

## ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
<b>ГЛАВА 7. ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ</b> .....	<b>4</b>
<b>ГЛАВА 8. ОКСИПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ (СПИРТЫ, ФЕНОЛЫ И НАФТОЛЫ)</b> .....	<b>10</b>
8.1. Спирты одноатомные (алкоголи) .....	11
8.2. Многоатомные спирты (полиолы).....	18
8.3. Фенолы и нафтолы .....	23
<b>ГЛАВА 9. ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ</b> .....	<b>29</b>
<b>ГЛАВА 10. ОКСОПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ (АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ)</b> .....	<b>33</b>
10.1. Предельные альдегиды и кетоны .....	34
10.2. Непредельные оксосоединения .....	44
10.3. Дикарбонильные соединения .....	46
10.4. Получение оксосоединений .....	47
10.5. Применение оксосоединений .....	49
<b>ГЛАВА 11. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ</b> .....	<b>50</b>
11.1. Одноосновные предельные кислоты .....	50
11.2. Одноосновные непредельные кислоты .....	56
11.3. Двухосновные (диовые) кислоты .....	59
11.4. Функциональные производные карбоновых кислот .....	63
11.4.1. Галогенангидриды .....	64
11.4.2. Ангидриды .....	65
11.4.3. Сложные эфиры органических и минеральных кислот .....	66
11.5. Применение карбоновых кислот и их производных .....	69
<b>ГЛАВА 12. НОМЕНКЛАТУРА ГЕТЕРОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ</b> .....	<b>69</b>
<b>ГЛАВА 13. ОКСИКИСЛОТЫ (СПИРТОКИСЛОТЫ)</b> .....	<b>71</b>
13.1. Хиральность. Оптическая изомерия .....	72
13.2. Свойства оксикислот .....	77
13.3. Получение и применение .....	78
<b>ГЛАВА 14. ОКСОКИСЛОТЫ (АЛЬДЕГИДО- И КЕТОКИСЛОТЫ)</b> .....	<b>80</b>
14.1. Получение и свойства .....	80
14.2. Ацетоуксусный эфир и таутомерия .....	82

## ВВЕДЕНИЕ

### ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

При замещении в молекулах углеводородов атомов водорода на функциональные (характеристические) группы получают различные производные: галогено-, окси- (спирты и фенолы), оксопроизводные (альдегиды и кетоны), карбоновые кислоты, амины и др.

Бывают моно- и полифункциональные соединения. Содержащие один вид функциональных групп, они называются соединениями с однородными функциями; с различными – гетерофункциональными.

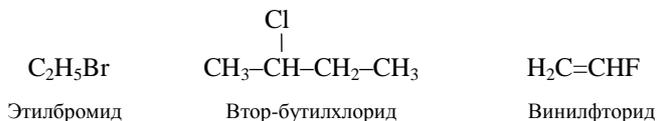
### Глава 7. ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

Производные углеводородов, содержащие вместо одного или нескольких атомов водорода атомы галогена (фтор, хлор, бром, иод), называются галогенопроизводными (галогенидами).

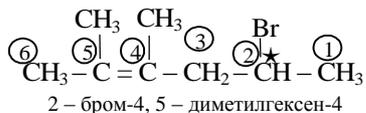
**Классифицировать** их можно: **(а) по виду галогенов**: хлор-, бром- или йодсодержащие; фторпроизводные соединения очень специфичны и рассматриваются отдельно; **(б) по виду углеводородов**, в молекулах которых замещены атомы водорода: насыщенные, ненасыщенные, циклические, ароматические; **(в) по числу галогенов в молекуле**: моно-, ди-, полигалогениды.

#### 7.1. НОМЕНКЛАТУРА. ИЗОМЕРИЯ

По рациональной номенклатуре (р.н.) названия галогенопроизводных образуют от названий радикала и галогена:



По международной номенклатуре (м.н.) название начинается с "адреса" и названия галогена. Нумерация углеродной цепи – со стороны галогена



Источников изомерии – три: (а) изомерия С-скелета; (б) положение галогена в С-цепи; (в) положение галогена в пространстве (цис- транс-изомерия). Здесь  $\text{C}_2^*$  - ассимитрический.

