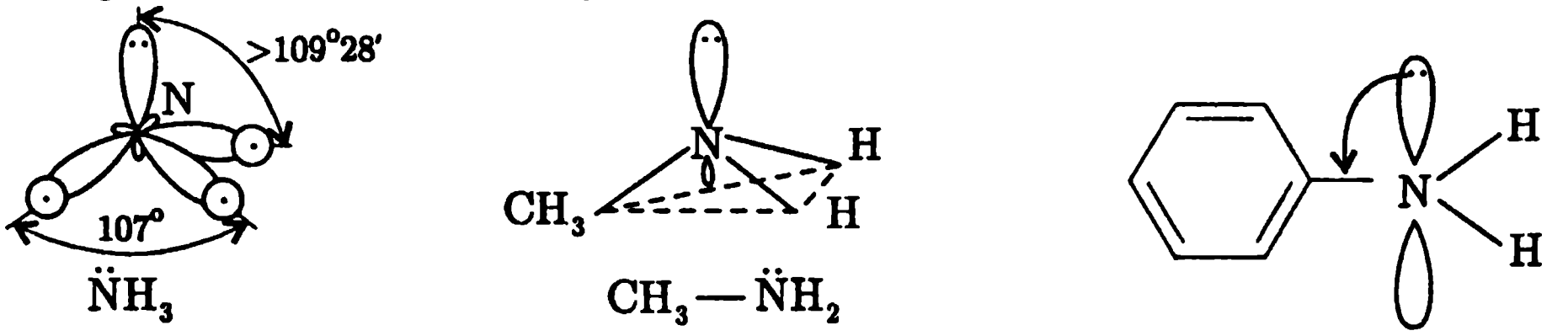
3. По системата на IUPAC първичните амини се образуват от наименованието на съответния въглеводород и думата „амин“:

метанамин **бензенамин** **2-метил-1-пропанамин** **2,4-диметилбензенамин**

СТРОЕЖ

Амонякът и амините имат сходен електронен строеж. Три от петте валентни електрона на N-атом участват в образуването на ковалентни връзки и една електронна двойка остава неподелена и при амоняка, и при амините. Това определя техните сходни свойства.

В молекулата на амоняка и мастните амини N-атом е в sp^3-хибридизация, което определя наличие на четири орбитали, разположени под ъгъл приблизително 109 ° и оттам пространствения строеж на тези съединения. Молекулите на амините имат форма на триъгълна пирамида с връх N-атом.



а) б) в)

Фиг. 1. *Модели на: а)* NH_3 *амоняк, б) метиламин, в) анилин*

В молекулата на анилина N-атом е в sp^2-хибридизация, което определя наличието на три хибридни орбитали, разположени в една равнина под ъгъл 120 ° и една нехибридизирана p-атомна орбитала, разположена перпендикулярно на равнината на хибридните орбитали.

Този строеж дава възможност за спрягане на неподелената електронна двойка на азота с π-електронния секстет на бензеновото ядро. Това от своя страна понижава електронната плътност около N-атом и силно намалява основността на анилина.

СВОЙСТВА

Физични свойства

Амините се срещат в газообразно, течно и твърдо агрегатно състояние. Низшите мастни амини са газове с миризма, подобна на амонячната, и голяма разтворимост във вода. Добрата им разтворимост във вода се обяснява с образуването на сравнително здрави водородни връзки с водните молекули. По-висшите амини са течни или твърди вещества, като някои от тях имат миризма на развалена риба. С увеличаване на молекулната маса разтворимостта на амините във вода намалява, а в органични разтворители нараства. Температурите на топене и кипене на амините нарастват с увеличаване на молекулната маса. Третичните амини винаги кипят при по-ниска температура от първичните и вторичните амини със същата молекулна маса, поради невъзможността за образуване на водородни връзки между техните молекули.

Амините кипят при по-висока температура, в сравнение с въглеводородите, и при по-ниска, в сравнение с алкохолите и карбоксилните киселини, съдържащи същия брой въглеродни атоми. Причина за това е асоциацията на молекулите на първичните и вторичните амини вследствие образуването на междумолекулни водородни връзки.

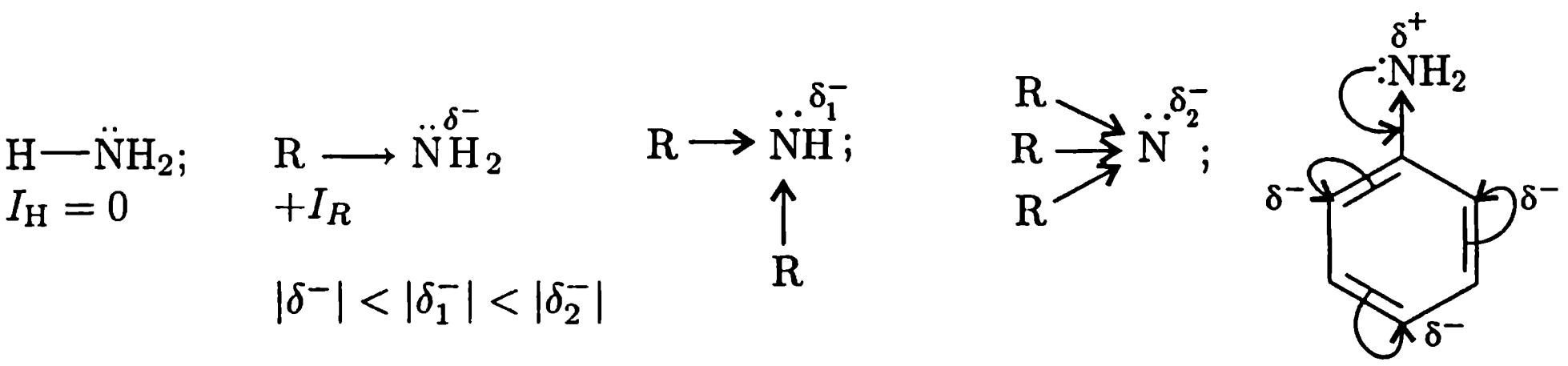
Ароматните амини са безцветни, лесно окисляващи се от кислорода на въздуха, маслообразни течности с малка разтворимост във вода. Анилинът е безцветна маслообразна течност с $t_к^\circ = 182$ °C, малко разтворим във вода, но добре разтворим в бензен, етер и спирт. Чистият анилин е безцветен, но много бързо се оцветява от жълто до кафяво поради частичното му окисление от кислорода на въздуха. Той е силно отровен – намалява кислородопреносителния капацитет на кръвта и поразява нервната система.

Химични свойства

Химичните свойства на амините се определят от аминогрупата ($—NH_2$), която изпълнява ролята на функционална група, от вида на въглеводородните остатъци и от тяхното взаимно влияние.

Основни свойства на аминитe

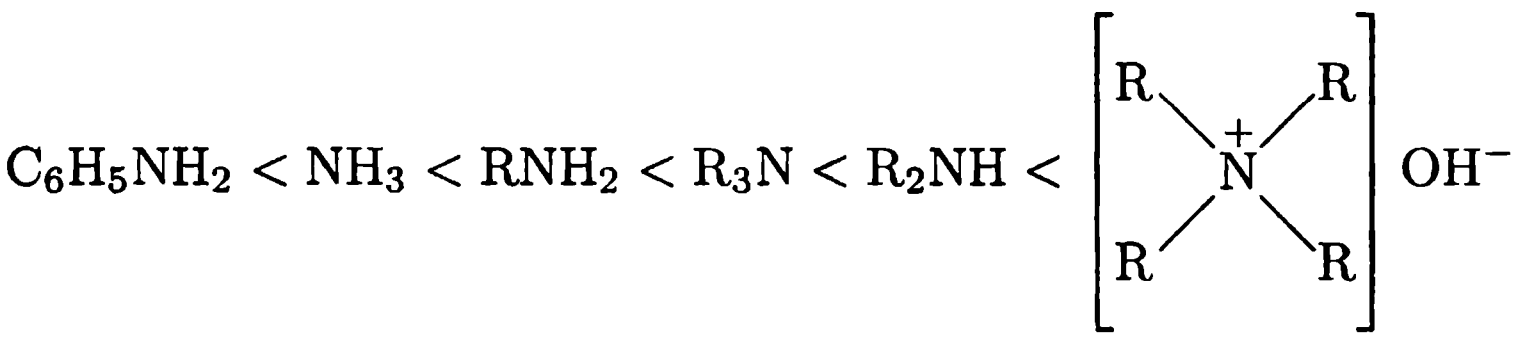
Наличието на неподелена електронна двойка при N-атом определя аминитe като **органични основи**. Те са донори на електронна двойка според теорията на Люис. Колкото по-голяма е електронната плътност около азотния атом, толкова по-силно изразени са основните свойства на аминитe. Алкиловите групи притежават положителен индукционен ефект, което означава, че повишават електронната плътност около N-атом. Това обяснява защо мастните амини са по-силни основи от амоняка.



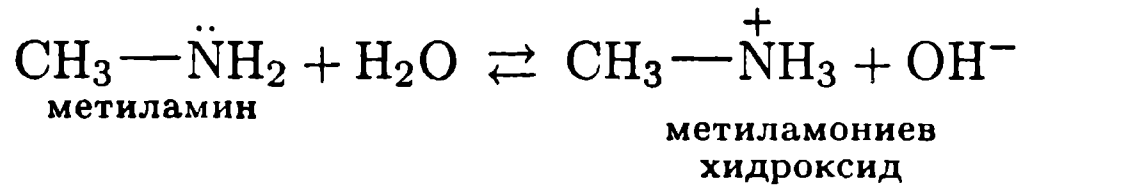
Електронната плътност при N-атом в третичните мастни амини е най-голяма и би трябвало те да бъдат с най-силно изразени основни свойства. Това е вярно само когато са в газова фаза (във вид на пари). Във воден разтвор те са по-слаби основи от вторичните, но по-силни от първичните мастни амини, поради пространствено пречене и солватационни причини (взаимодействие с разтворителя).

Четвъртичните (кватернерните) алкиламониеви хидроксиди са най-силните основи, тъй като имат йонен строеж и подобно на алкалните основи са изцяло дисоциирани на йони, т.е. налице е висока концентрация на йони. Тук е в сила класическата теория за киселини и основи на Арениус.

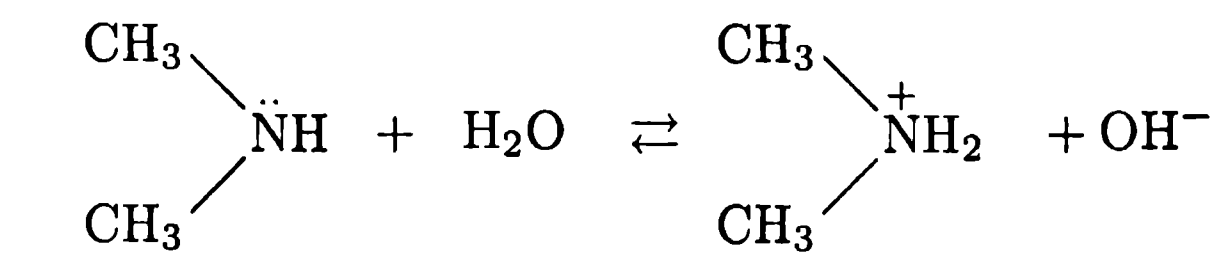
Според засилването на основния характер аминитe се подреждат както следва:



Израз на основните свойства на аминитe са следните химични реакции:



метиламин — **метиламониев хидроксид**



диметиламин — **диметиламониев хидроксид**

$$C_6H_5NH_2 + H_2O \longleftrightarrow C_6H_5\overset{+}{N}H_3 + OH^-$$

фениламониев хидроксид

Въз основа на протолитните реакции на амините може да се изведат базичните им константи (константите им на основност):

$K_c = \dfrac{c(CH_3\overset{+}{N}H_3).c(OH^-)}{c(CH_3NH_2).c(H_2O)}$, тъй като $c(H_2O)$ е const., то:

$$K_c.c(H_2O) = K_b = \frac{c(CH_3\overset{+}{N}H_3).c(OH^-)}{c(CH_3NH_2)}$$

Ясно е, че:

$$K_{b\,C_6H_5NH_2} << K_{b\,NH_3} < K_{b\,CH_3NH_2} < K_{b\,(CH_3)_3N} < K_{b\,(CH_3)_2NH}$$

$$CH_3—\ddot{N}H_2 + \underbrace{H^+ + Cl^-} \rightleftarrows \underset{\substack{\textbf{метиламониев хлорид}\\ \textbf{метиламинхидрохлорид}}}{CH_3\overset{+}{N}H_3 + Cl^-}$$

$$\underset{\textbf{диметиламин}}{\begin{matrix}CH_3\\ \\ CH_3\end{matrix}\!\!>\!NH} + \underbrace{H^+ + Cl^-} \rightleftarrows \underset{\substack{\textbf{диметиламониев хлорид}\\ \textbf{диметиламинхидрохлорид}}}{\begin{matrix}CH_3\\ \\ CH_3\end{matrix}\!\!>\!\overset{+}{N}H_2} + Cl^-$$

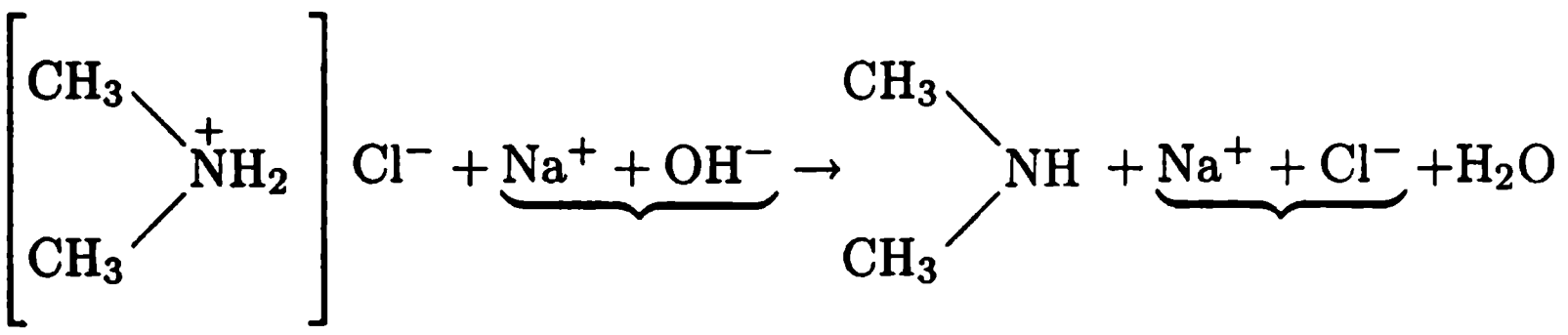
Алкиламониевите соли са твърди, добре разтворими във вода вещества, които лесно се хидролизират и променят цвета на неутралния лакмус в червен.

Основните свойства на ароматните амини са много слабо изразени, поради спрягане на електронната двойка на N-атом с бензеновото ядро. Водният разтвор на анилина не променя цвета на червения лакмус в син. Основните свойства на анилина се проявяват практически само в присъствие на силна киселина:

$$\underset{\textbf{чист анилин}}{C_6H_5—\ddot{N}H_2} + \underbrace{H^+ + Cl^-}_{\textbf{конц.}} \longrightarrow \underset{\substack{\textbf{фениламониев хлорид}\\ \textbf{анилинхидрохлорид}\\ \textbf{(бяла кристална маса, която при}\\ \textbf{прибавяне на вода се разтваря, като}\\ \textbf{почти изцяло се разлага)}}}{[C_6H_5—\overset{+}{N}H_3]Cl^-}$$

Всички соли на амините взаимодействат с водни разтвори на силни основи:

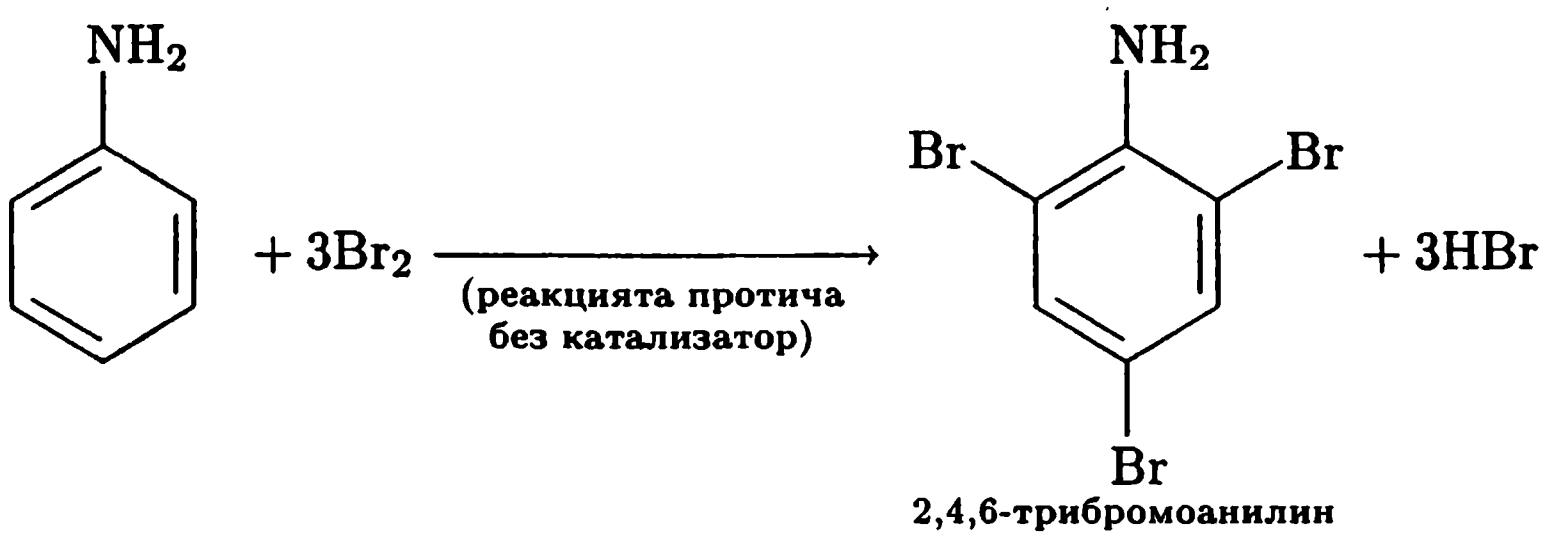
$$[CH_3—\overset{+}{N}H_3]Cl^- + \underbrace{Na^+ + OH^-} \longrightarrow CH_3—NH_2 + \underbrace{Na^+ + Cl^-} + H_2O$$



$$[C_6H_5\overset{+}{N}H_3]Cl^- + \underbrace{Na^+ + OH^-} \longrightarrow C_6H_5NH_2 + \underbrace{Na^+ + Cl^-} + H_2O$$

Заместителни реакции в бензеновото ядро на ароматните амини

Положителният ефект на спрягане (положителен мезомерен ефект) на аминогрупата с π-секстета на бензеновото ядро повишава електронната плътност в ядрото на *о*- и *р*-място. Това улеснява протичането на заместителни реакции на халогениране в бензеновото ядро:



2,4,6-трибромоанилин

При прибавяне на бромна вода към анилин тя се обезцветява и се отделя бяла утайка от продукта на бромиране.

Окисление

На въздух или под действието на окислители анилинът постепенно се окислява. Получават се междинни цветни съединения, а крайният продукт на процеса е багрилото анилиновочерно.

Качествена реакция за доказване на анилин – анилинът може да се докаже с разтвор на хлорна вар – $Ca(OCl)Cl$, при което се получава характерно червено-виолетово оцветяване. Реакцията е чувствителна.

ПОЛУЧАВАНЕ

1. Редукция на нитросъединения

По този начин се получават мастни и ароматни амини.

$$CH_3NO_2 + 3H_2 \xrightarrow{t^\circ,\ p,\ cat.} CH_3NH_2 + 2H_2O$$

$$C_6H_5NO_2 + 3H_2 \xrightarrow{t^\circ,\ p,\ Pd,Ni,Cu} C_6H_5NH_2 + 2H_2O$$

Като източник на водород за провеждане на тази редукция може да се използва следната реакция:

$$Zn + 2HCl \longrightarrow ZnCl_2 + H_2\uparrow$$

$$Fe + 2HCl \longrightarrow FeCl_2 + H_2\uparrow$$

2. Взаимодействие на халогенопроизводни на въглеводородите с амоняк

$$CH_3Cl + NH_3 \longrightarrow CH_3NH_2 + HCl$$

В този случай аминът се получава като сол:

$$CH_3\ddot{N}H_2 + HCl \longrightarrow [CH_3\overset{+}{N}H_3]Cl^-$$

За да се получи свободен амин, се използва излишък от амоняк:

$$[CH_3\overset{+}{N}H_3]Cl^- + NH_3 \longrightarrow CH_3NH_2 + NH_4Cl$$

Или сумарно:

$$CH_3Cl + 2NH_3 \longrightarrow CH_3NH_2 + NH_4Cl$$

$$C_6H_5Cl + 2NH_3 \xrightarrow[-NH_4Cl]{t^\circ,\ p,\ Cu^+} C_6H_5NH_2$$

Работи се при т.н. „твърди условия".

3. Взаимодействие на алкохоли с амоняк

Този метод се използва за получаване само на мастни амини.

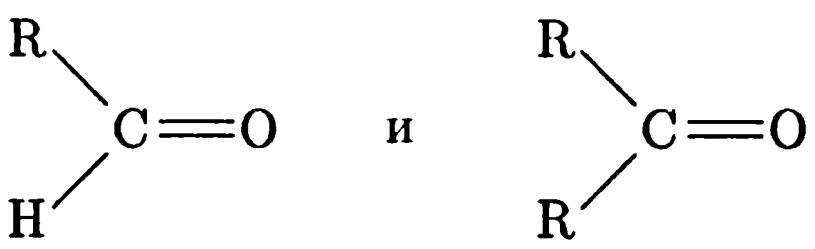
$$CH_3OH + NH_3 \xrightarrow{t^\circ,\ p,\ cat.} CH_3NH_2 + H_2O$$

Някои мастни амини се срещат в природата. Например $(CH_3)_3N$ се съдържа в глога. Едни от тях са продукт от жизнената дейност на растенията и животните, а други се образуват при разпадане на белтъчни вещества. Те придават неприятната миризма на престояли храни – месо, риба, яйца. Ароматни амини не са намерени в природата.

5

КАРБОНИЛНИ ПРОИЗВОДНИ НА ВЪГЛЕВОДОРОДИТЕ. АЛДЕХИДИ И КЕТОНИ

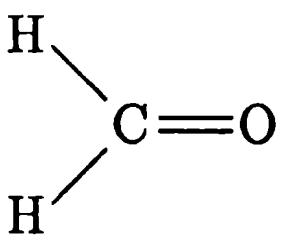
Органичните съединения, съдържащи в молекулите си карбонилна група ($>C=O$), *образуват клас* **карбонилни съединения**. В зависимост от вида на въглеводородните заместители при карбонилната $>C=O$ група тези съединения се разделят на две големи групи – **алдехиди** и **кетони**:



алдехиди **кетони**

R = алкил, алкенил, арил и т.н.

В алдехидите единият заместител при $>C=O$ групата е водороден атом, а другият – водороден атом или въглеводороден остатък. Затова тяхната функционална група е $-CHO$, наречена алдехидна група. Най-простият алдехид е:



мравчен алдехид

В кетоните и двата заместителя, свързани с $>C=O$ групата, са въглеводородни остатъци.

КЛАСИФИКАЦИЯ И НАИМЕНОВАНИЯ

Класификацията на алдехидите и кетоните е изградена според вида на въглеводородните остатъци в молекулите им и следователно има същия вид, както тази на въглеводородите. Така те се делят на **мастни** и **ароматни алдехиди** и съответно **мастни** и **ароматни кетони**. Последните от своя страна биват **прости кетони** – когато въглеводородните остатъци, свързани с $>C=O$ групата, са от един вид, и **смесени кетони** – когато въглеводородните остатъци, свързани с $>C=O$ групата, са от различни видове.

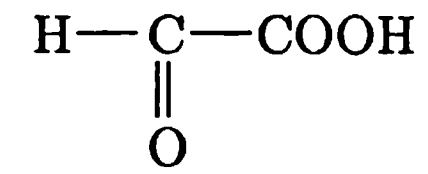
Според броя на функционалните групи тези съединения биват: **моноалдехиди** и **монокетони**; **диалдехиди** и **дикетони** и т.н.

За алдехидите и кетоните се използват два вида наименования – тривиални (или рационални) и такива по номенклатурата на IUPAC. Алдехидната $-CHO$ група се означава с пълното наименование **алдехид** и с краткото **-ал**, а $>C=O$ групата – съответно с **кето-** и **-он**.

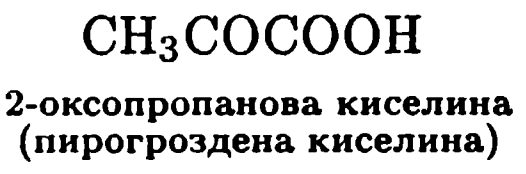
Алдехид	Тривиални наименования	Наименования по IUPAC
$HCHO$	Мравчен алдехид (Формалдехид) (от наименованието на съответната карбоксилна киселина – мравчена, acidum formicicum, + **алдехид**)	Метанал (от наименованието на съответния **въглеводород** със същия брой въглеродни атоми + окончание **-ал**)
CH_3CHO	Ацеталдехид (от наименованието на оцетната киселина, acidum aceticum, + **алдехид**)	Етанал (от наименованите на етана + окончанието **-ал**)
C_6H_5CHO	Бензалдехид (от наименованието на бензоената киселина, acidum benzoicum, + **алдехид**	

Кетон	Тривиални наименования	Наименования по IUPAC
CH_3COCH_3	Диметилкетон (от наименованието на двата въглеродни остатъка + **кетон**), ацетон (от CH_3CO-, ацето, + **-он**, за кетон)	Пропанон (от наименованието на съответния **въглеводород** със същия брой въглеродни атоми + окончание **-он**)
$CH_3COC_6H_5$	Метилфенилкетон Ацетофенон (от CH_3CO-, ацето, + C_6H_5 фен, от фенил + **-он** за кетон)	
$C_6H_5COC_6H_5$	Дифенилкетон Бензофенон (от C_6H_5CO-, бензо + C_6H_5 фен + **-он**)	

Когато алдехидна група, $-CHO$, или кето-група, $>C=O$, влизат в състава на по-сложни по структура органични съединения, каквито са оксокиселините, те се означават с представката **оксо-**:



оксоетанова киселина
(глиоксалова киселина)



2-оксопропанова киселина
(пирогроздена киселина)

Мастните наситени моноалдехиди образуват хомоложен ред, наречен **алканали** $C_nH_{2n+1}—CHO$. Мастните наситени монокетони образуват хомоложен ред, наречен **алканони** $C_nH_{2n+1}—CO—C_mH_{2m+1}$.

Хомоложният ред на мастните алдехиди е следният:

$HCHO$ формалдехид, метанал

CH_3CHO ацеталдехид, етанал

CH_3CH_2CHO пропионов алдехид, пропанал

$CH_3CH_2CH_2CHO$ бутиралдехид (маслен алдехид), бутанал

... и т.н.

Хомоложен ред на мастните кетони:

CH_3COCH_3 диметилкетон, ацетон, пропанон

$CH_3COCH_2CH_3$ етилметилкетон, бутанон

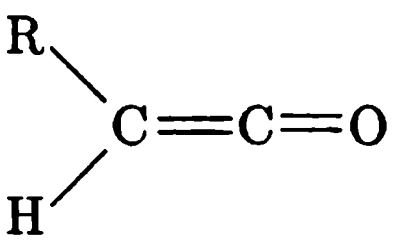
$CH_3COCH_2CH_2CH_3$ метилпропилкетон, 2-пентанон

$CH_3COCH_2CH_2CH_2CH_3$ бутилметилкетон, 2-хексанон ... и т.н.

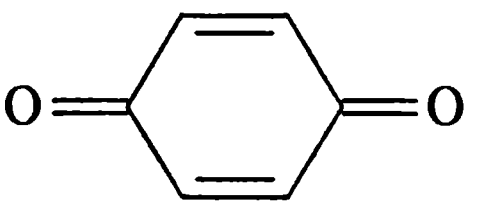
При определяне на главната верига в сложни органични съединения с по-голям скелет $>C=O$ групата трябва да бъде включена в нея и да има приоритет при номерирането ѝ.

Към карбонилните съединения се причисляват и две други групи органични съединения, съдържащи също карбонилна група:

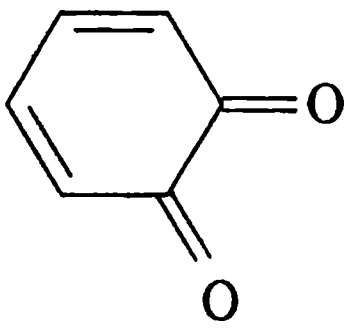
кетени



и хинони



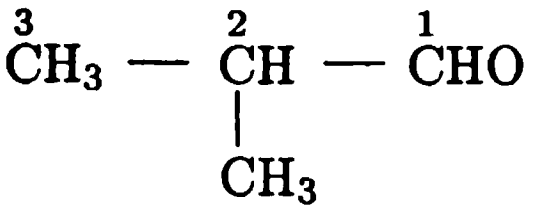
p-хинон



o-хинон

ИЗОМЕРИЯ

Карбонилната група не причинява изомерия при алдехидите и кетоните. Изомерията при тях възниква от въглеводородния остатък, свързан с $>C=O$ групата. Най-характерна е *структурната изомерия – верижна* (при алканалите) и *позиционна* (при алканоните). При образуване на наименованията на изомерите на алдехиди и кетони с разклонена верига, за главна верига се избира най-дългата верига, включваща $>C=O$ групата, която трябва да има най-малък номер. Например:



2-метилпропанал

Изомери на $C_5H_{10}O$:

Алдехиди:

1. $CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CHO$

пентанал

2. $CH_3—CH_2—\overset{*}{C}H(CH_3)—CHO$

2-метилбутанал

3. $CH_3—CH(CH_3)—CH_2—CHO$

3-метилбутанал

4. $CH_3—C(CH_3)_2—CHO$

2,2-диметилпропанал

2, 3 и 4 са верижни изомери на 1.

Съединение 2 има асиметричен въглероден атом и проявява оптична активност.

Кетони

1. $CH_3—C(=O)—CH_2—CH_2—CH_3$

2-пентанон

2. $CH_3—C(=O)—CH(CH_3)—CH_3$

3-метил-2-бутанон

1 и 2 са верижни изомери.

3. $CH_3—CH_2—C(=O)—CH_2—CH_3$

3-пентанон

1 и 3 са позиционни изомери.

Алдехидите и кетоните с еднакъв брой въглеродни атоми могат да се разглеждат като функционални изомери. Например на молекулната формула C_4H_8O отговарят два функционални изомера:

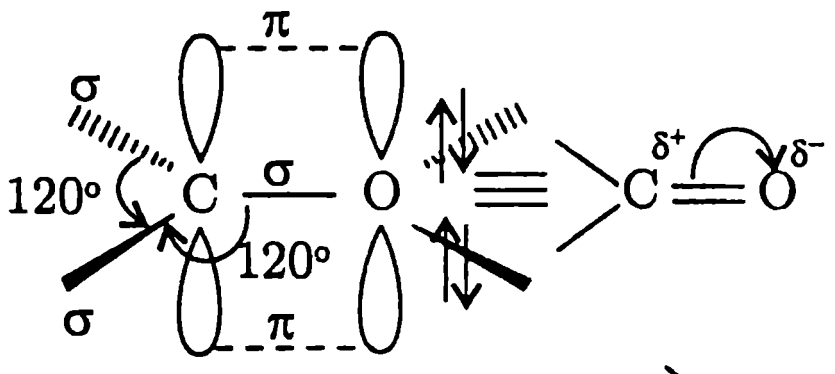
$CH_3—CH_2—CH_2—CHO$ и $CH_3—C(=O)—CH_2—CH_3$

бутанал **бутанон**

СТРОЕЖ

Структурата на карбонилните съединения се определя от структурата на тяхната функционална група. В карбонилната група въглеродният атом е в sp^2-хибридно състояние – има три sp^2-хибридни орбитали и една нехибридна p-орбитала. Въглеродният атом е свързан с кислородния атом чрез двойна връзка (една σ- и една π-връзка). Връзките му с останалите атоми – от алкиловите групи или с водородния атом, са прости σ-връзки. Образуваните чрез sp^2-хибридните орбитали на въглеродния атом три σ-връзки са разположени в една равнина (планарно) и между тях се образуват валентни ъгли от 120 °. Допълнителната π-връзка се разполага перпендикулярно на тази равнина, като страничното припокриване на p-орбиталите на въглеродния и кислородния атом е над и под равнината, в която лежат σ-връзките. Кислородният атом също е в sp^2-хибридно състояние и има три sp^2-хибридни орбитали.

Върху едната от тях има един електрон, който участва в σ-връзката с въглеродния атом, а другите две са заети с неподелени електронни двойки. С нехибридната си $2p_z$ атомна орбитала той участва в π-връзката с въглерода. Двойната C = O връзка е полярна, защото кислородният атом е с много по-голяма електроотрицателност от въглеродния. При C-атом се създава частично положителен заряд, а при O-атом частично отрицателен заряд.



Фиг. 1. *Орбитален модел на карбонилна* $\rangle C = O$ *група*

Следователно по строеж карбонилната група е *равнинна* (планарна), *ненаситена* (има двойна връзка) и *полярна.* Това определя и химичното поведение на карбонилните съединения – типичните химични реакции за тях са на *нуклеофилно присъединяване.*

СВОЙСТВА

Физични свойства

Низшите алдехиди и кетони са течни (мравченият алдехид е газ), а по-висшите – твърди вещества. Карбонилната група придава полярност на тези съединения. Поради това алдехидите и кетоните имат по-висока температура на кипене в сравнение със съответните по-неполярни органични съединения със същия молекулен състав и еднаква молекулна маса (например етерите). Алдехидите и кетоните същевременно кипят при по-ниска температура в сравнение със съответните алкохоли със същия брой въглеродни атоми, понеже не могат да се асоциират чрез водородни връзки. Низшите алдехиди и кетони имат добра разтворимост във вода, поради това че тя образува с тях водородни връзки. Висшите алдехиди и кетони са практически неразтворими във вода. Кетоните са добри органични разтворители.

Мравченият алдехид и ацеталдехидът имат остра миризма – дразнят очите и носа. Пропионовият алдехид има задушлив мирис и действа на гърлото и белите дробове. Ацетонът е безцветна течност с приятна, но специфична миризма; той е огнеопасен. По-висшите алдехиди и кетони имат приятна миризма на цветя и плодове. Ароматните алдехиди са течности или кристални вещества с приятна миризма, затова някои от тях намират приложение в парфюмерията и сладкарството (ванилин).

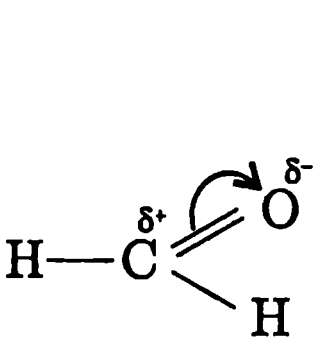
Химични свойства

Химичните свойства на алдехидите и кетоните зависят основно от функционалната им група, а също и от въглеводородните остатъци, свързани с нея. Двойната

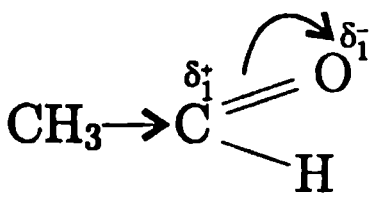
C═O връзка в карбонилната група обуславя участието им в *присъединителни реакции с полярни (нуклеофилни) реагенти.* При това активността на карбонилната група в присъединителните реакции е толкова по-голяма, колкото по-малък е обемът на въглеводородните остатъци, свързани с нея. Ето защо химичната активност на алдехидите и кетоните намалява в реда:

Мравчен алдехид > мастен алдехид > ароматен алдехид > мастен кетон > смесен кетон > ароматен кетон.

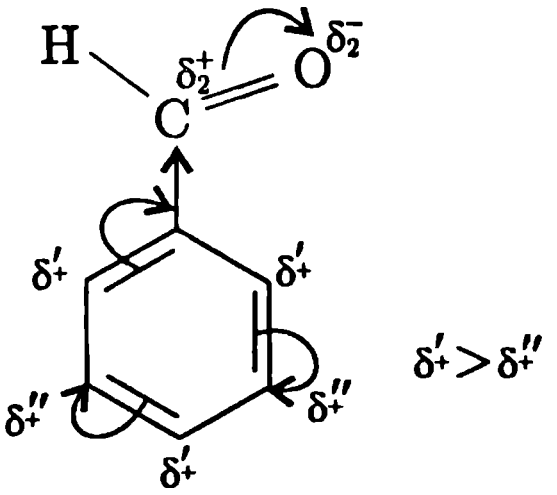
Намалената химична активност на кетоните за присъединителните реакции се обяснява не само с отблъскването на обемистите им въглеводородни остатъци (пространствено пречене). Другата причина е намаляването на частично положителния заряд (δ^+) при въглеродния атом от $\rangle C{=}O$ групата (положителен индукционен ефект на алкиловите групи).



$I_H{=}0$

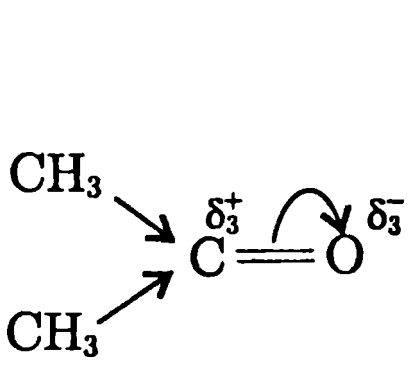


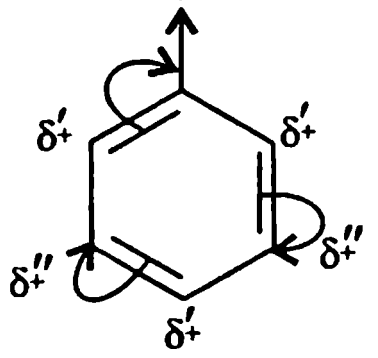
$+I_{CH_3}$



$\delta'_+ > \delta''_+$

$-I_{CHO}$ и $-M_{CHO}$ (π,π–спрежение)





$\delta^{+\prime} > \delta^{+\prime\prime}$

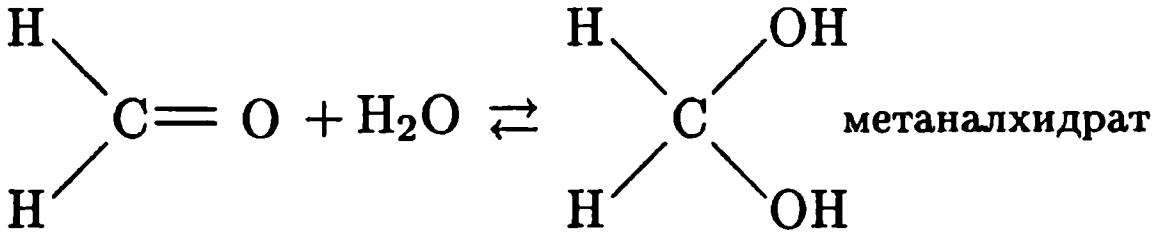
$$\delta^+ > \delta_1^+ > \delta_2^+ > \delta_3^+ > \delta_4^+$$

Заедно с намаляване на δ^+ намалява и реактивоспособността на карбонилните съединения.

