

ВЫСШЕЕ

ОБРАЗОВАНИЕ

М. В. Ключев, М. Г. Абдуллаев

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УМО ВО
РЕКОМЕНДУЕТ

 **Юрайт**
ИЗДАТЕЛЬСТВО

М. В. Ключев, М. Г. Абдуллаев

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ ДЛЯ ВУЗОВ

*Рекомендовано Учебно-методическим отделом высшего образования
в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по естественнонаучным направлениям*

**Книга доступна на образовательной платформе «Юрайт» urait.ru,
а также в мобильном приложении «Юрайт.Библиотека»**

Москва ■ Юрайт ■ 2022

УДК 547(075.8)

ББК 24.2я73

К52

Авторы:

Клюев Михаил Васильевич — профессор, доктор химических наук, профессор кафедры фундаментальной и прикладной химии Ивановского государственного университета;

Абдуллаев Махрам Гасанович — профессор кафедры физической и органической химии химического факультета Дагестанского государственного университета.

Клюев, М. В.

К52 Органическая химия : учебное пособие для вузов / М. В. Клюев, М. Г. Абдуллаев. — Москва : Издательство Юрайт, 2022. — 231 с. — (Высшее образование). — Текст : непосредственный.

ISBN 978-5-534-14691-2

В издании рассмотрены основы органической химии: номенклатура, теория строения, получение и химические свойства основных классов органических соединений. Приведены вопросы для самоподготовки и контрольных работ.

Соответствует актуальным требованиям федерального государственного образовательного стандарта высшего образования.

Для студентов нехимических специальностей высших и средних учебных заведений, а также учащихся старших классов средней школы.

УДК 547(075.8)

ББК 24.2я73

Оглавление

Введение.....	6
Тема 1. Предмет и история развития органической химии	8
1.1. Краткая история развития органической химии	9
1.2. Теория химического строения органических соединений А. М. Бутлерова	10
Тема 2. Современная теория строения органических соединений	12
2.1. Изомерия	12
2.2. Валентность и валентные состояния некоторых атомов. Теория гибридизации и гибридные орбитали.....	12
2.3. Химическая связь. Природа химической связи в органических соединениях.....	15
2.4. Полярные (электронные) эффекты в органических соединениях.....	19
2.5. Классификация органических реагентов и реакций	20
2.6. Строение органических соединений.....	21
2.7. Номенклатура органических соединений	22
2.7.1. Номенклатура алифатических углеводородов	25
2.7.2. Номенклатура ароматических углеводородов	30
2.7.3. Номенклатура функциональных производных.....	31
Тема 3. Алканы (алифатические, парафиновые, предельные или насыщенные углеводороды)	33
<i>Вопросы и задания для самостоятельной работы.....</i>	<i>43</i>
Тема 4. Алициклические соединения (циклические, замкнутые насыщенные или ненасыщенные углеводороды).....	45
Тема 5. Алкены (непредельные или ненасыщенные, этиленовые углеводороды).....	47
5.1. Строение алкенов	48
5.2. Химические свойства	49
<i>Вопросы и задания для самостоятельной работы.....</i>	<i>56</i>
Тема 6. Алкадиены (диеновые углеводороды)	59
Тема 7. Алкины (ацетиленовые углеводороды)	62
<i>Вопросы и задания для самостоятельной работы.....</i>	<i>65</i>

Тема 8. Арены (ароматические углеводороды)	67
Вопросы и задания для самостоятельной работы.....	74
Тема 9. Многоядерные ароматические соединения	76
Тема 10. Галогеналкилы (алкилгалогениды)	80
Вопросы и задания для самостоятельной работы.....	82
Тема 11. Галогенарилы	84
Тема 12. Спирты (одноатомные спирты).....	88
Вопросы и задания для самостоятельной работы.....	93
Тема 13. Фенолы	96
Вопросы и задания для самостоятельной работы.....	100
Тема 14. Гликоли (двухатомные спирты)	102
Тема 15. Простые эфиры	106
Тема 16. Оксиды (внутренние эфиры)	108
Вопросы и задания для самостоятельной работы.....	109
Тема 17. Альдегиды и кетоны	111
Вопросы и задания для самостоятельной работы.....	119
Тема 18. Ароматические альдегиды и кетоны.....	122
Вопросы и задания для самостоятельной работы.....	126
Тема 19. Карбоновые кислоты.....	128
Вопросы и задания для самостоятельной работы.....	136
Тема 20. Ароматические карбоновые кислоты	139
Вопросы и задания для самостоятельной работы.....	142
Тема 21. Аминокислоты	145
Тема 22. Двухосновные кислоты	153
Тема 23. Нитросоединения и амины	156
23.1. Нитросоединения	156
23.2. Амины	157
Вопросы и задания для самостоятельной работы.....	159
Тема 24. Нитроарены	162
Тема 25. Ароматические амины	165
Тема 26. Соединения, содержащие серу	172
Тема 27. Сульфокислоты ряда бензола.....	175
Тема 28. Углеводы	178
Вопросы и задания для самостоятельной работы.....	192
Тема 29. Гетероциклические соединения	194

Темы контрольных работ.....	208
Примерный перечень вопросов к экзамену по органической химии.....	209
Литература.....	213
Новые издания по дисциплине «Органическая химия» и смежным дисциплинам	214
Приложение 1. Некоторые определения	216
Приложение 2	219
Приложение 3	220
Приложение 4	227
Приложение 5	229
Приложение 6	231

Введение

Курс «Органической химии» базируется на основе изучения «Общей химии» и, частично, «Физики». В свою очередь, на его основе организуется изучение курса «Биологической химии» — фундаментальной дисциплины для подготовки специалистов-биологов широкого профиля. Без знаний химических основ биологических и биохимических процессов современного биолога представить невозможно.

Данное издание написано на основе конспекта курса лекций по органической химии, который авторы читают студентам специальности «Биология» института математики, информационных технологий и естественных наук Ивановского государственного университета и биологического факультета Дагестанского государственного университета. Разумеется, оно не может заменить сами лекции: на них материал дается шире и разбирается более подробно. К тому же, на лекциях студенты могут разрешить спорные моменты, что называется, «по горячим следам», не дожидаясь консультаций. Издание составлено в виде комбинированного материала, где представлены лекции, схемы основных реакций органических веществ, задания для самостоятельной работы студентов и т. д. В них представлены общие и уникальные свойства классов веществ в соответствии с рабочей программой. Химический язык — номенклатура — дается в начале и касается сразу всех классов органических соединений. Далее рассматриваются современная теория строения органических соединений, получение и химические свойства отдельных классов соединений и их взаимосвязь друг с другом.

В учебном плане органическая химия предваряет важнейший для современного биолога курс биохимии. Поэтому в издании фрагментарно разбираются такие классы органических соединений, как аминокислоты, гетероциклы, углеводы. Более подробно они рассматриваются в курсе «Биохимия и молекулярная биология».

При изучении данного курса органической химии студент должен овладеть следующими компетенциями:

знать

- общие закономерности процессов органической химии,
- номенклатуру, классификацию и изомерию органических соединений,
- физико-химические свойства, значение органической химии как основы живой материи,

- фундаментальные биохимические процессы, базирующиеся на законах органической химии,
- современные тенденции развития и достижения органической химии для понимания и практического применения биохимических процессов, протекающих в живой материи,
- роль атома углерода и других органоенов в формировании структурных элементов живой материи,
- химические особенности органоенов, которые определяют их роль в биологии,
- иметь представление о современном лабораторном оборудовании, применяемом для изучения физико-химических основ живой материи;

уметь

- воспринимать, анализировать и обобщать полученную при изучении органической химии информацию как фундаментальную основу живой материи,
- оценивать возможности современных теоретических и экспериментальных методов органической химии,
- использовать в своей профессиональной деятельности учебную, научную и справочную литературу по органической химии,
- использовать теоретические знания для проведения и интерпретации экспериментальных исследований,
- планировать, проводить, систематизировать и анализировать лабораторные исследования по органической, биологической и медицинской химии,
- использовать современную компьютерную технику и программное обеспечение для формирования структур и реакций органических молекул, компьютерное моделирование процессов органической, биологической и медицинской химии;

владеть

- навыками анализа, синтеза, обобщения и сравнения изученного материала,
- методами проведения лабораторных химических, биохимических и медицинских исследований на основе процессов органической химии,
- навыками работы с учебной, научной и справочной литературой по органической химии,
- навыками практического применения изученного материала для изучения физико-химических процессов живой материи,
- навыками компьютерного моделирования процессов органической, биологической и медицинской химии.

Тема 1

ПРЕДМЕТ И ИСТОРИЯ РАЗВИТИЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Органическая химия — это наука об углеводородах и их производных. Органические вещества, в отличие от неорганических, содержат в молекуле один или несколько (часто много) атомов углерода. При этом простые неорганические вещества, CO , CO_2 , H_2CO_3 и ее соли, не обладают свойствами органических соединений, поэтому их изучают в курсе неорганической или общей химии. Углерод является основным элементом органических веществ. На этом основании А. М. Бутлеров дал определение органической химии как химии соединений углерода. Помимо атомов углерода в состав органической молекулы входят, почти всегда, атомы водорода, очень часто — кислород, азот и галогены, реже — сера, фосфор и некоторые металлы. Так как эти элементы составляют основу живой материи, то их называют органогенами.

Простейшие представители органических соединений, например алканы, содержат только атомы углерода и водорода. При этом, замещая один или несколько атомов водорода в алканах, можно получить огромное количество производных. В связи с этим органической химии можно дать определение как химии углеводородов и их производных, которые могут содержать элементы всей таблицы Д. И. Менделеева.

Характерными особенностями этой науки являются:

— многообразие и многочисленность органических соединений. По современным данным известны десятки миллионов органических веществ, и список их ежедневно пополняется. Конечно, это определяются уникальной природой атомов углерода, которые соединяются не только с атомами другой природы, но и друг с другом, образуя линейные, разветвленные, циклические структуры, содержащие одинарные, двойные или тройные связи;

— сложность и своеобразие органических соединений. Например, сложностью молекул определяются такие важнейшие характеристики вещества, как температура плавления и кипения. Свообразие определяется, например, горючестью подавляющего большинства органических веществ. Органические соединения могут претерпевать разнообразные химические превращения, при

этом скорости реакций в силу ковалентности связей, как правило, небольшие, а механизмы реакций сложнее. Кроме того, в органической химии такие понятия и закономерности, как изомерия, гомология, электронные эффекты и др.

По-видимому, органические вещества появились на Земле гораздо позже неорганических, и это способствовало зарождению живой материи. Следовательно, органическая химия является наукой о более высокой форме организации материи. Однако неорганическая и органическая химия функционирует по одним и тем же фундаментальным законам природы, поэтому проводить резкую грань между ними не следует.

Органическая химия имеет в современном мире большое практическое значение и ее роль повышается с каждым годом. Без преувеличения можно сказать, что она является основой современных экономик, это — газ, нефть, уголь, древесина, пластмассы, каучуки, волокна, лекарственные вещества и др.

1.1. Краткая история развития органической химии

История развития органической химии практически определяется двумя последними столетиями, поэтому ее считают молодой, но динамично развивающейся наукой. Однако это не означает, что человек ранее был не знаком с органическими веществами и их превращениями. Уже на заре цивилизации люди, хотя и неосознанно, умели получать различные органические вещества или их сложные смеси, в основном из природных источников, например уксус, целебные и обезболивающие напитки, мази, бальзамы, мыло, душистые смеси и др. Однако получать вещества в индивидуальном виде они не могли, поэтому все вещества до XIX в. делили на три группы — минеральные, растительные и животные.

В начале XIX в. было установлено, что растительные и животные вещества состоят из одних и тех же элементов, главным из которых является углерод. По предложению Й. Я. Берцелиуса в 1807 г. эти вещества стали называть органическими, а науку, их изучающую, — органической химией. Соответственно, вещества, характерные для неживой природы, стали называть неорганическими, и вплоть до 20-х гг. XIX в. считалось, что из неорганических веществ невозможно получить органические — эта теория известна в науке как виталистическая. Она утверждала, что для получения органических веществ требуется особая «жизненная сила». Однако уже в 1828 г. Ф. Вёлер из неорганического вещества, циановокислого аммония, синтезировал мочевины: $\text{NH}_4\text{NCO} \rightarrow \text{CO}(\text{NH}_2)_2$. После этого научного факта органическая химия стала бурно развиваться, и были осуществлены синтезы многих других органических соеди-

нений не только из сложных неорганических веществ, но и из простых. Таким образом, уже при жизни Берцелиуса научными трудами его ученика Вёлера была опровергнута виталистическая теория.

