

Л-2. Соединения алифатического ряда

Вопросы

- 1. Алифатический С – ряд**
- 2. Монофункциональные производные (галогены, спирты)**
- 3. Другие (нитрилы, амины, нитро-соединения)**

Литература

Основная

- 1. Тюкавкина, Н.А. Биоорганическая химия: Учебник для вузов / Н. А. Тю-кавкина, Ю.И. Бауков. — М: Дрофа, 2004. — 544 с.**
- 2. Травень В.Ф. Органическая химия: Учебник для вузов: В 2 т. / В. Ф. Травень. - М: ИКЦ «Академкнига», 2006. - Т. 2. - 2006. - 582 с.**

Дополнительная

- 1. Дрюк, В. Г. Курс органической химии / В.Г. Дрюк, М.С. Малиновский.— К.: Вища шк. Головное изд-во, 1987.— 400 с.**
- 2. Травень, В.Ф. Органическая химия: Учебник для вузов: В 2 т. / В.Ф. Травень. — М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. - Т. 1. - 2004. - 727 с.**

1. Алифатический C – ряд

Алканы в природе находятся в составе природного газа, нефти, среди продуктов биологического разложения растительных остатков, - являются одним из основных сырьевых источников органического синтеза.

Трансформация алканов введением в их молекулы разнообразных функциональных групп и последующие превращения дают химикам возможность получать самые различные органические соединения.

1. Алифатический C – ряд

Таблица 2.1. Общая классификация углеводородов

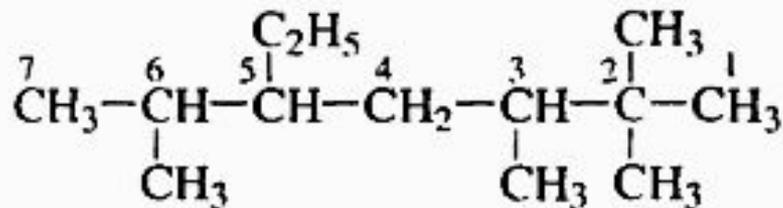
Группа углеводородов	Насыщенные – ненасыщенные	Ациклические – циклические
Алканы	Насыщенные	Ациклические
Циклоалканы	Насыщенные	Циклические
Алкены	Ненасыщенные	Ациклические
Циклоалкены	Ненасыщенные	Циклические
Алкины	Ненасыщенные	Ациклические
Алкадиены	Ненасыщенные	Ациклические
Ароматические (арены)	Ненасыщенные	Циклические

1. Алифатический C – ряд

Таблица 2.2. Молекулярные формулы и названия нормальных алканов

Молекулярная формула	Структура	Название	Молекулярная формула	Название
CH_4	CH_4	Метан	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	n-Додекан
C_2H_6	$\text{CH}_3\text{-CH}_3$	Этан	$\text{C}_{13}\text{H}_{28}$	n-Тридекан
C_3H_8	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	Пропан	$\text{C}_{14}\text{H}_{30}$	n-Тетрадекан
C_4H_{10}	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-CH}_3$	n-Бутан	$\text{C}_{20}\text{H}_{42}$	n-Эйкозан
C_5H_{12}	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-CH}_3$	n-Пентан	$\text{C}_{21}\text{H}_{44}$	n-Гепэйкозан
C_6H_{14}	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_4\text{-CH}_3$	n-Гексан	$\text{C}_{23}\text{H}_{48}$	n-Трикозан
C_7H_{16}	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_5\text{-CH}_3$	n-Гептан	$\text{C}_{30}\text{H}_{62}$	n-Триаконтан
C_8H_{18}	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_6\text{-CH}_3$	n-Октан	$\text{C}_{32}\text{H}_{66}$	n-Дотриаконтан
C_9H_{20}	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_7\text{-CH}_3$	n-Нонан	$\text{C}_{40}\text{H}_{82}$	n-Тетрааконтан
$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_8\text{-CH}_3$	n-Декал	$\text{C}_{50}\text{H}_{102}$	n-Пентаконтан
$\text{C}_{11}\text{H}_{24}$	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_9\text{-CH}_3$	n-Ундекан	$\text{C}_{100}\text{H}_{202}$	n-Гектан

1. Алифатический C – ряд



2,2,3,6-тетраметил-5-этилгептан

Природный газ и нефть - основные источники алканов в промышленности. Природный газ особенно богат метаном (его содержание достигает 98%). Газообразные алканы встречаются также в местах нефтяных отложений (попутный газ).

Содержание метана в попутном газе достигает 75-85%. В заметных количествах в попутном газе присутствуют также этан и пропан.

Нефть представляет собой жидкую смесь нескольких сотен углеводородов, половина из которых - алканы и циклоалканы

1. Алифатический С – ряд

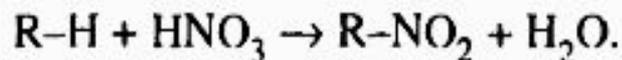
Физические свойства алканов

Углеводород	Т. кип., °С	Т. пл., °С	d_4^{20}
Метан	-161,7	-182,5	—
Этан	-88,6	-183,3	—
Пропан	-42,1	-187,7	—
n-Бутан	-0,5	-138,3	—
n-Пентан	36,1	-129,8	0,5572
n-Гексан	68,7	-95,3	0,6603
n-Гептан	98,4	-90,6	0,6837
n-Октан	125,7	-56,8	0,7026
n-Нонан	150,8	-53,5	0,7177
n-Декан	174,0	-29,7	0,7299
n-Ундекан	195,8	-25,6	0,7402
n-Додекан	216,3	-9,6	0,7487
n-Тридекан	235,4	-5,5	0,7564
n-Тетрадекан	253,7	5,9	0,7628
n-Пентадекан	270,6	10,0	0,7685
n-Эйкозан	343,0	36,8	0,7886
n-Триаконтан	449,7	65,8	0,8097

1. Алифатический С – ряд

Химические свойства алканов

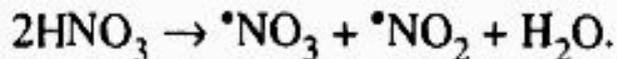
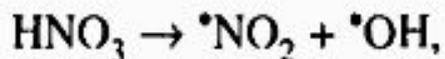
Реакция Коновалова (120-150 °С, 10-20 %)



Реакция идет по свободнорадикальному механизму:



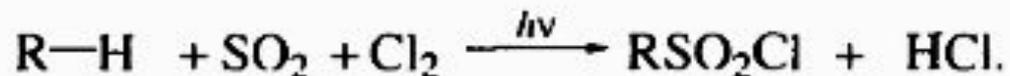
В более концентрированной азотной кислоте (60–70%) источником радикала $\cdot\text{NO}_2$ может быть и разложение молекулы HNO_3 .



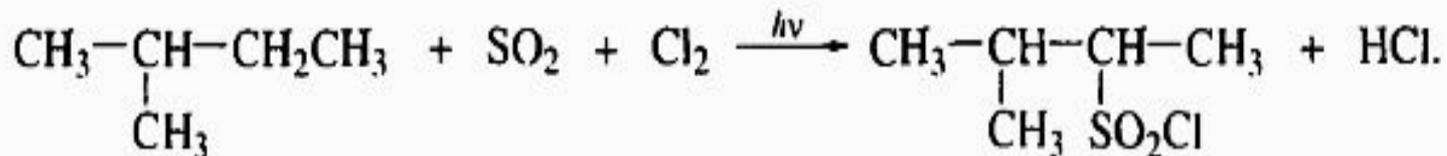
1. Алифатический C – ряд

Химические свойства алканов

Сульфохлорирование



Особенностью реакции является тот факт, что при наличии в молекуле углеводорода первичных, вторичных и третичных атомов углерода замещению не подвергаются атомы водорода при третичном углеродном атоме.