Присъединителни реакции

1. Присъединяване на вода

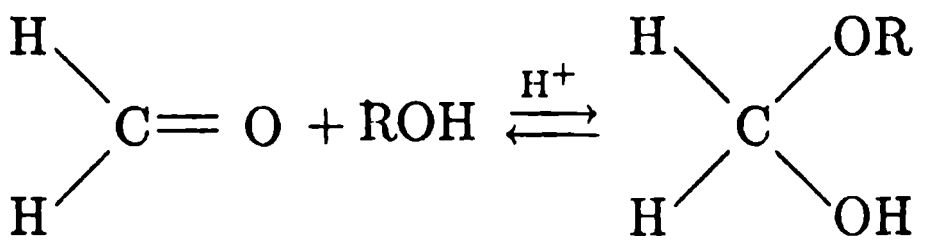
Във воден разтвор алдехидите присъединяват обратимо вода и образуват **алдехидхидрати** (всъщност нетрайни **близначни алкохоли**). Този процес е незначително изместен вдясно. Получените хидрати съществуват само във воден разтвор и не могат да се изолират. Изключение е кристалният хлоралхидрат $Cl_3CCH(OH)_2$. Той е траен, защото трихлорометиловата група има $-I$-ефект и значително повишава δ^+ на карбонилния въглероден атом. Хидрирането е катализирано от H^+ или OH^-.



метаналхидрат

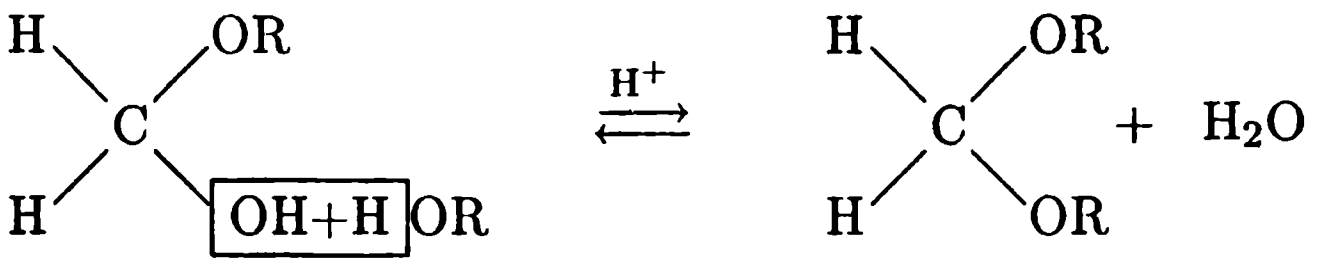
2. Присъединяване на алкохол

Алкохолите се присъединяват в присъствие на неорганични киселини – получават се **полуацетали**, които са нетрайни съединения.



Трайни полуацетали образуват само алдехидите, чиито хидрати са трайни, или съединения, съдържащи едновременно HO-група и карбонилна група в молекулата си. В такъв случай се образува цикличен полуацетал (вж. монозахаридите).

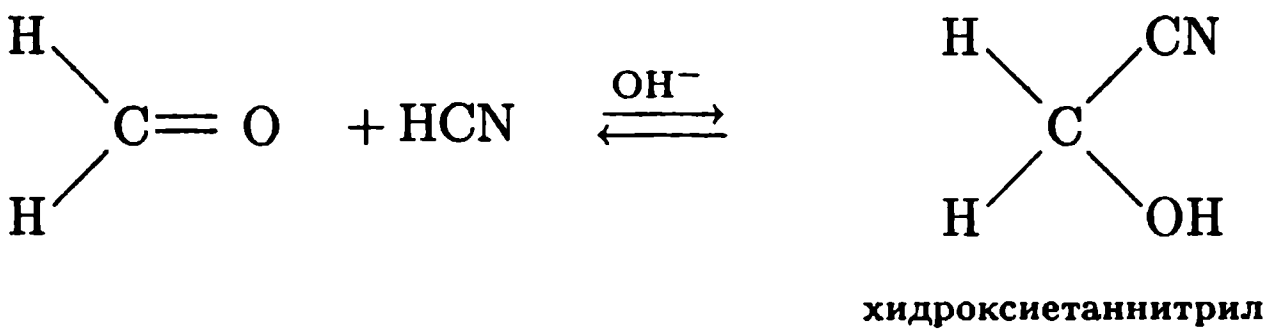
При взаимодействие на полуацетала с нова молекула алкохол се получава **ацетал**:



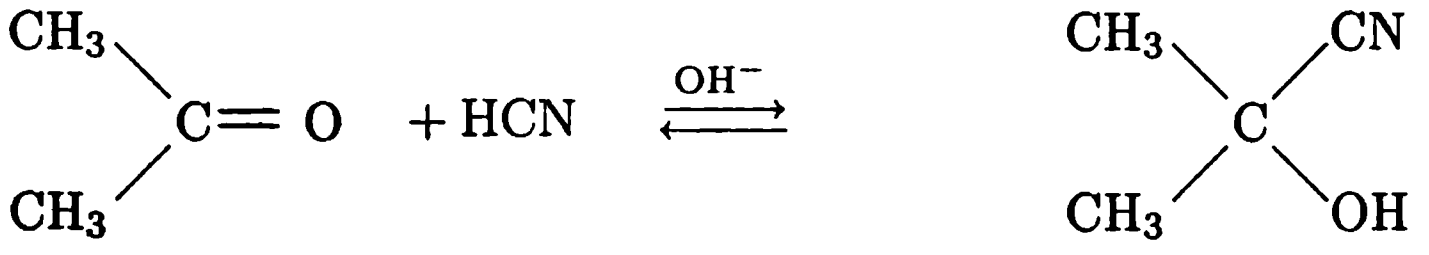
Ацеталите са етери на близначни алкохоли (алдехидхидрати). Те са течности с приятна миризма. На принципа на ацеталите са изградени ди- и полизахаридите.

3. Присъединяване на циановодород

Реакцията се катализира от натриева основа – получават се съединения, наречени **цианхидрини**.

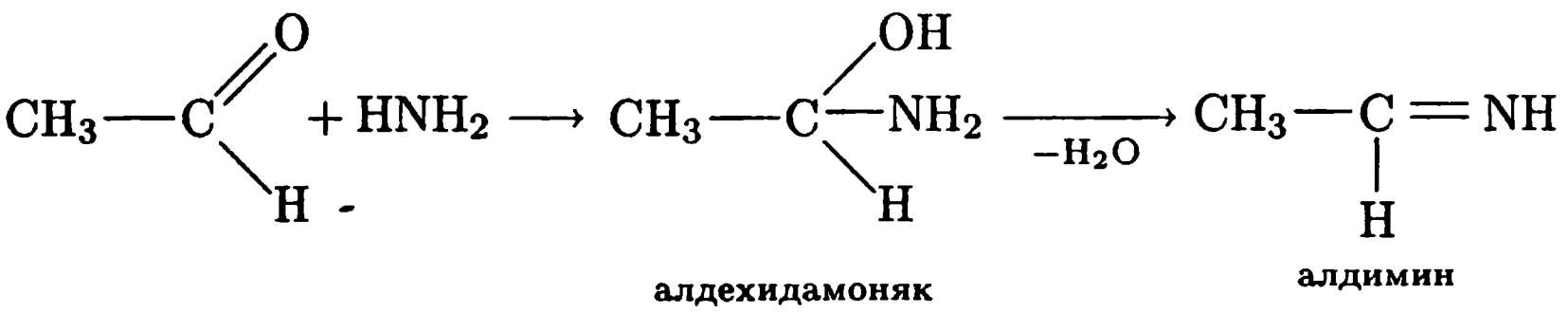


хидроксиетаннитрил



2-метил-2-хидроксипропаннитрил

4. Присъединяване на амоняк

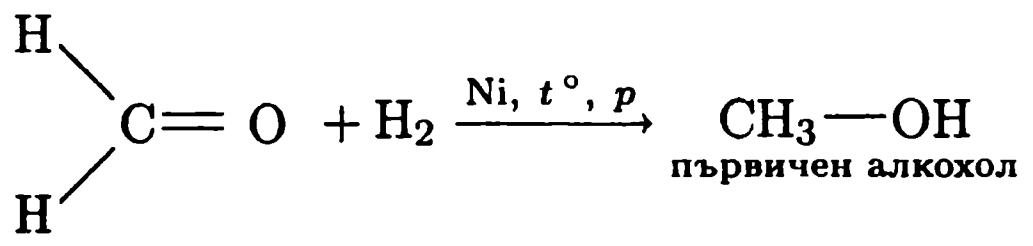


алдехидамоняк **алдимин**

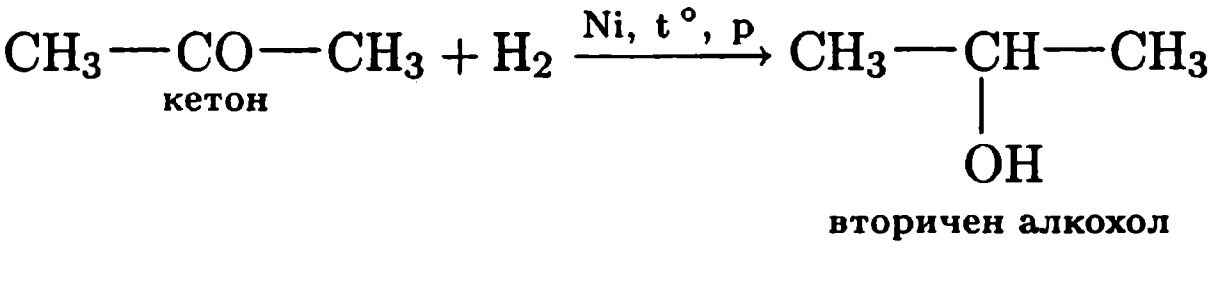
⟶ полимерни продукти

5. Редукция (хидрогениране)

Редукцията на алдехиди и кетони като процес на хидриране (присъединяване на молекулен водород) се извършва в присъствие на катализатор Ni и води до получаване на първични и вторични алкохоли:



алдехид **първичен алкохол**

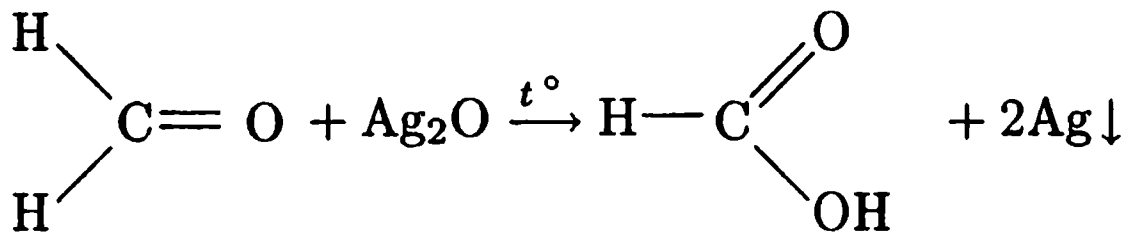


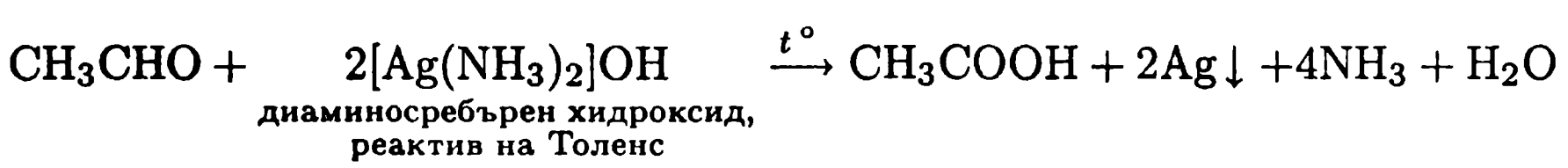
кетон **вторичен алкохол**

Окисление

Окислението на алдехиди и кетони води до получаване на карбоксилни киселини. Алдехидите се окисляват много лесно от слаби окислители и се получават киселини със същия брой С-атоми. Кетоните се окисляват само от силни окислители, при което въглеродната верига се разкъсва и се получава смес от карбоксилни киселини с по-малък брой С-атоми.

Ако към мравчен алдехид в епруветка се прибави амонячен разтвор на Ag_2O и сместа се загрее, по стените на епруветката се отделя на тънък слой елементно Ag („сребърно огледало“). Мравченият алдехид се окислява до мравчена киселина, която в условията на реакцията продължава да се окислява (до CO_2 и H_2O):

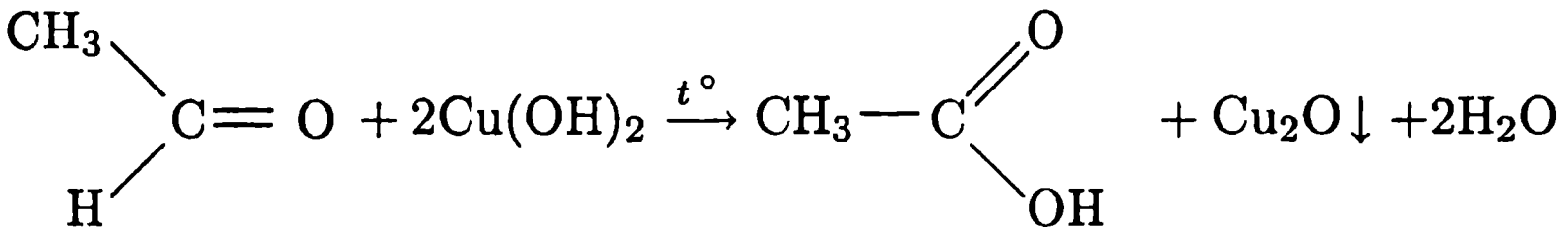




диаминосребърен хидроксид, реактив на Толенс

Ацеталдехидът се окислява от прясно утаен меден дихидроксид – $Cu(OH)_2$, при

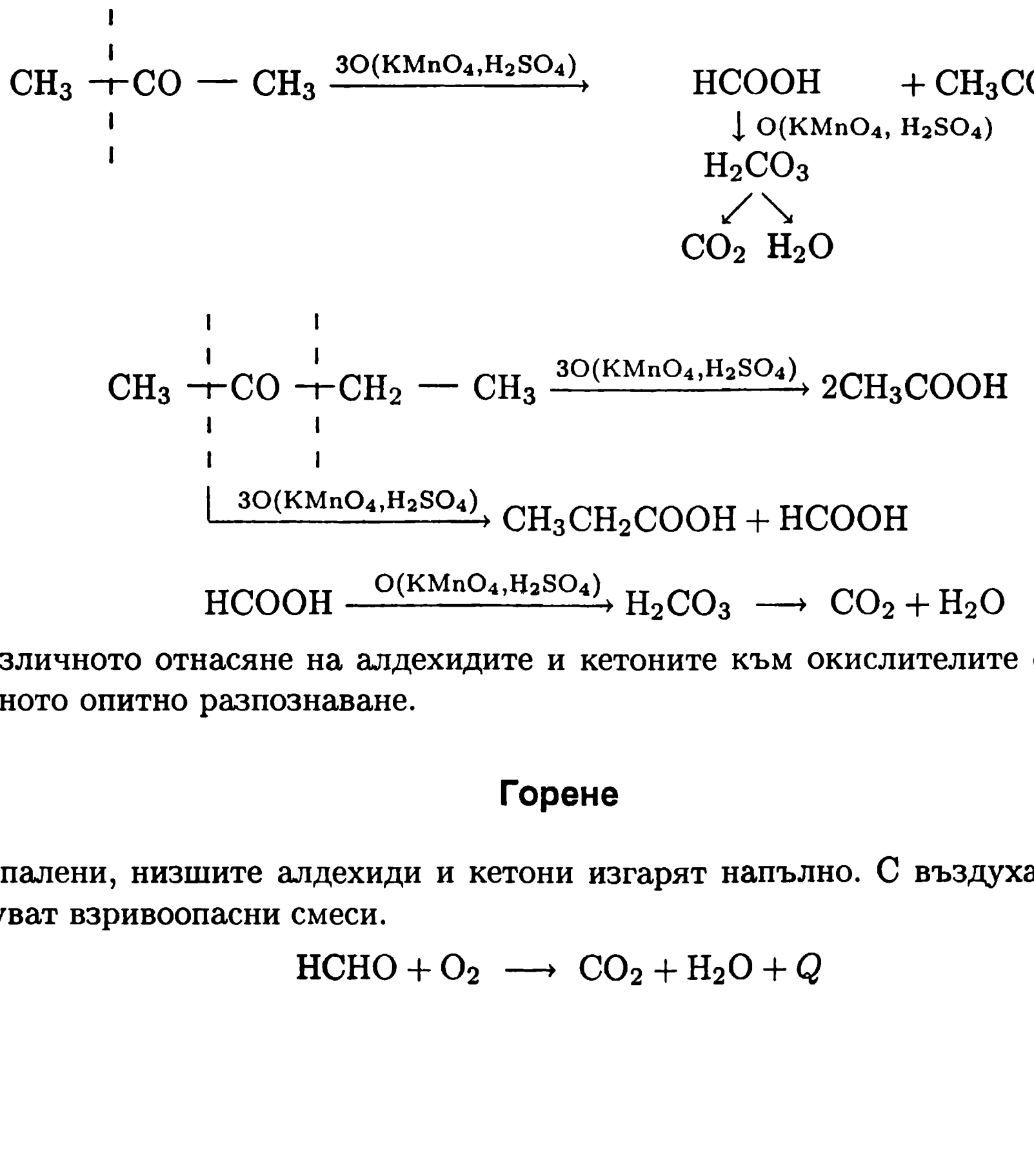
нагряване на спиртна лампа. Синият цвят на $Cu(OH)_2$ в епруветката постепенно се променя и се отделя керемиденочервена утайка от Cu_2O.



Двете реакции са окислително-редукционни и са качествени реакции за доказване на алдехидна група. Първата реакция се нарича „сребърно огледало“, а втората „Фелингова проба“.

Фелинговият разтвор се получава при смесване, непосредствено преди опита, в отношение 1:1 на Фелинг I (воден разтвор на $CuSO_4$) и Фелинг II (алкален разтвор на калиево-натриева сол на винената киселина, сегнетова сол). Така утайката $Cu(OH)_2$ преминава в разтворимо комплексно съединение и реакцията протича гладко. Аналогично е преминаването на утайката от Ag_2O в $[Ag(NH_3)_2]OH$ при излишък на амоняк.

Кетоните се окисляват само от силни окислители, като калиев перманганат ($KMnO_4$) и калиев бихромат ($K_2Cr_2O_7$) в сярнокисела среда. При това се разкъсват C—C връзките между въглеводородните остатъци и карбонилната група на кетоните и се получава смес от различни киселини:



Различното отнасяне на алдехидите и кетоните към окислителите се използва за тяхното опитно разпознаване.

Горене

Запалени, низшите алдехиди и кетони изгарят напълно. С въздуха парите им образуват взривоопасни смеси.

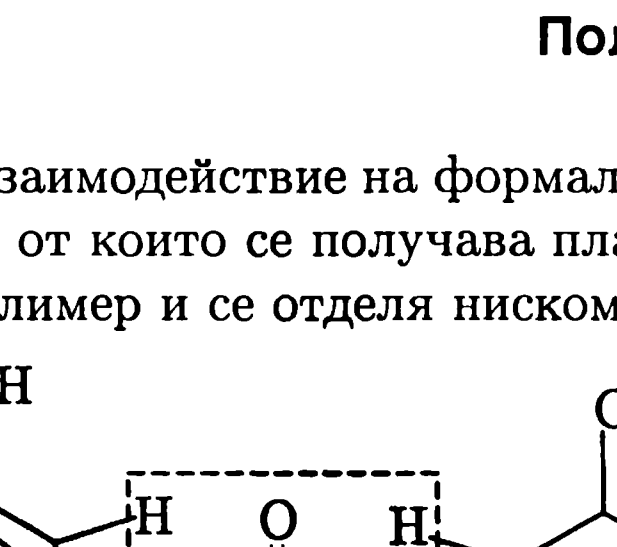
$$HCHO + O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O + Q$$

$$CH_3COCH_3 + 4O_2 \longrightarrow 3CO_2 + 3H_2O + Q$$

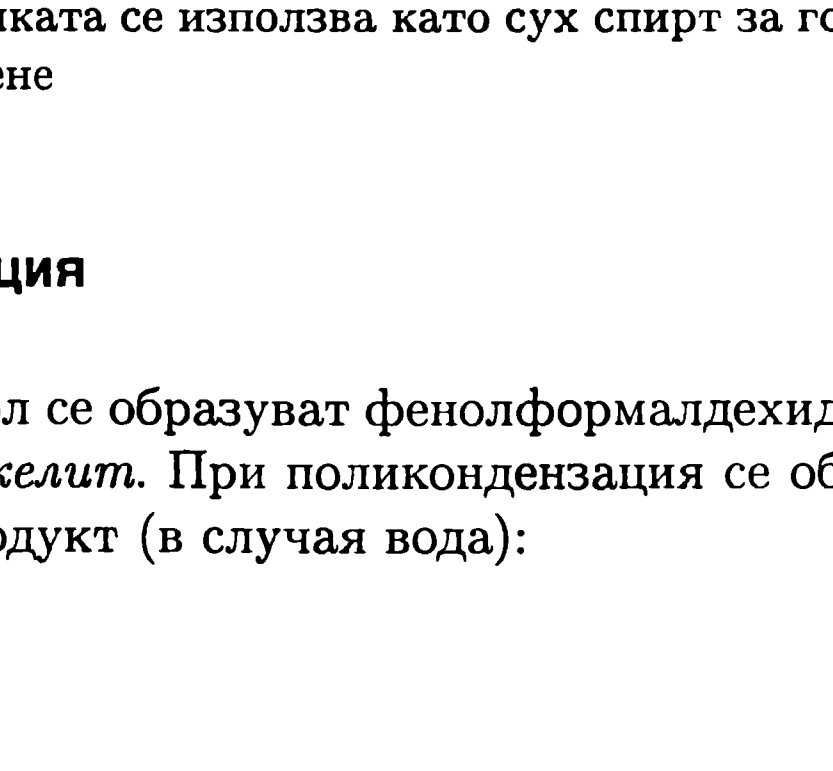
Полимеризация

Полимериза́цията е характерна за алдехидите. Кетоните не полимеризират. Формалдехидът в присъствие на киселини във воден разтвор полимеризира до полиформалдехид (параформалдехид):

Ацеталдехидът при частична полимеризация в присъствие на H_2SO_4, при обикновена или висока температура, образува паралдехид, а при 0 °C (охлаждане) – металдехид:



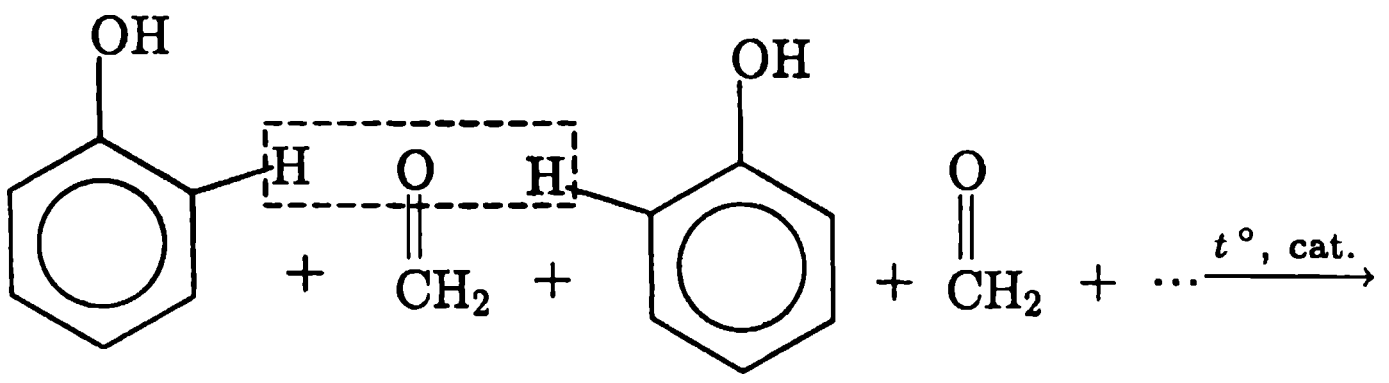
Паралдехид – течност, използвана в медицината (сънотворно)

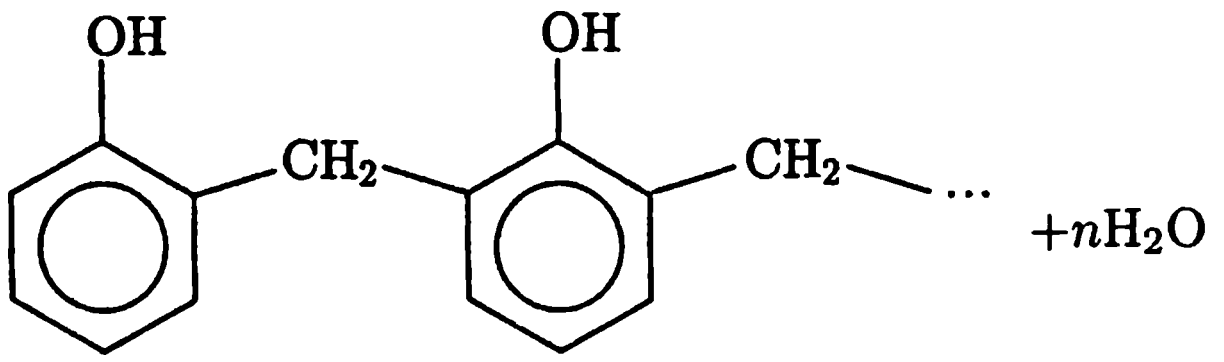


Металдехид – твърдо вещество, в практиката се използва като сух спирт за горене

Поликондензация

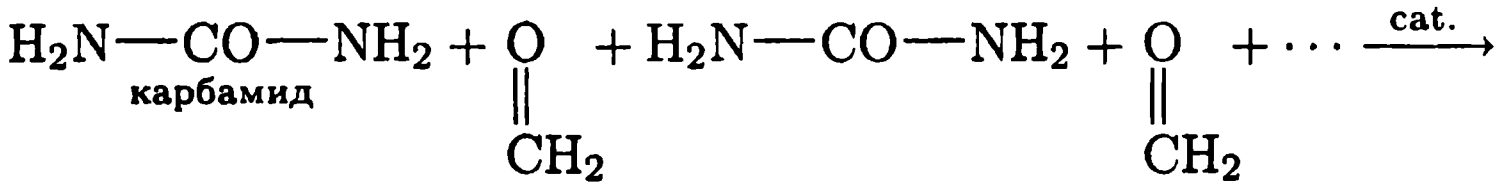
При взаимодействие на формалдехид с фенол се образуват фенолформалдехидни смоли, от които се получава пластмасата *бакелит*. При поликондензация се образува полимер и се отделя нискомолекулен продукт (в случая вода):





част от веригата на полифенолформалдехидна смола

Метаналът участва в поликондензация и с карбамид – получава се поликарбамидформалдехидна смола:



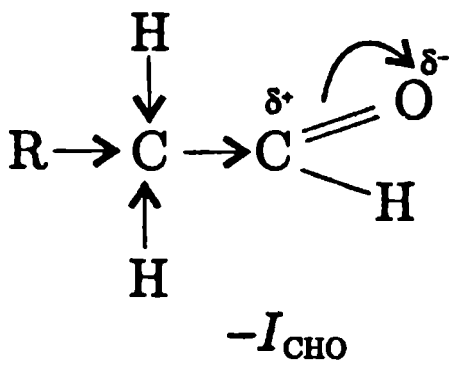
карбамид

$$H_2N—CO—NH—CH_2—NH—CO—NH—CH_2—\cdots + nH_2O$$

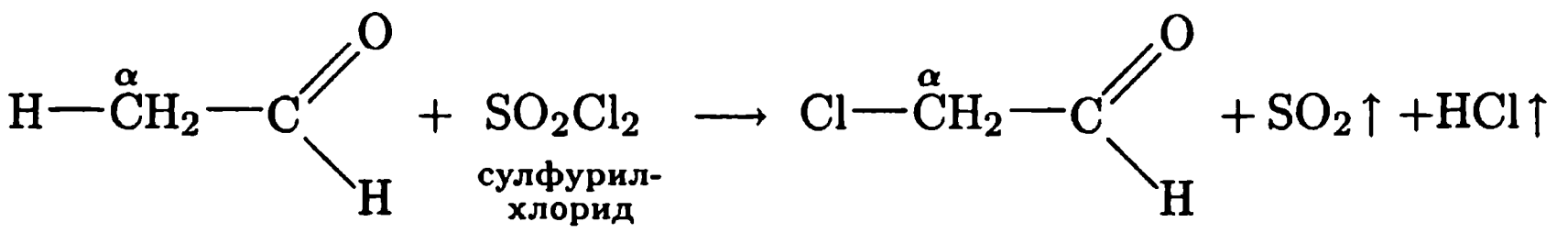
част от веригата на поликарбамидформалдехид

Реакции, засягащи въглеводородния остатък

Под влияние на отрицателния индукционен ефект на C = O група, водородните атоми при съседно разположените въглеродни атоми са по-подвижни и могат да бъдат заместени с атоми на халогенни елементи:



$-I_{CHO}$



хлороетанал

При кетоните в зависимост от катализатора (киселина или основа) се получават моно- или полихалогенопроизводни:

$$CH_3COCH_3 + Br_2 \xrightarrow{H^+} CH_3COCH_2Br + HBr$$

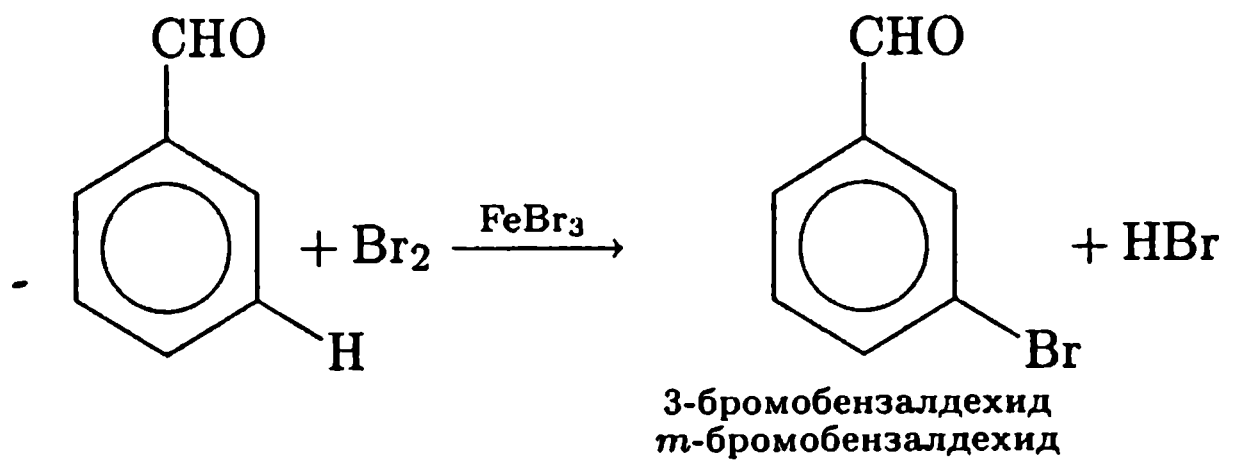
бромоацетон

$$CH_3COCH_3 + 3Br_2 \xrightarrow{OH^-} CH_3COCBr_3 + 3HBr$$

1,1,1-трибромоацетон

Бромоацетонът има сълзотворно действие (лакриматор).

Ароматните алдехиди и кетони участват в електрофилни заместителни реакции, засягащи ароматното ядро. Поради $-I$ и $-M$ ефектите на C = O група ароматното им ядро е дезактивирано (с намалена електронна плътност, особено на *o*- и *p*-място) и затова заместителите се ориентират на *m*-място. Реакциите протичат с по-малка скорост, отколкото при бензена.

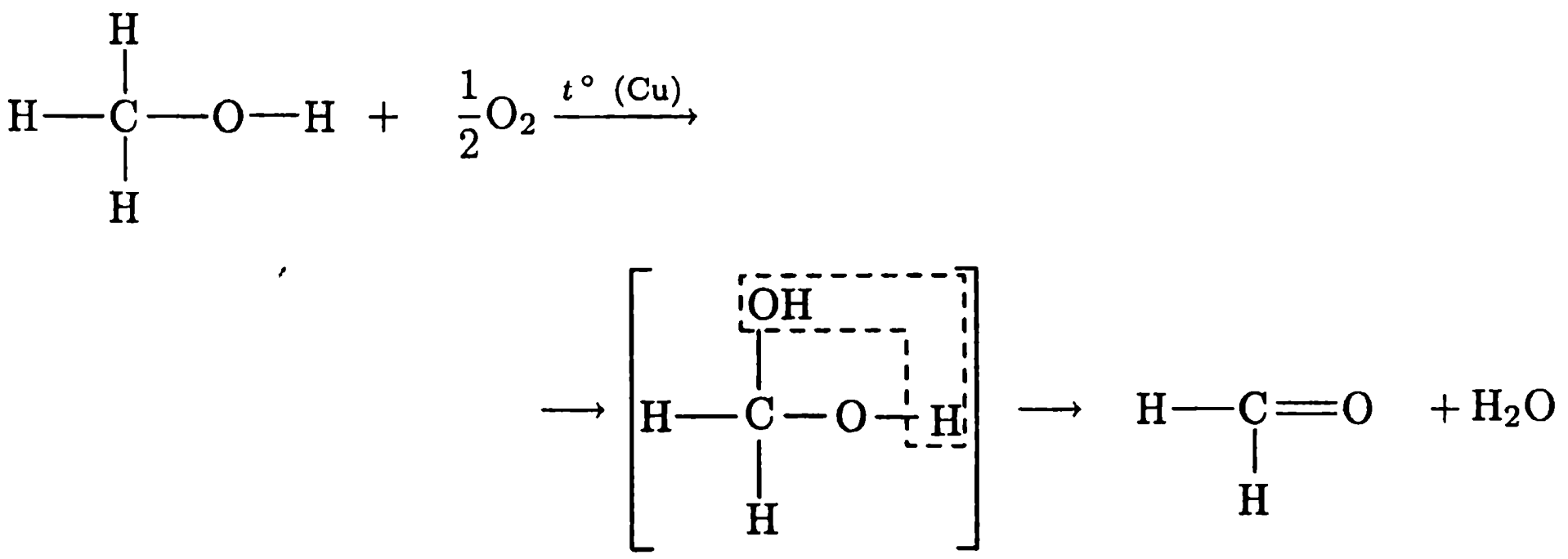


3-бромобензалдехид
m-бромобензалдехид

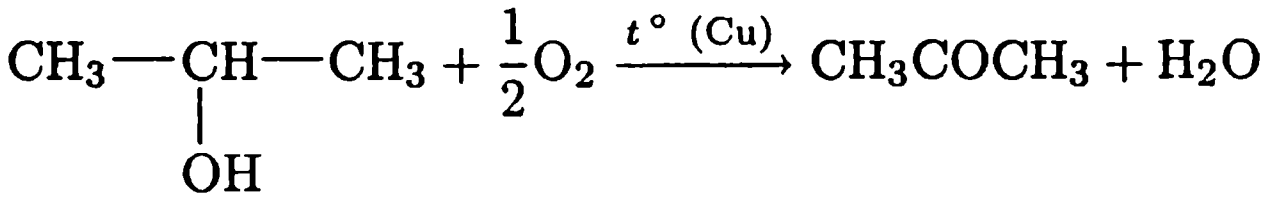
ПОЛУЧАВАНЕ

Основен метод за получаване на монокарбонилни съединения е умереното окисление на първични алкохоли до алдехиди и на вторични – до кетони.

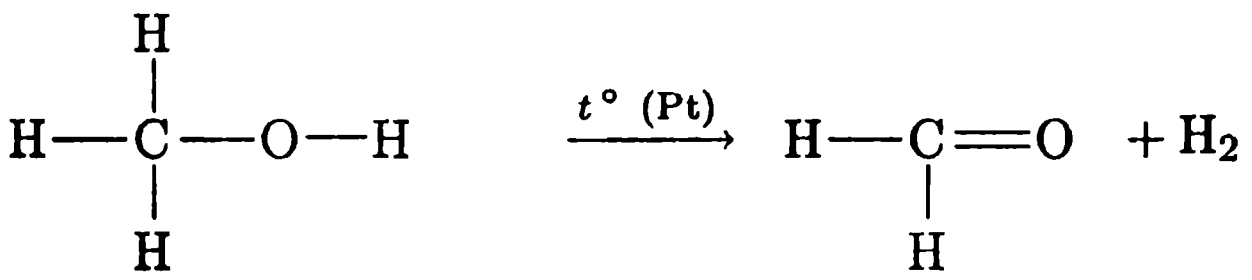
Например метанал се получава при каталитично окисление на метанол при 300 °C с катализатор Cu или Ag, разпределени върху азбест или под форма на мрежа:



По този метод се получават и други алдехиди и кетони:



Алдехиди се получават и при дехидриране на първични алкохоли. Реакцията протича при висока температура и в присъствие на Pt, Ag и др.:



Отделеният водород се свързва с кислорода от въздуха и изгаря до вода. Този метод е дал наименованието на алдехидите (от лат. „alcohol **dehydr**ogenatus“ – обезводороден алкохол).

Промишлено алдехиди се получават при окисление на въглеводороди с въздух в присъствие на катализатор:

$$CH_4 + O_2 \xrightarrow{cat.} HCHO + H_2O$$

$$\underset{\text{етен}}{H_2C=CH_2} + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{cat.} \left[H_2C=\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}} \right] \longrightarrow \underset{\text{трайна кето-форма}\\ \text{ацеталдехид}}{CH_3CHO}$$

нетраен енол
(винилов алкохол)

Това е т.нар. „Вакер-процес“. Използваният катализатор е смесен: $CuCl_2 + PdCl_2$.
По този метод от хомолозите на етена се получават кетони:

$$\underset{\text{пропен}}{H_3C-CH=CH_2} + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{cat.} \left[CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}=CH_2 \right] \longrightarrow \underset{\text{пропанон}}{CH_3-\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}-CH_3}$$

нетраен енол

Метод на Кучеров за получаване на етанал:

$$\underset{\text{етин}}{HC\equiv CH} + H-OH \xrightarrow{(Hg^{2+})} \left[H_2C=\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}} \right] \longrightarrow CH_3CHO$$

Катализаторът е живачна сол ($HgO + k.H_2SO_4$).
По същата схема от хомолозите на етина се получават кетони:

$$\underset{\text{пропин}}{CH_3-C\equiv CH} + H-OH \xrightarrow{(Hg^{2+})} \left[CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}=CH_2 \right] \longrightarrow \underset{\text{пропанон}}{CH_3-\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}-CH_3}$$

Етанал може да се получи и при директно окисление на пропан-бутановата фракция, получена при преработката на нефт:

$$\begin{matrix} CH_3-CH_2-CH_3 \\ CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 \end{matrix} \xrightarrow{(O)\ 350-400\,^\circ C} CH_3CHO$$

По този метод заедно с етанал се получават още $HCHO$, CH_3OH, CH_3COCH_3 и др.