Переломным моментом развития органической химии явилось создание в середине 60-х гг. XIX в. теории строения органических соединений А. М. Бутлеровым и теории пространственного строения химических веществ Я. Х. Вант-Гоффом и Ж. А. Ле-Белем в 1874 г. На их основе получила развитие наука о трехмерной ориентации атомов в молекулах — стереохимия. Современная наука продолжает развивать теорию строения органических веществ, используя новые физико-химические методы исследования, разработку новых и совершенствование старых методов получения и очистки органических веществ.

1.2. Теория химического строения органических соединений А. М. Бутлерова

Предпосылкой для создания теории явились работы немецкого ученого А. Кекуле. В его трудах были показаны валентность атома углерода, равная четырем, способность атомов углерода соединяться друг с другом, ковалентность связей углерода, введено условное обозначение связей черточками и т. д. Однако решающий вклад в создание теории строения органических молекул внес А. М. Бутлеров, который в 1861 г. опубликовал научную статью «О химическом строении веществ». Перечислим основные положения этой теории.

1. Атомы, входящие в состав органической молекулы, не находятся в беспорядочном состоянии, а соединяются между собой в определенной последовательности химическими связями — это химическое строение.

2. Атомы соединяются в соответствии с их валентностью, и свободных валентностей в молекуле нет.

3. Свойства органического вещества зависят не только от природы и количества атомов, но и от последовательности их соединения, т. е. от химического строения. Одинаковые молекулы, имеющие различное строение, образуют изомеры, причем число возможных изомеров можно предсказать.

4. Атомы или группы атомов в молекуле органического вещества оказывают влияние друг на друга, в особенности, если они связаны друг с другом непосредственно.

5. Зная химические свойства вещества, можно установить его строение, и наоборот;

6. Атомы углерода способны соединяться в цепи различных видов: открытые (прямые или разветвленные) и замкнутые (циклы).

При этом те и другие могут содержать простые (одинарные), двойные или тройные связи;

7. Строение органической молекулы можно выразить при помощи структурной формулы, которая для данного вещества является единственной.

Неоспоримым доказательством предсказательной силы теории явилось получение многих молекул органических соединений, предсказанных теорией. Кроме того, была предсказана пространственная (оптическая и геометрическая) изомерия. Эту догадку подтвердили Я. Х. Вант-Гофф и Ж. А. Ле-Бель, предложив тетраэдрическое строение атома углерода.

Тема 2

СОВРЕМЕННАЯ ТЕОРИЯ СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

2.1. Изомерия

Важнейшим следствием теории строения А. М. Бетлерова является теоретическое объяснение явления изомерии. Й. Берцелиус в 1830 году установил, что вещества с одним и тем же качественным и количественным составом могут обладать различными свойствами. Это явление получило название изомерии (от греческих *isos* — равный, *meros* — часть).

Изомеры — это вещества, которые имеют одинаковую молекулярную формулу (брутто-формула), но различное химическое строение, и поэтому обладают различными свойствами. Согласно современным данным существует несколько видов изомерии: структурная, пространственная (стереоизомерия) и валентная. При этом, например, структурная изомерия имеет несколько разновидностей: строение цепи; положения заместителя; кратной связи; положение атома в молекуле; межклассовая изомерия. Пространственная включает конфигурационную (геометрическая и оптическая) и конформационную (поворотную или вращательную) изомерии. Валентная изомерия определяется валентным состоянием атомов (приложение 1).

2.2. Валентность и валентные состояния некоторых атомов.

Теория гибридизации и гибридные орбитали

Валентностью называется свойство атома данного элемента присоединять или замещать определенное число атомов другого элемента. Валентным состоянием атома называется состояние, при котором он обладает способностью присоединить или заместить определенное число атомов другого элемента. Валентных состояний бывает несколько, и они различаются числом присоединенных или замещенных атомов другого элемента.

Валентные углы — это углы, образованные в молекулах химических соединений линиями, соединяющими центры атомов в на-

правлении действующих между ними химических связей. Величины валентных углов определяются валентностью атомов, характером связи между ними, их радиусами и т. д. Валентные углы определяются экспериментально (рентгеноструктурный анализ, электронография и др.). Для атома с переменной валентностью возможны различные значения валентных углов в разных типах соединений.

Рассмотрим валентные состояния атомов-органогенов.

Углерод. Как правило, четырехвалентен. Электронное строение атома углерода в основном состоянии имеет вид: $1s^2 2s^2 2p^2$. Внешний уровень имеет 4 электрона, из которых два — не спаренные. Таким образом, согласно основному состоянию валентность углерода должна равняться двум, но это не соответствует обычной валентности атома углерода, которая равна 4. Это противоречие устраняется, если учитывать тот факт, что во время протекания химической реакции атом углерода возбуждается и изменяет свое электронное состояние. При этом происходит распаривание $2s^2$ электронов и переход одного из них на свободную $2p$ -орбиталь. Энергия, необходимая для этого перехода, затем с избытком компенсируется при образовании четырех ковалентных состояний. В результате на внешнем, т. е. валентном, уровне находятся 4 неспаренных электрона — один $2s$ и три $2p$.

Таким образом, становится понятным, почему валентность углерода равна четырем. Однако эти валентные электроны отличаются по энергетическому состоянию и формам орбитали — $2s$ -электрон имеет форму шара, а $2p$ -электроны — форму восьмерки. Следовательно, это должно привести к образованию четырех неравноценных ковалентных связей, по крайней мере, одна из которых короче. В реальности атом углерода образует 4 равноценные, в том числе и по длине, ковалентные связи. Таким образом, при возбуждении атома углерода осуществляется $s \rightarrow p$ переход электрона и последующая так называемая sp -гибридизация с равноценными орбиталями. Для объяснения такого противоречия было введено понятие о гибридации (смешении) орбиталей. Согласно теории электроны распределяются не на «чистых» s - и p -орбиталях, а на усредненных, обладающих равной энергией, длиной и формой. Их форма отличается от форм s - и p -орбиталей и представляет собой неправильную восьмерку (один из лепестков вытянут в одном направлении, т. е. имеет большую электронную плотность). Такие орбитали называются гибридными.

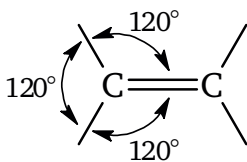
Гибридные орбитали более эффективно перекрываются с орбиталями других атомов, в результате чего образуются более прочные химические связи.

Атом углерода может приобретать три типа гибридации, их также называют валентными состояниями атома углерода. В со-

ответствии с типами гибридизации существует три валентных состояния атома углерода:

— sp^3 -гибридизация — это смешивание одной $2s$ - и трех $2p$ -орбиталей с образованием четырех равноценных гибридных орбиталей, направленных в пространстве равноудаленно. Они имеют тетраэдрическое строение и ориентированы под углом $109^\circ 29'$ — это первое валентное состояние атома углерода. Впервые о нем говорил Вант-Гофф. Впоследствии догадка Вант-Гоффа о тетраэдрическом атоме углерода согласовалась с принципом Паули: орбитали заняли положение, при котором они максимально удалены друг от друга. Таким образом, у насыщенных соединений (алканов) углы между атомами углерода соответствуют углам тетраэдра. Состояние sp^3 энергетически выгодно. Энергия одинарной связи $C-C \sim 83$ ккал/моль (~ 345 кДж/моль);

— sp^2 -гибридизация — это смешивание одной $2s$ - и двух $2p$ -орбиталей с образованием трех равноценных гибридных орбиталей. Они располагаются в одной плоскости под углом 120° , т. е. имеют тригональное, плоскостное строение. При этом оставшаяся одна негибридизованная $2p$ -орбиталь в виде неискаженной восьмерки расположена перпендикулярно плоскости трех sp^2 -гибридных орбиталей — это второе валентное состояние атома углерода. Например, у алкенов двойная связь построена из прочной σ -связи и менее прочной π -связи. Так как атом углерода находится в sp^2 -гибридном состоянии, то из оставшихся свободными p -орбиталей образуется дополнительная π -связь. Общая энергия двойной связи больше, чем одинарной, а расстояние между атомами углерода — меньше. Энергия двойной связи — 145 ккал/моль или ~ 600 кДж/моль;



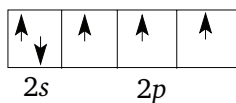
— sp -гибридизация — это смешивание одной $2s$ - и одной $2p$ -орбиталей с образованием двух равноценных гибридных орбиталей. Эти две гибридные орбитали расположены под углом 180° , т. е. имеют диагональное или линейное строение. Оставшиеся две негибридизованные $2p$ -орбитали расположены во взаимно перпендикулярных плоскостях. Это третье валентное состояние атома углерода. Оно реализуется, например, у алкинов — тройная связь построена из прочной σ -связи и двух менее прочных π -связей, которые образуются в результате перекрывания двух взаимно перпендикулярных p -орбиталей, которые остаются «вакантными», так как атом углерода находится в sp -гибридизации и молекула должна быть линейной.



Энергия тройной связи равна 193 ккал/моль или ~ 800 кДж/моль, а расстояние между атомами углерода в ней меньше, чем в двойной связи.

В зависимости от типа гибридизации, т. е. валентного состояния, меняется и электротрицательность атома углерода: sp^3 — 2,57; sp^2 — 2,62; sp — 2,75, т. е. электроотрицательность углерода возрастает от первого валентного состояния к третьему.

Азот. Формально может иметь различную валентность. Однако в основном состоянии азот имеет три неспаренных электрона, которые и определяют его истинную валентность (3).



Энергетически выгодно и ионное состояние с четырьмя ковалентными связями.



Чтобы азот стал пятивалентным, надо приложить много энергии (переход электрона с 2s- на 3s-уровень):



Поэтому пяти ковалентных связей азот не образует.

Водород. Всегда одновалентен и электроположителен (кроме гидридов металлов).

Кислород. Всегда двухвалентен.

2.3. Химическая связь. Природа химической связи в органических соединениях

Ковалентная связь (от лат. *co* — приставка, означающая совместность, и *valens* — имеющий силу), тип химической связи, характеризующийся увеличением электронной плотности в области между химически связанными атомами в молекуле по сравнению с распределением электронной плотности в свободных атомах. Ковалентная связь образуется при обобществлении электронов. Связь

зующей силой также является электростатическое притяжение между парой электронов и обоими ядрами: $\text{H}^* + \text{H}^* \rightarrow \text{H} : \text{H}$.

Для органических соединений характерна ковалентная связь. Она образуется при взаимодействии атомов, электроотрицательность которых равна или отличается незначительно. Чем больше разность электроотрицательностей атомов, образующих связь, тем она полярнее. Исходя из этого, связи в алканах будут или неполярные (C–C) или очень мало полярные (C–H), т. е. ковалентные. При этом происходит обобществление двух электронов, которые до образования ковалентной связи принадлежали двум одинаковым или разным атомам. Каждая электронная пара образует одну ковалентную связь, которую обычно обозначают черточкой. В органических веществах атом углерода имеет три вида ковалентной связи: простая (одинарная) и кратные — двойная или тройная.

Простая связь образована одной парой электронов (точнее, гибридных электронных орбиталей), электронная плотность которых сосредоточена вдоль линии соединяющей центры этих атомов. Таким образом, образуется простая, одинарная, или σ -связь. Она наиболее прочная и допускает свободное вращение связанных ею атомов или групп атомов вокруг линии связи (вращательная или конформационная изомерия).

Если ковалентная связь образована двумя или тремя электронными парами, то она называется кратной. Такая связь может быть двойной, с участием двух электронных пар или тройной — участием трех электронных пар. Они состоят из одной σ - и одной π -связи — это двойная связь, или одной σ - и двух π -связей — это тройная связь. При этом, σ -связь образована гибридной орбиталью, а π -связь образуется вследствие перекрывания по одной от каждого из атомов углерода негибридизованных $2p$ -орбиталей, главные оси которых параллельны друг другу и перпендикулярны плоскости σ -связей. Таким образом, возникает двойная связь.

Если происходит перекрывание четырех (по две от каждого атома углерода) негибридизованных $2p$ -орбиталей, то возникают две π -связи, главные оси которых параллельны друг другу и перпендикулярны не только плоскости σ -связей, но и друг другу (взаимно-перпендикулярны). Таким образом, возникает тройная связь.

Ковалентная связь характеризуется длиной, энергией образования, полярностью и поляризуемостью, направленностью в пространстве.

1. Длина связи определяет расстояние между ядрами атомов и выражается в нанометрах ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$). Длина ковалентной связи зависит от ее характера: чем больше ее кратность, тем она короче (C–C — $1,154 \text{ нм}$; C=C — $0,134 \text{ нм}$; C \equiv C — $0,120 \text{ нм}$).

2. Энергия связи характеризует её прочность. σ -Связь прочнее чем π -связь. Общая энергия связей не есть простая сумма энер-

гий σ - и π -связей, а определяется эмпирическим путем, например, по тепловым эффектам гидрирования. В целом энергии связей $C\equiv C > C=C > C-C$.

