

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

к выполнению практических занятий по дисциплине

«Основы органической химии в нефтепереработке»

Направление подготовки/специальность	21.03.01 Нефтегазовое дело
Направленность (профиль)/специализация	«Эксплуатация и обслуживание объектов транспорта, хранения и переработки нефти и газа».
Форма обучения	Очная
Год начала обучения	2026
Реализуется	4 семестре

Ставрополь

2026

Предисловие

Практические занятия по дисциплине «Основы органической химии в нефтепереработке» для студентов по направлению подготовки 21.03.01 Нефтегазовое дело проводятся в виде устного опроса, а также с использованием раздаточного материала – по индивидуальным заданиям по изучаемой теме.

Тема: «Классификация и номенклатура органических соединений».

I. Классификация органических соединений

Число известных к настоящему времени органических соединений приближается к 4 миллионам и продолжает неуклонно расти, что требует четкой классификации органических соединений. Современная классификация органических веществ основана на теории химического строения.

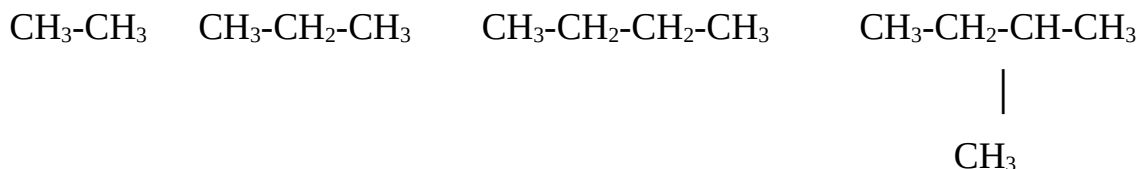
Прежде всего все соединения делятся на следующие большие группы – ряды.

Ряды (группы) органических соединений

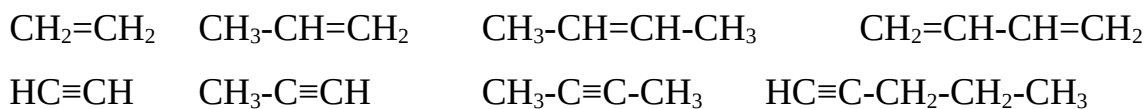
Ациклические соединения, иначе называемые соединениями **жирного ряда** или **алифатическими соединениями** – соединения с открытой цепью углеродных атомов.

Эти соединения могут быть:

а) **Предельными (насыщенными)**, например:

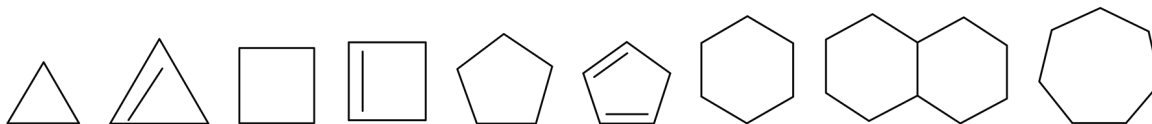


б) **Непредельными (ненасыщенными)**, содержащими двойные или тройные углерод-углеродные связи, например:

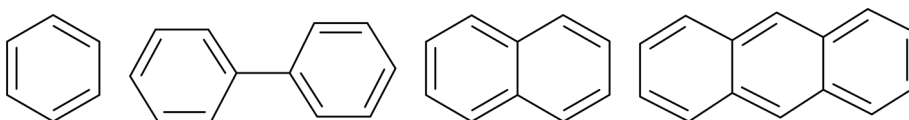


II Карбоциклические соединения - это соединения, циклы которых построены только из атомов углерода. Эту группу (в свою очередь) делят на 2 ряда.

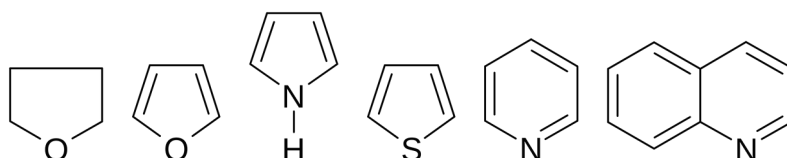
А Ряд алициклических соединений, куда входят различные циклические углеводороды, за исключением бензола и его производных:



Б Ряд ароматических соединений, или арены, содержащие в своем составе бензольные кольца:



III Гетероциклические соединения, циклические соединения, циклы которых построены не только из углеродных атомов, но содержат также атомы иных элементов, называемые гетероатомами (O, N, S и др.):



Таким образом, любые органические соединения могут быть отнесены к одному из четырех рядов: ациклическому, алициклическому, ароматическому или гетероциклическому.

Классы органических соединений.

В каждом из перечисленных рядов соединения делятся на классы. Исходным классом в алифатическом и карбоциклическом рядах являются **углеводороды**, а в ряду гетероциклических соединений – **незамещенные гетероциклы**.

Другие классы органических соединений образуются при замещении в углеводородах или гетероциклах атомов водорода атомами других элементов или характеристическими группами (функциональные группы), которые определяют целый ряд типичных свойств соединений этих классов.

Важнейшие классы производных углеводородов

Класс соединений	Функциональная группа	Название группы	Примеры
1. Галогенопроизводные	-Halg (F, Cl, Br, J)	галоген	CH ₃ -Cl хлорметан
2. Спирты и фенолы	-OH	Гидрокси-	CH ₃ -OH метанол C ₆ H ₅ -OH фенол
3. Простые эфиры	-O-	Окси-	CH ₃ -O-CH ₃ диметиловый эфир
4. Оксиды	-O-	Эпокси-	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$ оксид этилена
5. Альдегиды	$\begin{array}{c} \text{C=O} \\ \\ \text{H} \end{array}$	Формил-	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C=O} \\ \\ \text{H} \end{array}$ уксусный альдегид
6. Кетоны	=C=O	Кето-	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C=O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ ацетон
7. Карбоновые кислоты	-COOH	Карбокси-	CH ₃ -COOH уксусная кислота
8. Нитрилы	-C≡N	нитрил, циано-	CH ₃ -C≡N ацетонитрил
9. Нитрозосоединения	-N=O	нитрозо-	C ₆ H ₅ -N=O нитрозобензол
10. Нитросоединения	-NO ₂	нитро-	C ₆ H ₅ -NO ₂ нитробензол
11. Аминосоединения	-NH ₂	Амино-	CH ₃ -NH ₂ метиламин
12. Азосоединения	-N=N-	азо-	C ₆ H ₅ -N=N-C ₆ H ₅ азобензол
13. Дазосоединения	-N ⁺ ≡N	диазо-	C ₆ H ₅ N ₂ Cl хлористый дазобензол
14. Тиоспирты	-S-H	меркапто-	CH ₃ -SH метилмеркаптан

15. Сульфиды	-S-	сульфидная	$C_2H_5-S-C_2H_5$ диэтилсульфид
16. Сульфоокислоты	$-SO_2OH$	сульфо-	$C_6H_5-SO_3H$ бензолсульфоокислота
17. Металлоорганические соединения	-C-металл	металло-	$(CH_3)_2Zn$ диметилцинк CH_3-MgI метилмагниийодид
18. Элементоорганические соединения	-C-элемент	элементо-	$B(CH_3)_3$ триметилбор

II. Общие понятия о номенклатуре органических соединений

Химическая номенклатура – это система названий химических соединений, правила построения этих названий. Известны три номенклатуры органических соединений.

1. Тривиальная номенклатура

Историческая номенклатура, названия органические соединения получали случайно:

- по источнику получения (лимонная, яблочная, винная кислота),
- по способу получения (пировиноградная кислота),
- по имени исследователя (кетон Михлера) и т.д.

Многие такие названия применяются и в наши дни – их надо выучить наизусть (мочевина, толуол, индиго, уксусная кислота, масляная кислота, валерьяновая кислота, аланин).

2. Рациональная номенклатура

В ней все изомеры и гомологи рассматриваются как производные родоначальника конкретного класса углеводородов (например, в случае предельных углеводородов - это метан, непредельных – этилен, ацетилен).

3. Номенклатура ИЮПАК

Современная, международная, систематическая номенклатура принята в Париже в 1957 году на съезде Международного союза теоретической и прикладной химии (International Union of Pure and Applied Chemistry – IUPAC).

Эта номенклатура в основном повторяет правила Женевской номенклатуры (1892 г. Женева) с учетом некоторых дополнений.

Номенклатура алифатических соединений

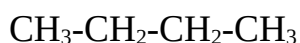
Алифатические углеводороды в зависимости от степени ненасыщенности имеют собирательные названия: алканы ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), алкены ($\text{CH}_3\text{-CH=CH}_2$), алкины ($\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{CH}$), алкадиены ($\text{CH}_2\text{=CH-CH=CH}_2$) и т.д.

Углеводороды с открытой цепью, содержащие только простые ковалентные связи, называют насыщенными углеводородами или парафинами, по номенклатуре ИЮПАК - **алканами**.

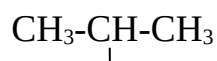
Самым простым алканом является метан CH_4 . Другие алканы можно рассматривать как образованные из метана введением одной или более метиленовых групп CH_2 между углеродным и водородным атомами метана. Общая формула алканов $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$. Если расположить алканы в ряд, в котором молекула каждого последующего алкана удлиняется на одну группу CH_2 , получится гомологический ряд метана. Первые четыре представителя алканов носят случайные, закрепленные номенклатурой названия. Названия последующих образуются от греческих (или латинских – нонан) числительных прибавлением суффикса – **АН**.

CH_4 метан, $\text{CH}_3\text{-CH}_3$ этан, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ пропан, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ бутан, C_5H_{12} пентан, C_6H_{14} гексан, C_7H_{16} гептан, C_8H_{18} октан, C_9H_{20} нонан, $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ декан, $\text{C}_{11}\text{H}_{24}$ ундекан и т.д., $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ эйкозан.

Начиная с бутана возможна изомерия алканов. Углеродные цепи могут разветвляться. Углеводороды с неразветвленной цепью называют нормальными или **н-алканами**, а имеющими разветвление **изо-алканами**.



бутан



CH₃ изобутан

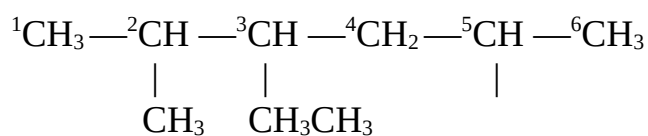
В гомологическом ряду метана число структурных изомеров быстро растёт с увеличением числа углеродных атомов.

Число атомов углерода в цепи	4	5	6	7	8	9	10	12	20
Число изомеров	2	3	5	9	18	35	75	355	336319

Такое большое количество и многообразие структурных изомеров требует четкости в их наименовании – **номенклатуре**.

Наименования разветвленных алканов по номенклатуре ИЮПАК основаны на следующих правилах:

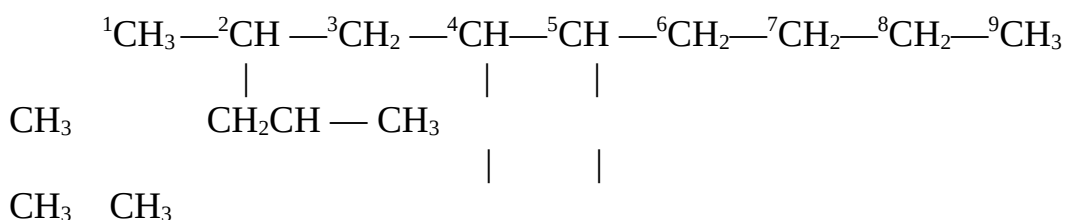
1. Выбирают наиболее длинную неразветвленную цепь, название которой составляет основу (корень).
2. Разветвления называют в качестве заместителей (групп, радикалов), при этом углеродные атомы неразветвленной цепи нумеруют. Направление нумерации выбирают так, чтобы цифры, указывающие положение заместителей, были наименьшими:



2,3,5 – триметилгексан,

но не 2,4,5 – триметилгексан.

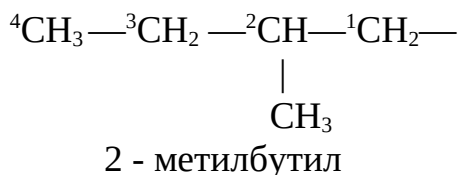
3. Наличие нескольких одинаковых заместителей обозначают соответственно греческими числительными: ди-, три-, тетра-, пента- и т. д.
4. Если в молекуле алкана имеются различные заместители (боковые цепи), отличающиеся числом углеродных атомов и степенью разветвления, то в названии алкана эти заместители перечисляются в порядке алфавита:



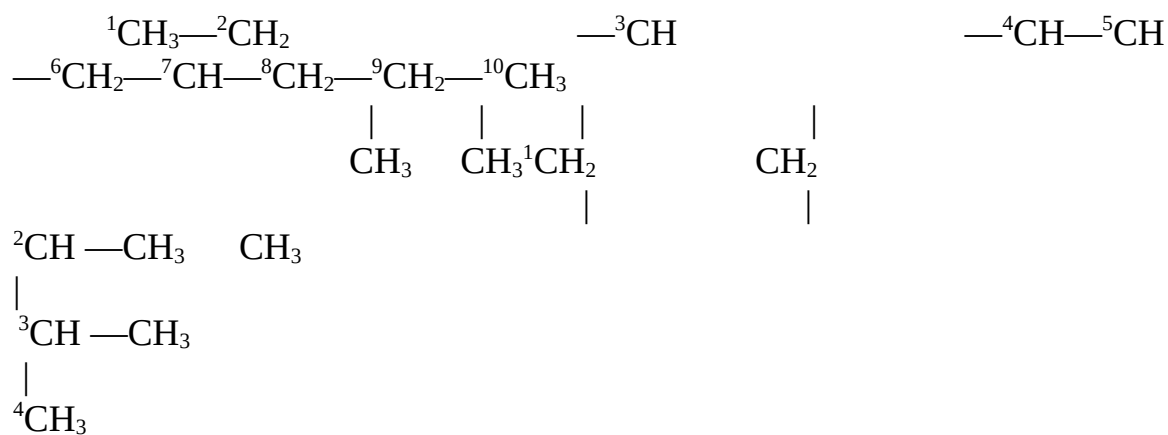
5-изопропил-2-метил-4-этилнонан.

5. Чтобы дать названия изомерам с разветвленной цепью, необходимо знать наименования простейших одновалентных органических радикалов, т.е. остатков, образующихся в результате отрыва атомов водорода от предельных углеводородов. Одновалентные радикалы называют, заменяя суффикс **–ан** предельных углеводородов на **–ил**; например: алканы – алкилы, метан – метил CH_3 -, этан – этил $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ -(см. табл. 1).

Различают первичные, вторичные и третичные радикалы. Для названия сложных радикалов используют также нумерацию цепи:



Название сложного радикала помещают по первой букве его полного названия:

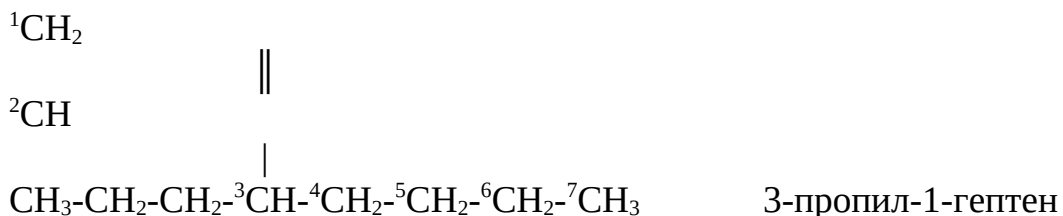


5 – (2,3 – диметилбутил) – 3,4 – диметил – 7 - этилдекан

Названия **непредельных** углеводородов по номенклатуре ИЮПАК образуют из названий аналогично построенных предельных, заменяя суффиксы **–ан** на **–ен** для этиленовых углеводородов и суффикса **–ан** на **–ин** для ацетиленовых, причем цифры показывают положение кратной связи (после какого атома идет кратная связь). За главную цепь принимают самую

длинную цепь с кратной связью и углеродные атомы нумеруют так, чтобы кратная связь получила наименьшую цифру:

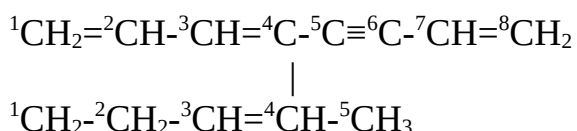
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	этен, этилен
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$	пропен, пропилен
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	1-бутен
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	2-бутен
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	2-пентен
$\text{CH}\equiv\text{CH}$	этин, ацетилен
$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	2-бутин



При наличии одновременно двойной и тройной связей нумерация начинается с конца, к которому ближе двойная связь:



При наличии большого числа кратных связей главная цепь должна включать их максимальное число:



4-(3-пентенил)-1,3,7-октатриен-5-ин (в главной цепи 4 кратные связи)

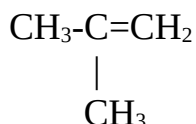
При построении названий алканов по **рациональной номенклатуре** за центральный атом, дающий основу названия, выбирают атом углерода, содержащий максимальное число простейших радикалов, перечисляя их в порядке возрастания сложности (таблица 1).





В названия алкенов вводят понятие симметричный или несимметричный, относящийся к расположению радикалов у обоих или у одного атома углерода двойной связи соответственно: $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_3$

симм.-диметилэтилен



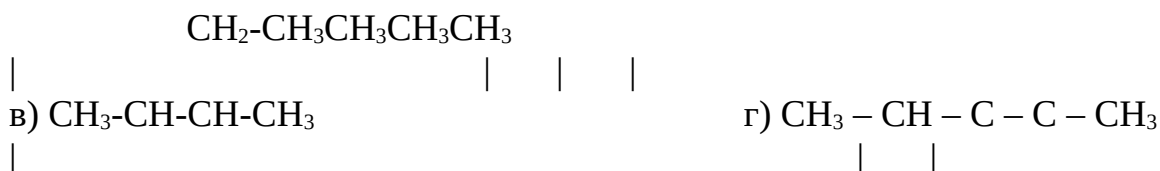
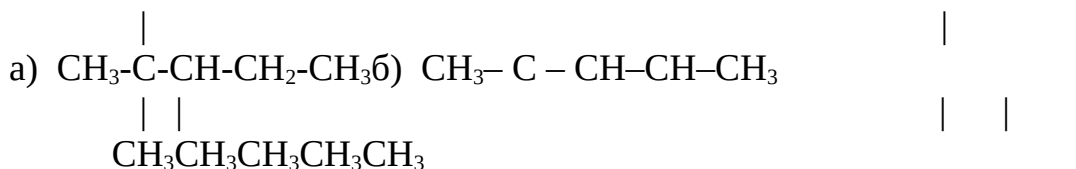
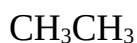
несимм.-диметилэтилен

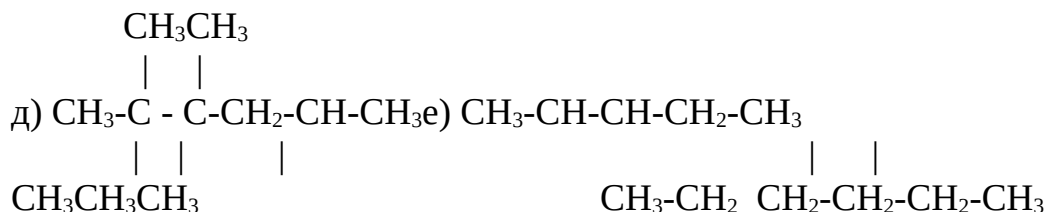
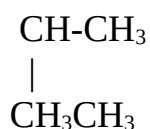
В органической химии, в последнее время, отдается предпочтение номенклатуре ИЮПАК, которая наиболее полно отражает строение органического вещества.

Вопросы для самоконтроля:

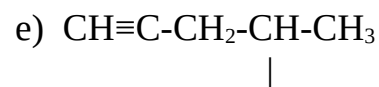
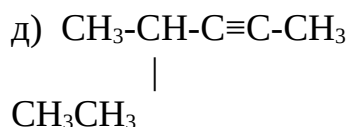
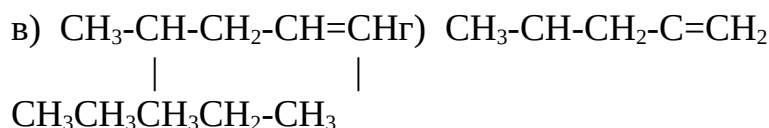
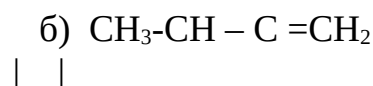
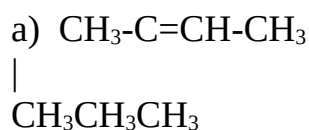
1. Предмет органической химии. Классификация органических соединений. Понятие гомологического ряда, гомолога, изомера, функциональной группы, класса.
2. Значение номенклатуры в органической химии. Номенклатуры, используемые в настоящее время.
3. Принципы построения названия органического вещества по тривиальной номенклатуре.
4. Принципы построения названия органического вещества по рациональной номенклатуре.
5. Принципы построения названия органического вещества по номенклатуре ИЮПАК.

6. Назовите соединение по известным Вам номенклатурам:





7. Назовите следующие непредельные соединения по систематической и рациональной номенклатурам:



Примеры ОСТ-тестов:

Тема (1) Тест (1) Вес (3) Тип (1м)

Какая из номенклатур не учитывает строение молекулы вещества?

- 1) ИЮПАК; 2) рациональная; 3) тривиальная
3

Тема (1) Тест (1) Вес (4) Тип (ч)

Укажите число третичных атомов углерода в молекуле 2,3,3-триметил-4-этилгексана:
[2]

Тема (1) Тест (1) Вес (4) Тип (1мм)

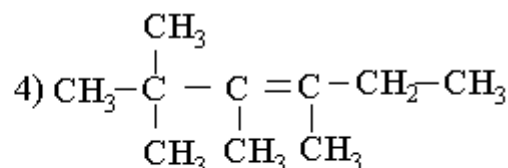
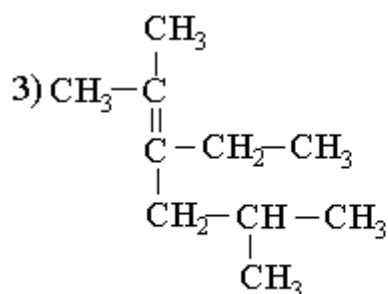
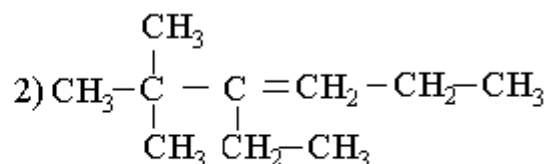
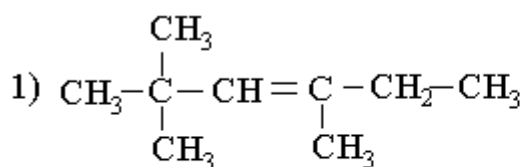
Для соединений данного гомологического ряда общим признаком является ...

все соединения имеют одинаковые функциональные группы или атомы заместители
отличаются на одну или несколько групп $-\text{CH}_2-$

имеют одинаковый состав

Тема (1) Тест (1) Вес (4) Тип (1м)

Укажите структурную формулу 2,2-диметил-3-этилгексена-3:



2

Тема: «Алифатические углеводороды. Механизмы реакций, характерные для алканов, алкенов, алкинов, алкадиенов.»

Основополагающей теорией в органической химии в последние 100 лет является теория химического строения органического вещества А.М. Бутлерова, которая в последнее время обогатилась квантово-механическими представлениями. В органических веществах преобладает ковалентная связь, которая возникает в результате обобщения неспаренных валентных электронов. Атомы с одинаковой или близкой по значению электроотрицательностью, находясь на достаточно близком расстоянии, *перекрываются* атомными орбиталями с образованием единой *связывающей молекулярной орбитали* на которой и располагаются оба электрона. Разновидностью ковалентной связи является *координационная (донорно-акцепторная)* связь. При ее возникновении пару электронов, связывающих два ядра, предоставляет только один из атомов (*донор*), тогда как другой атом предоставляет только свою незаполненную орбиталь (*акцептор*).

Электронная конфигурация основного состояния атома углерода $1S^2 2S^2 2P^2$, то есть углерод в этом состоянии двухвалентен. Однако известно, что в преобладающем большинстве органических соединений он – четырехвалентен. Это противоречие снимается введением понятия «возбуждения». Считается, что в момент реакции атом углерода, за счет внешней энергии, перебрасывает 2S электрон на 2P подуровень.

Четыре валентных электрона (три S и один P) в процессе реакции переходят в валентное состояние. Для атома углерода характерно три валентных состояния, то есть три типа гибридизации. В зависимости от типа гибридизации между атомами углерода могут образоваться два типа ковалентной связи: σ и π .

σ – связь образуется при перекрывании валентных орбиталей по прямой, соединяющей центры реагирующих атомов. В зависимости от природы атомов, образующих эту связь, она может быть полярной и неполярной. Полярность ковалентной связи в формуле показывается прямой стрелкой по связи. $CH_3 \rightarrow Cl$.

π -связь образуется за счет двойного перекрывания p-электронных облаков, располагающихся на параллельных осях. π -связь в отличие от σ -связи способна поляризоваться, то есть изменять распределение электронной плотности в момент реакции.

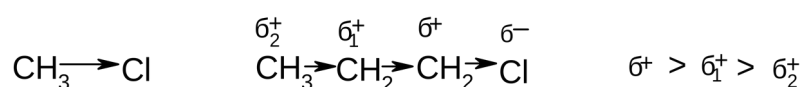
Характеристики ковалентной углерод – углеродной связи.

Тип связи	Валентный угол	Длина, нм	Энергия кДж/моль
C – C (σ)	$109^\circ 28'$	0,154	335
C = C ($\sigma + \pi$)	120°	0,134	628
C $\equiv$ C ($\sigma + 2 \pi$)	180°	0,121	837

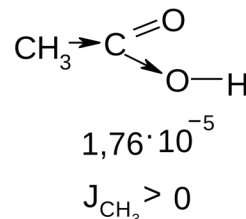
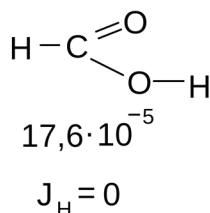
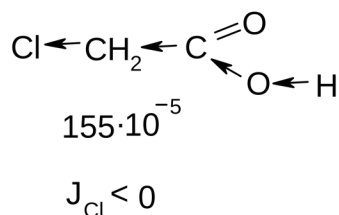
Способность органической молекулы к тем или иным типам превращений определяется энергией связи, длиной связи, а также распределением и подвижностью электронной плотности. Распределение и

подвижность электронной плотности зависит от полярности и поляризуемости связи, которые в сложных молекулах проявляются в виде эффектов: **индукционного, сопряжения, сверхсопряжения.**

Полярность связи определяется электроотрицательностью атомов, образующих связь, т.е. способностью атомов в молекуле притягивать к себе электронную плотность. Поляризация одной какой-либо связи в сложной молекуле оказывает влияние на состояние соседних связей. Дипольный момент индуцирует в них также дипольные моменты, значительно меньшие по величине. Такой эффект называется **индукционным**:

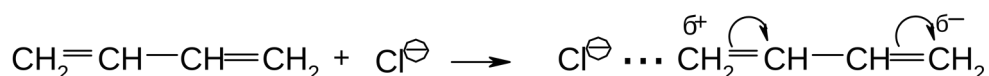


Индукционный эффект сказывается на реакционной способности молекулы, но затухает по углеродной цепи к 4 – 5 углеродному атому



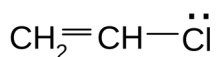
Способность ковалентных связей к перераспределению электронной плотности в момент реакции под влиянием различных факторов, называется **поляризуемостью**. В сложных молекулах поляризуемость проявляется в виде эффекта **сопряжения**.

Молекулы с чередующимися простыми и двойными связями обладают рядом специфических особенностей, резко отличающих их от прочих молекул. Такие соединения называются системами с сопряженными связями. Каждый из атомов сопряженной системы имеет p-электрон. Благодаря взаимодействию всех p-электронов образуется единое p-электронное облако, которое на любое внешнее воздействие отвечает как единое целое.

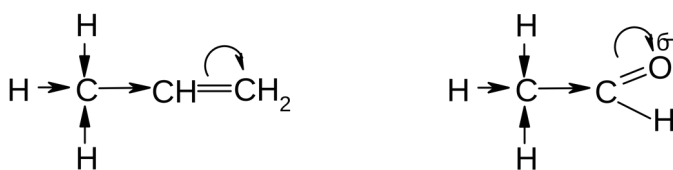


Проявлением эффекта сопряжения объясняется присоединение к диеновым углеводородам **в положение 1,4**

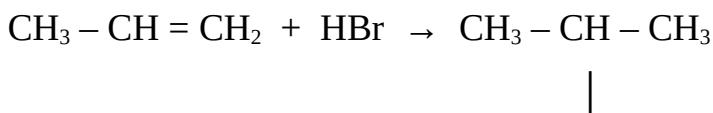
Эффект сопряжения (мезомерный) характерен и для соединений, содержащих кратные связи и атомы с *неподеленными* электронными парами



Если непосредственно с ненасыщенной группой связана группа подобная метилу, то имеет место особый вид сопряжения, называемый **сверхсопряжением**:

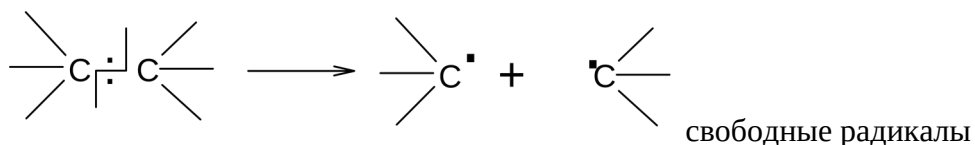


Эффект сверхсопряжения объясняет выполнение правила Марковникова: присоединение к несимметричным алкенам и алкинам воды, галогеноводородов протекает таким образом, что водород направляется к атому углерода, содержащему больше атомов водорода.



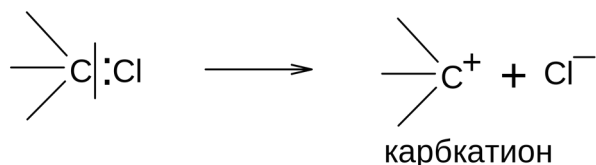
Br

В процессе химической реакции происходит разрыв химических связей в реагирующих молекулах образование новых связей. При этом разрыв ковалентной связи может происходить различно. Во-первых, в результате разрыва связи у каждого из атомов может остаться по одному электрону из пары. Такой разрыв называют **гомолитическим**, а образующиеся незаряженные частицы с *неспаренными* электронами – **радикалами**:



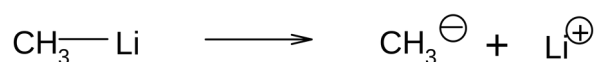
Во-вторых, разрыв связи может происходить и таким образом, что электронная пара связи окажется у одного из атомов, который тем самым

получит лишний электрон и, следовательно, и отрицательный заряд; другой атом, потерявший электрон, зарядится положительно:



Такой разрыв связи называют **гетеролитическим**, а образующиеся частицы – ионами (**катионом и анионом**).

Если положительный заряд возник на атоме углерода, то такой катион называется **карбокатионом**, а отрицательный – **карбанионом**:



Радикалы, карбанионы, карбокатионы – частицы, промежуточно образующиеся в ходе химических реакций, как правило, исключительно реакционноспособны и обычно не могут существовать в свободном виде более или менее продолжительное время.

Каков механизм реакции – свободнорадикальный или ионный – можно установить, изучив экспериментальные условия, благоприятствующие течению реакции.

Свободнорадикальные реакции

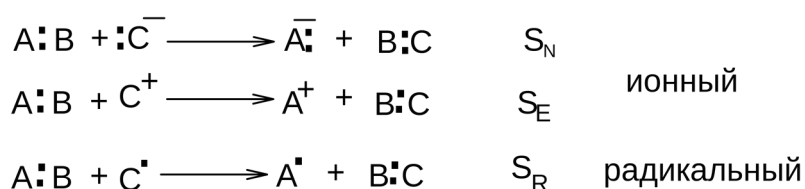
1. **Катализируются** светом, высокой температурой или разложением веществ, образующих свободные радикалы.
2. **Тормозятся** веществами, легко реагирующими со свободными радикалами (например гидрохинон).
3. **Происходят** в неполярных растворителях или паровой фазе.
4. **Часто являются автокаталитическими** и имеют индукционный период перед началом реакции.
5. **В кинетическом отношении** часто являются цепными.

Ионные реакции

1. Катализируются кислотами и основаниями и не подвергаются влиянию света или свободных радикалов.
2. Не подвержены влиянию акцепторов свободных радикалов.
3. На ход реакции оказывает влияние природа растворителя.
4. Редко происходят в паровой фазе.
5. Кинетически являются большей частью реакциями первого и второго порядка.

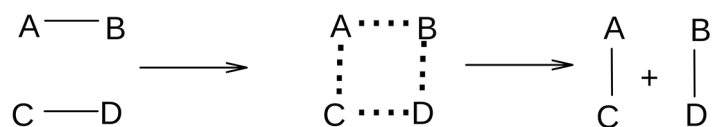
В зависимости от природы реагента, атакующего молекулу, ионные реакции подразделяются на электрофильные и нуклеофильные, как и сами атакующие реагенты.

Пример: реакции замещения – обозначаются S:



Реагенты, которые, участвуя в реакциях, отдают свою электронную пару для образования связи с атомными ядрами других молекул, называются **нуклеофильными**, а реагенты, действие которых связано с приобретением электронов называются **электрофильными**.

Очень многие реакции происходят непосредственно между молекулами органических соединений. При таких реакциях образование новых и разрыв прежних связей в реагирующих молекулах происходит синхронно в реакционном активном комплексе, в котором все изменяющиеся связи ослаблены:



Реакционный комплекс имеет переходный характер и не может быть изолирован.

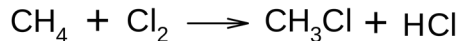
В реакциях этого типа требуется значительно меньшая энергия, чем для реакций, включающих полную диссоциацию молекул, вступающих в реакцию.

Алифатические углеводороды образуют несколько гомологических рядов, основными из которых являются алканы, алкены, алкадиены, алкины.

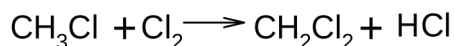
Алканы или предельные углеводороды в своих молекулах содержат только σ -связи и для них характерны только реакции замещения, деструкции и окисления.

Реакции замещения протекают под действием галогенов, разбавленной азотной кислоты, концентрированной серной кислоты. Общеизвестно, что легче всего галогенирование и нитрование протекают по третичному углеродному атому, а сульфирование по вторичному, труднее всего – по первичному.

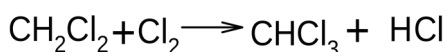
1. Галогеном можно заместить как один атом водорода в молекуле, так и все.



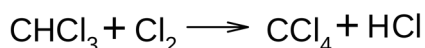
хлористый метил



хлористый метилен

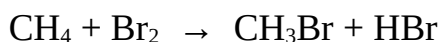


Хлороформ



четырёххлористый углерод

Галогенирование алканов на свету или под действием высоких температур протекает по цепному радикальному механизму и является типичным примером радикального замещения (S_R).

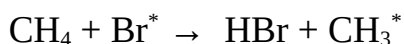


На первой стадии под влиянием света происходит гомолитический разрыв связи в молекуле брома и она распадается на два радикала:

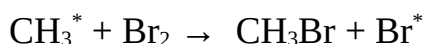


Атом или молекула подобного типа, содержащие *неспаренный* электрон, называются свободными радикалами и, как правило, существуют лишь доли секунды, так как мгновенно реагируют с присутствующими веществами.

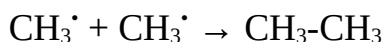
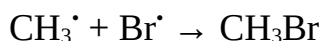
Поэтому на следующей стадии реакции радикал Br[•] атакует молекулу метана, образуя бромистый водород и углеводородный радикал – метил:



Образовавшийся органический радикал атакует молекулу брома и регенерирует радикал галогена:

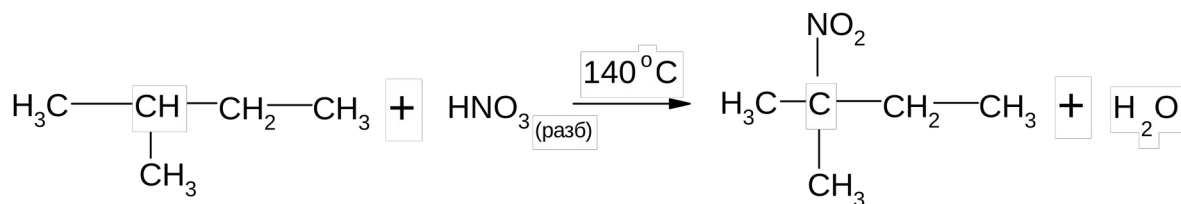


Этот процесс может продолжаться бесконечно долго, но на практике течение цепных реакций ограничивается так называемыми процессами **обрыва цепи**, при которых радикалы, реагируя один с другим, выбывают из процесса:



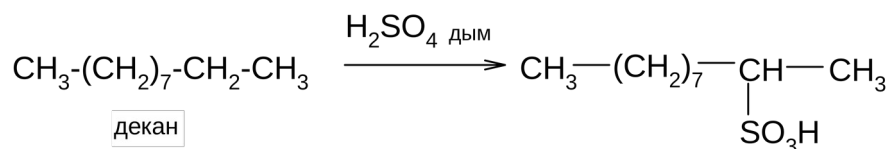
Кроме того, они могут взаимодействовать с примесями или со стенками сосуда.

2. Концентрированная азотная кислота при обычной температуре почти не действует на предельные углеводороды, а при нагревании действует как окислитель. М. И. Коновалов предложил проводить нитрование предельных углеводородов разбавленной азотной кислотой при нагревании (около 140 °С). По механизму реакция нитрования является свободно радикальным процессом:



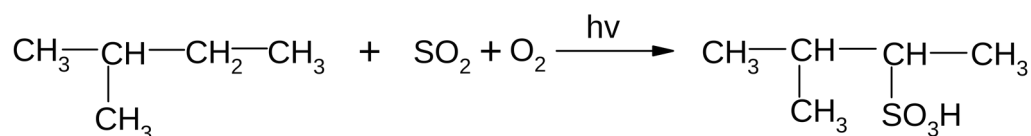
2-метил-2-нитробутан

3. Дымящаяся серная кислота с высшими парафинами дает сульфоокислоты:

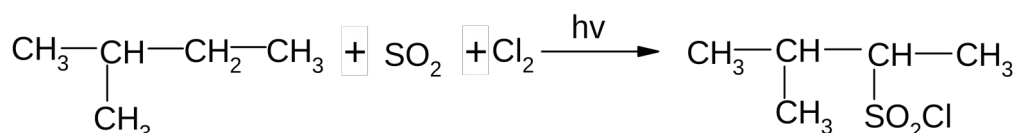


2-сульфоокислота

Однако для получения сульфопроизводных чаще используют реакции сульфоокисления и сульфохлорирования:



3-метил-2-сульфобутан



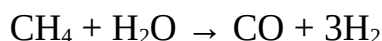
3-метил-2-хлорсульфонилбутан

Все эти реакции протекают по радикальному механизму. Особенностью этих реакций является тот факт, что при наличии в молекуле первичных, вторичных и третичных атомов углерода *замещению не подвергаются атомы водорода при третичном углеродном атоме*. Причиной такой особенности реакции является пространственная затрудненность подхода объемистого реагента к третичному атому углерода.

4. Окислители, даже сильные, при обычных температурах не действуют на предельные углеводороды. При температуре выше 300°C предельные углеводороды воспламеняются и сгорают с образованием CO₂ и H₂O. При температуре около 200°C эти углеводороды окисляются кислородом воздуха в присутствии марганцевых катализаторов, образуя кислородсодержащие вещества с меньшим числом атомов углерода в молекуле, т.е. окисление сопровождается расщеплением молекул углеводородов. Окисление алканов также имеет радикальный механизм, а промежуточными продуктами являются гидроперекиси:



При очень высоких температурах в промышленности реализован процесс взаимодействия метана с водой

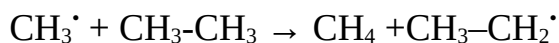


Получаемая смесь газов идет на синтез синтина или метанола.

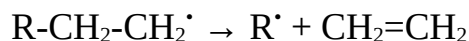
5. Основные процессы при крекинге – дегидрогенизация углеводорода и разрыв углеродной цепи. Одновременно происходит изомеризация и циклизация. Промежуточными продуктами во всех этих процессах являются **свободные радикалы**. Продолжительность жизни свободных радикалов измеряется тысячными долями секунды, т.е. она значительно меньше продолжительности жизни атомарного водорода (0,1 с).

Свободные радикалы способны к следующим основным химическим превращениям:

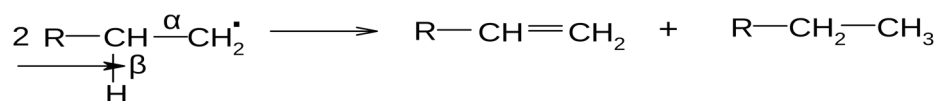
1. Захват атома водорода с превращением в углеводород и передачей цепи:



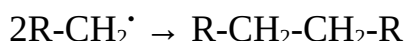
2. Распад по β -связи:



3. Диспропорционирование:



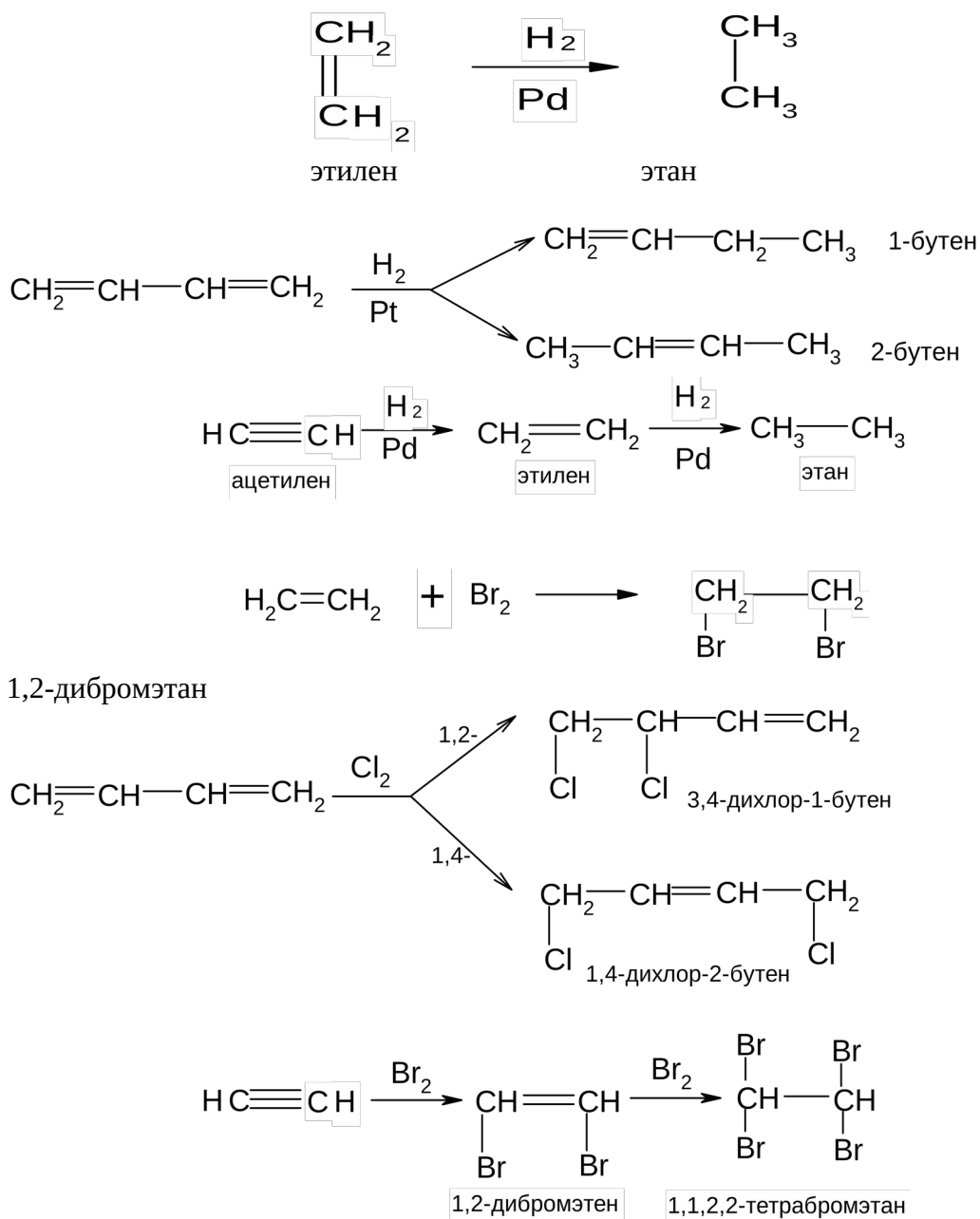
4. Соединение

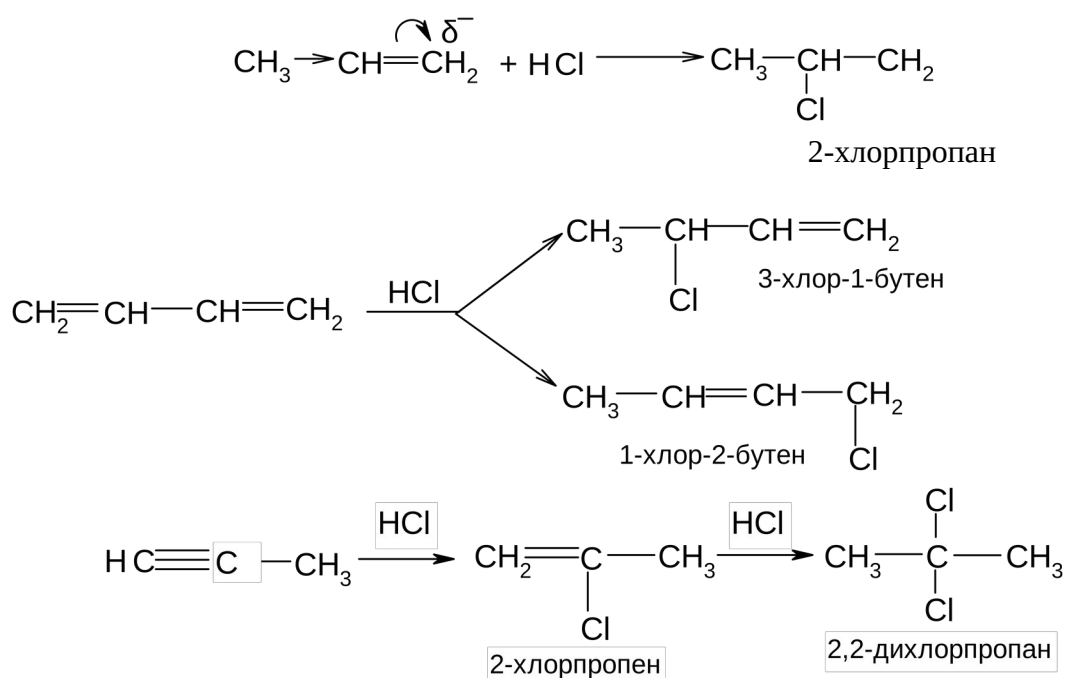


Наличие π -связи у **непредельных углеводородов** (алкенов, алкадиенов, алкинов) определяет склонность таких соединений к реакциям присоединения и окисления в мягких условиях. Наличие одной двойной связи, двух или тройной связи обуславливает своеобразие протекания реакций

присоединения. Например, для этиловых углеводородов (алкенов) легче всего протекают реакции электрофильного присоединения, а для ацетиленовых (алкинов) возможны как реакции электрофильного, так и нуклеофильного присоединения. Диеновые углеводороды с сопряженными связями способны присоединять электрофильные реагенты по концам сопряженной системы, т. е. в положение 1,4.