Бензалдехид се получава при окисление на толуен от O_2 на въздуха, в присъствие на катализатор диванадиев пентаоксид:

$$C_6H_5CH_3 + O_2 \xrightarrow{(V_2O_5)} C_6H_5CHO + H_2O$$

КАРБОКСИЛНИ ПРОИЗВОДНИ. ПРОИЗВОДНИ НА КАРБОКСИЛНИТЕ КИСЕЛИНИ

КАРБОКСИЛНИ КИСЕЛИНИ

Органични съединения, които съдържат в молекулата си едновалентната карбоксилна група (—COOH), *се наричат карбоксилни киселини.*

Карбоксилната група е образувана от две взаимно свързани функционални групи-**карбо**нилна и хидро**ксилна**, откъдето произлиза и наименованието на тази нова функционална група.

Класификация и наименования

В зависимост от вида на въглеводородния остатък, с който е свързана карбоксилната група, карбоксилните киселини биват: **мастни** (наситени и ненаситени), **ароматни** и **мастно-ароматни**, или **смесени**.

Мастните карбоксилни киселини могат да се разглеждат като производни на мастните въглеводороди, в молекулата на които един или повече водородни атоми са заместени с карбоксилни групи. Наситените мастни монокарбоксилни киселини образуват хомоложен ред с обща формула $C_nH_{2n+1}COOH$. Всички членове от този ред имат еднакъв качествен състав, близки химични свойства и сходен строеж, като молекулите им се различават помежду си с една или няколко метиленови групи.

При ароматните карбоксилни киселини карбоксилната група е непосредствено свързана с ароматното ядро, а при мастно-ароматните – със страничната верига на ароматния въглеводород. Разглежданата класификация нагледно може да се представи със следната схема:

КАРБОКСИЛНИ КИСЕЛИНИ

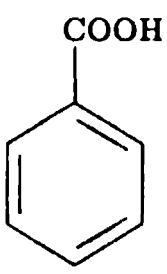
НАСИТЕНИ (Алканови)

HCOOH **метанова к-на (мравчена киселина)**
CH_3COOH **етанова к-на (оцетна киселина)**
C_2H_5COOH **пропанова к-на (пропионова киселина)**
C_3H_7COOH **бутанова (маслена киселина)**
⋮
$C_{15}H_{31}COOH$ **хексадеканова (палмитинова киселина)**
$C_{17}H_{35}COOH$ **октадеканова (стеаринова киселина)**
⋮
$C_nH_{2n+1}COOH$ **алканова киселина**

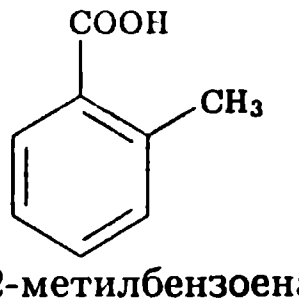
НЕНАСИТЕНИ (Алкенови)

$CH_2=CHCOOH$ **(акрилова к-на)**
$C_{17}H_{33}COOH$ **(олеинова к-на)**
$C_{17}H_{31}COOH$ **(линолова к-на)**
$C_{17}H_{29}COOH$ **(линоленова к-на)**

АРОМАТНИ

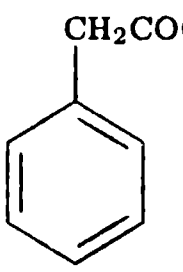


бензоена к-на



2-метилбензоена к-на (о-толуилова к-на)

МАСТНО-АРОМАТНИ



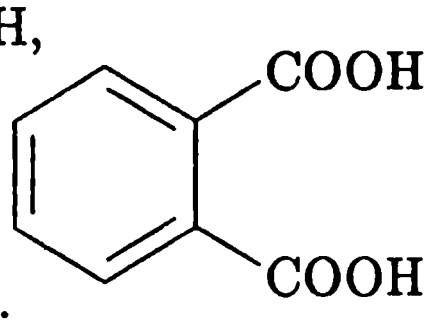
фенилетанова к-на (фенилоцетна к-на)

В зависимост от броя на карбоксилните групи карбоксилните киселини биват:

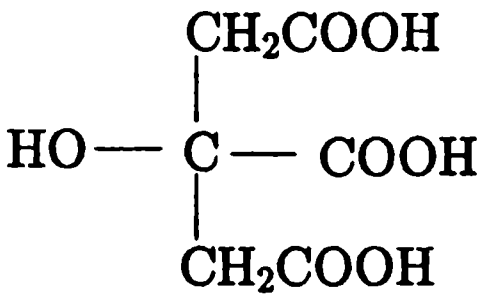
– **едноосновни (монокарбоксилни)**, например: CH_3COOH, $C_{17}H_{35}COOH$, C_6H_5COOH

– **двуосновни (дикарбоксилни)**, например:

етандиова (оксалова) киселина HOOC—COOH,

1,2-бензендикарбоксилна (фталова) киселина 

– **триосновни (трикарбоксилни)**, например:

лимонена киселина 

В зависимост от вида на заместителя във въглеводородния остатък карбоксилните киселини биват:

– **хидроксикарбоксилни**, например млечна киселина $CH_3CH(OH)COOH$, салицилова киселина $C_6H_4(OH)COOH$;

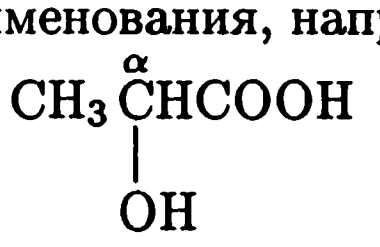
– **халогенокарбоксилни**, например хлорооцетна киселина $ClCH_2COOH$, трихлорооцетна киселина Cl_3CCOOH;

– **аминокарбоксилни**, например аминооцетна киселина H_2NCH_2COOH;

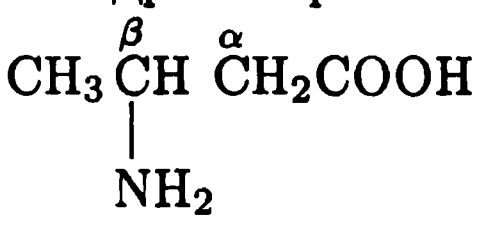
– **оксокарбоксилни**, например пирогроздена киселина $CH_3COCOOH$.

Според систематичната номенклатура на IUPAC наименованията на монокарбоксилните киселини се образуват, като към названията на съответните въглеводороди със същия брой въглеродни атоми в молекулите им се прибави наставката **-ова** (съотв. **-диова, -триова** при полиосновните киселини) и думата „киселина“. Например CH_3CH_2COOH пропанова киселина, $CH_3CH_2CH_2COOH$ бутанова киселина, $HOOC(CH_2)_4COOH$ хександиова (адипинова) киселина.

Много от карбоксилните киселини имат тривиални наименования, свързани с техния произход, например мравчена киселина, оцетна киселина, маслена киселина, млечна киселина и много други. Наименованията на карбоксилните киселини, които съдържат в молекулата си втора функционална група, се образуват, като се използват съответните представки: **хидрокси-**, **амино-**, **хлоро-**, и т.н. Мястото на втората функционална група по отношение на карбоксилната група се отбелязва или с буква от гръцката азбука в тривиалните, или с цифра в систематичните наименования, например:



α-хидроксипропионова киселина или 2-хидроксипропанова киселина



β-аминомаслена киселина или 3-аминобутанова киселина.

Изомерия

При едноосновните мастни карбоксилни киселини е възможна *верижна изомерия*. Положението на страничните вериги се означава с цифри, като въглеродният атом от карбоксилната група получава винаги номер 1. Например за пентановата киселина с обща формула C_4H_9COOH са възможни следните верижни изомери:

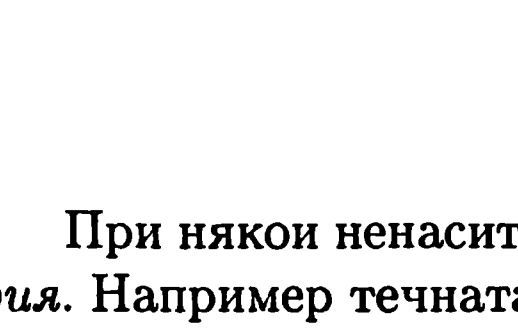
$CH_3CH_2CH_2CH_2COOH$ пентанова киселина

$\overset{4}{C}H_3\overset{3}{C}H_2\overset{2}{C}H\overset{1}{C}OOH$ 2-метилбутанова киселина

CH_3

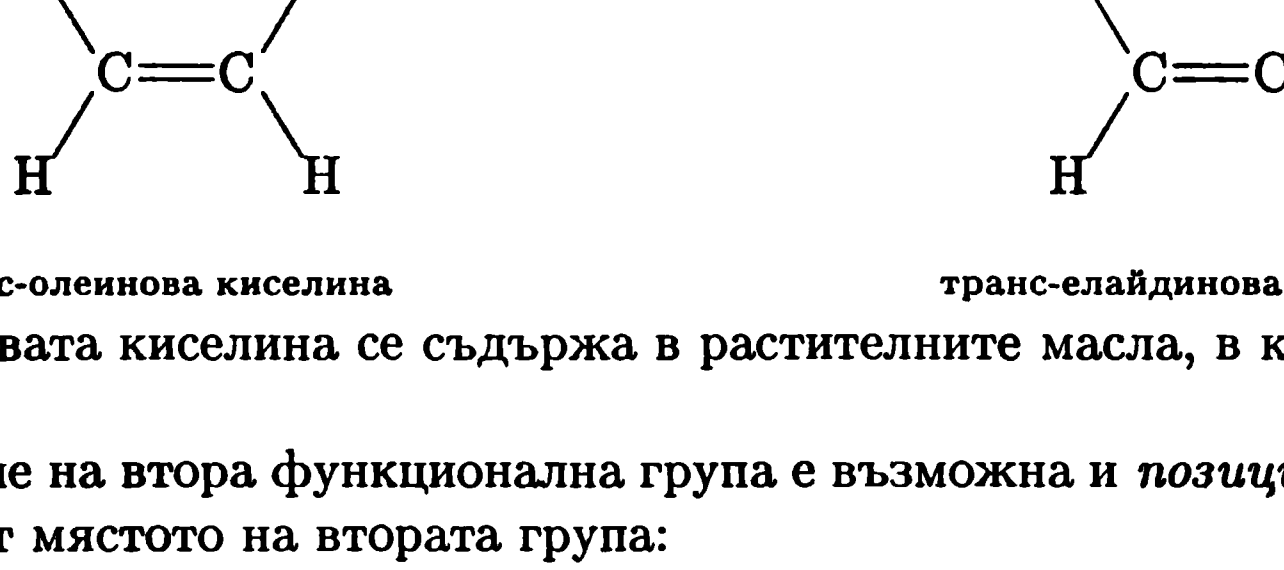
CH_3CHCH_2COOH 3-метилбутанова киселина

CH_3



2,2-диметилпропанова киселина

При наличие на асиметричен въглероден атом в молекулата на карбоксилните киселини при тях е възможна и *оптична изомерия*, например при 2-метилбутановата киселина:



Два оптични изомера (енантиомера)

При някои ненаситени карбоксилни киселини се наблюдава *геометрична изомерия*. Например течната олеинова киселина (9-октадеценова киселина) представлява цис-изомер, а твърдата елайдинова киселина съществува като транс-изомер:

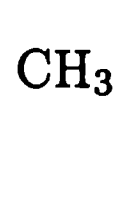
цис-олеинова киселина — транс-елайдинова киселина

Цис-олеиновата киселина се съдържа в растителните масла, в кравето масло и свинската мас.

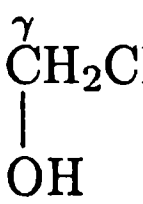
При наличие на втора функционална група е възможна и *позиционна изомерия* в зависимост от мястото на втората група:

$CH_3CH_2\overset{\alpha}{C}HCOOH$ α-хидроксимаслена киселина (2-хидроксибутанова к-на)

OH



β-хидроксимаслена киселина (3-хидроксибутанова к-на)

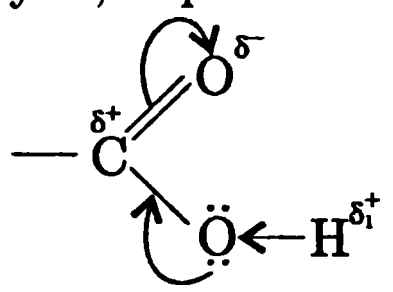


γ-хидроксимаслена киселина (4-хидроксибутанова к-на)

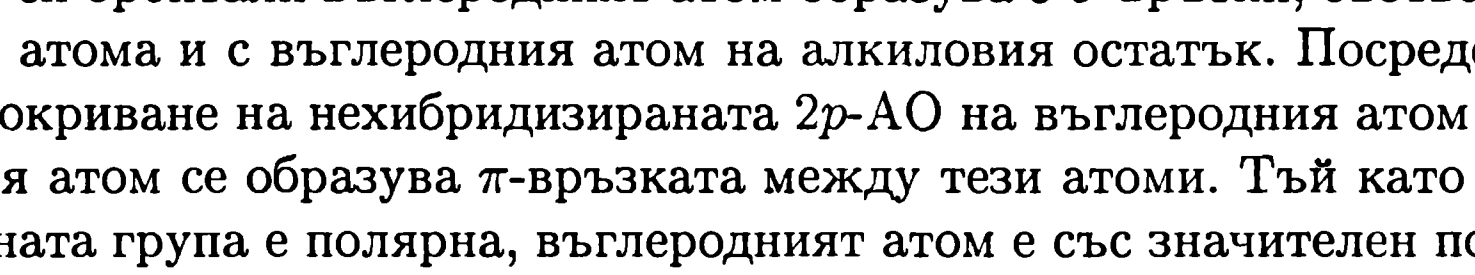
Наситени мастни монокарбоксилни киселини

Строеж

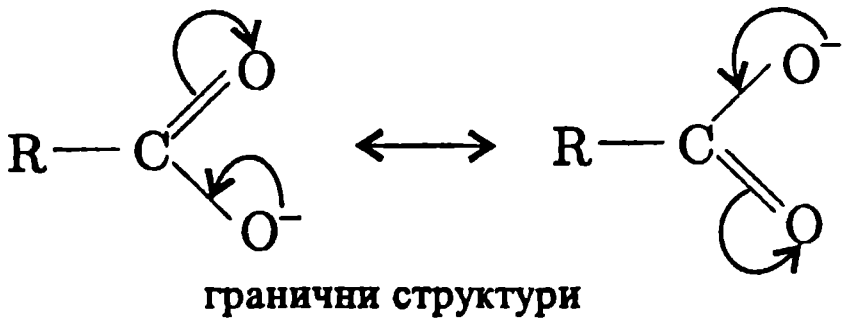
Общите свойства на карбоксилните киселини се дължат на карбоксилната група, която е сложна функционална група. Изградена е от две групи – **карбо**нилна и хидро**ксилна**, от които произлиза наименованието ѝ. Взаимното влияние на карбонилната и на хидроксилната група е толкова силно, че те заедно се отнасят като качествено нова функционална група, наречена **карбоксилна група**:



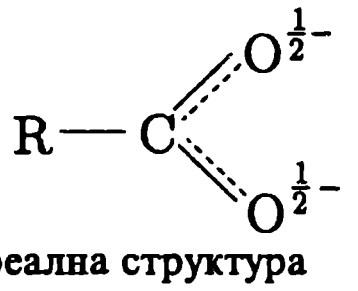
В карбоксилната група въглеродният атом е в sp^2-хибридно състояние. Чрез хибридните си орбитали въглеродният атом образува 3 σ-връзки, съответно с двата кислородни атома и с въглеродния атом на алкиловия остатък. Посредством странично припокриване на нехибридизираната $2p$-АО на въглеродния атом с $2p$-АО на кислородния атом се образува π-връзката между тези атоми. Тъй като π-връзката в карбонилната група е полярна, въглеродният атом е със значителен положителен заряд. За да компенсира този заряд, той притегля към себе си σ-електронната двойка, която го свързва с кислородния атом от хидроксилната група. От друга страна, свободната p-електронна двойка на хидроксилния кислороден атом взаимодейства с π-електроните от карбонилната група (p, π-спрягане). В резултат на тези ефекти се увеличава частичният положителен заряд при водородния атом на хидроксилната група (δ_1^+), а оттам и полярността на връзката O—H. По този начин съседната карбонилна група усилва полярността на връзката O—H до такава степен, че във воден разтвор водородният ѝ атом се отделя лесно като протон, т.е. карбоксилната група обуславя киселинни свойства:



Отрицателният товар не остава при бившия хидроксилен кислороден атом, а се разпределя между двата кислородни атома:



гранични структури



реална структура

Нито една от двете гранични структури не отразява точно реалната структура на карбоксилатния анион. Тя се получава чрез налагането на двете гранични структурни формули една върху друга. Връзките между въглерода и кислорода не са нито прости, нито двойни, а имат междинен характер. Делокализацията на отрицателния товар и на π-електроните е причина за значителната устойчивост на карбоксилатния анион, с което може да се обясни и дисоциацията на карбоксилните киселини:

$$R—COOH \rightleftarrows R—COO^- + H^+$$

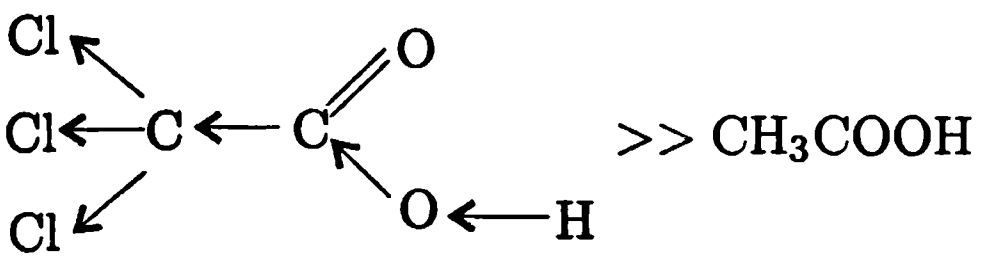
Карбоксилната група като цяло има отрицателен индукционен ефект ($-I$), докато въглеводородният остатък R е с положителен индукционен ефект ($+I$). Най-силна е мравчената киселина, тъй като при нея индукционният ефект на водорода е $I = 0$. Под влияние на положителния индукционен ефект на мастния въглеводороден остатък при следващите хомолози намалява полярността на връзката O—H. Това е причината за намаляване на киселинните свойства в хомоложния ред на наситените мастни карбоксилни киселини. При тях влиянието на въглеводородния остатък е изразено в по-голяма степен и затова те са по-слаби киселини от ароматните.

Ароматното ядро е с отрицателен индукционен ефект $-I$, от което следва, че то увеличава частичния положителен заряд на карбоксилния въглероден атом. Затова полярността на връзката O—H при ароматните киселини е по-голяма от тази при мастните киселини. От друга страна, мастните наситени карбоксилни киселини са по-силни от фенолите, поради значително по-голямата стабилност на карбоксилатния анион ($RCOO^-$) в сравнение с фенолатния ($C_6H_5O^-$).

Монокарбоксилните киселини се подреждат по сила в следния ред:

$$HCOOH > ArCOOH > CH_3COOH > C_2H_5COOH > C_3H_7COOH \ldots > C_{17}H_{35}COOH$$

Когато във въглеводородния остатък има електроотрицателни заместители (—Cl, —OH и др.) или двойни връзки, особено в съседство с карбоксилната група, те привличат електроните от σ-връзката с въглеродния атом, с който са свързани, в резултат на което нараства стабилността на карбоксилатния анион и силата на съответната киселина. Това е особено добре изразено при халогенокарбоксилните киселини, които са сравнително силни киселини, например хлорооцетната киселина е около 70 пъти по-силна от оцетната, а трихлорооцетната киселина е със сила почти колкото тази на сярната киселина:

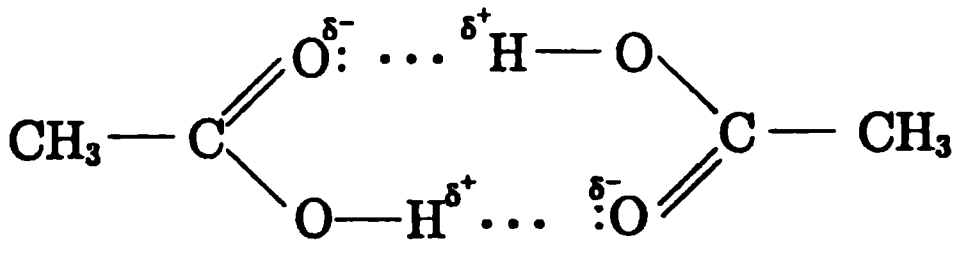


$>> CH_3COOH$

Физични свойства

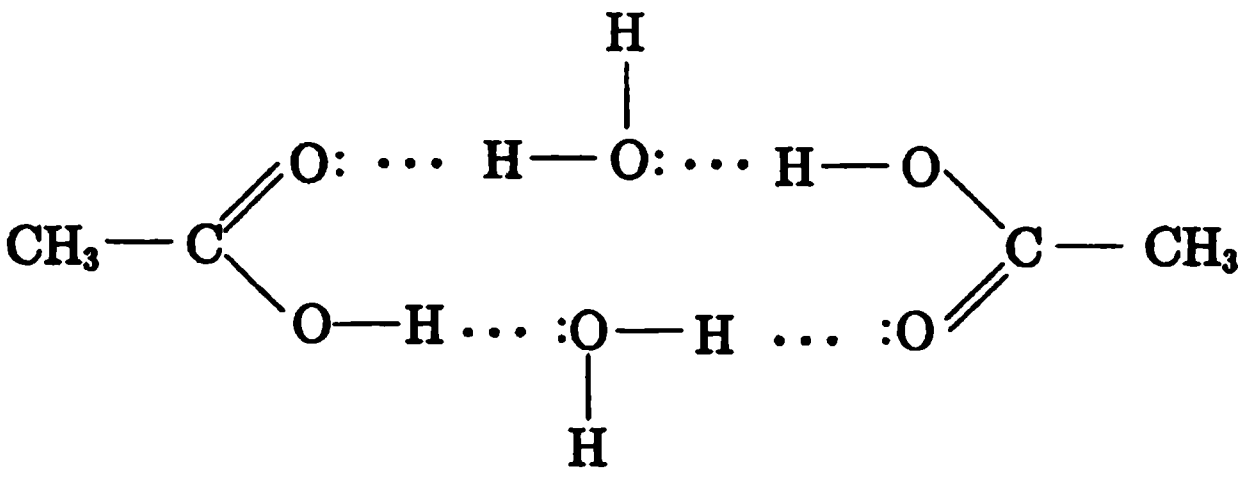
С увеличаване на молекулната маса на наситените мастни монокарбоксилни киселини физичните им свойства се изменят правилно. Първите три хомолога са лесно подвижни течности с остра миризма, следващите са маслообразни течности с неприятна миризма, а висшите (от C_{10} нагоре) са твърди вещества без миризма. Оцетната киселина например е безцветна течност с остра миризма и кисел вкус. Химически чистата и безводна оцетна киселина кристализира при 16,7°, затова тя се нарича ***ледена оцетна киселина.*** Мравчената киселина, която се съдържа в жлезите на определен вид мравки, е също течност с остра миризма. Тя предизвиква възпаление по кожата и има бактерицидно действие.

Температурите на топене и кипене на наситените монокарбоксилни киселини са по-високи от тези на алкохолите с близка молекулна маса. Причината за това е, че се създават водородни връзки между молекулите на киселината, които са по-здрави, отколкото тези при алкохолите. Това се дължи на по-голямата полярност на връзката O—H при карбоксилните киселини. При оцетната киселина например водородните връзки определят свързването на две молекули от нея в относително стабилна групировка под формата на цикличен димерен асоциат:



Дори в газообразно състояние молекулите са под форма на димери.

По същата причина разтворимостта на метановата, етановата, пропановата и бутановата киселина е по-голяма от тази на съответните алкохоли:



С увеличаване на молекулната маса разтворимостта на алкановите киселини намалява, тъй като се увеличава влиянието на хидрофобния въглеводороден остатък. Например палмитиновата и стеариновата киселина са практически неразтворими във вода.

Химични свойства

Химичните свойства на наситените мастни монокарбоксилни киселини се определят от свойствата на функционалната карбоксилна група, от въглеводородния остатък и от тяхното взаимно влияние.

Хидроксониевите йони, които се образуват във водните разтвори на карбоксилните киселини, са причина за приликата на някои от техните свойства с тези на неорганичните оксокиселини. Водните им разтвори променят синия лакмус в червен,

имат кисел вкус и могат да взаимодействат с активни метали, с основни оксиди, с хидроксиди, със соли на по-слаби киселини, алкохоли и др. Различията в свойствата на неорганичните оксокиселини и на карбоксилните киселини се дължат на въглеводородните остатъци, каквито неорганичните киселини не съдържат в молекулите си. Карбоксилните киселини участват в реакции, характерни за въглеводородния остатък, и за разлика от неорганичните киселини те горят.

1. Дисоциация във воден разтвор

Разтворимите карбоксилни киселини се дисоциират. За разлика от дисоциацията на силните неорганични киселини, дисоциацията на карбоксилните киселини е обратим процес, характеризиращ се със съответна дисоциационна константа $K_д$:

$$RCOOH \rightleftarrows RCOO^- + H^+$$

$$K_д = \frac{c(RCOO^-).c(H^+)}{c(RCOOH)}$$

Във воден разтвор $K_д$ на алкановите киселини варира между $10^{-5} - 10^{-4}$, т.е. те са слаби електролити. С увеличаване на дължината на въглеводородния остатък R дисоциацията на мастните наситени карбоксилни киселини се затруднява и тяхната сила намалява. Заместители с отрицателен индукционен ефект, като халогенни атоми, хидроксилни, карбонилни групи и др. силно повишават $K_д$, особено ако са на α-място.

2. Взаимодействие с активни метали

С металите, които стоят пред водорода в реда на относителната им активност, карбоксилните киселини взаимодействат, като се отделя водород и се получават соли. Процесът е окислително-редукционен:

$$\underbrace{\underbrace{2CH_3COO^- + 2H^+}_{\uparrow\downarrow\ 2CH_3COOH}}_{} + Mg \longrightarrow \underbrace{2CH_3COO^- + Mg^{2+}}_{} + 2H \longrightarrow H_2\uparrow$$

3. Взаимодействие с метални оксиди

При взаимодействието на карбоксилните киселини с метални оксиди се получават соли и се отделя вода:

$$\underbrace{\underbrace{2CH_3COO^- + 2H^+}_{\uparrow\downarrow\ 2CH_3COOH}}_{} + CuO \longrightarrow \underbrace{2CH_3COO^- + Cu^{2+}}_{\text{синьо-зелен меден ацетат}} + H_2O$$

4. Взаимодействие с основи (неутрализация)

$$\underbrace{\underbrace{CH_3COO^- + H^+}_{\uparrow\downarrow\ CH_3COOH}}_{} + \underbrace{Na^+ + OH^-}_{} \rightleftarrows \underbrace{CH_3COO^- + Na^+}_{\text{натриев ацетат}} + H_2O$$

$$C_{17}H_{35}COOH + \underbrace{Na^+ + OH^-}_{} \rightleftarrows \underbrace{C_{17}H_{35}COO^- + Na^+}_{\text{натриев стеарат}} + H_2O$$

5. Взаимодействие със соли на по-слаби киселини

$$\underbrace{2CH_3COO^- + 2H^+}_{\uparrow\downarrow\ 2CH_3COOH} + \underbrace{2Na^+ + CO_3^{2-}}_{} \longrightarrow \underbrace{2CH_3COO^- + 2Na^+}_{} + CO_2\uparrow + H_2O$$

Голямо практическо приложение намират алкалните соли на висшите мастни киселини – палмитинова, стеаринова и др., които се наричат *сапуни.*

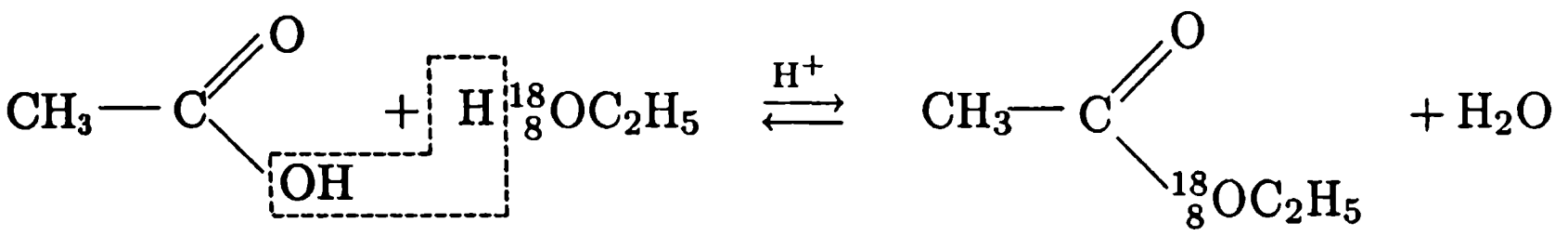
Солите на карбоксилните киселини се хидролизират във вода, като разтворите им имат алкална реакция:

$$\underbrace{CH_3COO^- + Na^+}_{} + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + \underbrace{Na^+ + OH^-}_{}$$

6. Естерификация

Освен в реакции, при които се разкъсва полярната връзка O—H и се замества хидроксилният водороден атом, карбоксилните киселини участват и в реакции, при които се замества цялата хидроксилна група. Такава реакция е например естерификацията.

При взаимодействие с алкохоли карбоксилните киселини образуват естери. Реакцията се катализира от силни неорганични киселини, най-често концентрирана сярна киселина. Естерификацията е бавен, молекулен и обратим процес. Докато неутрализацията е бърз процес, тъй като реагиращите частици са йони, то естерификацията е бавен, тъй като при нея реагиращите частици са молекули. С помощта на белязани кислородни атоми е доказано, че отделящата се вода се образува от хидроксилната група на киселината и водородния атом от хидроксилната група на алкохола:

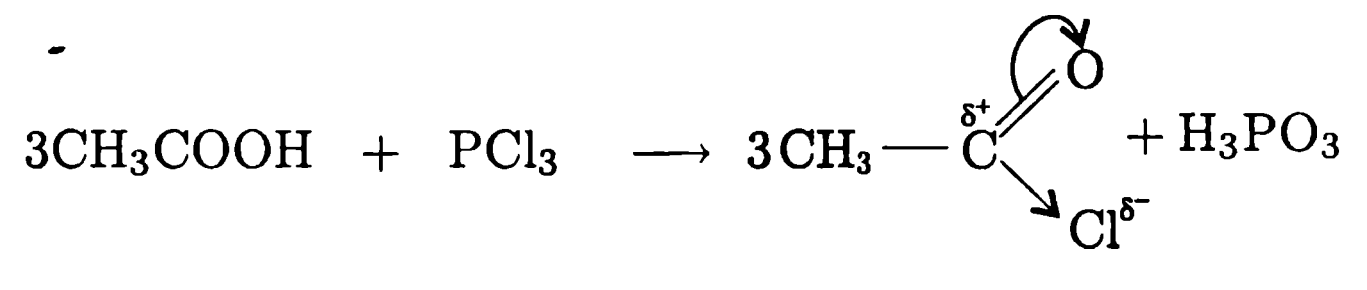


етилов естер на оцетната киселина (етилацетат)

Естерификацията се отнася към кондензационните процеси, при които от две съединения се получават един основен продукт и неорганично съединение (вода, амоняк и др.). Наименованията на естерите се образуват, като към названието на въглеводородния остатък от алкохола се прибави думата „естер“ и наименованието на съответната киселина. Например полученият по-горе естер се нарича етилов естер на оцетната киселина или етилацетат. Обратният процес на естерификацията е хидролиза на естерите, която протича при излишък от вода в присъствие на катализатор разредена сярна киселина (процесът е обратим). Получават се изходните вещества – карбоксилна киселина и алкохол.

7. Получаване на киселинни халогениди

Хидроксилната група на карбоксилните киселини може да бъде заместена с халогенен атом. При взаимодействие на карбоксилна киселина с PCl_3 или PCl_5 се получават съединения, които се наричат киселинни халогениди.

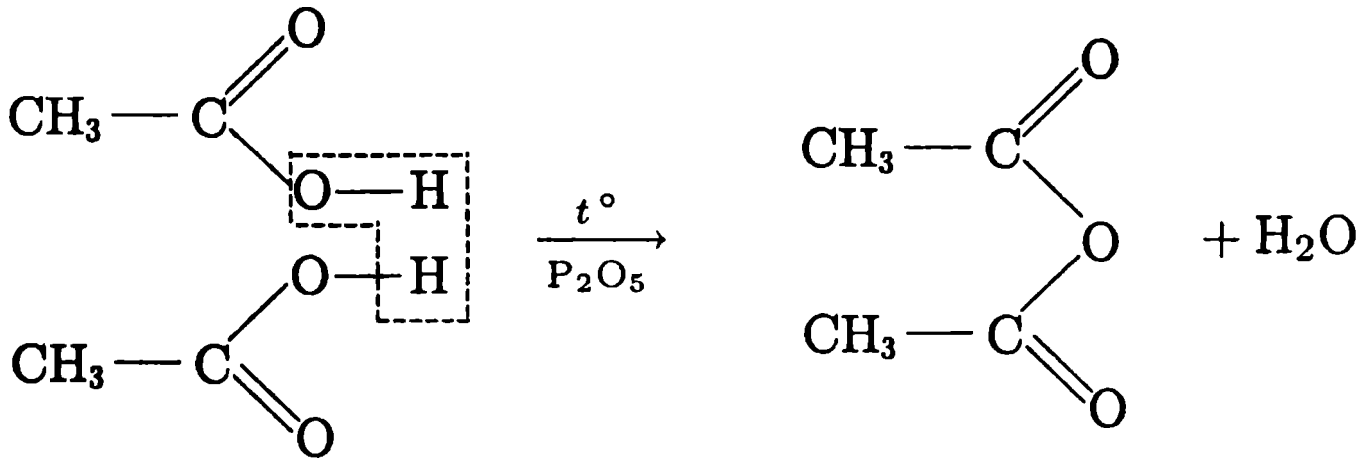


ацетилхлорид
(етаноилхлорид)

Под влияние на $-I$ ефекта на халогенния атом се увеличава положителният заряд при карбоксилния въглероден атом (в случая той е превърнат в карбонилен въглероден атом). Това увеличава реактивоспособността на киселинните халогениди в сравнение с карбоксилните киселини. Голяма реактивоспособност имат също и киселинните анхидриди.

8. Получаване на анхидриди

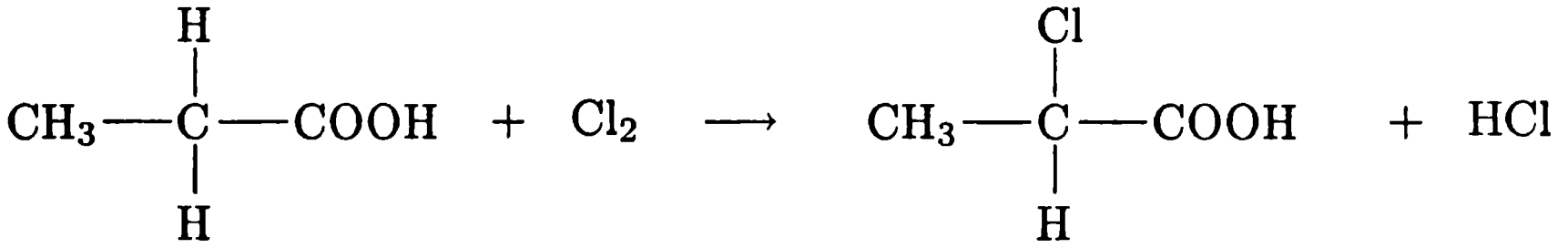
Подобно на анхидридите на неорганичните киселини съществуват и анхидриди на карбоксилните киселини. Например анхидридът на оцетната киселина (оцетният анхидрид) $(CH_3CO)_2O$ се получава при каталитично обезводняване на оцетната киселина:



оцетен анхидрид
ацетанхидрид

9. Реакции, които засягат въглеводородния остатък

Поради отрицателния си индукционен ефект карбоксилната група влияе върху подвижността на водородните атоми при съседно разположените въглеродни атоми. Затова α-водородните атоми са с повишена реактивоспособност и лесно могат да бъдат заместени, например с халогенни атоми:



2-хлоропропанова киселина

В процеса на хлориране на оцетната киселина могат последователно да бъдат заместени един, два и три водородни атома от въглеводородния остатък на оцетната

киселина. Получават се съответно хлоро-, дихлоро- и трихлорооцетна киселина, които са много по-силни от оцетната киселина:

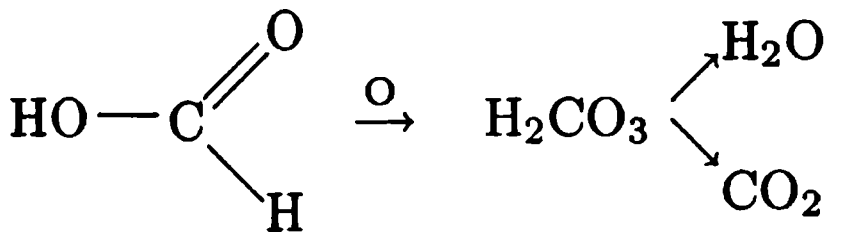
$$CH_3COOH + 3Cl_2 \longrightarrow Cl_3CCOOH + 3HCl$$

10. Реакции на окисление (горене)

За разлика от неорганичните киселини, карбоксилните киселини горят, като се получават въглероден диоксид и вода:

$$CH_3COOH + 2O_2 \longrightarrow 2CO_2 + 2H_2O + Q$$

Мравчената киселина има някои по-особени отнасяния, свързани с нейния строеж. Структурно тя е хидроксиалдехид, тъй като съдържа две функционални групи – алдехидна и хидроксилна. Ето защо тя може да се окислява до въглероден диоксид и вода:



В сярнокисел разтвор на калиев перманганат протича реакцията:

$$5HCOOH + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \longrightarrow K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 5CO_2 + 8H_2O$$

Мравчената киселина се окислява и от „меки“ окислители, като амонячен разтвор на дисребърен оксид и Фелингов разтвор:

$$HCOOH + 2[Ag(NH_3)_2]OH \xrightarrow{t^\circ} 2Ag\downarrow + 4NH_3 + CO_2 + 2H_2O$$

$$HCOOH + 2Cu(OH)_2 \xrightarrow{t^\circ} Cu_2O\downarrow + CO_2 + 3H_2O$$

При нагряване до 160 °C мравчената киселина се декарбоксилира:

$$HCOOH \xrightarrow{t^\circ} CO_2 + H_2$$

Ако киселината се нагрее в присъствие на концентрирана сярна киселина, тя се дехидратира с отделяне на въглероден оксид:

$$HCOOH \xrightarrow[(k.H_2SO_4)]{t^\circ} CO + H_2O$$

Според тази реакция въглеродният оксид може формално да бъде разгледан като анхидрид на мравчената киселина.

Получаване

В природата някои от карбоксилните киселини се срещат в растителните и животинските организми в свободно и свързано състояние под формата на соли, естери и други производни.