3. Полярность связи определяется смещением электронной плотности между атомами в молекуле, т. е. электроотрицательностью атомов. Ковалентная связь может быть неполярной, когда атомы имеют одинаковую электроотрицательность, и полярной, когда атомы различаются по электроотрицательности (приложение 2). Однако атом углерода в зависимости от валентного состояния обладает различной электроотрицательностью: sp^3 — 2,57; sp^2 — 2,62; sp — 2,75. В связи с этим, в результате смещения электронной плотности в сторону более электроотрицательного атома (даже в соединениях углерода с различным валентным состоянием), возникают частичные (неполные) заряды, которые обозначают символами δ^- и δ^+ . Направление смещения электронной плотности обозначают стрелкой. Например: $CH_3\delta^+ \rightarrow Cl\delta^-$. Полярность связей количественно характеризуется электрическим моментом диполя (дипольный момент): $\mu = e \cdot r$ — это векторная величина, где e — заряд электрона в кулонах, r — расстояние между центрами тяжести всех зарядов в метрах. Отсюда размерность $\mu = \text{Кл} \cdot \text{м}$.

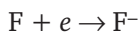
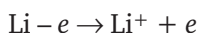
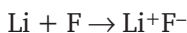
4. Поляризуемость — это способность ковалентной связи изменять свою полярность, например под действием внешнего поля атомов. При этом происходит смещение электронной плотности по отношению к центру ядра. Поляризуемость — явление динамическое, при этом π -связь поляризуется легче, чем σ -связь.

5. Направленность — это отличительная черта ковалентной связи, означающая, что образование связи происходит только в определенных направлениях. Она определяется межвалентными углами.

Донорно-акцепторная связь (координационная связь) является частным случаем ковалентной связи, когда пару электронов для образования связи дает один атом (донор), а другой, с дефицитом электронов (акцептор), принимает. Такой вид связи характерен для комплексных соединений, например гемоглобина.

Семиполярная связь (от англ. *semi* — наполовину) — это одновременное проявление двух видов связи — частично ковалентной и частично ионной. Например $(CH_3)_3N^+ \rightarrow O^-$ — семиполярная связь.

Ионная связь (атомная, электровалентная) возникает в результате переноса электрона. Электростатическое притяжение между противоположно заряженными ионами и называется ионной связью:



Ионные связи возникают, когда разность в электроотрицательности атомов превышает значение 1,7, например, в NaCl — 1,8.

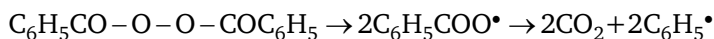
Водородная связь — эта связь возникает между имеющими свободную электронную пару атомами (обычно O, F, N и др) и ковалентно связанным атомом водорода, который обладает повышенной подвижностью. Роль «протонированного» водорода заключается в том, что он способен близко подходить к электроотрицательным атомам в силу незначительного (наименьшего) атомного радиуса. Энергия водородной связи незначительна, она зависит от природы электроотрицательного атома и строения молекулы (порядка 20 кДж/моль), однако она оказывает существенное влияние на физические, химические и биологические свойства органических соединений.

Типы разрыва связей. Разрыв связи между двумя атомами может происходить двумя путями: либо пара электронов, за счет которой образовалась связь, остается у одного из атомов, и образуются противоположно заряженные частицы — ионы (гетеролитический или ионный разрыв), либо каждый из атомов «забирает» из связи свой электрон, в результате чего образуются свободные радикалы (гомолитический или свободнорадикальный разрыв):

- гетеролитический разрыв связи (гетеролиз) $A : B \rightarrow A^+ + B^-$;
- гомолитический разрыв связи (гомолиз) $A : B \rightarrow A^\bullet + B^\bullet$.

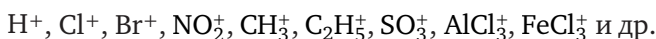
Типы реагентов. В соответствии с типом образования и разрыва связи классифицируют активные частицы (реагенты), определяющие механизмы реакций. Выделяют три группы реагентов: радикалы, электрофилы, нуклеофилы.

Радикалы — частицы с нечетным числом электронов. Обычно они очень реакционноспособные и атакуют молекулы по местам с высокой электронной плотностью. Образование радикалов происходит в результате гомолиза связи (см. выше) в соединении под действием тепловой, световой, электрохимической и других видов энергии. Инициировать радикальный процесс могут также радикалы-инициаторы, возникающие при разложении некоторых соединений, например, перекиси бензоила:



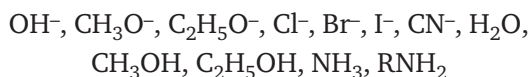
Примеры радикальных частиц: Cl^\bullet , Br^\bullet , CH_3^\bullet , $C_2H_5^\bullet$, NO^\bullet , NO_2^\bullet и др.

Электрофилы — частицы с дефицитом электронов. Эти реагенты атакуют места с высокой электронной плотностью или отрицательно заряженные. Примеры электрофилов:



Нуклеофилы — частицы, обладающие парой электронов (например, неподеленной), способной образовывать связь. Иногда эти

частицы несут отрицательный заряд. Нуклеофилы атакуют места с низкой электронной плотностью или положительно заряженные. Примеры нуклеофилов:



Электрофильные и нуклеофильные реагенты образуются в результате гетеролитического разрыва связи.

2.4. Полярные (электронные) эффекты в органических соединениях

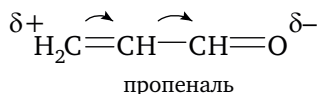
Влияние, которое атом или группа атомов оказывает на электронную плотность у соседнего реакционного центра и который обусловлен электроотрицательностью атомов или группы атомов, называется **индуктивным (индукционным) эффектом**. Индуктивные эффекты действуют через σ -связи. Вследствие того, что электроны σ -связей в значительной степени локализованы, индуктивный эффект в цепи односвязанных атомов быстро затухает. При этом индуктивный эффект может проявляться по-разному в зависимости от характера заместителей:

а) в случае электроноакцепторных (электроотрицательных) заместителей (галогены, NO_2 , CN , OH , $\text{CH}_2=\text{CH}$, C_6H_5 и др) смещение электронной плотности направлено в их сторону. Такой индуктивный эффект называют отрицательным и его направление указывают стрелкой в сторону заместителя. Например, в молекуле хлорметана хлор проявляет отрицательный индуктивный эффект ($-\text{J}$), вследствие которого пара электронов σ -связи $\text{C}-\text{Cl}$ смещается к атому хлора: $\delta^+ \text{CH}_3 \rightarrow \text{Cl}^{\delta-}$;

б) в случае электронодонорных (электроположительных) заместителей (металлы, алкильные радикалы и др.) смещение электронной плотности происходит в обратную сторону, т. е. от заместителя. Такой индуктивный эффект называют положительным ($+\text{J}$) и направлен от заместителя в сторону остальной части молекулы. Например: $\text{CH}_2=\text{CH} \leftarrow \text{CH}_3$. Индуктивный эффект проявляется и в случае алкенов. Индуктивный эффект водорода равен нулю, т. е. не имеет знака и направления.

Передача полярных (электронных) эффектов через π -связи называется **эффектом сопряжения (мезомерным эффектом или М-эффектом)**, так как он проявляется при наличии в молекуле сопряженных двойных связей или двойной связи и атома с неподеленной парой электронов или ароматического кольца (бензо-

льного, нафталинового, гетероциклического и пр.) в сочетании с двойной связью. Например: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}_2$.



В таких системах происходит перераспределение π -электронной плотности за счет ее выравнивания между всеми атомами в молекуле. При этом в молекуле могут проявляться обе тенденции, т. е. индуктивный и мезомерный эффекты, причем в противоположном направлении. Как и в случае с индуктивным эффектом, атомы или группы атомов (заместители), смещающие π -электронную плотность в сторону системы, проявляют положительный мезомерный эффект (+M), а группы, вызывающие обратное смещение — отрицательный эффект (–M). Отличие эффекта сопряжения от индуктивного состоит в большей поляризации π -связи по сравнению с σ -связью, а также значительно большим расстоянием, на которое эта поляризация может быть передана. Мезомерный эффект в не реагирующей молекуле называется статическим, а в реагирующей — динамическим.

2.5. Классификация органических реагентов и реакций

В отличие от реакций неорганических веществ, в которых участвуют обычно ионы, в органических реакциях, как правило, реагируют молекулы. Поэтому такие реакции протекают медленнее и для их ускорения часто используют катализаторы или тщательно подбирают соответствующие условия. При этом выход продуктов реакции невелик (50—80 %), так как параллельно основной реакции протекают другие, которые называются побочными. В связи с этим органические реакции выражают не в виде химических реакций, а в виде их схем, которые показывают исходное вещество, называемое субстратом, и основной продукт реакции, их разделяют стрелкой, над которой пишут реагент (молекула, непосредственно реагирующая с субстратом), катализаторы, сопутствующие вещества и условия проведения реакции, а под ней со знаком минус выделяющиеся продукты реакции, кроме основного.

Органические реакции классифицируют по-разному:

1) по характеру химического превращения — это самый простой способ. К ним относятся реакции замещения, присоединения, отщепления, перегруппировки, окисления, конденсации и поликонденсации, разложения;

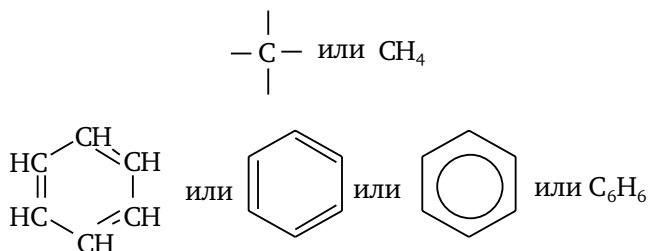
2) по механизмам их протекания — это более универсальный и удобный метод. К ним относятся гетеролитический (ионный) и гомолитический (радикальный) механизмы;

3) по характеру физического воздействия на реакционную среду. К ним относятся фотохимические и термические реакции.

2.6. Строение органических соединений

Молекулярные формулы органических веществ (брутто-формулы) не отражают строение молекулы, поэтому в органической химии используют формулы, отражающие строение, которые называются структурными формулами. Эти формулы показывают последовательность и порядок соединения атомов в молекуле, несут в себе информацию о природе вещества. При этом структурные формулы можно писать по-разному: более подробно или в сокращенном виде.

Например:



Однако структурные формулы не могут верно отразить распределение электронов в реальных молекулах и ионах. Поэтому Л. Полинг в 1928 г. предложил теорию резонанса. Согласно этой теории строение молекулы изображается с помощью нескольких гипотетических структур, которые отличаются только распределением электронов, но не атомных ядер. При этом реальное распределение электронов не соответствует ни одной из этих структур, а представляет собой нечто промежуточное между ними. Наличие таких структур подтверждено исходя из длин связей.

Согласно современной классификации органические вещества делят на:

1) *ациклические* (алифатические или соединения жирного ряда) соединения — это соединения с открытой (незамкнутой) цепью углеродных атомов;

2) *циклические* соединения — атомы углерода образуют замкнутые системы (циклы). Их делят на карбоциклические (изоциклические) — это соединения, состоящие только из атомов углерода (алициклические и ароматические), и гетероциклические — это соединения, содержащие в составе цикла кроме углерода другие атомы.

2.7. Номенклатура органических соединений

Исторически первыми возникли так называемые «тривиальные названия», не имеющие никакой научной основы. Поэтому они случайны и обычно обусловлены обстоятельствами открытия или получения этих соединений. Примерами тривиальных названий являются «винный спирт», «ацетон», «аспирин», «бензол», «галловая кислота», «пенициллин» и т. д. и т. п.

Историческая или тривиальная	Систематическая или женеvская номенклатура	Рациональная
Название строят без системы — можно только заучить	Название строят в соответствии с правилами IUPAC 1965 г.	Выбирают базовый фрагмент (родоначальник) и заместители при нем

Рис. 2.1. Правила построения названия органического соединения

Тривиальные (исторические) названия некоторых заместителей:

- CH_3 — метил;
- CH_3CH_2 — этил;
- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ — н-пропил;
- $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ — изопропил;
- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}$ — н-бутил;
- $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2$ — изобутил;
- $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}} - \text{CH}_3$ — вт.бутил;
- $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ — тр.бутил;
- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ — н-амил;
- $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ — изоамил;
- $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}} - \text{CH}_3$ — вт.амил;
- $\text{CH}_2=\text{CH}$ — винил;
- $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$ — аллил;
- $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2$ — неоамил.

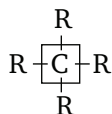
Другие заместители называют по системе, представленной в приложении 3.

Рациональная номенклатура основана на некоторых аспектах теории строения. Определенные классы соединений рассматриваются при этом с точки зрения понятия о гомологических рядах. Гомологическим рядом называется совокупность соединений, отличающихся друг от друга только количеством метиленовых групп ($-\text{CH}_2-$) в молекуле. Члены данного гомологического ряда можно рассматривать как производные простейшего члена этого ряда,

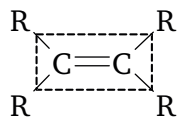
полученные путем последовательной вставки некоторого количества метиленовых групп между атомами водорода и углерода в одной или нескольких связях C–H.