2-метилбутан

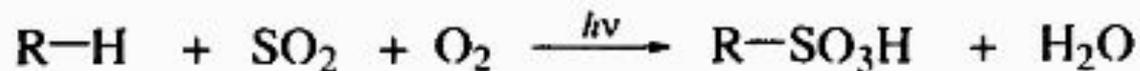
3-метил-2-хлорсульфонилбутан

1. Алифатический C – ряд

Химические свойства алканов

Сульфоокисление

Сульфоокисление алканов при УФ-облучении



также протекает как радикально-цепной процесс.

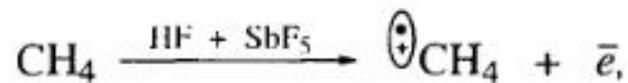
Реакции сульфохлорирования и сульфоокисления используются для производства алкансульфокислот, имеющих различное применение, в том числе в качестве моющих средств.

1. Алифатический C – ряд

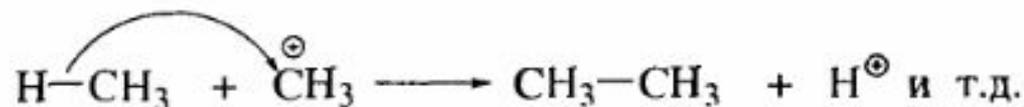
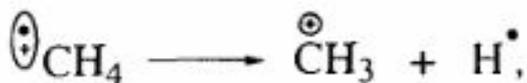
Химические свойства алканов

Ионные реакции

Ионные реакции с алканами удается провести лишь при действии очень сильных электрофильных реагентов. Выдающихся успехов в изучении таких реакций добился *Дж. Ола* (Нобелевская премия, 1994 г.). Он, в частности, установил, что при действии сверхсильных кислот («суперкислоты»), например $\text{HF} + \text{SbF}_5$, низшие алканы претерпевают процесс олигомеризации. К *процессам олигомеризации* в органической химии относят реакции, в ходе которых из низкомолекулярных реагентов образуются более крупные молекулы (олигомеры), содержащие в своем составе от 2 до 10 одинаковых фрагментов исходных соединений. При этом из метана, например, получают его гомологи.



метан



1. Алифатический C – ряд

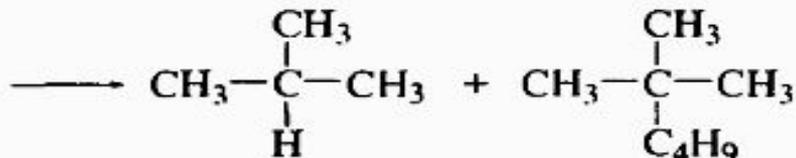
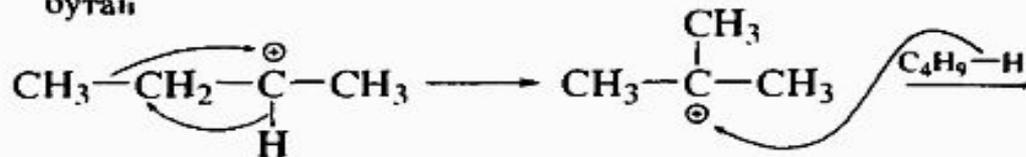
Химические свойства алканов

Ионные реакции

Средние алканы, имеющие более низкие потенциалы ионизации, способны образовывать карбокатионы, подвергаться изомеризации и олигомеризации уже при действии обычных сильных кислот Льюиса.



бутан



изобутан
(продукт
изомеризации)

изооктан
(продукт
олигомеризации)

1. Алифатический C – ряд

Циклоалканы

Моноциклические циклоалканы



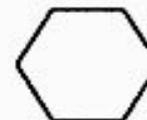
циклопропан



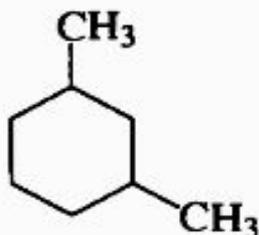
циклобутан



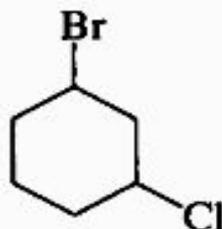
циклопентан



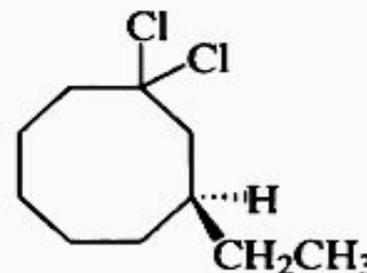
циклогексан



1,3-диметилциклогексан



1-бром-3-хлор-
циклогексан



(3S)-1,1-дихлор-
3-этилциклооктан

Два заместителя, находящиеся в молекуле циклоалкана у различных атомов углерода, могут быть расположены:

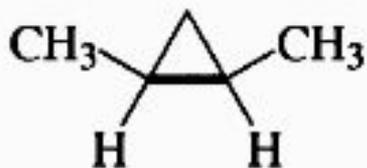
а) по одну сторону от плоскости цикла; такой дизамещенный циклоалкан называют **цис-изомером**;

б) по разные стороны от плоскости цикла; такой дизамещенный циклоалкан называют **транс-изомером**.

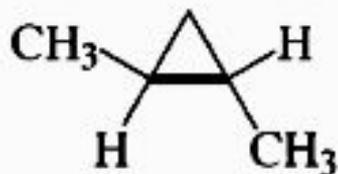
цис,транс-Изомерия – еще один пример стереоизомерии органических соединений. Изомерию этого типа называют **геометрической изомерией**.

1. Алифатический C – ряд

Циклоалканы



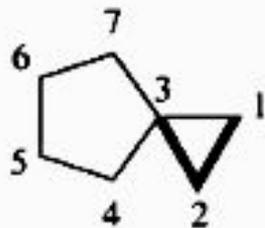
цис-1,2-диметил-
циклопропан



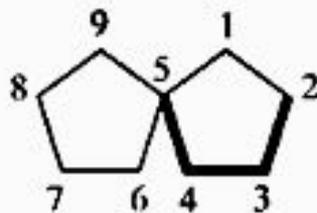
транс-1,2-диметил-
циклопропан

Бициклические циклоалканы

Если два цикла в молекуле углеводорода имеют один общий углеродный атом (узловой атом), то такие углеводороды называют **спироалканами**.



спиро[2.4]гептан

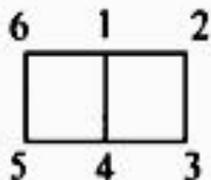


спиро[4.4]нонан

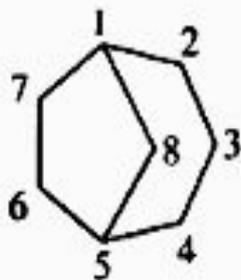
1. Алифатический C – ряд

Циклоалканы

Если два цикла в молекуле углеводорода имеют два общих углеродных атома (узловые атомы), такие соединения называют **бициклоалканами**, или **мостиковыми соединениями**.