## 7.2. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Свойства галогенопроизводных зависят от строения радикала, вида и количества атомов галогена в молекуле. С увеличением длины С-цепи и с переходом от фтора к йоду температура кипения и плотность моногалогенидов возрастают. Все галогениды практически нерастворимы в воде, хорошо – в органических растворителях; имеют резкий запах и раздражающее действие на слизистые оболочки.

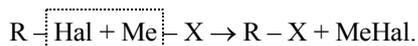
## 7.3. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Галогениды – весьма реакционноспособные соединения, широко применяемые в разнообразных синтезах. Наибольшее значение для этого класса соединений имеют реакции замещения и отщепления.

### 7.3.1. Реакции замещения

Примерами такого типа реакций являются:

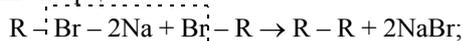
**(I) взаимодействия галогеналкилов с различными металлопроизводными:**



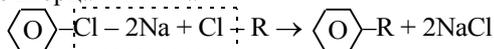
Таким способом галогены могут быть замещены на самые различные группы: OH; CN;  $\text{NH}_2$ ;  $\text{NO}_2$ ; OR и др., т.е. через галогениды могут быть получены соединения самых различных классов – спирты, нитрилы, амины, нитросоединения, эфиры и др.

## (2) алкилирование различных классов соединений:

(а) реакция Ш. Вюрца

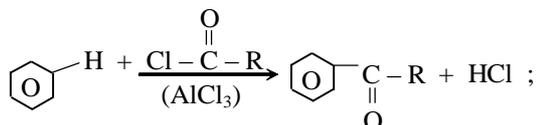
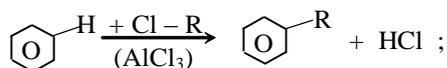


(б) синтез Вюрца-Фиттига

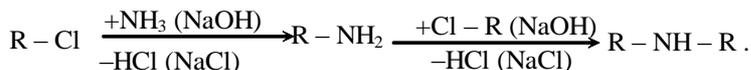


(от реакции Вюрца синтез В.-Ф. отличается условиями проведения);

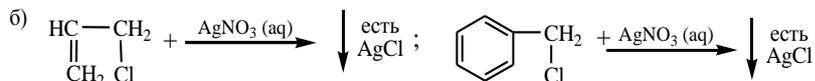
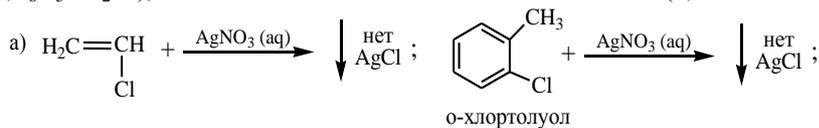
(в) синтеза Фриделя-Крафтса



(г) алкилирование аминов

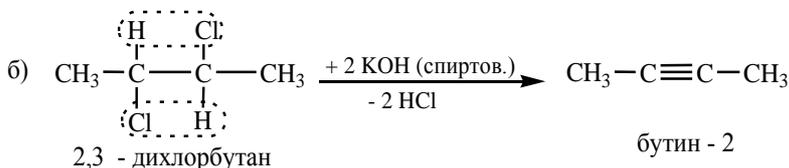
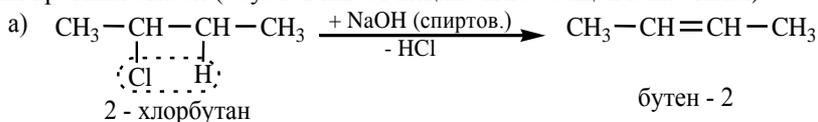


Способность атомов галогена к замещению падает в ряду  $I > Br > Cl > F$ . Различна также способность к замещению галогенов, находящихся в различных положениях. Если атом галогена находится у ненасыщенного атома углерода или связан с углеродом бензольного ядра, то в результате сопряжения между свободными электронами атома галогена и  $\pi$ -электронами двойной связи или ароматического секстета бензольного ядра подвижность атома галогена резко снижается (+ М-эффект) (а); если же атом галогена находится в  $\alpha$ -положении к двойной связи ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Br}$ ) или к углероду бензольного ядра ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$ ), то он обладает повышенной подвижностью (б)