Рациональная номенклатура не универсальна. Она не позволяет вывести однозначного наименования для любого произвольно выбранного соединения. В случае тривиальных названий причина такой ограниченности очевидна, а возможности рациональной номенклатуры весьма быстро исчерпываются по мере усложнения строения органических соединений. Тем не менее, в научной литературе можно встретить как тривиальные названия, так и названия по рациональной номенклатуре, по-видимому, из-за краткости и наглядности.

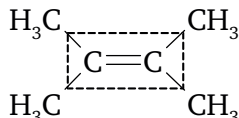
Правила рациональной номенклатуры. Выбирается базовый фрагмент (родоначалник): например, для алканов рекомендуется самый разветвленный атом углерода (метан). Строится название: для алкана — называются радикалы (при наличии одинаковых заместителей, используют приставки ди-, три-, тетра-), окончание — метан.



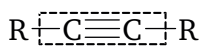
Распространенные базовые фрагменты органических молекул:



этилен



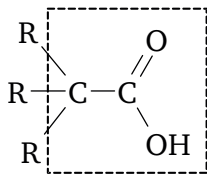
тетраметилэтилен



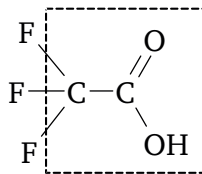
ацетилен



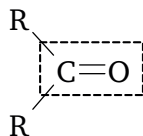
метилэтилацетилен



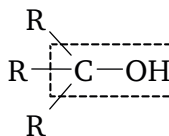
уксусная кислота



трифторуксусная
кислота



кетон



карбинол

Для спиртов за основу берется название первого члена гомологического ряда, а все остальные члены этого ряда рассматриваются как соответствующие замещенные производные:



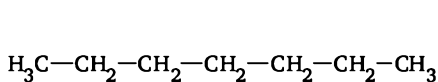
Систематическая номенклатура основана на именовании простейших скелетоводородов (неразветвленные предельные алифатические углеводороды и незамещенные циклы). Все остальные соединения рассматриваются как производные этих соединений, получаемые путем замещения одного или нескольких атомов водорода в молекулах соответствующих скелетоводородов какими-либо структурными фрагментами (заместителями). Для уточнения местоположения этих заместителей существуют правила нумерации углеродных атомов и гетероатомов скелетоводородов. Характер заместителей уточняется соответствующими приставками и окончаниями, перед которыми по правилам IUPAC приводятся числа, указывающие положение заместителей. В качестве заместителей могут выступать как функциональные группы, так и остатки скелетоводородов, которые в свою очередь могут обладать собственными заместителями, и т. д. Порядок перечисления заместителей (старшинство) определяется наибольшей молекулярной массой. При равной массе — наибольшей разветвленностью углеродной цепи (например, изопропил будет называться раньше н-пропила).

Научная или систематическая номенклатура должна давать однозначное название любому органическому соединению. Она должна также отвечать требованию обратимости, т. е. возможности однозначного перевода систематических наименований на язык классических структурных формул. Основы такой номенклатуры были заложены в 1889 г. на Женевском конгрессе химиков (Женевская номенклатура). Позже она была усовершенствована на X конгрессе IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry* — Международный союз чистой и прикладной химии в г. Льеже (Франция) (Льежская номенклатура, 1930) и на XIX конгрессе IUPAC (1957 г., Правила IUPAC). В данном пособии рассмотрены только наиболее простые и типичные структуры. Тот, кто хочет познакомиться с правилами IUPAC более глубоко, должен адресоваться к Справочнику химика (1968, т. 2) или специальным книгам (см также приложение).¹

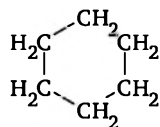
¹ «Синяя книга ИЮПАК» доступна в версии 2013 г. онлайн в PDF и HTML-версиях по адресу <https://www.qmul.ac.uk/sbcs/iupac/BlueBook>. — прим. ред.

2.7.1. Номенклатура алифатических углеводов

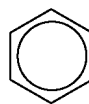
Номенклатура алифатических углеводов служит основой для образования наименований всех остальных алифатических соединений, а также всех алифатических заместителей. Для алициклических соединений правила номенклатуры также основаны на названиях алифатических предельных углеводов.



гексан



циклогексан



бензол

Алифатические

Алициклические Ароматические

В номенклатуре все углеводороды с разветвленным углеродным скелетом рассматриваются как продукты замещения углеводов с линейным скелетом (нормальные углеводороды). Из этого вытекает проблема определения так называемой главной углеродной цепи, а также необходимость давать особые названия углеводородным заместителям в пределах номенклатуры алифатических соединений.

Таким образом, номенклатура алифатических углеводов сводится к следующим составным элементам:

- 1) номенклатура предельных нормальных углеводов;
- 2) правила для обозначения присутствия и местоположения двойных и тройных связей;
- 3) номенклатура боковых цепей или углеводородных заместителей;
- 4) правила перечисления заместителей и указания их положения.

Номенклатура предельных нормальных углеводов

Обобщенное наименование — алканы, причем окончание «-ан» является их общим номенклатурным признаком. Все нормальные алканы могут быть представлены общей формулой: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n-2}\text{CH}_3$, где n — число атомов углерода в молекуле. Основой номенклатуры алканов служит греческое название этого числа с добавлением «-ан», за исключением первых четырех членов ряда ($n = 1 \div 4$), для которых в систематической номенклатуре сохранились классические тривиальные названия.

Таблица 2.1

Номенклатура нормальных алканов и соответствующих им алкилов

n	Алкан	Алкил	n	Алкан	Алкил
1	Метан	Метил	11	Ундекан	Ундецил
2	Этан	Этил	12	Додекан	Додецил
3	Пропан	Пропил	13	Тридекан	Тридецил

Окончание табл. 2.1

n	Алкан	Алкил	n	Алкан	Алкил
4	Бутан	Бутил	14	Тетрадекан	Тетрадецил
5	Пентан	Пентил	20	Эйкозан	Эйкозил
6	Гексан	Гексил	23	Трикозан	Трикозил
7	Гептан	Гептил	30	Триакоктан	Триакоктил
8	Октан	Октил	40	Тетракоктан	Тетракоктил
9	Нонан	Нонил	50	Пентакоктан	Пентакоктил
10	Декан	Децил	100	Гектан	Гектил

Номенклатурные правила для обозначения присутствия и местоположения двойных и тройных связей

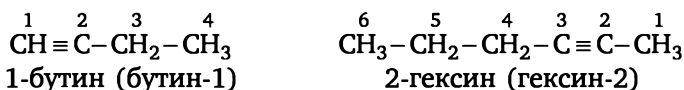
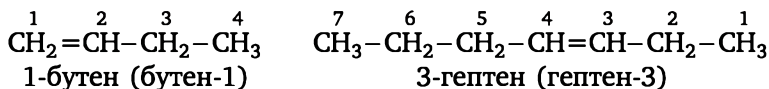
В систематической номенклатуре названия непредельных нормальных углеводородов производят из названий соответствующих алканов, заменяя окончание (ан) новым окончанием, которое зависит от кратности связей и их количества:

Таблица 2.2

Номенклатура ненасыщенных алифатических углеводородов

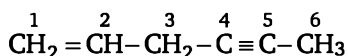
Наличие кратной связи	Количество кратных связей и соответствующее окончание
нет	-ан
двойная	1) -ен (алкены); 2) -адиен; 3) -атриен; 4) -атетраен; 5) -апентаен и т. д.
тройная	1) -ин (алкины); 2) -адиин; 3) -атриин и т. д.
двойная и тройная в одной молекуле	Вначале окончание, обозначающее число двойных связей: -ен, -адиен, -атриен и т. д., после чего следует окончание, обозначающее число тройных связей: -ин, -адиин, -атриин и т. д., т. е. в этом случае буква а в начале окончания опускается

Для обозначения положения двойной или тройной связи атомы углерода нумеруются, начиная с того конца углеродной цепи, который находится ближе к кратной связи. Номер того из атомов углерода, связанных кратной связью, который расположен ближе к началу цепи, используется для обозначения положения кратной связи. По правилам IUPAC номер ставится в начале названия в качестве дополнительной приставки; по Женевской номенклатуре — в конце, после суффикса, обозначающего кратную связь.



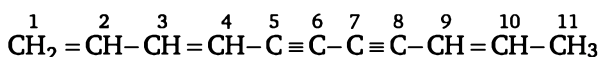
Названия по номенклатуре IUPAC (по Женевской номенклатуре)

Если в молекуле присутствуют одновременно двойные и тройные связи, то нумерацию углеродных атомов начинают с того конца, который ближе к двойной связи. По правилам IUPAC цифры, указывающие расположение двойных связей, ставят перед названием соединения, а цифры, указывающие расположение тройных связей — после, перед соответствующим окончанием. По Женевской номенклатуре — после соответствующих суффиксов:



1-гексен-4-ин

(гексен-1-ин-4)

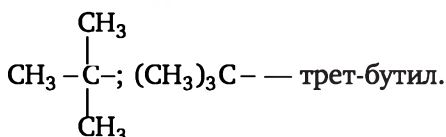
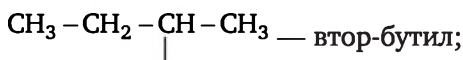
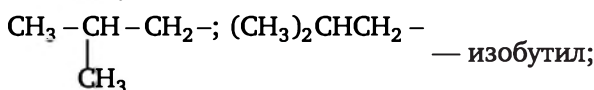
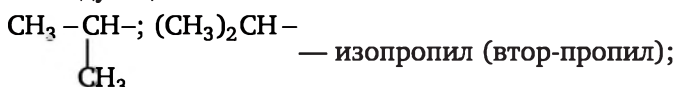


1,3,9-ундекатриен-5,7-ин

(ундекатриен-1,3,9-диин-5,7)

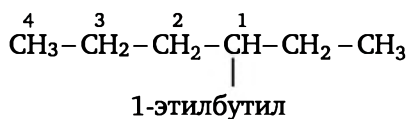
Номенклатура боковых цепей (или углеводородных заместителей)

По правилам IUPAC название нормального насыщенного радикала со свободной валентностью у концевого атома углерода выводится из наименования соответствующего алкана путем замены окончания «-ан» на «-ил» (см. табл. 2.1). Для названия разветвленных алкильных заместителей относительно простого строения используют следующие названия:

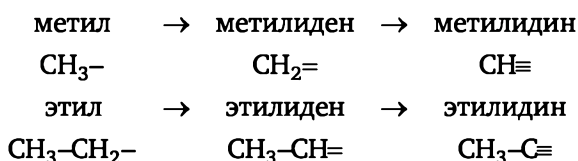


Если свободная валентность насыщенного радикала с нормальным строением углеродного скелета находится не у одного из концевых атомов углерода, то такие радикалы рассматривают как алкил, замещенный другим алкилом. Самая длинная углеродная цепь, считая от атома углерода со свободной валентностью, принимается главной и нумеруется, начиная с указанного атома углерода. Более

короткая цепь рассматривается в качестве алкильного заместителя. Например,



Если с главной цепью соединено несколько одинаковых заместителей, то используют приставки ди-, три-, тетра- и т. д., перед которыми располагают в возрастающей последовательности цифры, указывающие их положение. Углеродные заместители или радикалы могут быть одно-, двух- и трехвалентными, т. е. с одной, двумя или тремя свободными валентностями у одного и того же атома углерода. Они могут заместить 1, 2 или 3 атома водорода. Названия двух- и трехвалентных радикалов производят путем замены окончания -ил на -илиден или -илидин.



Правила перечисления заместителей и указания их положения

Чтобы образовать систематические названия для углеводородов с разветвленной углеродной цепью, беря при этом за основу номенклатуру углеводородов с нормальным строением, нужны правила для выделения главной углеродной цепи в молекуле любого алифатического углеводорода. Это позволяет рассматривать данный углеводород как производное нормального алкана (соответствующего главной цепи), полученное из него путем введения радикалов-заместителей, двойных и тройных связей. При определении главной углеродной цепи необходимо учитывать три правила, которые приводятся в порядке убывающей предпочтительности: каждое последующее применяется только в том случае, если предыдущие не позволяют однозначно выделить главную углеродную цепь. Итак, в качестве главной цепи выделяется та, которая содержит наибольшее число: 1) кратных (двойных или тройных) связей; 2) атомов углерода; 3) только двойных связей. Выбор главной цепи не должен зависеть от способа написания структурной формулы. Если в насыщенном углеводороде имеется несколько углеродных цепей равной длины, то следует привлечь дополнительные правила, приведенные также в порядке убывающей предпочтительности: главная цепь имеет: 4) наибольшее число боковых цепей (т. е. радикалов заместителей); 5) боковые цепи с наименьшими номерами положения; 6) больше атомов углерода в меньших боковых цепях;

7) наименее разветвленные боковые цепи. При нумерации атомов углерода главной углеродной цепи учитывают следующие правила:

1) номера положений двойных и тройных связей должны быть наименьшими из возможных;

2) номера положений радикалов-заместителей должны быть по возможности меньшими.