бицикло[2.2.0]гексан



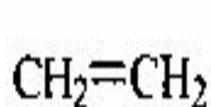
бицикло[3.2.1]октан

По физическим свойствам циклоалканы мало отличаются от линейных алканов, имеющих то же число атомов углерода в молекулах. В частности, малые циклоалканы - циклопропан и циклобутан - бесцветные газы, не имеющие запаха, а циклопентан и циклогексан - бесцветные жидкости с т. кип. 50,5 и 80 °С соответственно.

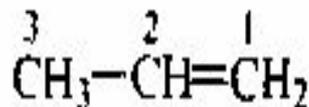
1. Алифатический C – ряд

Алкены

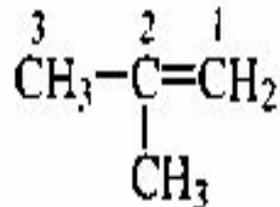
Ненасыщенные углеводороды, содержащие двойную связь и образующие гомологический ряд общей формулы C_nH_{2n} , называют *алкенами*. Тривиальное название алкенов (в настоящее время устаревшее) – *олефины*.



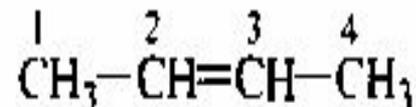
этен
(этилен)



пропен
(пропилен)



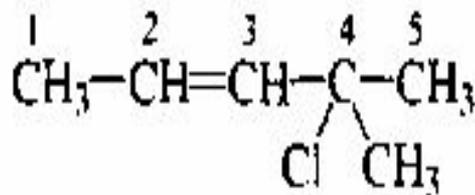
2-метилпропен
(изобутилен)



2-бутен
(бутилен)



циклогексен



4-метил-4-хлор-2-пентен

Алкены

Отдельные представители		Физические свойства	
название	структурная формула	т. пл., °C	т. кип., °C
Этен (этилен)	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	-169	-104
Пропен (пропилен)	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$	-185	-47
Бутен-1 (бутилен)	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_3$	-130	-5
<i>цис</i> -Бутен-2	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \end{array} $	-139	4
<i>транс</i> -Бутен-2	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{CH}_3 \end{array} $	-105	1
2-Метилпропен-1 (изобутилен)	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	-140	-7
Пентен-1	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	-138	30
<i>цис</i> -Пентен-2	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \end{array} $	-151	36
<i>транс</i> -Пентен-2	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array} $	-136	37

Алкены

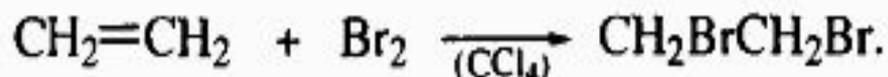
5.4.1. Электрофильное присоединение

Электрофильным присоединением (Ad_E) называют реакции присоединения, в которых в скоростьлимитирующей стадии атакующей частицей является электрофил.

Реакции электрофильного присоединения часто начинаются со стадии образования π -комплекса. При этом молекула алкена выступает в качестве π -донора. Эта стадия протекает быстро, не влияет на скорость всего процесса и часто в схемах механизмов опускается.

Галогенирование

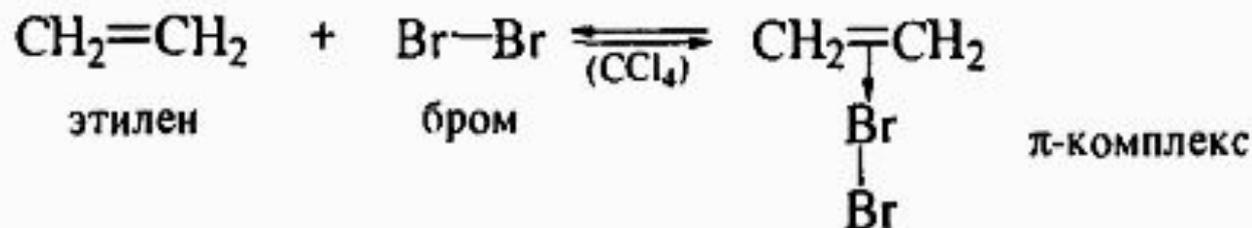
Галогенирование алкенов, которое проводят в растворе в отсутствие инициаторов радикальных реакций, является типичным процессом электрофильного присоединения. Для этой реакции применяют неполярные растворители (CCl_4 , $CHCl_3$).



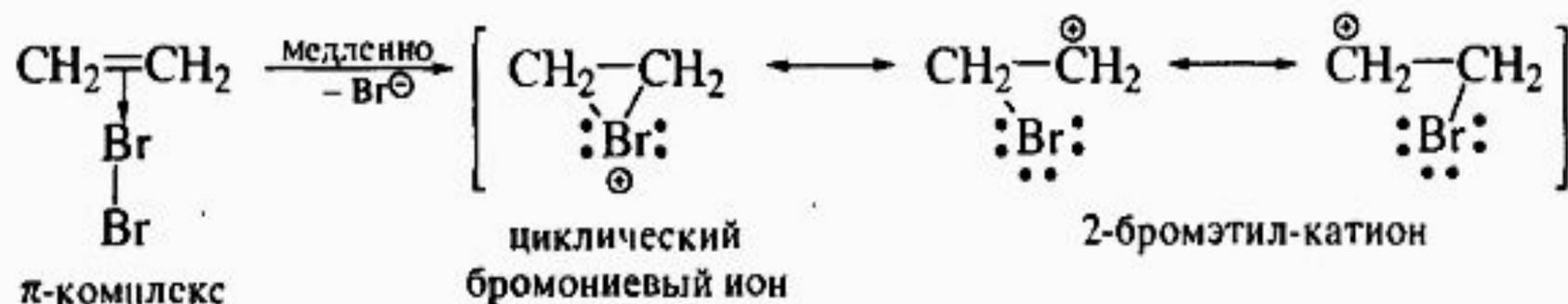
Алкены

Механизм электрофильного присоединения брома приведен ниже.

Стадия 1 – образование π -комплекса:



Стадия 2 – образование промежуточного σ -комплекса – циклического бромониевого иона:

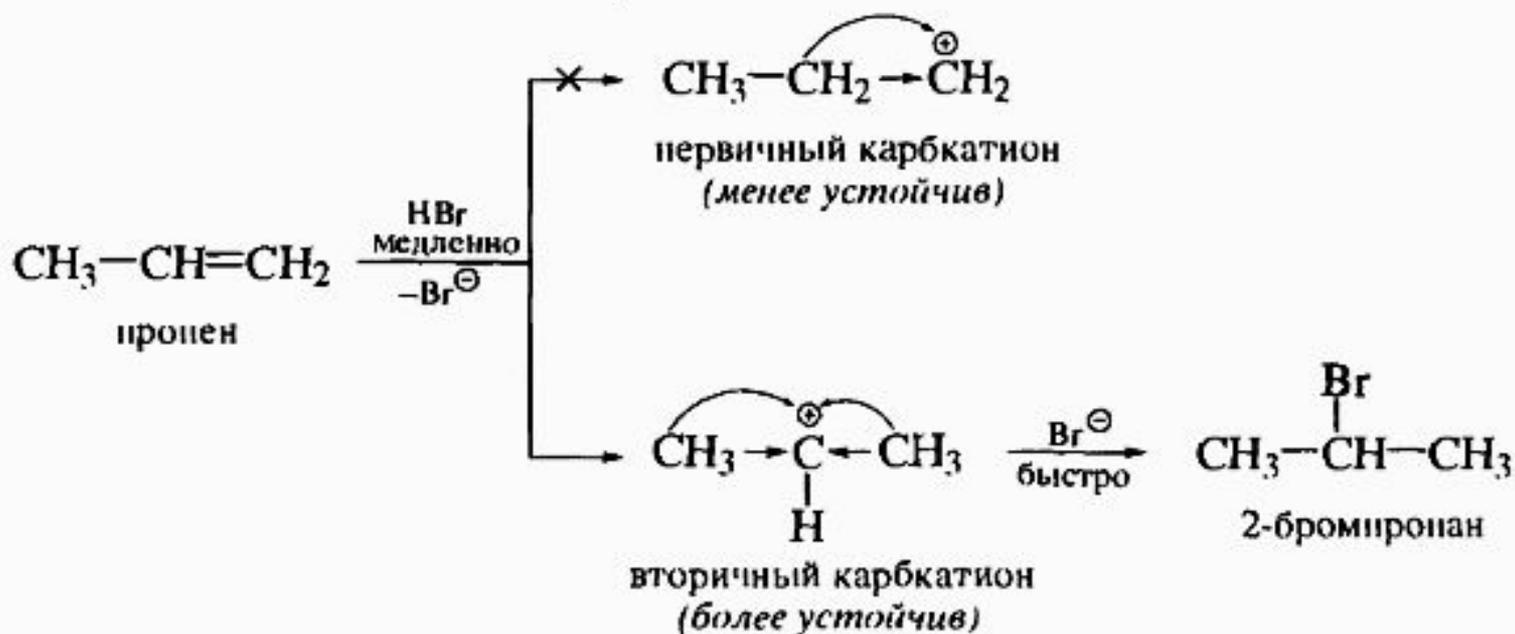


Циклический бромониевый ион более стабилен, чем открытый 2-бромэтил-катион. Причина такой стабильности состоит в том, что в циклическом бромониевом ионе все атомы имеют по восемь электронов во внешнем элек-

Алкены

Правило Марковникова:

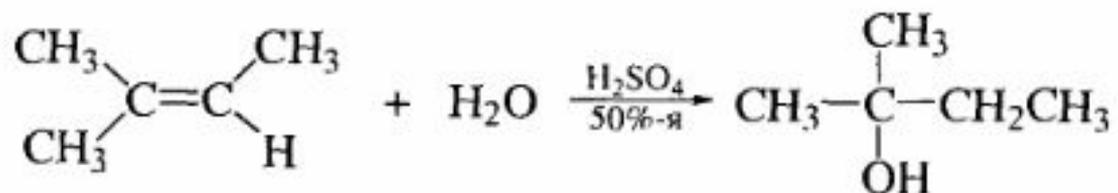
при присоединении галогеноводорода к несимметричному алкену протон реагента преимущественно присоединяется к наиболее гидрогенизированному (имеющему большее число атомов водорода) атому углерода (1869 г.).



Реакция при этом следует правилу Марковникова. Обычно она протекает с образованием лишь одного из двух возможных изомеров.

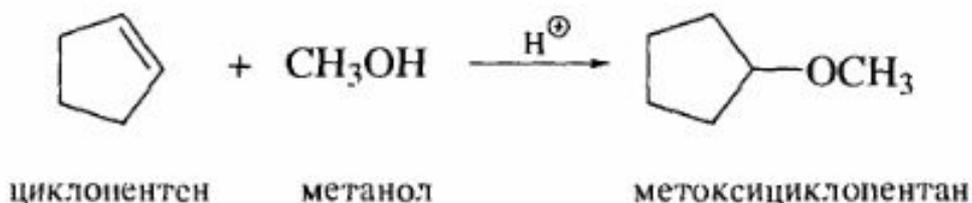
Алкены

2. Гидратация алкенов сложного строения под действием разбавленных минеральных кислот (например, 50%-я H_2SO_4).

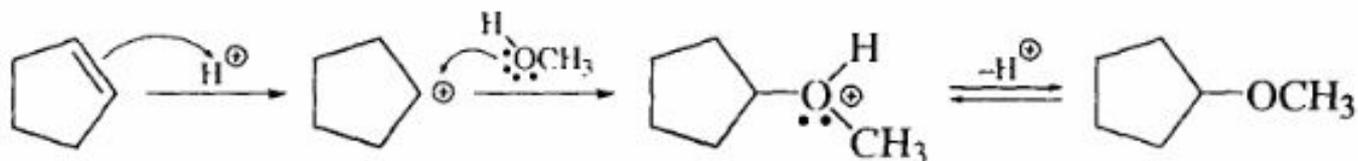


Присоединение спиртов

Аналогично гидратации алкенов, протекающей по схеме реакции A_E , идут и реакции алкенов со спиртами в присутствии минеральных кислот. Продуктом реакции является простой эфир.



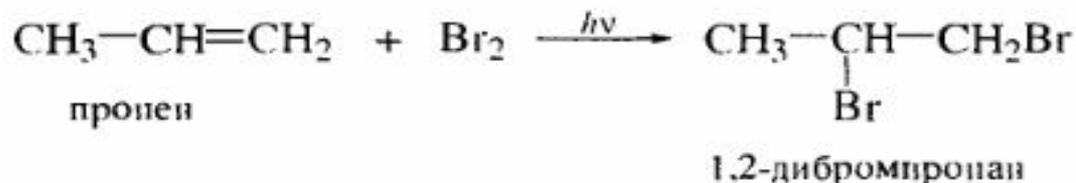
Реакция идет по механизму электрофильного присоединения.



Алкены

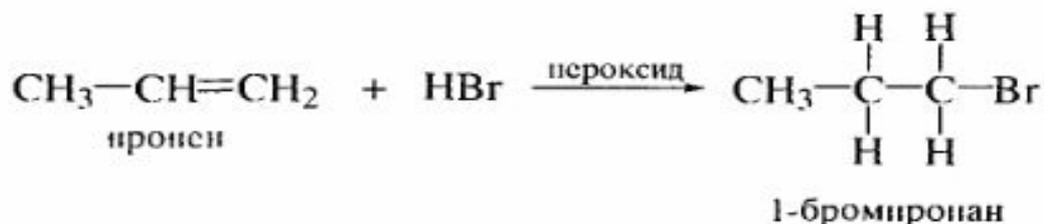
Галогенирование

Рассмотрим механизм радикального галогенирования алкенов на примере бромирования пропена, которое ведет к образованию 1,2-дибромпропана. Реакция инициируется облучением или разложением алкилпероксида.