1. Общ химичен метод за получаване на карбоксилни киселини

Основава се на окисление на съответните алдехиди, които на свой ред се получават при окисление на първични алкохоли:

$$\underset{\text{алкохол}}{R{-}CH_2OH} \xrightarrow{O} \underset{\text{алдехид}}{R{-}CHO} \xrightarrow{O} \underset{\text{киселина}}{R{-}COOH}$$

При енергично окисление на кетони със сярнокисел разтвор на калиев перманганат се получава смес от киселини:

$$2CH_3COCH_3 + 4O \xrightarrow[(KMnO_4)]{} CH_3COOH + H_2CO_3 \begin{cases} \nearrow CO_2 \\ \searrow H_2O \end{cases}$$

2. Оцетно-киселата ферментация на алкохола, съдържащ се във виното

Това е най-старият метод за получаване на оцетна киселина:

$$CH_3CH_2OH + O_2 \xrightarrow{\text{ензимно}} CH_3COOH + H_2O$$

3. Хидратация на етин и каталитично окисление на получения ацеталдехид

Това е друг метод за получаване на оцетна киселина:

$$\begin{matrix} CH \\ \| \\ CH \end{matrix} + H_2O \xrightarrow{(HgSO_4)} \left[\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH{-}OH \end{matrix} \right] \longrightarrow CH_3CHO \xrightarrow[(Mn^{2+})]{\frac{1}{2}O_2} CH_3COOH$$

4. Директно каталитично окисление на ацеталдехид или бутан

От съществуващите промишлени методи за получаване на оцетна киселина най-перспективни са методите:

$$CH_3CHO \xrightarrow[(Mn^{2+})]{\frac{1}{2}O_2} CH_3COOH; \qquad CH_3CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow[(Mn^{2+})]{2\frac{1}{2}O_2} 2CH_3COOH + H_2O$$

5. Киселинна хидролиза на соли, амиди и нитрили

Карбоксилни киселини могат да се получат и при киселинна хидролиза на производните им:

$$(CH_3COO)_2Ca + 2HCl \longrightarrow 2CH_3COOH + CaCl_2,$$

$$\underset{\text{ацетамид}}{CH_3CONH_2} + H_2O + HCl \longrightarrow CH_3COOH + NH_4Cl$$

$$\underset{\text{ацетонитрил}}{CH_3CN} + 2H_2O + HCl \longrightarrow CH_3COOH + NH_4Cl$$

6. Хидролиза на мазнини

Това е един от методите за получаване на висши мастни киселини:

$$\underset{\text{тристеарин}}{\begin{matrix} CH_2OOCC_{17}H_{35} \\ | \\ CHOOCC_{17}H_{35} \\ | \\ CH_2OOCC_{17}H_{35} \end{matrix}} + 3H_2O \xrightarrow[\text{cat.}]{t^\circ,\ p} \underset{\text{глицерол}}{\begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{matrix}} + \underset{\text{стеаринова киселина}}{3C_{17}H_{35}COOH}$$

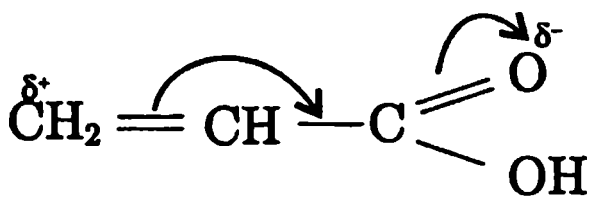
cat. = MgO, ZnO

Ненаситени мастни монокарбоксилни киселини

Първият член на хомоложния им ред е пропеновата (акрилова) киселина, $H_2C{=}CH{-}COOH$. Тя взаимодейства с активни метали, основни оксиди, основи и соли на по-слаби киселини, естерифицира се, декарбоксилира се и гори. Двойната връзка в молекулата ѝ обуславя участието ѝ в присъединителни реакции.

Пропеновата киселина обезцветява бромна вода и взаимодейства с полярни реагенти против правилото на Марковников:

$$CH_2{=}CH{-}COOH + Br_2 \longrightarrow \underset{\text{2,3-дибромопропанова киселина}}{CH_2(Br){-}CH(Br){-}COOH}$$



π,π-спрежение в молекулата на акриловата киселина

$$CH_2{=}CH{-}COOH + H{:}Br \longrightarrow \underset{\text{3-бромопропанова киселина}}{BrCH_2{-}CH_2{-}COOH}$$

Акриловата киселина е течност с остра миризма. Тя лесно се полимеризира при нагряване в присъствие на H_2O_2:

$$n\,CH(COOH){=}CH_2 \xrightarrow{t^\circ,\ (H_2O_2)} -\left(CH(COOH){-}CH_2\right)_n$$

полиакрилова киселина

Метиловият естер на пропеновата киселина полимеризира до полиметакрилат:

$$n\,CH(COOCH_3){=}CH_2 \longrightarrow -\left(CH(COOCH_3){-}CH_2\right)_n$$

Особено важен продукт се получава при полимеризацията на метиловия естер на 2-метилпропеновата киселина:

$$n\,C(CH_3)(COOCH_3){=}CH_2 \longrightarrow -\left(C(CH_3)(COOCH_3){-}CH_2\right)_n$$

полиметилметакрилат
плексиглас (органично стъкло)

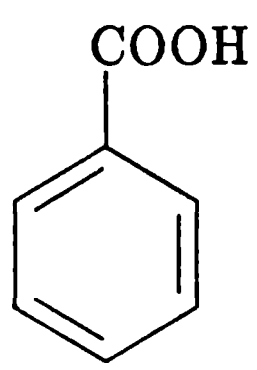
От висшите мастни ненаситени киселини по-важни са: олеиновата $C_{17}H_{33}COOH$, линоловата $C_{17}H_{31}COOH$ (с две двойни връзки), линоленовата $C_{17}H_{29}COOH$ (с три двойни връзки). Всички те са течни и имат цис-конфигурация на двойните връзки. При хидриране се превръщат в стеаринова киселина, която е твърда.

$$C_{17}H_{33}COOH + H_2 \xrightarrow{t^\circ,\ p,\ (Ni)} C_{17}H_{35}COOH$$

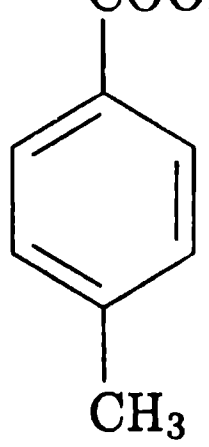
Този процес е в основата на производството на маргарин и на частично хидрогенирано растително масло.

Ароматни карбоксилни киселини. Бензоена киселина

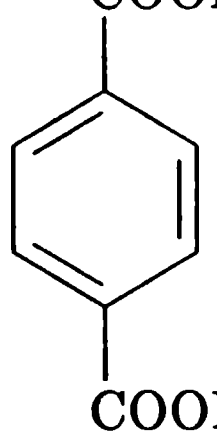
Най-общата формула на ароматните карбоксилни киселини е ArCOOH. При тях карбоксилната група е свързана непосредствено с ароматното ядро:



бензенкарбоксилна киселина (бензоена киселина)



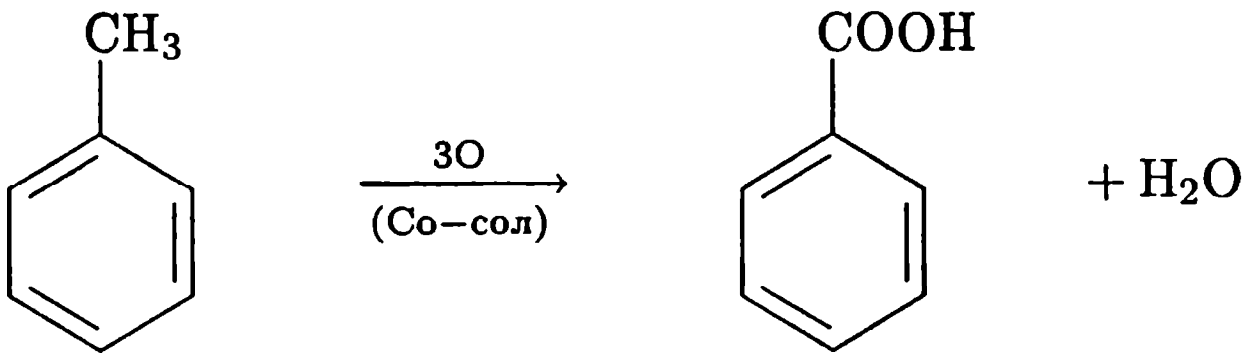
4-метилбензенкарбоксилна киселина (*p*-толуилова киселина)



1,4-бензендикарбоксилна киселина (терефталова киселина)

Бензоената (бензенкарбоксилна) киселина се съдържа в свободно състояние и под формата на естери в някои смоли и балсами. Изолирана е за пръв път от смолата бензое, от която е получила наименованието си. Бензоената киселина и натриевият бензоат се използват като консерванти на хранителни продукти и напитки.

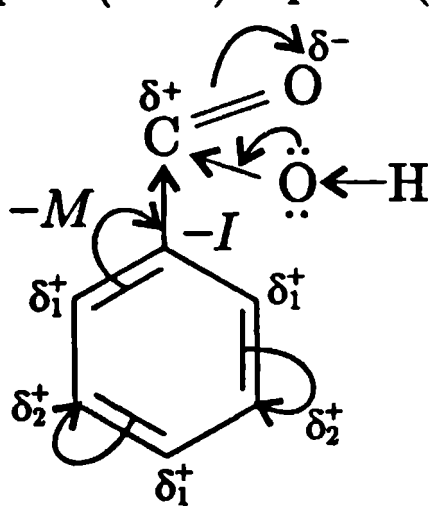
Промишленият метод за получаване на бензоена киселина е чрез окисление на толуен с кислород от въздуха в присъствие на катализатор кобалтова сол:



В лабораторни условия бензоената киселина се получава при окисление на алкиларени със сярнокисел разтвор на калиев перманганат.

Строеж

Бензоената киселина може да се разглежда като получена от бензен, в молекулата на който един водороден атом е заместен с карбоксилна група. Когато карбоксилната група е свързана с ароматното ядро, тя проявява отрицателен индукционен ($-I$) и отрицателен мезомерен ($-M$) ефект (π,π-спрягане).



$\delta_1^+ > \delta_2^+$

Влиянието на бензеновото ядро върху карбоксилната група е сложно. Ароматното ядро упражнява отрицателен индукционен ефект, който е по-слаб от този на карбоксилната група ($|-I_{COOH}| > |-I_{C_6H_5}|$). Двата отрицателни индукционни ефекта действат в противоположна посока и се изваждат. Резултантният сумарен ефект ($-\Delta I$) е отрицателен и насочен по посока на карбоксилната група. Този сумарен ефект ($-\Delta I$) по отношение на —COOH при ароматните киселини е по-малък от $-I$ ефекта на —COOH при мастните киселини. Това определя по-голямата сила на ароматните киселини в сравнение с мастните (с изключение на мравчената киселина, която е по-силна от бензоената киселина).

Освен с отрицателния си индукционен ефект, ароматното ядро участва с π-електронния си облак в спрежение с π електроните от карбоксилната група (π,π-спрягане), насочено към карбоксилната група ($-M$ ефект). В резултат на наслагването на двата електронни ефекта електронната плътност на ароматното ядро намалява, като най-малък е частичният положителен заряд на m-местата. На тези места се ориентират електрофилните заместители от вида X^+, NO_2^+, SO_3 и др. В сравнение с бензена, електрофилните заместителни реакции при бензоената киселина протичат по-трудно, като карбоксилната група ориентира заместителите на 3 и 5 (m-) места спрямо нея.

Свойства

Бензоената киселина е безцветно кристално вещество, което при загряване сублимира. Получените кристали са с формата на игли. Парите ѝ имат остра миризма и дразнят дихателните пътища. Много малко разтворима е във вода, като при загряване разтворимостта ѝ се увеличава. Има антисептично действие и затова намира приложение като консервиращо средство.

Бензоената киселина притежава общите свойства на киселините. Воднят ѝ разтвор променя цвета на лакмуса в червен, има кисел вкус и може да взаимодейства с активни метали, метални оксиди, хидроксиди, соли на по-слаби киселини, алкохоли.

Във воден разтвор бензоената киселина се дисоциира като слаб електролит:

$$C_6H_5COOH \rightleftarrows C_6H_5COO^- + H^+$$

Бензоената киселина е около три пъти по-слаба от мравчената киселина и над три пъти по-силна от оцетната киселина.

В стопено състояние бензоената киселина взаимодейства с активните метали, като се получават соли, наречени бензоати:

$$2C_6H_5COOH + 2Na \longrightarrow \underbrace{2C_6H_5COO^- + 2Na^+}\ + 2H \longrightarrow H_2\uparrow$$

При неутрализация на бензоената киселина с алкални основи се получават съответни соли:

$$\underbrace{\underbrace{C_6H_5COO^- + H^+}_{\uparrow\downarrow\ C_6H_5COOH}}\ + \underbrace{K^+ + OH^-}\ \rightleftarrows \underbrace{C_6H_5COO^- + K^+}\ + H_2O$$

При взаимодействие с фосфорен трихлорид се получава сравнително по-реактивоспособният от киселината бензоилхлорид:

$$3C_6H_5COOH + PCl_3 \longrightarrow 3C_6H_5COCl + H_3PO_3$$

С алкохоли бензоената киселина се естерифицира, като се получават съответни естери:

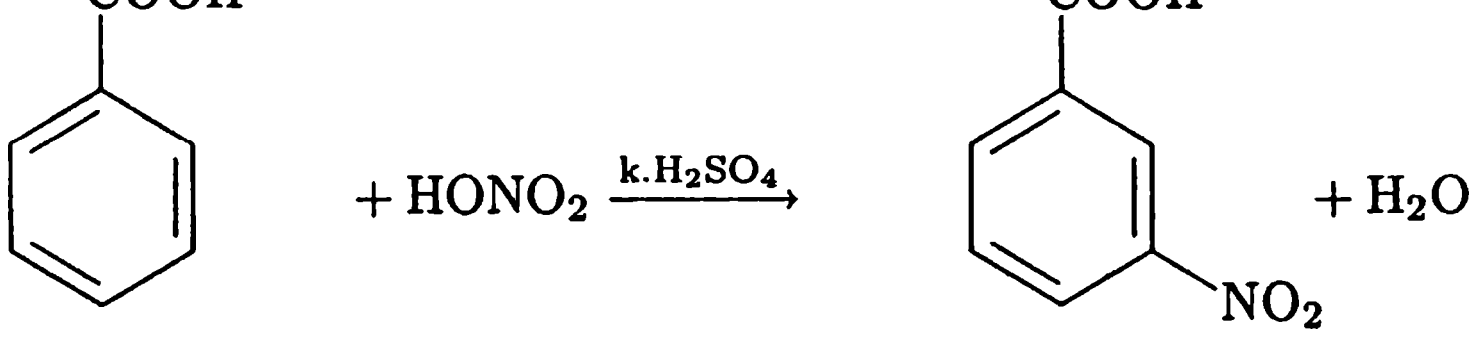
$$C_6H_5COOH + C_2H_5OH \overset{H^+}{\rightleftharpoons} \underset{\text{етилбензоат}}{C_6H_5COOC_2H_5} + H_2O$$

Фенолът образува естер не с киселината, а със съответния киселинен халогенид или анхидрид:

$$C_6H_5COCl + C_6H_5OH \longrightarrow \underset{\text{фенилбензоат}}{C_6H_5COOC_6H_5} + HCl$$

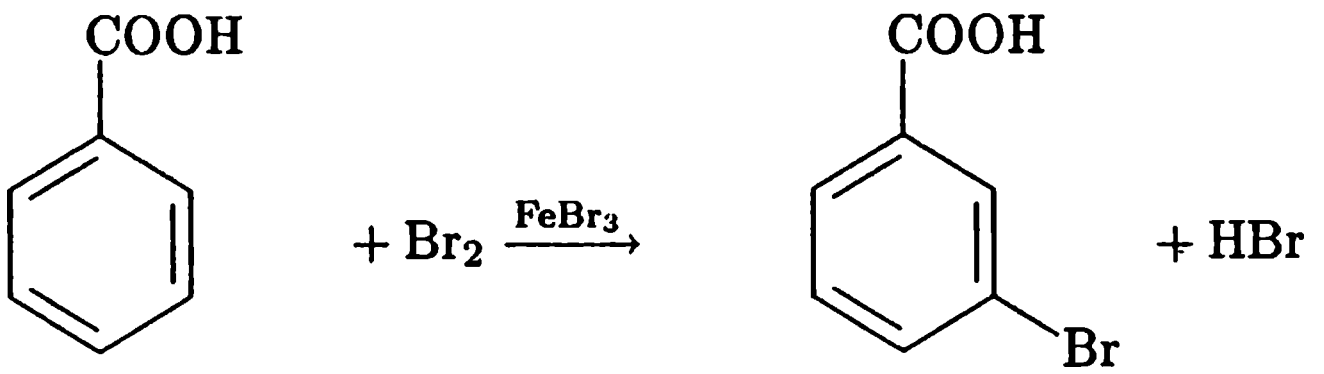
$$(C_6H_5CO)_2O + C_6H_5OH \longrightarrow C_6H_5COOC_6H_5 + C_6H_5COOH$$

Наличието на бензеново ядро в молекулата на бензоената киселина определя нейния ароматен характер. Тя може да се халогенира, нитрира и сулфонира на *m*-място. При нитриране на бензоената киселина с нитрираща смес се получава 3-нитробензоена (*m*-нитробензоена) киселина:

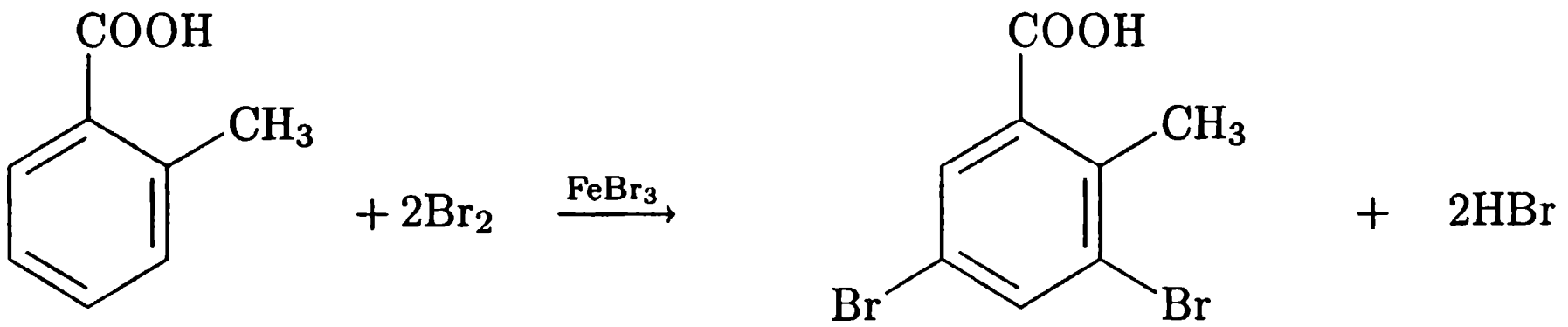


При пълно нитриране на бензоената киселина се получава 3,5-динитробензоена киселина.

Ако към концентриран разтвор на бензоена киселина се прибави бромна вода, макар и бавно, се получава 3-бромобензоена киселина:

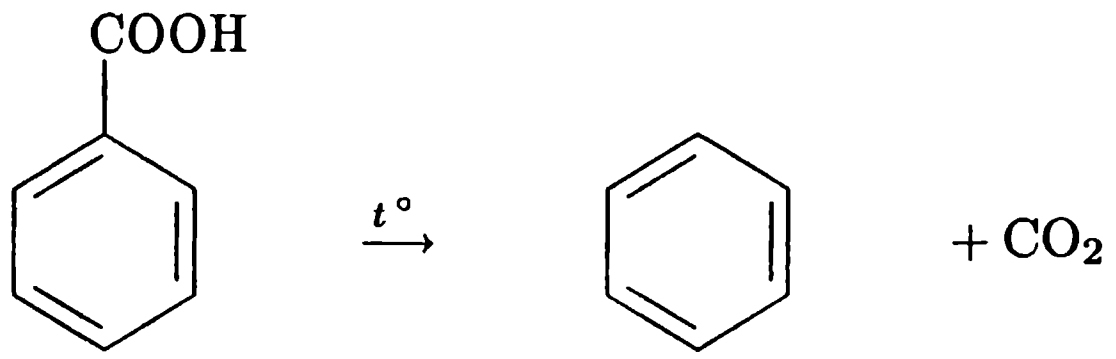


Бромирането на *o*-метилбензоената киселина протича по-лесно от това на бензоената киселина под влияние на ориентиращото влияние на метиловия остатък. Местата на заместването се определят от влиянието на двете функционални групи: метиловият остатък ориентира на *o*- и *p*-места, а карбоксилната група – на *m*-места:



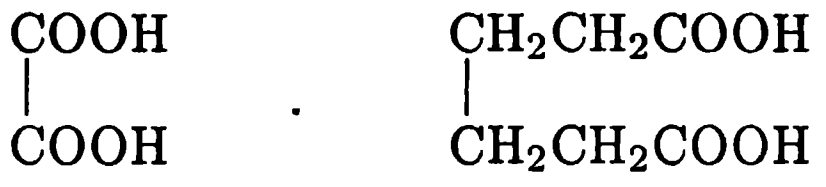
3,5-дибромо-2-метилбензоена киселина

При висока температура бензоената киселина се декарбоксилира:



Дикарбоксилни киселини

Дикарбоксилните киселини биват мастни и ароматни.



оксалова киселина
етандиова киселина

адипинова киселина
хександиова киселина

Поради взаимното влияние на двете карбоксилни групи те са по-силни от монокарбоксилните киселини.

Мастни дикарбоксилни киселини

Оксаловата киселина е твърдо кристално вещество. Съдържа се в киселеца, спанака, доматите, гроздето и др., главно под форма на калиев хидрогенооксалат. При нагряване до 160 – 180 °C оксаловата киселина се декарбоксилира:

$$HOOC—COOH \xrightarrow{t^\circ} HCOOH + CO_2$$

Получава се при каталитично взаимодействие на CO_2 и H_2:

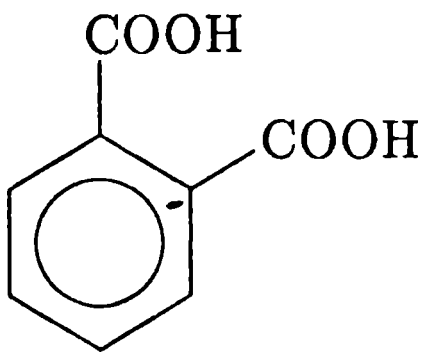
$$2CO_2 + H_2 \xrightarrow{cat.} HOOC—COOH$$

Адипиновата киселина се използва при производството на синтетичното влакно найлон:

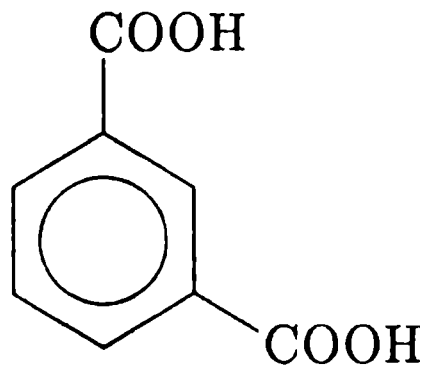
$$n HOOC(CH_2)_4COOH + n\ \underset{\text{хексаметилендиамин}}{H_2N(CH_2)_6NH_2} \xrightarrow[-nH_2O]{t^\circ}$$

$$\longrightarrow \ —\left[OC(CH_2)_4CONH(CH_2)_6NH—\right]_n$$ **найлон, полиамидно влакно**

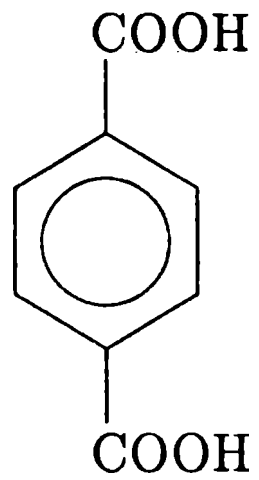
Ароматни дикарбоксилни киселини



фталова киселина
1,2-бензендикарбоксилна к-на

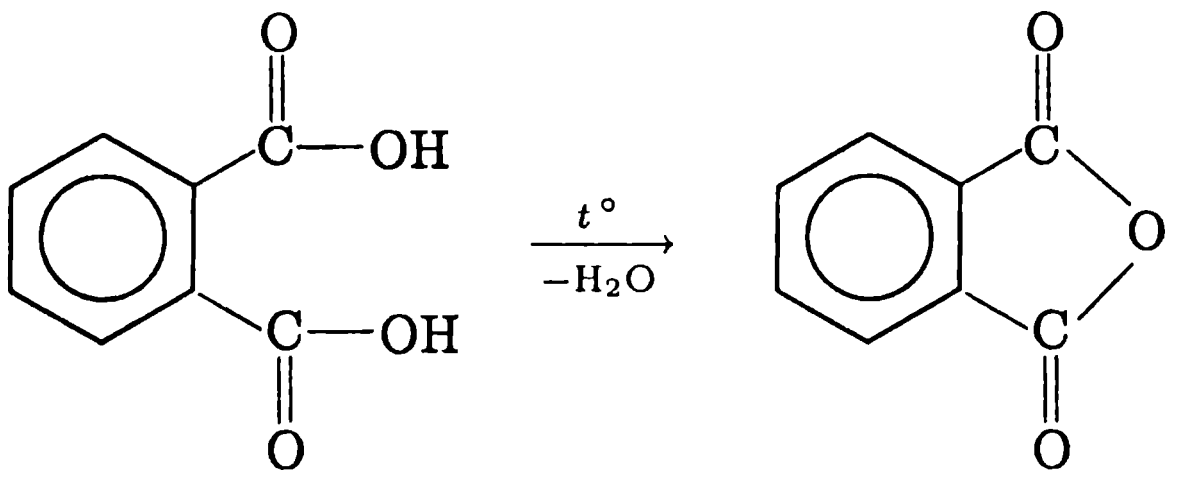


изофталова киселина
1,3-бензендикарбоксилна к-на



терефталова киселина
1,4-бензендикарбоксилна к-на

Тези киселини са безцветни кристални вещества. Фталовата киселина при нагряване се обезводнява до фталов анхидрид:



Терефталовата киселина е изходно вещество за производството на полиетиленгликолтерефталат (терилен, ямболен). Това полиестерно влакно се отличава със здравина, химическа устойчивост и това го прави ценна суравина за текстилната промишленост.

$$n\underset{\text{етиленгликол}}{HOCH_2CH_2OH} + n\underset{\substack{\text{диметилов естер на}\\ \text{терефталовата киселина}}}{H_3COOCC_6H_4COOCH_3} \xrightarrow[-n CH_3OH]{} \longrightarrow \ -[OCH_2CH_2OOC_6H_4COO-]_n$$

полиетиленгликолтерефталат

ПРОИЗВОДНИ НА КАРБОКСИЛНИТЕ КИСЕЛИНИ

Соли

Солите се разглеждат като производни на карбоксилните киселини, в чиито молекули водороден атом от карбоксилната група е заместен с атом на метал или с амониева група.

Получават се при взаимодействие на карбоксилните киселини с активни метали, амоняк, основни оксиди и хидроксиди и при алкална хидролиза на всички производни на киселините. Имат йонно-кристален строеж.

Наименованията им се образуват от тези на катиона и съответния карбоксилен анион. Например $(HCOO)_2Ca$ – калциев формиат, CH_3COONH_4 – амониев ацетат, $C_{17}H_{35}COONa$ – натриев стеарат, C_6H_5COONa – натриев бензоат. По систематичната номенклатура на IUPAC наименованията на солите се образуват от тези на

съответните им киселини, като окончанието **-ова** и думата „киселина“ се заменят с окончанието **-оат**. Например от етанова киселина – етаноат, от бутанова киселина – бутаноат.

Солите са твърди вещества със слаба миризма на съответната киселина. Солите на низшите киселини са добре разтворими във вода. Лесно се хидролизират. Във воден разтвор хидролизата е обратима, а в присъствие на силна киселина – необратима:

$$\underbrace{C_2H_5COO^- + Na^+}_{} + H_2O \rightleftarrows C_2H_5COOH + \underbrace{Na^+ + OH^-}_{}$$

$$\underbrace{C_2H_5COO^- + Na^+}_{} + \underbrace{H^+ + Cl^-}_{} \longrightarrow C_2H_5COOH + \underbrace{Na^+ + Cl^-}_{}$$

Солите на висшите и на средните мастни карбоксилни киселини се наричат *сапуни*. Например: $C_{17}H_{35}COOK$ – калиев стеарат, $C_{17}H_{33}COONa$ – натриев олеат. Сапунените разтвори реагират с разтвори на киселини и някои соли. Получават се неразтворими продукти – сапунът се пресича:

$$\underbrace{C_{17}H_{35}COO^- + Na^+}_{} + \underbrace{H^+ + Cl^-}_{} \longrightarrow C_{17}H_{35}COOH + \underbrace{Na^+ + Cl^-}_{}$$

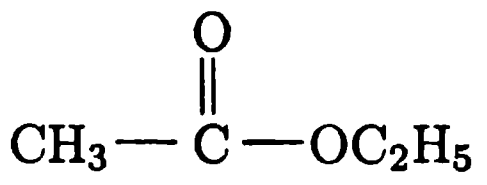
$$\underbrace{2C_{17}H_{35}COO^- + 2Na^+}_{} + \underbrace{Ca^{2+} + 2Cl^-}_{} \longrightarrow (C_{17}H_{35}COO)_2Ca + \underbrace{2Na^+ + 2Cl^-}_{}$$

Естери

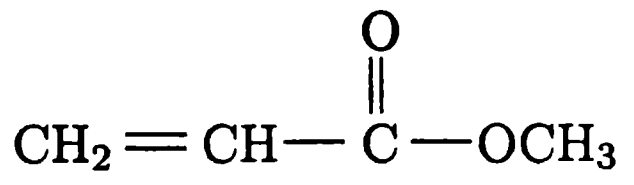
Естерите са производни на карбоксилните киселини, в чиито молекули водородният атом от карбоксилната група е заместен с въглеводороден остатък.

Естерите могат да се разглеждат като получени при взаимодействие на:

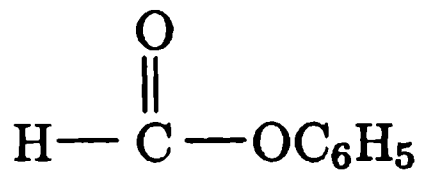
– мастни киселини (наситени и ненаситени) с алкохоли и феноли:



етилацетат

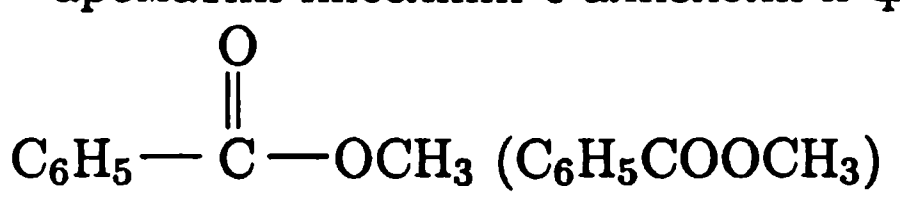


метилпропеноат (метилакрилат)

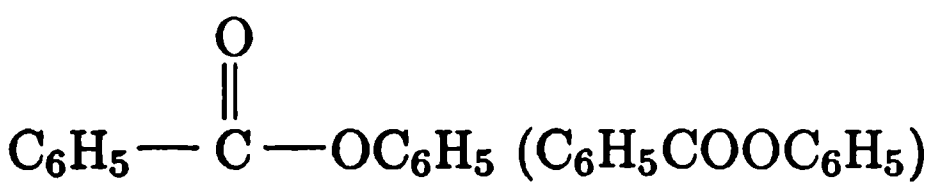


фенилформиат

– ароматни киселини с алкохоли и феноли:



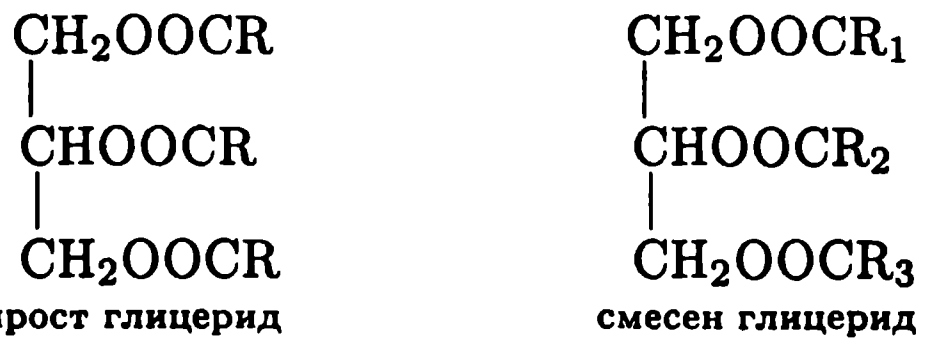
метилбензоат



фенилбензоат

Някои естери са съставна част на етеричните масла. Природните восъци са естери на висшите мастни киселини с висшите алкохоли. Мазнините са естери на глицерола с висшите мастни киселини. От наситените мастни киселини, влизащи в състава на природните мазнини, по-важни са палмитиновата ($C_{15}H_{31}COOH$), стеариновата ($C_{17}H_{35}COOH$) и маслената (бутанова, C_3H_7COOH) киселина, а от ненаситените киселини – олеиновата ($C_{17}H_{33}COOH$), линоловата ($C_{17}H_{31}COOH$) и линоленовата ($C_{15}H_{29}COOH$) киселина, съдържащи в молекулите си съответно една, две и три двойни връзки.

Киселините в състава на мазнините са винаги с четен брой въглеродни атоми и права въглеродна верига. Мазнините не са индивидуални химични съединения и по тази причина нямат определени стойности на физичните константи. В твърдите мазнини преобладават глицеридите на наситените мастни киселини, а в течните масла – глицеридите на ненаситените и полиненаситените мастни киселини.



прост глицерид **смесен глицерид**

При кипене с вода в присъствие на катализатор (MgO, ZnO) и под налягане мазнините се хидролизират:

$$C_3H_5(OOCR)_3 + 3HOH \xrightarrow{cat.} C_3H_5(OH)_3 + 3RCOOH$$

Ако хидролизата на мазнините се извърши в присъствие на еквивалентно количество алкална основа, се получават глицерол и алкални соли на киселините – сапуни. Тази реакция е известна като *осапунване на мазнините*:

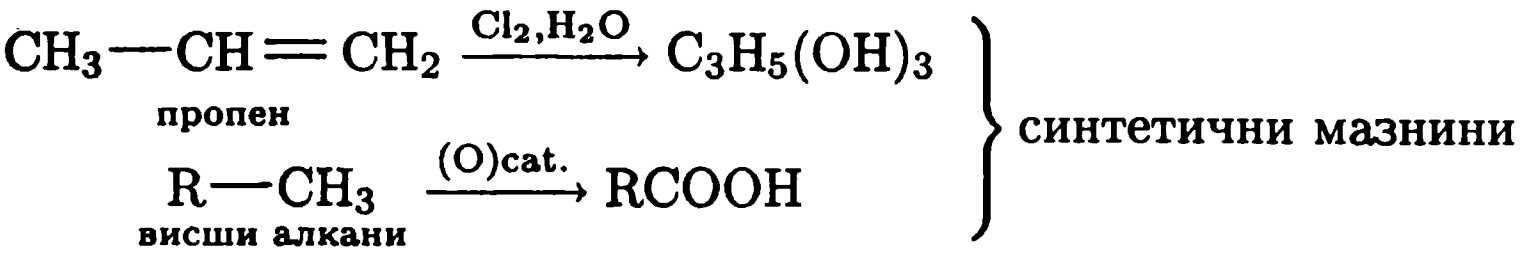
$$\underset{\text{тристеаринов естер на глицерола (тристеарин)}}{C_3H_5(OOCC_{17}H_{35})_3} + 3NaOH \xrightarrow{t^\circ} C_3H_5(OH)_3 + \underset{\text{натриев стеарат (сапун)}}{3C_{17}H_{35}COONa}$$

Натриевите сапуни са твърди, а калиевите – течни и полутечни.

Освен мазнините има и **сложни липиди**. Такива са **фосфолипидите**: при тях една от HO-групите на глицерола е естерифицирана с фосфорна киселина, която от своя страна е естерифицирана с холин (лецитини) и коламин или 2-аминоетанол (кефалини).

холин **коламин**

За технически цели мазнини се синтезират от нефтени продукти:



Низшите и средните естери са течности с приятна миризма, малко разтворими във вода. Те са добри разтворители на много органични съединения. Тъй като не образуват водородни връзки помежду си, те кипят при по-ниска температура от карбоксилните киселини с близка молекулна маса.

Естерите са неутрални съединения. В кисела среда се хидролизират обратимо, а в алкална – необратимо:

$$CH_3COOC_2H_5 + H_2O \overset{H^+}{\rightleftharpoons} CH_3COOH + C_2H_5OH$$

$$CH_3COOC_2H_5 + \underbrace{Na^+ + OH^-} \longrightarrow \underbrace{CH_3COO^- + Na^+} + C_2H_5OH$$

При взаимодействие на естерите с амоняк (амонолиза) се получават киселинни амиди:

$$\underset{\text{етилацетат}}{CH_3COOC_2H_5} + NH_3 \longrightarrow \underset{\text{ацетамид}}{CH_3CONH_2} + C_2H_5OH$$

Киселинни амиди

Киселинните амиди са производни на карбоксилните киселини, в чиито молекули хидроксилната група от карбоксилната е заместена с амино-група. Амидите са твърди вещества (течен е само формамидът $HCONH_2$). Имат висока температура на топене и кипене поради образуване на междумолекулни водородни връзки. Низшите амиди са добре разтворими във вода, а средните – само при загряване.

Познати са както мастни, така и ароматни амиди: CH_3CONH_2 – ацетамид (етанамид), $CH_2{=}CH{-}CONH_2$ – акриламид (пропенамид), $C_6H_5CONH_2$ – бензамид. Показаните наименования се образуват от корена на латинското название на съответната киселина и наставката **-амид**.

Амидите се получават при:

1. Взаимодействие на киселинни халогениди и анхидриди с амоняк

$$CH_3COCl + 2NH_3 \longrightarrow CH_3CONH_2 + NH_4Cl$$

$$(CH_3CO)_2O + NH_3 \longrightarrow CH_3CONH_2 + CH_3COOH$$

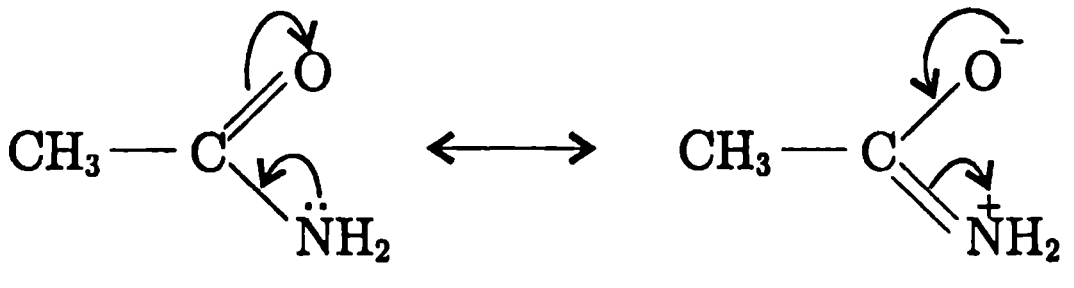
2. Обезводняване на амониеви соли

$$CH_3COONH_4 \xrightarrow{t^\circ} CH_3CONH_2 + H_2O$$

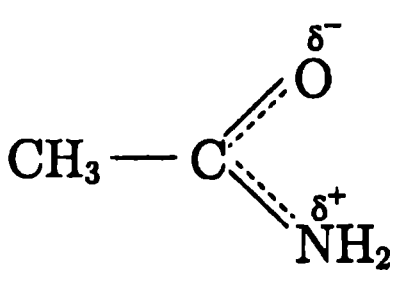
3. Амонолиза на естери

$$\underset{\text{етилбензоат}}{C_6H_5COOC_2H_5} + NH_3 \longrightarrow \underset{\text{бензамид}}{C_6H_5CONH_2} + C_2H_5OH$$

Амидите са неутрални вещества, което се обяснявя с техния строеж (p,π-спрежение)



гранични структури



реална структура

Амидната група има плосък строеж, който допринася за делокализацията на необобщената електронна двойка при азотния атом. В резултат на p,π-спрягането в молекулата на амидите се понижава електронната плътност при азотния атом, а оттам и базичния им характер. Връзките между въглерода и кислорода и между въглерода и азота са частично двойни.