Боковые цепи (радикалы-заместители) перечисляются перед названием главной цепи либо в порядке возрастания их сложности (например, метил, этил, пропил...), либо в алфавитном порядке (например, бутил, метил, пропил, этил...). Оба способа разрешены правилами IUPAC, поскольку однозначность названия соединения не зависит от порядка перечисления заместителей. Менее сложным считается тот заместитель, в котором:

1) имеется наименьшее число атомов углерода;

2) имеется наиболее длинная главная цепочка;

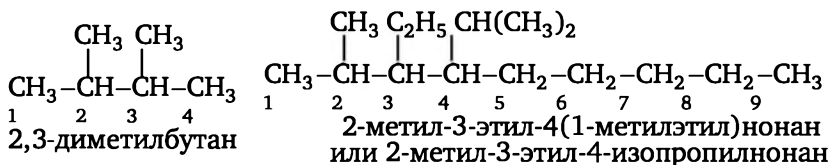
3) наиболее длинный заместитель имеет наименьший номер положения;

4) второй по длине заместитель характеризуется наименьшим номером положения;

5) имеется меньшее число двойных и тройных связей;

6) кратная связь характеризуется меньшим номером положения.

Наличие нескольких одинаковых заместителей обозначается приставками ди-, три-, тетра- и т. д. При наличии нескольких одинаковых, в свою очередь замещенных, заместителей используются приставки бис-, трис-, тетракис- и т. д.



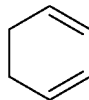
Номенклатура алициклических углеводородов

Насыщенные моноциклические углеводороды именуются циклоалканами и их названия производят из названий алканов с тем же числом атомов углерода, пользуясь приставкой цикло-: циклопропан, циклобутан, циклогексан и т. д. Имеющиеся в цикле двойные и тройные связи обозначаются окончаниями «-ен» и «-ин» также, как и в случае алифатических углеводородов. Названия циклических радикалов (циклоалкилов) производят из названий соответствующих циклоалканов так же, как и названия алкилов. Нумерация атомов также начинается с углеродного атома, обладающего свободной валентностью. Алифатические боковые цепи рассматривают в качестве заместителей, используя для них указанную выше номенклатуру. Для обозначения положения двойных связей

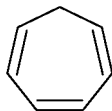
и заместителей в цикле атомы углерода в нем нумеруются так, чтобы положение двойных связей или, при их отсутствии, заместителей обозначалось бы возможно меньшими номерами. Например:



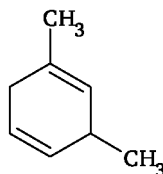
циклопентен



1,3-циклогексадиен

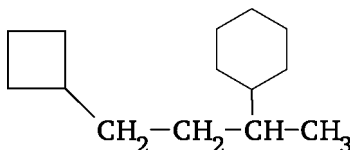
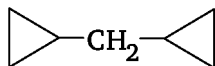


1,3,5-циклогептатриен



1,3-диметил-1,4-циклогексадиен

Если в молекуле имеется несколько изолированных друг от друга циклов, или алифатическая углеродная цепь, примыкающая к циклу, достаточно длинна или сложна, то название такого углеводорода можно получить, исходя из номенклатуры алифатических углеводородов, рассматривая при этом цикл в качестве одного из заместителей. Например:



1-циклобутил-3-циклогексилбутан

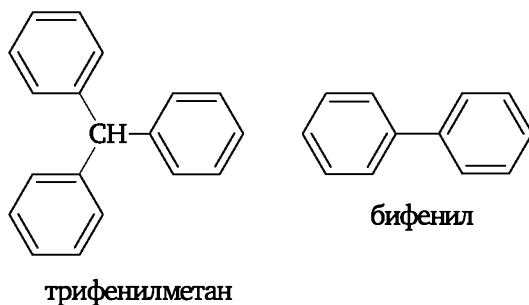
2.7.2. Номенклатура ароматических углеводородов

Бензеноидные ароматические соединения могут рассматриваться как производные бензола или как соединения, содержащие несколько бензольных колец. Бензол — тривиальное название! (1,3,5-циклогексатриен). Учитывая заслуги российских химиков, нам разрешено пользоваться этим названием, а по правилам IUPAC следует пользоваться названием бензен (-ол — номенклатурный признак спиртов и фенолов), вместо нафталина использовать нафтален и т. д.

Называя производные бензена, их либо рассматривают как замещенный бензен, либо считают радикал C_6H_5 — заместителем, пользуясь в этом случае соответствующим номенклатурным обозначением фенил. Для простейших замещенных бензена правилами IUPAC узаконены тривиальные названия (см. таблицу в приложении). Наряду с нумерацией атомов цикла в случае дизамещенных бензена

для обозначения взаимного расположения заместителей в цикле используют приставки орто- или о- (положение 1,2), мета- или м- (1,3) и пара- или п- (1,4). Двухвалентные радикалы, получаемые из бензена путем отнятия двух атомов водорода, называются о-, м-, п-фениленами.

Соединения, содержащие несколько бензеновых циклов, связанных с одним и тем же алифатическим или алициклическим углеродным скелетом, рассматриваются как полифенилзамещенные алифатические или алициклические углеводороды. Соединение, представляющее собой два бензеновых кольца, связанных одиночной связью, называется бифенилом.



Существует множество бензеноидных ароматических систем с конденсированными циклами. Каждая из них характеризуется своим специфическим тривиальным названием и нумерацией атомов (см. приложение). Наряду с нумерацией цифрами, иногда пользуются греческими буквами α , β , γ ...

2.7.3. Номенклатура функциональных производных

В систематической номенклатуре приняты два способа образования названий функциональных производных скелетоводородов. Первый из них основан на рассмотрении функциональной группы в качестве заместителя. Чтобы назвать функциональные группы, пользуются приставками из табл. 3.2 (см. ниже), причем цифры перед приставками указывают положение каждой функциональной группы, а затем называют скелетоводород. Второй способ заключается в добавлении к названию скелетоводорода соответствующих окончаний из таблицы в приложении. Цифры, указывающие положение функциональных групп, пишутся, согласно правилам IUPAC, либо перед названием скелетоводорода, либо, если в самом названии скелетоводорода имеются окончания, обозначающие кратные связи, или требуется обозначить при помощи окончаний присутствие нескольких различных функциональных групп, перед каждым окончанием. Согласно правилам Женевской номенклатуры, указанные цифры пишутся всегда после каждого соответствующего

окончания. Присутствие функциональных групп влияет на выбор главной углеродной цепи и на нумерацию ее атомов. В качестве главной выбирается углеродная цепь, содержащая функциональную группу или наибольшее количество функциональных групп. Нумерация атомов производится так, чтобы атом углерода, связанный с функциональной группой, получил возможно меньший номер.

Тема 3

АЛКАНЫ (АЛИФАТИЧЕСКИЕ, ПАРАФИНОВЫЕ, ПРЕДЕЛЬНЫЕ ИЛИ НАСЫЩЕННЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ)

Это углеводороды состава C_nH_{2n+2} , содержащие в молекуле только одинарные или σ -связи. Изомерия связана с различным расположением в пространстве углеводородного скелета. Алканы с линейным углеводородным скелетом называются нормальными. Они содержат первичные и вторичные атомы углерода. В алканах с разветвленным углеводородным скелетом наряду с первичными и вторичными есть третичные, и даже четвертичные атомы углерода. Количество изомеров возрастает с увеличением числа атомов углерода в скелете. Также изомерия может быть поворотной.

Таблица 3.1

Общая схема номенклатуры ациклических углеводородов, алканов

Общее количество атомов углерода					
1	10 декан	100 ге-	- ктан	1000 ки-	-лиан
2 до-	20 козан	200 ди-		2000 ди-	
3 три-	30 трио-	300 три-		3000 три-	
4 тетра-	40 тетра-	400 тетра-		4000 тетра-	
5 пента-	50 пента-	500 пента-		5000 пента-	
6 гекса-	60 гекса-	600 гекса-		6000 гекса-	
7 гепта-	70 гепта-	700 гепта-		7000 гепта-	
8 окта-	80 окта-	800 окта-		8000 окта-	
9 нона-	90 нона-	900 нона-		9000 нона-	

Примеры: 1) $C_{75}H_{152}$ — пентагептаконтан, $-C_{75}H_{151}$ — пентагептаконтил; 2) $C_{121}H_{244}$ — геникозагектан, $-C_{121}H_{243}$ — геникозагексил; 3) $C_{9876}H_{19754}$ — гексагептаоктаноналиан.

Таблица 3.2

Номенклатура углеводородов и их радикалов

Кол-во атомов углер.	Алкан	Алкил (перв. радикал)	Алкен	Алкенил (радикал)	Алкин-1	Алкинил (радикал)
1	метан	метил	—	—	—	—
2	этан	этил	этен	этенил (винил)	этин	этинил
3	пропан	пропил	пропен	пропенил (аллил)	пропин	пропенил
4	бутан	бутил	бутен	бутенил	бутин	бутенил
5	пентан	пентил	пентен	пентенил	пентин	пентенил
6	гексан	гексил	гексен	гексенил	гексин	гексенил
7	гептан	гептил	гептен	гептенил	гептин	гептинил
8	октан	октил	октен	октенил	октин	октинил
9	нонан	нонил	нонен	ноненил	нонин	ноненил
10	декан	децил	децен	деценил	децин	децинил
11	ундекан	ундецил	ундецен	ундеценил	ундецин	ундецинил
12	додекан	додецил	додецен	додеценил	додецин	додецинил
13	тридекан	тридецил	тридецен	тридеценил	тридецин	тридецинил
...
20	эйкозан (икозан)	эйкозил	эйкозен	эйкозенил	эйкозин	эйкозинил
21	генэйкозан	генэйкозил	генэйкозен	генэйкозенил	генэйкозин	генэйкозинил
22	докозан	докозил	докозен	докозенил	докозин	докозинил
23	трикозан	трикозил	трикозен	трикозенил	трикозин	трикозенил
...

Примеры: —CH=CH— — винилен; CH=CH— — винил (этенил); $\text{CH}_2=\text{CH—CH}_2\text{—}$ аллил (пропенил); $\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$ этилен.

Двойная связь старше тройной:

- $\text{CH}_3\text{—CH=CH—C}\equiv\text{CH—}$ пентен-3-ин-1 (пент-3-ен-1-ин);
- $\text{CH}_2=\text{CH—CH}_2\text{—C}\equiv\text{C—CH=CH}_2$ — гептадиен-1,6-ин-3 (гепта-1,6-диен-3-ин);
- $\text{CH}_3\text{—CH=CH—C}\equiv\text{CH}_3$ — гексен-2-ин-4 (гекс-2-ен-4-ин) или гексен-4-ин-2 (гекс-4-ин-2-ен). Первый вариант предпочтительней

Ненасыщенные радикалы (заместители) называют с атома углерода, соединенного с углеродной цепью. Например:

$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_{20}-\text{CH}_2-$ — пентокозен-22-инил-24 (пентокоз-22-ен-24-инил)

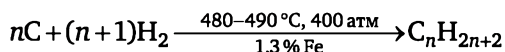
Часто используют сокращенные буквенные обозначения: — Me; —Et; —Pr; —iPr; —Bu; —iBu; —sBu; —tBu и прочие (i — изо, s — *second* (вторичный), t — *tert* (третичный)).

Получение. Главные источники — природные органические соединения, которые можно разделить на возобновляемые (биомасса растений, в том числе водорослей) и минеральные, по-видимому, невозобновляемые: нефть, природный газ, уголь, сланцы и т. д. (приложение 4).

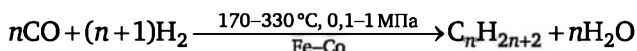
Нефть перегоняют, разделяя на фракции и отдельные соединения.

Каменный уголь гидрируют водородом с целью превращения в жидкие и газообразные продукты. Впервые газификацию угля осуществил П. Бертло в 1869 г. С тех пор многие страны и фирмы пытаются осуществить подземную или надземную газификацию угля.