Гидробромирование

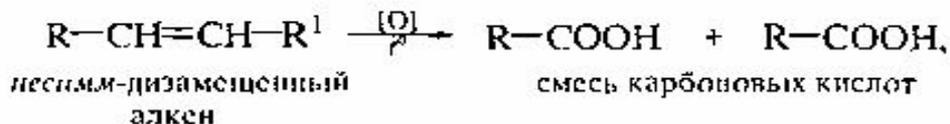
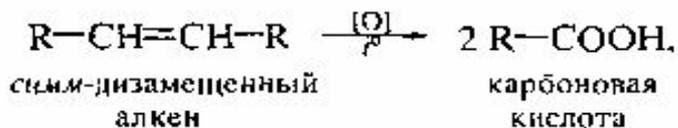
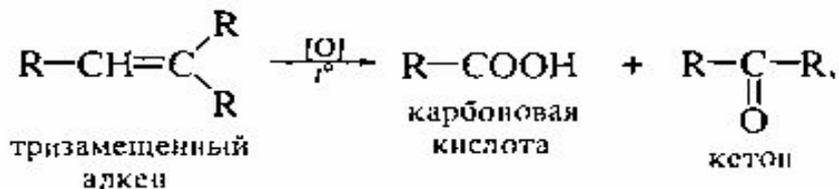
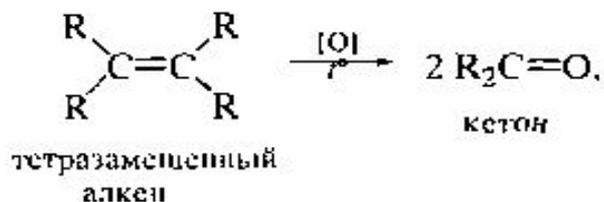
Рассмотренное выше гидробромирование алкенов строго следует правилу Марковникова и протекает по механизму электрофильного присоединения лишь при полном отсутствии кислорода в исходных реагентах и растворителе. В присутствии кислорода или даже следов пероксидов, нередко содержащихся в алкене, гидробромирование алкенов идет против правила Марковникова. В частности, гомологи этилена присоединяют HBr в присутствии пероксидов (или других инициаторов свободнорадикального процесса) против правила Марковникова (*эффект Хараиша*, 1929 г.):



Алкены

Окислительное расщепление алкенов. Озонолиз

Если окисление алкенов щелочным раствором перманганата калия проводить при нагревании, то первоначально образующиеся диолы расщепляются с разрывом C–C-связи. Такую реакцию следует рассматривать как окислительное расщепление алкена. В качестве окислителей обычно применяют $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ или $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$ при нагревании. Продуктами окислительного расщепления (в зависимости от строения алкена) являются карбоновые кислоты и (или) кетоны.

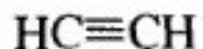


Алкины

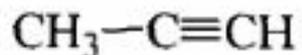
Таблица 6.1. Физические свойства алкинов

Соединение	Формула	Т.пл., °С	Т.кип., °С
Ацетилен	$\text{HC}\equiv\text{CH}$	-81,8	-84
Проин	$\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{CH}$	-101,5	-23,2
1-Бутин	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C}\equiv\text{CH}$	-125,9	8,1
2-Бутин	$\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-CH}_3$	-32,3	27,0
1-Пентин	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{-C}\equiv\text{CH}$	-90,0	39,3
1-Гексин	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{-C}\equiv\text{CH}$	-132,4	71,4
3,3-Диметил-1-бутин	$(\text{CH}_3)_3\text{C-C}\equiv\text{CH}$	-78,2	37,7
1-Октин	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{-C}\equiv\text{CH}$	-79,6	126,2
1-Децин	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{-C}\equiv\text{CH}$	-40,0	182,2

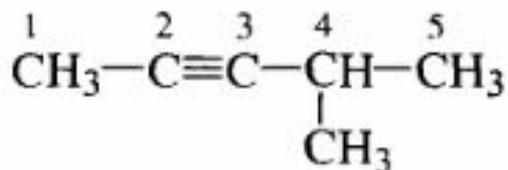
Алкины



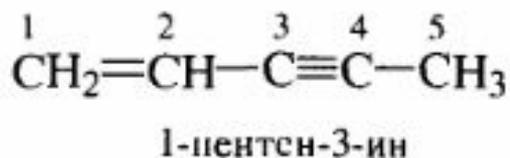
этин
(ацетилен)



пропин
(метилацетилен)

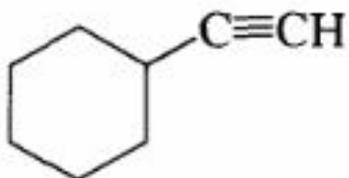


4-метил-2-пентин



Тройная связь может быть **концевой** (*терминальной*, например, в пропине) или «**внутренней**» (например, в 4-метил-2-пентине и в 1-пентен-3-ине).

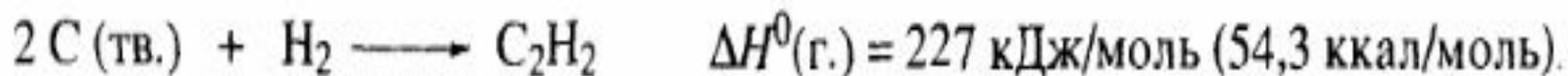
Если при составлении названия группу $-\text{C}\equiv\text{CH}$ рассматривают в качестве заместителя, ее называют **этинилом**.



этинилциклогексан

Алкины

Термодинамическая нестабильность ацетилена следует из высокого положительного значения теплоты его образования из элементов.



Это свойство создает определенные трудности при хранении ацетилена и работе с ним. Указанные трудности преодолевают следующим образом. Ацетилен легко сжижается и в сжиженном виде обладает очень высокой растворимостью в ацетоне. Раствор ацетилена в ацетоне хранят в баллонах, заполненных пемзой, что предотвращает возможность взрыва.

Алкины

Алкины, имеющие атомы водорода при *sp*-гибридизованном атоме углерода (концевая тройная связь), являются СН-кислотами, причем более сильными, чем алкены, алканы и аммиак, но более слабыми, чем, например, вода и спирты. Соответствующие значения pK_a сравниваются ниже.

Соединение	pK_a	Соединение	pK_a
$CH_2=CH_2$ этилен	44	CH_3CH_2OH этанол	15.9
NH_3 аммиак	33	CH_3COOH уксусная кислота	4.76
$HC\equiv CH$ ацетилен	25		

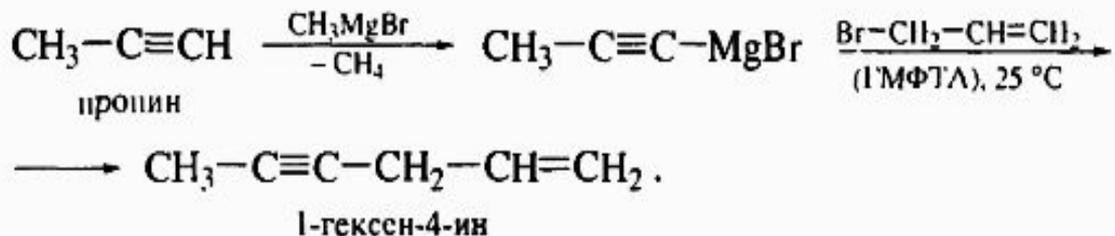
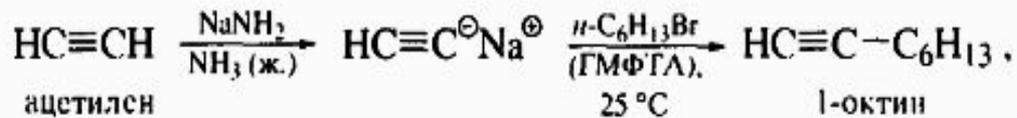
Причина более высокой кислотности алкинов по сравнению с алкенами и алканами заключается в большей устойчивости соответствующего карбаниона вследствие уже отмеченного выше роста электроотрицательности углеродного атома при изменении его гибридизации от *sp*³- к *sp*²- и *sp*-.

Несмотря на повышенную кислотность алкинов, не каждое сильное основание способно их ионизировать. К такой ионизации не способен, в частности, гидроксид-ион.