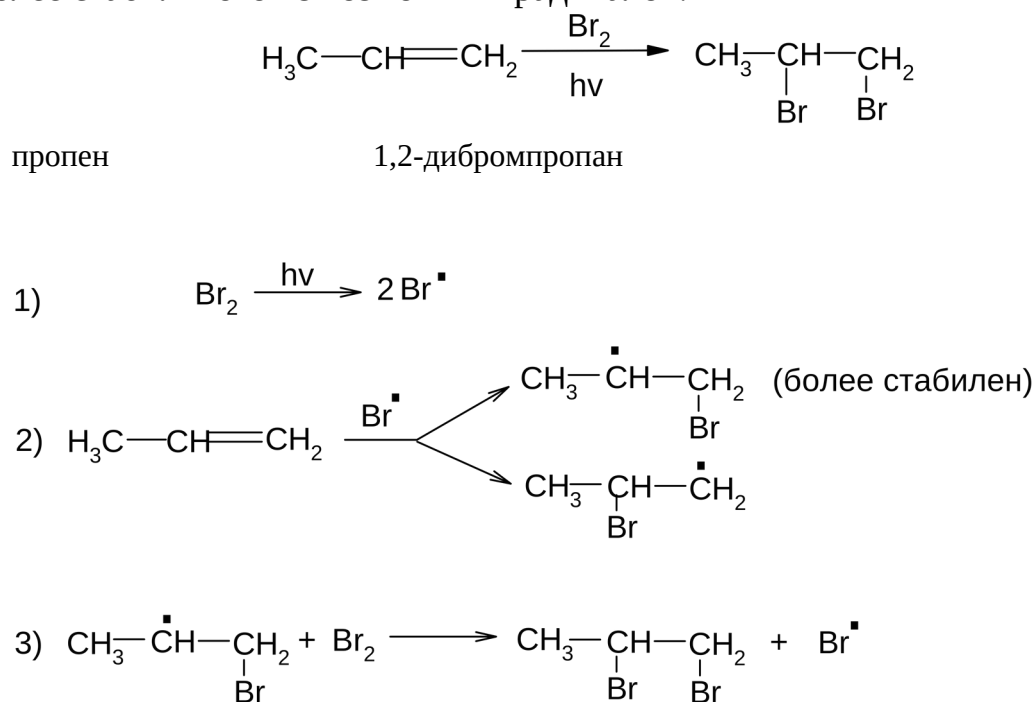
1.К реакциям присоединения относятся реакции гидрирования, галогенирования, гидрогалогенирования.





Галогены и галогеноводороды могут присоединяться к алкенами алкинам по радикальному или ионному механизму.

При радикальном присоединении атома галогена, присоединение начинается к наиболее доступному из атомов углерода с образованием наиболее стабильного из возможных радикалов:



Чаще происходит присоединение по **ионному электрофильному механизму**. Молекула галогена атакует двойную связь, захватывая электроны и образуя так называемый **π-комплекс**. Затем отделятся отрицательный ион

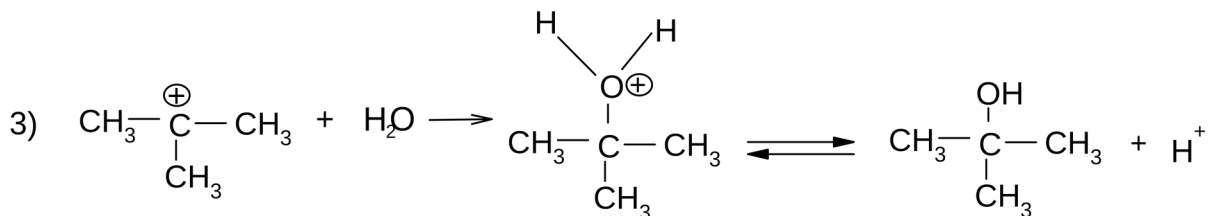
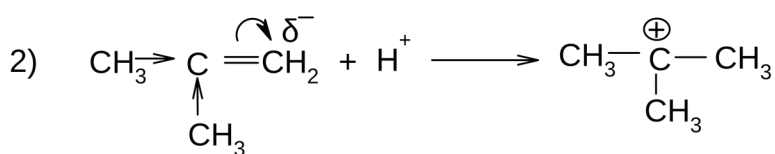
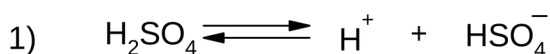
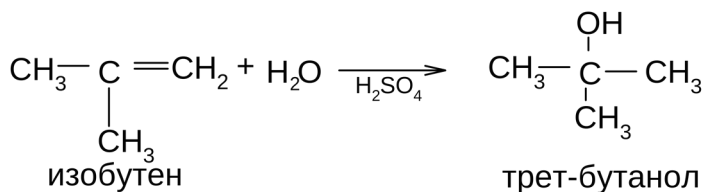
$$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{Br}-\text{Br}} \text{CH}_3-\text{CH} \cdots \text{CH}_2 \xrightarrow{\text{Br}^\delta-} \text{CH}_3-\overset{+}{\text{CH}}-\underset{\text{Br}}{\text{CH}_2} \xrightarrow{+\text{Br}^-} \text{CH}_3-\underset{\text{Br}}{\text{CH}}-\underset{\text{Br}}{\text{CH}_2}$$

$\downarrow \delta^+ \quad \delta^-$
 $\text{Br} \longrightarrow \text{Br}$
 $\pi\text{-комплекс}$

или

$$\text{CH}_3-\underset{\text{Br}}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_2$$

2.Присоединение воды и серной кислоты. В присутствии катализаторов вода присоединяется по двойной связи по правилу Марковникова с образованием спиртов. Реакция идет по ионному механизму:



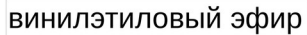
Для получения спиртов часто используется поглощение олефинов концентрированной серной кислотой. При этом промежуточный карбокатион может реагировать как с содержащейся в кислоте водой с образованием спирта, так и с анионом серной кислоты с образованием алкилсерной кислоты:



При этом из ацетилена получается уксусный альдегид, а из его гомологов –



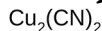
кислотами.



следующим образом:



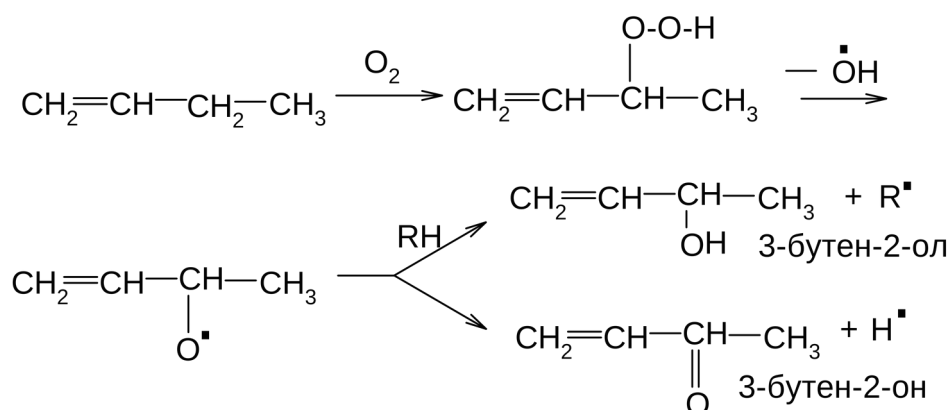
присутствии солей меди:



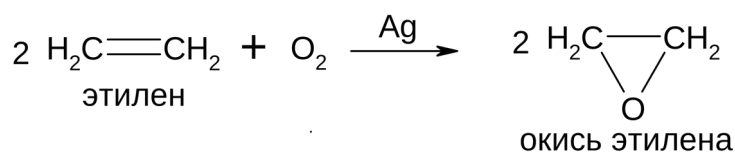
акрилонитрил.

4.Окисление.Олефины окисляются кислородом воздуха или другими окислителями. Направление окисления зависит от условий реакции и выбора окислителя.

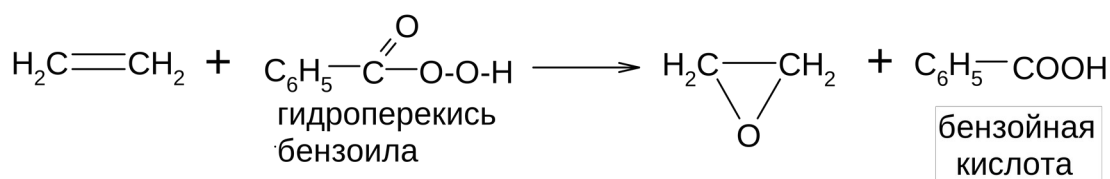
а) Алкены с кислородом воздуха без катализатора образуют гидропероксиды, распадающиеся с образованием спиртов и карбонильных соединений. Воздействию подвергается атом водорода у α -углеродного атома:



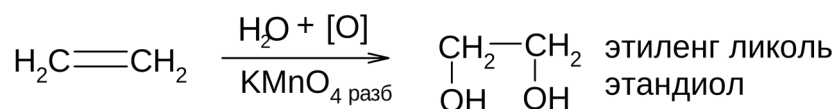
б) Кислородом воздуха в присутствии серебряного катализатора олефины окисляются до органических окисей (эпоксидов):



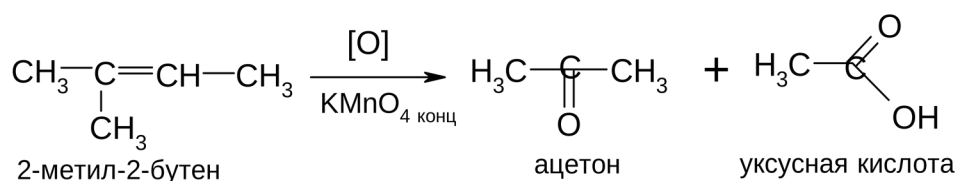
Аналогично действуют гидропероксидацилов (реакция Прилежаева)



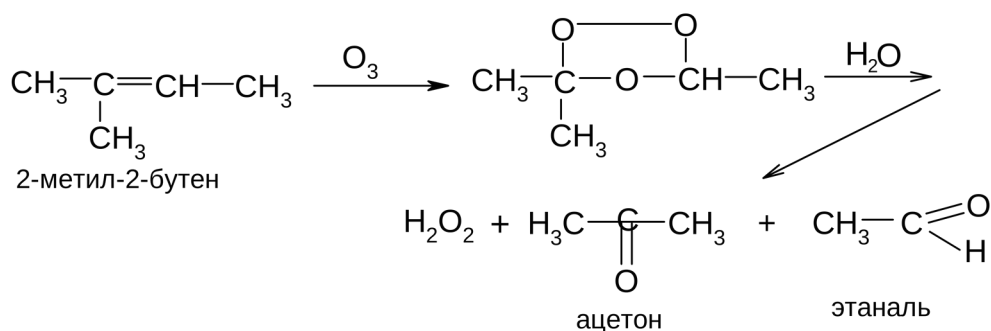
в) Разбавленный раствор перманганата калия (реакция Вагнера) или пероксид водорода в присутствии катализаторов (Cr_2O_3 , OsO_4 и др) с олефинами образуют гликоли:



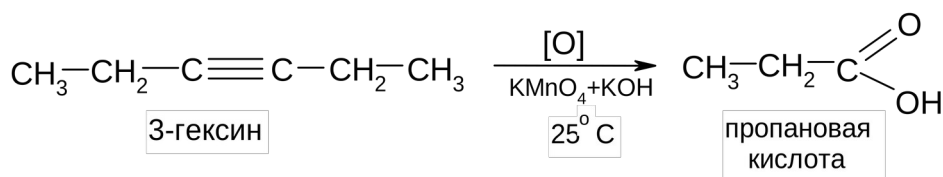
г) При действии концентрированных растворов окислителей (перманганат калия, хромовая кислота, азотная кислота) молекула олефина разрывается по месту двойной связи образуя кетоны и кислоты:



д) При определении строения этиленовых углеводородов в качестве специфического окислителя используют озон – реакция озонирования Гарриеса (озонолиз). Озон присоединяется по месту двойной связи, образуя нестойкие, взрывчатые озониды, которые при обработке водой распадаются на пероксид водорода и карбонильные соединения:



е).Алкины способны окисляться по месту тройной связи до карбоновых кислот. Однако тройная связь более стойкая к действию окислителей, чем двойная. В качестве окислителей применяются перманганат калия, озон и др.



5.Одним из наиболее важных для современной техники превращений непредельных соединений является **реакция полимеризации**.

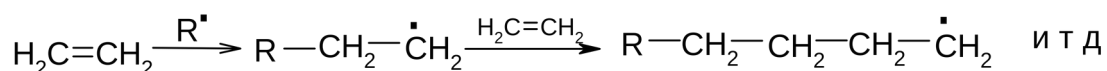
*Полимеризацией называют процесс образования высокомолекулярного вещества (**полимера**) путем соединения с помощью главных валентностей молекул исходного низкомолекулярного вещества (**мономера**).*

Полимеризация алкенов может быть вызвана нагреванием, сверхвысоким давлением, облучением, действием свободных радикалов или катализаторов.

В реакцию полимеризации могут вступать как индивидуальные вещества, так и смеси мономеров. В последнем случае говорят о смешанной полимеризации – **сополимеризации**.

Полимеризация алкенов в зависимости от механизма может быть двух типов: радикальная или ионная.

Радикальная полимеризация вызывается (инициируется) веществами, способными в условиях реакции распадаться на свободные радикалы, а также действием теплоты, света. Растущая частица полимера вплоть до момента стабилизации представляет собой свободный радикал. Радикалы-инициаторы входят в состав молекул полимеров, образуя его концевую группу:

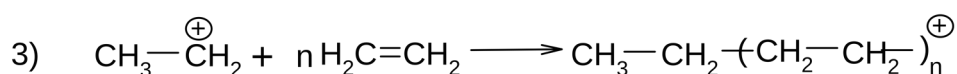
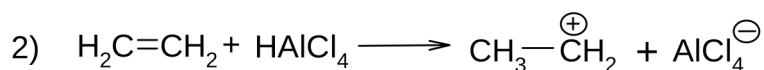


Обрыв цепи происходит при столкновении либо с молекулой регулятора цепи, примеси, стенками сосуда.

Каталитическая или ионная полимеризация может быть катионной или анионной.

Катализаторами **катионной** полимеризации являются кислоты, хлориды алюминия, бора и т.д. При катионной полимеризации катализатор обычно регенерируется и не входит в состав полимера. Процесс может иметь цепной характер и протекать с очень большой скоростью. Поэтому ионную полимеризацию проводят при низких температурах.

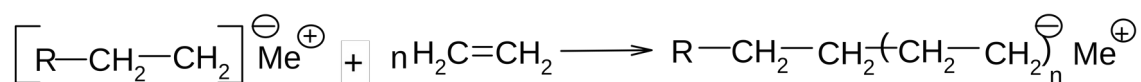
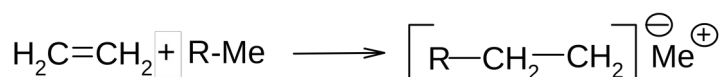
Механизм катионной полимеризации этилена в присутствии AlCl_3 и следов HCl можно представить следующим образом:



Обрыв цепи может произойти вследствие захвата растущим катионом аниона или потерей протона и образованием концевой двойной связи.

Катализаторами **анионной** полимеризации служат щелочные металлы, их амиды, металлоорганические соединения и т.д.

Механизм анионной полимеризации под влиянием металлалкилов можно представить следующим образом:

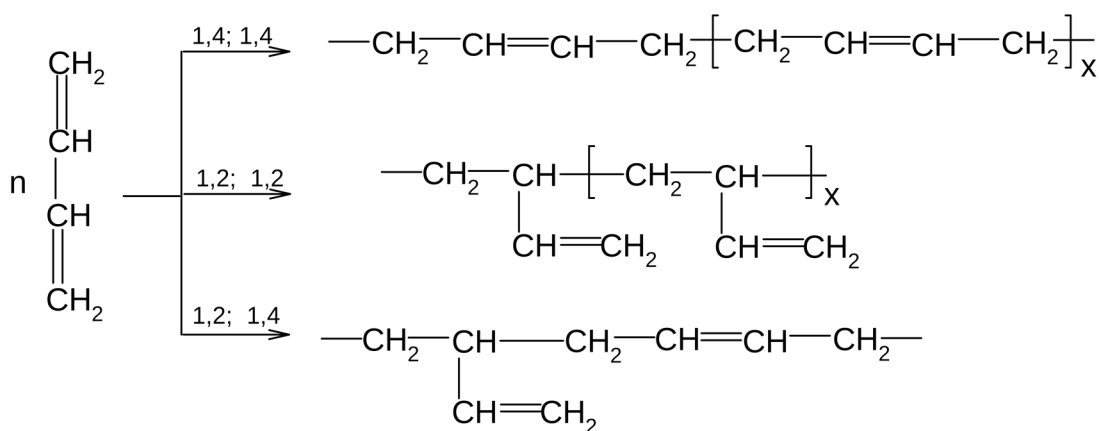


На реакцию полимеризации сильное влияние оказывает присутствие в мономере ничтожных примесей. Некоторые примеси, например многоатомные фенолы, ароматические амины, хиноны, способны задерживать полимеризацию. Такие вещества называются **ингибиторами** (замедлителями). Ингибиторы используются при хранении и транспортировке мономеров.

Промышленное значение имеет полимеризация этилена и пропилена в присутствии триэтилалюминия.

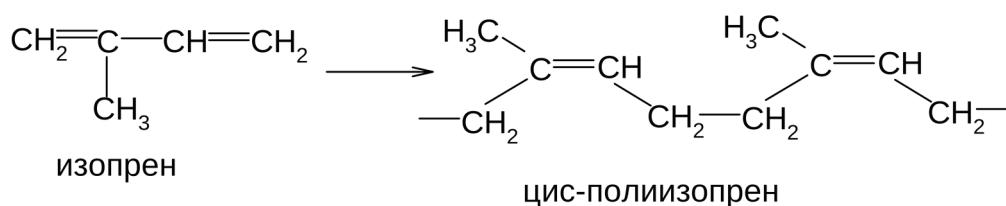
Важной особенностью диеновых углеводородов с сопряженными связями является их способность полимеризоваться в каучукоподобные продукты. Промышленный интерес представляет цепная полимеризация диеновых углеводородов под влиянием катализаторов или инициаторов. В качестве катализаторов используются щелочные металлы, металлоорганические соединения, в качестве инициаторов – органические и неорганические пероксиды.

При полимеризации отдельные молекулы мономеров могут соединяться друг с другом в 1,2-, в 1,4-положения или одна молекула реагирует в 1,2-, а другая – в 1,4- положение:



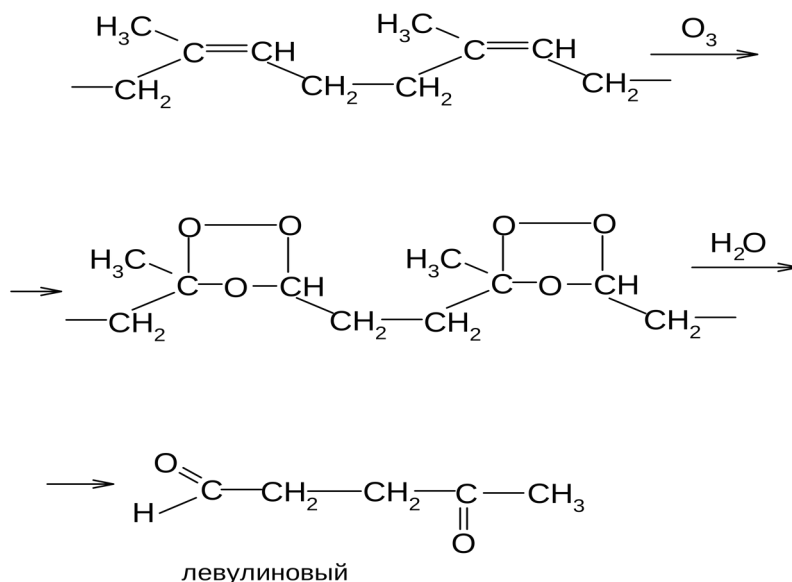
Скорость полимеризации зависит от строения диенов и условий полимеризации. Заместители в середине молекулы облегчают, а на конце молекулы затрудняют полимеризацию. Изопрен полимеризуется быстрее, а пиперилен медленнее, чем дивинил.

Наиболее ценные продукты получают при стереорегулярной (пространственно упорядоченной) полимеризации в 1,4-положение с образованием цис-конфигурации каждого остатка:



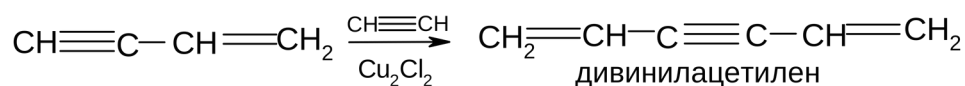
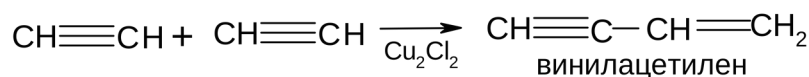
По химическому составу и строению натуральный каучук представляет собой стереорегулярный цис-полимер изопрена.

Строение каучука и других полимеров диеновых углеводородов было доказано методом озонирования (по Гарриесу). Получение при озонлизелевулинового альдегида подтверждает упорядоченное 1,4-строение.

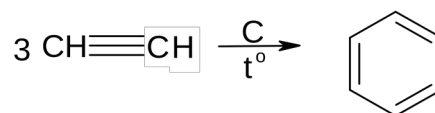


Алкины способны полимеризоваться в нескольких направлениях:

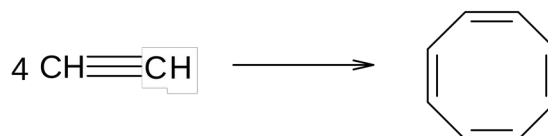
а) под воздействием комплексных солей меди происходит линейная полимеризация ацетилена с образованием преимущественно винилацетилена и дивинилацетилена:



б) при нагревании в присутствии активированного угля ацетилен образует бензол:



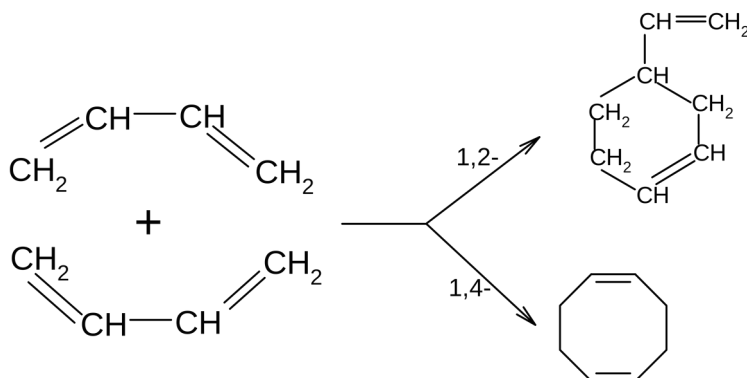
в) при действии на ацетилен комплексных соединений никеля образуется циклооктатетраен:



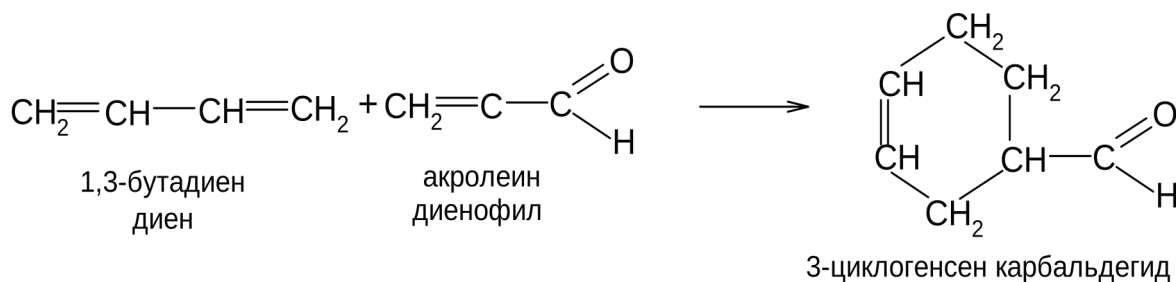
Все эти процессы полимеризации имеют практическое применение.

6. Димеризация. Диеновый синтез. При нагревании молекулы диеновых углеводородов способны присоединяться друг к другу таким образом, что одна из них реагирует в 1,2-, а другая в 1,4- положениях. Одновременно в

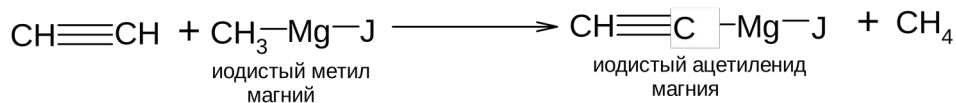
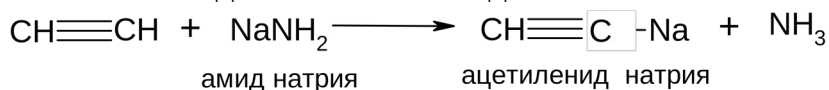
небольших количествах образуется продукт, когда обе молекулы реагируют в 1,4-положении:



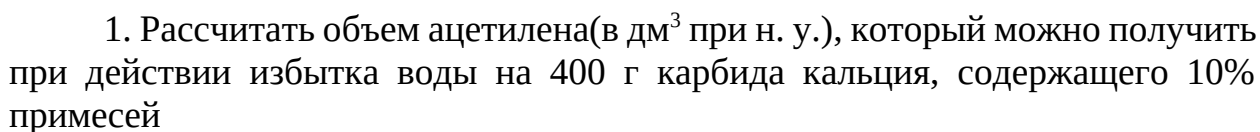
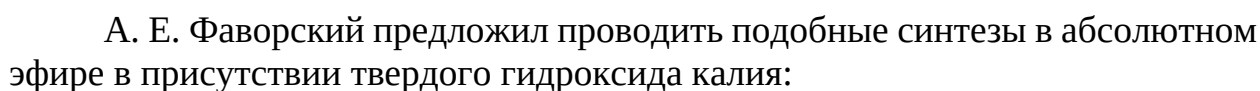
Диеновые углеводороды особенно легко димеризуются с молекулами, имеющими активированную двойную связь. Реакции этого типа называются диеновым синтезом или реакциями Дильса-Альдера:



7.Металлирование. Реакция Фаворского. Водородные атомы концевой тройной связи способны замещаться металлами при действии металлоорганических соединений или амидов металлов:



Ацетилениды, подобно другим металлоорганическим соединениям, легко вступают в реакции нуклеофильного замещения или присоединения с галогенопроизводными, альдегидами, кетонами, углекислым газом:

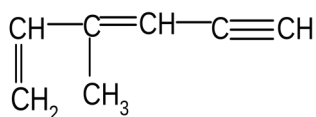


2. При действии порошкообразного КОН на 40 г 1,1-дибромпентана с последующей очисткой, получено 8 г 1-пентина. Написать уравнение реакции и определить выход целевого продукта.

3. После гидратации по Кучерову 800 мл газовой смеси ацетилена с 3-метилбутином-1 полученная смесь карбонильных соединений была окислена избытком аммиачного раствора гидроксида серебра. Определить содержание в смеси 3-метилбутина-1 (в см³ при н. у.), если в результате окисления выделилось 3 г серебра.

4. При взаимодействии реактива Иодича $(\text{CH}\equiv\text{C}-\text{Mg}-\text{Br})_2$ с 30 г бромистого пропила и последующим гидролизом по Кучерову получено 9 г метилпропилкетона. Определить выход продукта.

5. Назовите углеводород по международной номенклатуре



6. Написать структурную формулу 3-изопропил-4-метил-1,5-гексадиина

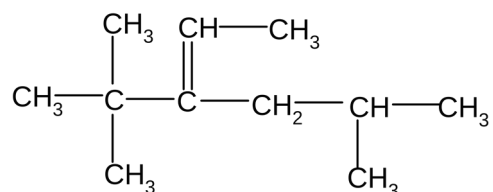
Вопросы для самоконтроля:

1. Определите число sp^3 -гибридных орбиталей в молекуле пропана.
2. Сколько неспаренных электронов в радикале втор-бутиле?
3. Определите число σ -связей в молекуле 2,2,3,3-тетраметилбутана.
4. Определите число σ -и π -связей в молекуле 2,2-диметил-3-этил-3-гексена.
5. Определить число sp^2 -гибридных орбиталей в молекуле 3,6-диметил-1-гептен-4-ина.
6. Рассчитайте массу алкана (в г), полученного при взаимодействии 10 г бромистого пропила с металлическим натрием, если выход продукта составляет 60%.
7. Сколько моноклорзамещенных углеводородов можно получить хлорированием 2,3-диметилбутана?
8. Сколько моль кислорода потребуется для сжигания 1 моль гептана?
9. Определить объем (dm^3) диоксида углерода, образовавшегося при взрыве смеси 5 dm^3 метана и 11 dm^3 кислорода.
10. Сколько моонитрозамещенных углеводородов можно получить при нитровании по Коновалову 2,3-диметилбутана?
11. Рассчитайте объем (dm^3) газа (н. у.), полученного при прокаливании 6 г ацетата натрия с избытком гидроксида натрия, если выход продукта составляет 50%.
12. Рассчитать объем ацетилена (в dm^3 при н. у.), который можно получить при действии избытка воды на 400 г карбида кальция, содержащего 10% примесей
13. Написать структурную формулу 3-изопропил-4-метил-1,5-гексадиина
14. При взаимодействии 20 г 3-бромпентана со спиртовым раствором гидроксида калия с последующей очисткой было получено 8 г цис-изомера непредельного углеводорода. Написать уравнение реакции и определить выход целевого продукта.

15. При обработке 15 дм³ (при н. у.) газообразной смеси этана и пропилена хлором было получено 25 г 1,2-дихлорпропана. Определить объемную долю (в %) пропилена в смеси.

16. Написать структурную формулу 2,5,5,6-тетраметил-3-октена.

17. Назовите углеводород по международной номенклатуре



18. При пропускании 200 дм³ (при н. у.) паров этилового спирта над дегидратирующим и дегидрирующим катализаторами было получено 90 дм³ газообразного (при н. у.) дивинила. Определить выход реакции.

19. При окислении по Гарриесу непредельного углеводорода получен ацетон, масса которого оказалась равной 29 г. Определить массу (в г) непредельного углеводорода, вступившего в реакцию, исходя из предположения, что выход продуктов озонлиза – количественный.

Примеры ОСТ-тестов:

Тема (2)Тест (1)Вес (4)Тип (1м)

Реакция пропена с бромистым водородом в присутствии перекиси протекает по...

радикальному механизму

нуклеофильному механизму

электрофильному механизму

Тема (2)Тест (1)Вес (6)Тип (1мм)

Правило Марковникова выполняется, если реакция протекает по ...
механизму

электрофильному
нуклеофильному

Тема: «Алициклические углеводороды. Современные представления об устойчивости циклов».

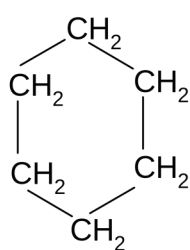
В составе молекул карбоциклических соединений всегда присутствуют циклические фрагменты, состоящие только из атомов углерода. В зависимости от величины цикла и характера связей в цикле они подразделяются на алициклические и ароматические.

Алициклические соединения могут отличаться друг от друга по величине цикла, количеству циклов в молекуле, их строению. В изучаемом курсе основное внимание уделяется моноциклическим структурам. Обратите внимание на возможность получения алициклических углеводородов из соединений алифатического и ароматического рядов. Особое внимание обратите на специфические химические свойства соединений с трехчленным циклом: в отличие от других циклов он проявляет ненасыщенность и легко вступает в реакции присоединения с раскрытием кольца. Многочленные циклы, начиная с циклопентана, проявляют свойства в зависимости от характера связей в цикле. Циклопентан, циклогексан, циклогептан и т. д. проявляют свойства алканов и для них наиболее характерны реакции замещения, а также окисления в жестких условиях. Окисление циклоалканов протекает с разрывом кольца и образованием дикарбоновых кислот. Наличие в кольце двойной или тройной связи (π -связи) приводит к появлению свойств соответствующих алифатическим ненасыщенным углеводородам (алкенам, алкадиенам, алкинам).

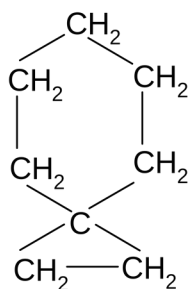
Простейшими соединениями алициклического ряда являются циклоалканы. Их называют также циклопарафинами, полиметиленовыми углеводородами или нафтенами.

Наряду с циклоалканами существуют циклоалкены, циклоалкины.

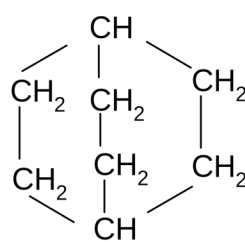
Строение алициклов разнообразно:



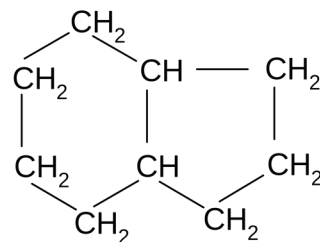
**моноклический
алкан**



**спиранный
углеводород**



**мостиковая
структура**

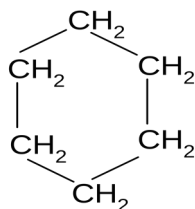


**бициклический
алкан**

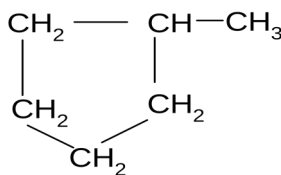
В дальнейшем уделим внимание только моноклическим алканам.

Для моноклических алканов характерна структурная изомерия следующих видов.

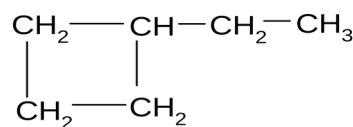
1. По величине кольца:



циклогексан

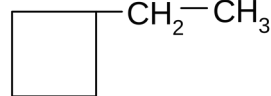
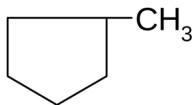
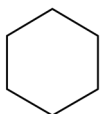


метилциклопентан

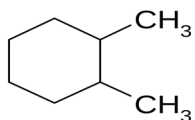


этилциклобутан

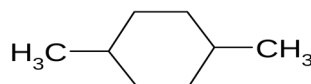
Для обозначения алициклов чаще используют сокращенные формулы, в которых не записываются символы углеродов и связанных с ними водородов, входящих в состав кольца:



2. По положению заместителей в кольце:

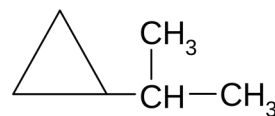
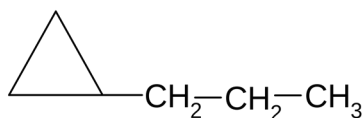


1,2-диметилциклогексан



1,4-диметилциклогексан

3. По строению заместителей:

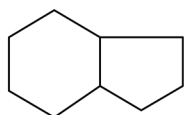


пропилциклопропан **изопропилциклопропан**

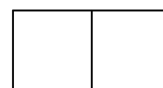
При наличии двух заместителей в кольце помимо структурной изомерии возможна стереоизомерия, как геометрическая, так и оптическая.

Циклоалканы с одним кольцом называют путем добавления приставки **цикло** к названию соответствующего алкана. Нумерация всегда начинается с углерода, содержащего старший заместитель (функциональную группу) и ведется таким образом, чтобы сумма цифр, показывающая положения заместителей, была минимальной.

Существует много алициклических соединений, молекулы которых содержат несколько конденсированных циклов. Для таких соединений удобна следующая номенклатура. В названии учитывают все атомы углерода, входящие в циклы, а в скобках показывают число атомов углерода, находящихся между общими углеродными атомами. Нумерацию производят от разветвления по наиболее длинной цепи:



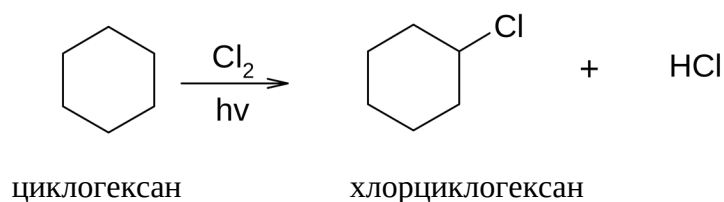
бициклононан (4,3,0)



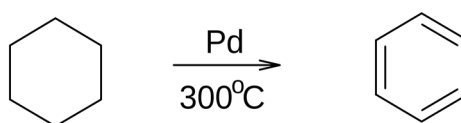
бициклогексан (2,2,0)

За исключением циклопропана и в меньшей степени циклобутана остальные циклоалканы по реакционной способности близки к алканам. Они не реагируют под действием раствора перманганата калия, озона, брома, бромистого водорода.

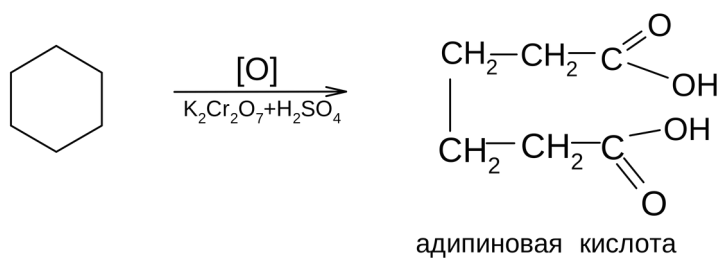
1. Для пяти-, шести- и других высших циклоалканов наиболее характерны реакции замещения: хлорирование, нитрование, сульфирование:



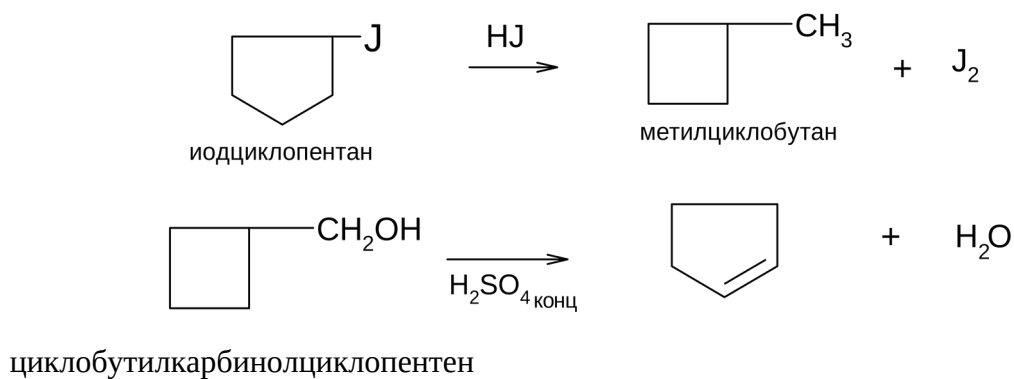
2. Соединения с шестичленными циклами при нагревании с катализаторами гидрирования дегидрируются и превращаются в ароматические:



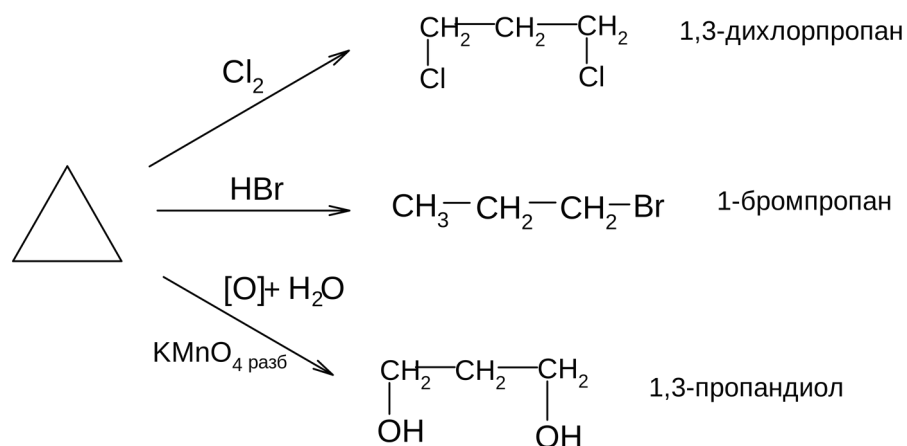
3. При действии сильных окислителей циклоалканы окисляются с разрывом кольца и образованием двухосновных кислот с тем же числом углеродных атомов:



4. Для циклоалканов по сравнению с алканами более характерны реакции изомеризации, идущие как с увеличением, так и с уменьшением цикла:



5. Циклопропан ведет себя подобно алкенам. Так уже при 80 °С над никелевым катализатором циклопропан гидрируется в пропан. По тому же типу протекают реакции галогенирования, гидрогалогенирования, окисления в мягких условиях:



В случае гомологов пропана разрыв цикла преимущественно протекает у разветвленного атома углерода с выполнением правила Марковникова.

Современные представления о строении моноциклоалканов.

Для циклоалканов помимо структурной и стереоизомерии (цис-, транс- и оптической) существенное значение имеет также **поворотная изомерия**. Устойчивость конформеров алициклических соединений определяют четыре фактора:

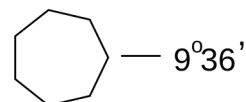
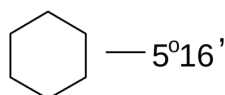
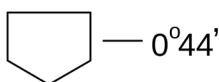
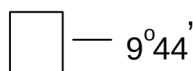
1. Напряжение, обусловленное искажением валентных углов – угловое напряжение (напряжение Байера).
2. Торсионное напряжение, связанное с отклонением от наиболее выгодной «заторможенной» конформации (см. главу 2).
3. Напряжение, связанное с отталкиванием сближенных атомов.
4. Напряжение, обусловленное изменением межатомных расстояний.

Первые общие теоретические соображения, касающиеся относительной устойчивости различных циклов, были высказаны Байером в 1885 году на основе представления Вант-Гоффа о тетраэдрической модели атома углерода. Байер исходил из двух предположений: во-первых, о том, что *циклические*

структуры должны быть плоскими, а во-вторых, что отклонение валентных углов от угла $109^{\circ}28'$ является мерой напряженности цикла.

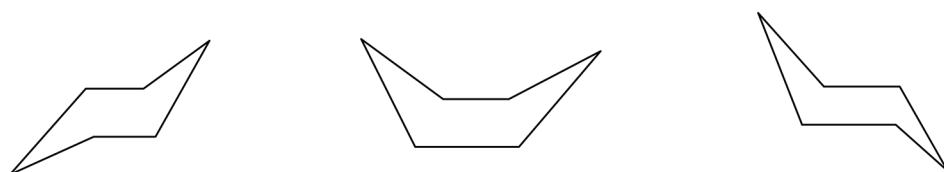
Например, для треугольника:

$$\frac{109^{\circ}28' - 60^{\circ}}{2} = 49^{\circ}44'$$



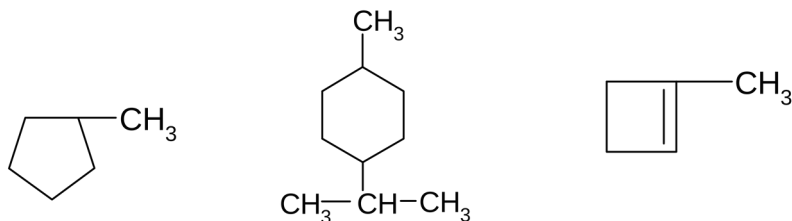
Мера напряженности цикла обуславливает легкость или трудность образования цикла и его относительную устойчивость. Таким образом, по Байеру, наиболее устойчивым должен быть пятичленный цикл, а следующим по устойчивости шестичленный. Высшие циклы должны быть малоустойчивы. В дальнейшем оказалось, что этот вывод неверен, так как было доказано, что плоское строение характерно в чистом виде только для циклопропана. Это наиболее напряженная циклическая система.

В молекуле циклогексана сохраняются обычные валентные углы, так как он существует в пространственных конформациях «кресла» или «ванны». Конформация «кресла» на 20,9 кДж/моль менее напряжена. Эта разница в напряжении обусловлена торсионным напряжением:



Вопросы для самоконтроля:

1. Назовите следующие соединения:



2. Напишите структурные формулы следующих соединений: 1,2-диметилциклогексан; бициклононан (0,3,4); 2-метилциклобутан карбоновая кислота;

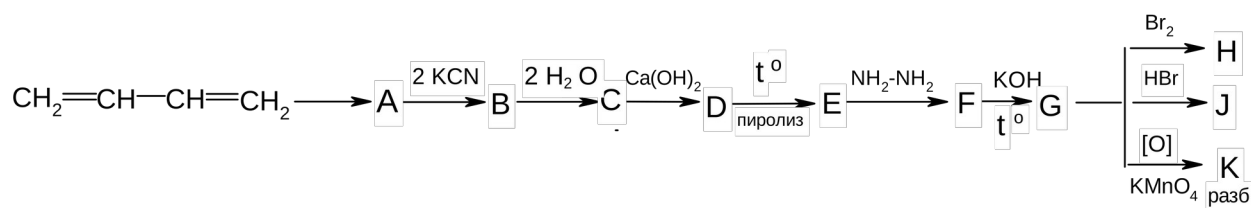
3. Напишите структурные формулы изомерных циклоалканов состава C_6H_{12} . Назовите эти углеводороды.

4. Получите из соответствующих дигалогенопроизводных метилциклопропан, 1,2-диметилциклобутан.

5. Получите четырьмя разными способами циклогексан.

6. Как будут протекать реакции циклопропана, циклобутана и цикlopентана с бромом и бромистым водородом?