По одному из вариантов низкосортный уголь в виде пасты, содержащей до 8 % воды, гидрируют при 480—490 °С и давлении 37 МПа (~400 атм) в присутствии специальных катализаторов (сод. 1,3 % Fe). При этом из 1 т угля получают до 25 кг газообразных и до 600 кг жидких углеводородов, содержащих примерно равные количества алканов и циклоалканов:



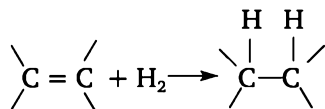
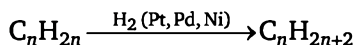
Другой важный способ — процесс Фишера — Тропша:

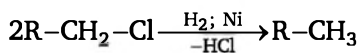


Впервые эта реакция была осуществлена в 1925 г. в Германии, в институте Фишера. Синтетическое топливо, полученное таким путем, использовалось во время Второй мировой войны (газогенераторы (автомобили на чурочках) и т. п.). В наши дни лидером по производству синтетического топлива является ЮАР. Высокие цены на нефть и газ стимулируют научные исследования в этом направлении.

Лабораторные способы:

1) гидрирование алкенов:





Физические свойства. Алканы C_1 — C_4 — газы; C_5 — C_{15} — жидкости; с C_{16} — твердые (воскообразные) вещества. Их плотность (d) $< 1 \text{ г/см}^3$, т. е. алканы «плавают». С ростом молекулярной массы плотность увеличивается, но всегда $d < 1 \text{ г/см}^3$. С ростом молекулярной массы температура кипения ($T_{\text{кип}}$) растет (на каждый атом добавляется 20—30 °C). Метан и этан не имеют запаха, поэтому для ароматизации бытового газа добавляют меркаптаны, обладающие весьма сильным запахом (см. раздел Соединения, содержащие серу). Жидкие алканы пахнут. Твердые не пахнут. Алканы с разветвленным углеводородным скелетом кипят при более низких температурах, чем нормальные. Температура плавления у них выше, чем у алканов с линейным углеводородным скелетом.

Химические свойства. Под химическими свойствами понимают отношение данного вещества (класса веществ) к различным реагентам. В органической химии реакции рассматривают относительно атома (атомов) углерода, участвующих в превращении. Различают реакции:

- присоединения, $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{AB} \rightarrow \text{R}-\text{CHA}-\text{CH}_2\text{B}$;
- замещения, $\text{R}-\text{CH}_2\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{R}-\text{CH}_2\text{B} + \text{A}$;
- отщепления (элиминирования),



- полимеризации, $n(\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2) \rightarrow (-\text{CHR}-\text{CH}_2-)_n$.

В процессе реакции разрываются одни связи, образуются другие: вещество проявляет реакционную способность. Естественно, что она зависит от природы связей, которые затрагиваются в ходе реакции.

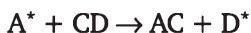
В алканах есть два типа связей, C—C и C—H. На гомолитический разрыв связи C—H в метане необходимо 435 кДж/моль энергии. На гомолитический разрыв связи C—C в алканах — 351 кДж/моль. На гетеролитический разрыв связи C—H в метане — 878 кДж/моль. На гетеролитический разрыв связи C—C в алканах — 757 кДж/моль.

Видно, что гомолитический разрыв предпочтителен. Следовательно, для алканов должны быть характерны свободнорадикальные реакции. Академик Н. Н. Семенов (Нобелевский лауреат) предложил цепной механизм для радикальных реакций.

Зарождение цепи:



Рост цепи:



Обрыв цепи:



На рис. 3.1 изображены энергетические профили отдельных стадий радикальной реакции. Процесс непрерывный и идет без образования каких-либо промежуточных частиц. Только переходные состояния!

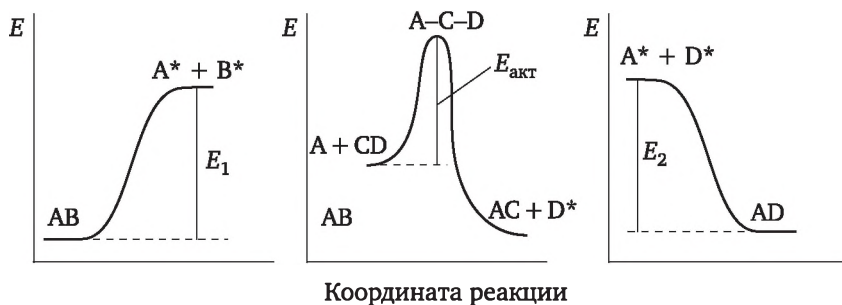


Рис. 3.1. Энергетические профили отдельных стадий радикальной реакции:

E_1 — энергия, затраченная на расщепление молекулы AB на радикалы;

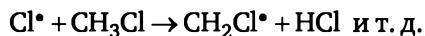
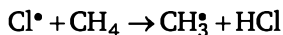
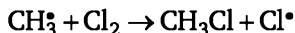
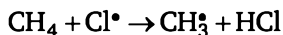
$E_{\text{акт}}$ — энергия активации реакции, необходимая для образования переходного комплекса A-C-D; E_2 — энергия, выделяющаяся при образовании молекулы AD из радикалов

Именно так протекает одна из важнейших реакций алканов — галогенирование. Пример — хлорирование метана:

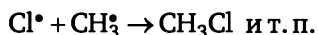
Инициирование: под действием света:



Рост цепи:



Обрывцепи:



Галогенирование протекает аналогично и для алканов более сложного строения. Если условия не очень жесткие, то связи C-C в алканах не затрагиваются. Это может быть объяснено их экранированием атомами водорода (как в кукурузе кочерыжка початка

«защищена» зернами). Расчет тепловых эффектов (табл. 3.3) показывает, что наиболее энергетически выгодный путь для реакции галогенирования этана показан на рис. 3.2, в.

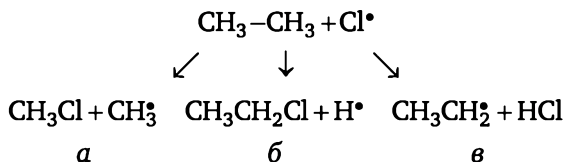


Рис. 3.2. Пути реакции галогенирования этана

Таблица 3.3

Тепловые эффекты галогенирования этана

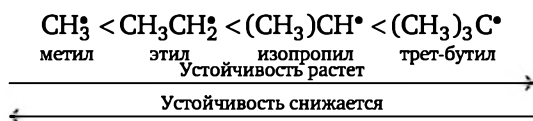
Вид связи и ее энергия, кДж/моль	Направление реакции		
	а	б	в
Разрывающаяся связь (эндотермическая реакция — поглощение тепла)	C—C +351	C—H +410	C—H +410
Образующаяся связь (экзотермическая реакция — выделение тепла)	C—Cl –339	C—Cl –339	H—Cl –431
Σ	+12	+71	–21

Энергии связей, кДж/моль: F—F = 157, H—F = 569, C—F = 485; Cl—Cl = 243, H—Cl = 431, C—Cl = 339; Br—Br = 192, H—Br = 364, C—Br = 285; I—I = 153, H—I = 297, C—I = 213.

Расчеты, проведенные с использованием данных табл. 3.3, показывают, что при хлорировании выделяется 117 кДж/моль, бромирование дает 46 кДж/моль, а фторирование — 485 кДж/моль. Йодирование — напротив, эндотермическая реакция (+50 кДж/моль). Эксперимент показывает, что при фторировании происходит расщепление связи C—C, поскольку выделяющаяся энергия существенно превосходит энергию связи (см. табл. 3.3).

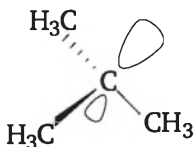
Прочность связи C—H несколько отличается в зависимости от того, у какого атома углерода расположен атом водорода (кДж/моль): CH₃—H (435); CH₃—CH₂—H(410); (CH₃)₂—CH—H(395); (CH₃)₃C—H(382) (приложение 5).

Отсюда ряд «легкости» образования свободных радикалов:



У алкильных радикалов три связи центрального атома углерода размещаются в одной плоскости под углом 120° друг к другу, а орбиталь неспаренного электрона перпендикулярна этой плоскости. Сле-

довательно, атом углерода находится в sp^2 -гибридном состоянии: 3 электрона гибридизированы, а четвертый, находящийся на более высоком энергетическом уровне, — свободен. Если у метильного радикала электрон локализован на атоме углерода, то у остальных — делокализован и на других С-С связях. Следовательно, наиболее устойчив трет-бутильный радикал.



Все вышесказанное наводит на мысль, что в алканах атомы водорода, связанные с первичным, вторичным и третичным атомами углерода, имеют разную реакционную способность. Однако это справедливо лишь тогда, когда реагент не очень активен, а условия реакции не очень жесткие. Например, при хлорировании в газовой фазе при 200 °C скорости замещения атомов водорода при первичном, вторичном и третичном атомах углерода соотносятся как 1:3,9:5,1, а при бромировании в тех же условиях: 1:32:1600!

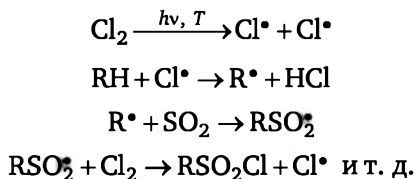
Наиболее значимые реакции алканов:

1. Галогенирование: $RH + Cl_2 \rightarrow R-Cl + HCl$ (освещение, нагревание).

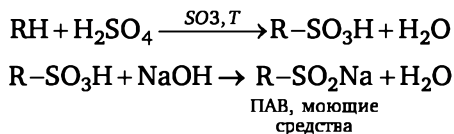
2. Сульфохлорирование (образование хлорангидридов):



Механизм:

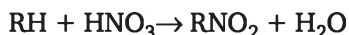


3. Сульфирование:

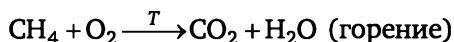


4. Нитрование (реакция Коновалова). Азотная кислота при нормальных условиях не действует на алканы. Концентрированная азотная кислота при высокой температуре приводит к осмолению

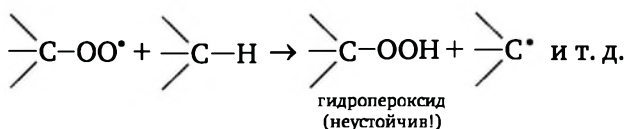
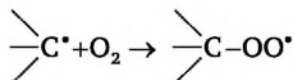
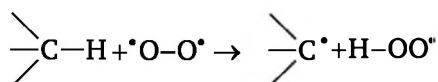
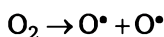
и деструкции алканов. Реакция Коновалова представляет собой взаимодействие алканов с разбавленной азотной кислотой (11—14 %) в замкнутых сосудах (без кислорода).



5. Окисление:

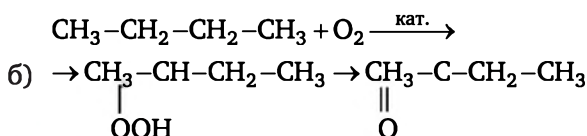
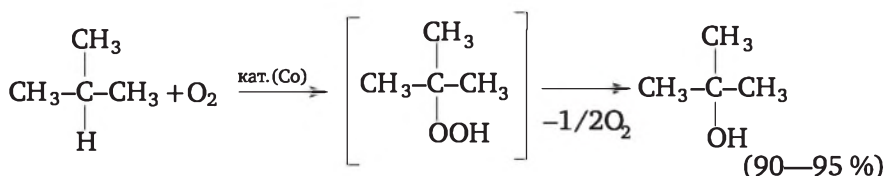


Высшие парафины под действием окислителей образуют смесь карбоновых кислот.