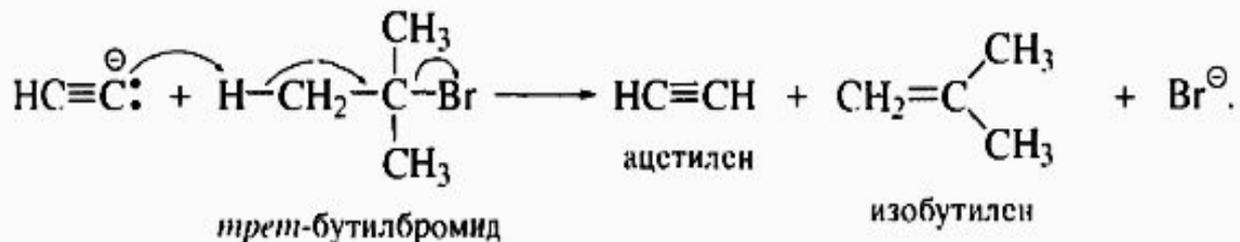


При действии очень сильных оснований алкины, имеющие концевую тройную связь, полностью ионизируются и образуют соли, которые называют *ацетиленоидами*. Например, при пропускании над металлическим натрием, нагретым до 150 °С, ацетилен превращается в натрийацетиленид.

Алкины

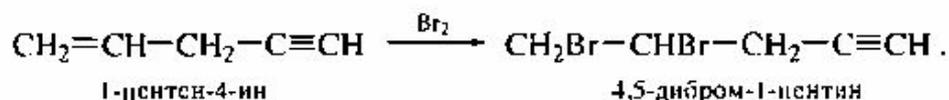
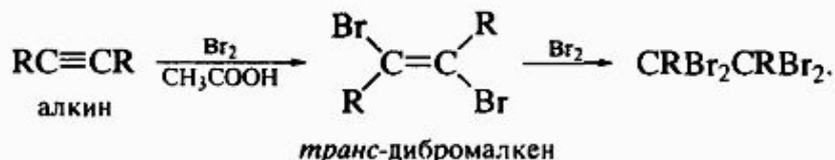


Однако, поскольку ацетиленид-ионы являются и очень сильными основаниями, показанные выше реакции гладко идут лишь с первичными галогеналканами. Вторичные и третичные галогеналканы подвергаются элиминированию.

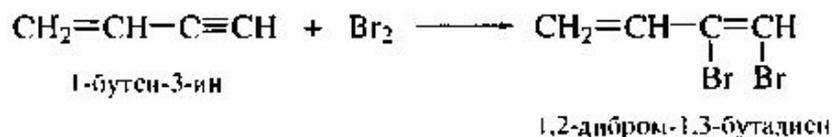


Алкины

Электрофильное присоединение галогенов (Ad_E) по тройной связи идет как **анти-присоединение** и в общих чертах аналогично присоединению галогенов к алкенам. Например, бромирование алкинов, как и алкенов, можно проводить в уксусной кислоте.

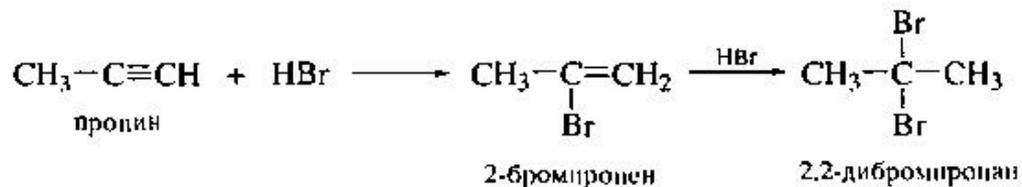


Вместе с тем при наличии сопряженных двойной и тройной связей присоединение галогена идет по тройной связи.



Гидрогалогенирование

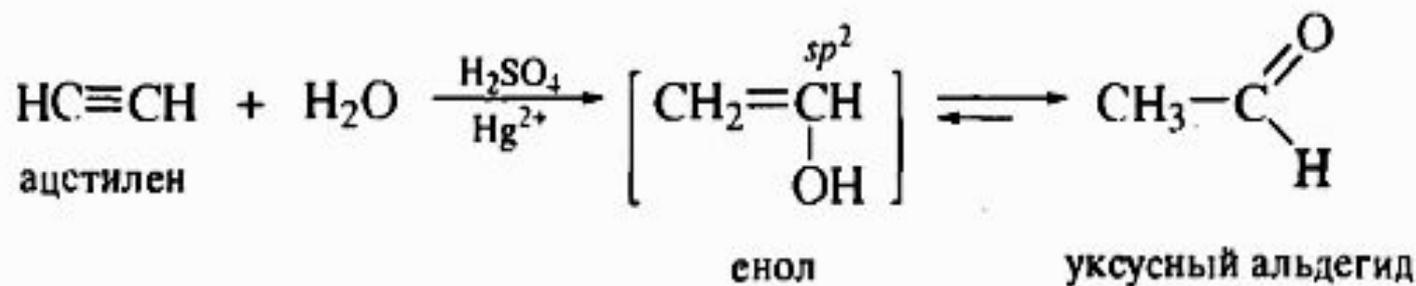
Алкины реагируют с HCl и HBr подобно алкенам. Галогеноводороды присоединяются к ацетиленовым углеводородам в две стадии по правилу Марковникова.



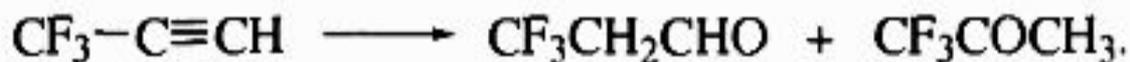
Алкины

Гидратация. Реакция Кучерова

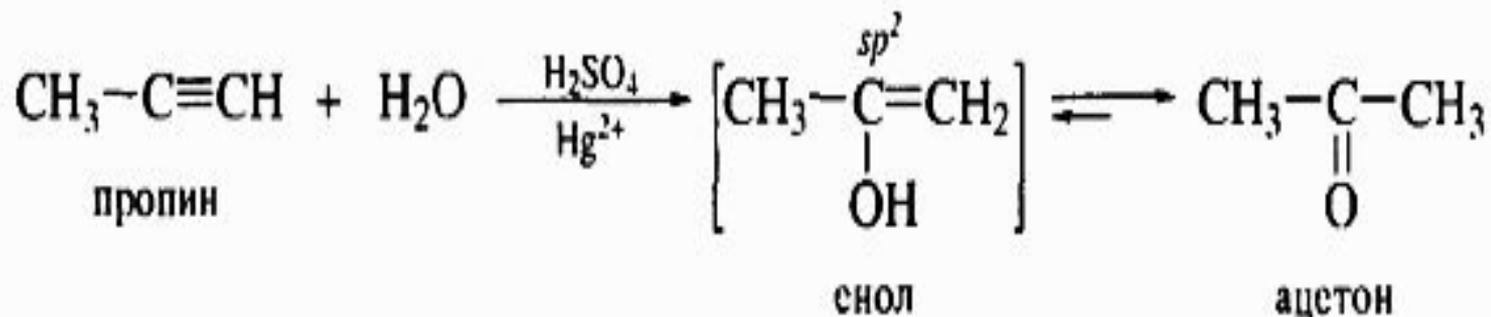
Алкины присоединяют воду в присутствии серной кислоты и солей ртути(II). Это превращение известно как *реакция Кучерова* (1881 г.).



К гомологам ацетилена вода присоединяется по правилу Марковникова. Продуктами гидратации гомологов ацетилена являются кетоны, и лишь сам ацетилен при гидратации дает альдегид, а именно ацетальдегид. Если заместителем при тройной связи выступает сильный акцептор электронов, то в ходе гидратации образуется смесь альдегида и кетона.