7. Напишите уравнения реакций, соответствующие схеме, назовите все органические вещества:



Примеры ОСТ-тестов:

Тема (4) Тест (1) Вес (4) Тип (1мм)

Циклогексан изомерен:

Метилциклопентану; 1-гексену

Гексану; 2-метилпентану.

Тема (4) Тест (1) Вес (6) Тип (1мм)

Циклопропан вступает в реакции с...

Водородом; бромом; хлористым водородом; раствором перманганата натрия.

Тема(4) Тест(1) Вес(4) Тип (1м)

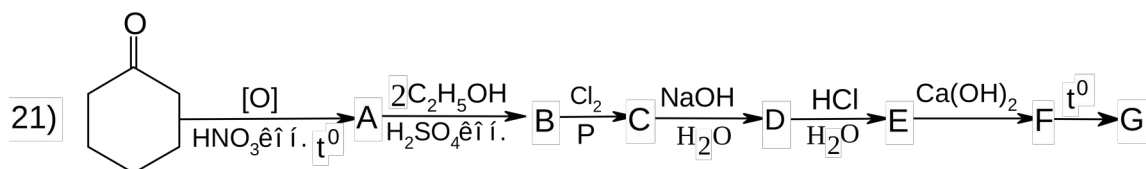
С водородом способны реагировать представители следующих гомологических рядов углеводородов:

циклоалкены; циклоалкины; арены

Алканы; циклоалканы

Тема (4)Тест (1)Вес (6)Тип (1м)

Конечный продукт в предложенной схеме содержит кольцо.



Пятичленное

Трехчленное; шестичленное; четырехчленное

Тема: «Ароматические углеводороды. Правила ориентации в ряду бензола».

Наличие в карбоциклических соединениях специфической группировки атомов: бензольного кольца, приводит к появлению химических особенностей, называемых «ароматическим характером».

Обратите внимание на современные представления о строении бензола, наличие **энергии стабилизации** (резонанса)- 150 кДж/моль. Эта энергия резонанса определяет склонность ароматических соединений к реакциям электрофильного замещения, а также возможность присоединения реагентов (H_2 ; Cl_2 ; O_3) только по трем кратным связям одновременно.

Распределение электронной плотности в замещенном ароматическом кольце описывается механизмом ориентирующего влияния той или иной группы и выполняется в виде правил ориентации. Наличие нескольких колец в молекуле (многоядерные ароматические соединения) сказывается на распределении электронной плотности в молекуле, а, следовательно, на положении вводимых реагентов. Правила ориентации, механизм ориентирующего влияния, механизм электрофильного замещения в ароматических соединениях подробно даны в электронном учебнике.

Ароматические углеводороды составляют многочисленный класс циклических углеводородов с делокализованными π-электронами. Эта делокализация обусловлена сопряжением двойных связей. Простейшие из них содержат одно бензольное кольцо (C_6H_6), которое принято обозначать правильным шестиугольником с чередующимися простыми и двойными связями или шестиугольником с внутренней окружностью, символизирующей делокализацию π-электронов.

Эта группировка атомов оказывает влияние на физические и химические свойства ароматических соединений, т.е. определяет так называемый «ароматический характер».

В химическом отношении ароматические соединения проявляют ряд **особенностей**, которые принято называть термином «ароматические свойства»:

1. Легкость образования ароматических колец в самых различных реакциях;
2. Устойчивость к действию окислителей не смотря на наличие трех двойных связей;
3. Трудность протекания реакций присоединения по кратным связям;
4. Легкость замещения водорода различными группами в реакциях электрофильного замещения;
5. Характерными свойствами обладают и некоторые заместители в ароматических соединениях:
 - а) кислые свойства ароматического гидроксила;
 - б) ослабленная основность аминогруппы;
 - в) малая подвижность галогена в ядре;
 - г) способность к реакциям азосочетания.

Ароматические свойства бензола, его гомологов и производных находят объяснение в своеобразии электронного строения бензольного кольца.

Элементарный анализ и определение молекулярной массы дают для бензола формулу C_6H_6 . В 1865 г. Кекуле предложил циклическую формулу

бензола с тремя двойными связями. Однако эта формула не полностью отражает строение бензола. При чередующихся простых и двойных связях следующие изомеры должны быть разными веществами:



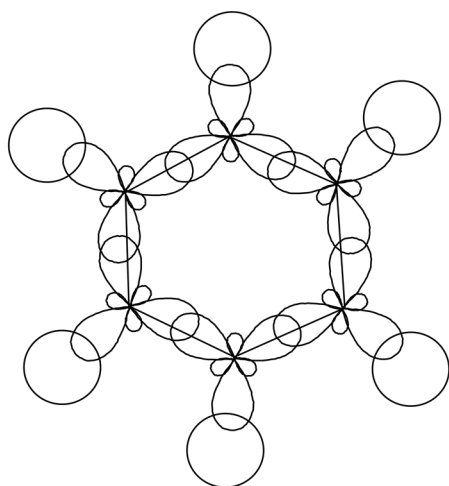
но установлено, что это не так.

Сочетание физических и химических методов исследования позволило выяснить структуру бензола.

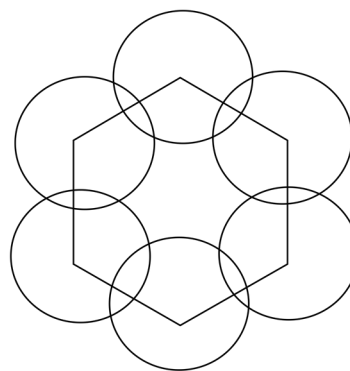
Расчеты показывают, что бензол стабильнее гипотетического циклогексатриена на 150 кДж/моль. Эту величину называют энергией стабилизации (резонанса) молекулы бензола.

В квантово-механической модели молекулы бензола все шесть углеродных атомов связаны друг с другом σ -связями, причем все эти связи находятся в одной плоскости, т.е. они компланарны. Каждый из углеродных атомов имеет, кроме того по одному р-электрону. р-Электроны находятся на гантелеподобных орбиталях, оси которых расположен под прямыми углами к плоскости кольца.

Таким образом, все шесть атомов углерода бензола имеют sp^2 -гибридизованные орбитали. Кольцо замыкается без напряжения. Каждый из этих р-электронов взаимодействует с р-электронами смежных углеродных атомов, поэтому все р-электроны распределяются симметрично вокруг кольца и могут перемещаться по кольцу в том или ином направлении. Бензольное кольцо рассматривается как замкнутый сверхпроводник, в котором электроны движутся свободно, не испытывая сопротивления:



σ-связи в бензоле

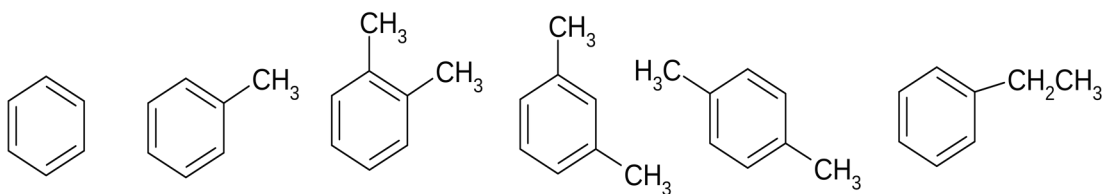


перекрывание p-облаков в бензоле

Еще в 1931 году Хюккель на основании квантово-механических расчетов сформулировал правило, гласящее, что *соединение должно проявлять ароматические свойства, если в его молекуле содержится плоское кольцо с $(4n+2)$ сопряженными p-электронами, где n – равно 1 или любому целому числу.*

Простейшим представителем ароматических соединений является бензол. Ближайший гомолог бензола – толуол. Изомерия ароматических углеводородов гомологического ряда бензола связана:

- 1) с изомерией положения радикалов;
- 2) с изомерией радикалов.



бензол толуол о-ксилол м-ксилол п-ксилол этилбензол

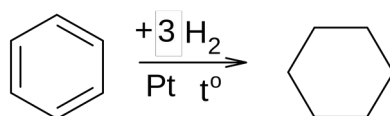
Два радикала могут занимать в ядре три положения, носящие название орто (1,2)-, мета (1,3)-, и пара (1,4)-.

Для обозначения ароматических соединений используется тривиальная, рациональная и систематическая номенклатура (ИЮПАК). По номенклатуре ИЮПАК все соединения рассматриваются как производные бензола и цифрами указываются положения заместителей.

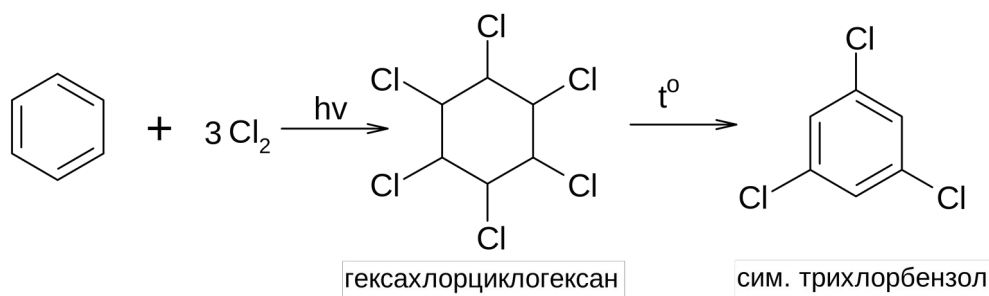
Ароматические углеводороды обладают большей склонностью к реакциям замещения, чем к реакциям присоединения. Характерна также большая устойчивость бензольного кольца к окислителям.

Реакции присоединения протекают обычно по трем кратным связям бензольного кольца одновременно.

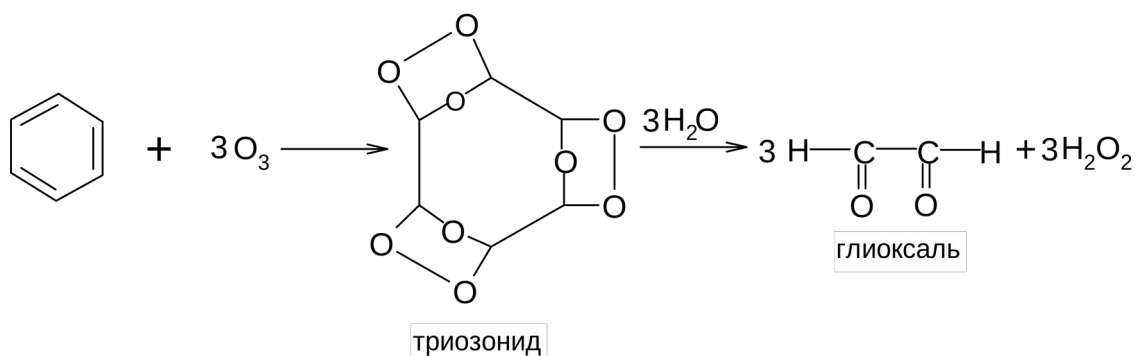
1. Гидрирование бензола и его гомологов происходит в присутствии катализаторов (Ni, Pt, Pd) при повышенной температуре:



2. Если раствор хлора или брома в бензоле подвергнуть действию солнечного света или ультрафиолетовых лучей, то происходит быстрое присоединение трех молекул галогена. Продукты присоединения при нагревании теряют три молекулы галогеноводорода и дают тригалогенбензол:

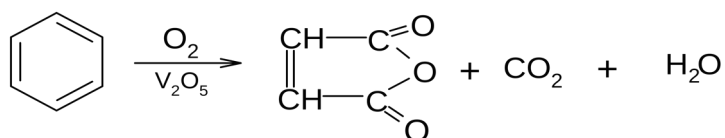


3. Бензол и его гомологи присоединяют озон с образованием чрезвычайно взрывоопасных триозонидов, которые разлагаются на карбонильные соединения под действие воды. Эта реакция используется для доказательства строения ароматических соединений:



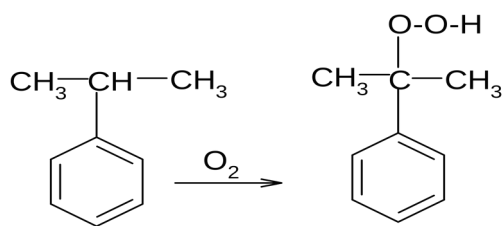
Реакции окисления. Бензольное кольцо устойчиво к действию окислителей. Такие окислители как перманганат калия, оксид хрома (+6), азотная кислота на бензол не действуют.

4. При окислении бензола кислородом воздуха на оксиде ванадия (+5) образуется малеиновый ангидрид:



малеиновый ангидрид

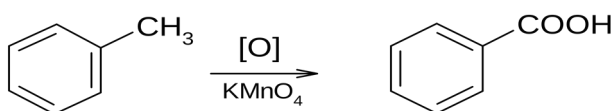
5. При окислении гомологов бензола кислородом воздуха образуются гидропероксиды. В реакции принимает участие углеродный атом в α -положении к бензольному кольцу:



кумол

гидроперекись кумола

6. При действии окислителей на гомологи бензола окисляется боковая цепь. **Независимо** от длины боковой цепи она дает карбоксильную группу:

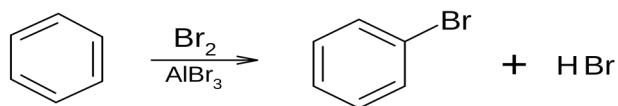


толуол

бензойная кислота

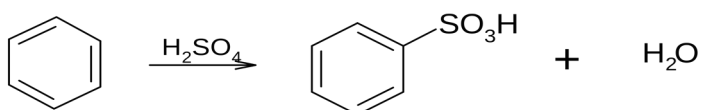
Следует отметить, что третичные алкильные группы, связанные с бензольным кольцом, устойчивы к окислению; бензольное кольцо окисляется легче, чем эти группы.

7. Реакции замещения. В присутствии катализаторов (FeCl_3 , AlCl_3) хлор и бром не присоединяются к бензолу, но замещают атомы водорода в его молекуле:



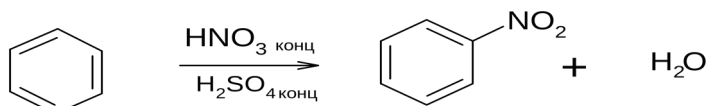
бромбензол

8. Концентрированная серная кислота не вызывает полимеризации бензола, как это происходит в случае алкенов и алкадиенов, а приводит к образованию бензолсульфокислоты:



Бензолсульфокислота

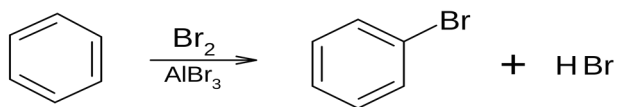
9. При действии нитрующей смеси (концентрированная азотная и серная кислоты) происходит нитрование ядра:



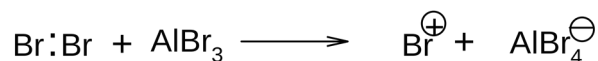
нитробензол

Механизм этих реакций электрофильный. Он осуществляется и при протекании реакций алкилирования, ацилирования, азосочетания.

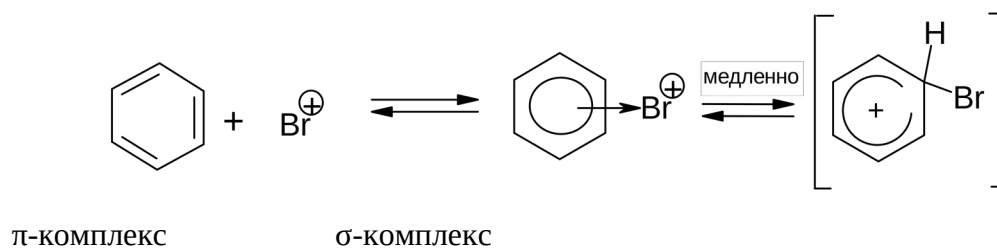
Механизм электрофильного замещения в бензольном кольце разберем на примере реакции галогенирования.



Под действием катализатора образуется активная форма электрофильного реагента:



Стадией, определяющей скорость реакции, является образование σ -комплекса:

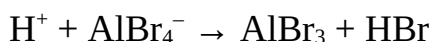
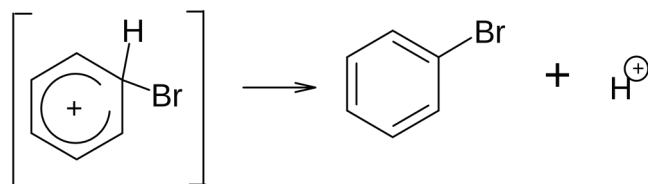


π -Комплекс – это промежуточное состояние, в котором реагирующие частицы сориентировались относительно друг друга.

σ -Комплекс – это катион, лишенный ароматической структуры, с четырьмя π -электронами, делокализованными в сфере воздействия ядер пяти углеродных атомов. Шестой углеродный атом при образовании σ -комплекса переходит из состояния sp^2 в состояние sp^3 -гибридизации, приобретая таким образом тетраэдрическую симметрию.

σ -Комплекс – это не переходное состояние, а настоящее промежуточное соединение.

На следующей стадии лабильный σ -комплекс превращается в стабильный замещенный бензол с потерей протона:



Правила ориентации в бензольном кольце.

Введение нового заместителя в бензольное кольцо, уже содержащее заместители, происходит в определенные положения. Реакционная способность того или иного атома углерода в бензольном кольце определяется следующими факторами:

- 1) положением и природой уже имеющихся заместителей,
- 2) природой действующего реагента,
- 3) условиями проведения реакции.

Решающее влияние имеют два первых фактора.

Заместители в бензольном кольце можно разделить на две группы. Заместители **первого рода** – это группировки атомов, способные отдавать электроны (электронодонорные). К ним относятся:

-OH, -OR, -OCOR, -SH, -SR, NH₂, -NHR, -NR₂, -NHCOR, -N=N-, -CH₃, -CH₂R, -CR₃, -F, -Cl, -Br, -J.

Заместители второго рода – это атомные группировки, способные оттягивать электроны от бензольного ядра (электроноакцепторные). К ним относятся:

-SO₃H, -COR, -COOH, -COOR, -CN, -CCl₃, -NH₃⁺, -NR₃⁺ и т.д.

Действующие на бензол реагенты также можно разделить на две группы: электрофильные и нуклеофильные. Наиболее характерны для ароматических соединений процессы галогенирования, сульфирования и нитрования. Эти процессы идут при взаимодействии бензольного кольца с электрофильными реагентами.

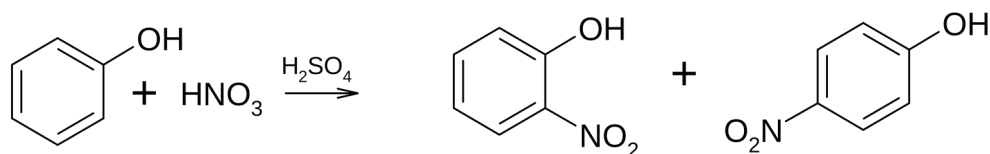
Известны и реакции с нуклеофильными реагентами (NaOH, NaNH₂). Сюда относятся, например, реакции гидроксирования, аминирования.

Заместители первого рода облегчают реакции с электрофильными реагентами (кроме галогенов), причем они ориентируют новый заместитель в **орто-** и **пара-** положения.

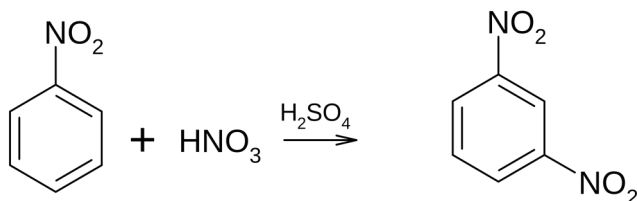
Заместители второго рода затрудняют реакции с электрофильными реагентами, причем они ориентируют новый заместитель в **мета-**положение. В то же время эти заместители облегчают реакции с нуклеофильными реагентами направляя в орто- и пара положения.

Примеры.

1. Заместитель 1 рода, реагент электрофильный. Облегчающее действие заместителя, о-, п-ориентация:

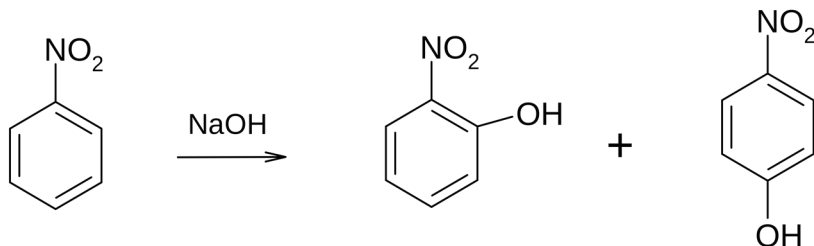


2. Заместитель II рода, реагент электрофильный. Затрудняющее действие заместителя; мета-ориентация:



3. Заместитель I рода, реагент нуклеофильный; мета-ориентация. Затрудняющее действие заместителя. Примеры таких реакций с бесспорным механизмом неизвестны.

4. Заместитель II рода, реагент нуклеофильный, о-, п — ориентация:



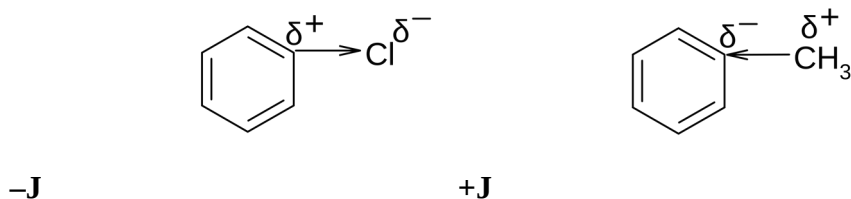
Описанное правило не носит характера закона. Речь почти всегда идет только о главном направлении реакции.

Механизм ориентирующего влияния заместителей

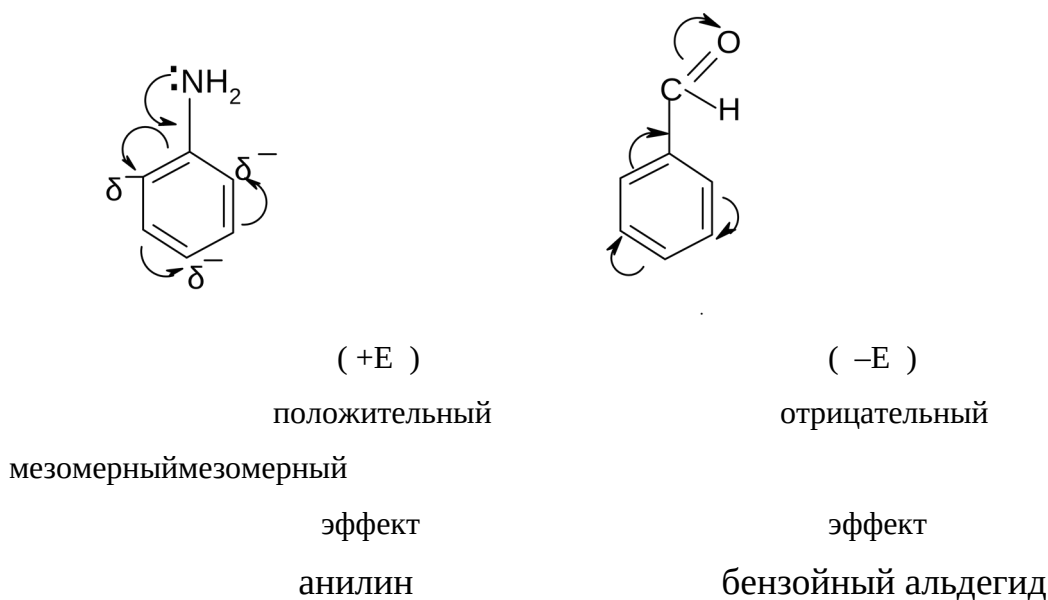
В молекуле бензола электронная плотность распределена *совершенно равномерно*. Присутствие заместителя нарушает эту равномерность. Появляется чередующаяся полярность углеродных атомов, неугасающая по всему кольцу.

Заместитель может влиять на бензольное ядро двумя способами, т.е. могут иметь место два эффекта: индукционный; сопряжения.

В случае проявления индукционного эффекта изменение электронной плотности в ядре связано с поляризацией **σ -связи** между заместителем и ядром:

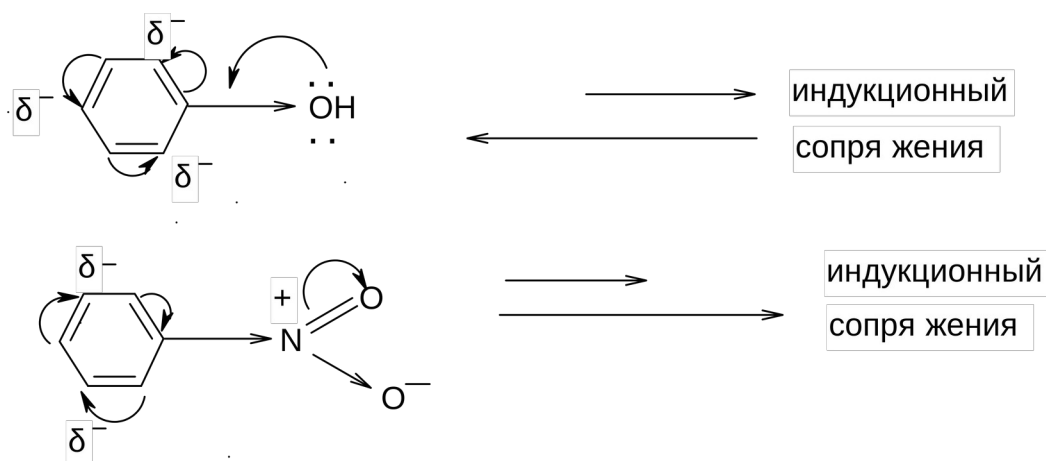


Второй эффект связан с возникновением сопряжения между p-электронами заместителя и кольца. При этом электроны могут смещаться в сторону кольца или в сторону заместителя:



В случае анилина увеличивается реакционная способность бензольного кольца по отношению к электрофильным реагентам, в случае бензойного альдегида по отношению к нуклеофильным реагентам.

Оба эффекта индукционный и сопряжения могут проявляться одновременно в одной молекуле, усиливая или ослабляя друг друга.



Таким образом, в случае заместителей первого рода наиболее сильно изменяют свой заряд орто- и пара- углеродные атомы: они обогащаются электронной плотностью и становятся весьма реакционноспособными по отношению к электрофильным реагентам.

Заместители второго рода вызывают обеднение кольца электронной плотностью. Поэтому реакции электрофильного замещения идут в этом случае значительно труднее. Наиболее обедняются электронной плотностью орто- и пара-положения. Поэтому по отношению к электрофильным реагентам эти положения становятся наименее реакционноспособными.

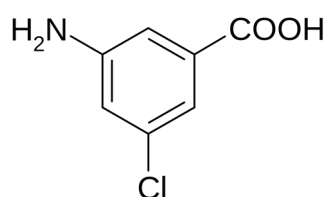
При наличии в бензольном ядре двух заместителей ориентирующее влияние обоих заместителей может быть **согласованным** и **несогласованным**. При согласованной ориентации новый продукт получается с наилучшим выходом.

Вопросы для самоконтроля:

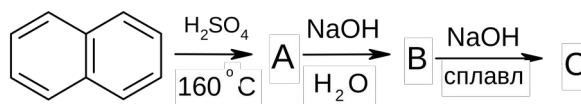
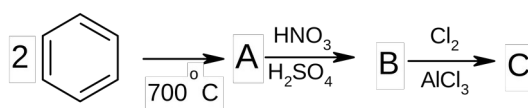
1. Какова масса бензола (г), который может быть получен из 22 дм³ ацетилена (н. у.) с 80 % выходом.
2. Рассчитайте массу хлорбензола, который может быть получен при пропускании 30 дм³ хлора (н. у.) в избыток бензола в присутствии хлорида железа (+3), если выход хлорбензола составляет 50%.
3. В круглодонной колбе, снабженной шариковым холодильником, прокипятили на песчаной бане в течение 4 часов смесь, состоящую из 10

мл толуола ($\rho^{20}_4 = 0,86 \text{ г/см}^3$), воды и перманганата калия. После завершения реакции окисления и удаления диоксида марганца фильтрат был упарен и подкислен соляной кислотой. Выделившаяся бензойная кислота промыта небольшим количеством холодной воды и высушена. Получено 8 г целевого продукта. Определить выход бензойной кислоты в % от теоретического.

4. В какой последовательности и при каких условиях необходимо обработать бензол для получения с наилучшим выходом (условия согласованной ориентации) следующего соединения:



5. Напишите уравнения реакций, соответствующие схеме, назовите все органические вещества:



6. Используя в качестве исходных веществ фосген и диметиланилин получите 4,4'-тетраметилдиаминодифенилкетон. Напишите для кетона реакцию с аммиаком.

Примеры ОСТ-тестов:

Тема (4) Тест (1) Вес (4) Тип (1мм)

Гомологами бензола являются ...

C_7H_8 ; C_8H_{10}

C_7H_{12} ; C_8H_8

Тема (4) Тест (1) Вес (4) Тип (1м)

Ориентанты первого рода ... бензольное кольцо электронной плотностью обогащают
обедняют

Тема (4) Тест (1) Вес (4) Тип (1мм)

К ориентантам первого рода в бензольном кольце относятся:

- OH; - CH₃; -NH₂; -OR

-CN; -SO₃H

Тема (4) Тест (1) Вес (4) Тип (1мм)

Гомологи бензола из бензола можно получить по реакциям:

Фриделя – Крафтса; Вюрца – Фиттига

Коновалова; Вагнера

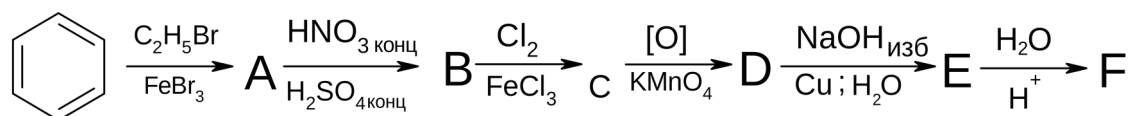
Тема(4) Проверка(2) Вес(5) Тип(ч)

Взаимодействие 11,2 г хлорбензола с 6,5 г хлористого этила в присутствии металлического натрия (реакция Вюрца –Фиттига) приводит к образованию смеси углеводородов. Определить выход этилбензола (в %), если после фракционной перегонки реакционной смеси его было получено 3,18 г.

[30;30]

Тема(4) Проверка(2) Вес(8) Тип(ч)

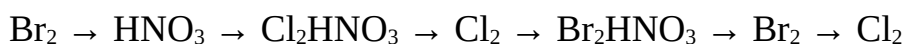
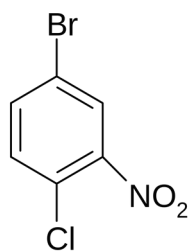
Определить относительную молекулярную массу соединения F, полученного по схеме:



[183;183]

Тема (4) Тест (2) Вес (8) Тип (1м)

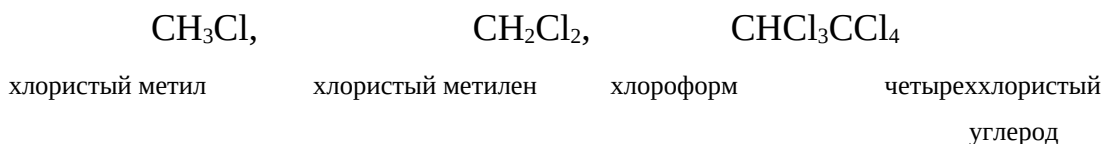
В какой последовательности необходимо обработать бензол для получения с наилучшим выходом (условия согласованной ориентации) следующего соединения:



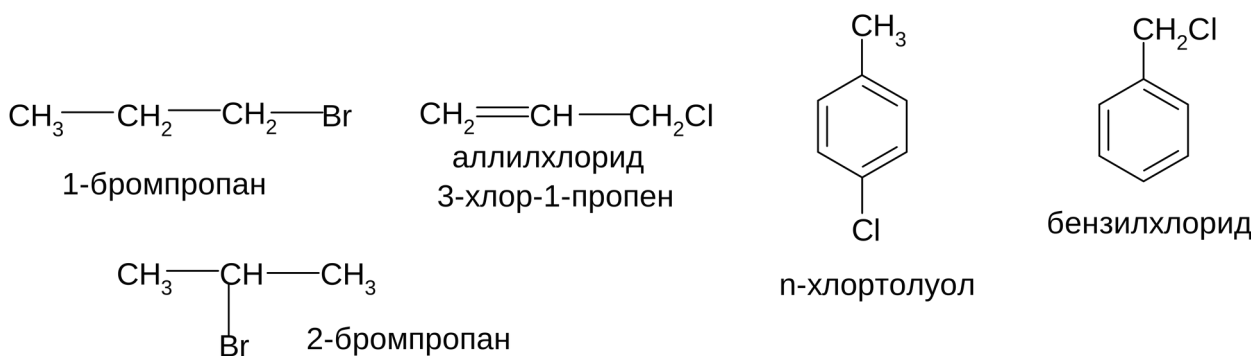
Тема: «Галогенопроизводные углеводородов. Зависимость подвижности галогена от его природы и строения молекулы галогенопроизводного».

Галогенопроизводными называются органические соединения, образующиеся при замене атомов водорода в углеводородах на атомы галогенов.

В зависимости от числа атомов водорода, замещенных галогеном, различают моно-, ди-, три- и поли - галогенопроизводные.



В зависимости от характера органического радикала, связанного с галогеном, различают насыщенные, ненасыщенные, алифатические, алициклические, ароматические галогенопроизводные:

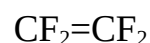
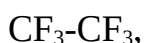


Названия простейших моногалогенопроизводных производят от названий соответствующих одновалентных радикалов прибавлением слова хлористый, бромистый, фтористый, йодистый.

Изомерия моногалогенопроизводных обусловлена строением углеродного скелета и положением атома галогена. В полигалогенопроизводных появляется еще одна причина: взаимное расположение галогенов в молекуле.

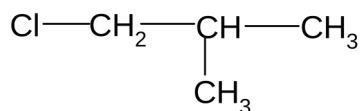
Галогенопроизводное считается первичным, если галоген связан с первичным атомом углерода, вторичным – если связан со вторичным, третичным - если с третичным.

Галогенопроизводные, у которых все имеющиеся в молекуле атомы водорода замещены на галоген, называется – пергалогенопроизводными :



перфторэтанперфторэтилен

По номенклатуре ИЮПАК галоген в названии указывается как заместитель с обозначением его положения в цепи цифрой



1-хлор-2-метилпропан

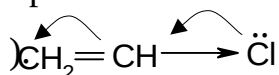
Галогенопроизводные всех типов можно получить из соответствующих углеводородов, замещая атомы водорода в углеводороде на атомы галогена. Свойства галогенопроизводных соединений зависят от природы галогена и строения углеводородного радикала, связанного с галогеном. Если углеводородный радикал имеет насыщенную структуру, то подвижность атома галогена в основном зависит от его природы: $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{F}$. То есть атомы йода, имеющие наиболее объемную электронную оболочку, более подвижны, чем другие атомы галогенов. Фтор в ряду других атомов галогенов занимает обособленное положение:

- 1) он мало подвижен в органических молекулах;

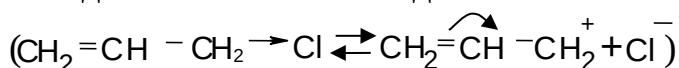
2) его введение требует специальных условий, так как прямое взаимодействие с фтором приводит к взрыву.

Наличие кратных связей в молекулах галогенопроизводных также оказывает влияние на реакционную способность галогена в зависимости от взаимоположения:

1) галоген у углерода с кратной связью мало подвижен за счет противоположной направленности эффектов индукционного и сопряжения (



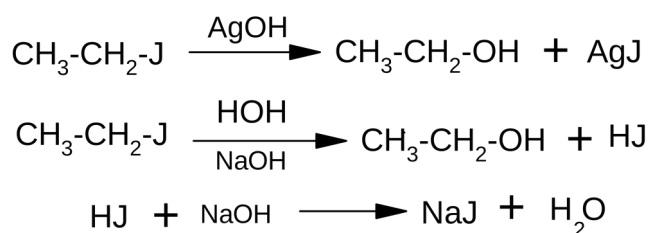
2) галоген у α углеродного атома по отношению к кратной связи обладает повышенной подвижностью за счет стабилизации **карбкатиона**



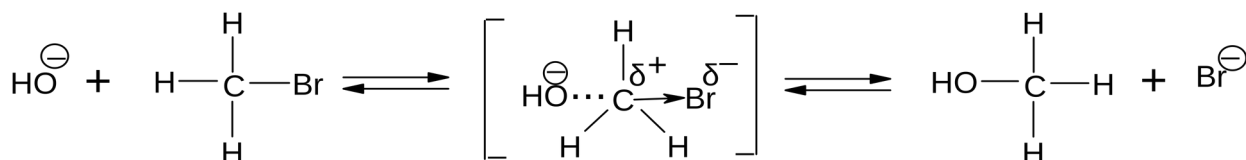
3) при ином расположении галогена и ненасыщенной связи их взаимное влияние практически не проявляется.

Основным химическим свойством галогенопроизводных является реакция нуклеофильного замещения галогена различными реагентами. Эта реакция может протекать по двум механизмам S_N1 и S_N2 , которые приводят к одинаковым конечным продуктам, а отличаются строением промежуточных веществ.

1. К реакциям нуклеофильного замещения относится реакция гидролиза. При действии свежеприготовленной гидроокиси серебра или воды в присутствии щелочей галогеналкилыобразуют спирты

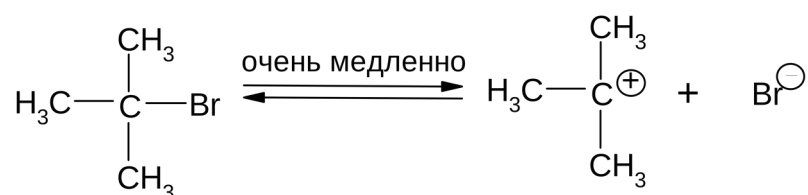


Для первичных и вторичных алкилгалогенидов механизм этих реакций S_N2



Отрицательно заряженная гидроксильная группа атакует положительно заряженный атом углерода со стороны, противоположной отрицательно заряженному атому брома. При наличии достаточной энергии гидроксил приближается настолько, что между ним и атомом углерода начинает образовываться связь, а связь между атомами углерода и брома начинает разрываться. В этом переходном состоянии атом углерода и все три атома водорода находятся в одной плоскости (молекула «уплощена»). Затем анион брома выталкивается и образуется молекула метилового спирта. Такой процесс называется реакцией нуклеофильного замещения второго порядка (S_N2): нуклеофильного потому, что атакующая частица заряжена отрицательно; второго порядка - потому что скорость реакции зависит от концентрации как бромистого метила, так и гидроксила.

У третичных алкилгалогенидов подход отрицательно заряженной частицы затруднен имеющимися объемными заместителями, и процесс идет по другому механизму:

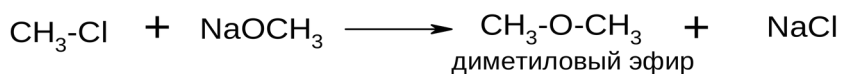
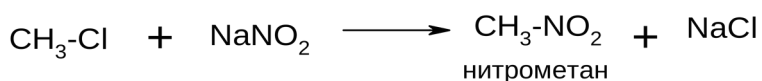
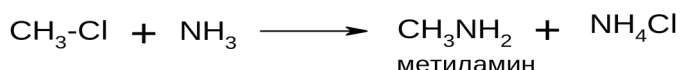
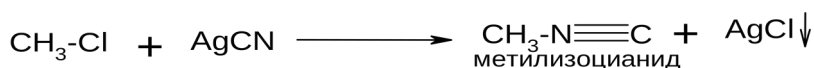
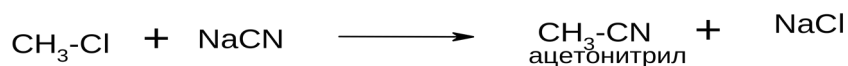
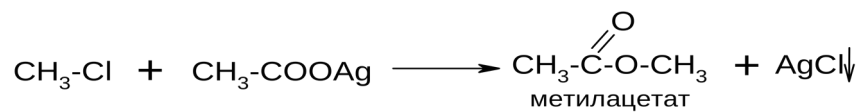


Хотя и в очень малой степени, но все же происходит процесс диссоциации третичного бромистого бутила. Образующийся третичный бутилкатион мгновенно реагирует с находящимися в растворе нуклеофильными частицами:



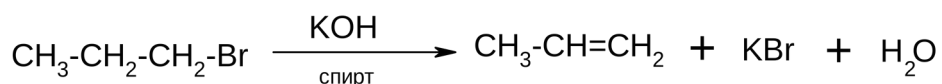
В этом случае скорость реакции зависит только от процесса диссоциации и, следовательно, от концентрации в реакционной смеси третичного бромистого бутила и реакция в целом называется реакцией нуклеофильного замещения первого порядка S_N1 .

2. К реакциям замещения, также протекающим по нуклеофильному механизму, относятся реакции замещения галогена на CN-группу, аминогруппу, нитрогруппу, водород и т. д.

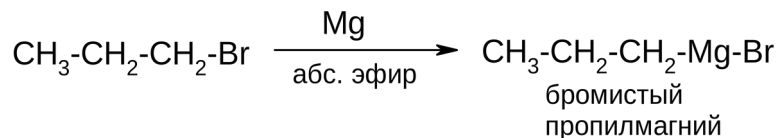


3. Реакция β-элиминирования (отщепления).

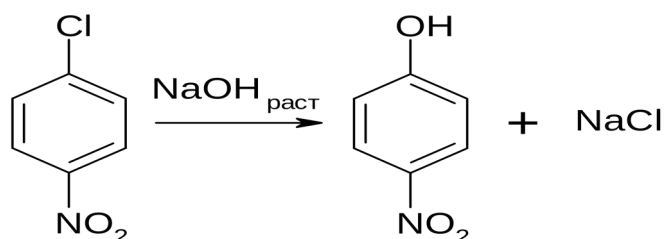
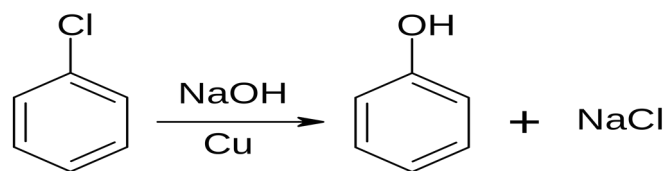
При действии на алкилгалогениды спиртовыми растворами щелочей образуются алкены



4. Получение магнийорганических соединений.



5. Галоген в бензольном кольце малоподвижен, но его способность к реакциям нуклеофильного замещения резко увеличивается при наличии в ядре сильных электроноакцепторных заместителей.



Вопросы для самоконтроля:

1. К раствору 20 г кристаллической соды в 100 см³ воды прибавили 8 г этилового спирта и нагрели на водяной бане до 70 °С. В нагретую смесь при перемешивании внесли небольшими порциями 10 г измельченного йода. После внесения всего йода и полного обесцвечивания смеси нагрев прекратили. Через несколько часов из охлажденной смеси выделился осадок йодоформа, который промыли водой до отрицательной реакции на йодид-ион и высушили в темном месте при температуре не выше 30 °С. Выход целевого продукта составил 25 % от теоретического. Сколько г йодоформа было получено?

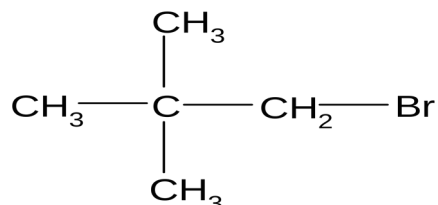
2. Вицинальные дигалогенопроизводные можно получить действием пентагалогенида фосфора на соответствующие кетоны или альдегиды. Определить выход 1,1-дихлорэтана, если при взаимодействии 20 г ацетальдегида со 100 г пентахлорида фосфора было получено 20 г дихлорэтана.

3. В двугорлой колбе с обратным холодильником и капельной воронкой тщательно смешали 20 г нитрита серебра с 50 г мелкого песка. Затем постепенно добавили из капельной воронки 20 г 2-йодпропана. Добавление йодпропана проводили таким образом, чтобы реакционная смесь все время слабо кипела. Для доведения реакции до конца смесь прогрели еще 30 минут, затем охладили колбу, заменили обратный холодильник на нисходящий и

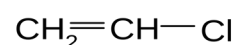
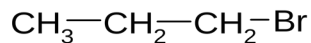
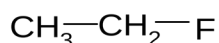
отогнали на водяной бане 2-нитропропан. Сколько г целевого продукта получилось, если его выход составил 30%.

4. Смесь, состоящую из 20 г хлористого бензила, 30 г диэтиламина и 15 г поташа, прокипятили в течение 3 часов на водяной бане в колбе с обратным холодильником. Избыток диэтиламина отогнали, к остатку добавили 120 см³ воды и перемешали до растворения минеральных солей. Диэтилбензиламин экстрагировали 40 см³ бензола и высушили над прокаленным K₂CO₃. Бензол отогнали на водяной бане, а остаток в вакууме (t_{кип} = 92 °С при 13 мм. рт. ст). Получили 8 г диэтилбензиламина. Определить выход в %.

5. Назовите соединение по международной номенклатуре:



6. Сравните подвижность атома галогена в реакциях щелочного гидролиза для следующих соединений:



Примеры ОСТ-тестов:

Тема(5) Проверка(2) Вес(5) Тип(ч)

При взаимодействии 30,2 г 2-бром-2-метилбутана со спиртовым раствором гидроксида калия с последующей очисткой было получено 13,8 мл жидкого непредельного углеводорода (t_{кип} = 38°С, плотность 0,66г/см³). Написать уравнение реакции и определить выход целевого продукта.

[65;65]

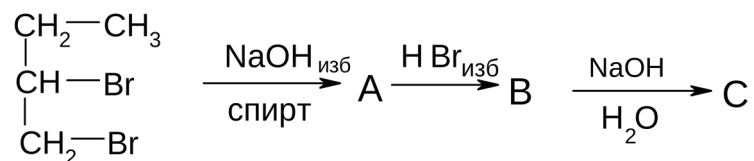
Тема(5) Проверка(2) Вес(5) Тип(ч)

При действии порошкообразного КОН на 53,6 г 1,1-дибромгексана с последующей очисткой, получено 14,22 мл 1-гексина (t_{кип} = +71,4°С). Написать уравнение реакции и определить выход гомолога ацетилена, если его плотность составляет 0,71 г/мл.

[56;56]

Тема(5) Проверка(2) Вес(6) Тип(ч)

Определить относительную молекулярную массу соединения С, полученного по схеме:



[72;72]

Тема: «Кислородсодержащие производные углеводородов: спирты, фенолы, альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты».