В кисела и в алкална среда амидите се хидролизират съответно до киселини и соли:

$$CH_3CONH_2 + HCl + H_2O \longrightarrow CH_3COOH + NH_4Cl$$

$$CH_3CONH_2 + NaOH \longrightarrow CH_3COONa + NH_3$$

При загряване на амидите с обезводняващи реагенти се получават нитрили:

$$CH_3CONH_2 \xrightarrow[(P_2O_5)]{t^\circ} CH_3CN + H_2O$$

Нитрили

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≡N се нарича нитрилна или циано-група.

Въглеродният и азотният атом в циано-групите са в *sp*-хибридно състояние.

Нитрилите са течности или твърди вещества с характерна миризма. Нитрилът на мравчената киселина (формонитрилът, познат като циановодород или синилна киселина) H—C≡N е безцветна течност ($t_k = 26\,^\circ C$), с миризма на горчиви бадеми. Циановодородът и неговите алкални соли са силно отровни вещества. Низшите нитрили са добре разтворими във вода. Имат висока температура на кипене, което се дължи на силно полярната нитрилна група.

Нитрилите се получават чрез обезводняване на киселинни амиди и при взаимодействие на халогенопроизводни с алкални цианиди:

$$\underset{\text{бензамид}}{C_6H_5CONH_2} \xrightarrow[(P_2O_5)]{t^\circ} \underset{\text{бензонитрил}}{C_6H_5CN} + H_2O$$

$$\underset{\text{хлороетан}}{CH_3CH_2Cl} + KCN \longrightarrow \underset{\text{пропаннитрил}}{CH_3CH_2CN} + KCl$$

Нитрилите лесно се хидролизират във водни разтвори на киселини или основи. Получават се съответно киселини и соли:

$$\underset{\substack{\text{ацетонитрил}\\ \text{етаннитрил}}}{CH_3CN} + HCl + 2H_2O \longrightarrow CH_3COOH + NH_4Cl$$

$$CH_3CN + NaOH + H_2O \longrightarrow CH_3COONa + NH_3$$

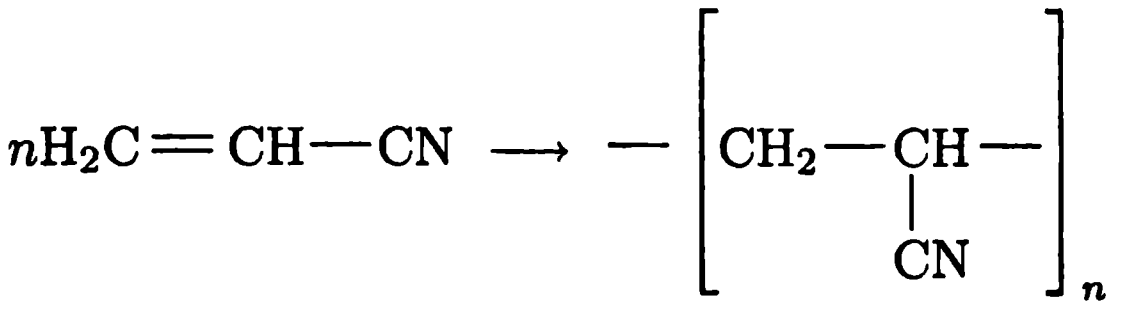
При хидриране в присъствие на катализатори нитрилите се превръщат в първични амини:

$$CH_3CN + 2H_2 \longrightarrow CH_3CH_2NH_2$$

Циановодородът се смесва с водата във всяко отношение. Проявява слаби киселинни свойства. С основи образува соли, наречени цианиди:

$$HCN + KOH \rightleftarrows KCN + H_2O$$

Голямо практическо приложение намира акрилонитрилът – като изходна суровина за получаване на полиакрилонитрилни влакна (ПАН):



Хидроксикарбоксилни киселини

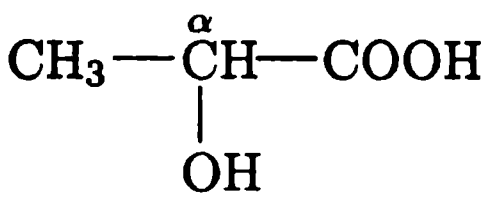
Хидроксикарбоксилните киселини могат да се разглеждат като произлезли от карбоксилни киселини, във въглеводородния остатък на които един или повече водородни атоми са заместени с хидроксилни групи. Те са двуфункционални съединения.

В зависимост от вида на въглеводородния остатък хидроксикарбоксилните киселини се разделят на две големи групи: **мастни** (млечна киселина) и **ароматни** (салицилова киселина).

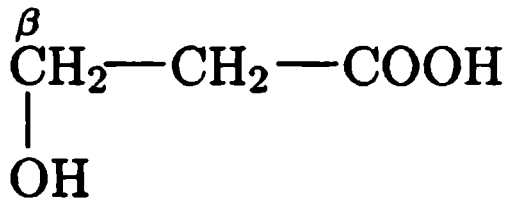
Хидроксикиселините са много разпространени в природата. В свободно състояние или под формата на соли и естери те се срещат в растителните и в животинските организми.

Мастни хидроксикарбоксилни киселини

Наименованията на мастните хидроксикиселини се образуват, като към названията на съответните карбоксилни киселини се прибави представката **хидрокси-**. Мястото на хидроксилната група се отбелязва или с цифра по систематичната номенклатура, или с буква от гръцката азбука в тривиалното наименование на съответната мастна карбоксилна киселина. Например:

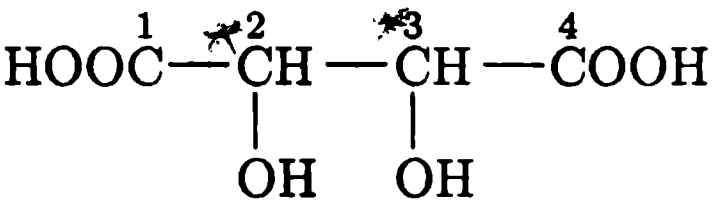


α-хидроксипропионова к-на (млечна к-на)
2-хидроксипропанова киселина



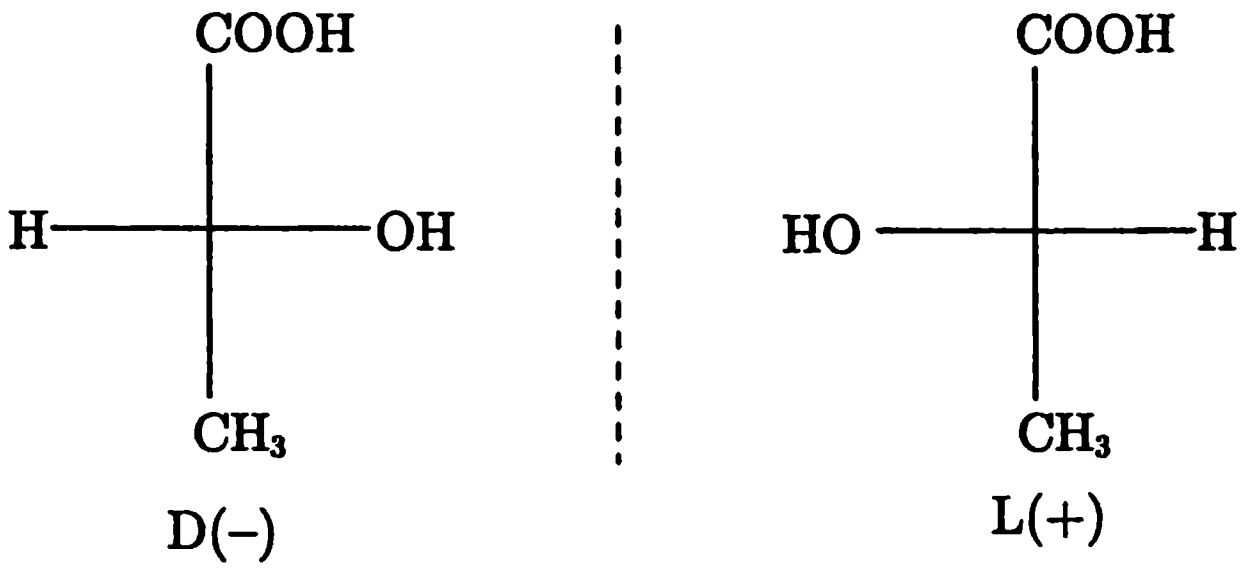
β-хидроксипропионова киселина
3-хидроксипропанова киселина

Много от хидроксикиселините имат тривиални наименования. Например 2-хидроксипропановата киселина е известна повече като млечна киселина. 2,3-Дихидроксибутандиовата киселина е известна като винена киселина:



Винената киселина е дихидроксидикарбоксилна киселина с два асиметрични въглеродни атома. Съдържа се във виното. Солите ѝ се наричат **тартарати** – от латинското название на киселината, acidum tartaricum. Виненият камък, който се образува на дъното в бъчвите, е калиев хидрогентартарат. Ако се обработи със солна киселина, се получава винена киселина. Калиево-натриевият тартарат, известен още като сегнетова сол, влиза в състава на Фелинговия разтвор.

При хидроксикиселините, съдържащи асиметричен въглероден атом, е възможна оптична изомерия. Например при млечната киселина са познати две оптичноактивни форми:



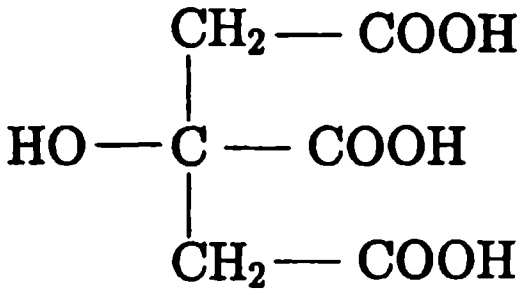
Ферментативна млечна киселина — Мускулна млечна киселина

Млечната киселина е продукт на млечно-киселата ферментация на млякото, туршиите и др. храни, съдържащи въглехидрати. При усилена работа в мускулите се образува дясновъртящата оптично-активна форма на млечната киселина, L(+).

$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{\text{бактерии}} 2CH_3CH(OH)COOH$$

Солите на млечната киселина се наричат *лактати* от латинското наименование на киселината, acidum lacticum. Тонизиращо действие има желязо (II) лактатът (феролактатът).

Лимонената киселина, която е монохидрокситрикарбоксилна киселина, има важна роля при обмяната на веществата в живите организми (цикъл на Кребс).



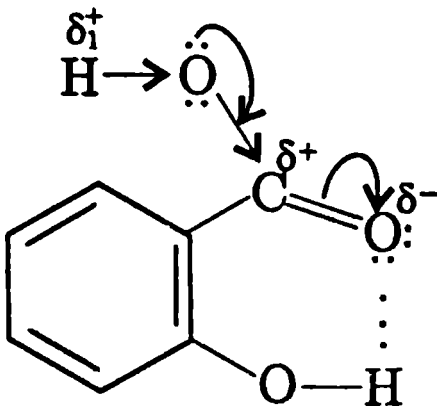
Лимонената киселина намира приложение в хранително-вкусовата промишленост заради приятния си кисел вкус, в медицината – като овкусител на лекарства, в текстилната промишленост – при багренето на тъкани и др. Широко известното и използвано *лимонтозу* всъщност е лимонена или винена киселина (калиев хидрогентартарат).

Ароматни хидроксикиселини. Салицилова киселина

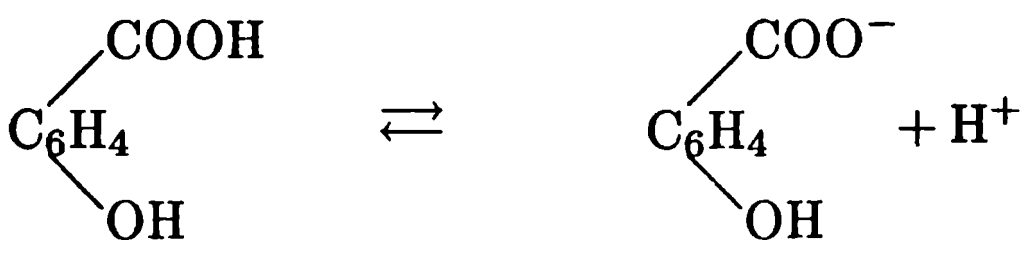
При ароматните хидроксикиселини карбоксилната и хидроксилната група са свързани непосредствено с ароматното ядро. Най-важният представител на тези киселини е салициловата киселина. Тя е получена за пръв път от върбата Salix alba, в кората и листата на която се съдържа.

1. Строеж

Салициловата киселина е по-силна от бензоената, поради вътрешномолекулното взаимодействие между карбоксилната и *о*-хидроксилната група. Вътрешномолекулната водородна връзка се образува с участието на водороден атом от фенолната ОН група и карбонилния кислороден атом от карбоксилната група. Това води до засилване на полярността на връзката О—Н в карбоксилната група и до стабилизиране на получения в резултат на дисоциацията салицилатен анион.

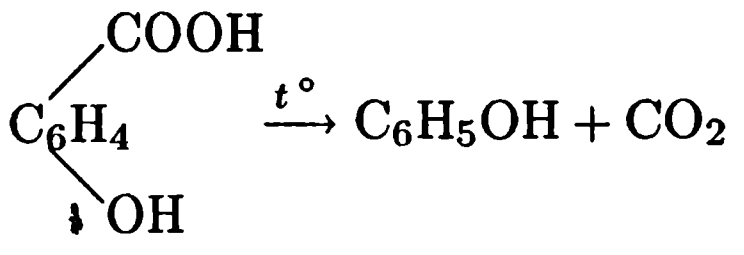


Във воден разтвор салициловата киселина се дисоциира електролитно, като в образувания анион съществува здрава вътрешномолекулна водородна връзка. Това допълнително го стабилизира и дисоциацията на киселината се улеснява:



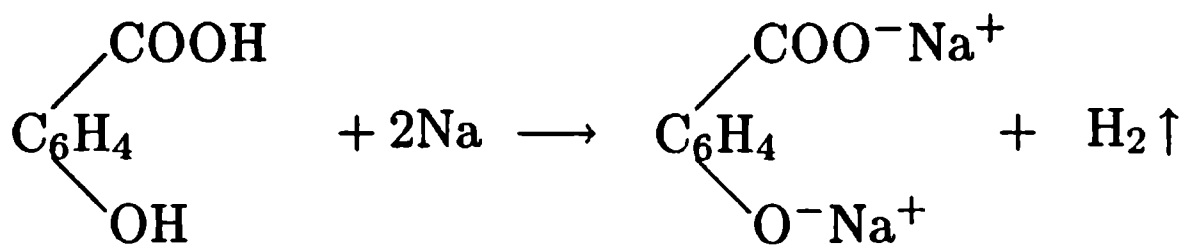
2. Свойства

Салициловата киселина е безцветно кристално вещество със сладък вкус. При слабо нагряване сублимира, а при висока температура се декарбоксилира:



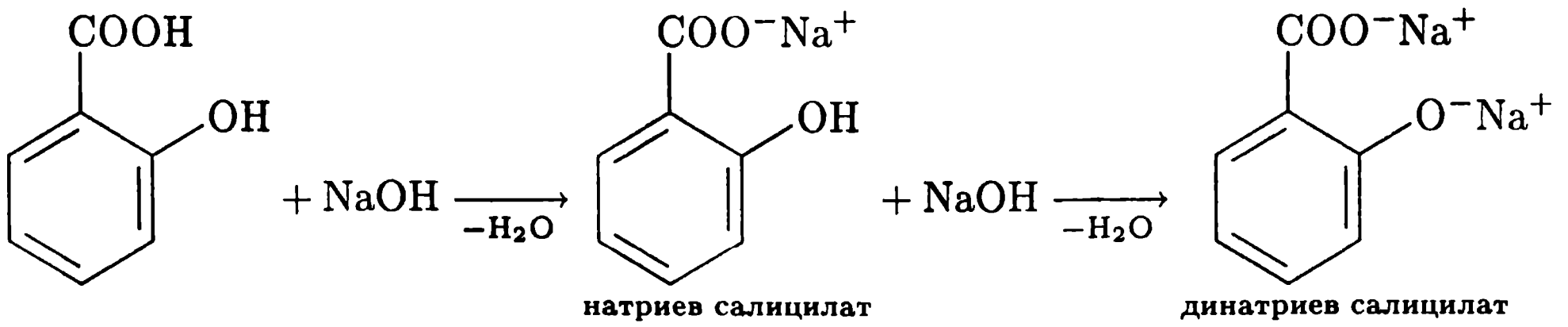
Малко разтворима е в студена вода. С повишаване на температурата разтворимостта ѝ чувствително се увеличава.

В стопено състояние салициловата киселина взаимодейства с активни метали, при което се получават соли, наречени салицилати:



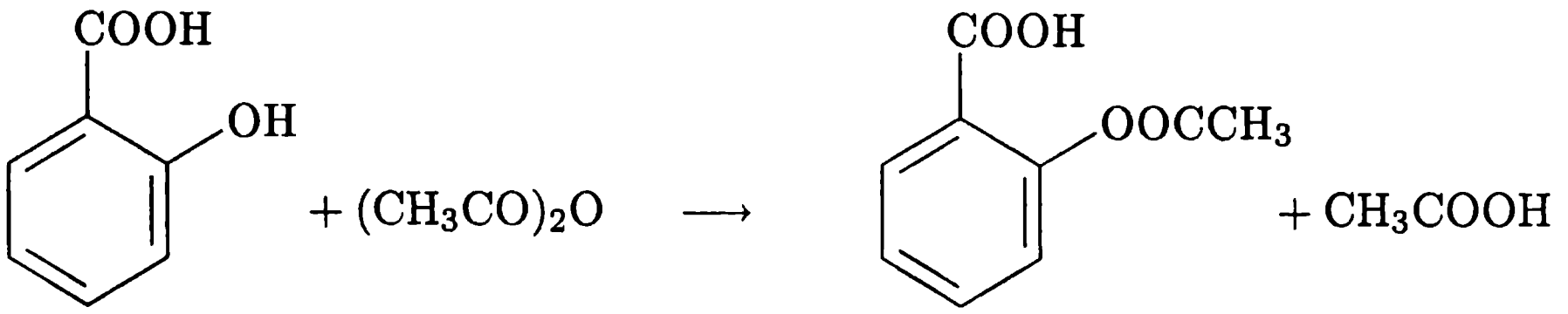
салицилова киселина — **динатриев салицилат**

Неутрализацията на салициловата киселина с алкални основи протича на два етапа:



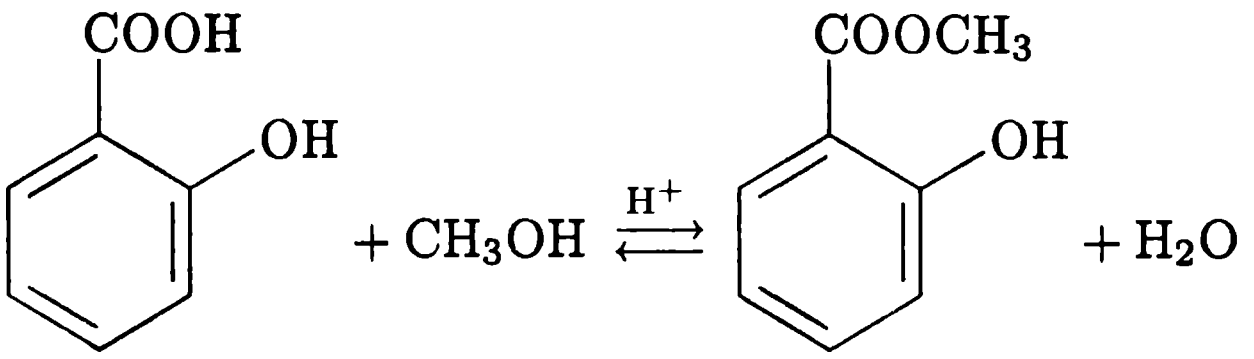
натриев салицилат — **динатриев салицилат**

Салициловата киселина се естерифицира както с алкохоли, така и с киселини. Естерът на салициловата киселина с оцетната киселина – аспиринът, е едно от най-популярните и най-често употребявани лекарства при простудни, ревматични, сърдечни заболявания, главоболие и др. На практика естерификацията се извършва с оцетен анхидрид или ацетилхлорид:

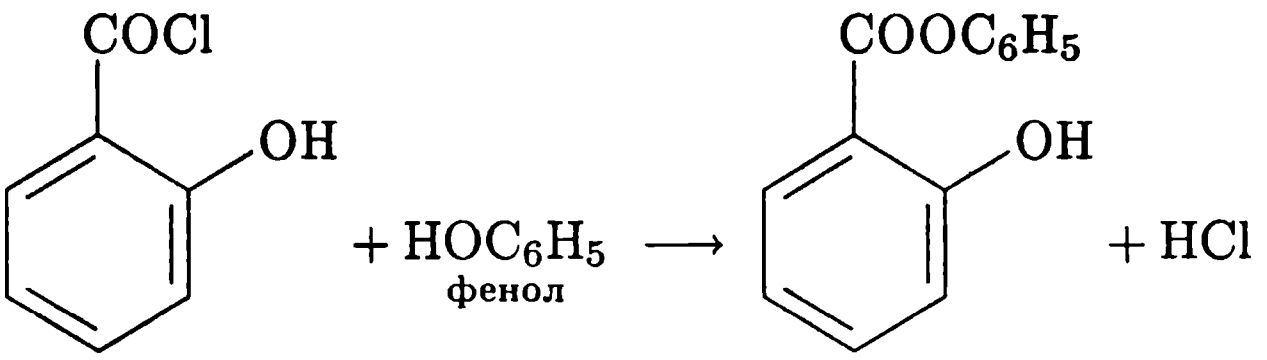


ацетилсалицилова киселина (аспирин)

При естерификация на салициловата киселина с метилов алкохол се получава метилсалицилат – лекарство, използвано при ставен ревматизъм.



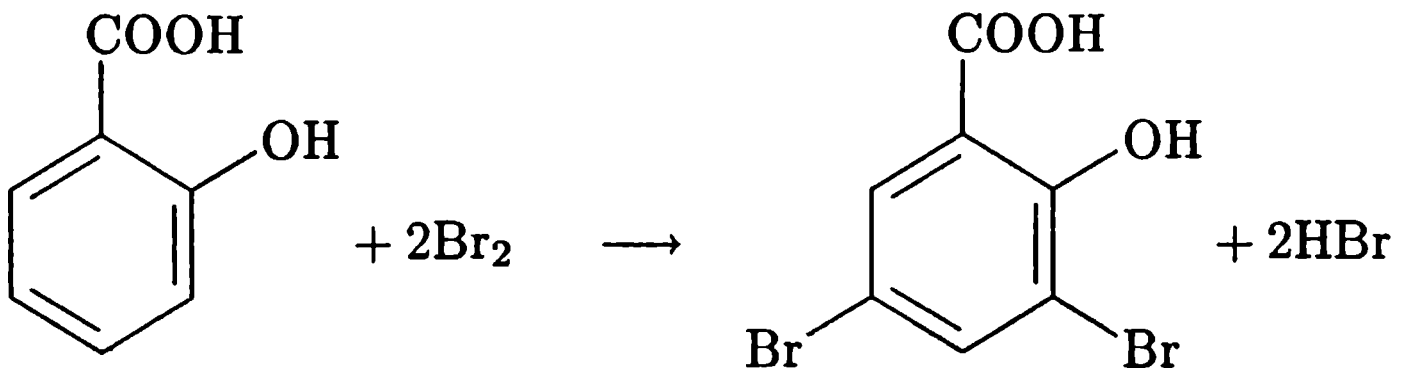
От киселинния хлорид на салициловата киселина и фенол се получава фенилсалицилат (салол), също лекарствено средство, което се прилага за дезинфекция на пикочните пътища:



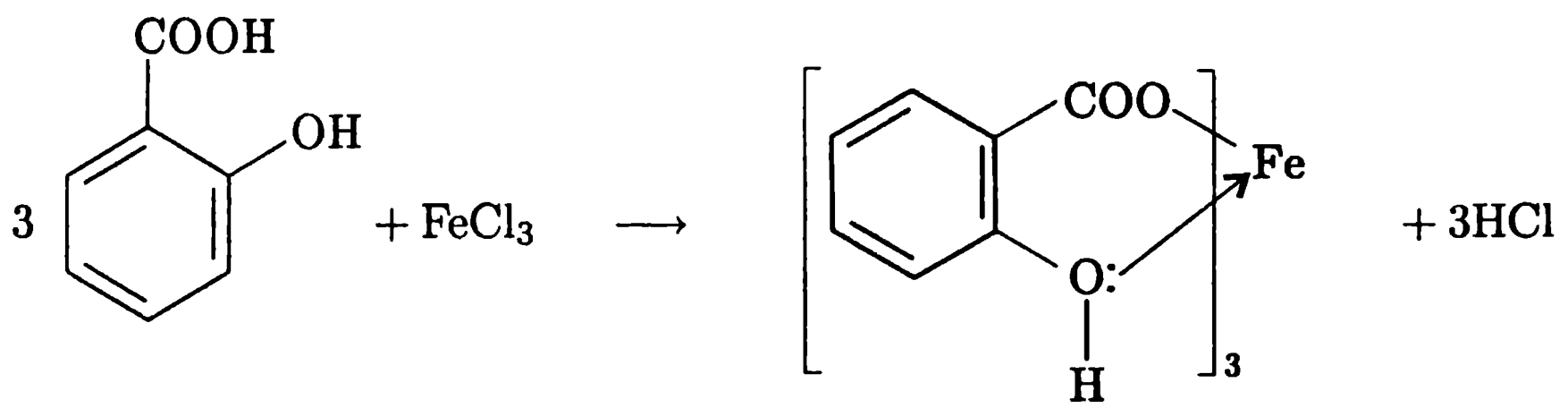
салицилхлорид

фенилсалицилат (салол)

Ароматните свойства на салициловата киселина се обуславят от ароматното ѝ ядро. Местата, където се извършва заместването, се определят от влиянието на двете функционални групи. Карбоксилната група ориентира на *m*-място, а фенолната на *o*- и *p*-място. Двете ориентации съвпадат на 3 и 5 местата в ароматното ядро. По-силно влияние върху реактивоспособността на бензеновото ядро има хидроксилната група. Например при взаимодействие с бромна вода се получава бяла утайка от 3,5-дибромо-2-хидроксибензоена киселина (3,5-дибромосалицилова киселина).



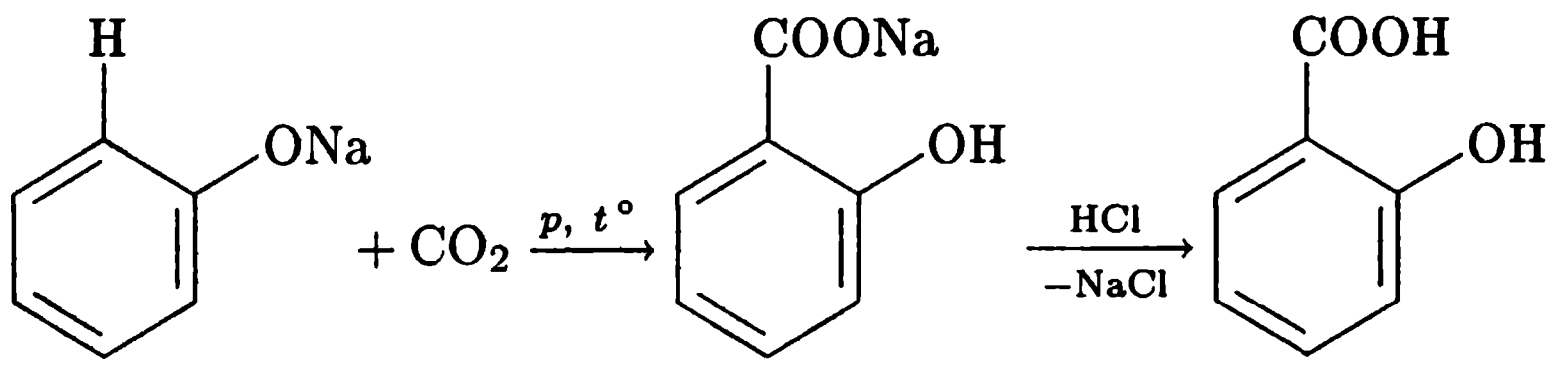
При взаимодействие на салициловата киселина с железен трихлорид се получава характерно виолетово оцветяване (качествена реакция за нейното разпознаване).



желязо (III) трисалицилат

3. Получаване

Основен метод за получаване на салициловата киселина е методът на Колбе. Той се основава на взаимодействието на сух натриев феноксид с въглероден диоксид под налягане и нагряване. Полученият натриев салицилат се обработва със солна киселина:



Салициловата киселина има антисептично и бактерицидно действие, затова се използва за консервиране на хранителни продукти. Много от нейните соли и естери са лекарствени средства с антиревматично и обезболяващо действие.

АМИНОКАРБОКСИЛНИ КИСЕЛИНИ

Аминокиселините (АК) са заместени (субституирани) карбоксилни киселини (КК), т.е. един или повече водородни атоми от въглеводородния им остатък са заместени с аминогрупи.

КЛАСИФИКАЦИЯ И НАИМЕНОВАНИЯ

В зависимост от въглеводородния остатък АК се делят на **мастни** (**наситени** и **ненаситени**) и **ароматни.** Най-разпространени са тези с една $—NH_2$ и една —COOH група. Срещат се и **моноаминодикарбоксилни, диаминомонокарбоксилни киселини** и т.н.

Наименованията на АК по номенклатурата на IUPAC се образуват, като въглеродната верига се номерира, с начало карбоксилния въглероден атом. След това се означава аминогрупата. Пред наименованието на съответната КК се поставя представката **амино-**. Ако се използва тривиалното наименование на КК, въглеродната верига се означава с гръцките букви α-, β-, γ-, δ-, ε- и т.н., като се започва от въглеродния атом, съседен на карбоксилния:

$HOOC^{1}—CH_2^{2}—CH_2^{3}—CH_2^{4}—CH_2^{5}—NH_2$ — 5-аминопентанова киселина (δ-аминовалерианова киселина)

$H_2N—CH_2—COOH$ аминоетанова (аминооцетна) киселина, глицин, гликокол;

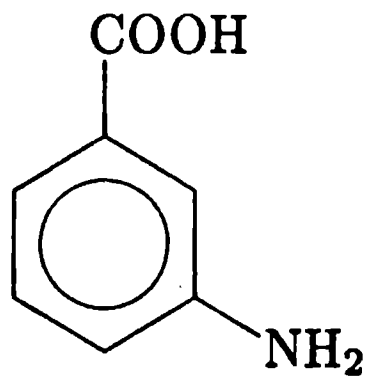
$H_3C—CH(NH_2)COOH$ 2-аминопропанова (α-аминопропионова) киселина, аланин;

$H_2N—CH_2—CH_2—COOH$ 3-аминопропанова (β-аминопропионова) киселина, β-аланин;

$H_2N—CH_2—CH_2—CH_2—COOH$ 4-аминобутанова (γ-аминомаслена) киселина.

При ароматните АК номерирането на ароматното ядро започва от въглеродния атом, свързан с карбоксилната група, така че аминогрупата да получи възможно най-малък номер. Например:

2-аминобензоена киселина (*o*-аминобензоена киселина)

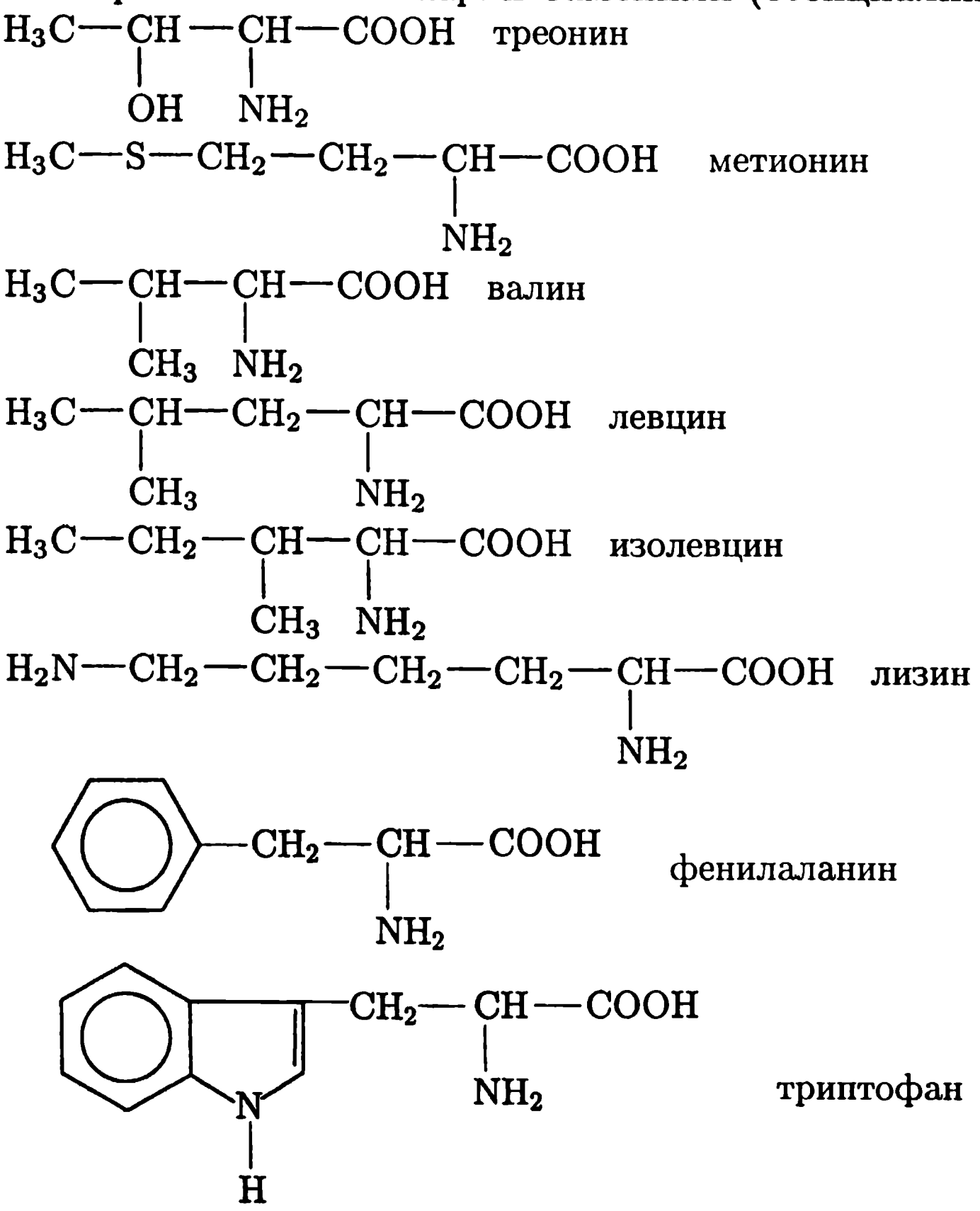


3-аминобензоена киселина (*m*-аминобензоена киселина)

Този тип аминокиселини не участва в изграждането на пептиди и белтъци.

Известни са 75 АК. От тях 20 участват в изграждането на белтъците и се наричат **природни**. *Природните АК са α-АК, и то с* L-*конфигурация*. Много от тях имат тривиални названия, свързани с обектите, от които са изолирани за първи път, или отнасящи се до техни характерни свойства. Например наименованието на глицина е свързано със сладкия му вкус (от гръцки „гликос" – сладък). Същевременно глицинът е изолиран от туткал и това, заедно със сладкия му вкус, е причина за другото му тривиално наименование – гликокол (сладко лепило). Левцинът, $(CH_3)_2CHCH_2CH(NH_2)COOH$, е получен от казеина на млякото (от гръцки „левкос" – бял). Цистеинът, $HSCH_2CH(NH_2)COOH$, е изолиран от камъни в жлъчния мехур (от гръцки „цистис" – мехур) и т.н.

Част от природните АК не се синтезират в човешкия организъм, а трябва да се внасят с храната. Това са т.нар. **незаменими (есенциални)** АК. Такива са:

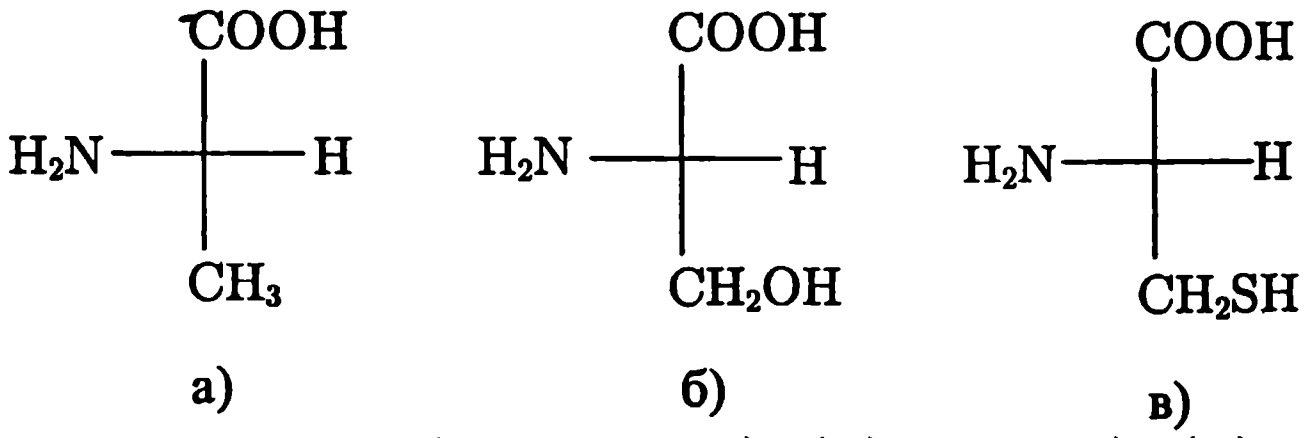


ИЗОМЕРИЯ

Верижна изомерия – пример за такива изомери са аминокиселините левцин и изолевцин, чиито формули са показани по-горе.

Позиционна изомерия – този тип изомерия съществува при аминокиселините аланин и *β*-аланин.