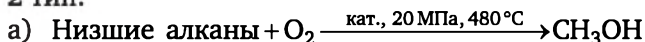


Гидропероксиды могут давать или различные кислородсодержащие производные или продукты расщепления исходного алкана. 1 тип:

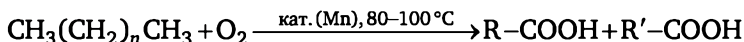
а) температура 25—135 °С, давление 3,5 МПа



2 тип:



б) $n = 10 \div 16$:



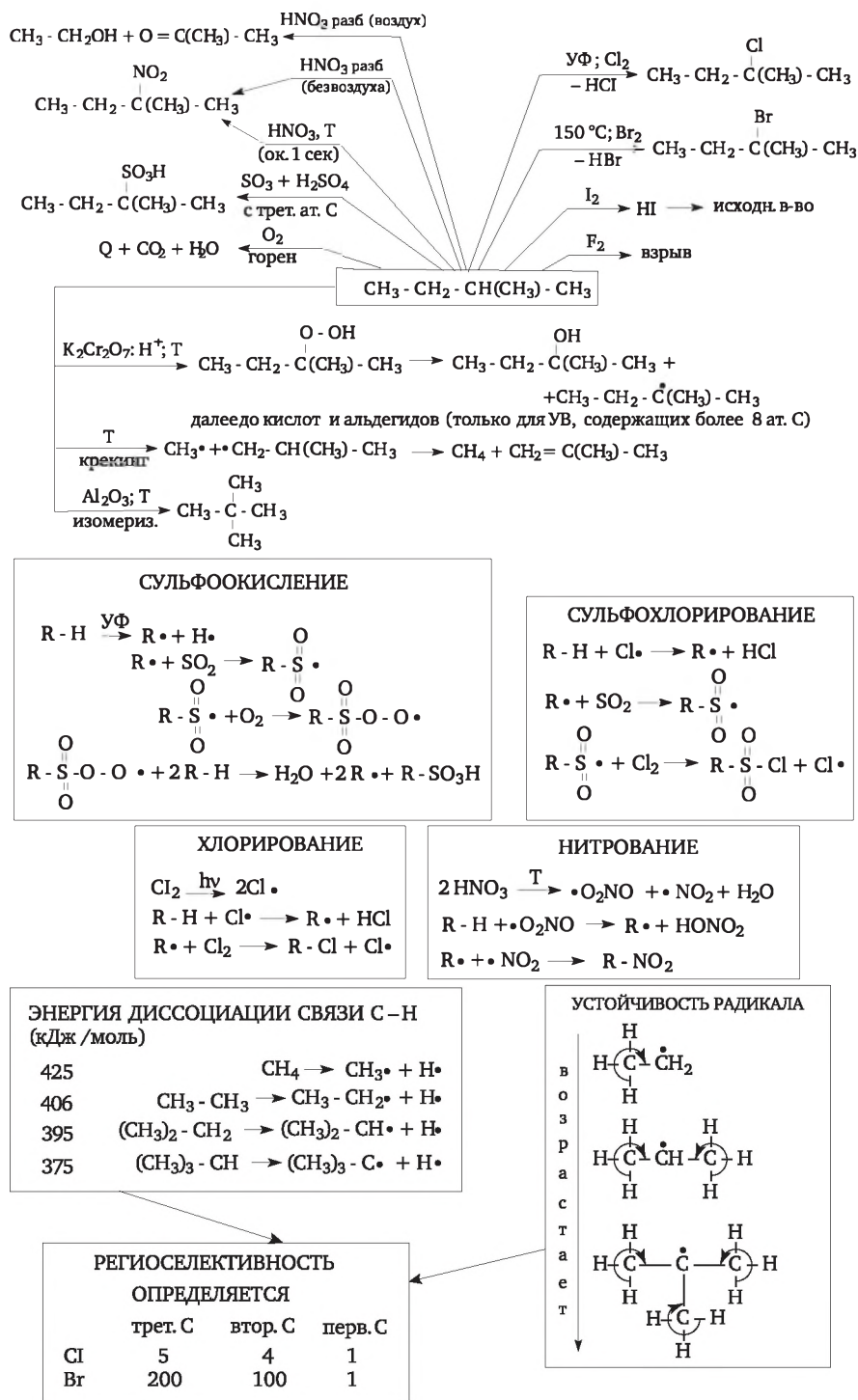
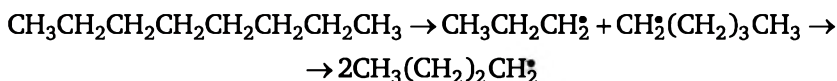


Рис. 3.3. Схемы наиболее значимых реакций алканов

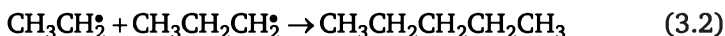
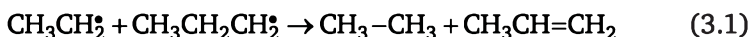
Технически воздух пропускается через расплавленные парафины, в результате чего образуются карбоновые кислоты, из которых затем получают мыла.

6. Термическое расщепление (пиролиз, крекинг), т. е. разрушение углеродного скелета, получение из высших алканов — низших.

Высокая температура повышает энергию молекулы, при этом разрываются наиболее слабые связи: C—C (351 кДж/моль), а не C—H (380—435 кДж/моль).



Далее идут реакции диспропорционирования (3.1) и рекомбинации (3.2):



Риформинг — аналогичный по сути процесс, но в присутствии катализаторов (на платиновых катализаторах — платформинг). В результате высококипящие фракции нефти дают моторное топливо и исходные углеводороды для получения полимеров, моющих средств и т. д.

Вопросы и задания для самостоятельной работы

1. Опишите строение и изомерию алканов, их получение в промышленности и в лабораторных условиях.
2. Опишите химические свойства алканов. Почему алканам свойственны реакции радикального замещения?
3. Какие реагенты называют радикалами? Приведите примеры частиц — радикалов. В каких условиях они образуются?
4. Что такое цепные радикальные процессы?
5. Что такое конформации и коформеры?
6. Напишите формулы следующих алкильных заместителей: этил; изопропил; втор-бутил; н-бутил; изо-бутил; н-пентил; трет-бутил.
7. Назовите соединения по систематической номенклатуре:
 - 1) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$;
 - 2) $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$;
 - 3) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$;
 - 4) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.
8. Правильно ли названы соединения:
 - 1) 2-этилпентан;
 - 2) 4,4,2-триметилгексан;

- 3) 3-пропилпентан;
- 4) 2,3-диметилциклопропан;
- 5) 1,1-диметилбутан?

Внесите исправления.

9. Напишите структурные формулы и назовите соединения по систематической номенклатуре: триэтилтретбутилметан; диметилпропилметан; диметилизопропилметан; триэтилметилметан.

10. Какие алканы или циклоалканы образуются при действии металлического натрия на галоидные алкилы:

- 1) 1-бромпропан;
- 2) 2-бромпропан;
- 3) 1-бром-2-метилбутан;
- 4) 1,4-дибромпентан;
- 5) 1,5-дибромгексан;
- 6) смесь йодистого пропила и йодистого метила;
- 7) смесь 1-бром-2-метилпропана и бромметана.

Все соединения назовите.

11. Какие галоидные алкилы следует взять в качестве исходных веществ для получения ниже приведенных соединений по реакции Вюрца без образования побочных продуктов: 2,3-диметилбутан; 2,5-диметилгексан; 3,6-диметилоктан; 2,2,5,5-тетраметилгексан?

12. Какие алканы образуются при прокаливании с едким натром натриевых солей кислот: уксусной; 3-метилбутановой; пентановой? Напишите схемы реакций.

13. Получите каталитическим гидрированием непредельных соединений следующие алканы:

- 1) 2,2,4-триметилпентан;
- 2) 2,3-диметилбутан.

14. Для нижеприведенных соединений напишите схемы реакций монохлорирования и мононитрования: изобутан; 2-метилбутан; 2,2,4-триметилпентан. Укажите условия протекания реакций.

15. Рассмотрите механизм хлорирования этана; пропана.

16. Как будут действовать на циклопропан, метилциклобутан и циклопропан следующие реагенты: H_2 /платина, 300 °С; бром на свету; HCl. Объясните причины малой устойчивости углеводородов с трех- и четырехчленными циклами.

17. Окисление алканов и циклоалканов. Условия реакции. Значение реакции окисления алканов C_{12} — C_{18} .

18. Природные источники алканов и циклоалканов.

19. Нефть и ее переработка.

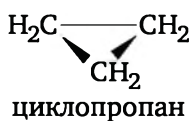
20. Понятие о крекинге. Применение алканов.

21. Приведите схемы реакций, отражающих связь алканов с соединениями других классов.

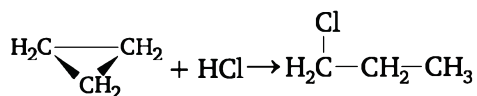
Тема 4

АЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ (ЦИКЛИЧЕСКИЕ, ЗАМКНУТЫЕ НАСЫЩЕННЫЕ ИЛИ НЕНАСЫЩЕННЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ)

Циклические соединения могут быть как насыщенными, так и иметь в своем составе ненасыщенные связи. Например,



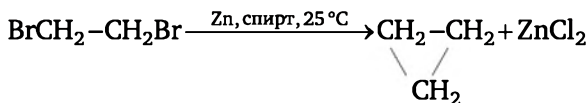
Малые циклы напряжены (углы между атомами углерода существенно отличаются от тетраэдрического) и ведут себя как ненасыщенные соединения, т. е. для них характерны реакции присоединения:



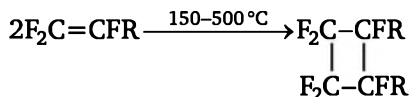
Большие циклы не напряжены и ведут себя как алканы. Функциональные группы имеют те же свойства, что и в аналогичных алифатических производных.

Получение

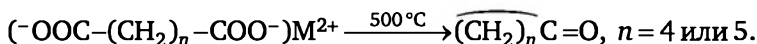
1. Действие цинковой пыли на дигалогидные производные:



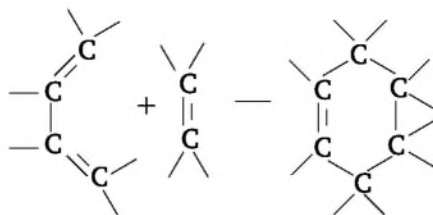
2. Димеризация (там, где возможно):



3. Сухая перегонка солей двухосновных кислот:



4. Диеновый синтез (реакция Дильса — Альдера):



Тема 5

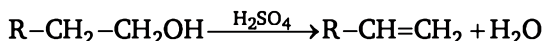
АЛКЕНЫ

(НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ ИЛИ НЕНАСЫЩЕННЫЕ, ЭТИЛЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ)

Углеводороды состава C_nH_{2n} , содержащие в молекуле двойную связь $>C=C<$, или, как ее часто называют, π -связь, носят название алкенов, олефинов или этиленовых углеводородов. Их также называют непредельными или ненасыщенными.

Способы образования двойной $C=C$ связи:

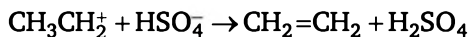
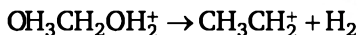
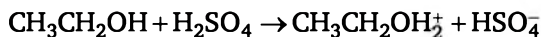
1. Отщепление элементов воды от спиртов (реакция дегидратации):



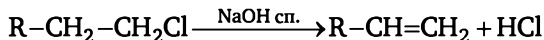
где R — любой органический радикал: алкил-, ацил-, ол-, аль-, он- и т. п.

От вторичных и третичных спиртов вода отщепляется легче.

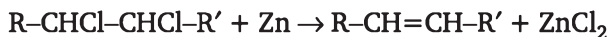
Механизм реакции дегидратации этанола:



2. Отщепление галогенводородов:



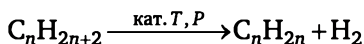
3. Отщепление двух атомов галогена:



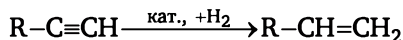
или



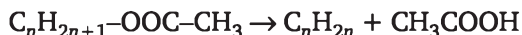
4. Каталитическая дегидрогенизация парафинов:



5. Селективное гидрирование ацетиленовых производных:



6. Пиролиз эфиров карбоновых кислот:



7. В процессе пиролиза и крекинга нефти.

8. Из галогенпроизводных, имеющих двойную связь:

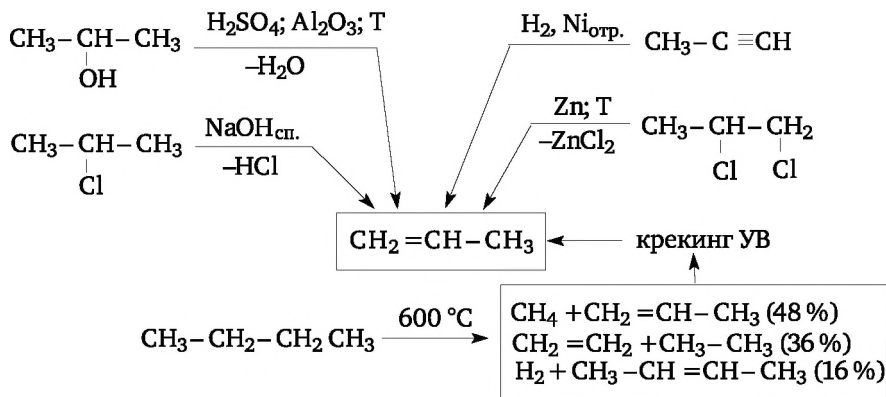
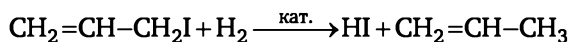


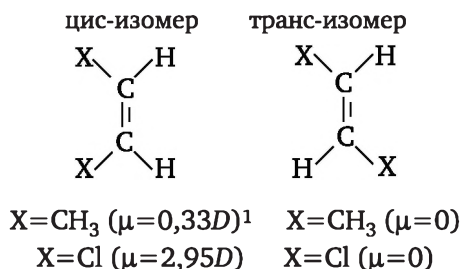
Рис. 5.1. Схемы реакций получения алкенов

5.1. Строение алкенов

По своим параметрам молекула этилена сильно отличается от соответствующего алкана — этана.