Кислородсодержащие органические соединения образуют несколько классов. Основными из них являются: спирты, фенолы, простые эфиры, карбонильные соединения, карбоновые кислоты. Для обозначения этих соединений используются все известные номенклатуры. В номенклатуре ИЮПАК, используются те же принципы построения названия, что и для углеводородов и галогенопроизводных. Однако наличие функциональной группы обозначается соответствующим суффиксом с указанием положения ее в цепи. Химические свойства соединений этих классов, в первую очередь, обусловлены строением функциональной группы.

Спиртами называют производные углеводородов, содержащие группу –ОН, называемую гидроксильной группой или гидроксилом. По числу гидроксильных групп, содержащихся в молекуле, спирты делятся на одноатомные, двухатомные, трехатомные и т.д. Представителями многоатомных спиртов являются гликоли (диолы) – двухатомные спирты и глицерины (триолы) – трехатомные спирты. В соответствии с правилом Эльтекова, в многоатомных спиртах гидроксильные группы располагаются у разных углеродных атомов. (Атом углерода способен удерживать только одну гидроксильную группу).

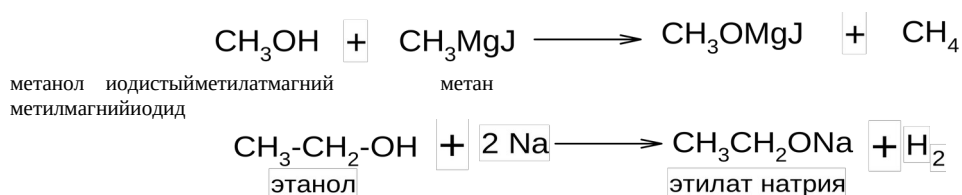
Наличие кратных связей в радикале, связанном с гидроксильной группой, определяет неопределенность спиртов. Неопределенные спирты могут быть этиленового, ацетиленового и других рядов. Причем согласно правилу Эльтекова: гидроксил не может находиться у углерода с кратной связью.

Спирты не обладают ярко выраженным кислым или основным характером. Спирты и их водные растворы не проводят электрический ток. Способность к диссоциации у спиртов меньше, чем у воды, т. к. органический радикал является донором электронной плотности. Спирты обладают высокой реакционной способностью. Реакции, в которые вступают спирты, можно разделить на несколько групп:

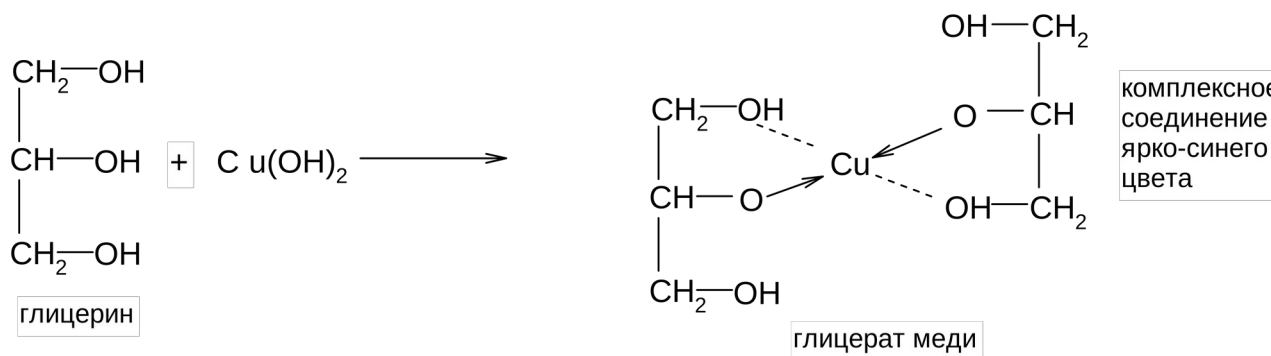
- А) Реакции, идущие с участием только атома водорода гидроксильной группы;
- Б) Реакции, идущие с участием всей гидроксильной группы;
- В) Реакции окисления.

А) Реакции, идущие с участием атома водорода гидроксильной группы.

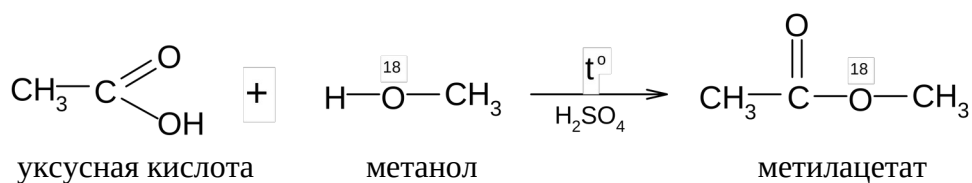
1) Замещение атома водорода в гидроксиле на металл. В этой реакции спирт проявляет свойства слабой кислоты. Реакция протекает под действием щелочных металлов и магнийгалогеналкилов. Продукты реакции называются алкоголятами:



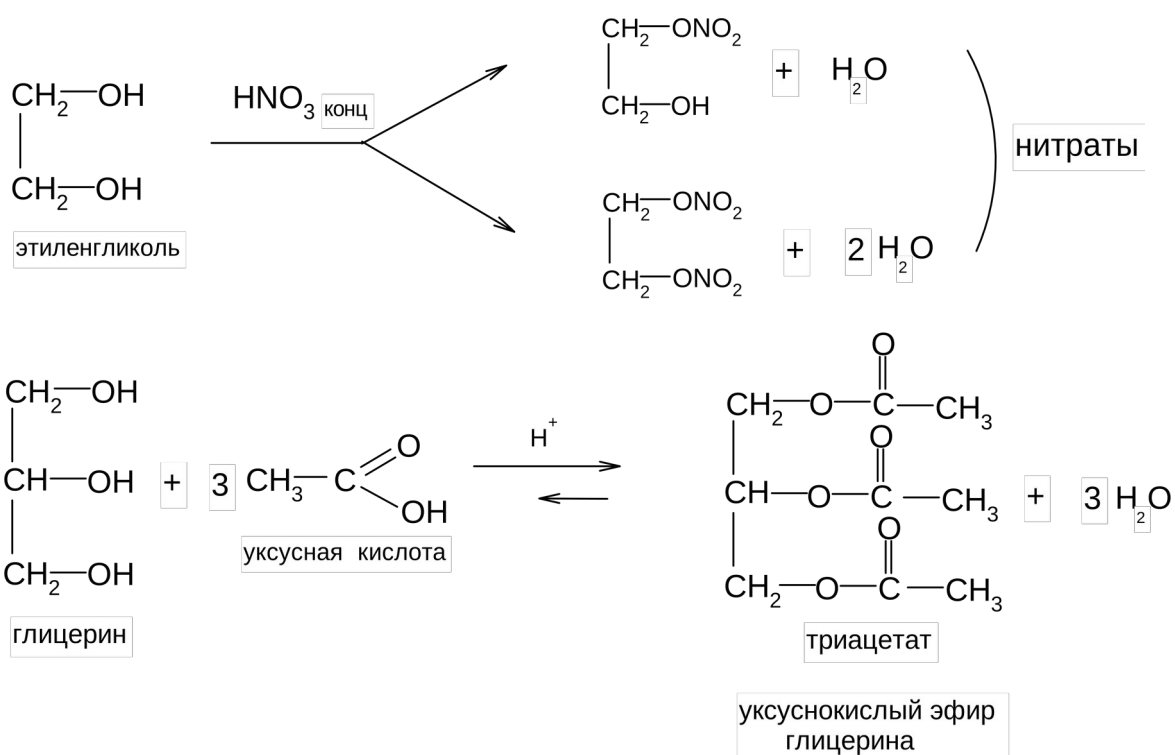
2) В отличие от одноатомных спиртов, многоатомные спирты проявляют более выраженный кислый характер. Они способны давать полные и неполные алкоголяты (гликоляты, глицераты) не только со щелочными металлами, но и с оксидами других металлов. Реакция с гидроксидом меди является качественной реакцией для обнаружения многоатомных спиртов:



3) Замещение атома водорода на ацильный радикал с образованием сложных эфиров. Эта реакция называется реакцией этерификации:

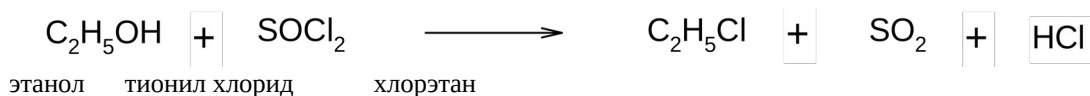


4) С минеральными и органическими кислотами многоатомные спирты образуют полные и неполные эфиры:

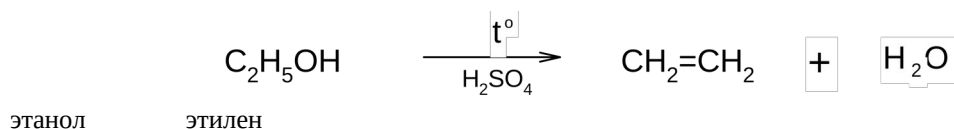


Б) Реакции, идущие с участием гидроксильной группы

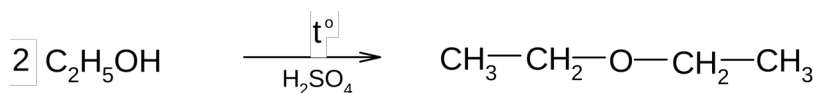
1) Замещение гидроксильной группы на галоген. Эту реакцию обычно проводят, действуя галогенидами фосфора или серы или галогеноводородными кислотами в присутствии водоотнимающих агентов:



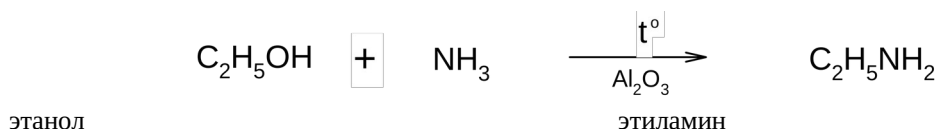
2) Спирты способны отщеплять воду с образованием олефинов. Эта реакция называется реакцией внутримолекулярной дегидратации. Обычно ее проводят в присутствии избытка H_2SO_4 при нагревании:



3) Межмолекулярная дегидратация будет наблюдаться при избытке спирта и будет протекать параллельно внутримолекулярной дегидратации:

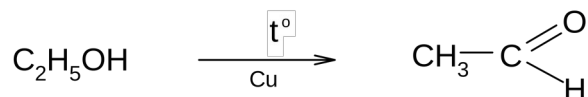


4) В промышленности возможна замена гидроксильной группы на аминогруппу. Эта реакция протекает при действии аммиака на спирты при температуре 300°C и в присутствии катализатора Al_2O_3 :



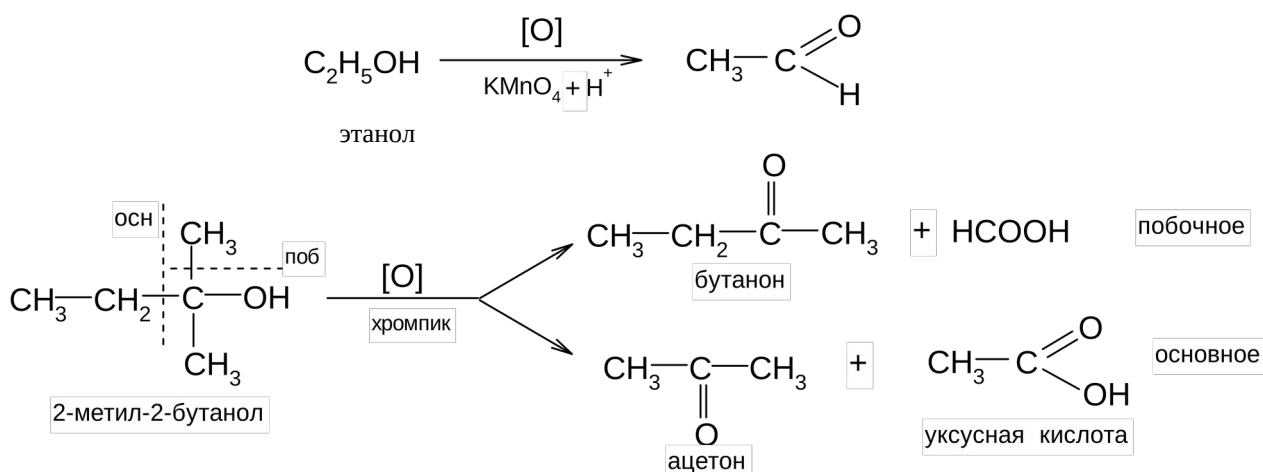
В) Реакции окисления

1) Спирты при пропускании их паров над мелкоизмельченной медью подвергаются дегидрированию с образованием альдегидов и кетонов. Это характерно только для первичных и вторичных спиртов:



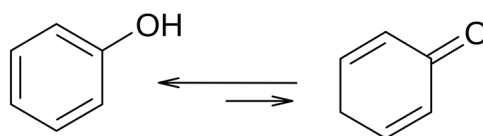
2) Спирты окисляются в присутствии сильных окислителей. При окислении спиртов действие окислителя направлено на атом углерода, содержащий гидроксильную группу. Первичные и вторичные спирты дают соответствующие карбонильные соединения. Для окисления третичных

спиртов необходимы более жесткие условия, при этом происходит разрыв С-С связей:

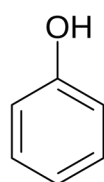


Органические соединения, содержащие гидроксил, связанный непосредственно с атомом углерода ароматического ядра, называются **фенолами**. (В случае нафталина – **нафтолами**).

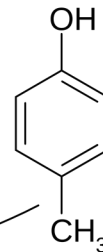
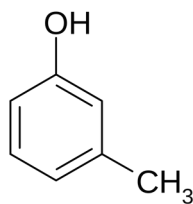
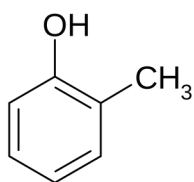
Фенолы, по количеству гидроксильных групп, делятся на одноатомные, двухатомные, трехатомные и многоатомные. В отличие от спиртов, для фенолов характерна енольная форма, которая является наиболее устойчивой за счет сопряжения.



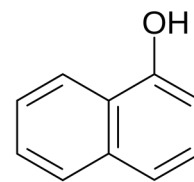
Для обозначения фенолов используют либо тривиальные названия (чаще всего) либо их называют как производные углеводородов по известным номенклатурам.



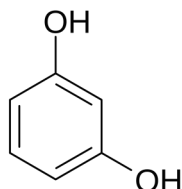
фенол



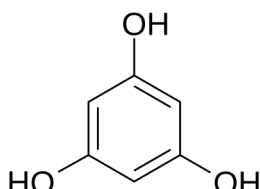
о,м,п-крезолы



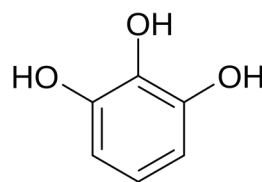
альфа-нафтол



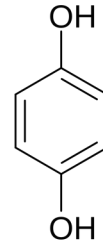
резорцин



флороглюцин



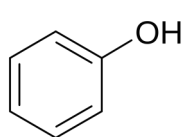
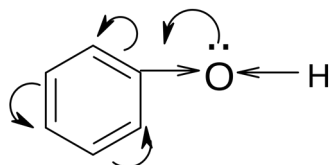
пирогаллол



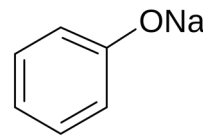
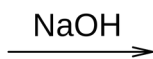
гидрохинон

По своему строению фенолы аналогичны спиртам. Однако гидроксильная группа и непосредственно связанное с ней бензольное кольцо оказывают сильное влияние друг на друга, что обуславливает специфичность свойств фенолов.

1) Кислые свойства фенолов более ярко выражены, чем у спиртов. Это объясняется тем, что свободная электронная пара атома кислорода в феноле оттянута к ядру (+M-эффект).



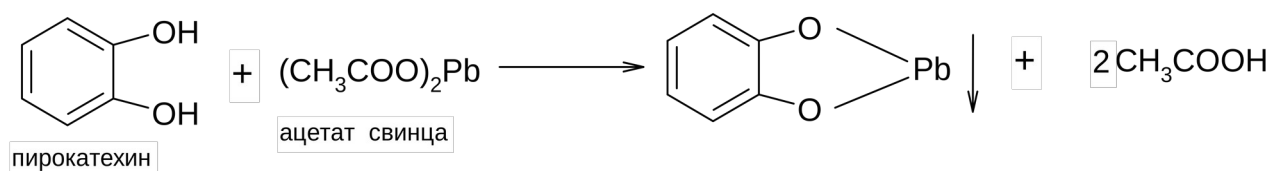
фенол



фенолят натрия

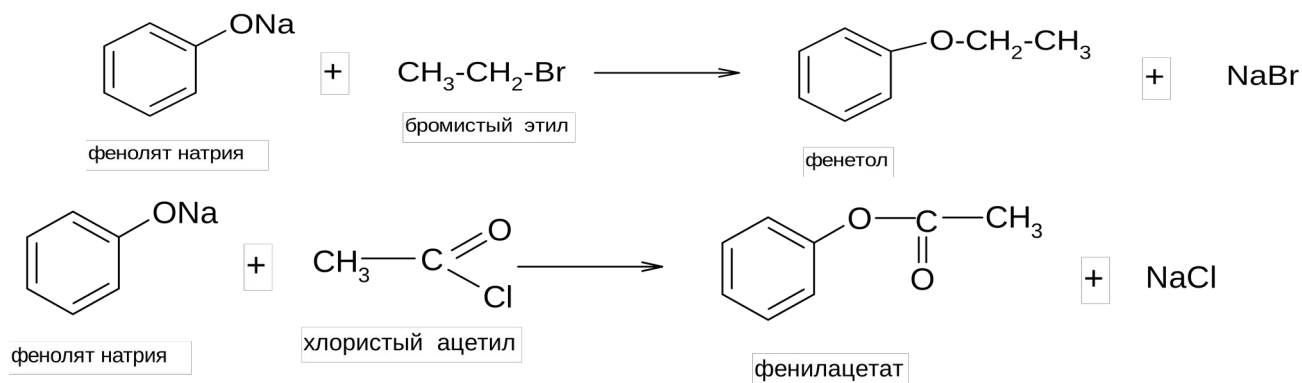


Многоатомные фенолы обнаруживают еще более сильные кислые свойства, чем фенол. Например, для пирокатехина характерно выпадение нерастворимой свинцовой соли при его прибавлении к раствору ацетата свинца:

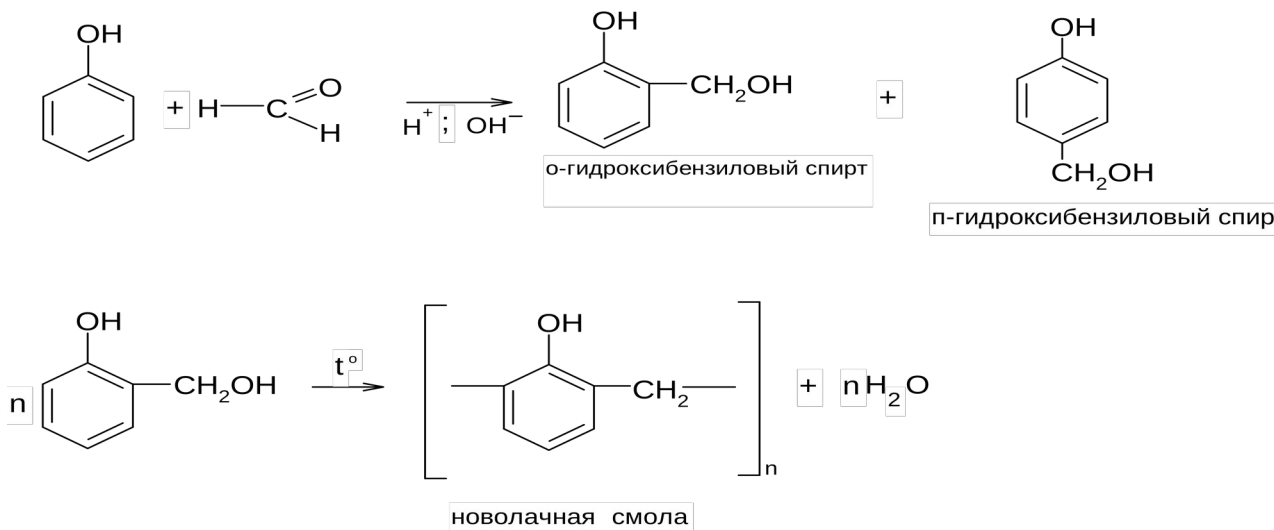


Феноляты железа имеют комплексный характер. Их растворы интенсивно окрашены. Эта реакция используется для качественного открытия фенолов. Фенол дает с раствором FeCl_3 фиолетовую окраску, крезолы – голубую, пирокатехин – зеленую.

2) Фенолы способны образовывать простые и сложные эфиры. При действии на феноляты галогеналкилов, галогенангидридов и ангидридов кислот:

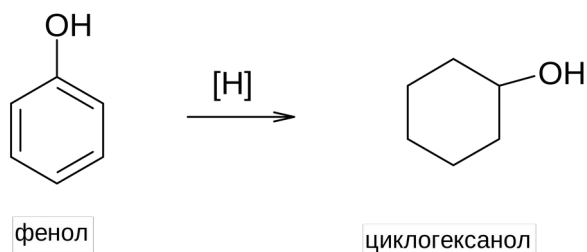


3) Гидроксильная группа оказывает очень большое влияние на ароматическое кольцо, увеличивая его реакционную способность в о- и п-положениях, поэтому фенол очень легко вступает во всевозможные реакции электрофильного замещения и конденсации:

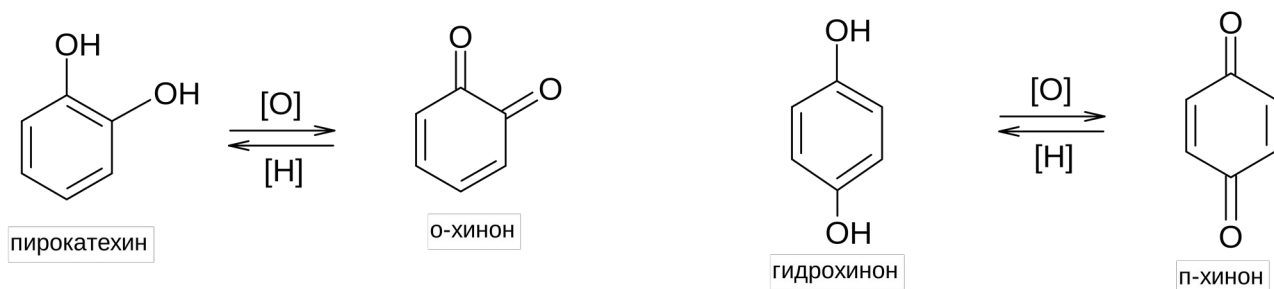


Реакция конденсации с алифатическими альдегидами имеет большое практическое значение, так как лежит в основе производства пластических масс и лаковых основ.

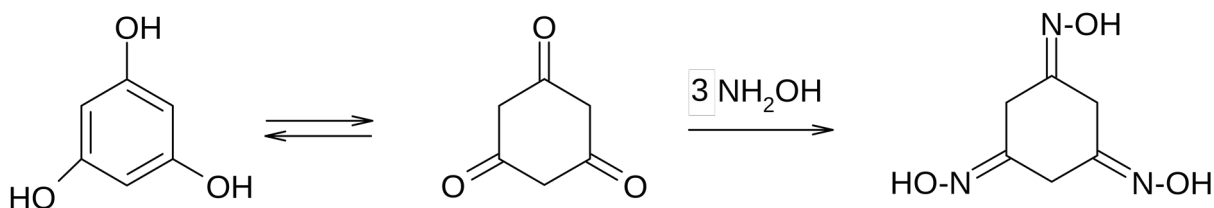
4) При гидрировании водородом в присутствии катализаторов фенолы превращаются в спирты ряда циклогексана:



5) Вступление гидроксильной группы в ядро делает его менее устойчивым к действию окислителей. Наиболее легко окисляются моноатомные фенолы, содержащие гидроксильные группы в о- и п-положениях:

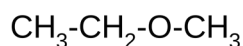


6) Из всех фенолов флороглюцин наиболее склонен к таутометрии. Например с гидросиламином он дает триоксим.

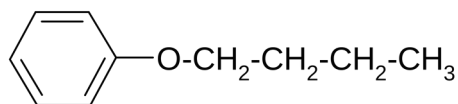


Замещая в молекуле спирта или фенола атом водорода гидроксильной группы на какой либо радикал, получают **простые эфиры**.

Согласно номенклатуре ИЮПАК, простые эфиры называют прибавляя к названию наиболее длинного углеводородного радикала в качестве приставки название алкоксигруппы (R–O) или для эфиров фенолов – арилоксигруппы (Ar–O).

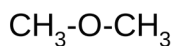


метоксиэтан

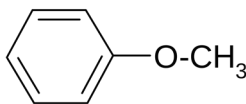


феноксибутан

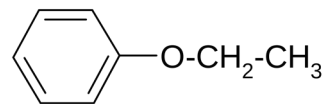
Простые эфиры называют также, используя название радикалов и слово эфир. Кроме того, используются тривиальные названия.



диметиловый эфир

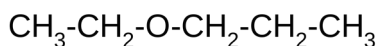


анизол

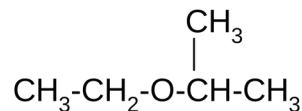


фенетол

Помимо обычной изомерии, обусловленной строением углеводородных радикалов, например

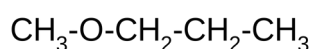
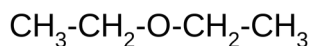


этилпропиловый эфир



этилипропиловый эфир

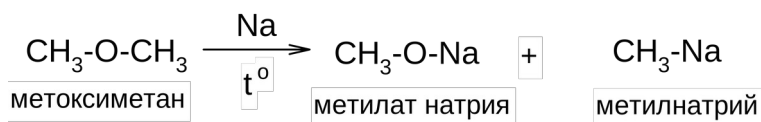
у этих эфиров имеется еще один вид изомерии, называемой метамерией. Так диэтиловый эфир и метилпропиловый эфир являются метамерами.



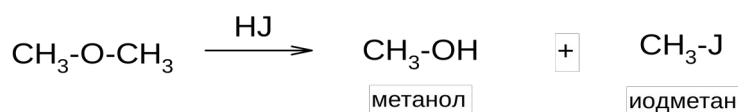
Простые эфиры изомерны спиртам.

Реакционная способность эфиров невелика. Они не изменяются при нагревании с водой, щелочами, разбавленными кислотами.

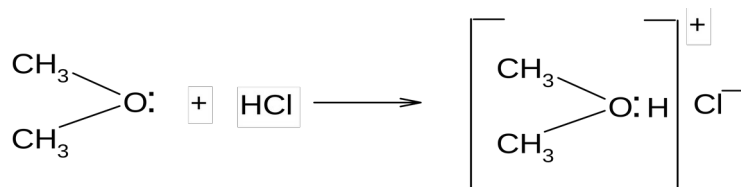
1) Эфиры, в отличие от спиртов, с металлическим натрием реагируют только при нагревании и без выделения водорода:



2) Концентрированные йодистоводородная и серная кислоты разлагают простые эфиры:

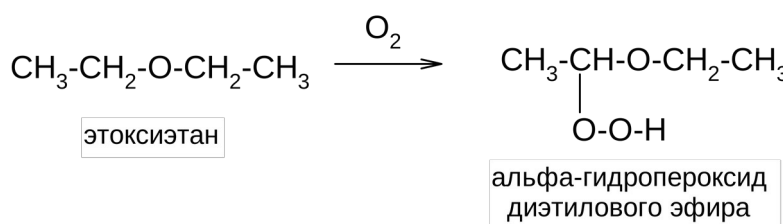


3) Эфиры растворяются в концентрированных протонных кислотах (HCl, HBr) с выделением тепла. При этом образуются непрочные соединения солеобразного характера – оксониевые соединения.



Образующиеся комплексные соли напоминают соли аммония.

4) При хранении простые эфиры медленно окисляются кислородом воздуха, образуя крайне взрывчатые гидропероксиды:

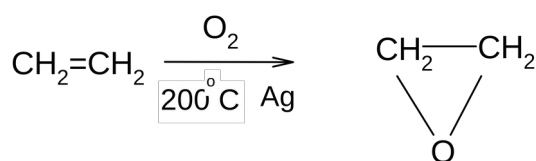


Эфиры перед использованием всегда необходимо проверять на присутствие перекиси реакцией с KI в присутствии крахмала.

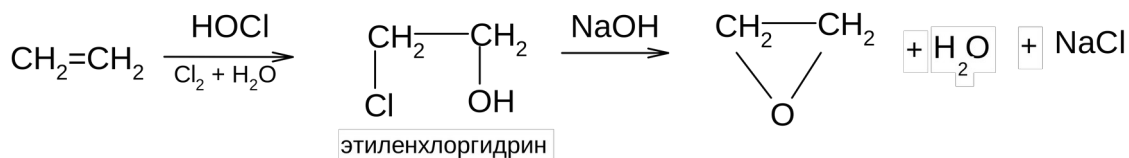
К классу простых эфиров относятся **органические окиси (эпоксиды)**.

Окись этилена имеет важное техническое значение. Ее получают главным образом из этилена двумя способами:

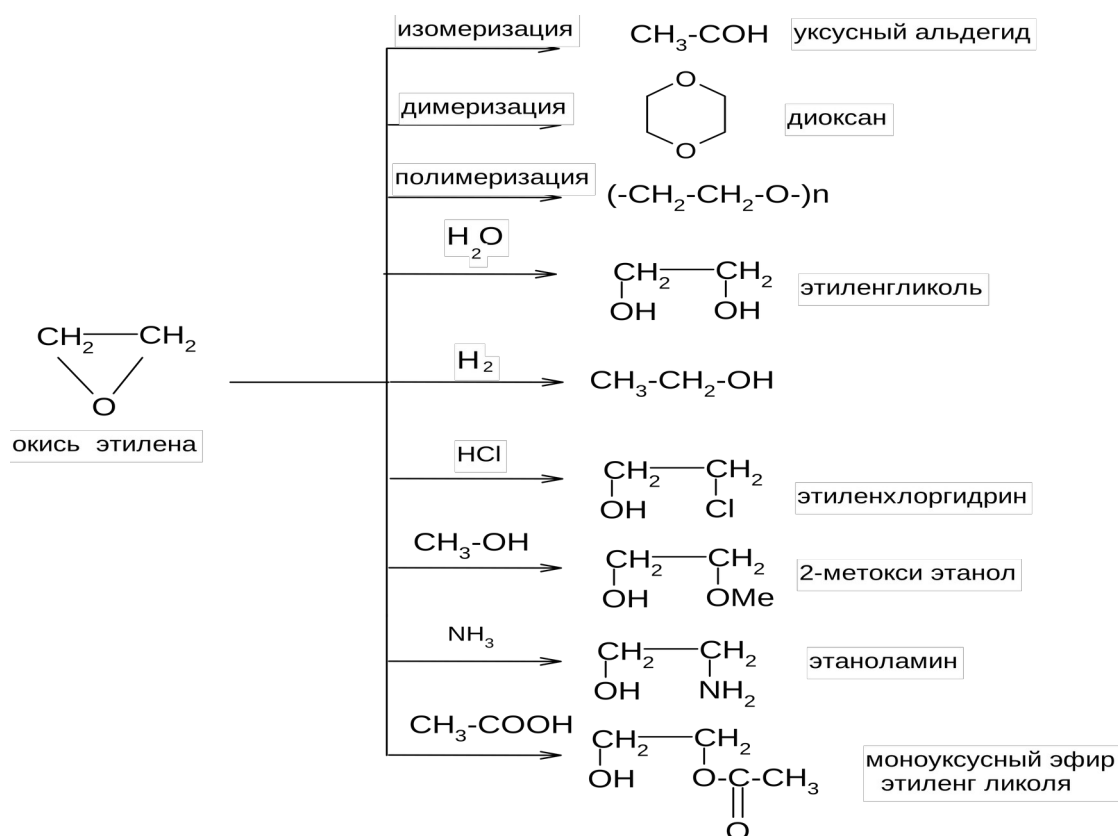
1) Окислением этилена на серебряном катализаторе



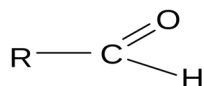
2) Через стадию образования этиленхлоргидрина



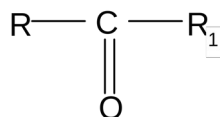
Окись этилена в отличие от простых эфиров очень реакционноспособна. Это объясняется большой напряженностью цикла (как в циклопропане). Атака как нуклеофильного, так и электрофильного агента приводит к разрыву связи C–O:



К классу **оксосоединений (альдегидов и кетонов)** относятся органические вещества, содержащие карбонильную группу >C=O . В молекулах альдегидов по крайней мере одна валентность карбонильной группы затрачивается на соединение с атомом водорода, а другая с радикалом:



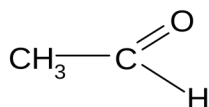
В случае кетонов обе валентности карбонильной группы затрачиваются на соединение с радикалами



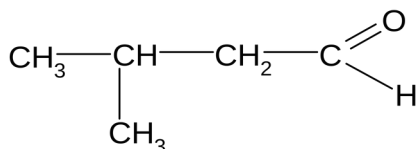
С карбонильной группой могут быть связаны предельные и ненасыщенные алифатические, ароматические и карбоциклические радикалы.

Изомерия альдегидов связана со строением радикалов, а кетонов с изомерией радикалов и положением карбонильной группы в цепи. Исторически названия альдегидов связаны с наименованием кислот, в которые эти альдегиды окисляются.

По номенклатуре ИЮПАК наличие альдегидной группы обозначаются суффиксом «аль»:

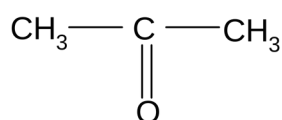


уксусный альдегид, этаналь



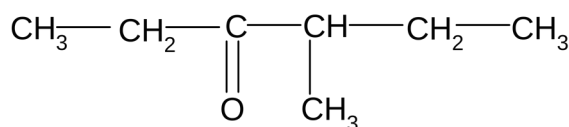
изовалериановый альдегид, 3-метилбутаналь

По рациональной номенклатуре название кетона составляется из названий радикалов связанных с карбонильной группой и слова кетон:



диметилкетон

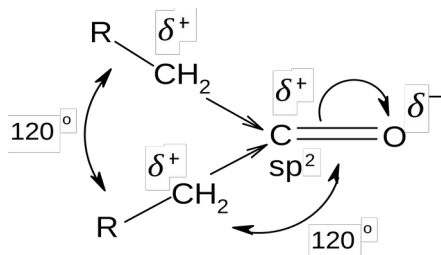
По номенклатуре ИЮПАК наличие кетонной группы обозначаются суффиксом **он** с указанием положения в цепи цифрой:



этил-втор-бутилкетон

4-метил-3-гексанон

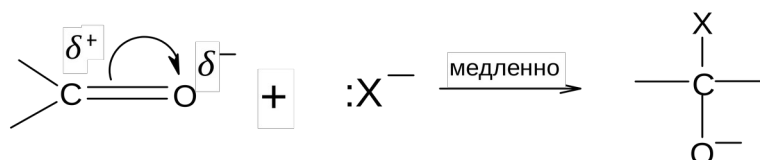
Карбонильные соединения отличаются большой реакционной способностью. Большинство их реакции обусловлено присутствием активной карбонильной группы. Двойная связь карбонильной группы сходна по физической природе с двойной связью между двумя атомами углерода (σ -связь + π -связь). С другой стороны, кислород является более электроотрицательным элементом, чем углерод, и поэтому электронная плотность вблизи атома кислорода больше, чем вблизи атома углерода.



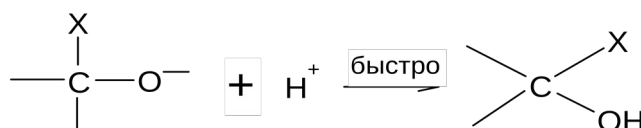
Дипольный момент карбонильной группы – около $9 \cdot 10^{-30}$ Кл/м (2,7Д). Благодаря такой поляризации углеродный атом карбонольной группы обладает электрофильными свойствами и способен реагировать с нуклеофильными реагентами. Соответственно атом кислорода является нуклеофильным.

Реакции нуклеофильного присоединения

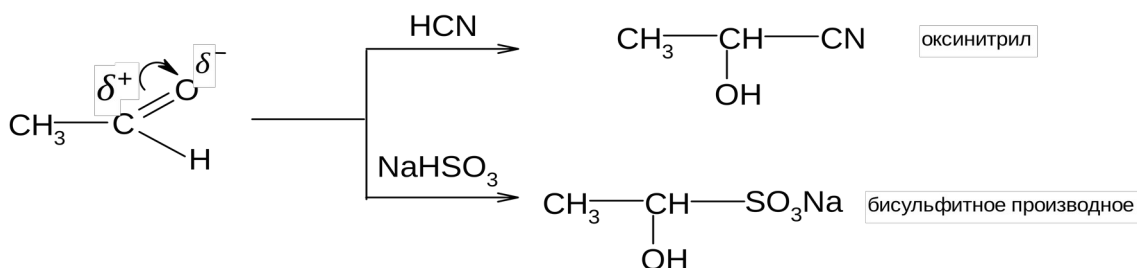
Реакции нуклеофильного присоединения к карбонильной группе начинаются с взаимодействия положительно заряженного карбонильного углерода со свободной электронной парой нуклеофильного реагента. На этом этапе реакция протекает медленно

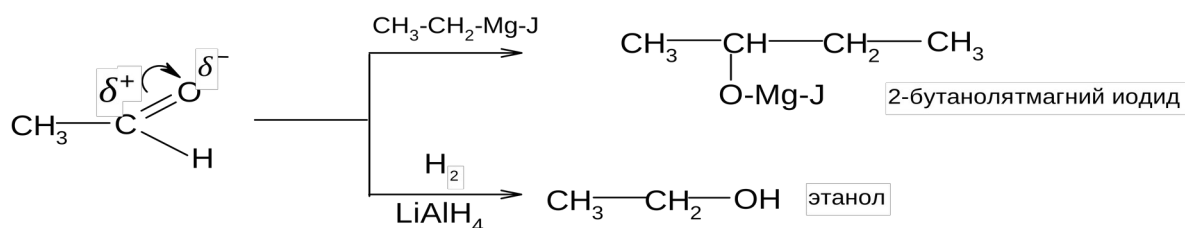


Вторая стадия – присоединение протона (или другого катиона) к образовавшемуся аниону протекает быстро:

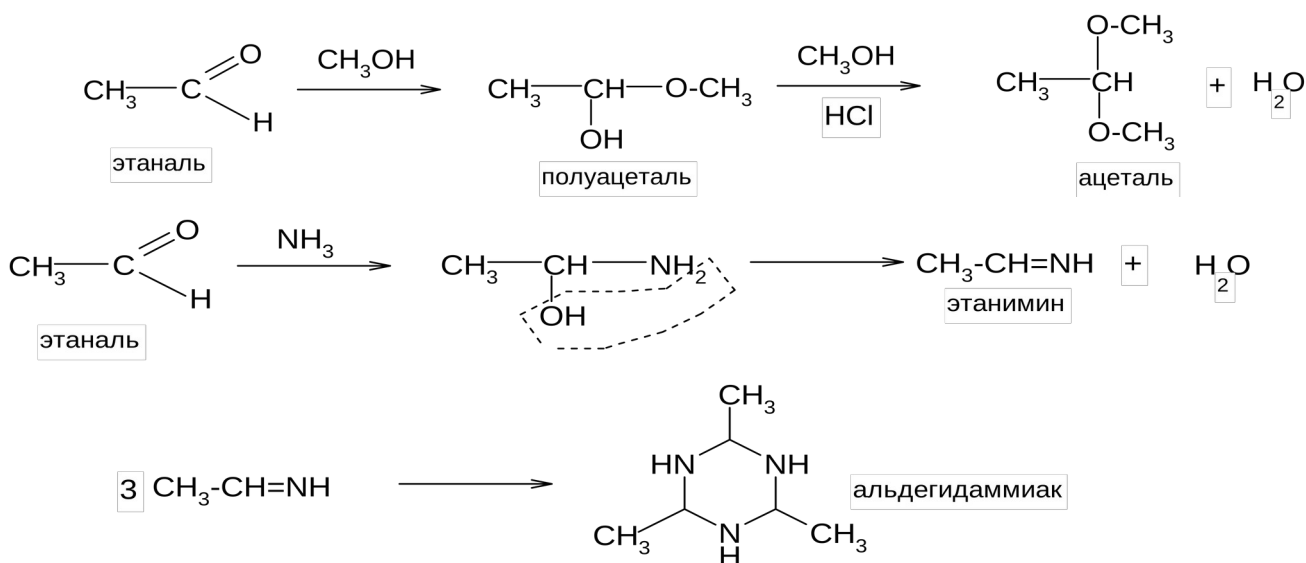


1. По этому механизму к карбонильным соединениям присоединяются синильная кислота, гидросульфит натрия, магниорганические соединения, водород:





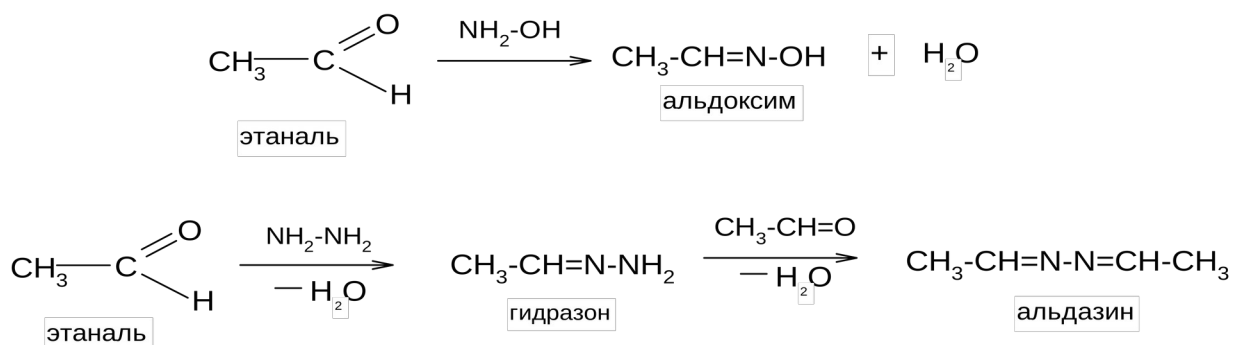
2. Альдегиды, но не кетоны по данному механизму реагируют со спиртами, образуя полуацетали и ацетали, а также с аммиаком, образуя альдимины и альдегидаммиаки:

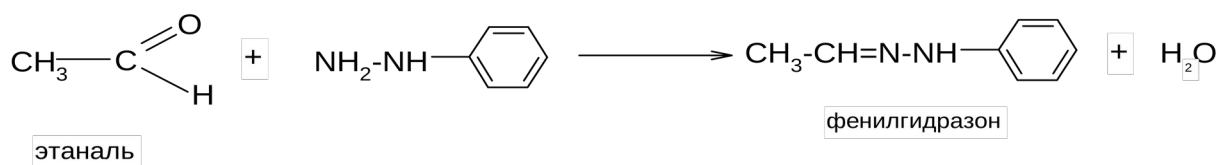


Реакции замещения кислорода карбонильной группы

Эти реакции также начинаются с нуклеофильного присоединения, но приводят к замещению атома кислорода в карбонильной группе.

1. Реакции с гидроксиламином, гидразином, фенилгидразином применяются для обнаружения, идентификации и количественного определения карбонильных соединений:

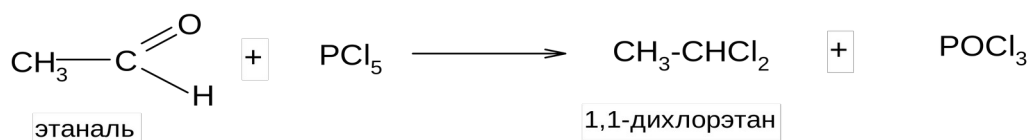




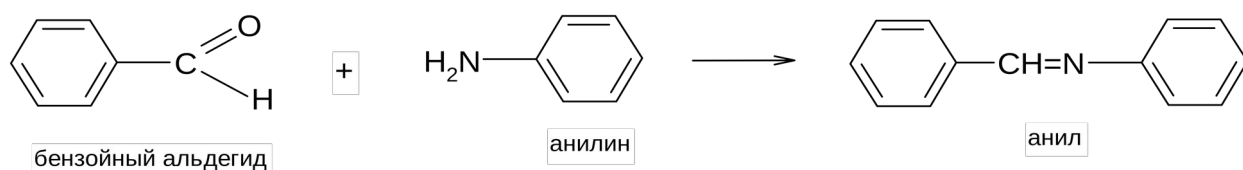
Примечание: Гидразоны могут быть использованы для получения предельных углеводородов (реакция Кижнера):



2. При действии галогенидов фосфора или серы атом кислорода в молекуле карбонильного соединения замещается двумя атомами галогена:

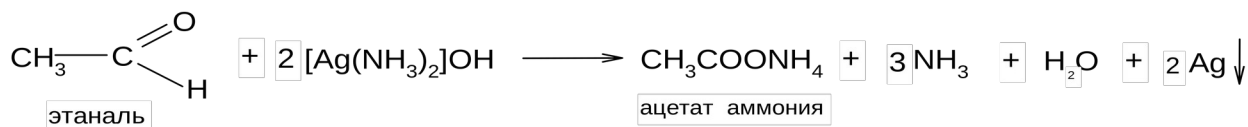


3. Важной для ароматических альдегидов является реакция с аминами, приводящая к шиффовым основаниям (анилам)

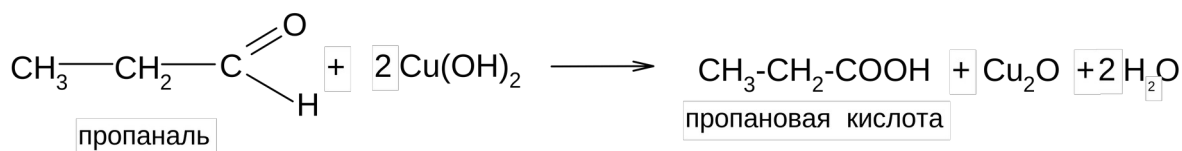


Реакции окисления

1. Альдегиды в отличие от кетонов легко окисляются кислородом воздуха, слабыми и сильными окислителями до кислот с тем же числом углеродных атомов. Реакцию альдегидов с аммиачным раствором гидроксида серебра называют реакцией серебряного зеркала. Ее используют для обнаружения альдегидов:

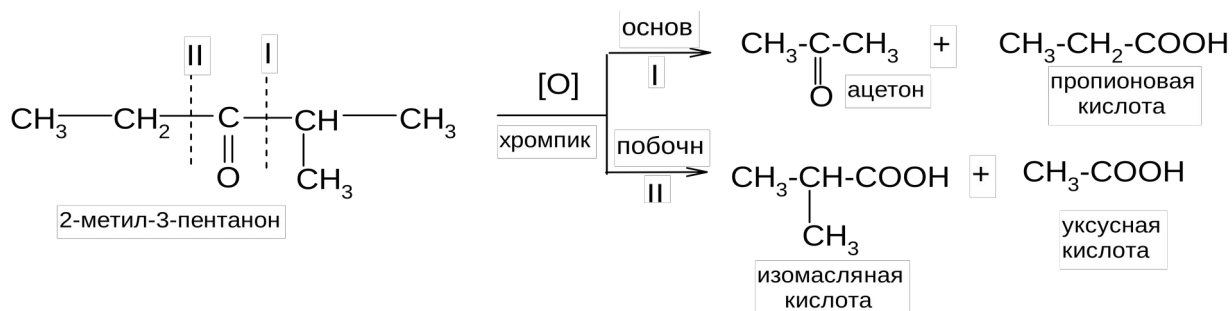


2. Для альдегидов характерна также реакция с так называемой фелинговой жидкостью. Последняя представляет собой водно-щелочной раствор комплексной соли, образовавшейся из гидроксида меди и натрий-калиевой соли винной кислоты. При нагревании альдегидов с фелинговой жидкостью медь (II) восстанавливается до меди (I), а альдегид окисляется до кислоты:

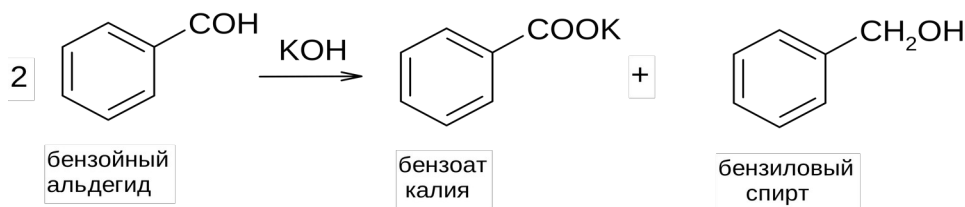


Красная окись меди Cu_2O почти количественно выпадает в осадок. С кетонами эта реакция не идет.