Оптична изомерия – наблюдава се, когато в молекулата има асиметричен въглероден атом. Всички α-АК, изграждащи белтъците, с изключение на глицина, съдържат по един, а изолевцинът и треонинът – по два асиметрични въглеродни атома. Независимо от L-конфигурацията си α-АК могат да въртят плоскостта на поляризираната светлина надясно или наляво. Например:



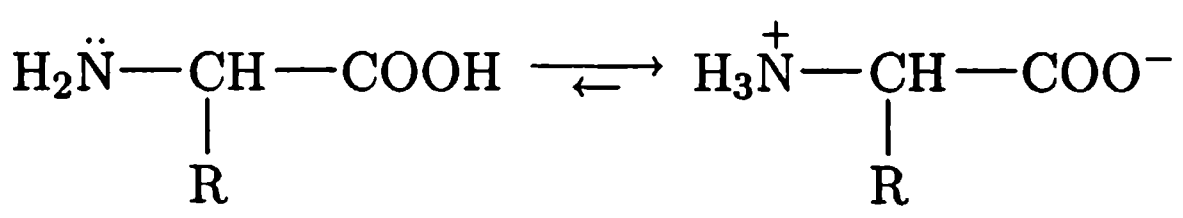
а) б) в)

Фишерови проекционни формули на: а) L(+) аланин; б) L(−) серин; в) L(−) цистеин

СВОЙСТВА

Строеж и физични свойства

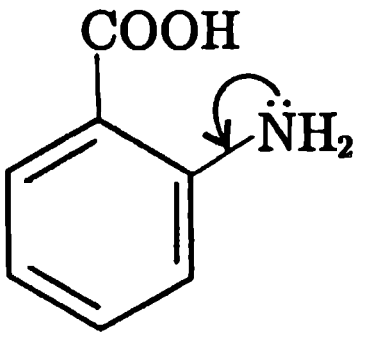
В α-АК се извършва вътрешномолекулна неутрализация между двете противоположни по характер групи. Карбоксилната група се депротонира и отделеният H^+ се присъединява към неподелената електронна двойка на аминогрупата по донорно-акцепторния механизъм:



нейонна форма **двуполюсен йон (бетаинова структура)**

Във воден разтвор равновесието е изместено към двуполюсните йони. При нормални условия α-АК са в твърдо агрегатно състояние като кристалната им решетка е изградена само от двуполюсни йони, фиксирани чрез здрави Кулонови взаимодействия. *Йонният строеж на тези АК определя: висока температура на топене (между* 200 *и* 300 °C*); добра разтворимост във вода и ниска в етер; нелетливост – невъзможност да бъдат дестилирани дори под вакуум.* Последното се обяснява с факта, че вътрешномолекулните връзки се разкъсват преди здравите Кулонови връзки между двуполюсните йони. Например температурата на топене на глицина е 292 °C, а на оцетната киселина, чието производно е той, е само 16,7 °C.

За ароматните АК не е характерна вътрешномолекулната неутрализация. Причина за това е, че неподелената p-електронна двойка на азотния атом образува с π-електроните на ароматното ядро общ електронен облак (p,π-спрежение, $+M$ на аминогрупата, както в молекулата на анилина):



$-I_{NH_2}$ и $+M_{NH_2}$

Аминогрупата при ароматните АК е с по-слабо изразени основни свойства, двуполюсната структура не е характерна за тях и температурата им на топене е много по-ниска от тази на α-АК. Например температурата на топене на *о*-аминобензоената киселина е 145 °С.

Много от аминокиселините имат сладък вкус.

Химични свойства

Водните разтвори на АК имат *неутрален характер и не променят цвета на неутралния лакмус.* Наличието на две противоположни по характер функционални групи в молекулата на АК определя *амфотерния им характер.* Те реагират както с киселини, така и с основи, при което се получават соли:

$$\underset{\text{глицин}}{H_2\ddot{N}CH_2COOH} + \underbrace{H^+ + Cl^-}_{} \rightleftarrows \underbrace{H_3\overset{+}{N}CH_2COOH + Cl^-}_{\text{глицинхидрохлорид (комплексна сол)}} \quad \text{амониева сол}$$

$$\underbrace{H_2NCH_2COO^- + H^+}_{\uparrow\downarrow\ H_2NCH_2COOH} + \underbrace{Na^+ + OH^-}_{} \rightleftarrows \underbrace{H_2NCH_2COO^- + Na^+}_{\text{натриев глицинат (нормална сол)}} + H_2O$$

В кисела среда АК се превръщат в катиони, а в алкална – в аниони. При определено pH АК е изцяло под формата на двуполюсни йони. Тази стойност на pH е различна за всяка АК. Това е т.нар. **изоелектрична точка** (pI). Тя зависи от влиянието на въглеводородния остатък – R.

$$\underset{\text{катионна (киселинна) форма pH < pI}}{\overset{+}{H_3N}\underset{R}{\underset{|}{C}}HCOOH} \underset{+H^+}{\overset{+OH^-/-H_2O}{\rightleftarrows}} \underset{\text{двуполюсен йон pH = pI}}{\overset{+}{H_3N}\underset{R}{\underset{|}{C}}HCOO^-} \underset{+H^+}{\overset{+OH^-/-H_2O}{\rightleftarrows}} \underset{\text{анионна (основна) форма pH > pI}}{\ddot{H_2N}\underset{R}{\underset{|}{C}}HCOO^-}$$

Моноаминомонокарбоксилните киселини имат pI при pH = 5,9 до pH = 6,1. Киселинната форма на АК е *двуосновна киселина.* При постепенно повишаване на pH (прибавяне на основа) се дисоциират $2H^+$. След дисоциацията на първия H^+ тя се превръща в двуполюсен йон. Двуполюсният йон дисоциира H^+ при pH > pI, на практика в основна среда. Така АК се превръща в анионна форма, която е *двувалентна основа.*

Вследствие на амфотерните си свойства *АК и най-вече изградените от тях белтъци са важни буфери в организма.* Те поддържат оптимална среда за протичане на жизнените процеси, като свързват излишните H^+ и OH^-, които възникват в клетките вследствие на метаболизма, и нарушават обмяната на веществата.

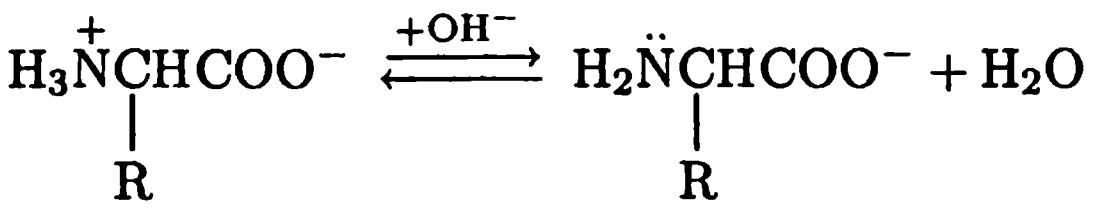
АК проявяват свойствата, характерни за карбоксилната и аминогрупата в молекулата им.

Свойства на карбоксилната група

Това са свойства общи за АК, КК и неорганичните киселини (НК). Към тях се отнасят:

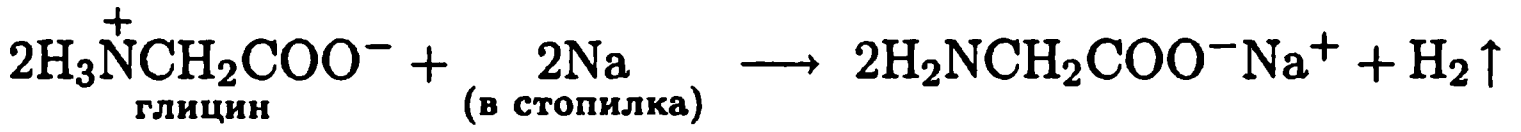
1. Дисоциация на H^+

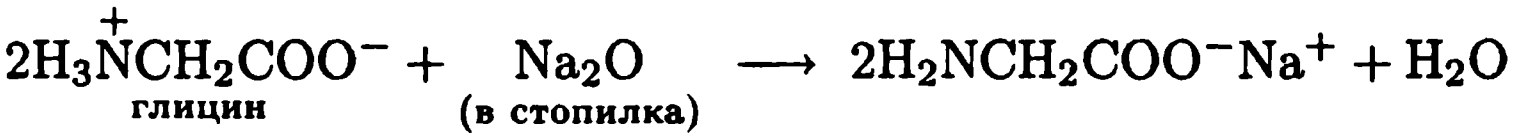
За различните киселини се извършва с различна степен на електролитна дисоциация (α) и при различни условия. НК според α се класифицират като силни ($\alpha > 30\%$), средни ($3\% < \alpha < 30\%$) и слаби ($\alpha < 3\%$). Монокарбоксилните киселини са слаби електролити. АК във воден разтвор съществуват предимно като двуполюсни йони. Дисоциират H^+ при pH > pI, което на практика означава основна среда:



2. Образуване на соли

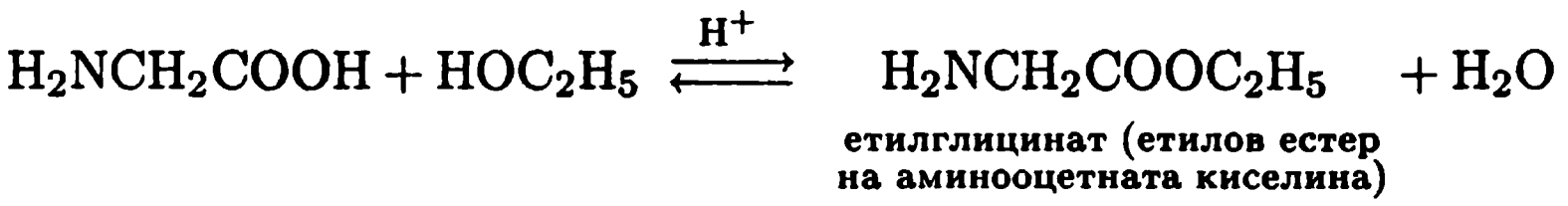
Соли се образуват при взаимодействието на АК, КК и НК с активни метали (окислително действащите оксокиселини разтварят и слабоактивни метали), с основни оксиди и с хидроксиди (реакцията с NaOH е показана по-горе):





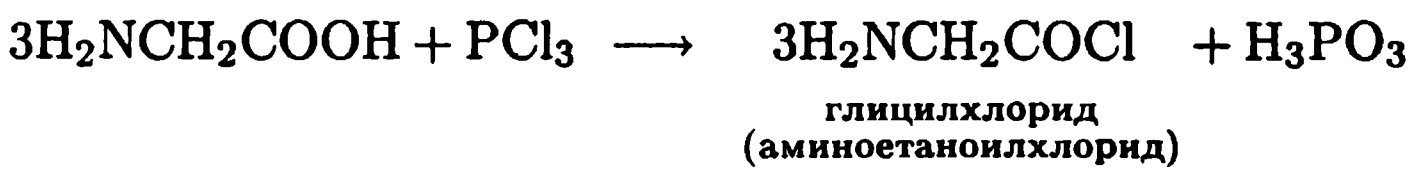
3. Естерификация

Реакцията протича обратимо в присъствие на катализатор к.H_2SO_4:

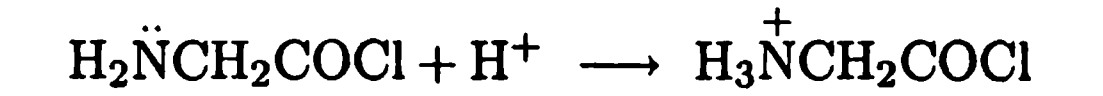


4. Получаване на киселинни халогениди

Хидроксилната група на АК и КК се замества с халогенен атом:

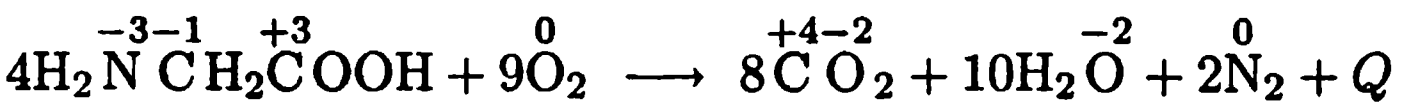


Както се вижда от това уравнение, киселинният хлорид се получава в киселинна среда и е протониран:



5. Горене

Това свойство е общо за АК и КК:



6. Кондензационни процеси

Някои от КК се кондензират с диамини (например адипиновата киселина и хексаметилендиаминът се поликондензират до синтетичното влакно найлон, вж. „Карбоксилни киселини"), а АК се поликондензират помежду си и образуват пептиди и белтъци.

Свойства на аминогрупата

Това са общите свойства на АК и амините. Те се изразяват в:

1. Взаимодействие с киселини

В резултат на това взаимодействие се получават амониеви соли. Реакцията със солна киселина е показана по-горе.

2. Взаимодействие с алдехиди

Получават се съединения с имино-група:

$$HOOCCH_2N\boxed{H_2+O}=CH_2 \longrightarrow HOOCCH_2N=CH_2 + H_2O$$

формалдехид

3. Горене

Амините изгарят както АК до CO_2, H_2O и N_2.

Освен изброените свойства, характерни за карбоксилните киселини и аминогрупата, АК проявяват и **специфични свойства**. Това са: *буферно действие,* образуване *на двуполюсни йони, образуване на пептиди, полипептиди и белтъци.*

Теоретично пептидите се получават при взаимодействие на аминогрупата от една АК и карбоксилната група на друга АК, при което се отделя вода. Получават се дипептиди, трипептиди и т.н. Полипептидите съдържат голям брой АК-остатъци, които в живите организми са само от α-АК.

$$\underset{\text{глицин (Gly)}}{H_2NCH_2CO}\boxed{OH+H}NHCH(CH_3)COOH \longrightarrow \underset{\text{N-край}}{H_2N}CH_2CONHCH(CH_3)\underset{\text{C-край}}{COOH} + H_2O$$

аланин (Ala) **глицилаланин (Gly-Ala)**

При кондензацията на АК се получават изомерни пептиди, в които последователността на свързване на АК е различна. Например глицилаланинът има изомер аланилглицин (Ala-Gly). Ако с A, B и C се означат молекулите на три α-АК, в зависимост от последователността на свързване са възможни 6 изомерни трипептида:

A–B–C B–A–C C–A–B C–B–A B–C–A A–C–B

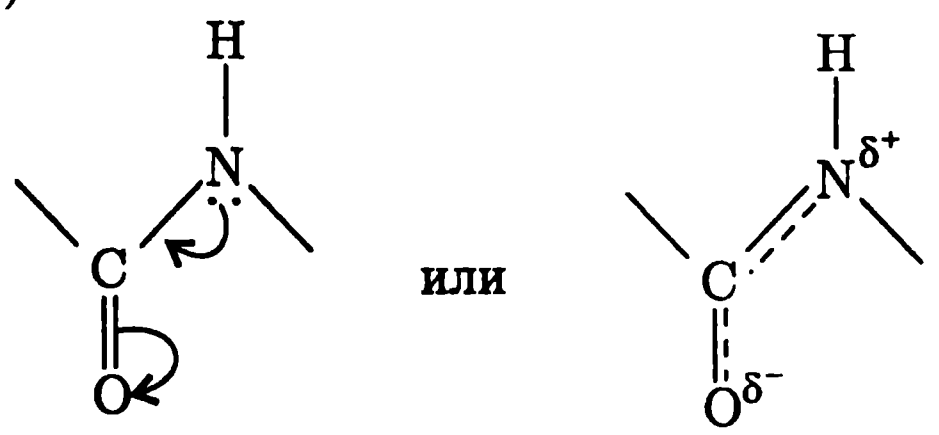
При 4 АК-остатъка броят на изомерите е 24, а при 10 – над 3,5 милиона! Вижда се колко голямо е разнообразието в аминокиселинната последователност на молекулите на белтъците при отделните живи организми.

In vitro синтезът на пептиди може да се извърши с помощта на производни на АК, например по следната схема:

$$H_2NCH(CH_3)CO\boxed{OC_2H_5+H}\underset{\text{Gly}}{NHCH_2COOH} \longrightarrow H_2NCH(CH_3)CONHCH_2COOH + C_2H_5OH$$

етилов естер на Ala **аланилглицин (Ala-Gly)**

Връзката —CO—NH—, която свързва два АК-остатъка се нарича *пептидна (амидна)*. Кислородният и азотният атоми, които я изграждат, са в sp^2-хибридно състояние и са разположени в една равнина. В пептидната връзка се извършва p,π-спрежение. Това означава, че връзките C—N и C—O имат частично двоен характер (кратност 1 1/2):



Качествена реакция за откриване на пептидната връзка е биуретовата реакция: ако в алкален разтвор на пептид се добави меден сулфат се получава синьо-виолетово до червено-виолетово оцветяване, в зависимост от броя на пептидните връзки.

Трипептид с важно биологично значение е *глутатионът* – γ-глутаминилцистеинилглицин:

Глутатионът се съдържа в почти всички клетки и е част от важна редокс-система. Лесно се окислява до дисулфид, който може да се редуцира обратно до глутатион:

$$2\text{Glu—SH} \underset{+2\text{H}[\text{H}^+],\ \text{редукция}}{\overset{-2\text{H}[\text{OH}^-],\ \text{окисление}}{\rightleftharpoons}} \text{Glu—S—S—Glu}$$

ПОЛУЧАВАНЕ

α-АК се получават по следните методи:

1. При хидролиза на белтъци

Хидролизата може да се извърши със солна киселина или с натриева основа. Следва разделяне на АК в получения хидролизат, например с помощта на хроматографски методи.

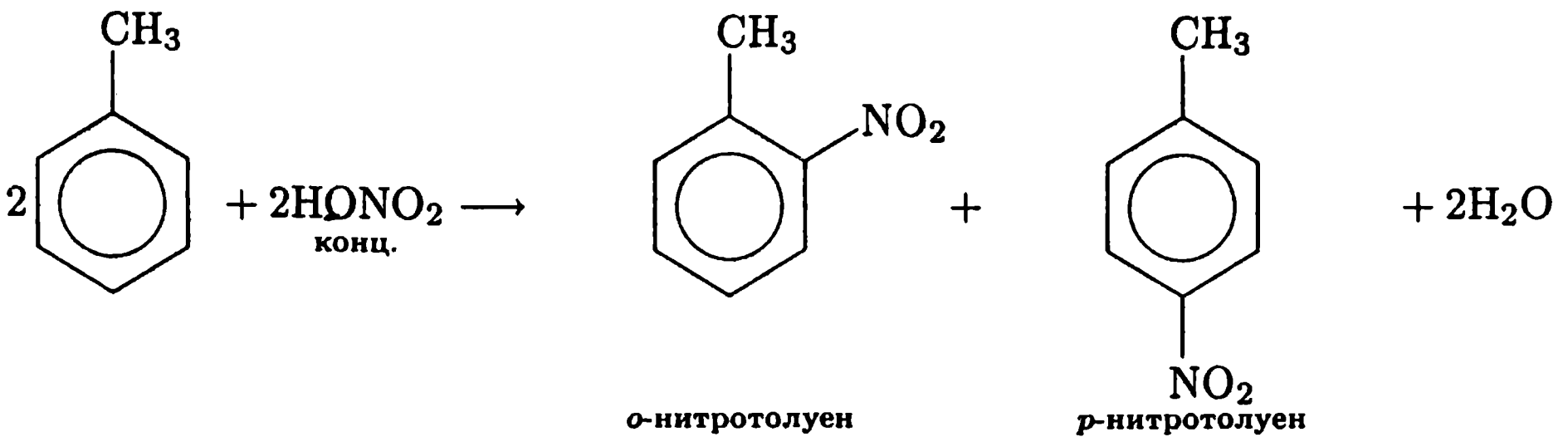
2. Метод на Габриел

По този метод АК се получават от съответните халогенокиселини и амоняк:

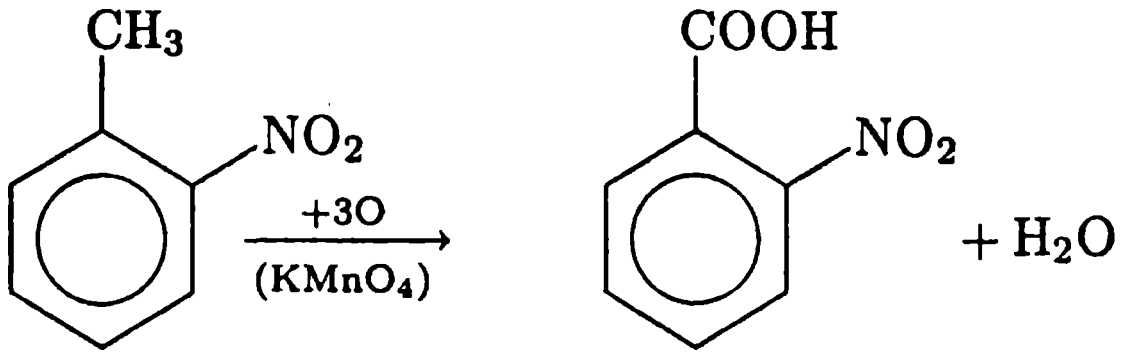
$$\text{RCHCOOH} + 2\text{NH}_3 \longrightarrow \text{RCHCOOH} + \text{NH}_4\text{Cl}$$
$$\quad\ |\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\quad\ \text{Cl}\qquad\qquad\qquad\quad \text{NH}_2$$

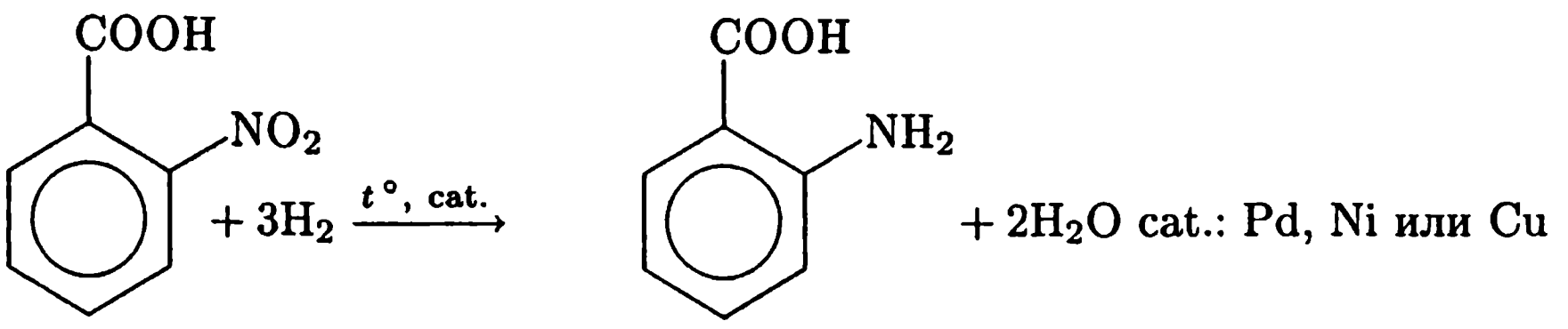
Ароматни АК се получават по следните методи

1. *o*-Аминобензоена киселина може да се получи от толуен по схемата:



o-нитротолуен — *p*-нитротолуен

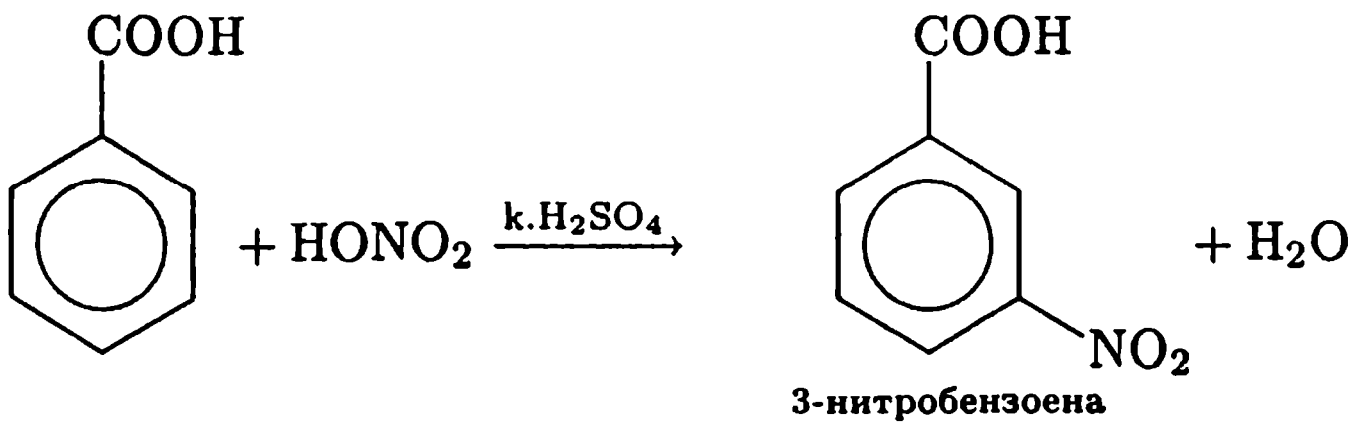




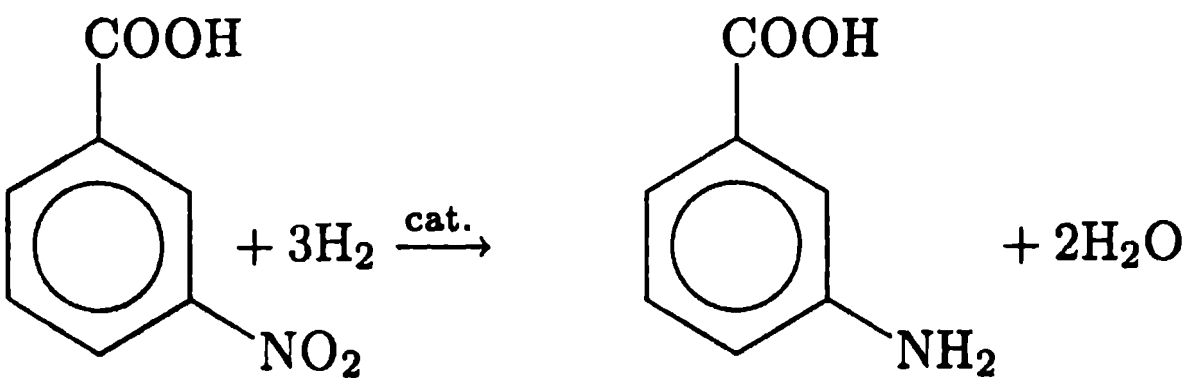
o-аминобензоена киселина

2. *p*-Аминобензоена киселина може да се получи от *p*-нитротолуен чрез окисление до *p*-нитробензоена киселина и последваща каталитична редукция до *p*-аминобензоена киселина, аналогично на горната схема.

3. *m*-Аминобензоена киселина може да се получи като бензоена киселина се нитрира до *m*-нитробензоена (— COOH е дезактивиращ *m*-ориентант) и след това нитро-групата се редуцира каталитично:



3-нитробензоена киселина

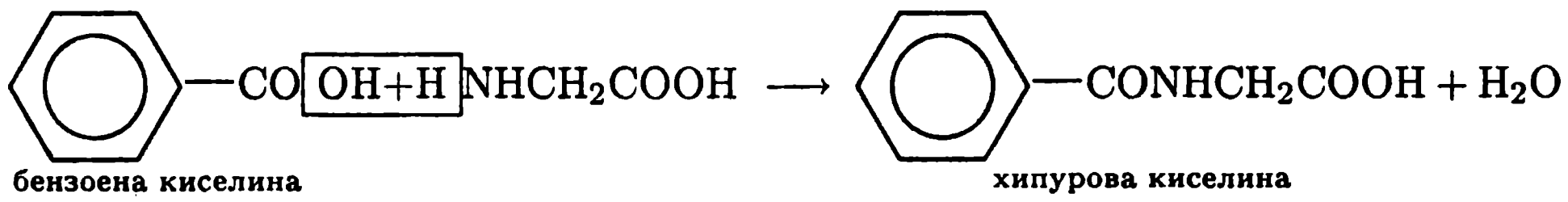


3-аминобензоена киселина

Други ароматни аминокиселини:

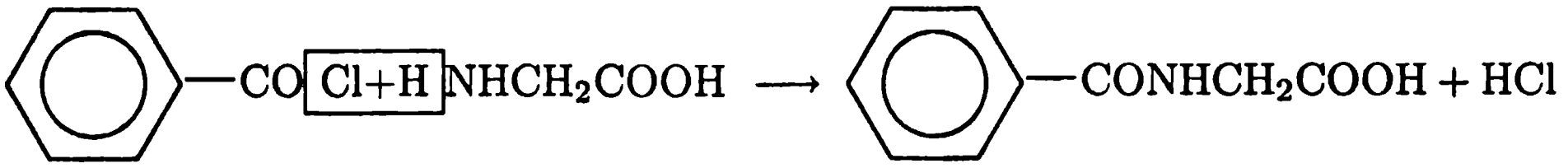
p-Аминосалицилова киселина (ПАСК, 4-амино-2-хидроксибензоена киселина) се получава синтетично и е първият сериозен туберкулостатик.

Хипурова киселина. Глицинът в организмите на бозайниците служи и за обезвреждане на отровни съединения с ароматно ядро. Например при попадане в организмите на арени (алкилбензени) те биологично се окисляват до бензоена киселина. Последната in vivo се свързва с глицин до хипурова киселина, която се изхвърля чрез бъбреците. Тази киселина за първи път е била изолирана от урина на коне, откъдето получава наименованието си (от гръцки „хипос“ – кон).



бензоена киселина **хипурова киселина**

In vitro хипуровата киселина се получава от бензоилхлорид и глицин:



бензоилхлорид **хипурова киселина**

ВЪГЛЕХИДРАТИ

Въглехидратите са клас природни вещества с обща формула $C_n H_{2m} O_m$ *или* $C_n(H_2O)_m$ *която определя наименованието им.* Съществуват въглехидрати, като дезоксирибозата, $C_5H_{10}O_4$, които имат молекулна формула, различна от общата, но притежават характерните за този клас свойства. Същевременно има и вещества с емпирична формула като тази на въглехидратите, без да са такива, като например оцетната киселина, CH_3COOH, и метилформиата, $HCOOCH_3$, чиято обща формула може да се представи така: $C_2(H_2O)_2$.

КЛАСИФИКАЦИЯ И НАИМЕНОВАНИЯ

Въглехидратите се делят на три групи: **монозахариди, олигозахариди** и **полизахариди.** Олигозахаридите могат да се разглеждат като получени при кондензацията на два до десет монозахаридни остатъка, а полизахаридите – на повече от 10. Олигозахаридите и полизахаридите могат да се хидролизират за разлика от монозахаридите. Монозахаридите и олигозахаридите са нискомолекулни, а полизахаридите – високомолекулни вещества.

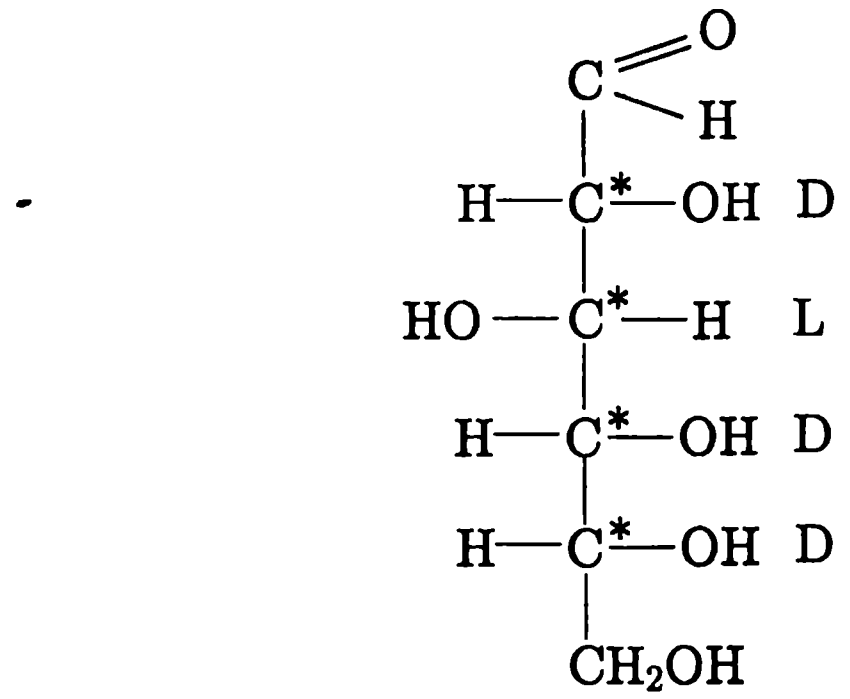
В зависимост от вида на карбонилната група, която съдържат, монозахаридите биват **полихидроксиалдехиди (алдози)** и **полихидроксикетони (кетози)**. Според броя на въглеродните атоми в молекулата те се разделят на **триози, тетрози, пентози** и т.н. Широко разпространени са пентозите и хексозите. Използват се тривиалните им наименования – **рибоза, глюкоза, фруктоза**. Рибозата е алдопентоза, $HOCH_2(CHOH)_3CHO$. Глюкозата е алдохексоза, $HOCH_2(CHOH)_4CHO$, а фруктозата – кетохексоза, $HOCH_2(CHOH)_3COCH_2OH$.

МОНОЗАХАРИДИ

Глюкоза

Глюкозата (гроздова захар, кръвна захар) има молекулна формула $C_6H_{12}O_6$. Въглеродните атоми в молекулата ѝ са свързани в права верига, доказателство за което е редукцията ѝ до n-хексан. Наличието на пет хидроксилни групи в глюкозата се доказва при естерификация с 5 mol ацетанхидрид до пентаацетат на глюкозата (пентаацетилглюкоза), а на съседни хидроксилни групи – от това, че разтваря прясно утаен $Cu(OH)_2$, при което се получава тъмносиньо комплексно съединение – меден глюкозат. Карбонилната група се доказва при взаимодействие с амонячен разтвор на Ag_2O и $Cu(OH)_2$ при загряване. Окисляването с бромна вода до глюконова киселина, $HOCH_2(CHOH)_4COOH$, показва, че карбонилната група е алдехидна.

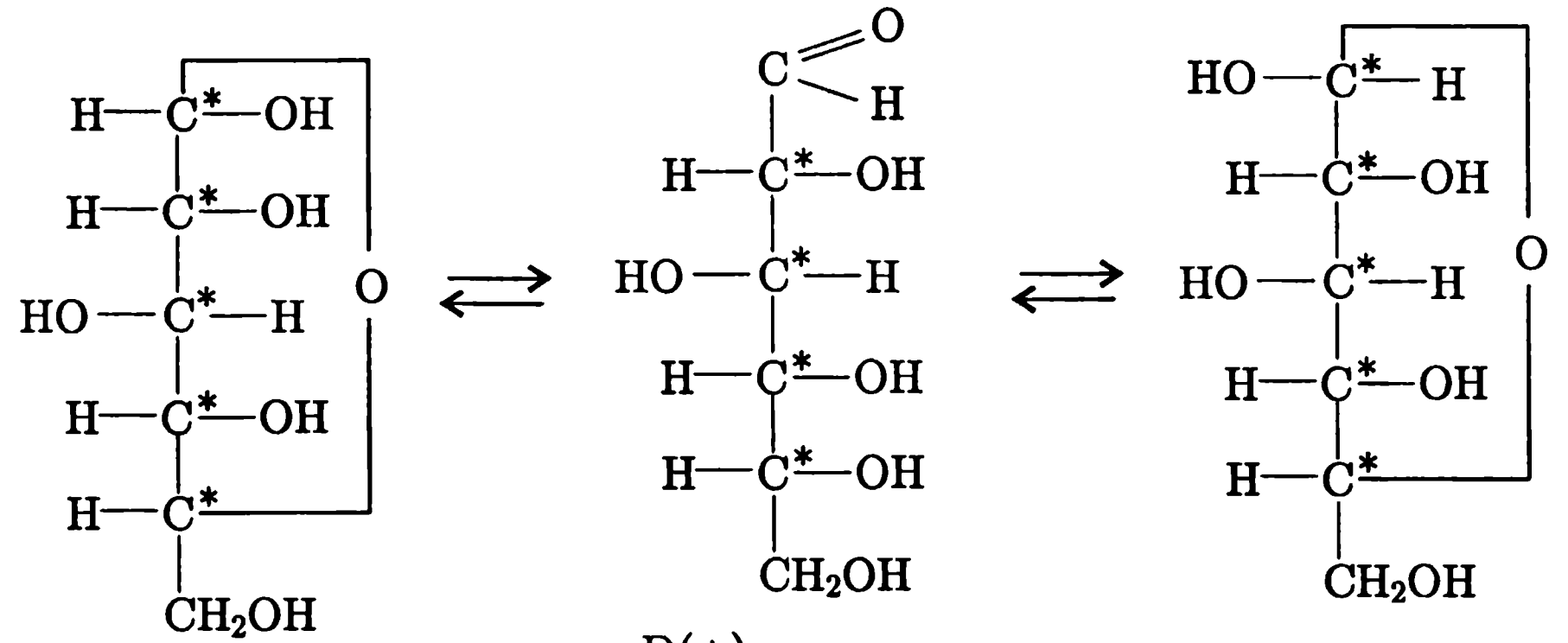
Глюкозата е пентахидроксиалдехид. Тя е оптически активно вещество. Проекционната ѝ формула е:



D(+) глюкоза

Карбонилната структура на глюкозата не обяснява защо: 1) тя не взаимодейства с $NaHSO_3$ и не се полимеризира, въпреки че има алдехидна група; 2) има една по-активна хидроксилна група; 3) има различен ъгъл на въртене на плоскостта на поляризираната светлина в зависимост от това дали изкристализира от воден, или от алкохолен разтвор; 4) има повече от $2^4 = 16$ пространствени изомера при наличие на 4 асиметрични въглеродни атома в молекулата си (означени със звездичка).

Установено е, че във водния разтвор на глюкозата в равновесие с карбонилната форма са две α- и β-циклични форми:



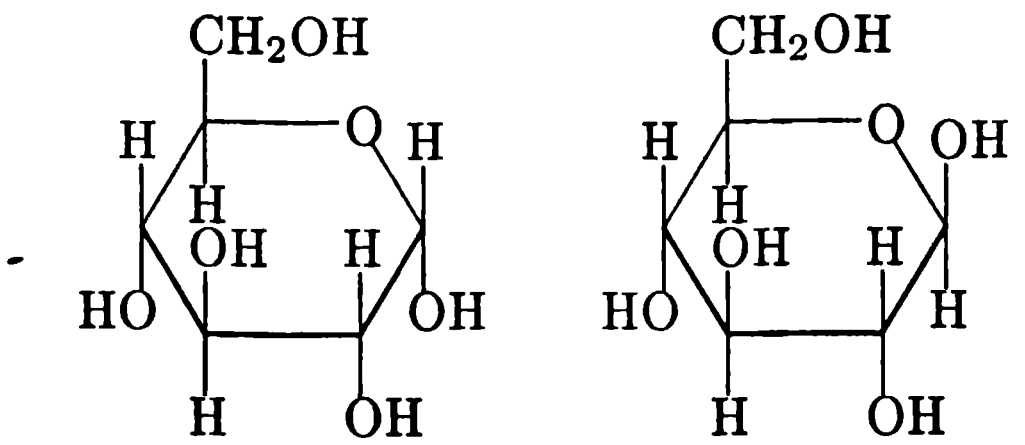
α-D(+) глюкоза
36%

D(+) глюкоза
карбонилна форма
0,02%

β-D(+) глюкоза
64%

Пръстенните форми на глюкозата са **циклични полуацетали.** Получават се от карбонилната форма при взаимодействие на алдехидната група и хидроксилната група при петия въглероден атом. Те са пространствени изомери, но не са енантиомери. Различават се по конфигурацията само на асиметричния въглероден атом, получен при образуване на цикъла. Свързаната с него гликозидна хидроксилна група е по-активна от другите.