Алкины



В качестве промежуточного продукта в этой реакции выступает ненасыщенный спирт – енол, быстро перегруппировывающийся в альдегид или кетон (карбонильное соединение).

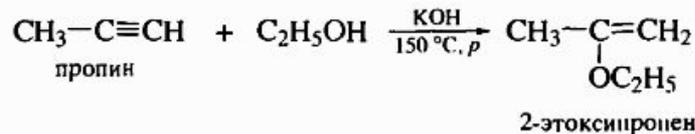
Енол – ненасыщенный спирт, в котором гидроксигруппа связана с sp^2 -гибридизованным атомом углерода. Енолы являются крайне неустойчивыми промежуточными соединениями и очень быстро изомеризуются в соединения с карбонильной группой.

Взаимопревращения енола и соответствующего карбонильного соединения составляют суть **кето-енольного таутомерного равновесия**. **Таутомерным** называют **равновесие**, участники которого различаются положением атома водорода и кратной связью. Подробнее о кето-енольной таутоме-

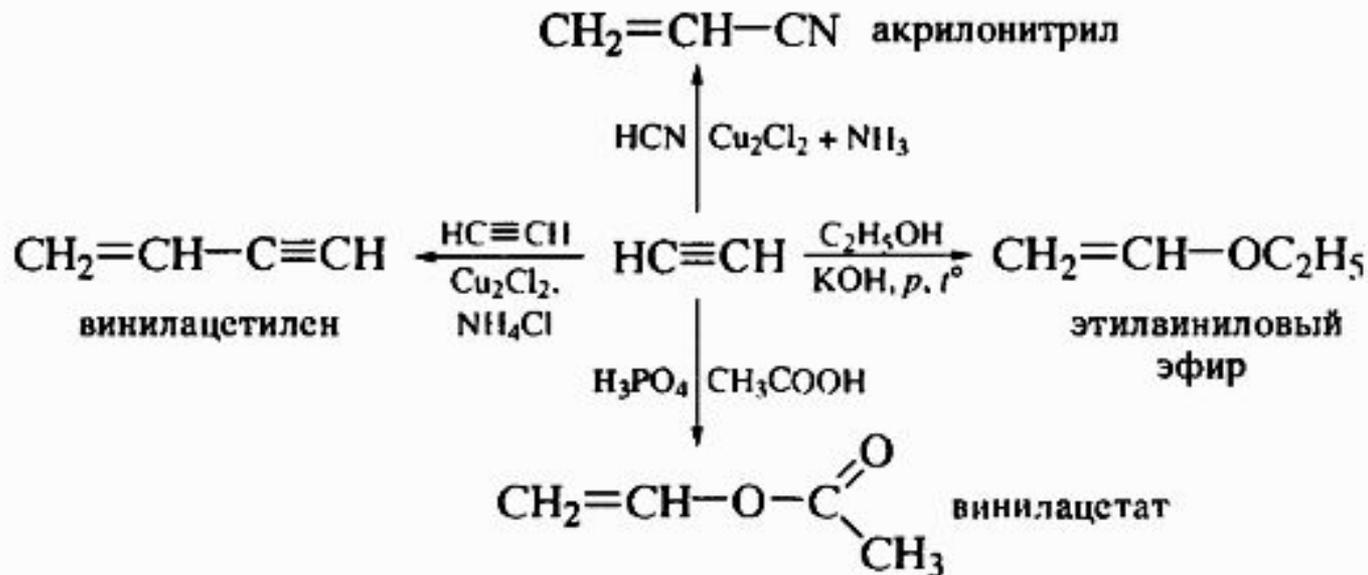
Алкины

Реакция Фаворского

Примером нуклеофильного присоединения служит присоединение спиртов к алкинам в присутствии щелочей (*реакция Фаворского*, 1887 г.).



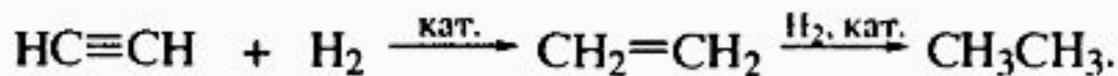
Подводя итог обсуждению реакций присоединения по тройной связи, легко видеть, что как электрофильные, так и нуклеофильные реагенты присоединяются, например к ацетилену, с образованием соединений общей формулы $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{X}$. Такие реакции носят название «*реакции винилирования*».



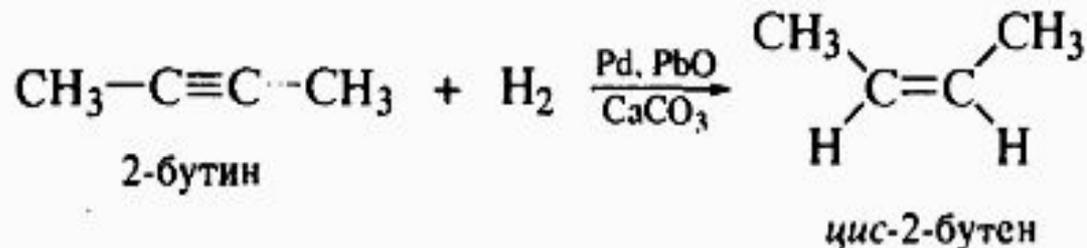
Алкины

Гетерогенное каталитическое гидрирование (*син*-присоединение)

В условиях гетерогенного катализа алкины реагируют с водородом аналогично алкенам:



Катализатор, состоящий из палладия, оксида или ацетата свинца(II) и карбоната кальция, носит название «катализатор Ліндлара». Поскольку гидрирование на таком катализаторе протекает как гетерогенный процесс, превращение алкина в алкен идет *стереоселективно* по механизму *син*-присоединения.



2. Монофункциональные производные (галогены, спирты)

По числу гидроксильных групп в молекуле различают *одно-, двух- и многоатомные спирты*.

По типу атома углерода, с которым связана гидроксильная группа, спирты классифицируют как *первичные, вторичные и третичные*.

По строению углеводородной цепи различают *насыщенные, ненасыщенные и ароматические спирты*.

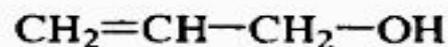
Ниже даны названия ряда спиртов по номенклатуре ИЮПАК. Для низших спиртов часто применяют тривиальные названия и радикало-функциональную номенклатуру. В скобках даны названия по радикало-функциональной номенклатуре или тривиальные названия.



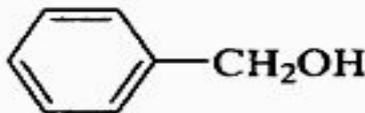
этанол
(этиловый спирт),
первичный спирт



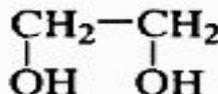
2-пропанол
(изопропиловый спирт),
вторичный спирт



2-пропен-1-ол
(аллиловый спирт),
первичный спирт



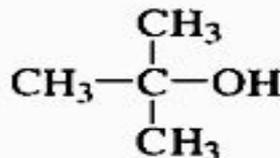
бензиловый спирт
(бензиловый спирт),
ароматический спирт



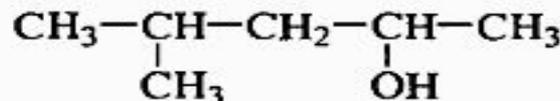
1,2-этандиол
(этиленгликоль),
двухатомный спирт



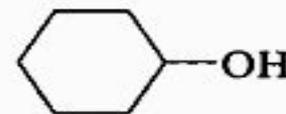
1,2,3-пропантриол
(глицерин),
трехатомный спирт