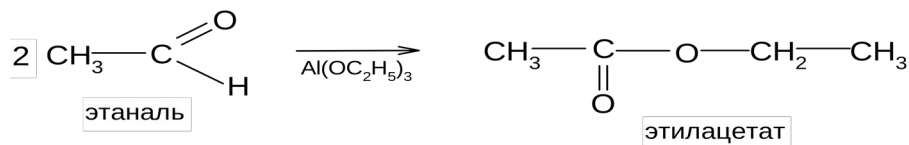
3. Окисление кетонов протекает с разрывом углеродной цепочки в разных направлениях в зависимости от строения кетонов. Разрыв углеродной цепи требует действий сильных окислителей и жестких условий реакции:



4. Для ароматических и алифатических альдегидов, не имеющих в молекуле водорода у α -углеродных атомов, характерна реакция Канницаро – окисление одной молекулы альдегида за счет другой при действии концентрированных щелочей:



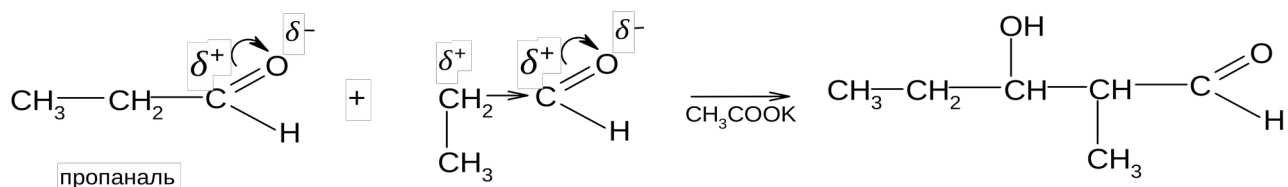
5. Алифатические альдегиды под действием этилата алюминия подвергаются окислительно–восстановительному превращению с образованием сложных эфиров (реакция Тищенко).



Реакции конденсации

1. Альдольная конденсация

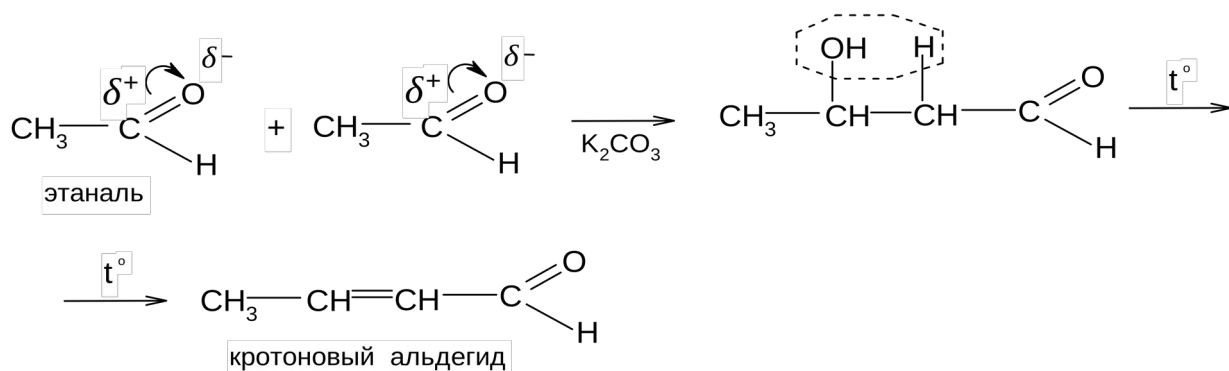
Альдегиды и метилкетоны в слабоосновной среде (ацетат калия, поташ) подвергаются альдольной конденсации. Альдольная конденсация идет только за счет группы, находящейся в α -положении к карбонилу, так как только водородные атомы этой группы в достаточной степени активизируются карбонильной группой:



В результате реакции конденсации образуются новые углерод-углеродные связи. Образовавшееся соединение содержит в молекуле как альдегидную, так и спиртовую группы (отсюда название альд-оль).

2. Кротоновая конденсация

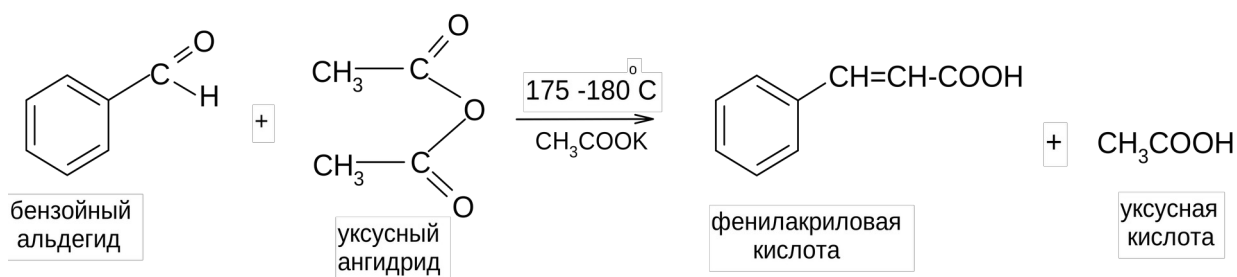
Альдоли – малоустойчивые соединения; они легко теряют элемент воды, образующийся в результате отщепления гидроксильной группы и оставшегося у α -углеродного атома водорода:



Ароматические альдегиды, содержащие альдегидную группу в ядре, не могут конденсироваться между собой из-за отсутствия водорода у α -углеродных атомов, но могут конденсироваться с другими веществами:

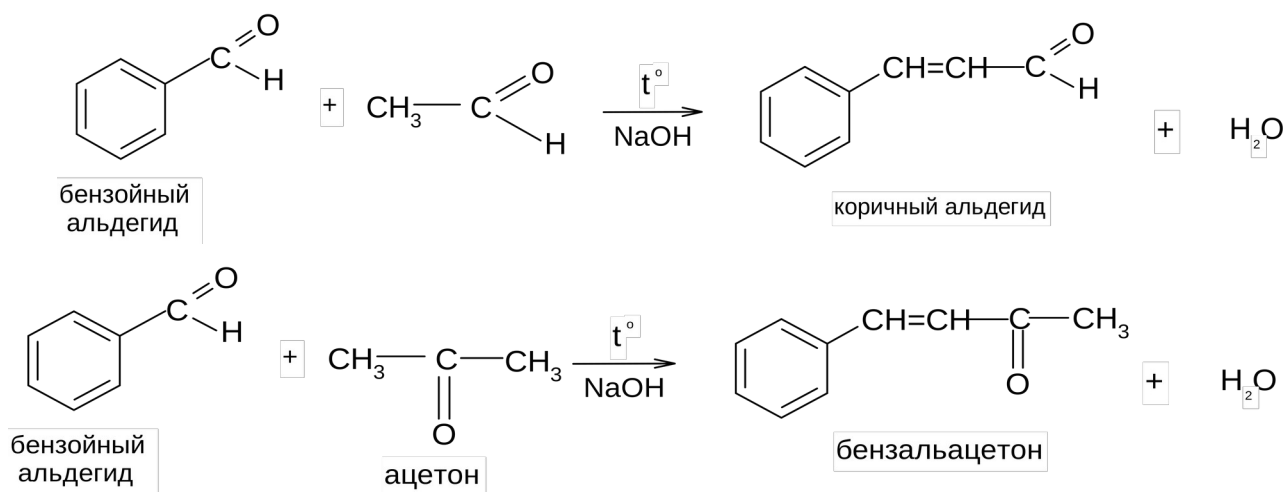
3. Реакция Перкина

Ароматические альдегиды взаимодействуют с ангидридами кислот жирного ряда в слабощелочной среде:

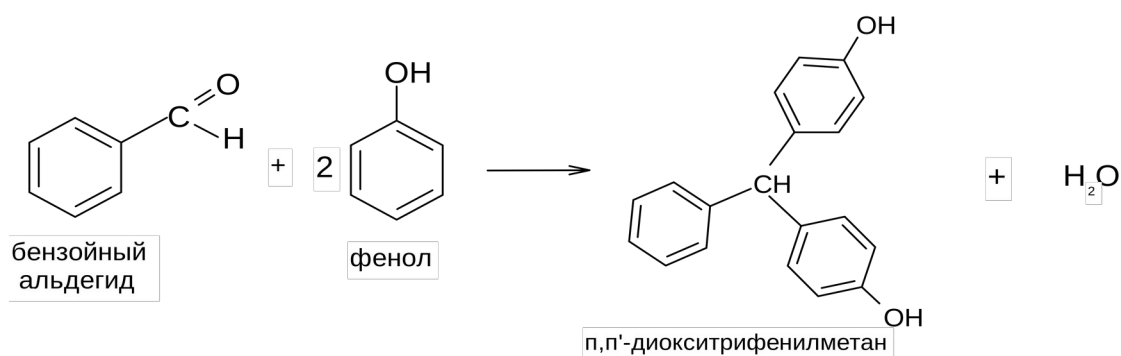


4. Конденсация Кляйзена

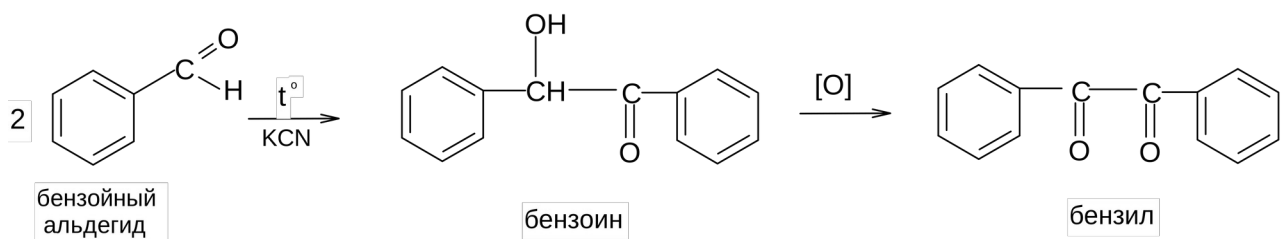
Ароматические альдегиды взаимодействуют с альдегидами и кетонами алифатических углеводородов:



5. Конденсация ароматических альдегидов с ароматическими соединениями с подвижными атомами водорода (фенолами, ароматическими аминами) имеет большое значение в синтезе красителей трифенилметанового ряда:

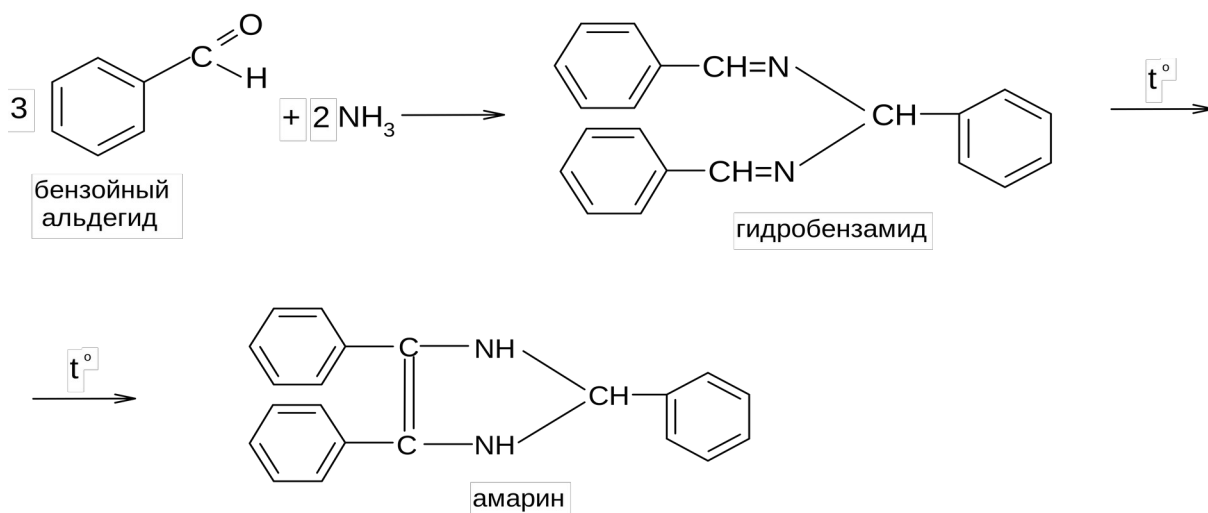


6. Специфической для ароматических альдегидов является бензоиновая конденсация, идущая под влиянием солей синильной кислоты (Н. Н. Зинин):



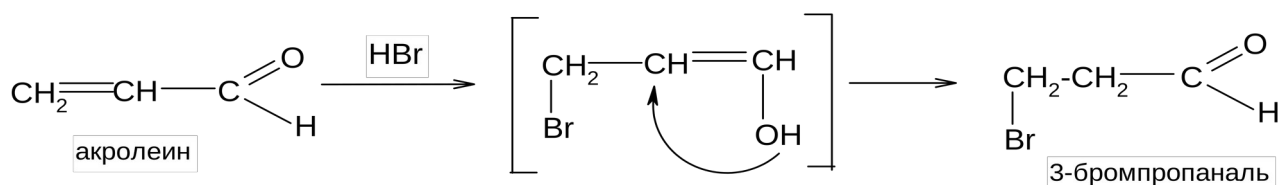
Бензоин легко окисляется в дикетон бензил.

7. Очень своеобразно протекает реакция ароматических альдегидов с аммиаком. Из бензойного альдегида получается гидробензамид, изомеризующийся при нагревании в присутствии кислот в амарин:

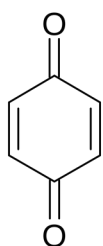


Изнепредельных альдегидов и кетонособый интерес представляют α , β -непредельные оксосоединения, содержащие сопряженную систему связей. Если двойная углерод–углеродная связь отделена от карбонильной группы более, чем одной одинарной С–С–связью, то молекула содержит две независимые группировки, мало влияющие друг от друга. Присоединение к α , β -непредельным оксосоединением происходит чаще всего в положении 1,4-сопряженной системы. При этом следует учитывать, что максимальная электронная плотность находится на более электроотрицательном атоме кислорода, что и определяет порядок присоединения.

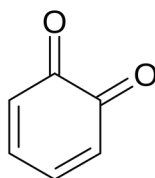
Например:



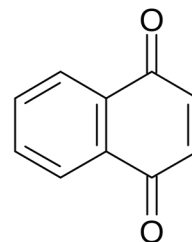
Хиноны – специфический класс непредельных циклических карбонильных соединений, обладающих сопряженной системой связей.



п-хинон

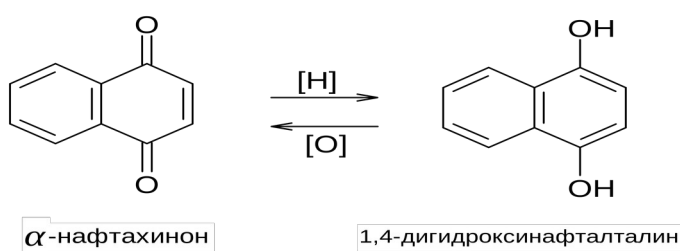


о-хинон

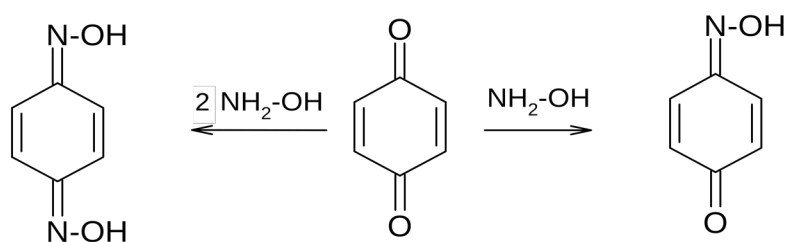


α-нафтахинон

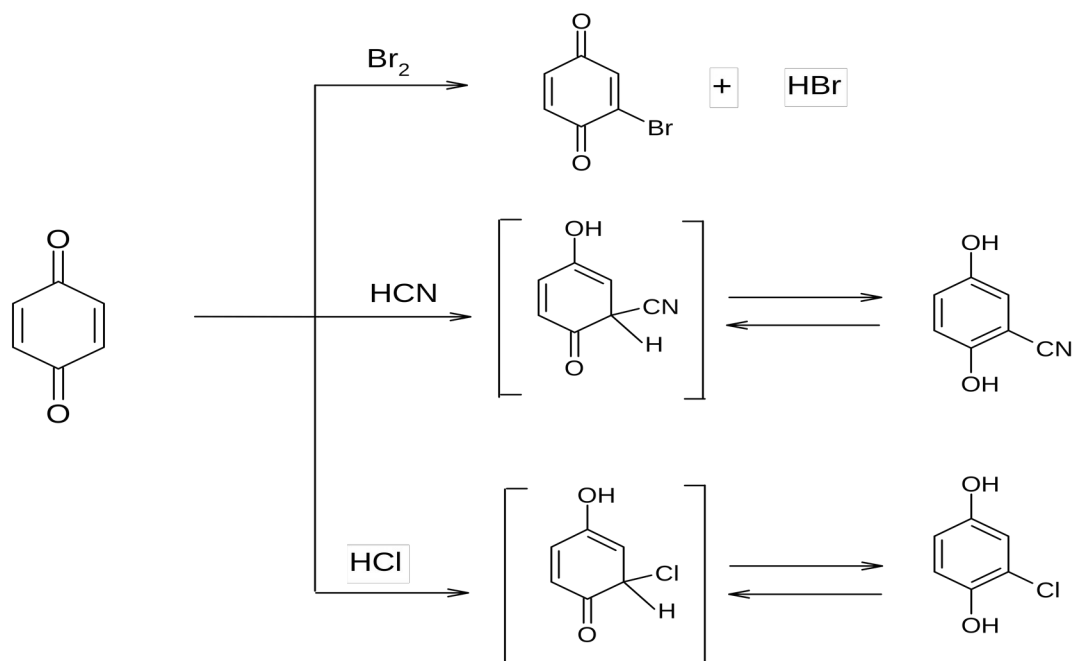
1. Хиноны очень реакционноспособные вещества, при восстановлении легко превращаются снова в двухатомные фенолы



2. С солянокислым гидроксиламином хиноны образуют моно- и диоксимы:



3. В большинстве реакций хиноны ведут себя как α,β-непредельные кетоны, присоединяя самые разнообразные реагенты (галогены, амины, спирты, органические кислоты и т.д.).



Карбоновые кислоты характеризуются наличием карбоксильной групп $-\text{COOH}$. По числу этих групп различают одно-, двух- и вообще многоосновные кислоты. Органические кислоты могут быть алифатическими (предельными и непредельными), алициклическими, ароматическими. Изомерия карбоновых кислот определяется строением радикала, связанного с карбоксильной группой.

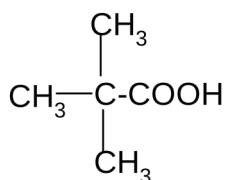
По номенклатуре ИЮПАК кислоты называют по соответствующим углеводородам с добавлением окончания $-\text{овая}$ и слова *кислота*, причем нумерация цепи начинается с углерода карбоксильной группы. Однако, в большинстве случаев, используют тривиальные названия.

HCOOH метановая кислота, муравьиная;

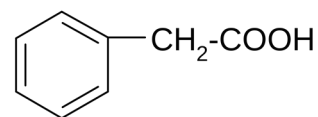
$\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{COOH}$ 2-бутеновая кислота, кротоновая;

$\text{HOOC} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ пропандиовая кислота, малоновая.

Иногда при составлении рациональных названий кислот с разветвленной цепью атомов углерода их рассматривают как производные уксусной кислоты, в молекуле которой атомы водорода метильной группы замещены радикалами, например:

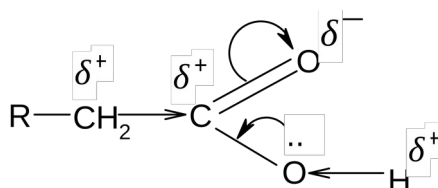


триметилуксусная
кислота

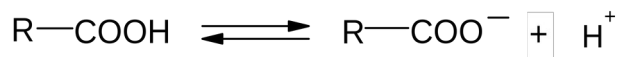


фенилуксусная
кислота

Кислотный характер карбоновых кислот ярко выражен. Это объясняется взаимным влиянием атомов в карбоксильной группе: в ней электронная плотность смещена в сторону наиболее электроноакцепторного атома кислорода

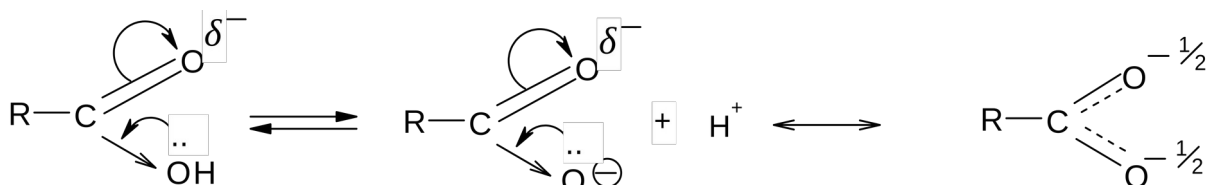


Это ослабляет связь между кислородом и водородом и облегчает отделение иона водорода, т.е. диссоциацию кислоты.



Появление пониженной электронной плотности (δ^+) на центральном углеродном атоме карбоксила приводит также к стягиванию σ -электронов соседней углерод-углеродной связи к карбоксильной группе и появлению пониженной электронной плотности (δ^+) на α -углеродном атоме кислоты.

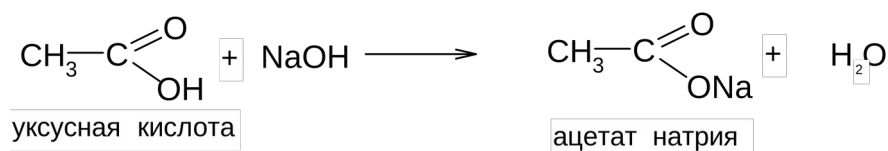
Сдвиг электронной плотности в молекуле недиссоциированной карбоновой кислоты понижает электронную плотность на гидроксильном атоме кислорода и повышает ее на карбонильном. Этот сдвиг еще больше увеличивается у аниона кислоты.



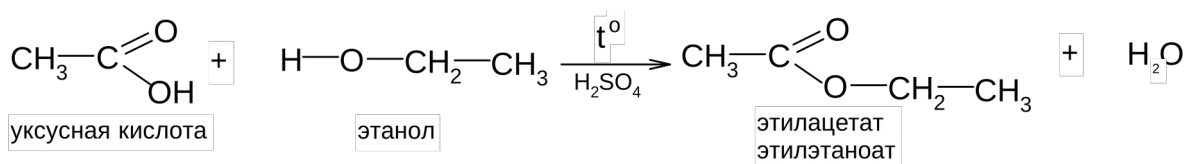
Результатом сдвига является полное выравнивание зарядов в анионе, названное *мезомерией карбоксиланиона*. Выравнивание электронной плотности приводит к выигрышу в энергии и для многих реакций является

движущей силой, называемой *энергией резонанса*. Наличие электрофильных заместителей в радикале, особенно в α -положении, кратных связей, или появление второй карбоксильной группы приводит к возрастанию кислого характера.

1. Карбоновые кислоты способны образовывать соли с металлами, их оксидами, гидроксидами, аммиаком:

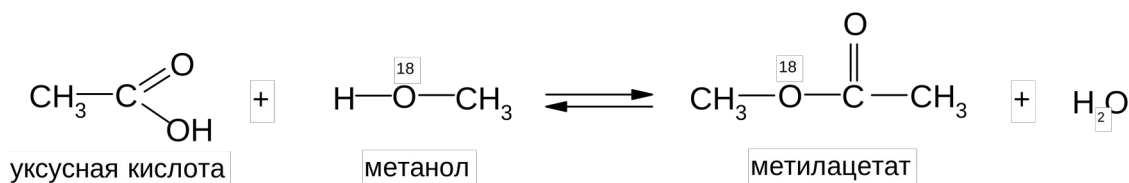


2. Характерной реакцией карбоновых кислот является их способность образовывать со спиртами в присутствии минеральных кислот сложные эфиры – реакция этерификации:

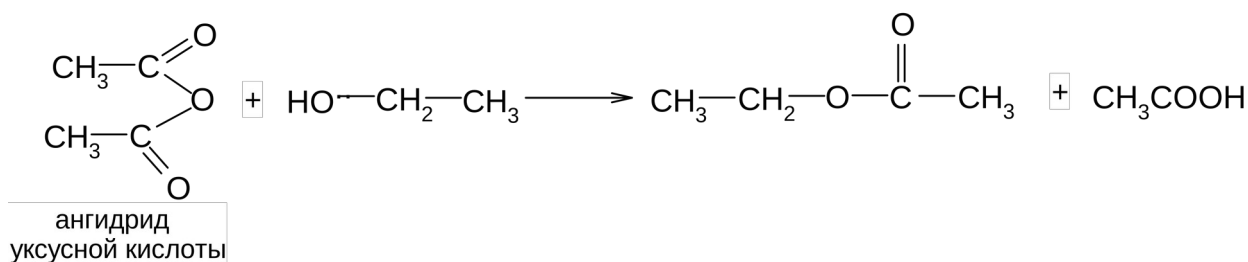
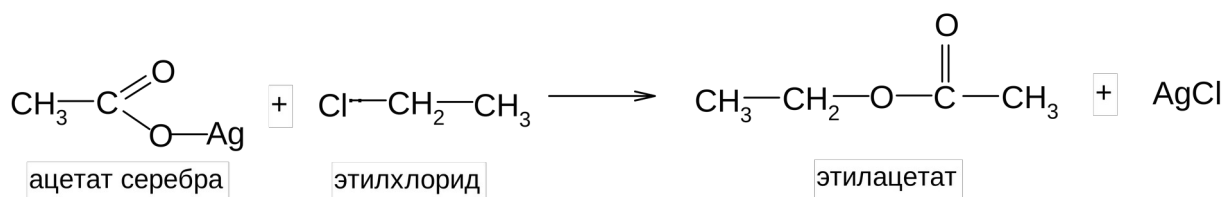
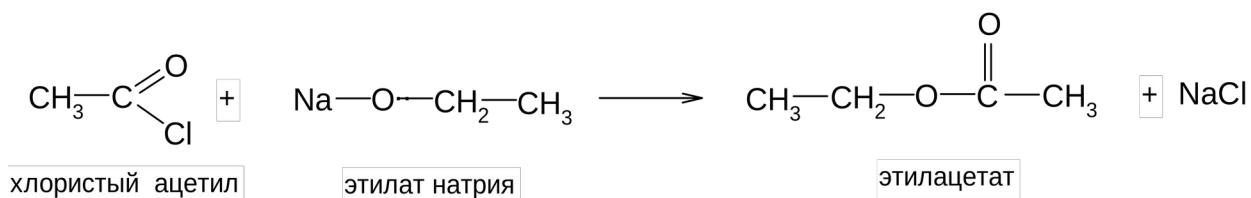


Роль катализатора в реакции этерификации играют ионы водорода.

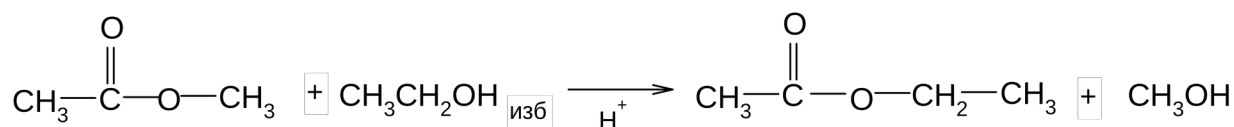
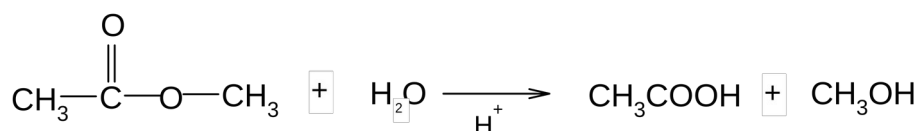
Большой интерес представляет вопрос кислота или спирт отщепляют гидроксил в реакциях этерификации. С помощью «меченых атомов» (тяжелого изотопа кислорода ^{18}O) было показано, что вода при этерификации образуется за счет водорода спирта и гидроксила кислоты:



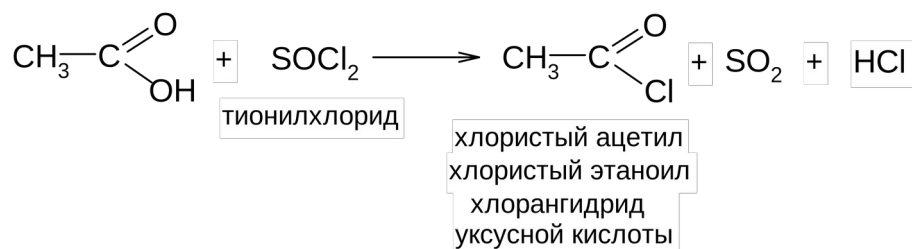
Сложные эфиры получают также взаимодействием галогенацилов со спиртами и алкоголями и нагреванием солей карбоновых кислот с галогеналкилами и действием спиртов на ангидриды кислот:



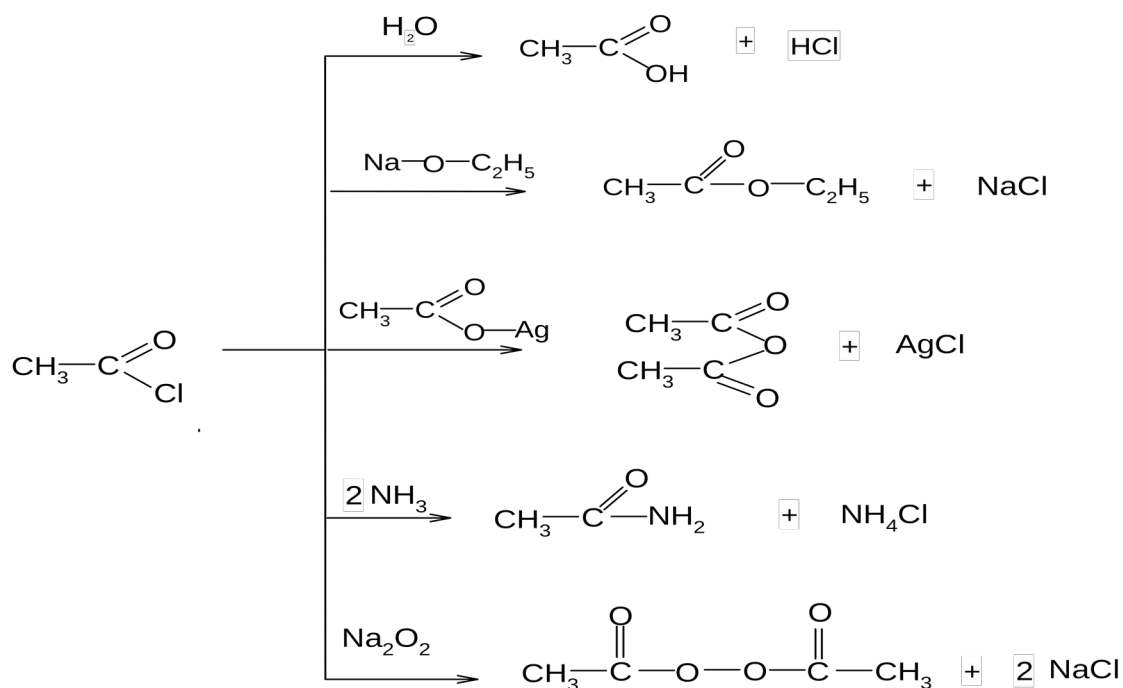
Для сложных эфиров характерны реакции гидролиза и переэтерификации:



3. При действии галогенидов фосфора и серы на карбоновые кислоты образуются галогенангидриды кислот. При этом, как и в случае спиртов, гидроксил замещается галогеном:

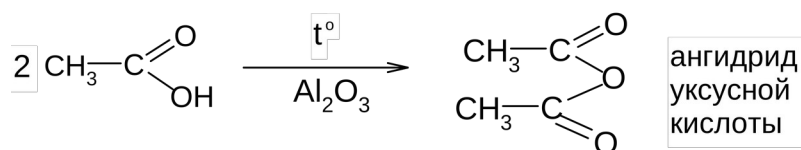


При взаимодействии галогенангидридов с соединениями, содержащими атом металла или активный атом водорода, происходит замена его кислотным остатком – ацилом. Подобные реакции называются ацилированием и позволяют получить все производные кислот: ангидриды, кислоты, сложные эфиры, амиды, пероксиды и т.д.

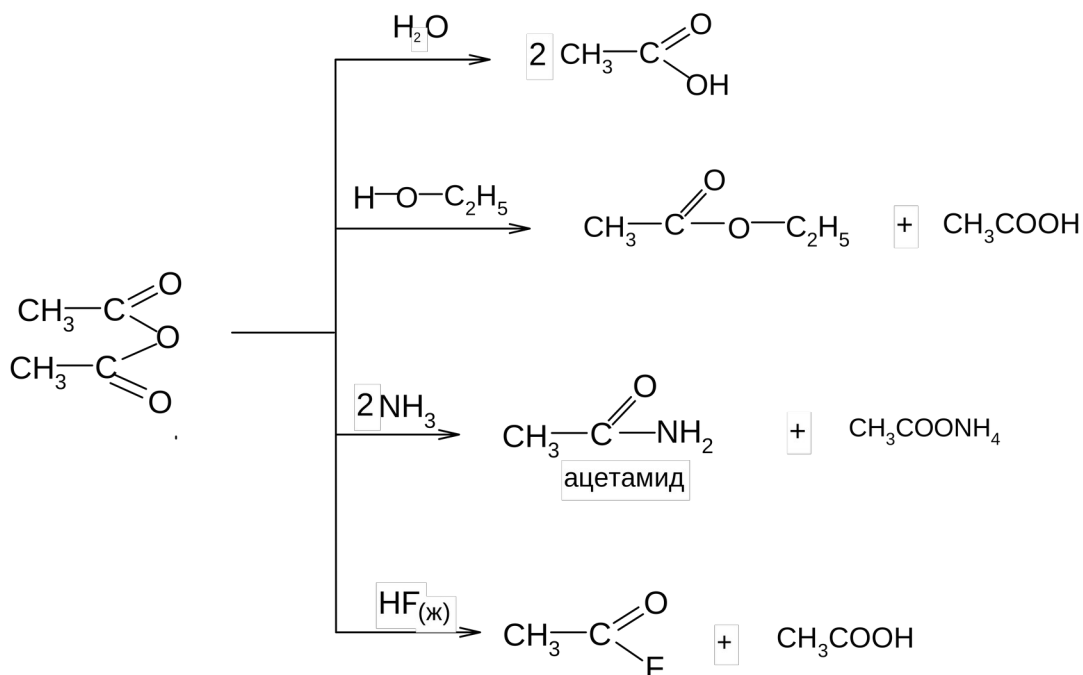


Все эти реакции являются реакциями нуклеофильного замещения.

4. При дегидратации кислот или при взаимодействии солей кислот с их галогенангидридами образуются ангидриды кислот:

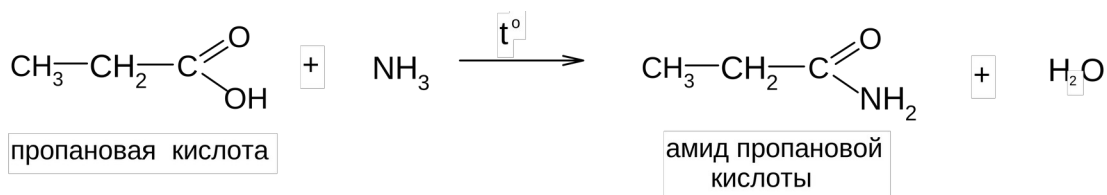


Ангидриды кислот обладают большой химической активностью и являются, как и галогенангидриды, хорошими ацилирующими агентами:

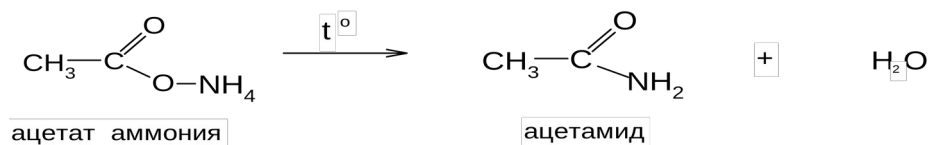


Большое значение имеет реакция получения фторангидрида.

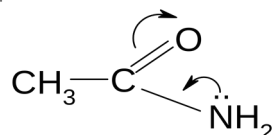
5. При пропускании паров кислот вместе с аммиаком над дегидратирующими катализаторами получают амиды кислот:



Амиды кислот получают также действием NH_3 на галогенангидриды или ангидриды кислот или из аммонийных солей кислот:

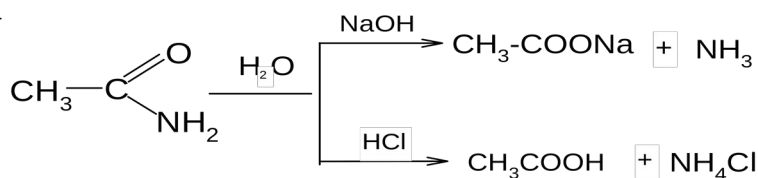


Амиды, за счет сопряжения свободной электронной пары азота с карбонильным кислородом, почти лишены основных свойств

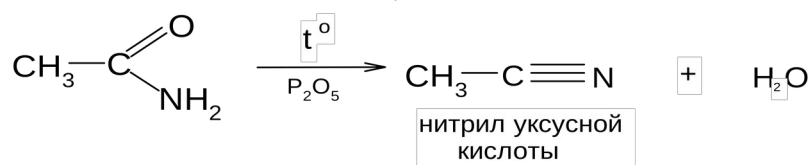


Наиболее важным для амидов являются реакции:

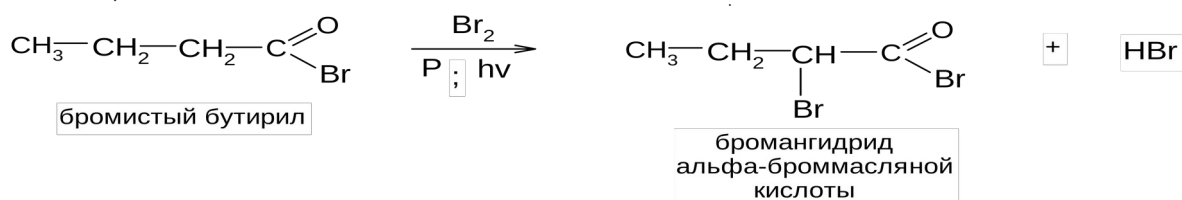
а) гидролиза в кислой или щелочной среде



б) дегидратации в присутствии пентаоксида фосфора



6. Галогензамещенные кислоты могут быть получены при действии молекулярного хлора или брома на карбоновые кислоты или их галогенангидриды. Наиболее легко α -галогензамещенные производные кислот образуются из ангидридов и галогенангидридов:

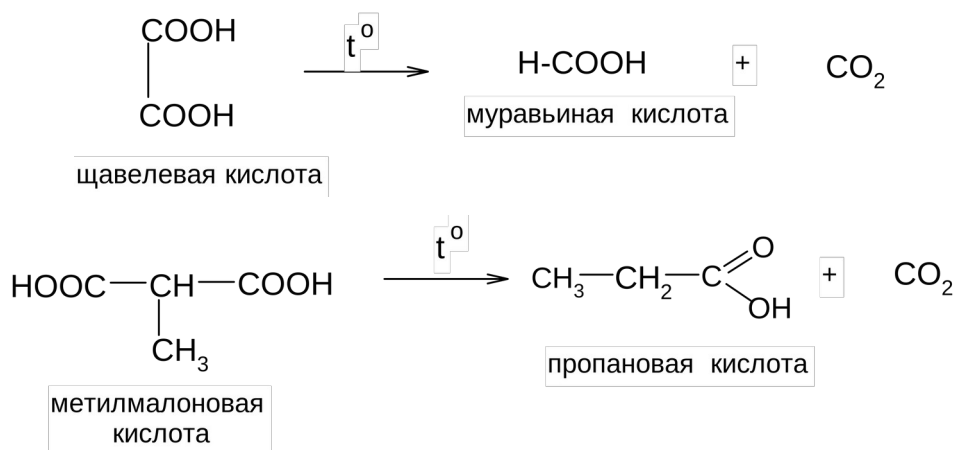


Для многоосновных кислот характерны все реакции протекающие с одноосновными кислотами, причем возможно взаимодействие как по одной функциональной группе, так и по всем имеющимся группам. Например, двухосновные кислоты содержат две карбоксильные группы, поэтому они дают два ряда производных; средние и кислые соли, полные и неполные сложные эфиры.

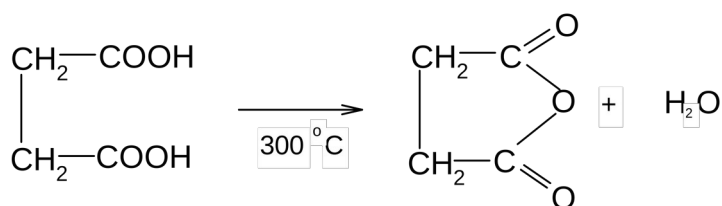
Вместе с тем наличие двух карбоксил в одной молекуле обуславливает некоторые особенности в химических свойствах двухосновных кислот.

1. В зависимости от взаимного расположения карбоксильных групп в углеродной цепи. Они по разному ведут себя при нагревании.

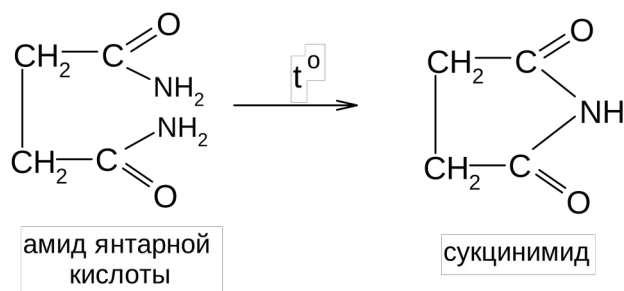
а) Щавелевая и малоновая кислоты и одно- и двухзамещенные гомологи последней при нагревании декарбоксилируются:



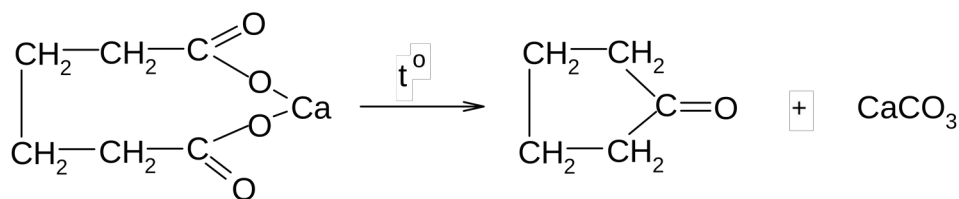
б) янтарная и глутаровая кислоты и их гомологи при нагревании образуют циклические ангидриды



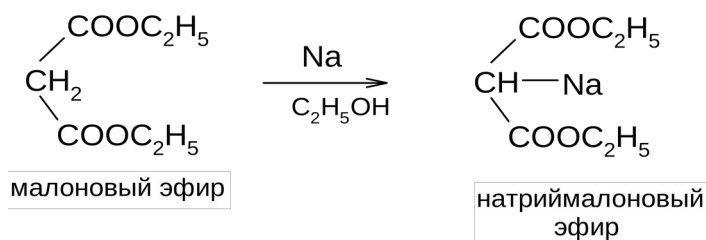
в) полный амид янтарной кислоты и ее гомологов при нагревании образуют имид:



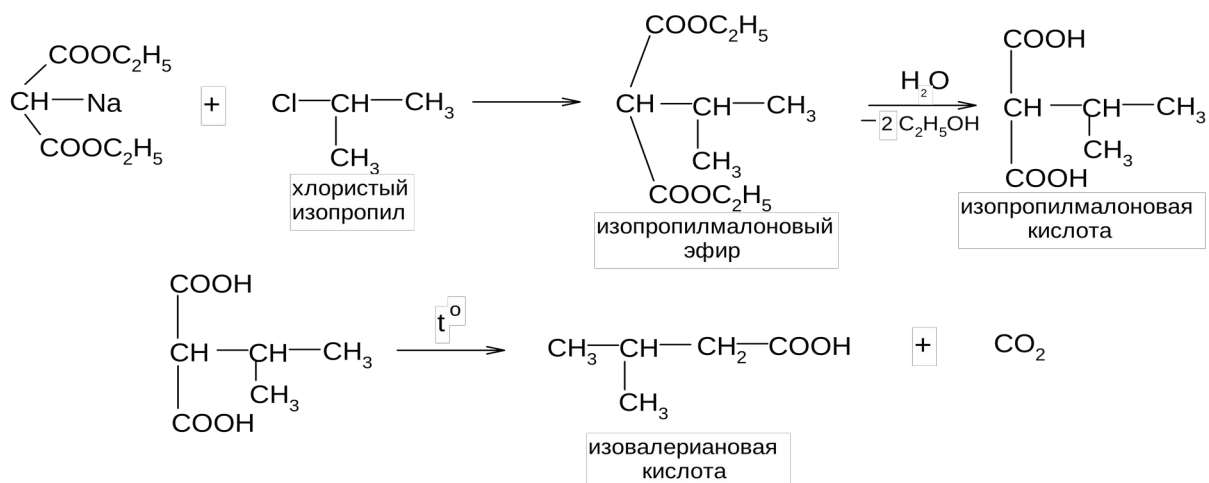
г) при пиролизе кальциевых или бариевых солей адипиновой, пимелиновой, пробковой кислот образуются циклические кетоны с отщеплением CO_2 :



2. В малоновой кислоте две карбоксильные группы, связанные с метиленовой группой, обуславливают на последней значительный недостаток электронной плотности, что приводит к повышению реакционной способности атомов водорода в этой группе. С участием этих атомов малоновая кислота вступает в различные реакции замещения. В эфирах малоновой кислоты эти атомы водорода легко замещаются атомами щелочных металлов:



Натрий малоновый эфир весьма устойчив и способен реагировать с различными галогенсодержащими соединениями. Это его свойство используется для синтеза различных карбоновых кислот.