Перспективните формули на α- и β-глюкоза са съответно:



α-D(+)-глюкоза

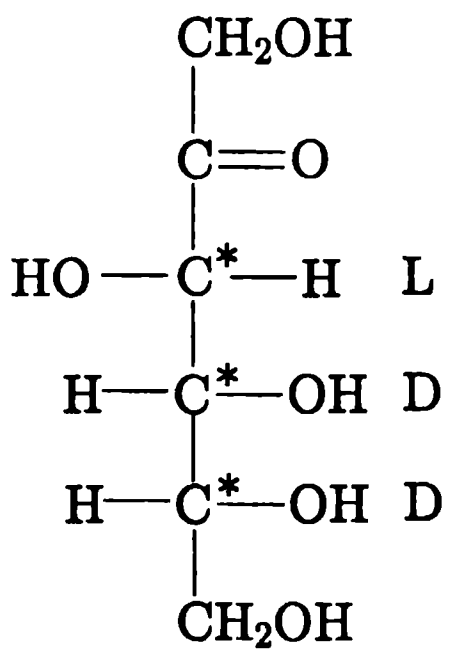
β-D(+)-глюкоза

Групите, които се намират вдясно в проекционните формули, са под равнината на перспективните формули, а групите, които са вляво, са над равнината на перспективните формули. *В молекулата на β-глюкозата всички асиметрични въглеродни атоми имат противоположна конфигурация.* От перспективната ѝ формула се вижда, че всички хидроксилни групи имат транс-положение. β-Глюкозата е по-стабилна и е с по-голям процент във водния разтвор. *В молекулата на α-глюкозата гликозидната хидроксилна група и алкохолната при втория въглероден атом имат цис-положение и са сближени.* α-Глюкозата е по-нестабилна и е с по-малък процент във водния разтвор.

Цикличните форми имат по пет асиметрични въглеродни атома, което обяснява по-големия брой възможни пространствени изомери на глюкозата – $2^5 = 32$.

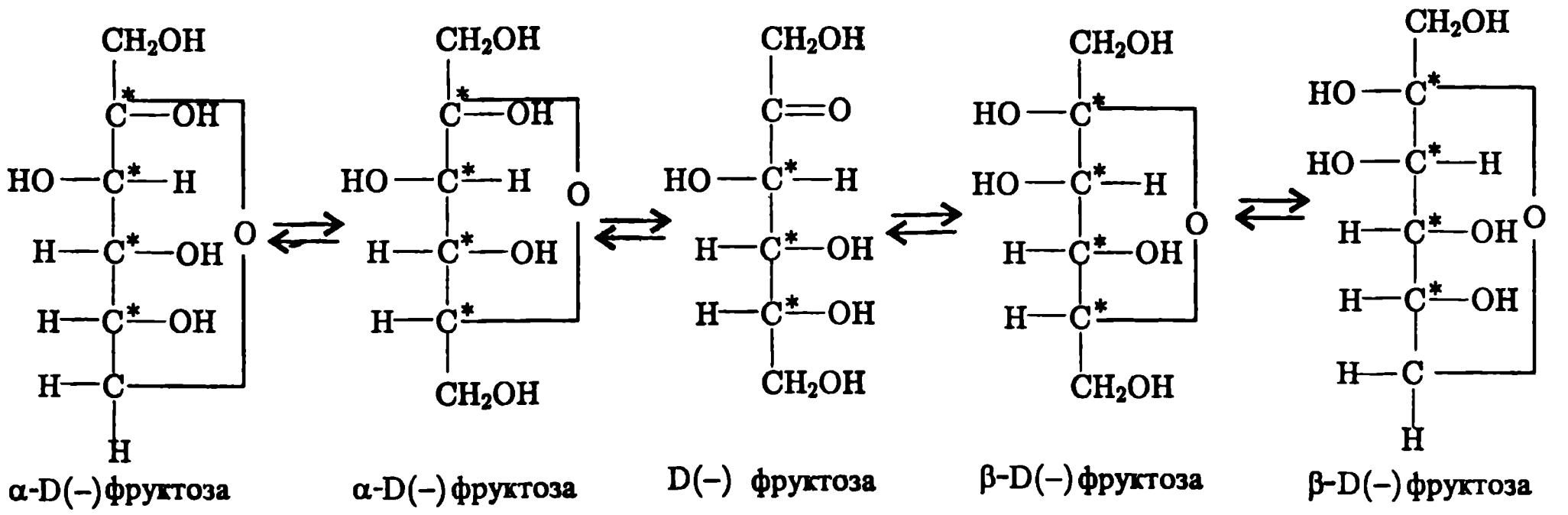
Фруктоза

Фруктозата (плодова захар) има същата молекулна формула, като глюкозата – $C_6H_{12}O_6$. Тя е функционален изомер на глюкозата – пентахидроксикетон, и затова не се окислява от бромна вода. Фруктозата е оптически активно вещество. Проекционната ѝ формула е:



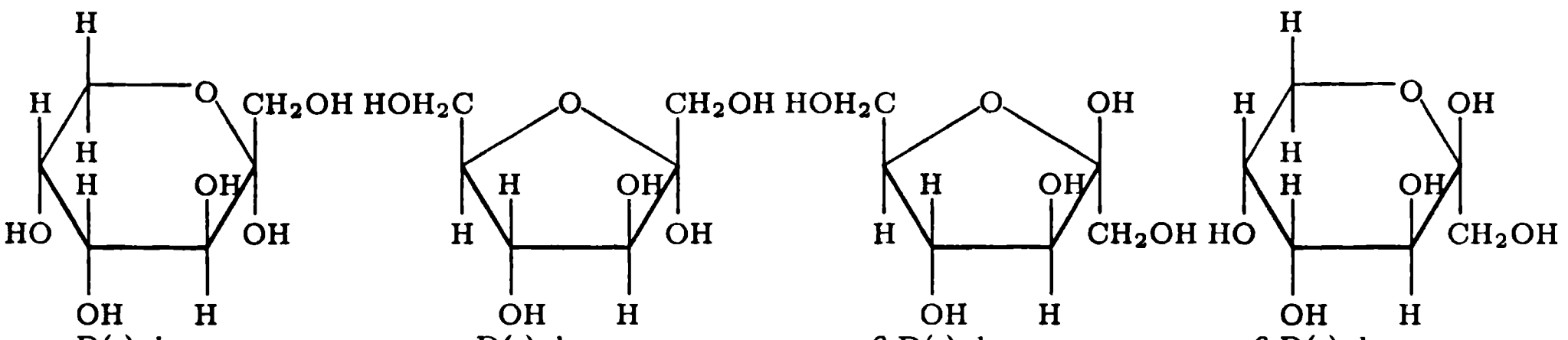
D(–) фруктоза

Фруктозата е най-сладка на вкус от всички захари. Във водния разтвор на фруктозата са в равновесие пет форми (α- и β- с шестчленен пръстен и α- и β- с петчленен пръстен):



α-D(–)фруктоза α-D(–)фруктоза D(–) фруктоза β-D(–)фруктоза β-D(–)фруктоза

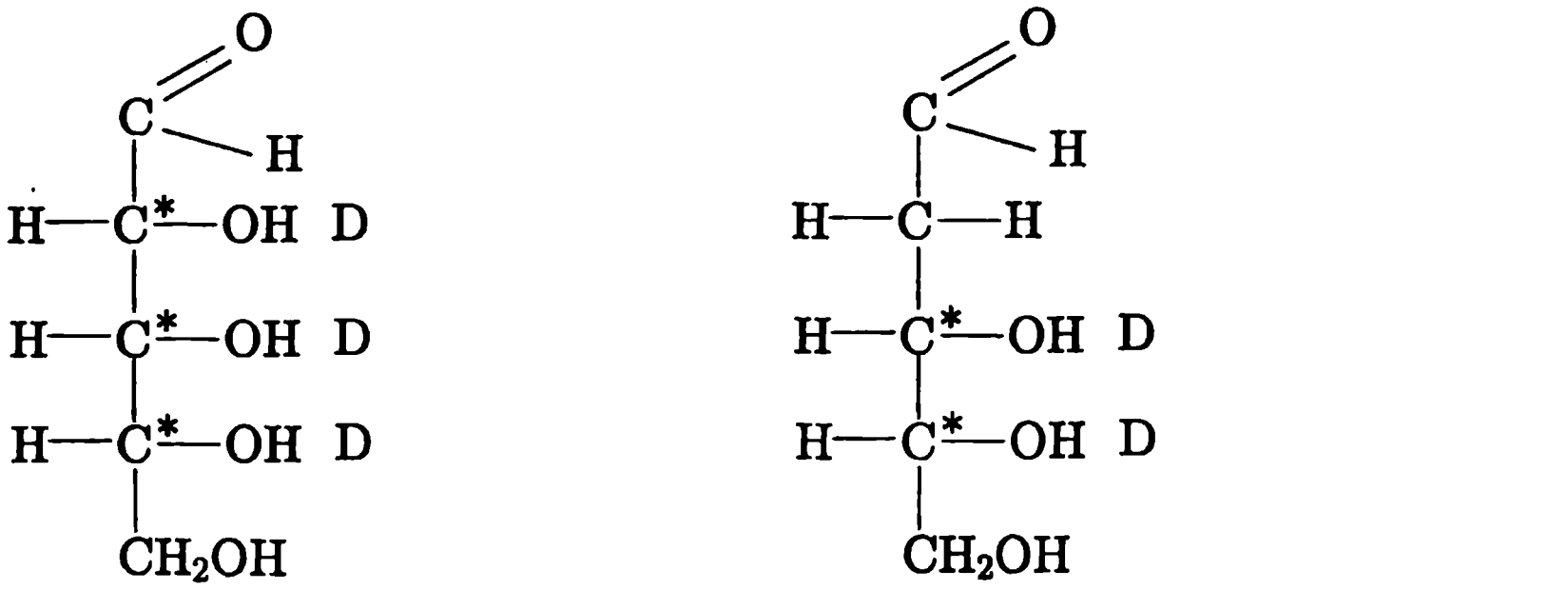
Перспективните формули на цикличните форми на фруктозата са:



α-D(-)-фруктоза α-D(-)-фруктоза β-D(-)-фруктоза β-D(-)-фруктоза

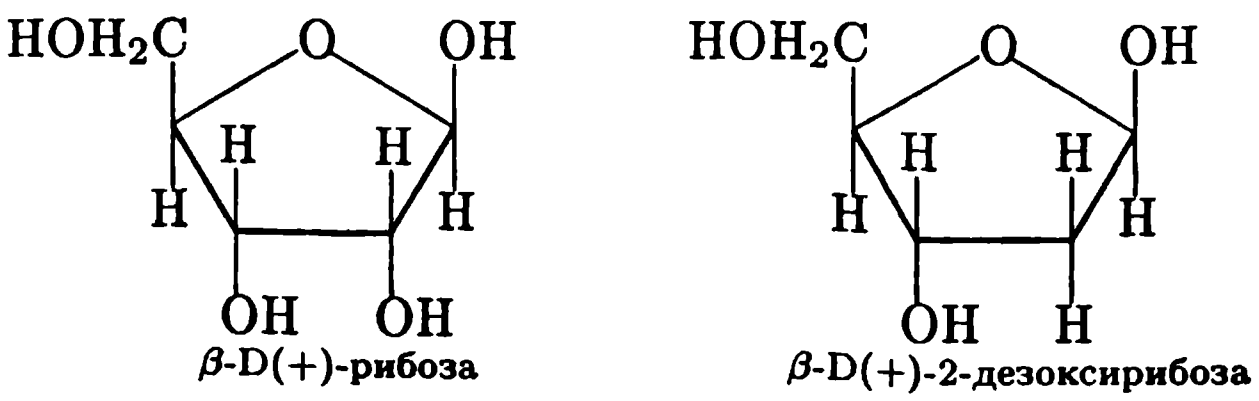
Рибоза и 2-дезоксирибоза

Рибозата и 2-дезоксирибозата са пентози – полихидроксиалдехиди:



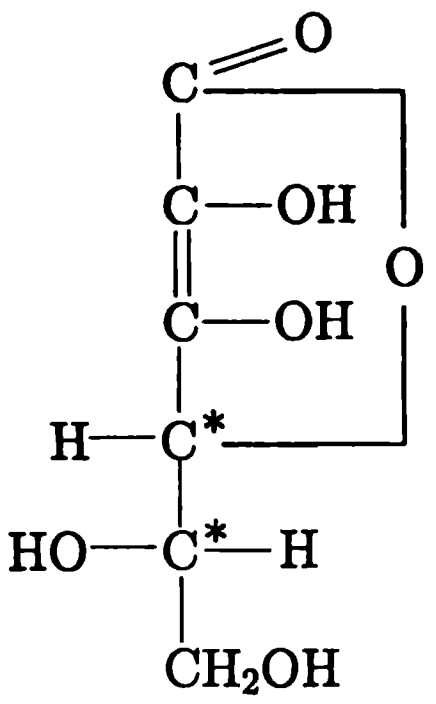
D(+) рибоза 2-D(+) дезоксирибоза

Във водните им разтвори са в равновесие по три форми: карбонилната и двете циклични, α- и β- с петчленен пръстен. Перспективните формули на β-формите, които влизат в състава на нуклеиновите киселини, са:



β-D(+)-рибоза β-D(+)-2-дезоксирибоза

Близка по строеж до монозахаридите хексози е L-аскорбиновата киселина – витамин C:



L(–)аскорбинова киселина, vit.C

Витамин C е биологичноактивно вещество със силно редукционно действие. Дължи се на отделянето на два водородни атома от енолните хидроксилни групи (дехидрогениране до дехидроаскорбинова киселина). Добре разтворим е във вода, с кисел вкус.

Свойства

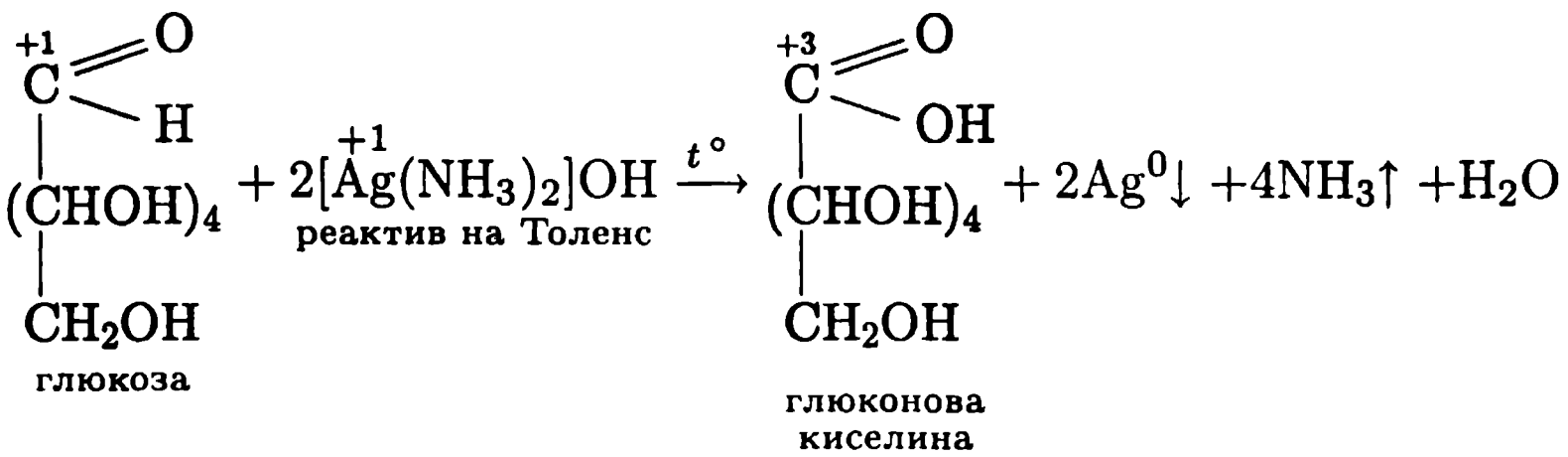
Физични свойства

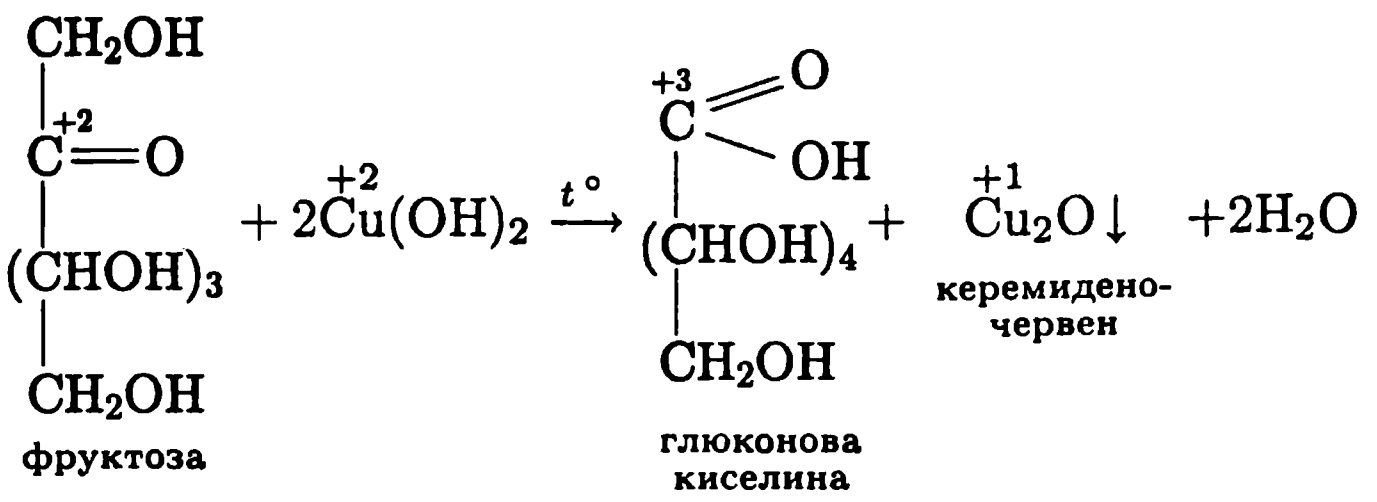
Монозахаридите са безцветни кристални вещества, с неутрален характер на водните им разтвори. Имат сладък вкус, който се определя от наличието на съседни хидроксилни групи в молекулите им.

Глюкозата и фруктозата се съдържат в плодовете в свободно състояние. Рибозата и дезоксирибозата влизат в състава на нуклеиновите и дезоксирибонуклеиновите киселини.

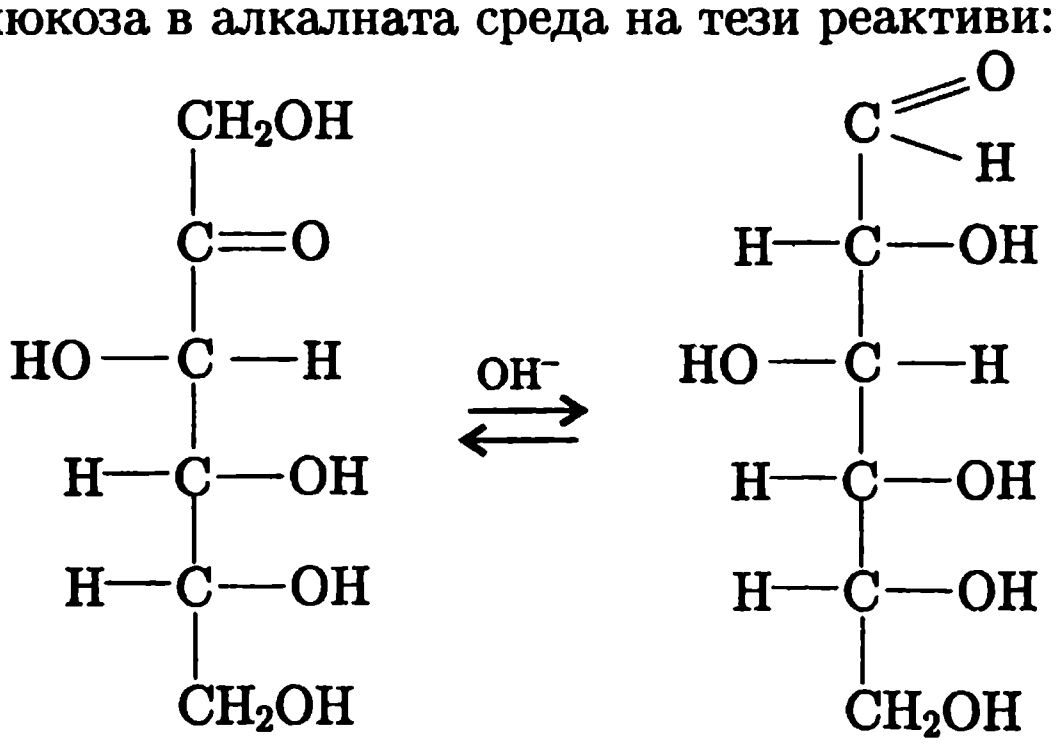
Химични свойства

Химичните свойства на глюкозата и фруктозата, както и на останалите монозахариди, се определят от карбонилната група и от съседните хидроксилни групи в молекулата им. *Поради едновременното присъствие на карбонилна и няколко съседни хидроксилни групи фруктозата е активен редуктор, както глюкозата (за разлика от кетоните).* Глюкозата и фруктозата редуцират реактив на Толенс, $[Ag(NH_3)_2]OH$, диаминосребърен хидроксид (амонячен разтвор на Ag_2O) до елементно сребро – т.нар. реакция „сребърно огледало“ и Фелингов разтвор (или прясноутаен меден дихидроксид) до керемиденочервения Cu_2O:





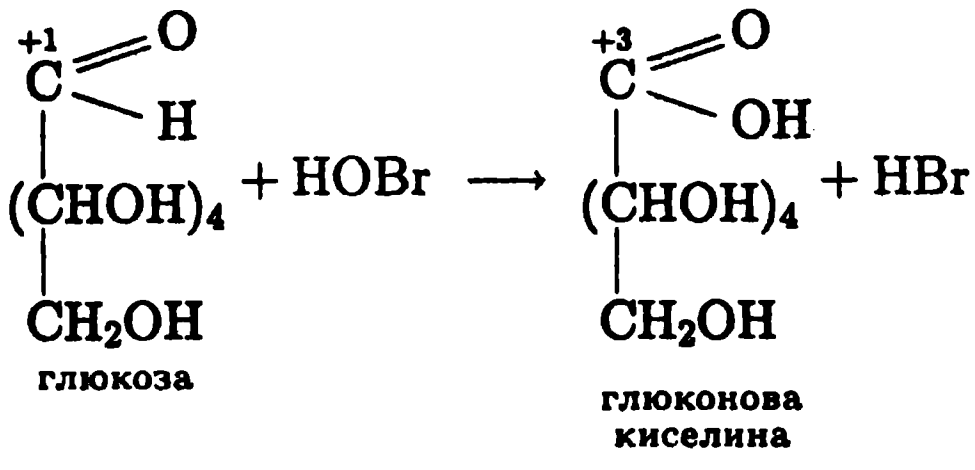
При окислението и на глюкозата, и на фруктозата в посочените реации се получава един и същ продукт – глюконова киселина. Това се дължи на изомеризацията на фруктозата до глюкоза в алкалната среда на тези реактиви:



D-фруктоза D-глюкоза

С бромна вода глюкозата се окислява до глюконова киселина от получената хипобромиста киселина, HOBr:

$$Br_2 + H_2O \rightleftarrows HBr + HOBr$$

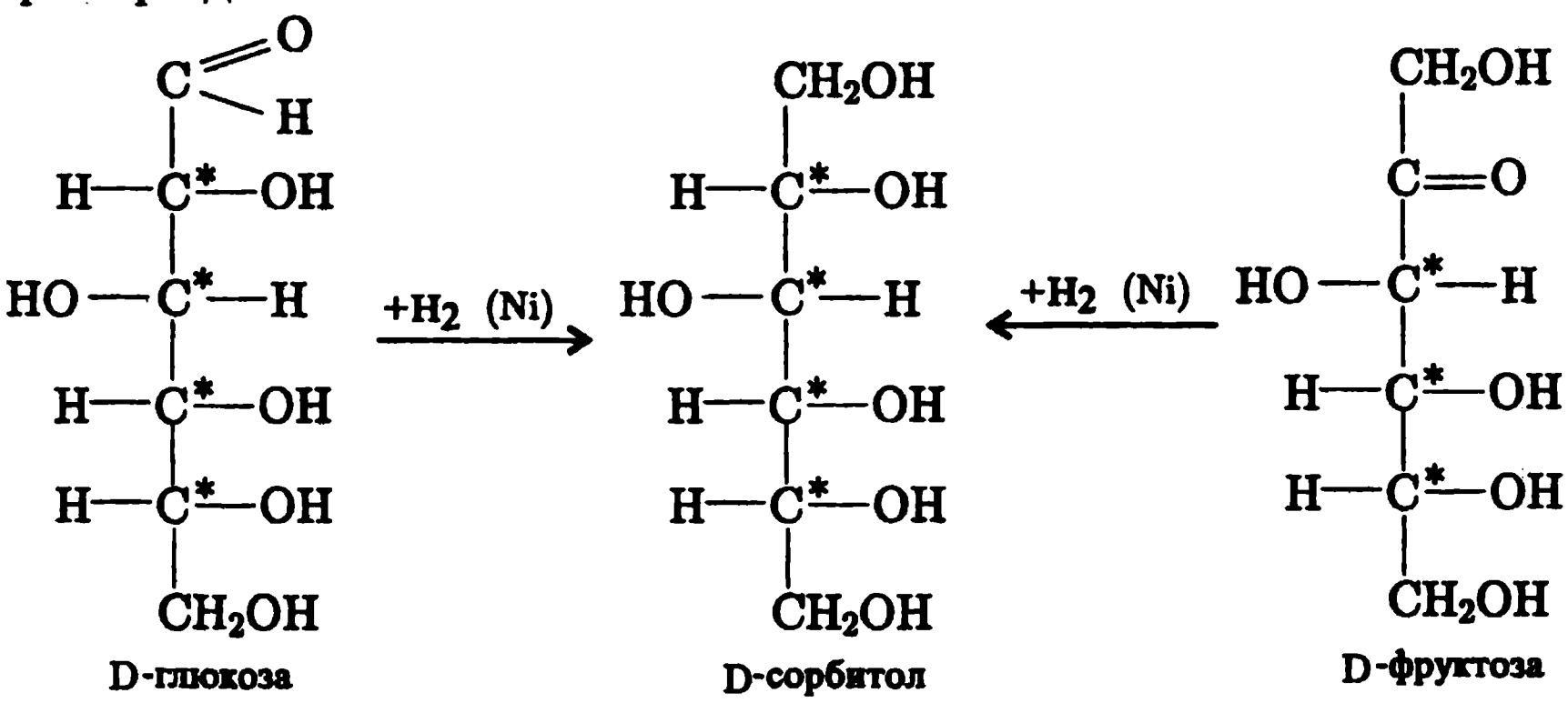


глюкоза

глюконова киселина

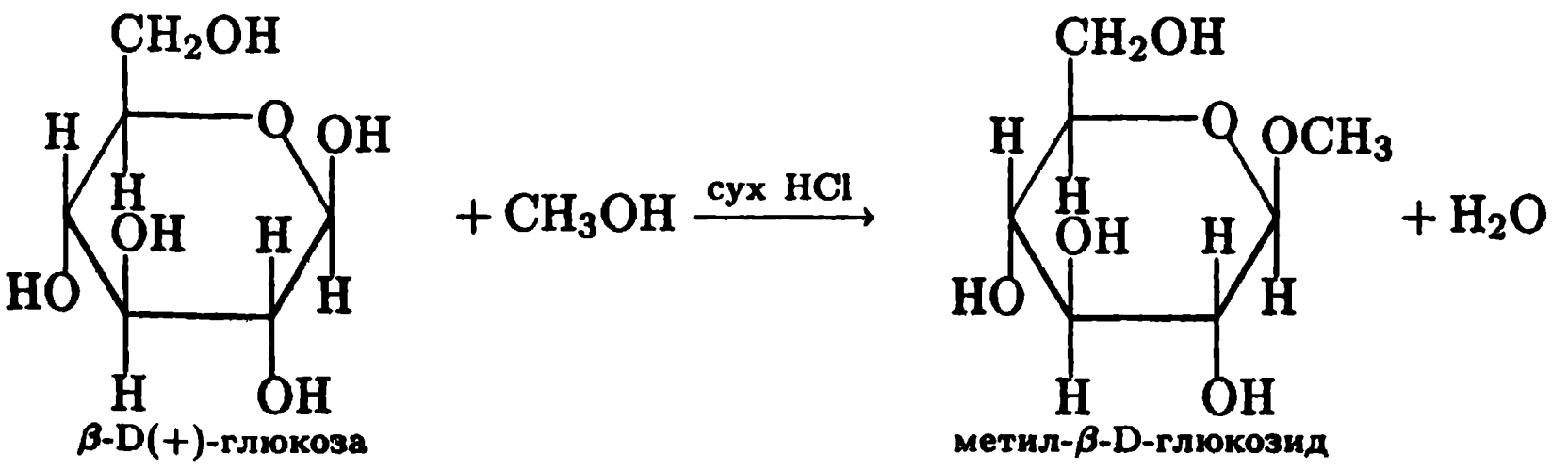
Фруктозата не се окислява с бромна вода, защото в кисела среда не се изомерира до глюкоза.

Монозахаридите участват в *присъединителните реакции*, характерни за алдехиди и кетони. Присъединяват циановодород в алкална среда, при което се получават съответните цианхидрини (веригата им се удължава с един въглероден атом). При каталитичното хидрогениране на глюкоза и фруктоза се получава захарният алкохол хексанхексол (сорбитол). Той е сладък на вкус и се използва като заместител на захарта при диабетно болни.



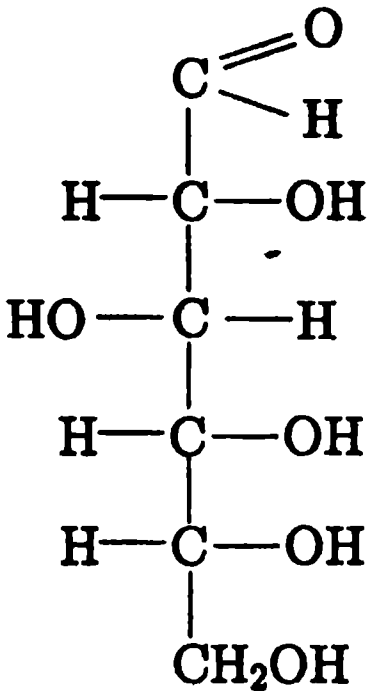
D-глюкоза D-сорбитол D-фруктоза

Най-реактивоспособната хидроксилна група на монозахаридите е гликозидната. Нейният водороден атом най-лесно се замества с въглеводороден остатък. Получават се т.нар. **гликозиди.** Например при взаимодействие на глюкозата с метанол, CH_3OH, в присъствие на сух хлороводород, се получават метил α-D-глюкозид и метил-β-D-глюкозид:



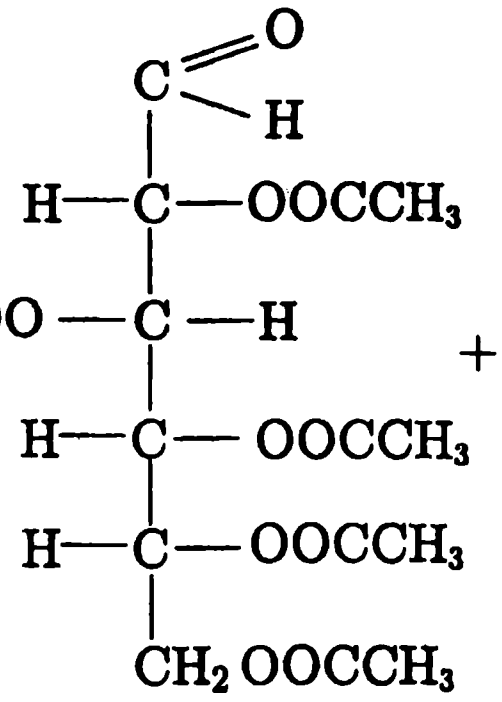
β-D(+)-глюкоза метил-β-D-глюкозид

Монозахаридите могат да се естерифицират с киселинни анхидриди. При естерификацията на глюкозата с ацетанхидрид се получава пентаацетилглюкоза:



D-глюкоза

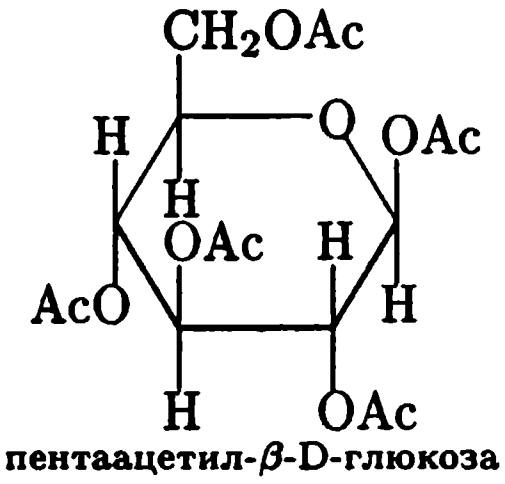
$$+\ 5(CH_3CO)_2O \longrightarrow$$



пентаацетил-D-глюкоза
(пентаацетат на глюкозата)

$$+\ 5CH_3COOH$$

Перспективната формула на пентаацетата на β-D-глюкозата е

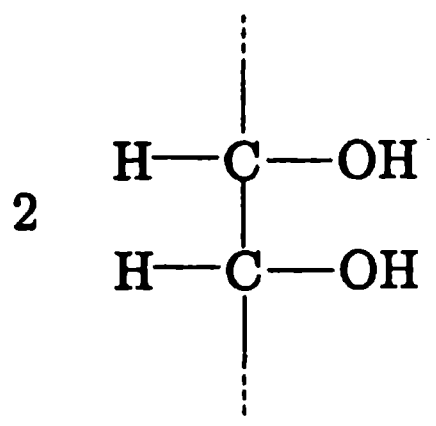


пентаацетил-β-D-глюкоза

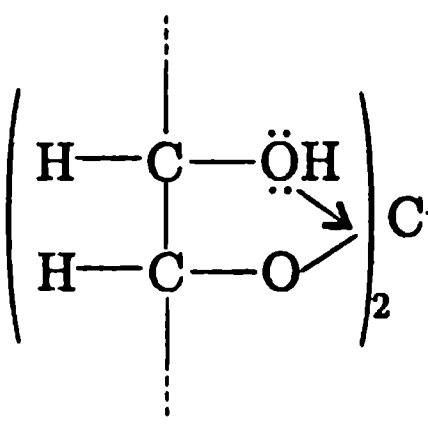
където: $Ac = OCCH_3$.

Поради наличието на съседни хидроксилни групи глюкозата, фруктозата, и другите моно- и олигозахариди разтварят без загряване прясноутаен $Cu(OH)_2$. Получава се тъмносиньо разтворимо комплексно съединение:

$$2\ \text{(глюкоза)} + Cu(OH)_2 \longrightarrow \text{(меден глюкозат)} + 2H_2O$$



глюкоза
(част от молекулата)



меден глюкозат

Под действие на сборния ензим цимаза D-глюкозата и D-фруктозата претърпяват алкохолна ферментация:

$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{\text{цимаза}} 2C_2H_5OH + 2CO_2\uparrow$$

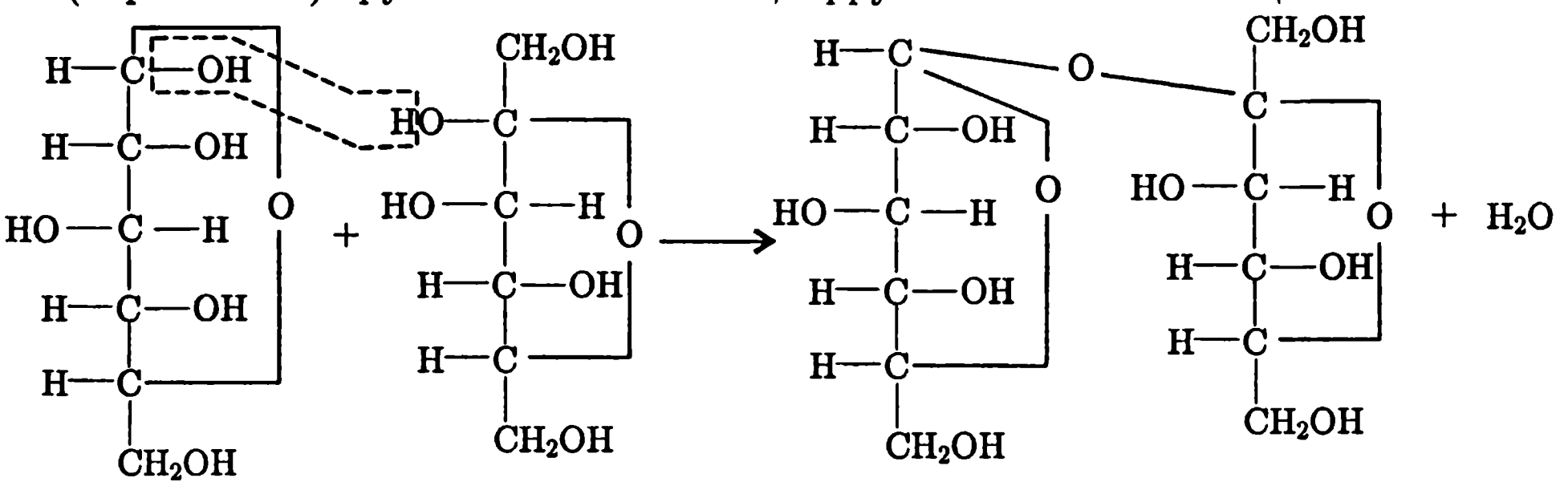
Под действие на други ензими може да настъпи млечнокисела, оцетнокисела, метанова или ацетонова ферментация.