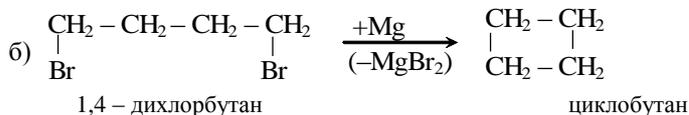
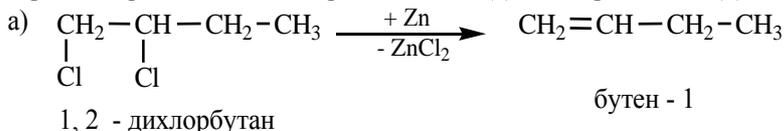


### 7.3.2. Реакции отщепления

1. **Дегидрогалогенирование** – результат действия на галогеналкилы спиртовых растворов щелочей, – один из основных приемов получения кратных связей (обуславливает вицинальное отщепление HHal):

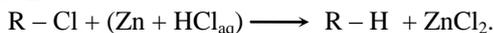


2. **Дегалогенирование** полигалогенидов действием Na, Mg или Zn в спиртовой среде также дает кратные связи (а) или карбоциклы (б):



### 7.3.3. Восстановление галогенидов водородом в момент выделения

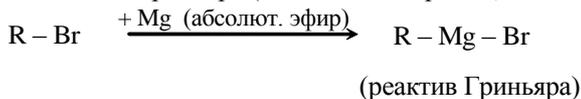
Эта группа превращений галогенидов осуществляется использованием повышенной активности атомарного водорода, который способен замещать галоген



### 7.3.4. Образование металлоорганических соединений

Некоторые металлы (Mg, Zn, Pb и др.) взаимодействуют с галогеналкилами в неполярных растворителях (эфир, тетрагидрофуран) с образованием металлоорганических соединений (например, тетраэтилсвинец  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  используемый в качестве антидетонационной присадки к моторным топливам).

Наибольшее значение для синтетической органической химии имеют реактивы В. Гриньяра (Нобелевская премия, 1912 г.)



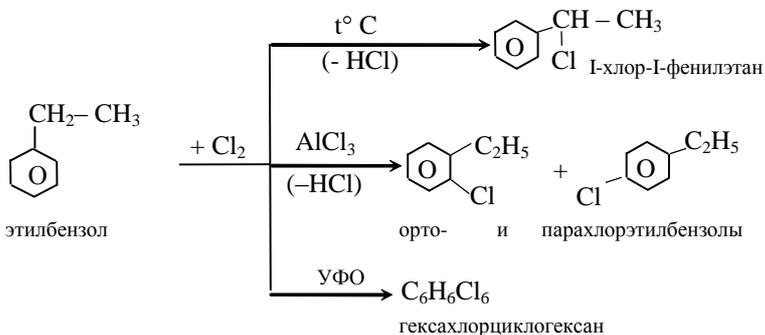
#### 7.4. ПОЛУЧЕНИЕ

Галогенопроизводные углеводородов получают самыми различными способами.

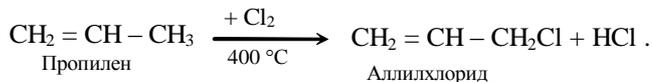
1. Замещение атомов водорода в углеводородах на галоген;

(а) в результате галогенирования алканов, цикланов, аренов, алкенов в различных условиях получают различные галогениды. Промышленным хлорированием метана, в зависимости от условий, получают  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ . Прямое хлорирование алканов обычно дает трудноразделимую смесь галогенопроизводных;

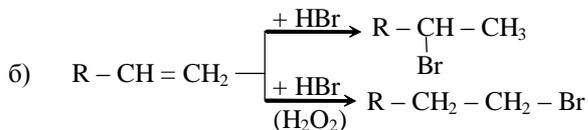
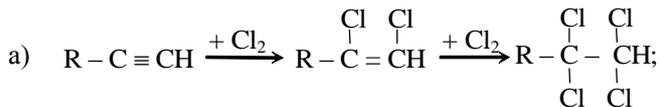
(б) бензол и его гомологи хлорируются легче, чем алканы. В зависимости от условий проведения реакций получают разные галогенопроизводные:



(в) возможно замещение водорода в боковой цепи алкенов при высокой температуре

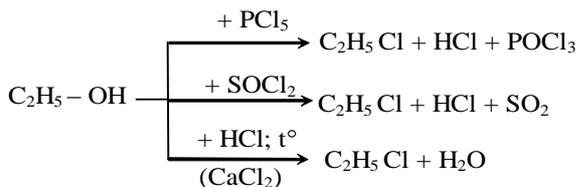


2. Присоединение галогенов и галогеноводородов к ненасыщенным углеводородам:



(Правило Марковникова и пероксидный эффект Караша).

3. Получение галогенидов из спиртов может быть реализовано замещением спиртовой группы на галоген при действии различных галогенирующих агентов:  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{SOCl}_2$  или галогеноводорода



В последнем случае  $\text{CaCl}_2$  используется в качестве водоотнимающего средства для повышения выхода галогенида.

### 7.5. СПЕЦИФИКА ФТОРОПРОИЗВОДНЫХ

Фторопроизводные алканов по свойствам, способам получения и использованию резко отличаются от других галогенопроизводных.

Из-за очень высокой химической активности фтора его взаимодействие с алканами происходит со взрывом и сопровождается разрушением C-скелета. Поэтому для получения фторидов используют особые методы.

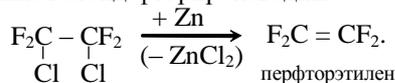
1. Действие  $\text{MeF}$  на Cl-, Br- и I-производные углеводородов



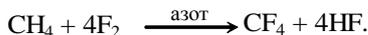
2. Перфторсоединения – продукты полного замещения атомов водорода на атомы фтора (например,  $\text{C}_2\text{F}_6$  – перфторэтан,  $\text{C}_2\text{F}_4$  – перфторэтилен и т.п.) – получают взаимодействием соединений, легко отдающих фтор ( $\text{CoF}_3$ ;  $\text{MnF}_4$ ;  $\text{SbF}_5$ ), с парами углеводородов



Непредельные перфториды получают действием металлического цинка на смешанные галоид-фторпроизводные



3. Прямое фторирование углеводородов может быть осуществлено в атмосфере азота



Свойства фторидов тоже значительно отличаются от свойств других галогенидов. Температуры кипения перфторуглеродов почти такие же, как у соответствующих алканов, но резко отличаются от температур кипения других галогенидов.

Монофториды, особенно третичные и вторичные, очень неустойчивы и легко отщепляют HF



Дифторпроизводные более устойчивы и малотоксичны.

Перфторсоединения отличаются исключительно высокой химической и термической устойчивостью (большинство их выдерживают нагрев до 500°C), устойчивы к действию кислот, щелочей, окислителей; нетоксичны.

## 7.6. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫХ

В лабораторной практике хлор-, бром- и йодопроизводные очень широко используются для синтеза органических соединений почти всех классов.

В химической промышленности многие галогениды являются исходными для разнообразных превращений (хлорбензол → фенол; хлорэтил → тетраэтилсвинец; хлораллил → глицерин и др.).

В больших количествах на основе галогенопроизводных получают разнообразные полимеры – пластмассы (поливинилхлорид, фторопласты и др.) и каучуки (хлоропреновые и др.).

Разнообразно практическое применение галогенидов:

– органические растворители (CCl<sub>4</sub>; дихлорэтан; CCl<sub>2</sub>=CCl<sub>2</sub>; хлорбензол и парадихлорбензол и др.);

– фторхлорпроизводные метана и этана (фреоны) используются как инертные хладагенты в холодильных машинах;

– многие галогенопроизводные обладают сильным физиологическим действием и используются как инсектициды (например, гексахлоран, ДДТ) и средства защиты растений, а также в медицине (хлороформ, йодоформ, хлорэтил и др.);

– негорючие и неокисляющиеся смазочные масла – перфторуглероды – тысячами часов работают в чрезвычайно жестких условиях;

– перфторсоединения используются как пламегасящие вещества и гидравлические жидкости.