2-метил-2-пропанол
(трет-бутиловый спирт),
третичный спирт

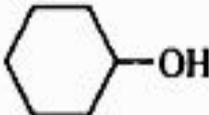


4-метил-2-пентанол,
вторичный спирт

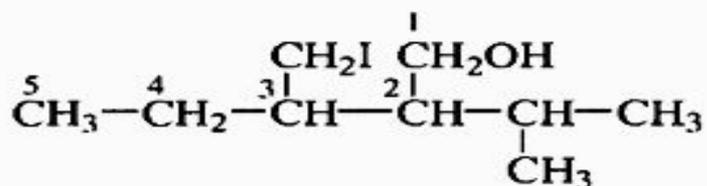


циклогексанол,
вторичный спирт

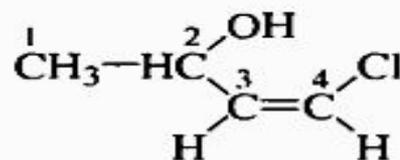
2. Монофункциональные производные (галогены, спирты)

Соединение	Формула	Т. пл., °C	Т. кип., °C
Метанол	CH_3OH	-97,9	64,5
Этанол	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	-114,2	78,4
1-Пропанол	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	-127	97,2
2-Пропанол	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	-90	82,4
1-Бутанол	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	-80	117,5
2-Бутанол	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$	-115	100
2-Метил-1-пропанол	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$	-108	108,5
2-Метил-2-пропанол	$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$	26	<82,9
1-Пентанол	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{OH}$	-79	138
1-Гексанол	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$	-52	157
1-Додеканол	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{OH}$	26	259
Циклогексанол		25	161

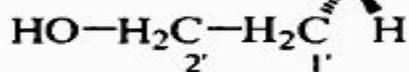
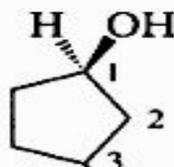
2. Монофункциональные производные (галогены, спирты)



2-изопропил-3-йодметил-1-пентанол



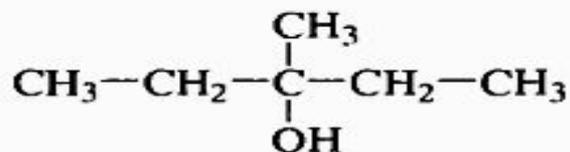
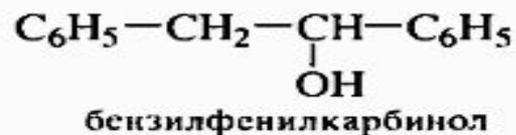
(Z)-4-хлор-3-бутен-2-ол



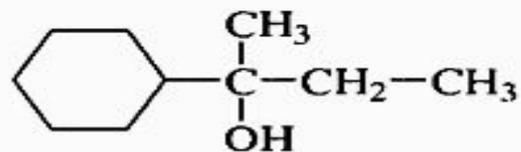
транс-3-(2'-гидроксиэтил)-
1-циклопентанол

Как видим, при нумерации атомов главной цепи гидроксигруппа имеет преимущество перед алкильными группами, атомами галогенов и кратной связью.

Вторичные и третичные спирты сложного строения называют по рациональной номенклатуре.

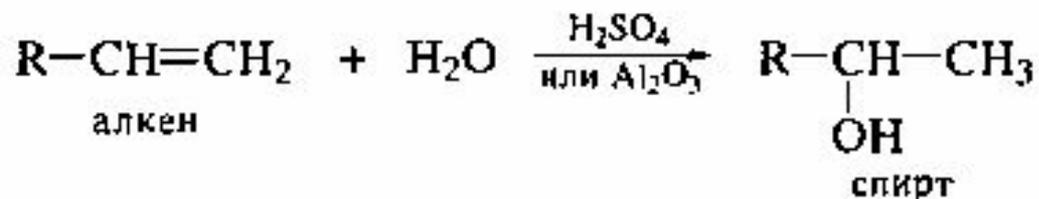


метилдиэтилкарбинол

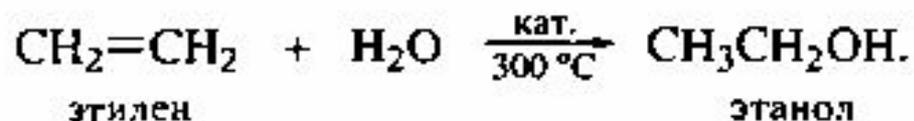


метилэтилциклогексилкарбинол

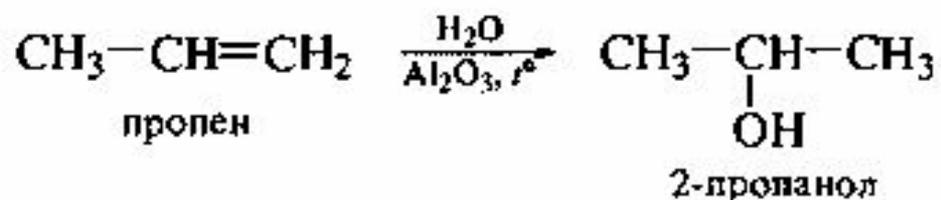
2. Монофункциональные производные (галогены, спирты)



В частности, гидратация этилена лежит в основе промышленного производства этанола. В качестве катализатора при этом применяют Al_2O_3 или силикагель, обработанный H_3PO_4 .



2-Пропанол (изопропиловый спирт) получают в промышленности гидратацией пропена.



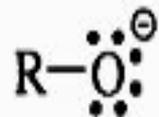
2. Монофункциональные производные (галогены, спирты)

Спирты являются амфотерными соединениями. Они способны выступать в роли как кислот, так и оснований.

Диссоциируя по связи O–H, спирты проявляют себя как типичные кислоты Брэнстеда.



Поэтому все структурные изменения в их молекулах, которые способствуют делокализации отрицательного заряда (а тем самым, и повышению стабильности) в сопряженном основании – алкоксид-ионе



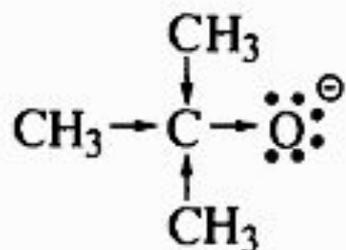
– увеличивают кислотность спиртов.

2. Монофункциональные производные (галогены, спирты)

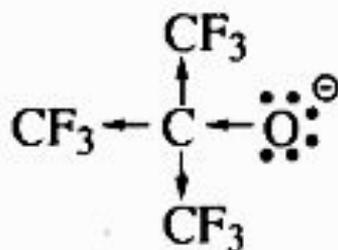
Таблица 16.3. Значения pK_a спиртов и минеральных кислот

Соединение	pK_a	Соединение	pK_a
H_2O	15,7	HCl	-2,2
CH_3OH	15,5	H_2SO_4	-5,0
C_2H_5OH	15,9	H_3PO_4	2,15
$(CH_3)_3COH$	18,0	HF	3,17
$ClCH_2CH_2OH$	14,3	H_2S	6,97
CF_3CH_2OH	12,4	HOCl	7,53
$(CF_3)_3COH$	5,0	H_2O_2	11,64

Как видно из данных таблицы, разветвленность алкильной группы снижает кислотность спиртов, а введение в их молекулы атомов галогенов, напротив, повышает ее.



трет-бутоксид-ион
(менее стабилен)



перфтор-трет-бутоксид-ион
(более стабилен)

3. Другие (нитрилы, амины, нитро-соединения)