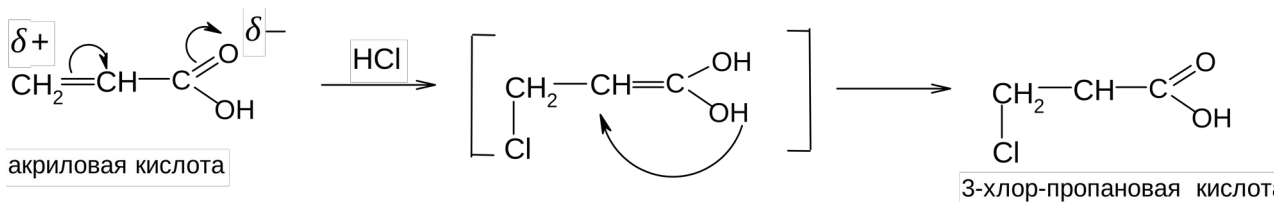


Непредельные карбоновые кислоты способны как к превращениям по карбоксильной группе (диссоциация, образование солей, эфиров, ангидридов, галогенангидридов, амидов, нитрилов), так и по кратной связи (присоединение водорода, галогена, галогеноводорода, мягкое окисление и т.д.).

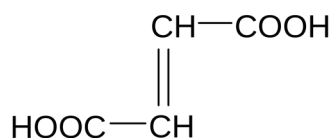
Простейшими представителями непредельных кислот являются:



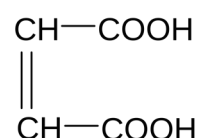
Вследствие взаимного влияния карбоксила и кратной связи присоединение галогеноводородов к α , β -непредельным кислотам происходит против правила Марковникова:



Наиболее простые ненасыщенные двухосновные кислоты – фумаровая и малеиновая. Они имеют одну и ту же структурную формулу, но разные пространственные конфигурации. Фумаровая – транс-, а малеиновая – цис-изомер:



фумаровая кислота

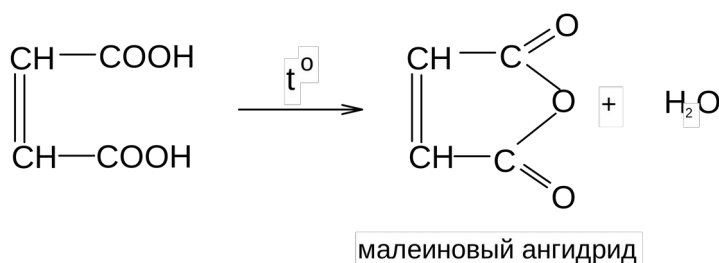


малеиновая кислота

Эти кислоты резко отличаются по физическим и некоторым химическим свойствам. Фумаровая кислота имеет температуру плавления 287-288°C, малеиновая кислота плавится при 130°C. Фумаровая кислота плохо растворима в воде, малеиновая – очень хорошо.

Эти кислоты сходны между собой по реакциям присоединения по месту двойной связи (водорода, галогена, галогеноводорода). Окисление фумаровой и малеиновой кислот слабыми окислителями (разбавленный раствор перманганата калия) приводит к винным кислотам.

Обе кислоты способны за счет карбоксильных групп образовывать соли, сложные эфиры, амиды и некоторые другие производные кислот. Однако фумаровая кислота не дает циклического ангидрида, а малеиновая его образует:



малеиновый ангидрид

Малеиновая кислота под действием брома, йода, азотной кислоты легко переходит в более устойчивую форму – фумаровую кислоту. Обратный переход осуществляется под действием ультрафиолетовых лучей.

Вопросы для самоконтроля:

1. Напишите структурные формулы 2-метил-3-пентанола, 2-метил-1-бутанола, глицерина, о-крезола, фенола, анизола, пирокатехина.
2. Напишите структурные формулы α-гликолей состава C₅H₁₂O₂ и назовите их по систематической номенклатуре.
3. Получите тремя разными способами 2-пропанол.

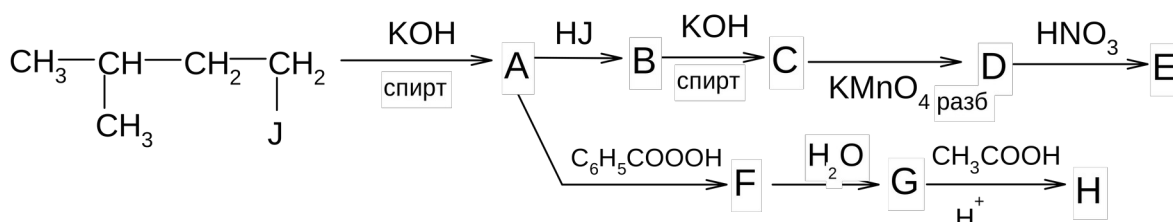
4. Получите из пропилового спирта: пропилпропиловый эфир, 1-пропоксидбутан, пропиленгликоль, пропилпропионат, глицерин.

5. При взаимодействии бутилового спирта с $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ выделилось 112 мл этана (объем приведен к нормальным условиям). Рассчитайте сколько граммов спирта вступило в реакцию.

6. Сколько % спирта содержалось в 0,33 г смеси диизоамилового эфира и изоамилового спирта, если при действии на смесь бромистого метилмагния выделилось 6,8 мл метана (при н.у)?

7. Какие химические реакции используются для получения из этилового спирта диэтилового эфира, хлористого этила, диэтилсульфата, дивинила, хлораля?

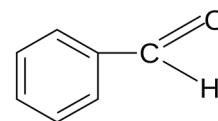
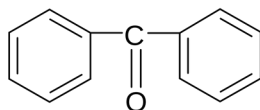
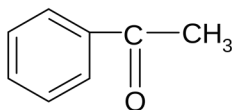
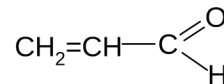
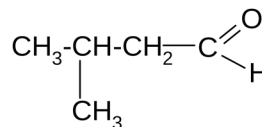
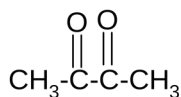
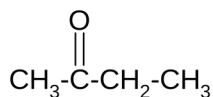
8. Напишите уравнения реакций, соответствующие схеме, назовите органические вещества:



9. Получите любым способом п-крезол. Напишите для него реакции с гидроксидом натрия, хлористым ацетилом.

10. Напишите структурную формулу ароматического соединения состава $C_6H_6SO_4$, которое с $FeCl_3$ дает фиолетовое окрашивание. При сплавлении со щелочью и последующим подкислением оно образует соединение $C_6H_6O_2$, при окислении которого получается о-бензохинон.

11. Назовите следующие соединения по известным вам номенклатурам:



12. Напишите структурные формулы следующих соединений:

ацетон, оксимциклопентанона; диметилпропаналь;
гидразонпропанона.

13. Получите уксусный альдегид: из спирта, из кислоты, из

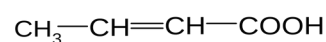
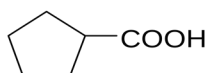
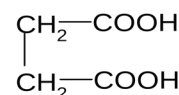
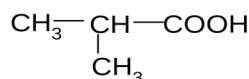
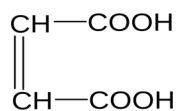
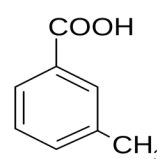
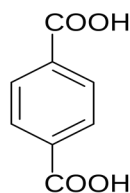
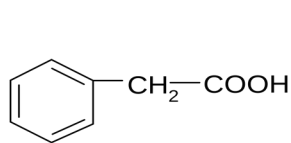
дигалогенопроизводного, из алкина.

14. Напишите все типы реакций нуклеофильного присоединения к карбонилам на примере пропаналь.

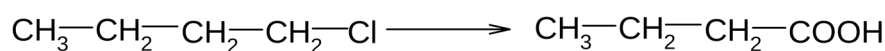
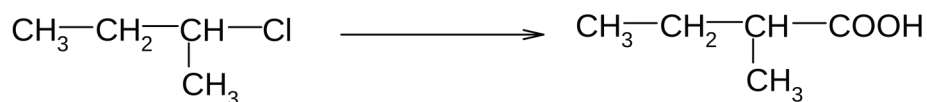
15. Напишите реакции конденсации, которые характерны для алифатических альдегидов (бутаналь) и ароматических альдегидов (п-толуиловый альдегид).

16. Опишите кето-енольную таутомерию флороглюцина и причины ее возникновения.

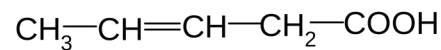
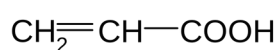
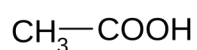
17. Назовите следующих соединений по номенклатуре ИЮПАК:



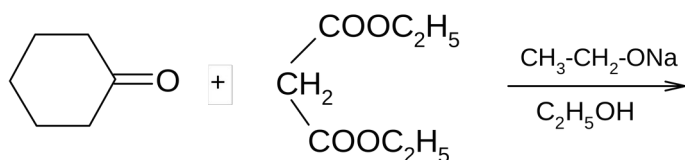
18. Покажите, каким образом можно осуществить следующие превращения:



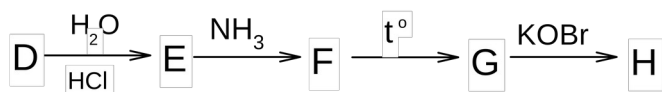
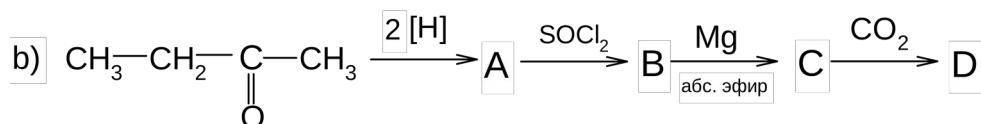
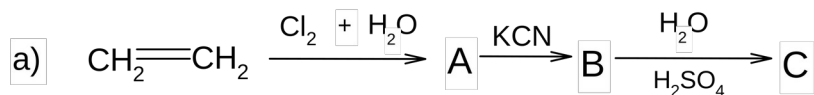
19. Расположите следующие кислоты в порядке увеличения их кислотности:



20. Завершите следующие реакции:



21. Напишите уравнения реакций, соответствующие схеме; назовите органические соединения:



22. Предложите химический метод выделения масляной кислоты из смеси ее с бутиловым спиртом и бутаналем.

23. Из малоновой кислоты получите изомасляную кислоту.

Примеры ОСТ-тестов:

Тема (6) Тест (1) Вес (6) Тип (1мм)

Этанол (этиловый спирт) ...

растворим в воде; реагирует с металлическим натрием; при дегидратации образует этилен

взаимодействует со щелочью

Тема (6) Тест (1) Вес (6) Тип (1мм)

С гидроокисью меди дает ярко синее комплексное соединение:

Этиленгликоль; глицерин

Пропанол; этанол

Тема (6) Тест (1) Вес (2) Тип (ч)

В состав гликолей, в отличие от одноатомных спиртов, входят ... гидроксила [2]

Тема (6) Тест (1) Вес (6) Тип (1мм)

Дегидратацией этилового спирта можно получить ...

Этилен; диэтиловый эфир

Этиламин; хлорэтан

Тема (6) Тест (1) Вес (6) Тип (1мм)

Уксусный альдегид вступает в реакции с:

Тионилхлоридом; водородом; синильной кислотой

Водой; натрием

Тема (6) Тест (1) Вес (4) Тип (1мм)

Спирты и фенолы содержат в своих молекулах функциональную группу...
гидроксильную группу

карбонильную группу; аминогруппу; сульфогруппу

Тема (6) Тест (1) Вес (4) Тип (1мм)

Многоатомные спирты отличаются от одноатомных, с тем же числом
углеродных атомов

повышенной кислотностью; количеством гидроксильных групп

отношением к галогенидам фосфора и серы

Тема (6) Тест (1) Вес (4) Тип (1мм)

Общими реакциями для альдегидов и кетонов являются реакции:

с синильной кислотой; водородом; гидразином и его производными

«серебряного» зеркала; дисмутации

Тема(6) Тест(1)Вес(4)Тип(1м)

Для качественного обнаружения альдегидов широко используется реакция...
«серебряного зеркала»

Фриделя-Крафтса; Кучерова; Вюрца

Тема (6) Тест (1) Вес (4) Тип (1мм)

Основность карбоновых кислот определяется по количеству...

карбоксильных групп

углеродных атомов; ковалентных связей

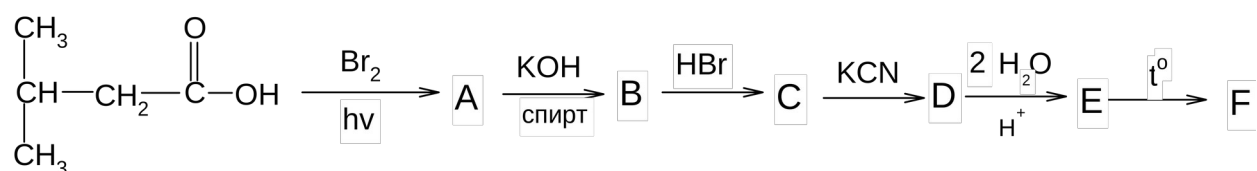
Тема(6)Проверка(2)Вес(5)Тип(ч)

К раствору 0,25 моль этилмагнийбромид в органическом растворителе внесли избыток твердого диоксида углерода. Реакционную смесь нагрели до комнатной температуры и добавили раствор серной кислоты. После очистки и перегонки было получено 14,8 гпропановой кислоты. Определить выход целевого продукта в % от теоретического.

[80;80]

Тема(6) Проверка(2) Вес(8) Тип(ч)

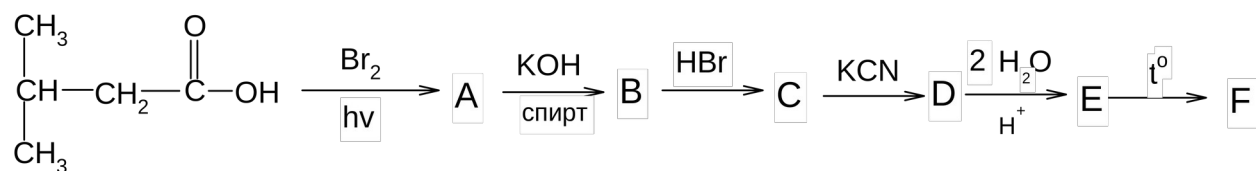
Определить относительную молекулярную массу соединения F, полученного в схеме:



[128;128]

Тема(6) Проверка(2) Вес(8) Тип(ч)

Определить число атомов углерода в соединенииF, полученном в схеме:



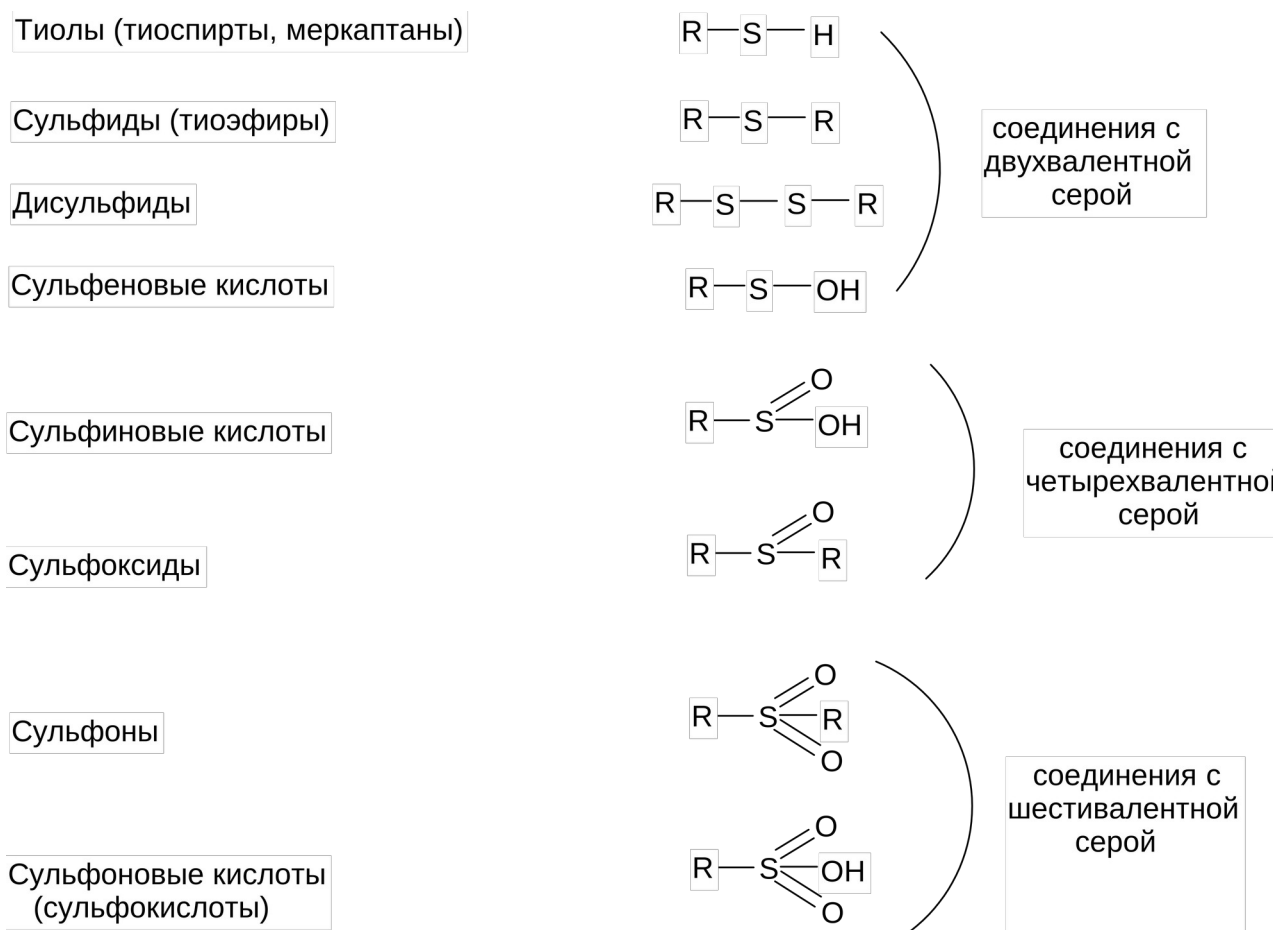
[6;6]

Тема: «Серосодержащие производные углеводородов: тиоспирты, тиофенолы, тиоэфиры».

Многие органические соединения, содержащие в молекуле серу, близки к аналогичным кислородсодержащим соединениям. Однако, рассматривая эти вещества, необходимо учитывать особенности строения атома серы.

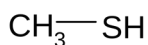
Являясь аналогом кислорода, сера в тоже время отличается от него своей переменной валентностью и меньшей электроотрицательностью.

В отличие от кислорода, сера в органических соединениях проявляет валентность от 2 до 6, образуя различные классы соединений. Тиолы, сульфиды и дисульфиды встречаются в природных объектах, и обладают биологической активностью. Сульфоновые кислоты и их производные находят применение в технике.

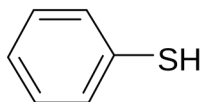


Тиолы можно рассматривать как производные сероводорода, в котором один атом водорода замещен радикалом. Они являются аналогами спиртов и фенолов.

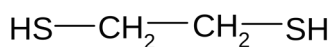
Номенклатура тиолов подобна номенклатуре гидроксипроизводных, только вместо суффикса «ол» применяется «тиол» или вместо префикса «гидрокси (окси)» – применяется «меркапто–». Эти соединения называются еще меркаптанами, тиоспиртами, тиофенолами.



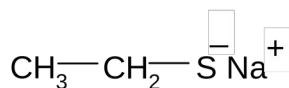
метантиол, метилмеркаптан



меркаптобензол, тиофенол

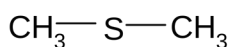


1,2-эандитиол

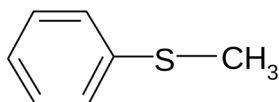


эантиолят натрия,
этилмеркапид натрия

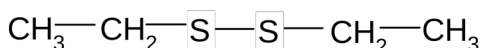
Сульфиды и дисульфиды являются производными сероводорода H_2S , в которых оба атома водорода замещены углеводородными остатками. Они являются аналогами простых эфиров и пероксидов.



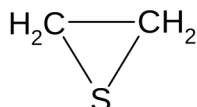
диметилсульфид, метилтиометан



метилфенилсульфид, метилтиобензол



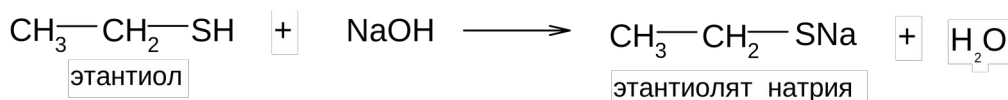
диэтилдисульфид



этилтиоэтилен, этиленсульфид

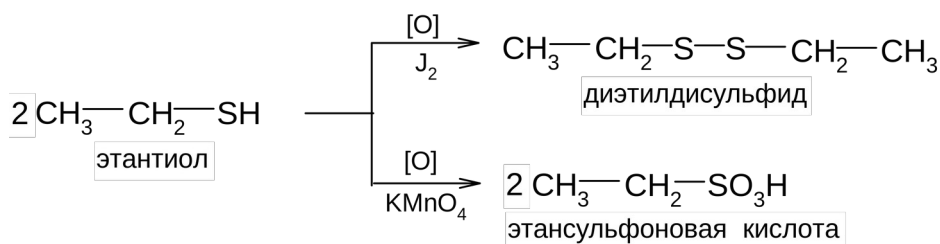
Тиолы. Реакции тиолов обусловлены главным образом ионизацией связи S—H и нуклеофильными свойствами атома серы.

1.) тиолы являются SH-кислотами, причем значительно более сильными, чем аналогичные OH-кислоты

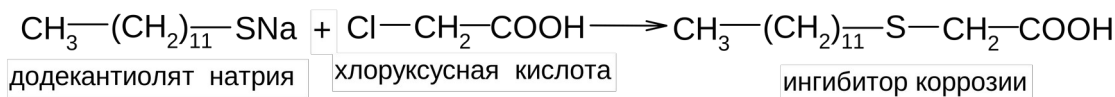
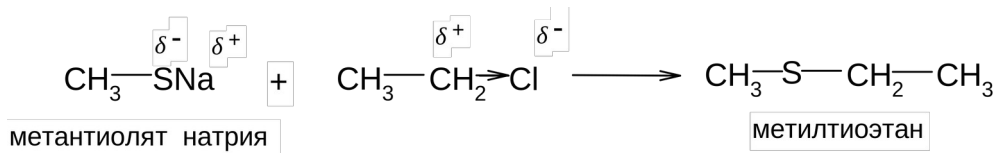


Характерно, что только тиолят ртути содержит ковалентную связь Hg—S.

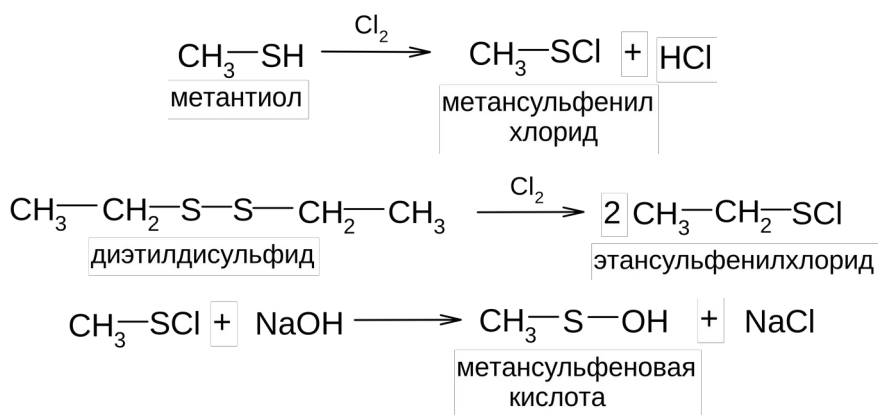
2.) Тиолы и особенно тиоляты легко окисляются. При действии слабых окислителей продуктом реакции являются дисульфиды. Сильные окислители превращают тиолы в сульфоновые кислоты



3.) Тиолят-ион является сильным нуклеофилом и легко алкилируется:

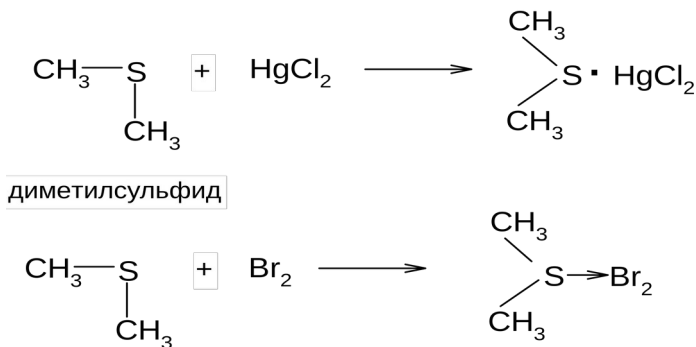


4.) Тиолы и дисульфиды взаимодействуют с молекулярным хлором с образованием сульфенилхлоридов. Сульфенилхлориды под действием щелочи образуют сульфеновые кислоты:

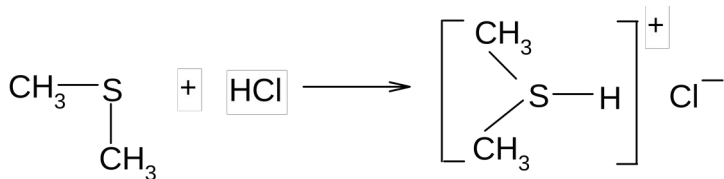


Химические свойства **сульфидов и дисульфидов** определяются главным образом большой подвижностью электронной системы атома серы.

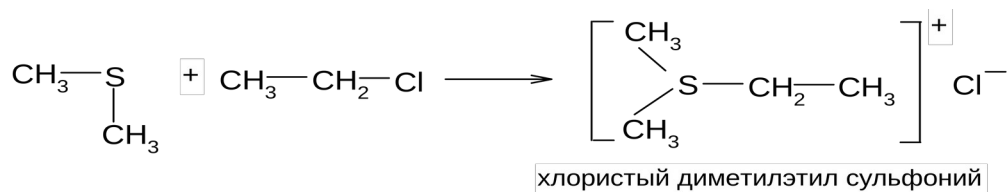
5.) Они легко образуют донорно-акцепторные комплексы с различными ионами металлов, галогенами и другими кислотами Льюиса:



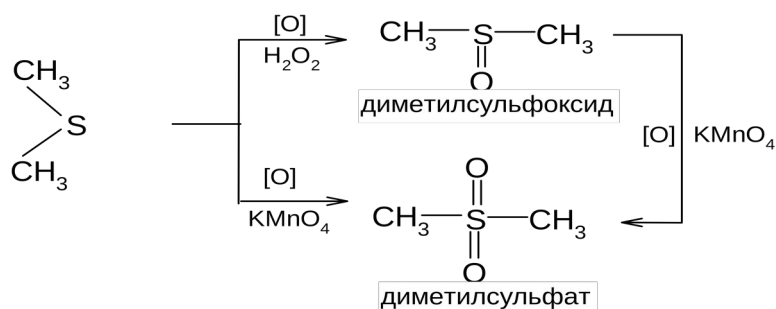
6.) Но в тоже время сульфиды являются очень слабыми основаниями



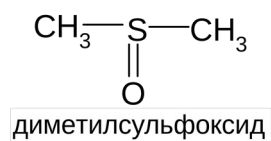
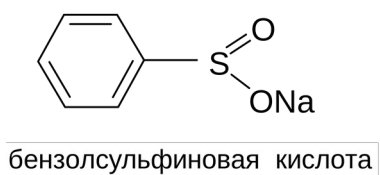
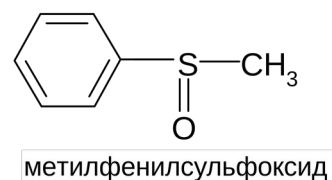
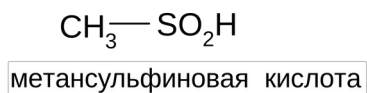
7.) Сульфиды легко алкилируются с образованием солей сульфония:



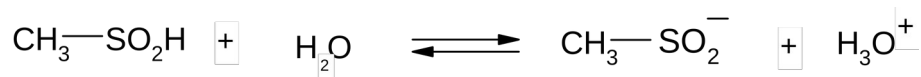
8.) Слабые окислители (на пример пероксид водорода) позволяют получить из сульфидов сульфоксиды, а более сильные окислители – сульфоны:



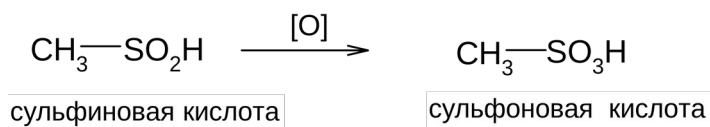
Сульфиновые кислоты и **сульфоксиды** можно рассматривать как производные сернистой кислоты, в которой одна или две гидроксильные группы замещены радикалом:



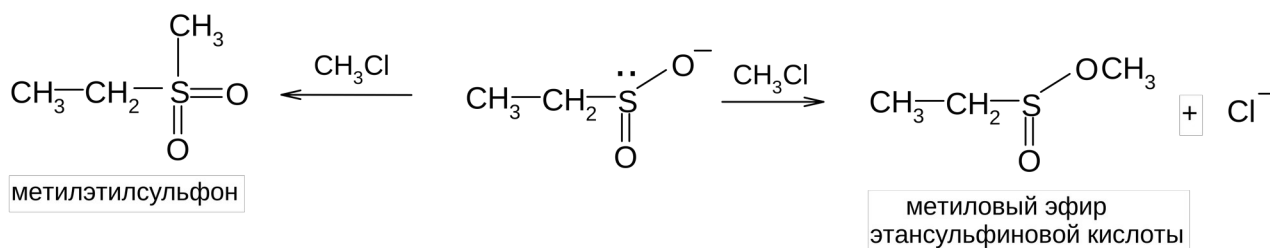
1. Сульфиновые кислоты – слабые кислоты, способные ионизироваться в водных растворах и образовывать соли



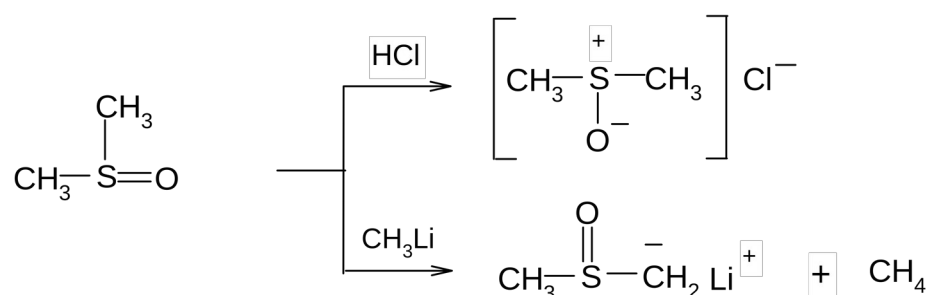
Сульфиновые кислоты являются нестабильными соединениями. Они легко окисляются до сульфоновых кислот



При алкилировании сульфат-иона образуются два изомерных продукта: эфир сульфоновой кислоты и сульфон, так как сульфат-ион является амбидентным анионом с двумя реакционными центрами



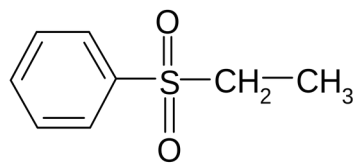
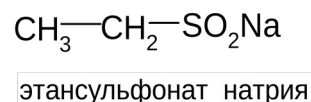
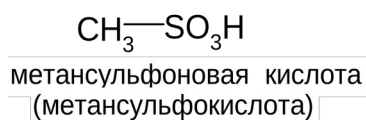
2. Сульфоксиды обладают как свойствами слабых оснований так и очень слабых СН-кислот



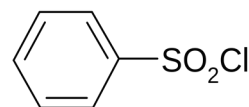
При действии металлоорганических соединений образуется стабилизированный карбанион.

Сульфоновые кислоты и **сульфоны** можно рассматривать как производные серной кислоты, в молекуле которой одна или обе гидроксильные группы замещены радикалами. Производными сульфоновых кислот являются их эфиры, амиды, хлорангидриды.

Названия этих соединений образуют от названия соответствующих углеводородов и серосодержащей функциональной группы. Номенклатура ИЮПАК рекомендует образовывать названия на основе сульфоновой кислоты. Часто употребляется также название сульфокислоты:



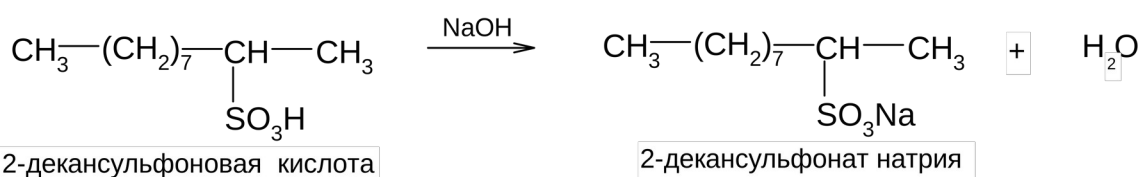
этилфенилсульфон
(этилсульфонилбензол)



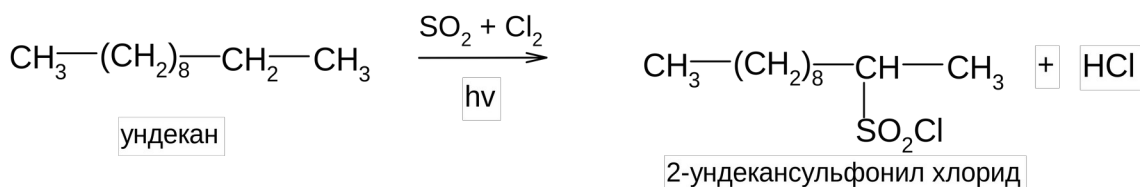
бензолсульфонилхлорид
(бензолсульфохлорид)

Сульфокислоты по химическим свойствам аналогичны серной кислоте. Наиболее сильной является трифторметансульфоновая кислота $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$. Из производных сульфоновых кислот наибольший интерес представляют соли, сульфонилхлориды, эфиры и амиды:

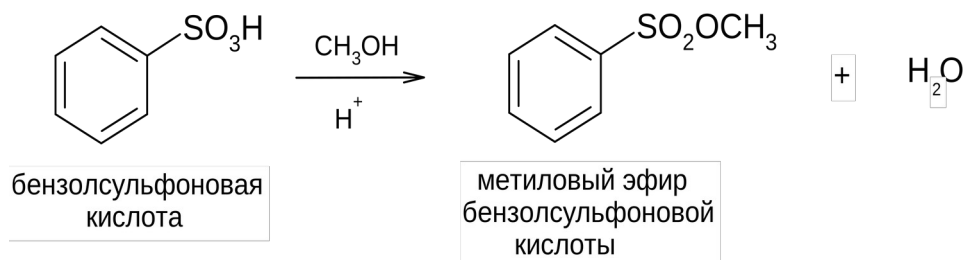
1) Соли сульфокислот получают обычной реакцией нейтрализации:



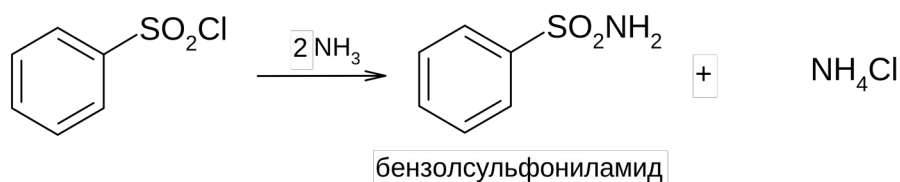
2) Хлорангидриды получают либо реакцией сульфохлорирования алканов, либо действием на сульфоновые кислоты PCl_5 :



3) Эфиры могут быть получены этерификацией сульфоновых кислот или их галогенангидридов:

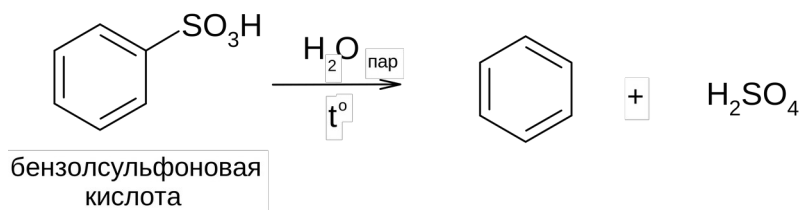


4) Сульфониламиды образуются при действии на сульфонилхлориды аммиака:

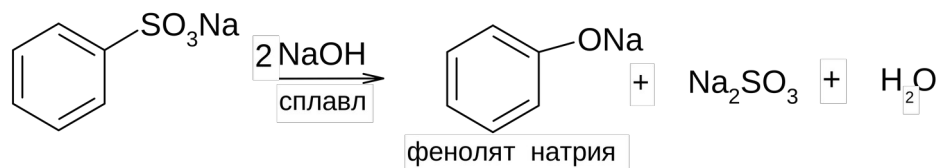


5) Ароматические сульфоновые кислоты способны к реакциям замещения сульфогруппы:

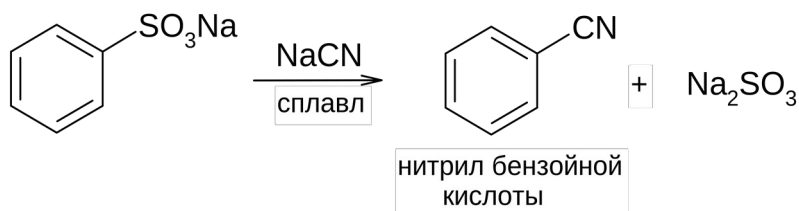
5.1) Гидролиз. При действии перегретого пара в кислой среде сульфоновые кислоты дают исходные ароматические углеводороды



5.2) Реакция щелочного плава. При сплавлении солей сульфоновых кислот с едкими щелочами образуются феноляты.

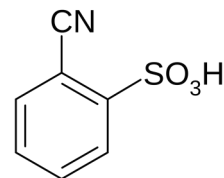
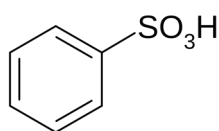
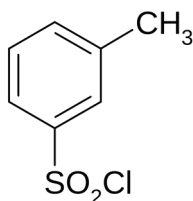
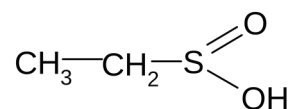
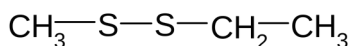
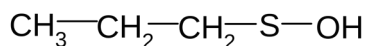
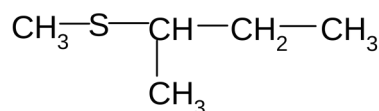
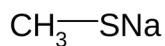


5.3) При сплавлении солей сульфокислот с цианидами получают нитрилы



Задачи для самоконтроля

1. Назовите следующие соединения:



2. Получите из соответствующих галогенопроизводных бутантиол, диметилсульфид, бензолсульфоновую кислоту.

3. Получите этантиол любым способом и напишите для него реакции с едким натром, слабым и сильным окислителем.

4. Напишите уравнения реакций получения иприта (дихлордиэтилсульфида) из окиси этилена. Для иприта напишите реакцию с CaCOCl_2 .

5. Напишите уравнения реакции сульфохлорирования и сульфоокисления 2-метилгексана. Распишите механизм фотохимического сульфохлорирования.

6. Опишите механизм сульфирования ароматических колец на примере сульфирования нитробензола и толуола. В каком случае реакция протекает в более мягких условиях?

7. Соединение состава $\text{C}_7\text{H}_8\text{SO}_3$ при взаимодействии с PCl_5 превращается в соединение $\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2\text{Cl}$, при перегонке с водяным паром (в присутствии H_2SO_4) – в C_7H_8 , а при сплавлении с KOH образует п-крезол. Напишите структурную формулу исходного соединения и все перечисленные реакции.

Примеры ОСТ-тестов:

Тема (7) Тест (1) Вес (6) Тип (ч)

В сульфонах и сульфоновых кислотах сера проявляет валентность:

[6]

Тема (7) Тест (1) Вес (4) Тип (1м)

Основу СМС составляют натриевые соли ...

сульфоновых (сульфо-) кислот

сульфеновых кислот; карбоновых кислот

Тема (7) Тест (1) Вес (6) Тип (1мм)

Сульфокислоты образуют ряд производных...

Соли; амиды

Углеводороды; аминокислоты

Тема (7) Тест (1) Вес (4) Тип (1мм)

К серосодержащим органическим соединениям относятся...

Сульфиды; дисульфиды; сульфоны; сульфоксиды

элементарная сера; серная кислота

Тема(7) Проверка(2) Вес(5) Тип(ч)

В фарфоровой ступке смешали 27,9 г анилина и эквимолярное количество серной кислоты. Приготовленный таким образом гидросульфат анилина измельчили и перенесли в фарфоровую чашку, затем прогрели на воздушной или металлической бане при 175°C в течение 3-4 часов (до затвердевания расплавленной массы). После очистки и перекристаллизации охлажденной твердой массы было получено 32,2 г сульфаниловой кислоты (пара-аминобензолсульфокислоты). Определить выход сульфаниловой кислоты в % от теоретического.

[62;62]

Тема (7) Тест (2) Вес (7) Тип (1м)

В какой последовательности необходимо обработать бензол для получения с наилучшим выходом (условия согласованной ориентации) 2,4-дисульфобензойную кислоту.

$\text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow [\text{O}]$

$\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow [\text{O}]; \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \rightarrow [\text{O}] \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl};$

$\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow [\text{O}]$

Тема: «Азотсодержащие органические соединения: нитросоединения, амины, азосоединения».

Азотсодержащие органические соединения образуют классы: нитросоединений, нитрилов, изонитрилов, аминов, азо- и diaзосоединений.

Обратите внимание, что в отличие от остальных классов органических соединений амины считаются не производными углеводородов, а производными аммиака, у которого один или несколько атомов водорода замещены радикалами. Ароматические первичные амины вступают в реакцию диазотирования с образованием солей диазония, диазогидратов, диазотатов. Наибольшее значение имеют соли диазония, которые дают реакции двух типов: а) с выделением азота; б) без выделения азота. К реакциям без выделения азота относится реакция азосочетания, которая приводит к образованию азосоединений – окрашенных веществ. Некоторые из них используются в качестве красителей и индикаторов.

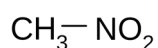
Нитросоединениями называются органические вещества, содержащие в качестве функциональной группы нитрогруппу $-\text{NO}_2$. Атом азота нитрогруппы непосредственно связан с углеродом в отличие от эфиров азотистой кислоты, содержащих функциональную группу $-\text{ONO}$, где связь осуществляется через кислород. Эфиры азотистой кислоты изомерны нитросоединениям:

$\text{R}-\text{NO}_2$ – нитросоединение

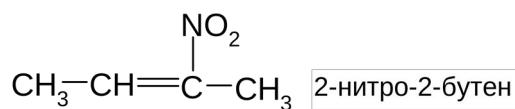
$\text{R}-\text{ONO}$ – эфир азотистой кислоты

В зависимости от природы органического радикала, с которым соединена нитрогруппа, различают нитросоединения алифатические (предельные и непредельные), алициклические, ароматические и гетероциклические. По характеру углеродного атома, связанного с нитрогруппой, нитросоединения подразделяются на первичные, вторичные и третичные (подобно галогенопроизводным и спиртам). В состав молекулы может входить одна или несколько нитрогрупп.

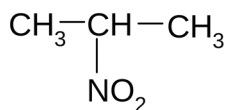
По номенклатуре ИЮПАК нитрогруппа обозначается как заместитель с указанием ее положения в углеродной цепи цифрой:



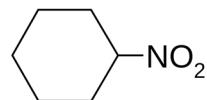
нитрометан



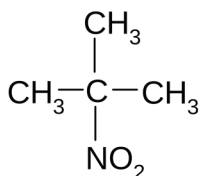
2-нитро-2-бутен



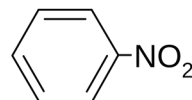
2-нитропропан



нитроциклогексан

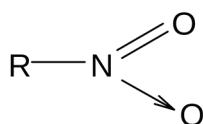


2-метил-2-нитропропан

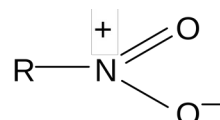


нитробензол

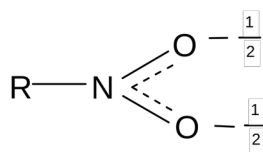
Строение нитрогруппы может быть обозначено следующими формулами, в соответствии с которыми один из атомов кислорода образует с азотом двойную, другой – семиполярную связь:



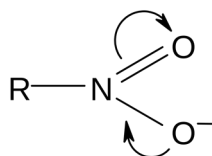
или



Эти формулы вскрывают причину полярности нитросоединений, однако в реальной молекуле связи обоих атомов кислорода с азотом не отличаются друг от друга. В нитрогруппе появляется *мезомерия*: связи имеют промежуточный характер, распределение электронной плотности выравнивается. Поэтому более точное строение нитрогруппы передают следующие формулы:



или



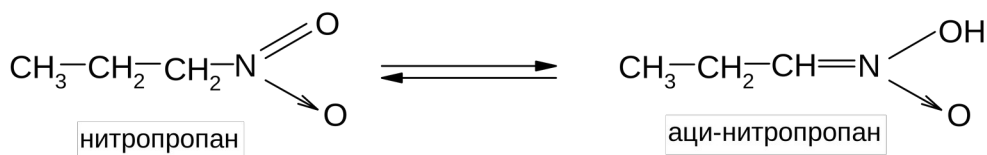
Свойства нитросоединений определяются строением нитрогруппы.