ОЛИГОЗАХАРИДИ. ДИЗАХАРИДИ

Дизахаридите могат да се разглеждат като получени при кондензация на две молекули монозахарид с отделяне на молекула вода. Двата монозахаридни остатъка са свързани с кислороден мост. Те са два типа според хидроксилните групи, участвали в кондензацията: с **дикарбонилен** и с **монокарбонилен тип на свързване.**

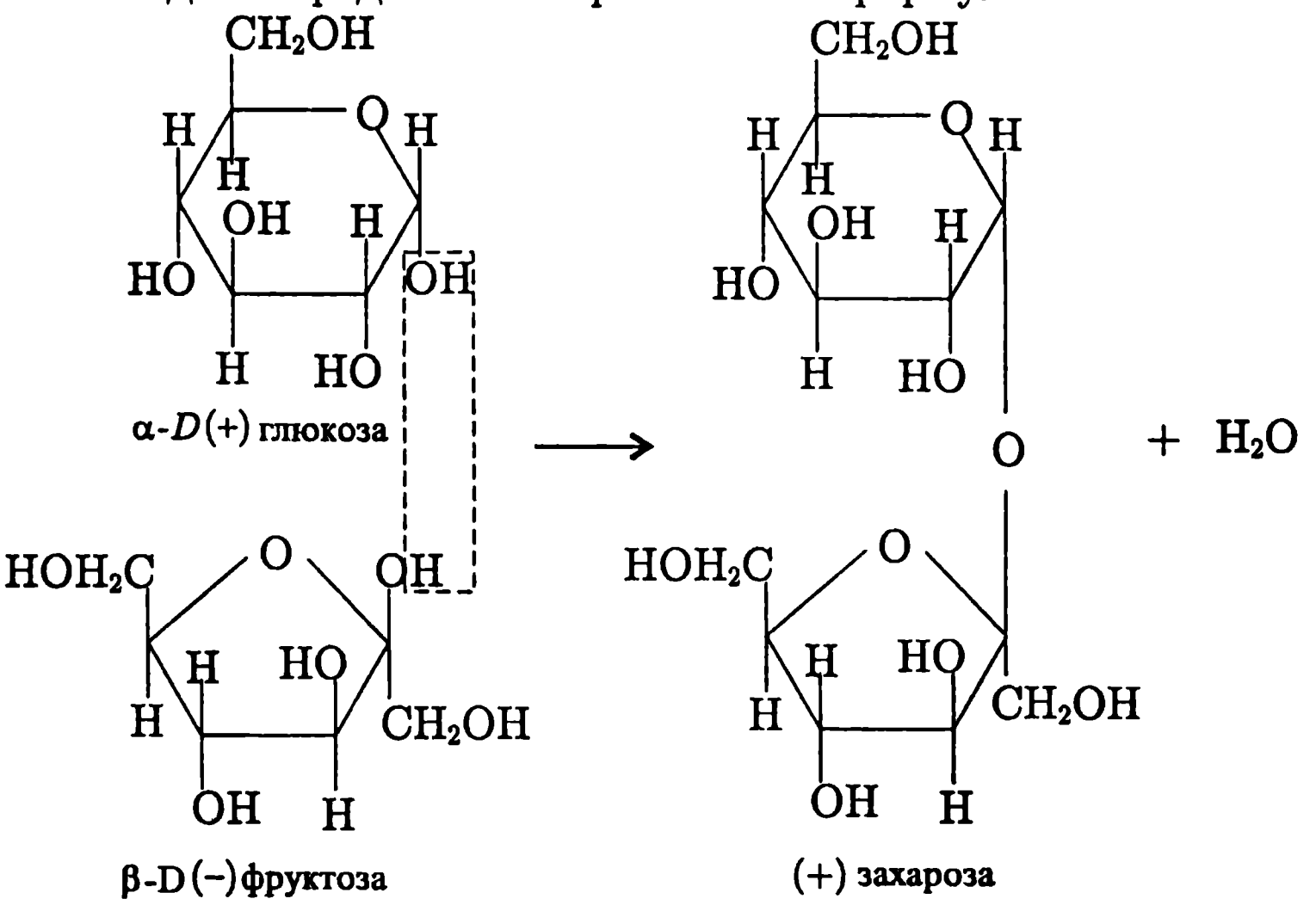
Захароза

Захарозата (цвеклова или тръстикова захар) е дизахарид с дикарбонилен тип на свързване. Може да се разглежда като получена при взаимодействие на гликозидните (карбонилни) групи на α-глюкоза и β-фруктоза с петчленен цикъл:



α-D(+) глюкоза β-D(−) фруктоза (+) захароза

Този процес може да се представи с перспективни формули:



α-D(+) глюкоза β-D(−)фруктоза (+) захароза

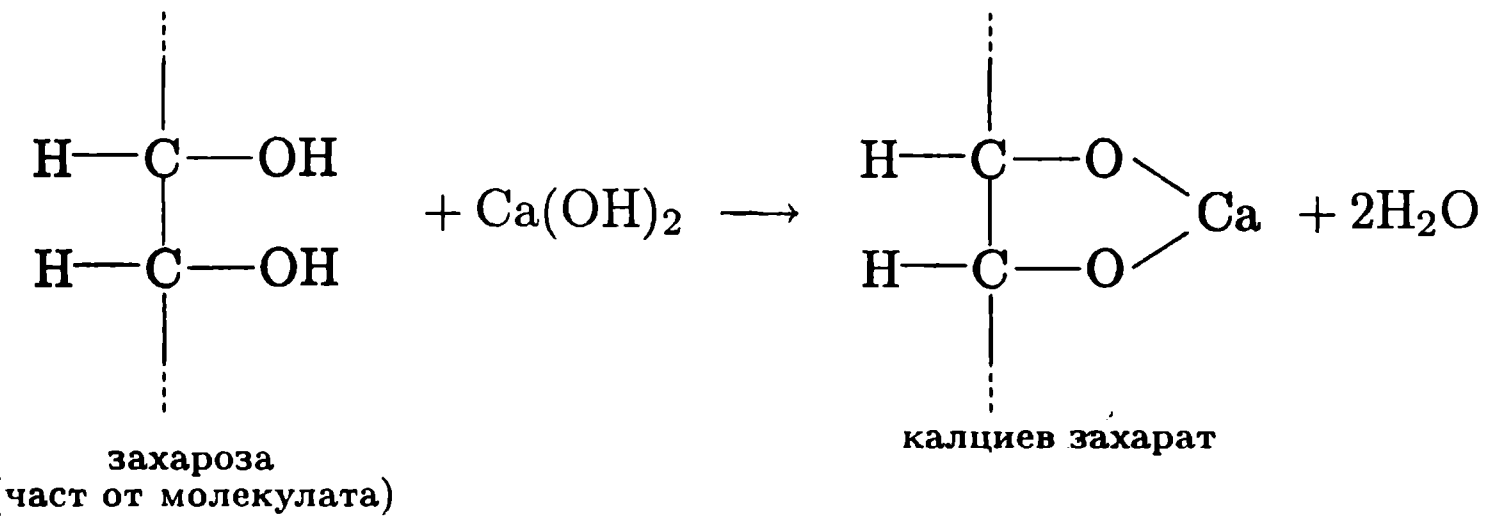
Захарозата е безцветно кристално вещество. Сладкият ѝ вкус и добрата разтворимост във вода се дължат на съседните хидроксилни групи в молекулата. Практически неразтворима е в алкохол и в неполярни разтворители. При загряване последователно се стапя, карамелизира и овъглява с отделяне на водни пари.

Захарозата се хидролизира при загряване в киселинна среда или под действие на ензима инвертаза:

$$\underset{\text{(+)захароза}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O \xrightarrow[\text{(инвертаза)}]{H^+, t^\circ} \underbrace{\underset{D(+)\text{ глюкоза}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{D(-)\text{ фруктоза}}{C_6H_{12}O_6}}_{\text{(−) инвертна захар}}$$

При този процес настъпва **инверсия** (обръщане) на посоката на въртене на поляризираната светлина – от (+) за захарозата в (−) за получения разтвор от 50% D(+) глюкоза и 50% D(−) фруктоза (**инвертна захар**). Причина за това е по-големият по абсолютна стойност ъгъл на въртене на поляризираната светлина на фруктозата. Природна инвертна захар е пчелният мед.

Захарозата няма редукционни свойства, защото няма свободна карбонилна (гликозидна) група. Тя не редуцира амонячен разтвор на Ag_2O (реактив на Толенс), прясноутаен $Cu(OH)_2$ или Фелингов разтвор; не присъединява H_2 в присъствие на катализатор, както и HCN в алкална среда. Захарозата взаимодейства с $Ca(OH)_2$, $Cu(OH)_2$ и др. поради наличието на съседни хидроксилни групи (като поливалентен алкохол). Взаимодействието с $Ca(OH)_2$ може да се представи с уравнението:



захароза
(част от молекулата)

калциев захарат

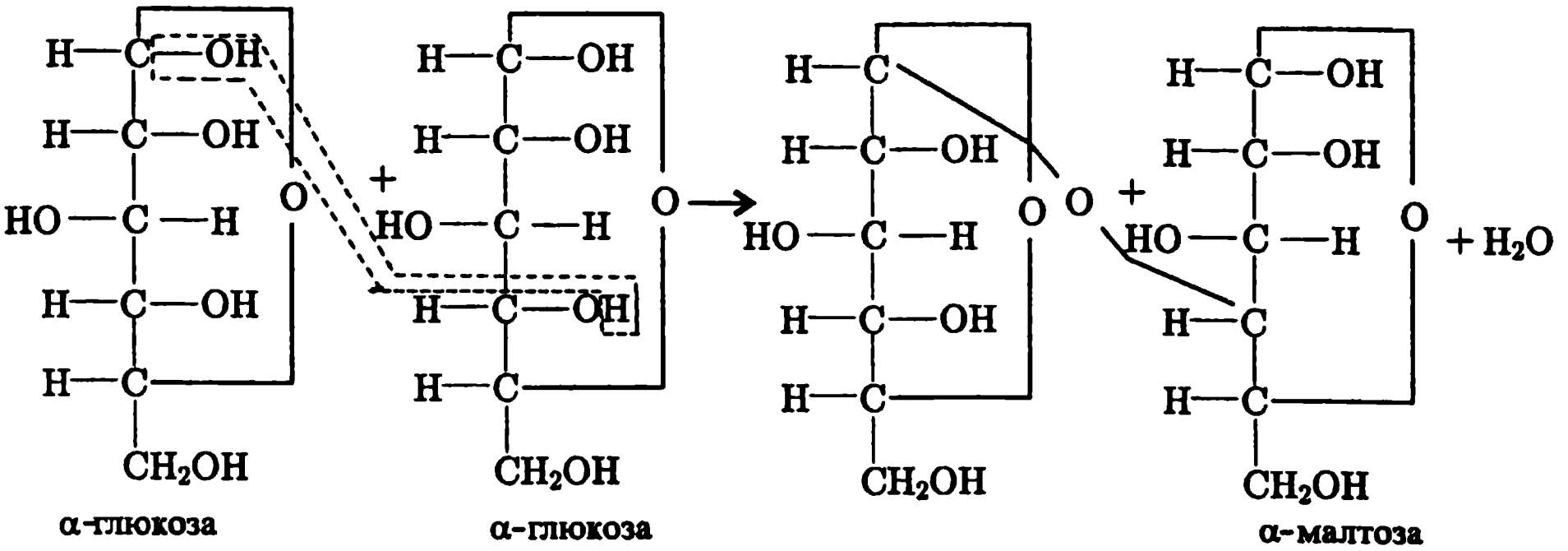
Полученият калциев захарат е разтворим във вода, затова се използва в производството на захар за филтруване на захарните разтвори и отделяне на механичните примеси. След това разтворът се подлага на сатурация – насищане с CO_2. Ca^{2+}-йони се утаяват като $CaCO_3$, а захарозата се възстановява в пречистен вид.

Захарозата разтваря без загряване прясно утаен $Cu(OH)_2$. Получава се тъмносиньо разтворимо комплексно съединение – меден захарат. Реакцията е характерна за многовалентните алкохоли и може да се изрази с уравнението на стр. 151.

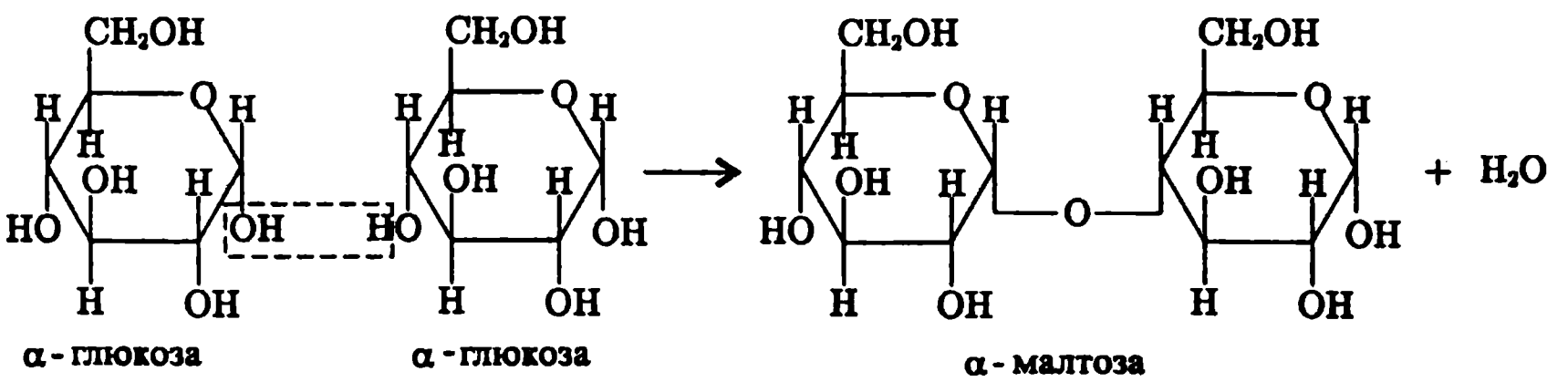
Захарозата може да ферментира само след хидролиза. Двата процеса се извършват последователно под действие на спиртните дрожди, които съдържат ензима инвертаза.

Малтоза

Малтозата (малцова захар) е дизахарид от монокарбонилен тип на свързване. Тя може да се разглежда като получена при взаимодействие на гликозидната (карбонилна) хидроксилна група на една молекула α-глюкоза с хидроксилната група при четвъртия въглероден атом на втора молекула α-глюкоза:



Процесът, представен с перспективни формули, е:



Малтозата е структурен елемент на нишестето. Физичните ѝ свойства са като тези на захарозата, но е по-малко сладка. За разлика от захарозата, малтозата има редукционно действие, защото има свободна гликозидна група. Във водния ѝ разтвор, подобно на глюкозата, освен цикличните α- и β-форми присъства и карбонилна форма. Затова малтозата редуцира при нагряване реактив на Толенс (амонячен разтвор на Ag_2O) и Фелингов разтвор ($Cu(OH)_2$) до червения Cu_2O.

Малтозата участва в реакции, характерни за хидроксилните групи – разтваря без загряване прясно утаен $Cu(OH)_2$ до тъмносин разтворим комплекс. При загряване в киселинна среда или под действие на ензима малтаза малтозата се хидролизира до две молекули глюкоза:

$$\underset{\text{малтоза}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O \xrightarrow[(\text{малтаза})]{H^+, t^\circ} 2\underset{\text{глюкоза}}{C_6H_{12}O_6}$$

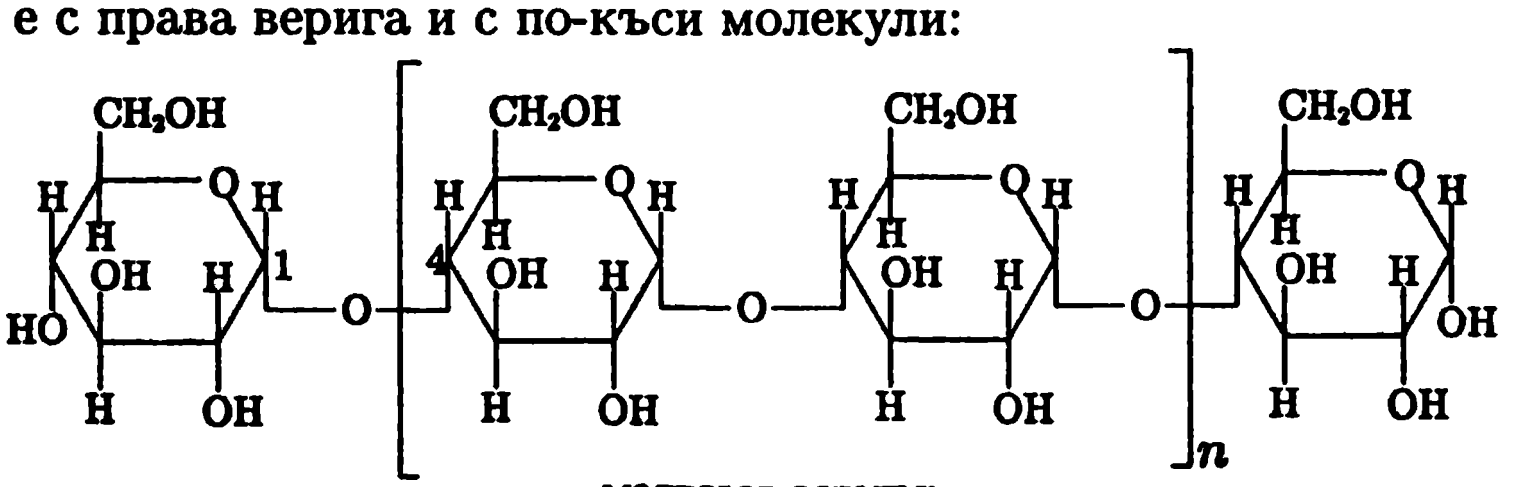
ПОЛИЗАХАРИДИ

Полизахаридите могат да се разглеждат като продукт на поликондензацията на голям брой молекули на монозахариди. Нямат сладък вкус. Широко разпространени в природата полизахариди са **нишестето и целулозата.** Те са биополимери с молекулна формула $(C_6H_{10}O_5)_n$. Изградени са от голям брой молекули глюкоза, които се образуват в резултат на фотосинтеза от CO_2 и H_2O с участието на хлорофила от зелените части на растенията и слънчевата енергия. След това чрез поликондензация се образуват макромолекулите на полизахаридите, които при растенията изпълняват две роли – резервна храна (нишестето) и градивен материал (целулозата):

$$6CO_2 + 6H_2O + \text{ слънчева енергия } \xrightarrow{\text{хлорофил}} C_6H_{12}O_6 + 6O_2$$

Нишесте

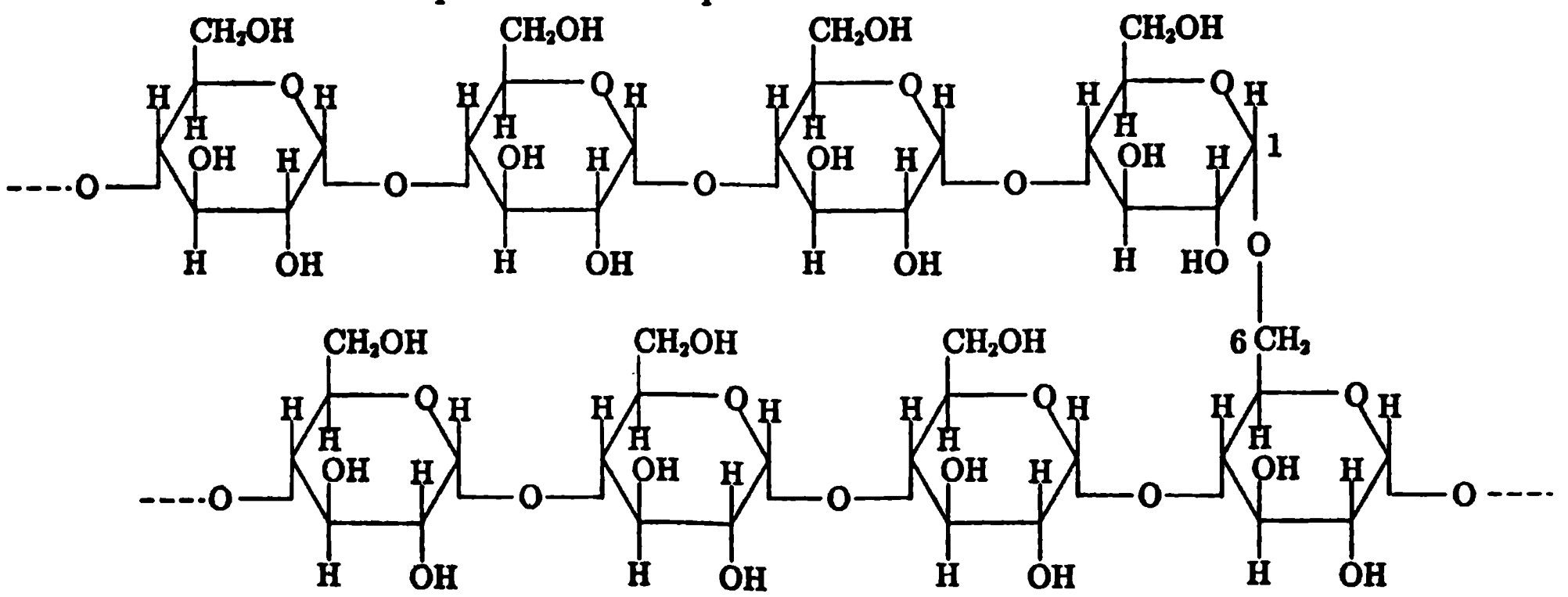
Нишестето (скорбяла) се натрупва в корените и семената на растенията. То се съдържа в зърната на ориза (до 85%), на житото (до 75%), на царевицата (до 72%) и в картофите (до 25%). Има средна молекулна маса, която варира от 5 хиляди до 1 милион въглеродни единици. Нишестето е бял, хигроскопичен прах. *При взаимодействие с алкохолен разтвор на йод се оцветява в синьовиолетово.* Малко разтворимо е във вода при загряване. Разтварянето протича в две степени – набъбване и образуване на лиофилен колоиден разтвор. При охлаждане колоидният разтвор се превръща в т.нар. *нишестен клей* (кола). В макромолекулите на нишестето α-глюкозни остатъци са свързани с монокарбонилна връзка както при малтозата. Кислородните мостове между тях са получени при кондензация между гликозидната хидроксилна група на глюкозните остатъци и алкохолната хидроксилна група при четвъртия въглероден атом от съседен глюкозен остатък. Нишестето е нееднородно вещество. Съставено е от две фракции: 20–30% **амилоза** и 70–80% **амилопектин.** Амилозата е с права верига и с по-къси молекули:



малтозов остатък

Амилозните макромолекули са спирално навити. Амилозата образува колоиден разтвор във вода. *С разтвор на йод образува синьо съединение.*

Амилопектинът е с разклонена верига:



Амилопектинът е неразтворим във вода. *С разтвор на йод образува виолетово съединение.*

Хидролизата на нишестето протича на степени при загряване с разреден разтвор на солна киселина:

$$\underset{\text{нишесте}}{(C_6H_{10}O_5)_n} \xrightarrow{H_2O,H^+,\ t^\circ} \underset{\text{декстрин}}{(C_6H_{10}O_5)_m} \xrightarrow{H_2O,H^+,\ t^\circ} \frac{n}{2}\underset{\text{малтоза}}{C_{12}H_{22}O_{11}} \xrightarrow{H_2O,H^+,\ t^\circ} n\underset{\alpha\text{-глюкоза}}{C_6H_{12}O_6},$$

където $n > m$.

При хидролиза in vivo с ензима амилаза (намира се и в слюнката) се получава дизахаридът малтоза, а с малтаза (в червата) – глюкоза:

$$\underset{\text{нишесте}}{(C_6H_{10}O_5)_n} + \frac{n}{2}H_2O \xrightarrow{\text{амилаза}} \frac{n}{2}\underset{\text{малтоза}}{C_{12}H_{22}O_{11}}$$

Получените при частична хидролиза на нишесте **декстрини** сладнят и са лепкави (използват се за производство на декстринови лепила).

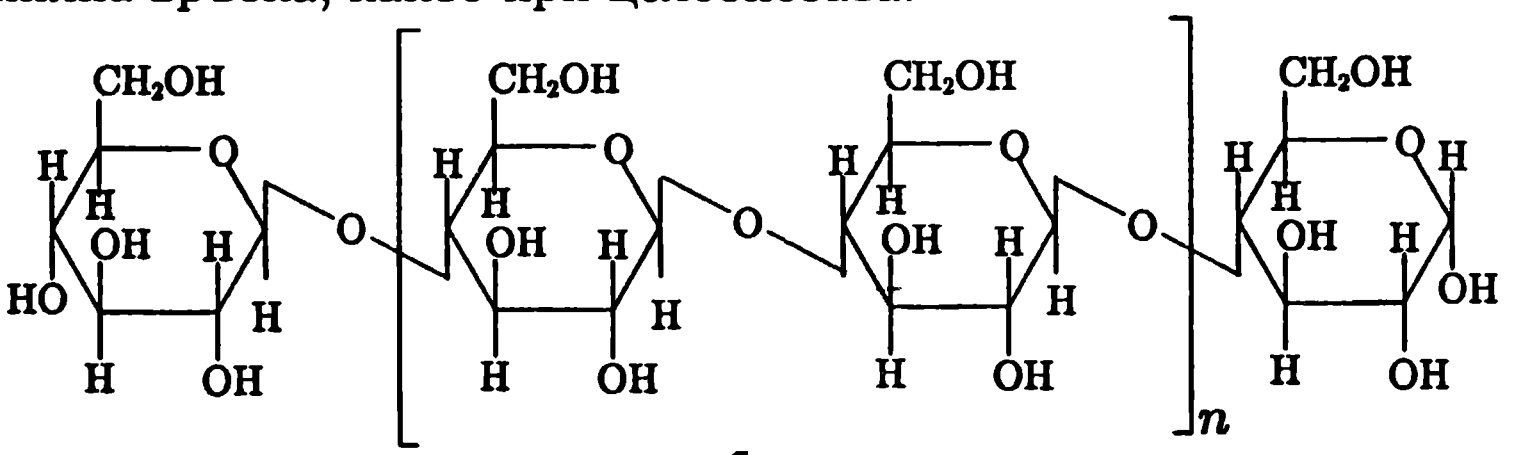
При нагряване нишестето не се стопява както моно- и олигозахаридите, а се овъглява и накрая изгаря.

Аналог на нишестето в живите организми е **гликогенът** (животинско нишесте). Той прилича на амилопектина, но молекулите му са още по-силно разклонени. В отделните разклонения има по 10-12 глюкозни остатъци. Молекулата на гликогена е почти сферична. Средната му молекулна маса е от 4 до 14 милиона въглеродни единици. Гликогенът се съдържа като резервна храна в черния дроб и мускулите, като при нужда ензимно се хидролизира до глюкоза (диастаза), за да достави енергия на работещите мускули.

При хидролиза на ди- и полизахариди се установява равновесие между карбонилната и двете циклични форми (α- и β-) в разтвора на получената глюкоза.

Целулоза

Целулозата се съдържа в дървесината (около 50%) и във влакнодайните растения (памук, лен, коноп и др.). Памукът е почти чиста целулоза. При ензимната хидролиза на целулоза с ензима целулаза се получава дизахаридът целобиоза, а в присъствие на целобиаза – до глюкоза. При нагряване в киселинна среда в резултат на хидролизата се получава направо β-глюкоза. Целулозата има средна молекулна маса, която варира от 500 хиляди до 20 милиона въглеродни единици. Тя е бяло вещество, което при нагряване се овъглява, подобно на нишестето, без да се стапя и изгаря. Има влакнеста структура, която се дължи на здравите водородни връзки между линейните макромолекули. Разтваря се в Швайцеров реактив, тетраамин-меден(II) дихидроксид, $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$, при което настъпват химични промени. Разтваря се още в солнокисел разтвор на $ZnCl_2$ или $SnCl_2$ и в концентрирана солна киселина. В макромолекулите на целулозата β-глюкозни остатъци са свързани с монокарбонилна връзка, както при целобиозата:



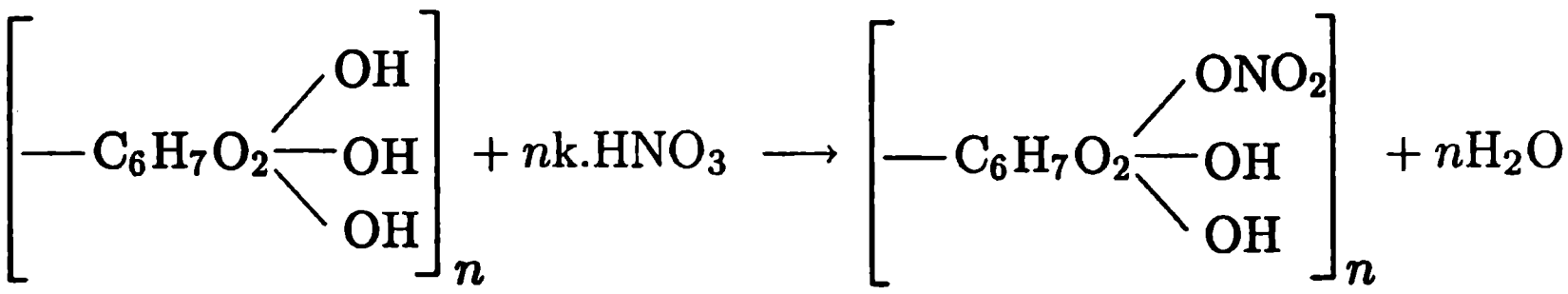
целобиозен остатък

Химични свойства на полизахаридите

Във вода нишестето образува колоиден разтвор, а целулозата не е разтворима. Затова, въпреки наличието на съседни хидроксилни групи, двата полизахарида не образуват комплексни съединения с металните хидроксиди и не разтварят без

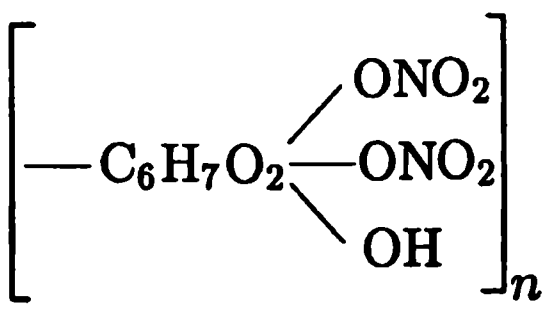
загряване прясно утаен $Cu(OH)_2$. Те нямат редукционно действие – процентът на свободните карбонилни групи в големите им молекули е нисък и затова не редуцират при загряване реактив на Толенс и Фелингов разтвор (или $Cu(OH)_2$).

Нишестето и целулозата могат да се естерифицират поради наличието на хидроксилни групи в молекулата им – по три за всеки глюкозен остатък. Например целулозата може да се естерифицира с нитрирна смес (к.HNO_3: к.H_2SO_4 = 1:2):

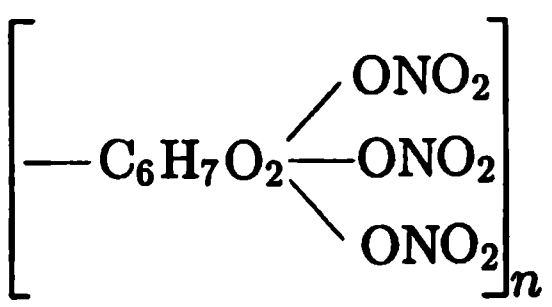


целулоза — **целулозен мононитрат**

В зависимост от условията могат да се получат още:



целулозен динитрат (колоксилин)



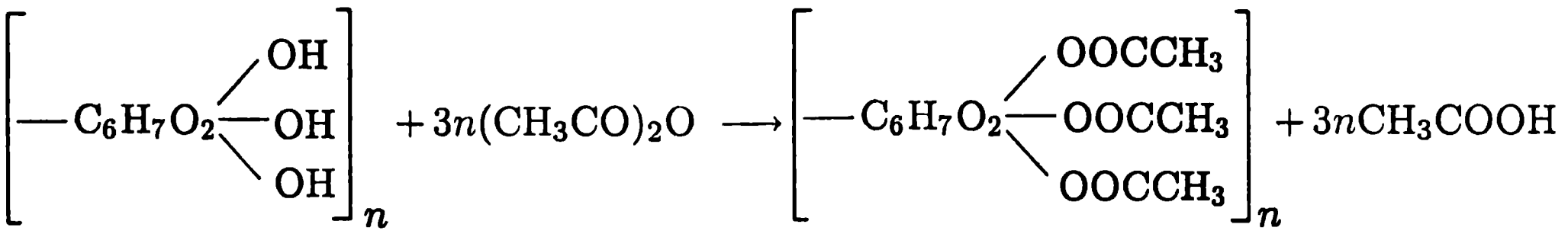
целулозен тринитрат (пироксилин)

От колоксилин и камфор е получена първата пластмаса – *целулоид*. От нея са произвеждали филмови ленти, независимо от лесната ѝ запалимост.

Разтворът на колоксилина в етанол и етер *(колодий)* се използва за покриване на рани. След изпаряване на разтворителя върху раните се образува тънка плака, която ги предпазва.

Пироксилинът е силно избухливо вещество. При обработката му с ацетон от него се получава *бездимен барут*.

Естери на целулозата с практическо приложение са целулозните ацетати, които са незапалими. При разтварянето им в органични разтворители се получават лакове.



целулоза — **целулозен триацетат**

Алкохолна ферментация на нишесте и целулоза може да протече едва след хидролизата им до глюкоза в киселинна среда:

$$\underset{\text{нишесте (целулоза)}}{(C_6H_{10}O_5)_n} \xrightarrow{H_2O,\ H^+,\ t^\circ} \underset{\text{глюкоза}}{nC_6H_{12}O_6} \xrightarrow{\text{цимаза}} 2nC_2H_5OH + 2nCO_2$$

Метанова ферментация може да протече след хидролиза на целулозата до β-глюкоза:

$$\underset{\text{(целулоза)}}{(C_6H_{10}O_5)_n} \xrightarrow{H_2O,\ H^+,\ t^\circ} \underset{\beta\text{-глюкоза}}{nC_6H_{12}O_6} \xrightarrow{\text{ензим}} 3nCH_4 + 3nCO_2$$

СЪДЪРЖАНИЕ

Предговор 3

ТЕОРИЯ ЗА СТРОЕЖА НА ХИМИЧНИТЕ СЪЕДИНЕНИЯ. СТРУКТУРНА ТЕОРИЯ (Мариана Матова) 5

Класификация и наименования на органичните съединения 5

Алкани 6

Алкени 7

Алкини 8

Арени 8

Структурна теория 10

Стереохимична теория за въглеродния атом 11

Електронна теория за строежа на органичните съединения – електронно-орбитални модели 13

Хибридизация на атомните орбитали на въглерода 14

sp^3-Хибридизация (тетрагонална) 15

sp^2-Хибридизация (тригонална) 15

sp-Хибридизация (дигонална) 15

Изомерия на органичните съединения 16

Структурна изомерия 16

Пространствена изомерия 18

АЛКАНИ (Мария Иванова) 21

Хомоложен ред и наименования 21

Изомерия 22

Строеж 24

Свойства 25

Физични свойства 25

Химични свойства 25

Заместителни реакции 25

Получаване 28

Методи за получаване на метан 29

АЛКЕНИ (Мариан Николов) 30

Хомоложен ред и наименования 30

Изомерия 30

Строеж 32

Свойства 34

Физични свойства 34

Биологично действие 34

Химични свойства 34
Присъединителни реакции 34
Окисление 37
Каталитично алкилиране на бензен 38
Получаване 38

АЛКИНИ (Стефан Петров) 40

Хомоложен ред и наименования 40
Изомерия 41
Строеж 41
Свойства 42
Физични свойства 42
Химични свойства 43
Присъединителни реакции 43
Заместителни реакции 45
Окисление 46
Разлагане (деструкция) 46
Получаване 46

АРЕНИ (АРОМАТНИ ВЪГЛЕВОДОРОДИ) (Мариан Николов) 48

Хомоложен ред и наименования 48
Изомерия 49
Строеж 50
Свойства 52
Физични свойства 52
Биологично действие 53
Химични свойства 53
Заместителни реакции 53
Присъединителни реакции 56
Окисление 57
Получаване 57
Ориентиращо влияние на заместителите в ароматното ядро 59
Заместители от I род 59
Алкилови групи 59
Халогенни елементи 59
Хидроксилна група 60
Аминогрупа 60
Заместители от II род 60
Нитрогрупа 60
Сулфогрупа 61
Алдехидна и кетонна група 61
Карбоксилна група 62

ХАЛОГЕНОПРОИЗВОДНИ НА ВЪГЛЕВОДОРОДИТЕ
(Цонка Цанова) 63

Класификация и наименования 63

Изомерия 64
Строеж 65
Свойства 66
Физични свойства 66
Химични свойства 66
Заместителни реакции 66
Реакции на елиминиране 67
Взаимодействие с метали 68
Горене 68
Получаване 69

ХИДРОКСИЛНИ ПРОИЗВОДНИ НА ВЪГЛЕВОДОРОДИТЕ (Мариан Николов) 71

Класификация и наименования 71
Изомерия 74
Строеж и реакционна способност 75
Свойства 78
Физични свойства 78
Химични свойства 79
Получаване 85
Получаване на алкохоли 85
Получаване на фенол 87

АМИНИ (Цонка Цанова) 88

Класификация и наименования 88
Строеж 90
Свойства 91
Физични свойства 91
Химични свойства 92
Основни свойства на амините 92
Заместителни реакции в бензеновото ядро на ароматните амини 94
Окисление 94
Получаване 94

КАРБОНИЛНИ ПРОИЗВОДНИ НА ВЪГЛЕВОДОРОДИТЕ. АЛДЕХИДИ И КЕТОНИ (Мариана Матова) 96

Класификация и наименования 96
Изомерия 98
Строеж 99
Свойства 100
Физични свойства 100
Химични свойства 100
Присъединителни реакции 101
Окисление 103
Горене 104

Полимеризация ... 105
Поликондензация ... 105
Реакции, засягащи въглеводородния остатък ... 106
Получаване ... 107

КАРБОКСИЛНИ ПРОИЗВОДНИ. ПРОИЗВОДНИ НА КАРБОКСИЛНИТЕ КИСЕЛИНИ (Иван Иванов) ... 109

Карбоксилни киселини ... 109
Класификация и наименования ... 109
Изомерия ... 111
Наситени мастни монокарбоксилни киселини ... 112
Строеж ... 112
Физични свойства ... 114
Химични свойства ... 114
Получаване ... 118
Ненаситени мастни монокарбоксилни киселини ... 120
Ароматни карбоксилни киселини. Бензоена киселина ... 121
Строеж ... 121
Свойства ... 122
Дикарбоксилни киселини ... 124
Мастни дикарбоксилни киселини ... 124
Ароматни дикарбоксилни киселини ... 125
Производни на карбоксилните киселини ... 125
Соли ... 125
Естери ... 126
Киселинни амиди ... 128
Нитрили ... 129
Хидроксикарбоксилни киселини ... 130
Мастни хидроксикарбоксилни киселини ... 130
Ароматни хидроксикиселини. Салицилова киселина ... 131

АМИНОКАРБОКСИЛНИ КИСЕЛИНИ (Радка Томова) ... 135

Класификация и наименования ... 135
Изомерия ... 136
Свойства ... 137
Строеж и физични свойства ... 137
Химични свойства ... 138
Свойства на карбоксилната група ... 139
Свойства на аминогрупата ... 140
Получаване ... 141

ВЪГЛЕХИДРАТИ (Радка Томова) ... 144

Класификация и наименования ... 144
Монозахариди ... 144
Глюкоза ... 144
Фруктоза ... 146

Рибоза и 2-дезоксирибоза 147
Свойства 148
Физични свойства 148
Химични свойства 148
Олигозахариди. Дизахариди 152
Захароза 152
Малтоза 153
Полизахариди 154
Нишесте 155
Целулоза 156
Химични свойства на полизахаридите 156

УЧЕБНИК ЗА КАНДИДАТ-СТУДЕНТИ ПО МЕДИЦИНА, СТОМАТОЛОГИЯ И ФАРМАЦИЯ

ОРГАНИЧНА ХИМИЯ

Мариан Николаев Николов
Радка Томова Георгиева–Николова
Иван Петров Иванов
Цонка Маринова Цанова
Мариана Михайлова Матова
Мария Иванова Георгиева
Стефан Светозаров Петров

Научен редактор Мариан Николов
Редактор Мария Маникова

© Мариан Николов, Радка Томова, Иван Иванов, Цонка Цанова, Мариана Матова, Мария Георгиева, Стефан Петров, 2004 г.

© „Регалия 6“, 2004 г.

ISBN 954-745-073-5

УЧЕБНИК
ЗА КАНДИДАТ-СТУДЕНТИ
ПО МЕДИЦИНА, СТОМАТОЛОГИЯ И ФАРМАЦИЯ

ОРГАНИЧНА ХИМИЯ

Мариан Николаев Николов
Радка Томова Георгиева–Николова
Иван Петров Иванов
Цонка Маринова Цанова
Мариана Михайлова Матова
Мария Иванова Георгиева
Стефан Светозаров Петров

Научен редактор Мариан Николов
Редактор Мария Маникова

Българска. Първо коригирано издание
Издание 2006 г.
Формат 70 × 100/16.
Печатни коли 10,25
Издателство „Регалия 6“
1113 София, ИМИ, ул. „Акад. Г. Бончев“ бл. 8
тел. 979 38 42
e-mail:regalia@abv.bg

Печат „УНИСКОРП“ ООД