1. Восстановление. Конечными продуктами восстановления нитросоединений являются первичные амины.



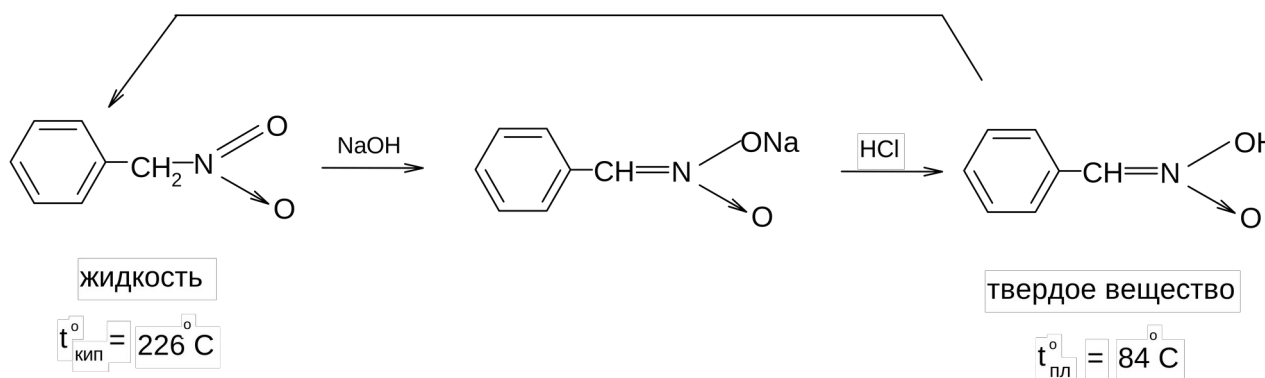
2. Действие щелочей. Таутомерия нитросоединений.

Нитрогруппа, обладая сильным положительным зарядом на атоме азота, оттягивает на себя электронную плотность и увеличивает подвижность водородов у соседнего атома углерода – их способность отщепляться в виде протона. Подвижность α -водородных атомов первичных и вторичных нитросоединений проявляется в их способности реагировать со щелочами с образованием солей. Это объясняется тем, что в щелочной среде нитросоединения перегруппировываются в аци-нитроформу (кислотную):



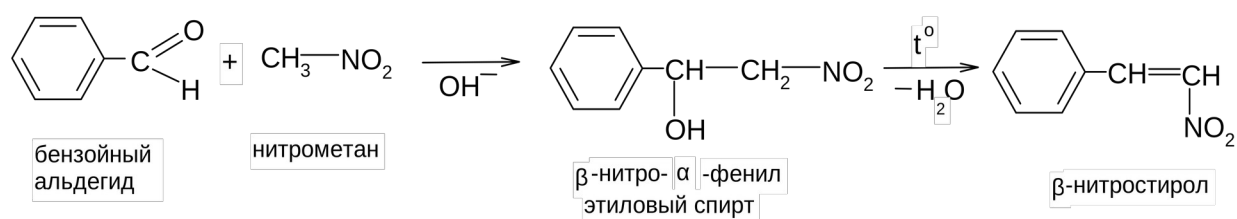
Таким образом, нитросоединения следует рассматривать как таутомерные вещества, реагирующие в нитро- и аци-нитроформах.

Если щелочные растворы нитросоединений обработать минеральной кислотой, то происходит медленный обратный сдвиг равновесия:



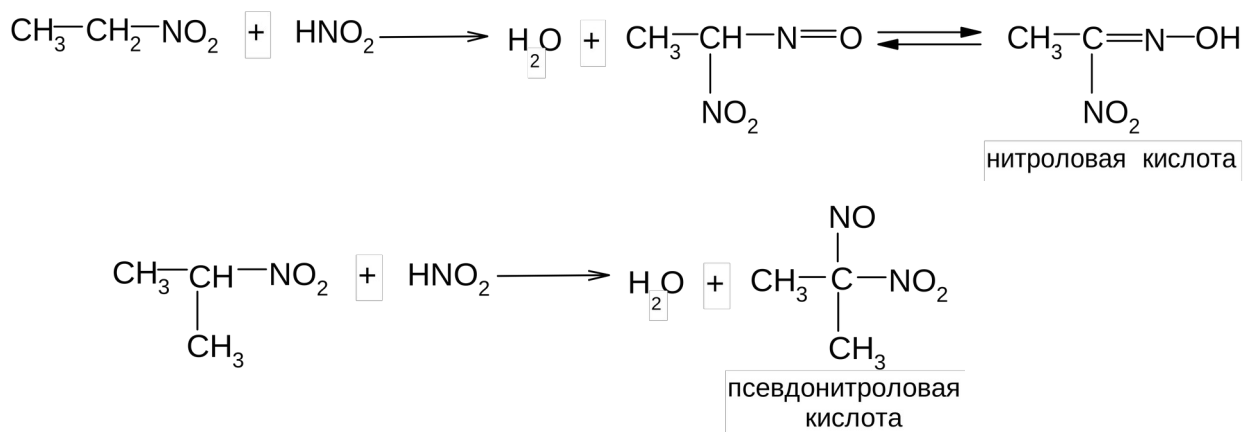
Поэтому нитросоединения относят к псевдокислотам. Для псевдокислот характерно, что сами они нейтральны, не обладают электропроводностью, тем не менее, образуют нейтральные соли щелочных металлов. «Нейтрализация» нитросоединений основаниями (образование нейтральных солей) идет медленно, а нейтрализация истинных кислот происходит, как известно, мгновенно.

3. Подвижность α -водородных атомов проявляется при взаимодействии первичных и вторичных нитросоединений с альдегидами:



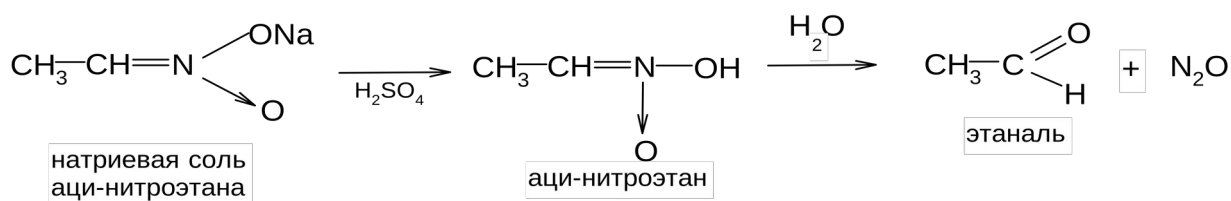
Эта конденсация идет по альдольно-кратоновому типу.

4. Первичные и вторичные нитросоединения реагируют с азотистой кислотой, а третичные не реагируют:



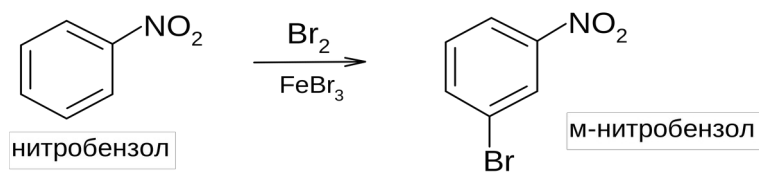
Щелочные соли нитроловых кислот в растворе имеют красный цвет. Псевдонитролы в растворах и в расплавах окрашены в синий или зеленовато-синий цвет.

5. Соли аци-формы первичных и вторичных нитросоединений на холоду в водных растворах при действии минеральных кислот образуют альдегиды или кетоны (в момент выделения аци-форма подвергается гидролизу):

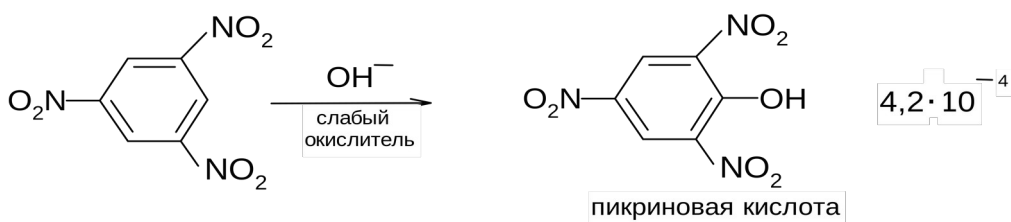


6. Влияние нитрогруппы в ароматическом ядре.

Нитрогруппа относится к заместителям второго рода: оттягивая электроны из ароматического ядра она уменьшает его активность в реакциях электрофильного замещения. Вступающий заместитель направляется в мета-положение:

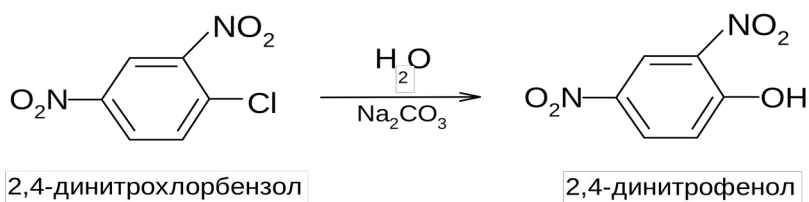


Электронная плотность особенно сильно уменьшается в орто- и пара-положениях к нитрогруппе. Обедненные электронной плотностью орто- и пара-положения ядра приобретают частичный положительный заряд, а вместе с тем и способность к необычным для ароматических соединений реакциям нуклеофильного замещения:

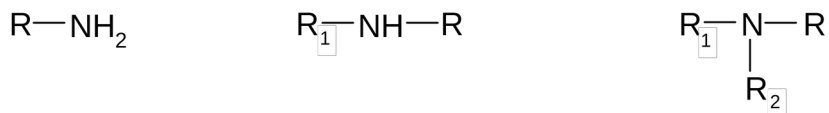


Оттягивая электронную плотность из ядра, нитрогруппа повышает кислотность стоящих в орто- и пара-положениях гидроксильных групп. Пикриновая кислота ведет себя, как настоящая кислота (сила ее превышает силу угольной кислоты) – образует соли, эфиры со спиртами.

Под влиянием нитрогруппы увеличивается реакционная способность галогена, стоящего в орто- и пара-положениях:



Аминами называют производные аммиака, полученные замещением в нем атомов водорода на углеводородные радикалы:



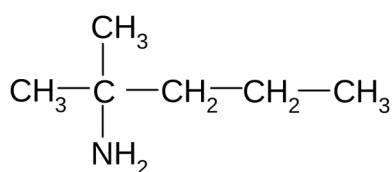
В зависимости от числа атомов водорода, замещенных радикалами, различают первичные, вторичные или третичные амины. При этом не имеет значения, какие радикалы (первичные, вторичные или третичные) являются заместителями.

Изомерия аминов зависит от положения аминогруппы в углеродной цепи и от количества и строения радикалов, связанных с атомом азота.

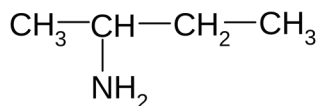
Названия аминов обычно производят от названий входящих в их состав радикалов с добавлением слова – амин:

$\text{CH}_3\text{—NH}_2$ - метиламин, $(\text{CH}_3\text{—CH}_2)_2\text{NH}$ -диэтиламин, $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ -триметиламин

В номенклатуре ИЮПАК аминогруппу рассматривают как заместитель и ее название «амино-» ставят перед названием основной цепи, с указанием ее положения цифрой:



2-амино-2-метилпентан

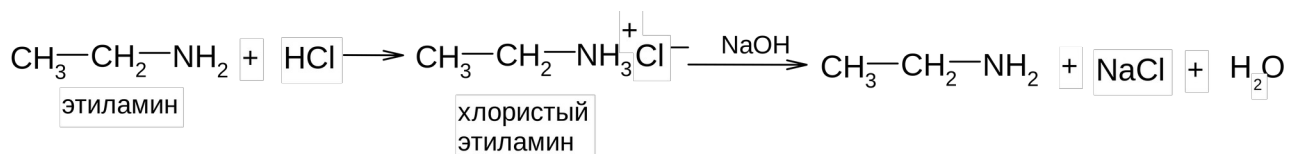


2-аминобутан

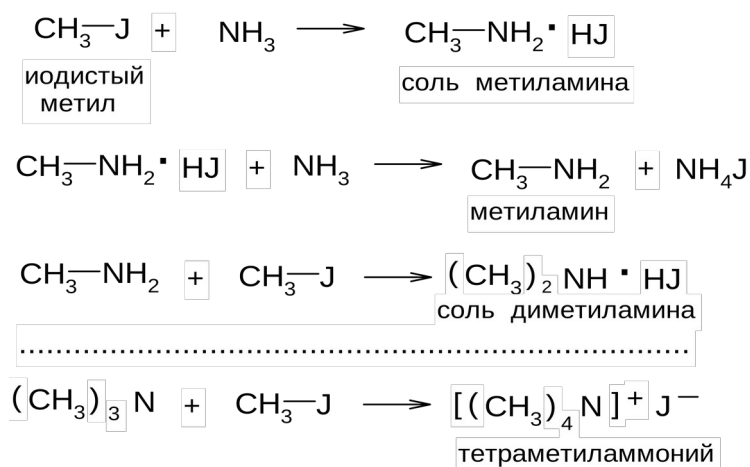
Оба эти амина являются первичными.

В химическом отношении амины очень сходны с аммиаком: вступают в различные реакции как нуклеофильные реагенты. Как и аммиак, амины обладают основными свойствами, образуя слабо диссоциирующий катион замещенного аммония. Основность ароматических аминов понижена.

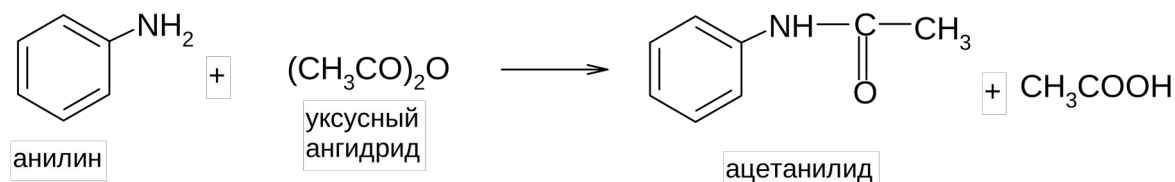
1. Амины с минеральными кислотами дают соли, которые под действием более сильного основания вновь дают свободные амины:



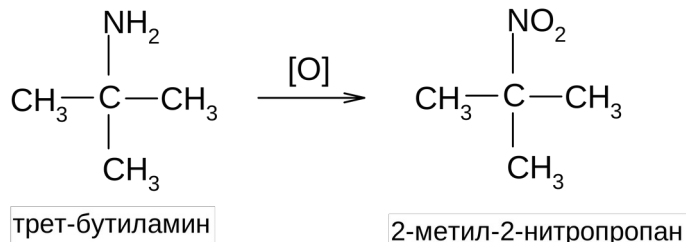
2. Амины вступают в реакцию алкилирования при действии аммиака на галогенпроизводные (реакция Гофмана). При этом получается смесь различных аминов:



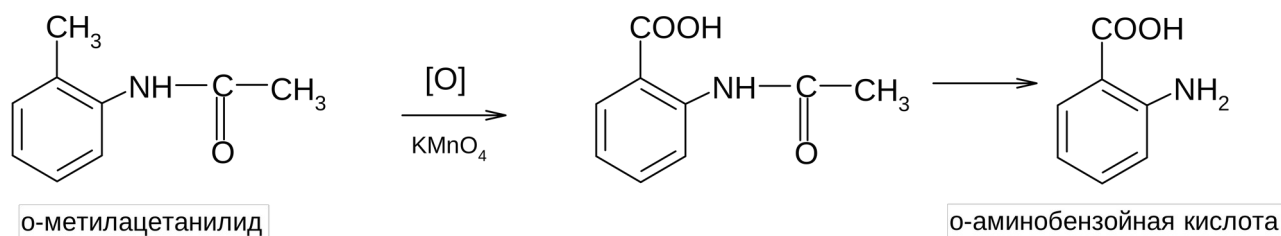
3. Амины можно ацилировать, в частности ацетилировать, действуя уксусным ангидридом или хлористым ацетилом:



4. Первичные амины могут быть окислены до нитросоединений или других продуктов окисления:



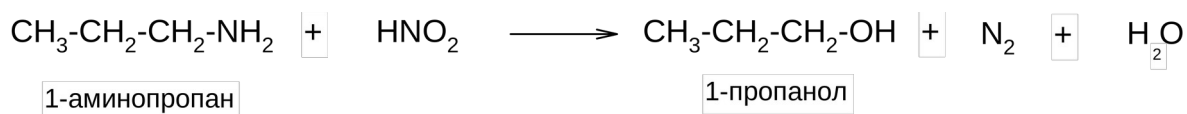
Следовательно, при использовании аминов в различных синтезах, аминогруппу необходимо защищать при действии окислителей. Такой защитой является реакция ацилирования аминов (см. пункт3)



5. Действие азотистой кислоты.

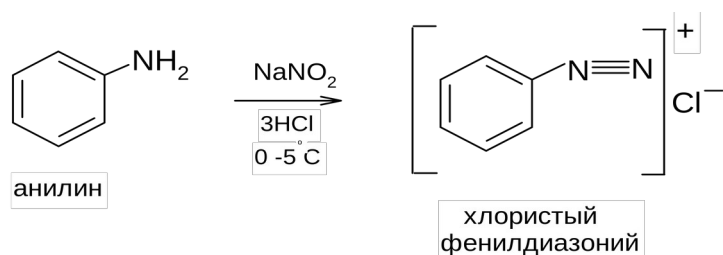
Эта реакция имеет важное аналитическое значение, так как позволяет различать первичные, вторичные и третичные амины.

а) При действии азотистой кислоты на первичные алифатические амины (кроме метиламина) выделяется свободный азот и образуется спирт:

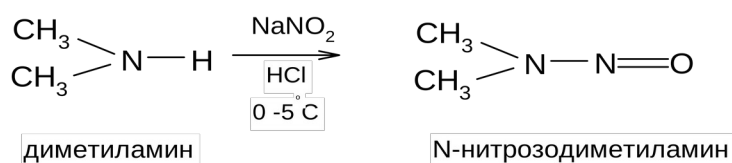


Реакцию удобнее вести с солью азотистой кислоты в присутствии минеральной кислоты.

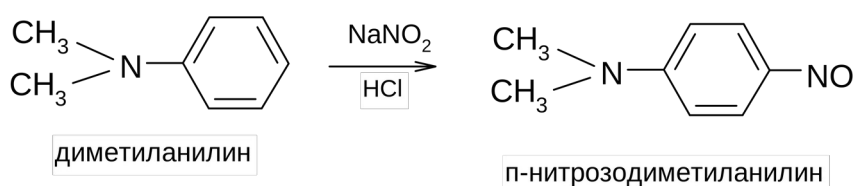
б) При взаимодействии первичных ароматических аминов с азотистой кислотой образуются соли диазония:



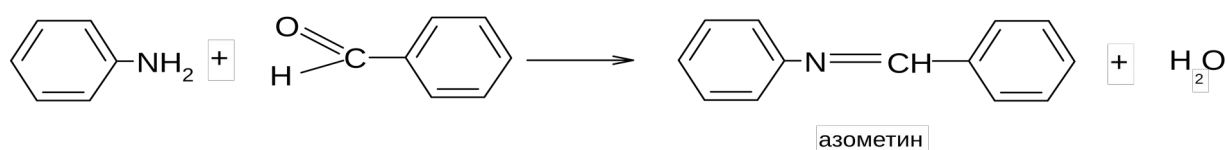
в) Алифатические и ароматические вторичные амины с азотистой кислотой образуют N-нитрозамины:



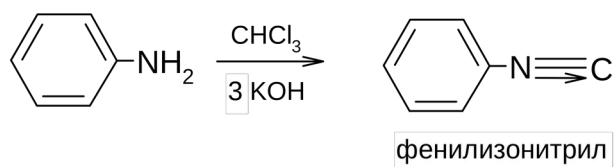
г) Третичные алифатические амины с азотистой кислотой не реагируют, а третичные ароматические амины образуют п-нитрозосоединения:



6. При слабом нагревании ароматических первичных аминов с ароматическими альдегидами легко образуются шиффовыоснования или азометины:



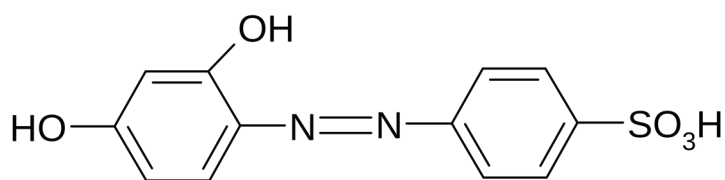
7. При нагревании первичных ароматических аминов с хлороформом и спиртовой щелочью получаются карбиламины или изонитрилы .



Дiazосоединения ArN_2X – это органические вещества с функциональной группой, составленной из двух атомов азота и соединенных с ароматическим радикалом и неорганическим остатком X. Среди diaзосоединений наиболее важными являются соли diaзония. Соли diaзония состоят из **diaзокатиона** и аниона, например $[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2]^+\text{Cl}^-$ (хлористый бензол diaзоний).

Генетически связаны с солями diaзония **азосоединения**, которые имеют функциональную группу того же состава, имеющую строение $-\text{N}=\text{N}-$ и стоящую между двумя ароматическими радикалами: $\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{Ar}$.

Несимметричные структуры ($\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{Ar}'$) называют, прибавляя в качестве приставки название радикала $\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-$ (*арилазо-*) к названию родоначального углеводорода. В качестве родоначального углеводорода ArH выбирают ту часть молекулы, которая содержит заместитель, обозначаемый окончанием в названии соединения, например



4-(2,4-дигидроксифенилазо)-бензолсульфокислота

Общий и важнейший способ получения diaзосоединений заключается в действии азотистой кислоты на соли первичных ароматических аминов (реакция diaзотирования).

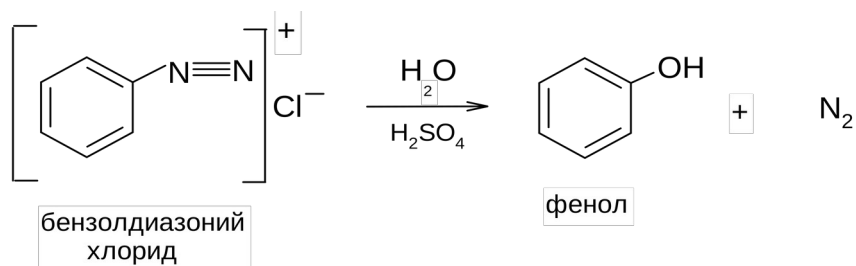
Практически вместо неустойчивой в свободном состоянии азотистой кислоты берут ее соль и сильную минеральную кислоту (соляную, серную) в количестве, достаточном для образования соли амина, выделения азотистой кислоты из ее соли и сохранения кислой среды после окончания процесса. Избыток кислоты необходим для стабилизации соли diaзония:



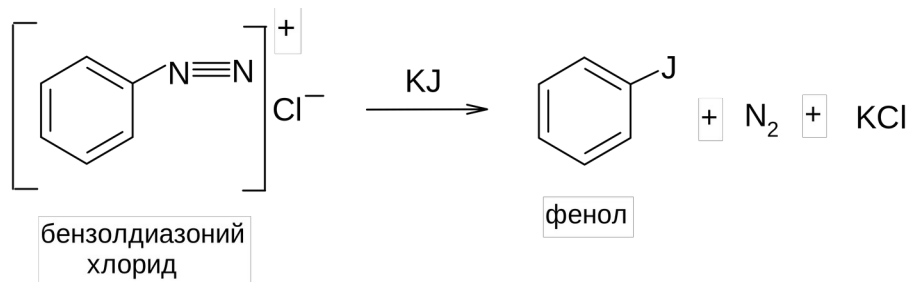
Реакции диазосоединений отличаются большим разнообразием. Их обычно разделяют на две группы – реакции с выделением азота и реакции без выделения азота. Первые имеют большое значение для синтеза разнообразных ароматических соединений, вторые – служат основой анилинокрасочной промышленности.

Реакции с выделением азота

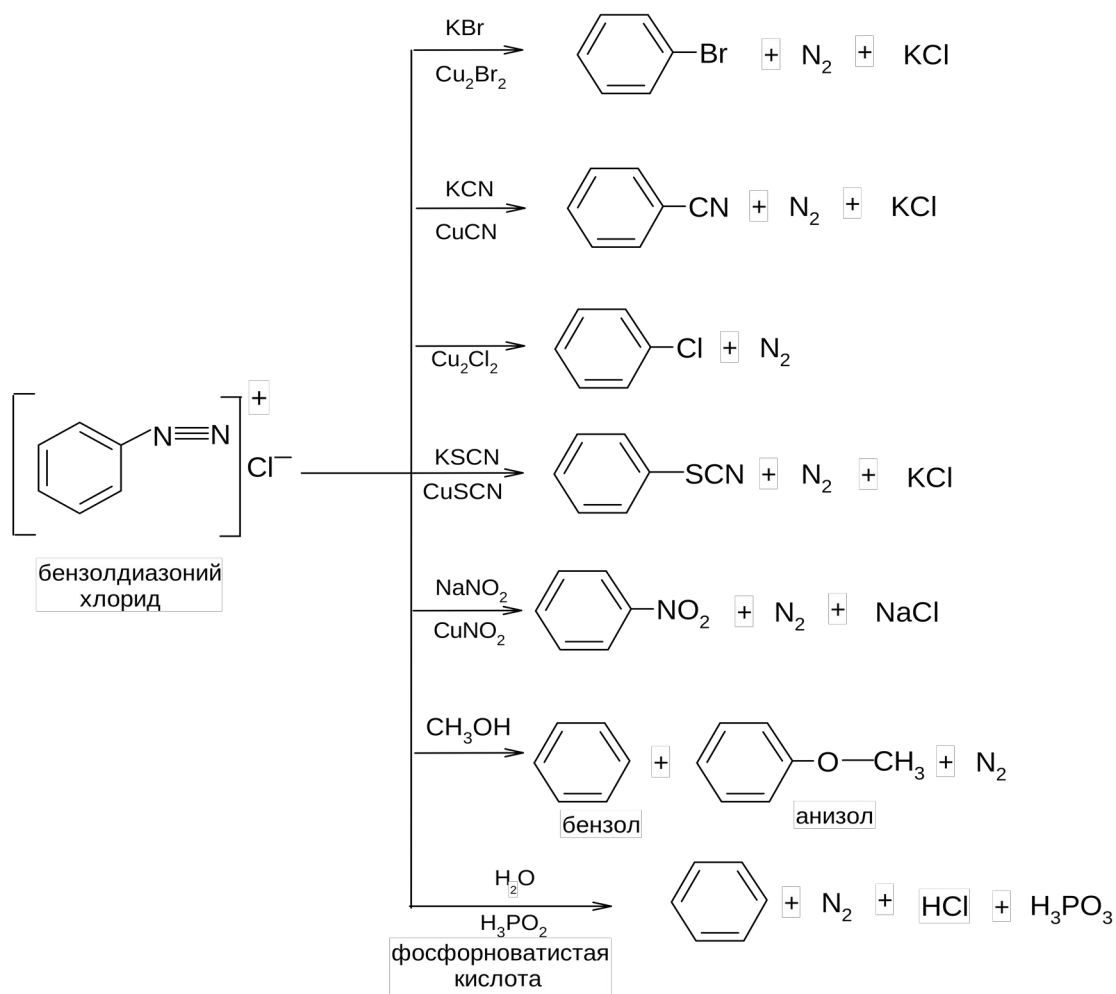
1. При кипячении кислых растворов солей диазония выделяется азот и образуются фенолы:



2. При нагревании солей диазония с иодидом калия диазогруппа замещается иодом:

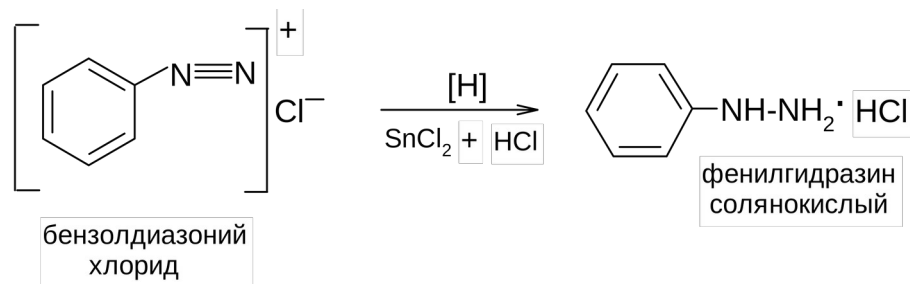


3. Замещение диазогруппы на другие атомы или группы требует применения в качестве катализаторов соответствующих солей меди или медного порошка. Ниже приводится несколько типичных реакций:

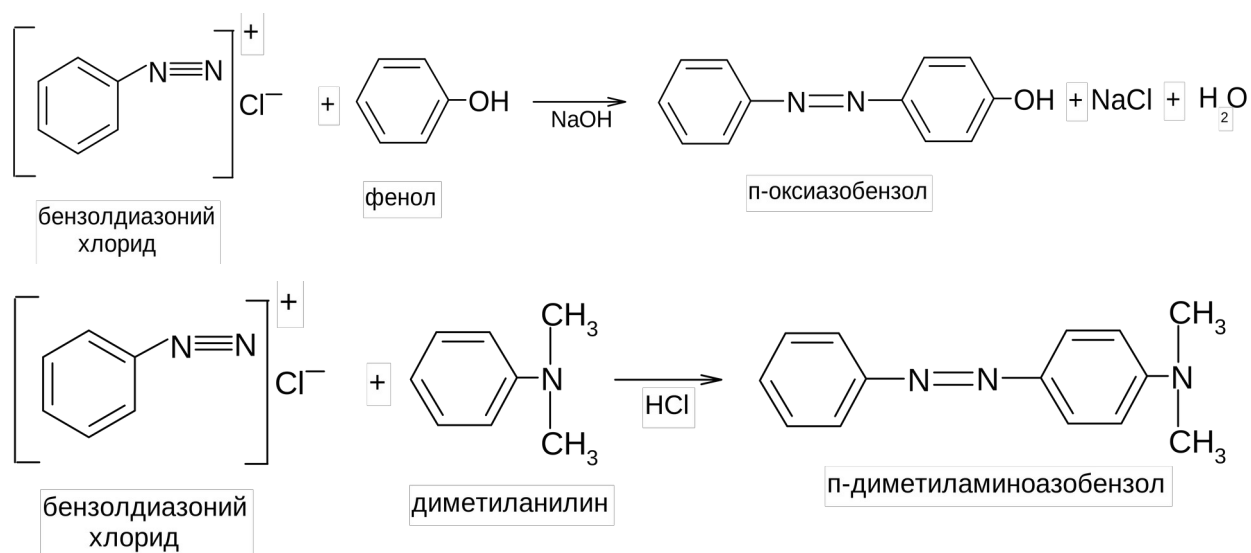


Реакции без выделения азота К реакциям диазосоединений без выделения азота относятся реакции восстановления и азосочетания.

1. Восстановление азосоединений. В мягких условиях соли диазония восстанавливаются с образованием солей фенилгидразинов:



2. Реакция азосочетания. Эта реакция легко протекает при действии солей диазония на фенолы в слабощелочном растворе и на ароматические амины в слабокислом растворе:



Азосочетание – реакция электрофильного замещения, аналогичная нитрованию, сульфированию и галогенированию. Активным радикалом является только диазокатион.

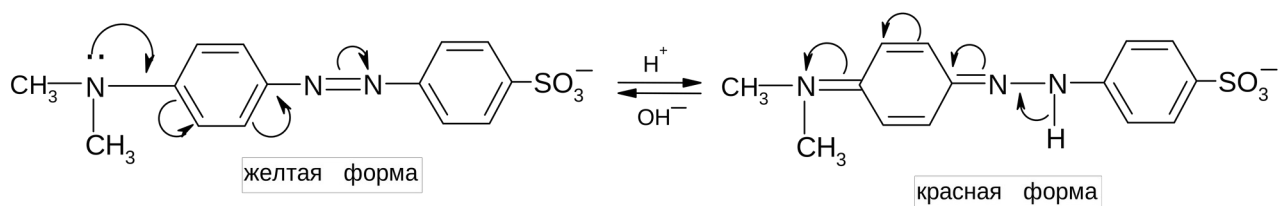
Диазокатион замещает водород только в ароматическом ядре, содержащем сильные электроно-донорные заместители (-OH, NH₂, NHR, NR₂).

Участвующие в реакции ароматические амины или фенолы называют азосоставляющими, а введенные в реакцию диазосоединения – диазосоставляющими.

Реакции азосочетания идут в пара-положения и только в редких случаях в орто-положения.

Наиболее интересная особенность азосоединений: все они окрашены. В зависимости от строения исходных азо- и диазосоставляющих можно получить азосоединения самой различной окраски. Многие из них обладают способностью закрепляться на различных материалах, сообщая им окраску. Такие вещества называют азокрасителями. Для азокрасителей характерно наличие двух типов функциональных групп: хромофорных и ауксохромных групп. Хромофорные группы, например -N=N-, способствуют поглощению света в видимой области спектра. Ауксохромные группы (гидрокси-, amino-) – углубляют цвет и способствуют связыванию красителей с волокном.

Многие азокрасители изменяют окраску с изменением pH среды. Это свойство позволяет использовать их в качестве индикаторов (например метилоранж):



Азокрасители часто получают непосредственно на волокне (ледяное крашение): сначала обрабатывают азосоставляющей, а затем наносят рисунок ледяным раствором какой-либо соли диазония.

Вопросы для самоконтроля:

1. Изобразите структурные формулы нитрометана, нитроэтана и нитропропана и укажите тип химической связи в этих соединениях.

2. Напишите структурные формулы нитросоединений состава $C_5H_{11}NO_2$ и назовите их.

3. Напишите структурные формулы нитросоединений, изомерных бутиловому эфиру азотной кислоты. Укажите первичные, вторичные и третичные нитросоединения.

4. Предложите способ получения нитроэтана из ацетилена. Напишите реакции нитроэтана с формальдегидом, азотистой кислотой, щелочью, восстановления.

5. Напишите структурные формулы всех возможных изомеров аминов состава $C_4H_{11}N$. Укажите первичные, вторичные и третичные амины.

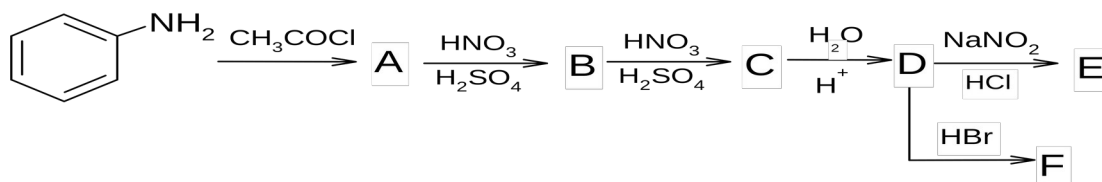
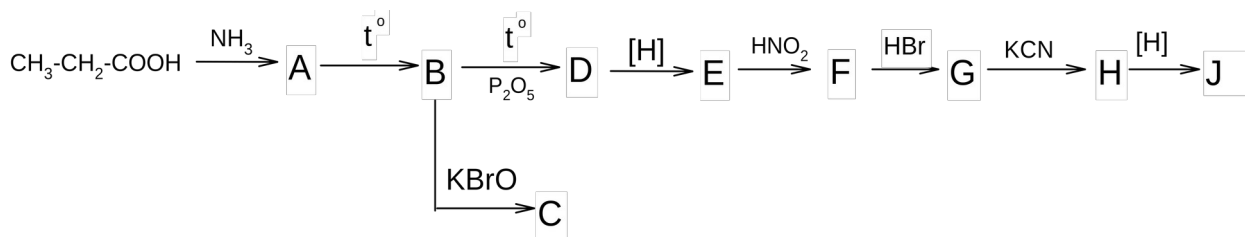
6. Предложите реакции, позволяющие осуществить следующие превращения:

а) этиленовый углеводород $\rightarrow$ 3-метил-2-бутанамин;

б) предельный углеводород $\rightarrow$ метил-трет-амиламин

Приведите реакции характерные для каждого из этих аминов.

7. Напишите уравнения реакций, соответствующие схеме; назовите все органические вещества:

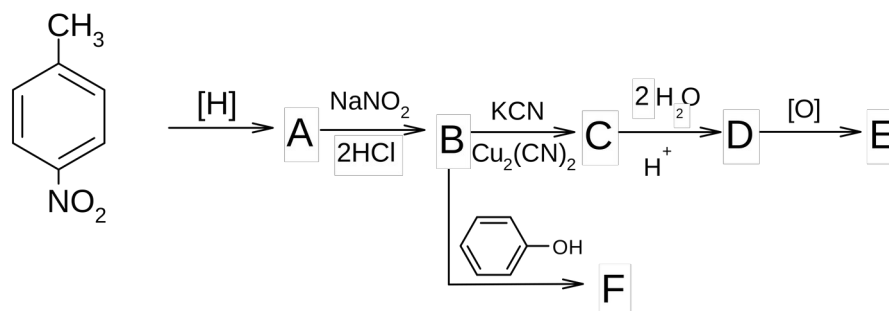


8. Напишите структурные формулы соединений: хлористый п-нитробензол-дiazоний, диазоаминобензол, п-аминоазобензол, 4(п-диметиламино-фенилазо)- бензолсульфоkислота.

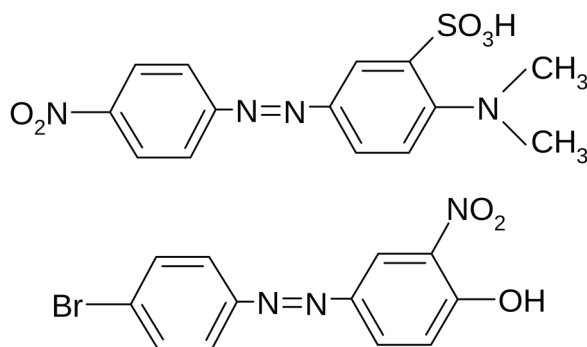
9. Из о-толуидина получите хлористый о-толуолдiazоний и напишите для него реакции с иодистым калием, метиловым спиртом при нагревании.

10. Получите хлористый п-нитробензолдiazоний из бензола и напишите для него реакции с последующими соединениями: CH_3OH ; $\text{KCN}/\text{Cu}_2(\text{CN})_2$; $\text{NaNO}_2/\text{CuNO}_2$; NaBH_4 ; KJ ; $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$.

11. Напишите уравнения реакций, соответствующие схеме; назовите все органические соединения:



12. Получите из бензола следующие азосоединения:



Примеры ОСТ-тестов:

Тема (8)Тест (1)Вес (4)Тип (1мм)

К первичным аминам относятся:

Анилин; метиламин; 1,4-диаминобутан

Аммиак; диметиламин

Тема (8) Тест (1)Вес (6)Тип (1мм)

Нитроалканы получают:

прямым нитрованием алканов по Коновалову; нуклеофильным замещением галогена;

окислением аминов

присоединением азотной кислоты к алкенам; действием концентрированной азотной кислоты на алканы

Тема (8) Тест (1)Вес (2)Тип (ч)

Органические амины, по степени замещения, делят на ... типа

[3]

Тема (8) Тест (1) Вес (4) Тип (1м)

Дiazосоединения устойчивы в:

ароматическом ряду

алифатическом ряду; алициклическом ряду

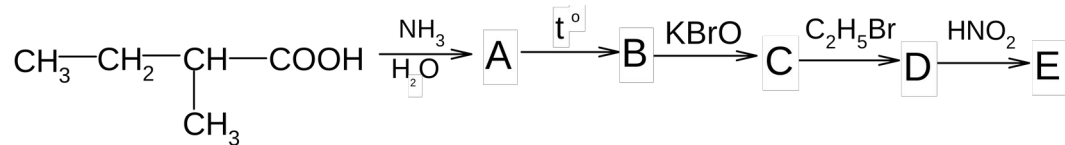
Тема (8) Тест (1)Вес (4)Тип (1мм)

К реакциям diaзосоединений с выделением азота относится взаимодействие: с цианидами меди; со спиртами; с водой

водородом; фенолом

Тема(8) Проверка(2) Вес(8) Тип(ч)

Определить относительную молекулярную массу соединения Е, полученного в схеме:



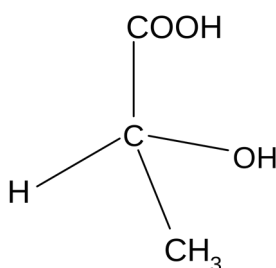
[130;130]

Тема: «Оптическая изомерия».

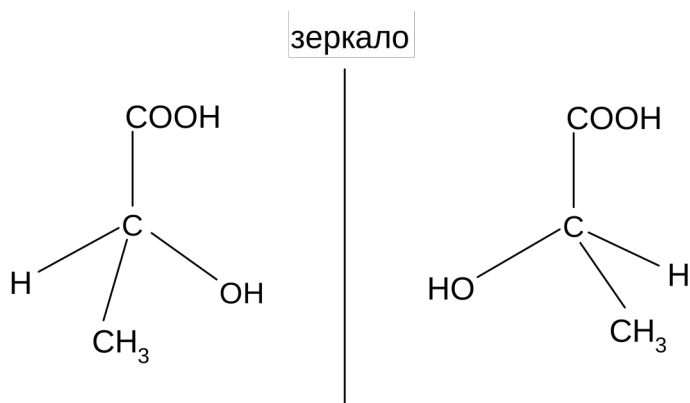
Гетерофункциональными органическими соединениями, или соединениями со смешанными функциями называют вещества, в молекулах

которых содержатся разнородные функциональные группы. К таким соединениям относятся гидрокси- и оксокислоты.

Одним из видов пространственной изомерии, или стереоизомерии, органических соединений, и в том числе гидроксикислот, является **оптическая изомерия**. Ее существование можно понять при рассмотрении тетраэдрической модели. Тетраэдр, в вершинах которого находятся разные заместители, не имеет ни одного элемента симметрии. Атом углерода, связанный с **четырьмя разными заместителями** называют **асимметрическим атомом углерода**.



Например: одно из простейших оптически активных веществ – молочная кислота $\text{CH}_3-\dot{\text{C}}\text{H}(\text{OH})-\text{COOH}$ существует в трех формах: правовращающая – обозначается знаком (+) перед формулой, левовращающая – знаком (–) и оптически неактивная – знаком (∇) или ($\pm$). Молочная кислота содержит асимметрический атом углерода и для нее возможны две формы (два изомера) молекулы, которые нельзя совместить в пространстве и которые относятся друг к другу как предмет к своему изображению в зеркале и называются **стереоизомерами**, а молекулы такого типа называются **хиральными**.

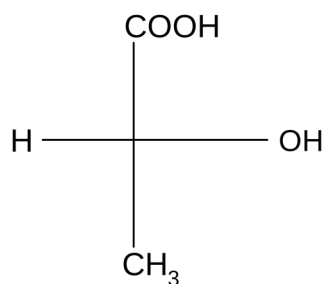


Такие стереоизомеры одинаковы по физическим и химическим свойствам и отличаются друг от друга только отношением к плоскополяризованному свету: они вращают его плоскость поляризации на одинаковую величину, но в противоположных направлениях. Кроме того, асимметрия молекул двух оптических изомеров часто проявляется в образуемых ими кристаллах, также относящихся друг к другу как предмет и его зеркальное изображение. Это свойство, позволило Луи Пастеру открыть явление оптической изомерии: обнаружив два типа кристаллов соли виноградной кислоты. Он разделил их и получил чистые изомеры.

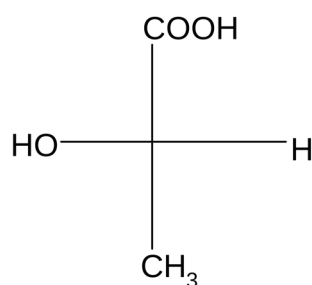
Пару зеркальных изомеров, отличающихся друг от друга как предмет и его отражение в зеркале, называют **оптическими антиподами**.

Способность веществ вращать плоскость поляризации света называется **оптической активностью**. Молочная кислота, вращающая плоскость поляризации света вправо, содержится в мышцах животных. Молочная кислота, вращающая плоскость поляризации света влево, образуется при ферментации сахарозы с помощью бактерий *Bacillus acidilactici*. Молочная кислота, полученная из кислого молока или синтетически, не вращает плоскость поляризации света. Эта кислота состоит из смеси равных количеств право- и левовращающих форм и называется **рацематом**.

Оптические изомеры изображаются с помощью **проекционных формул Фишера**. Эти формулы представляют собой проекции тетраэдрических моделей соответствующих молекул на плоскость чертежа. В этих формулах углеродная цепь располагается вертикально, причем группа наиболее отличная от метильной записывается вверху. Асимметрические атомы углерода не обозначаются символами, а только пересечением связей, по концам которых записываются соответствующие заместители.



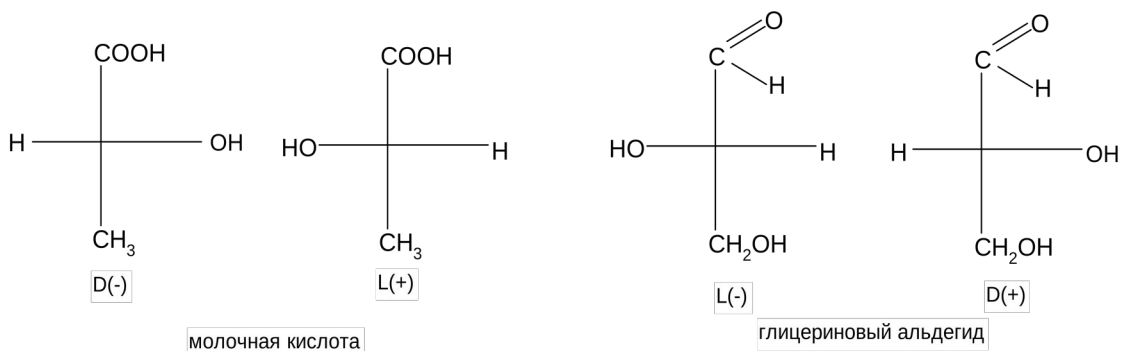
D(-)-молочная кислота



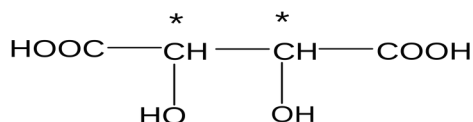
L(+)-молочная кислота

Обозначения D- и L- в названиях оксикислот указывают условно их конфигурацию, т.е. пространственное расположение заместителей вокруг асимметрического атома углерода. Обозначение D- получают те оксикислоты, у которых гидроксильная группа в проекционной формуле Фишера стоит справа; обозначение L – ставится, если гидроксильная группа в проекционной формуле оказывается слева.

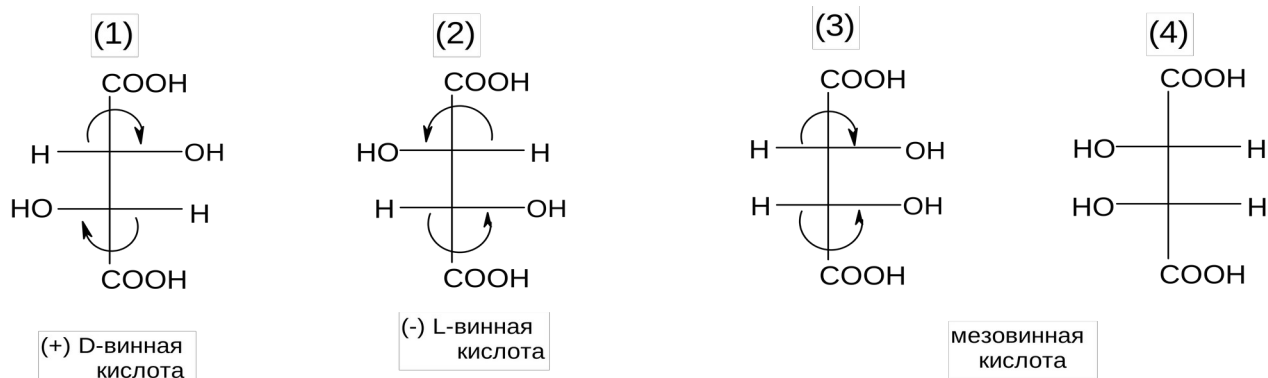
Между направлениями вращения и конфигурацией асимметрического центра нет *прямой зависимости*.



В молекуле винной кислоты имеется два одинаковых асимметрических атома углерода.



Общая формула расчета количества оптических изомеров $N=2^n$, где n – число асимметрических атомов углерода. Таким образом, для винной кислоты можно ожидать существование четырех оптически деятельных изомеров и двух рацематов. Эти изомеры винной кислоты можно изобразить следующими проекционными формулами:



Если первые два изомера (1); (2) обладают оптической активностью, а их проекции при повороте на 180° не совпадают, то изомеры 3 и 4 не обладают оптической активностью и их проекции при повороте на 180° совпадают, следовательно вещества (3) и (4) идентичны. Stereoизомер 3 недейтелен вследствие **внутренней компенсации вращения**. Вращение, вызываемое верхним тетраэдром, уничтожается противоположным по знаку и равным по величине вращением, обусловленным нижним тетраэдром. Следовательно, могут существовать соединения с асимметрическими углеродными атомами, но оптически недейтельные вследствие симметрии молекулы. Таким образом, **необходимым и достаточным** признаком **оптической активности** молекулы является ее **несимметричное** строение.

Первые две винные кислоты называются (+)- и (-)-винными кислотами, изомер (3) называется мезовинной кислотой, рацемат из первых двух изомеров – виноградной кислотой. (+)- и (-)-винные кислоты – оптические антиподы. По отношению к этим кислотам мезовинная кислота является диастереомером (но не их антиподом). Диастереомерами называются стереоизомеры молекул с несколькими асимметрическими атомами углерода имеющие больше различий, чем предмет и его зеркальное отражение, а следовательно и больше различий в физических свойствах.

Вопросы для самоконтроля:

Напишите проекционные формулы стереоизомеров названных соединений и найдите среди них антиподы, рацематы, мезоформы, диастереомеры:

а) винная кислота;

- б) треонин;
- в) 2,3-дихлорпентан;
- г) 2,3-дибромбутандиовая кислота;
- д) 2-амино-3-оксибутандиовая кислота;
- е) моноамид винной кислоты;
- ж) 2,3-диоксипентандиовая кислота;
- з) 2,4-диоксипентановая кислота;
- и) 2,4-диоксипентандиовая кислота;
- к) 2-хлор-3-аминобутандиовая кислота;

Примеры ОСТ-тестов:

Тема (9)Тест (1)Вес (4)Тип (1м)

Атом углерода, связанный с четырьмя разными заместителями называется ...

Асимметрическим

Насыщенным; ненасыщенным

Тема (9)Тест (1)Вес (4)Тип (мм)

Для треонина характерно наличие ...

Диастереомеров; двух рацематов; двух асимметрических центров

мезоформы

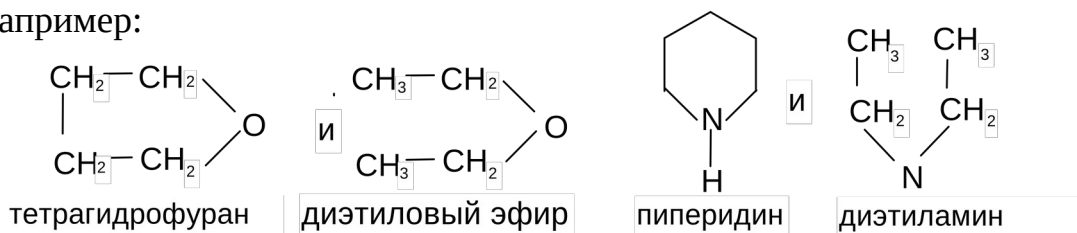
Тема: «Гетероциклические соединения». Гетероциклическими называют соединения, которые в своих молекулах содержат циклы, в образовании которых кроме атомов углерода, принимают участие и атомы других элементов – гетероатомы. Отсюда возникло и само название «гетеро» – разные. Наиболее важное значение имеют гетероциклы, содержащие атомы азота, кислорода, серы, хотя могут существовать гетероциклические соединения с самыми различными элементами, имеющими валентность не менее двух.

Гетероциклические соединения могут иметь в цикле 3,4,5,6 и более атомов. Однако наибольшее значение имеют пяти- и шестичленные

гетероциклы. В составе гетероциклов могут присутствовать два и более гетероатомов, как одинаковых, так и различных.

Свойства гетероциклов определяются не только природой имеющихся гетероатомов, но очень сильно зависят от характера связей в цикле. Гетероциклы, не содержащие кратных связей, как правило, по химическим и физическим свойствам, похожи на соответствующие алифатические соединения.

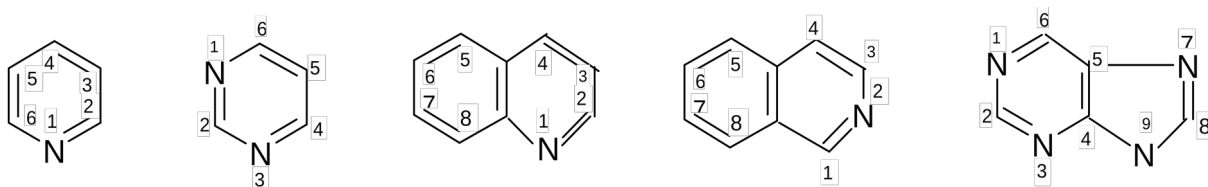
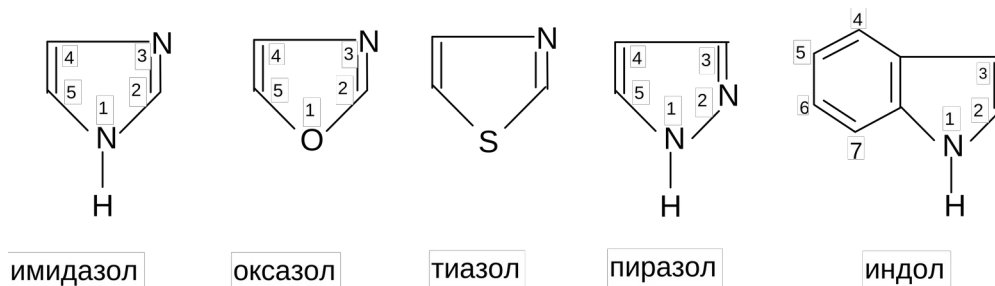
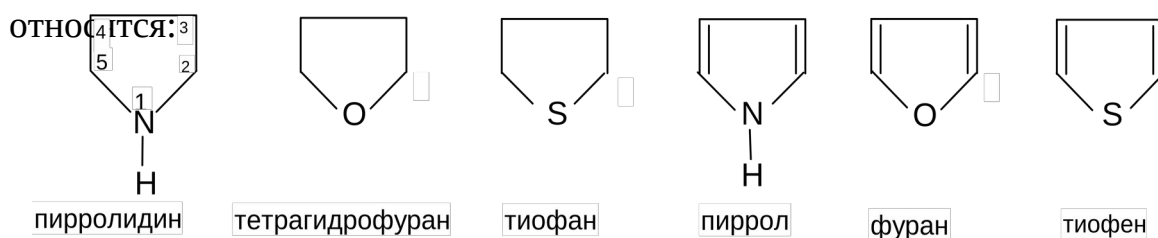
Например:



Практически реакции диэтилового эфира и соответствующие реакции тетрагидрофурана сходны между собой. Почти во всех реакциях пиперидин ведёт себя так же, как и диэтиламин. Во всех этих случаях реакционная способность определяется лишь природой гетероатома.

Но существует и другая, очень обширная группа гетероциклов, имеющих сопряжённые системы кратных связей. Такие гетероциклы напоминают своей устойчивостью и типами реакций бензол и его производные получили название *ароматических гетероциклов*.

К важнейшим родоначальникам гетероциклических соединений



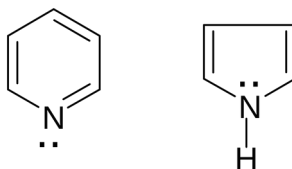
В гетероциклах с одним гетероатомом нумерацию начинают с этого гетероатома. Если в цикле имеется несколько гетероатомов, то их нумеруют в следующем порядке: O, S, NH, N. В пятичленных гетероциклах с одним гетероатомом положения 2,5 часто обозначают α , 3 и 4 – β . В шестичленных гетероциклах положения 2,6 обозначаются α , 3 и 5 – β , положение 4 – γ . Если в конденсированных системах гетероатом не находится рядом с местом конденсации циклов, нумерация начинается с атома, находящегося рядом с этим местом, и ведётся таким образом, чтобы номер гетероатома был наименьшим из возможных.

Нумерация цикла пурина сложилась исторически и не соответствует правилам.

Многие из гетероциклических соединений являются основой молекул алкалоидов, некоторых аминокислот, лежат в основе природных окрашенных веществ.

Согласно правилу Хюккеля, циклическая система обладает ароматическими свойствами, если она: а) содержит $(4n+2)$ обобществлённых электронов, б) имеет непрерывную цепь сопряжения.

Ароматический секстет образуется и у пятичленных гетероциклов группы пиррола и у шестичленных гетероциклов группы пиридина



Однако в гетероциклических системах природа этого секстета иная, чем у бензольного кольца. В образовании обобщённого электронного облака участвуют гетероатомы: в шестичленном цикле – 1 электрон; в пятичленном – свободная электронная пара гетероатома.

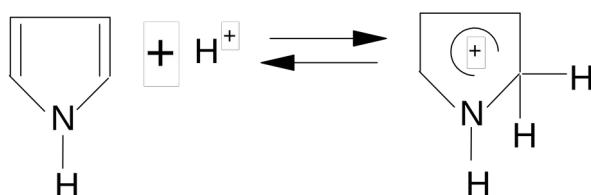
Пятичленные гетероциклы с одним гетероатомом проявляя ароматический характер, как и бензол, более склонны к реакциям замещения, чем к реакциям присоединения. Для них характерны реакции галогенирования, сульфирования, нитрования, Фриделя-Крафтса и т.д. Довольно устойчивы к окислителям и восстановителям. Однако стабильность секстетов электронов в молекуле бензола и молекуле пятичленных гетероциклов различна. Реакции замещения протекают, например, у тиафена легче, чем в бензоле. У пиррола и фурана ароматический характер проявляется слабее. Фуран ведёт себя в реакциях присоединения почти также, как обычные алифатические диены. Малая стабильность его секстета p – электронов проявляется и в склонности к раскрытию кольца. Для гетероциклов характерны также реакции обмена гетероатомов.

Химические свойства пятичленных гетероциклов определяются присутствием кратных связей, ароматического кольца и природой гетероатома. Наибольшее сходство между ними проявляется в реакциях обусловленных наличием двойных связей и ароматических структур.

Их химические превращения можно классифицировать следующим образом: реакции замещения; реакции присоединения, реакции окисления; кислотно-основные превращения, реакции расширения цикла, реакции замены гетероатома.

1. Кислотно-основные превращения.

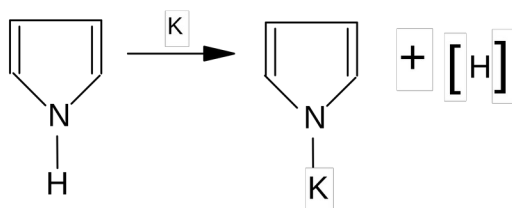
От кислотно-основных свойств гетероциклов зависят возможность и условия проведения других реакций. Фуран и пиррол при действии кислот легко протонируется по α -углеродному атому, утрачивая при этом ароматические свойства, так как в реакции солеобразования принимают участие электроны, входящие в ароматический секстет



При этом они теряют устойчивость и происходит или разрыв цикла, или полимеризация образующегося замещённого алкадиена.

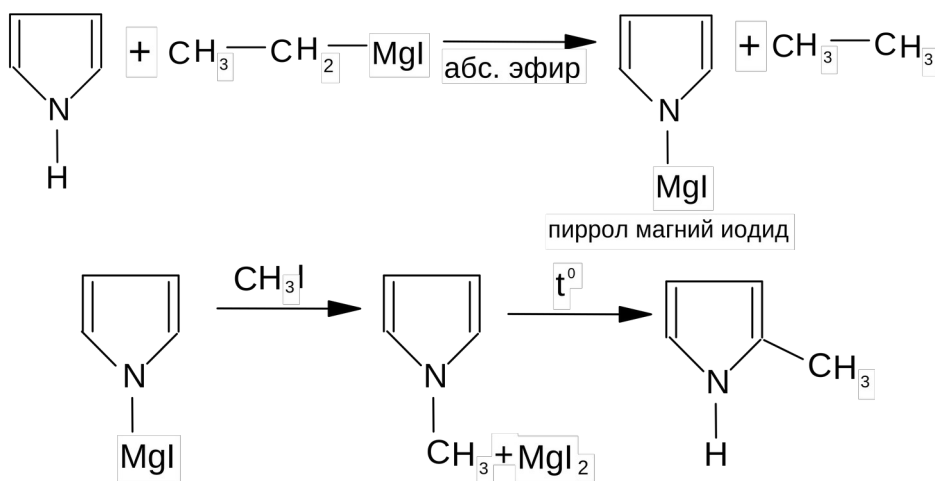
Тиофен устойчив к действию кислот.

б) Фуран и тиофен устойчивы к действию щелочей. Пиррол является очень слабой кислотой ($\kappa=5,4 \cdot 10^{-15}$). Он реагирует с калием, образуя соль пиррола.



Пиррол калий может быть получен сплавлением пиррола с едким калием. Соли других металлов получают в жидком аммиаке.

Различные реакции замещения в пиррольном ядре можно проводить используя металлические производные в качестве промежуточных продуктов. часто применяют пирролмагний, образующиеся при реакции пиррола с реактивами Гриньяра:



N-метилпиррол α -метил пиррол

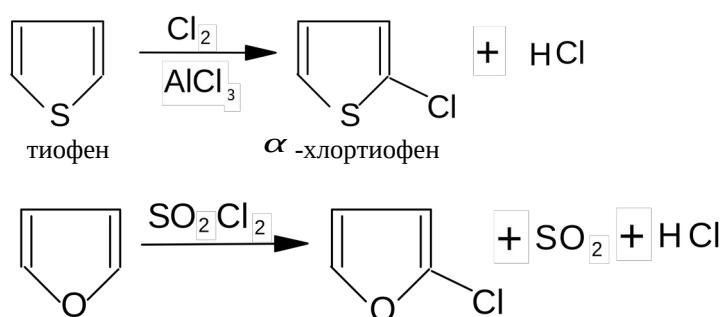
2. Реакции замещения.

Пятичленные гетероциклы вступают в обычные реакции для ароматических соединений реакции электрофильного замещения, причем легче, чем бензол.

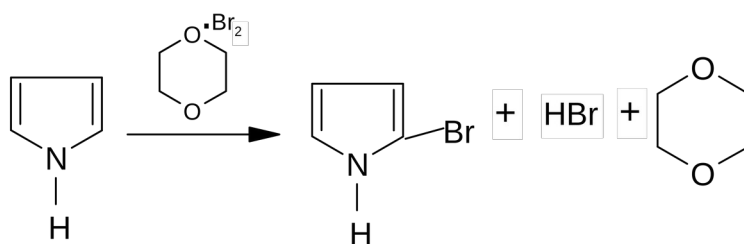
Замещения в первую очередь происходит в α -положение.

При выборе реагента и условий реакции необходимо учитывать ацидофобность фурана и пиррола. Причем производные этих гетероциклов (кислоты, карбонильные соединения) теряют ацидофобные свойства и могут вступать в реакции с обычными реагентами. Например: для нитрования и сульфирования фурана и пиррола необходимо применять комплексы соответствующих реагентов с пиридином или диоксаном, а для пирролкарбоновой кислоты и фурфурола можно использовать азотную и серную кислоты:

а) Галогенирование тиафена проводят в обычных для ароматических соединений условиях. Для хлорирования пиррола и фурана используют хлористый сульфурил, для бромирования комплекс брома с диоксаном.

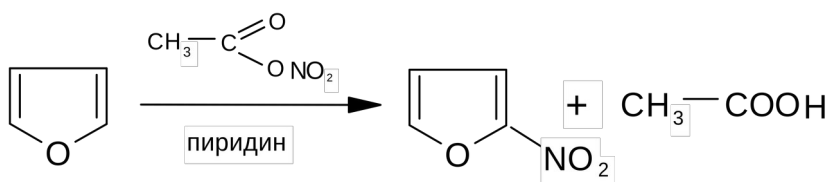


α -хлорфуран



α -бромпиррол

б) Нитрование азотной кислотой возможно для тиафена в мягких условиях. Фуран и пиррол нитруются при действии ацетилнитрата в пиридине:

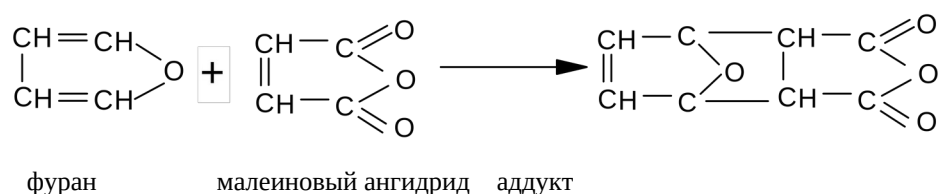


пирролидин

пиррол

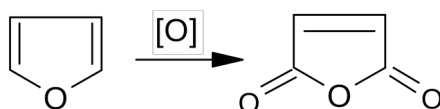
пирролин

б) Реакции диенового синтеза наиболее легко протекают с фураном, который реагирует как обычный диен, образуя аддукты:

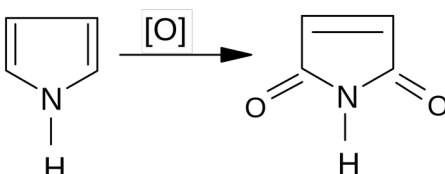


5. Окисление.

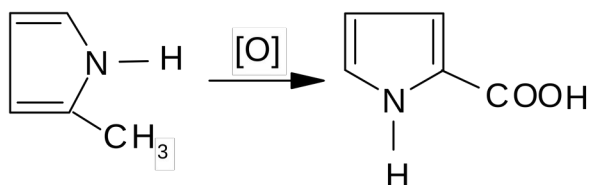
а) В условиях исключаяющих раскрытие кольца (в нейтральной или слабощелочной среде) фуран окисляется в малеиновый ангидрид, пиррол – в имид малеиновой кислоты, а алкилпирролы – в пирролкарбоновые кислоты:



малеиновый ангидрид



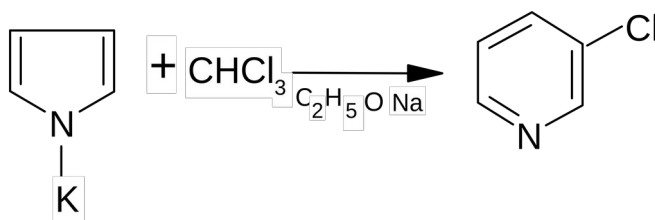
имид малеиновой кислоты



α -метилпиррол α -пирролкарбоновая кислота

6. Реакции расширения кольца.

Пиррольное кольцо превращается в пиридиновое при взаимодействии пирролкалия с хлороформом в присутствии этилата натрия:

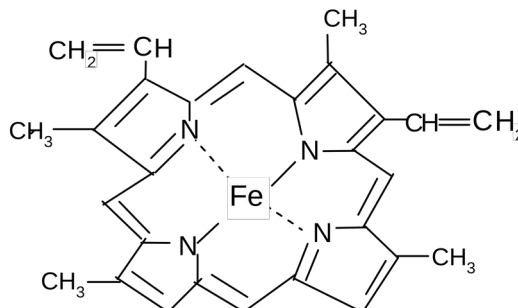


пиррол β -хлорпиридин

Среди пятичленных гетероциклов пиррол имеет исключительно важное значение для жизнедеятельности животных и растительных организмов, так как его ядро лежит в основе гема – простетической группы гемоглобина крови и хлорофилла – зеленого пигмента растений.

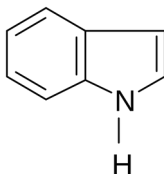
Красящее вещество крови гемоглобин является хромопротеидом, состоящим из белка глобина и собственно пигмента – гема $C_{34}H_{32}O_4N_4Fe$.

Основу гема крови составляет порфириновое кольцо, комплексно связанное с ионом железа.



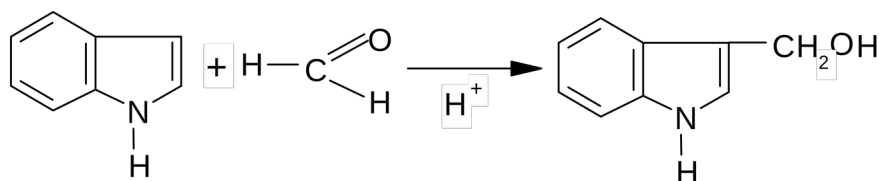
Близки по строению к гемму крови хлорофилл растений, витамин B_{12} .

Примером сконденсированных гетероциклических систем может служить **индол**:

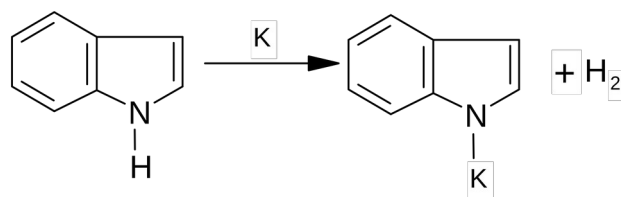


Индол найден в каменноугольной смоле; совместно со скатолом образуется при гниении белков.

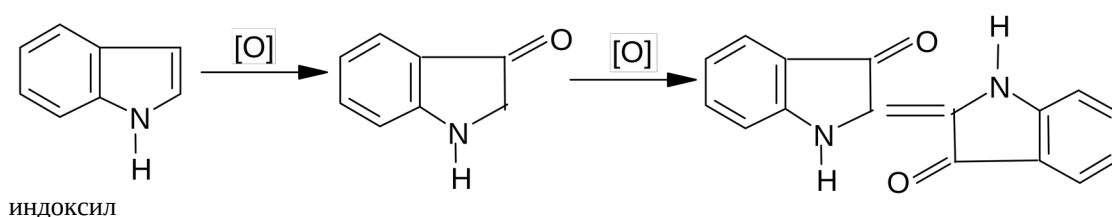
Индол обладает ароматическим характером. Максимальная электронная плотность проявляется в положении 3 (или β), куда и направляется в первую очередь любой электрофильный реагент.



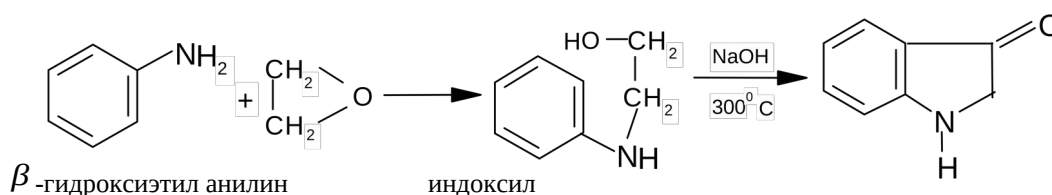
Индол, подобно пирролу, проявляет слабовыраженный кислый характер и образует индолкалий и индолнатрий



К производным индола относится и индиго, синий краситель, который можно получить мягким окислением индола:



Недавно был разработан непрерывный способ получения индоксила из анилина и окиси этилена



Наряду с индолом из каменноугольной смолы может быть выделен ещё один

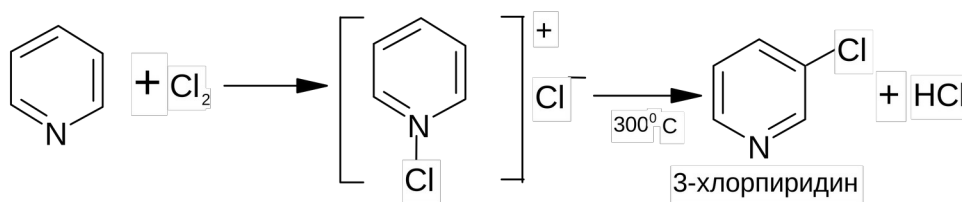
ароматический гетероцикл, называемый **пиридином** . Пиридин можно рассматривать как бензол, в котором трёхвалентная группа СН замещена атомом азота. Согласно теории строения должно существовать три монозамещённых и шесть или десять дизамещённых производных в зависимости от того, одинаковые или разные эти заместители. Монометилпиридины называются пиколинами, диметилпиридины – лутидинами, триметилпиридины – коллидинами.

Пиридин вступает в реакции присоединения, замещения, реагирует как третичный амин.

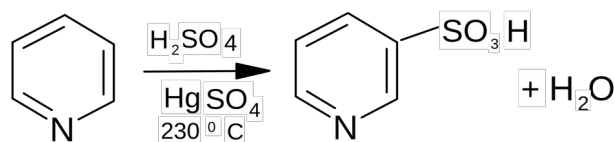
Ароматичность ядра пиридина выражена очень ярко. Он не разрушается бихроматом калия и азотной кислотой и термически устойчив. Распределение электронной плотности в ядре определяет прохождение электрофильных реакций в β – положение, нуклеофильных в α – и γ –.

Реакции электрофильного замещения.

1. Галогены при низких температурах присоединяются к пиридину с образованием N - галогенидов, которые при нагревании превращаются в β – галогенопиридины (300-400°C).

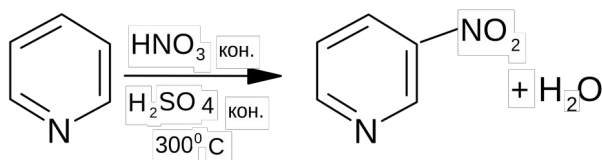


2. При нагревании пиридина с дымящейся серной кислотой до 220-230°C в присутствии сульфата ртути образуется пиридин-3-сульфоновая кислота (без катализатора реакция протекает при 300°C с низким выходом).



3-сульфопиридин

3. Нитрование пиридина также требует жёстких условий (нитрующая смесь при температуре 300°C)



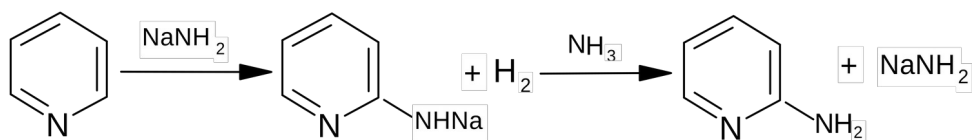
3-нитропиридин

4. Реакция Фриделя-Крафтса для пиридина не характерна.

Реакции нуклеофильного замещения.

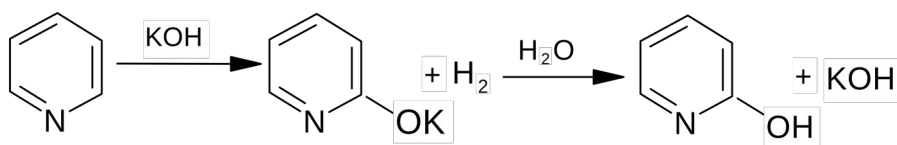
5. Обеднение электронной плотностью пиридинового кольца, затрудняющее электрофильное замещение, облегчает нуклеофильное замещение.

При нагревании пиридина с амидом натрия образуется аминопиридин (реакция Чичибабина):



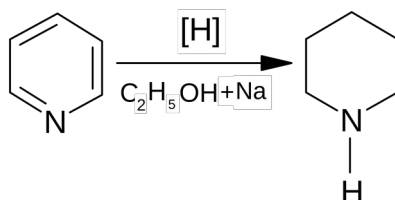
Реакция лучше всего идёт в жидком аммиаке.

6. При действии паров пиридина на сухое едкое кали при 250-300°C образуется α-гидроксипиридин:

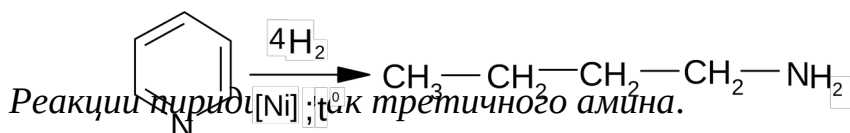


Реакции присоединения.

7. В отличие от бензола пиридин восстанавливается водородом в момент выделения с образованием пиперидина



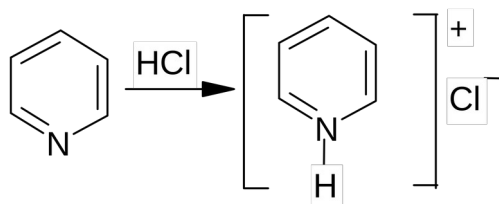
Если проводить каталитическое гидрирование, то реакция протекает с раскрытием кольца



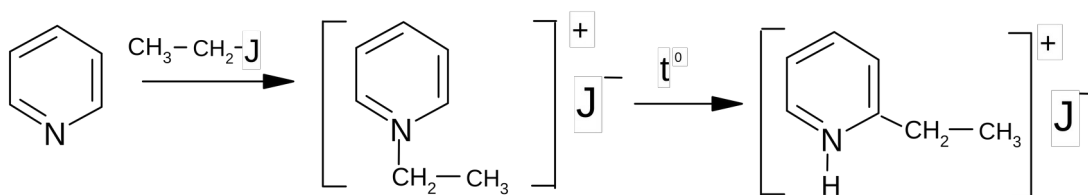
Реакции пиридина как третичного амина.

В связи с тем, что свободная электронная пара атома азота не участвует в образовании ароматического секстета электронов ядра пиридина, он проявляет свойства основания.

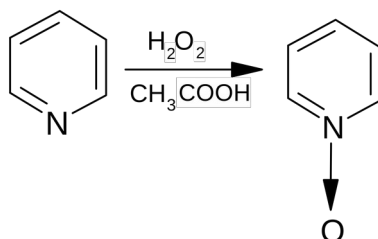
8. Пиридин и его гомологи легко образуют соли с кислотами, такими, как соляная, бромистоводородная, серная и др.:



9. Пиридин как третичный амин легко присоединяет галогеналкилы с образованием галогеналкилатов. При нагревании галогеналкилатов алкильные радикалы переходят от атома азота к углероду в α -положении.

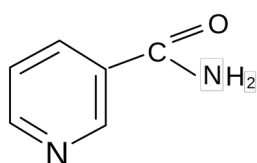


10. При обработке пиридина в уксуснокислом растворе пероксидом водорода образуется N – оксид:

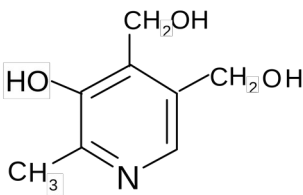


N-оксид пиридина

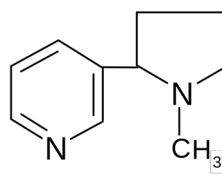
Наиболее важными с точки зрения роли в биохимических процессах являются следующие производные пиридина:



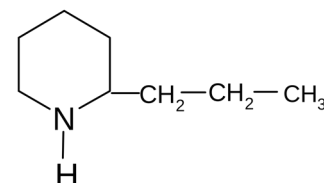
никотинамидпиридоксол
витамин PP



никотин
витамин B₆

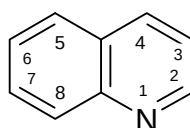


кониин



алкалоиды

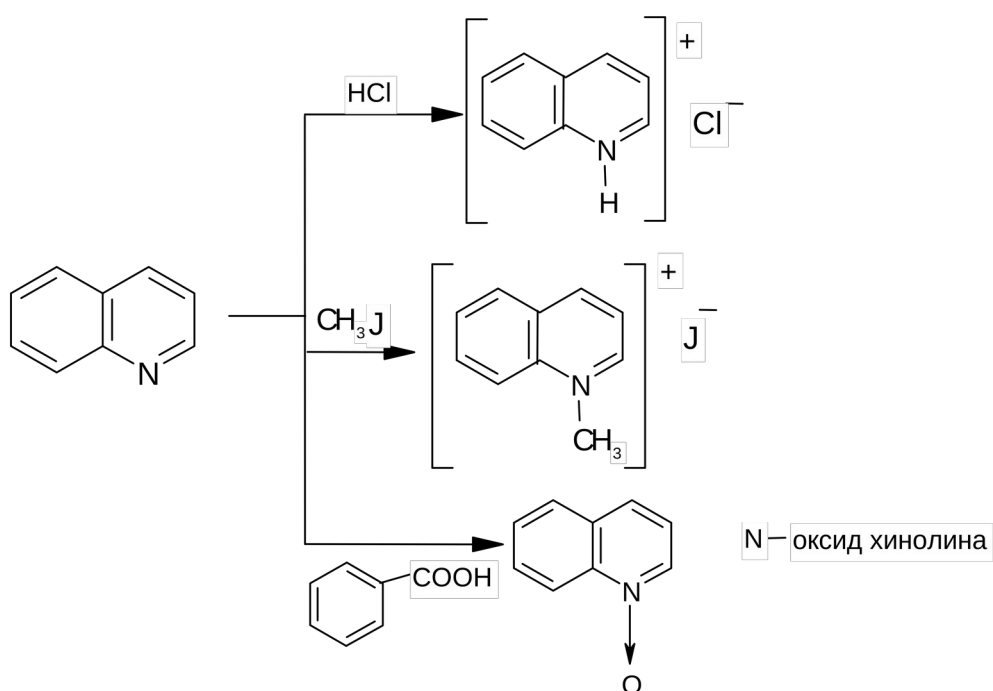
Хинолин можно рассматривать как α , β – бензопиридин:



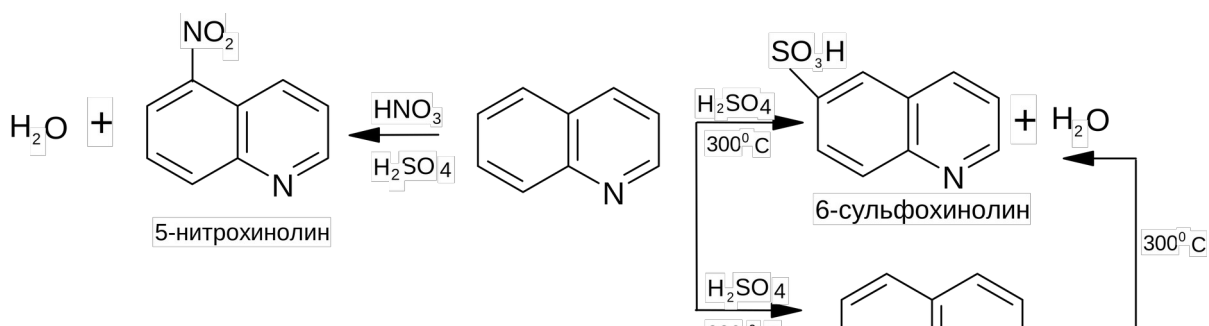
Хинолин впервые выделен из продуктов перегонки каменноугольной смолы. Цикл хинолина является основной частью молекул большой группы алкалоидов, главные из которых относятся к группе хиинина.

По химическим свойствам хинолин подобен пиридину.

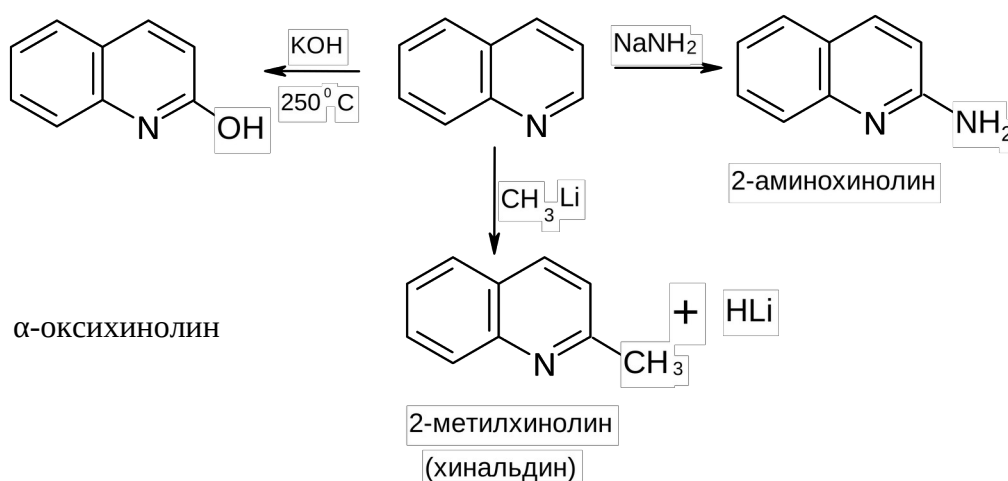
1. Подобно пиридину, хинолин образует соли (гидрохлориды, сульфаты, нитраты, пикраты и т.п.), четвертичные аммониевые соли и *N* - оксид:



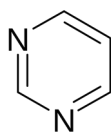
2. Электрофильные реагенты, легче реагирующие с бензолом, чем с пиридином, атакуют бензольное кольцо:



3. При действии нуклеофильных реагентов замещение идёт в пиридиновое кольцо

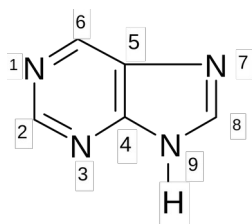


Пиримидин относится к группе шестичленных гетероциклических соединений, содержащих два атома азота.



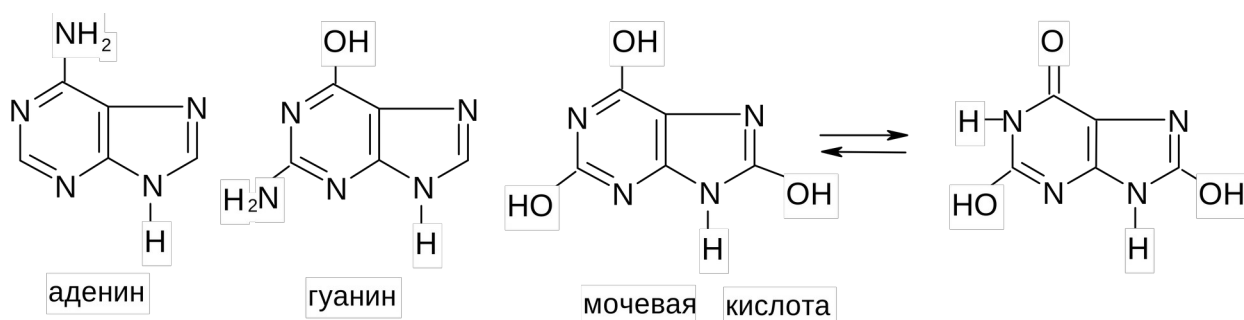
Сам пиримидин обладает ароматическим характером и представляет собой устойчивое легкоплавкое вещество ($t_{\text{пл}}=22^{\circ}\text{C}$ и $t_{\text{кип}}=124^{\circ}\text{C}$); Он легко растворим в воде и даёт соли с одним эквивалентом кислоты. Последнее характерно для всех гетероциклов, содержащих несколько атомов азота со свободными электронными парами. Протонизация одного из них настолько понижает основность другого вследствие взаимного влияния в общей ароматической системе, что дальнейшее солеобразование становится практически невозможным.

Пурин представляет собой ароматический гетероцикл, образованный сконденсированными по общему ребру ядрами пиримидина и имидазола. Нумерация ядра не отвечает общим правилам для конденсированных систем.



Восемь p-электронов и неподелённая электронная пара атома азота в положении 9 образуют электронное облако, придающее пурину и его производным ароматический характер. Пурин проявляет основные свойства, устойчив к действию окислителей, хорошо растворим в воде, температура плавления 217°C.

Наибольшее значение имеют окси- и аминопроизводные пурина, для которых характерна кето-енольная таутомерия:



Мочевая кислота является конечным продуктом обмена пуринов в живых организмах и выводится из организма с мочой. Мочевая кислота проявляет кислый характер и даёт кислые и средние соли, реагируя по двум окси группам.

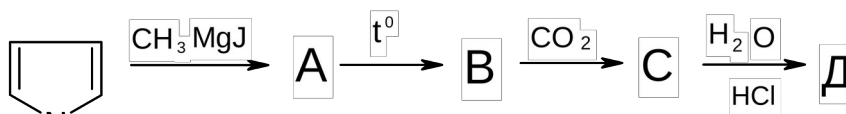
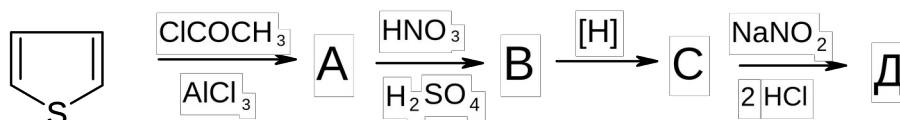
Аденин и гуанин являются составными частями нуклеиновых кислот, полифосфатов (АТФ, ГТФ); аденин, кроме того, входит в состав ряда коферментов.

Вопросы для самоконтроля:

1. Напишите структурные формулы следующих соединений: 2,5-диметилфуран, 2-бромтиофен, 3-гидроксипиррол, 2-аминопиридин, 3-пиридинсульфокислота, 8- гидроксихинолин ,4- индолкарбоновая кислота, гуанин, урацил.

2. Получите фуран из 2-фуран карбоновой (пирослизевой) кислоты. Напишите для фурана реакции нитрования, ацилирования, сульфирования.

3. Напишите уравнения реакций, соответствующие схеме, назовите органические вещества:



4. Для фурана и теофена напишите реакции:

а) электрофильного замещения, в) присоединения .

5. Получите из пиридина никотиновую кислоту. Для никотиновой кислоты напишите реакции с PCl_5 , а затем NH_3 .Назовите органические соединения.

6. Из пиридина получите 2- хлорпиридин и напишите для него реакции с CH_3ONa , KSH , $\text{NH}_2\text{-NH}_2$, NH_3 .

7. Приведите схему получения индиго из бензола через стадию образования антраниловой кислоты, восстановите синее индиго и укажите область его применения.

8. Напишите реакции взаимодействия пиперидина с HCl , HNO_2 , $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$, CH_3J .

9. Сравните свойства пиридина и пиперидина.

10. Напишите уравнения реакций хинолина CH_3J , NaNH_2 , KOH , HNO_3 .

Примеры ОСТ-тестов:

Тема (10) Тест (1) Вес (4) Тип (1м)

Для фурана, тиафена, пиррола характерны реакции...

электрофильного замещения; окисления; присоединения водорода; обмена гетероатома

нуклеофильного замещения.

Тема (10) Тест (1) Вес (4) Тип (1м)

Для пиридина реакции нуклеофильного замещения протекают легче, чем для ...

бензола

галогеналкилов

Тема (10) Тест (1) Вес (4) Тип (1м)

Ароматичность гетероциклов определяется правилом ...

Хюккеля

Марковникова; Бутлерова

Тема (10) Тест (1) Вес (4) Тип (1м)

К гетероциклическим соединениям относятся ...

соединения, в образовании циклов которых, помимо атомов углерода участвуют атомы других элементов

соединения циклы которых состоят только из атомов углерода

соединения циклы которых состоят только из атомов кремния

Рекомендуемая литература

Основная:

- Коровин, Николай Васильевич. Общая химия : учебник для вузов / Н.В. Коровин. - 13-е изд., перераб. и доп. - Москва : Академия, 2011. - 488, [1] с. : ил. ; 24. - (Высшее профессиональное образование. Бакалавриат). - Гриф: Рек. МО. - Библиогр.: с. 485. - Предм. указ.: с. 476-484. - Прил.: с. 461-473. - 1500 экз. - ISBN 978-5-7695-8015-4.
- Травень, В. Ф. Органическая химия : учебник для вузов : [в 2 т.] / В. Ф. Травень, Т. 1. - М. : Академкнига, 2006. - 727 с. : ил. - (Учебник для вузов). - Библиогр.: с. 705-708. - Предм. указ.: с. 709-727. - ISBN 5-94628-068-6. - ISBN 5-94628-171-2

. Дополнительная:

- Петров А.А. Органическая химия: Учебник для вузов. Рек.МО./ Х.В.Балаян, А.Т.Трощенко; Под.ред. М.Д.Стадничука. - 5-е изд., перераб. и доп. - СПб:Иван Федоров, 2002. - 624с.: ил. - с598
- Травень, В. Ф. Органическая химия : учебник для студентов вузов : [В 2 т.] / В. Ф. Травень, Т. 2. - М. : Академкнига, 2005. - 582 с. : ил. - (Учебник для вузов). - Библиогр.: с. 562-564. - Указ.: с. 565-582. - ISBN 5-94628-068-6. - ISBN 5-94628-172-0
- Хаханина, Т. И. Органическая химия : учебное пособие / Т. И. Хаханина, Н. Г. Осипенкова. - Москва : Юрайт : Высшее образование, 2010. - 395, [1] с. : ил. ; 22. - (Основы наук). - Библиогр.: с. 396. - ISBN 978-5-9916-0516-8. - ISBN 978-5-9692-0828-5
- Иванов, В. Г. Практикум по органической химии : учеб. пособие / В. Г. Иванов, О. Н. Гева, Ю. Г. Гаверова. - М. : ACADEMIA, 2002. - 288 с. - (Высшее образование). - Библиогр.: с. 286. - ISBN 5-7695-0586-9
- Грандберг И. И. Органическая химия. М.: Дрофа, 2002, 671 с
- Марцоха Б. К. Методические указания к практическому занятию на тему «Классификация и номенклатура органических соединений» Ставрополь, 2003.