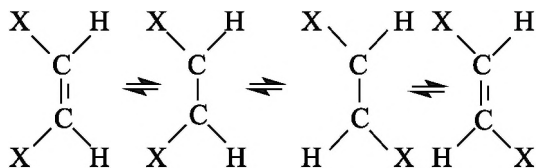


В этане все углы $109^\circ 28'$, т. е. тетраэдрические, в этилене — 120° . В этане возможно вращение отдельных частей молекулы относительно простых связей. В этилене вращение вокруг двойных связей затруднено, и появляются геометрические изомеры:

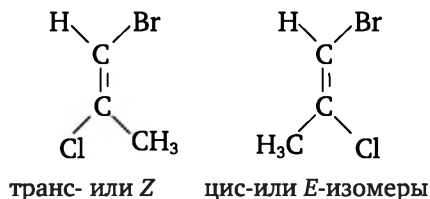


¹ μ — дипольный момент.

Транс-изомеры более устойчивы, они кипят и плавятся при более высоких температурах, чем цис-изомеры. Переход изомеров друг в друга возможен только путем разрыва двойной связи:



Если заместителей два, то цис-транс изомерия трактуется однозначно. Одинаковые заместители по одну сторону двойной связи — цис-изомер, а по разные — транс-изомер. Если заместителей три или четыре, то изомеров все равно два, но название цис- или транс-определяется следующим образом.



Указывают цис- или транс-положение старших заместителей при каждом из углеродных атомов двойной связи. Один из изомеров называется Z-изомером (от нем. *Zusammen* — цузаммен, т. е. вместе), а другой — E-изомером (от нем. *Entgegen* — энтгеген, т. е. напротив). Старшинство определяется атомным номером заместителя. Кроме того, существуют и другие правила.

5.2. Химические свойства

Наличие в молекуле двойной связи приводит к появлению ряда новых свойств. Все реакции алкенов можно условно разделить на два типа:

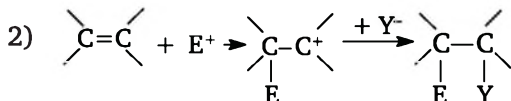
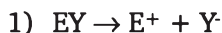
- приводящие к разрыву двойной связи;
- протекающие с ее сохранением.

Реакции, сопровождающиеся разрывом π -связи

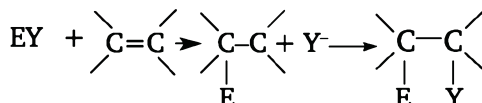
Разрыв π -связи требует 260 кДж/моль, т. е. существенно меньше, чем разрыв σ -связи (351 кДж/моль). Поэтому для алкенов характерны реакции присоединения. Электроны π -связи находятся вне оси между соответствующими атомами углерода и являются благодаря этому доступными для электрофильных реагентов. Реакции присоединения таких реагентов к двойной связи многочисленны и имеют большое препаративное значение (Ad-реакции, от *addition*

electrofilic). Они протекают через полярные или ионные переходные состояния по одному из трех механизмов.

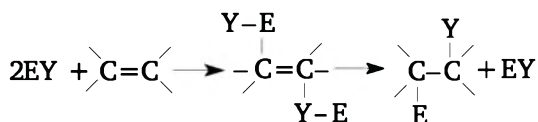
1. Реагент ЕУ диссоциирует на ионы. Образуется свободный карбониевый катион (карбокатион) E^+ , противоионом которого является Y:



2. Нет предварительной диссоциации ЕУ; разрыв связи Е–У инициирует алкен. Карбокатион существует вначале как ионная пара:



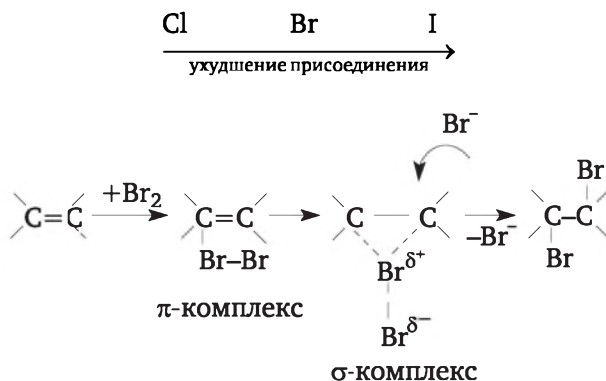
3. Присоединение ЕУ к алкену включает перенос электрофильной E^+ и нуклеофильной Y^- составляющих одновременно от двух различных молекул.



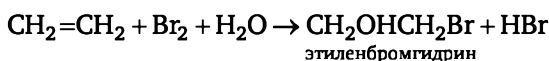
Однако тримолекулярные процессы маловероятны.

Примеры реакций

1. Галогенирование: (хлор, бром; йод неактивен, фтор разрушает молекулу, как и в случае алканов)

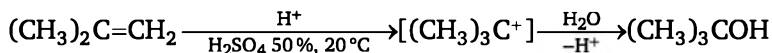


Бромная вода образует бромгидрины, например:



Поэтому галогенирование следует проводить в растворе четыреххлористого углерода во избежание образования галогенгидрина.

2. Гидратация:



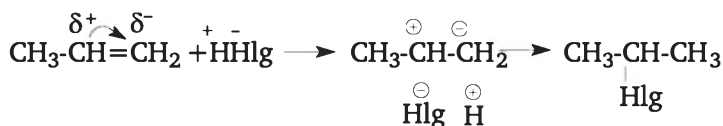
Протекает в присутствии серной кислоты. При этом электрофилом выступает H^+ . Так из этилена и пропилена в промышленности получают этанол и изопропанол.

3. Присоединение галогенводородов:



Лишь из этилена образуется первичный галоидный алкил; в остальных случаях — вторичные и третичные. **Правило Марковникова:** протон присоединяется к тому углеродному атому двойной связи, у которого меньше углеводородных заместителей (к «более гидрированному или гидрогенизированному», 1870 г.). Или: при присоединении протонных кислот или воды к несимметричным алкенам или алкинам атом водорода присоединяется к наиболее гидрогенизированному атому углерода (содержащему большее число атомов водорода).

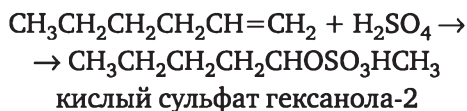
Например:

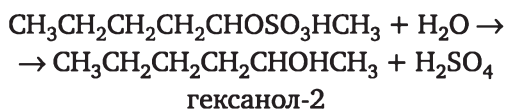


В случае алкенов с неконцевой двойной связью ориентация при соединении менее выражена. Правило теряет значимость для симметричных двойных связей, т. е. для алкенов, в которых углероды двойной связи содержат одинаковое число атомов водорода.

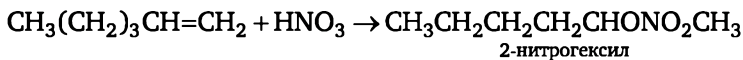
Если в реакционной массе присутствуют перекиси, то механизм реакции будет радикальный, и, например, HBr присоединяется против правила Марковникова. Для других галогеноводородов эта реакция не характерна, так как они не образуют устойчивых радикалов, или радикалы не образуются вовсе под действием перекиси водорода.

Аналогично алкены реагируют с серной кислотой с образованием, при гидролизе кислого сульфата, вторичных спиртов. Например:

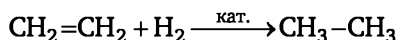




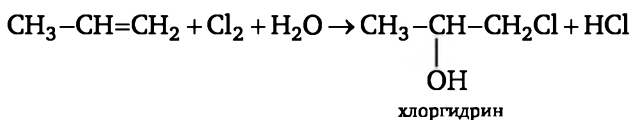
При взаимодействии алкенов с концентрированной азотной кислотой образуются нитросоединения также по правилу Марковникова. Например:



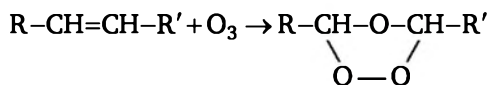
4. Гидрирование:



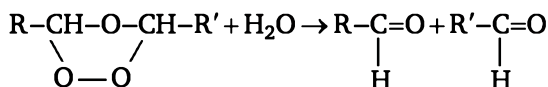
5. Образование галогенгидринов:



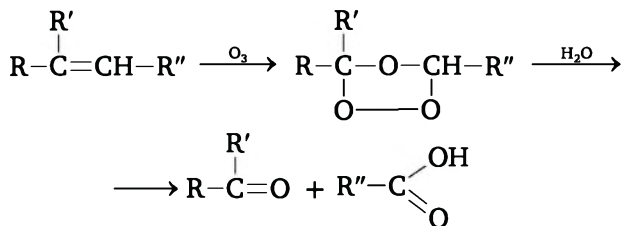
6. Озонирование:



Озонида легко разлагаются водой по месту расположения двойной связи с образованием альдегидов и кетонов:

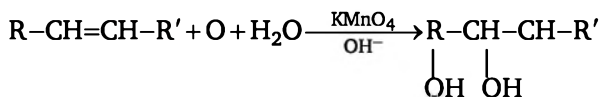


Кетоны образуются, если есть разветвление при двойной связи:

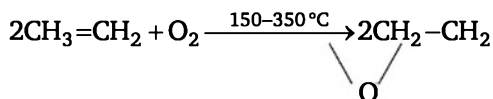


7. Окисление:

а) реакция Вагнера:



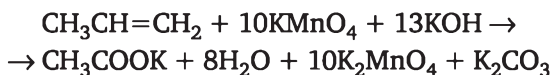
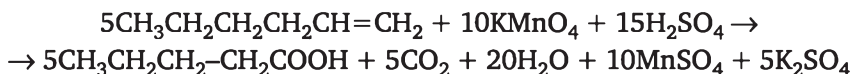
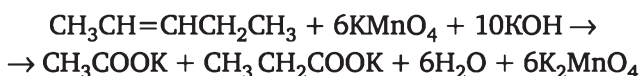
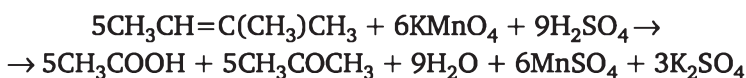
б) образование оксидов:



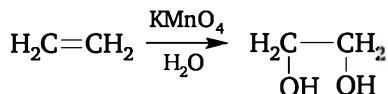
в) деструктивное окисление с полным разрывом двойной связи:



При окислении алкенов перманганатом в жестких условиях (в зависимости от строения алкена) образуются кислоты (или их соли при щелочном окислении), кетоны и CO_2 (или карбонаты при щелочном окислении) — при наличии концевой двойной связи:

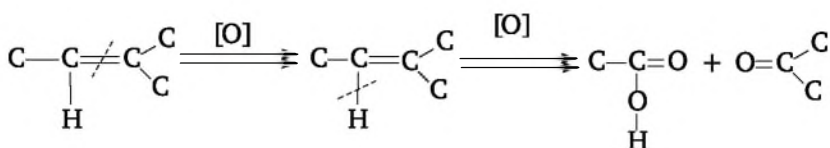


Окисление алкенов, в зависимости от используемых реагентов и условий реакции, может происходить как с сохранением углеродного скелета (гидроксилирование), так и с разрывом $\text{C}=\text{C}$ -связи (окислительное расщепление). Реакция гидроксилирования алкенов, протекающая под действием холодного нейтрального или слабощелочного раствора перманганата калия и сопровождающаяся его обесцвечиванием, известна как реакция Вагнера. Эта реакция используется как качественная проба на двойную связь:

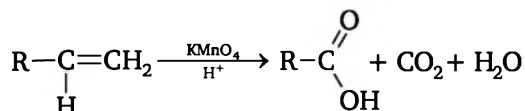


Если проводить окисление алкенов горячим щелочным или кислым раствором перманганата калия или кислым раствором бихромата калия, то первоначально образующиеся диолы расщепляются с разрывом $\text{C}-\text{C}$ -связи. Продуктами окислительного расщепления (в зависимости от строения алкена) являются карбоновые кислоты и (или) кетоны. Чтобы изобразить продукты реакции окисления алкена, выполните следующую последовательность действий: разорвите двойную связь; по месту двойной связи напишите атомы

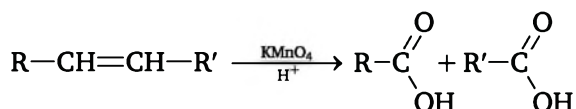
кислорода, а также внедрите атомы кислорода по всем имеющимся при двойной связи связям C—H:



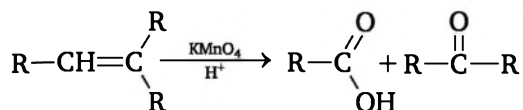
Так, при окислении монозамещенных алкенов образуются карбоновая кислота и углекислый газ:



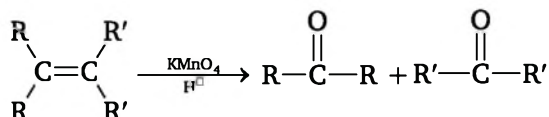
Дизамещенные алкены, содержащие разные алкильные группы у двух атомов углерода двойной связи при окислении дают смесь карбоновых кислот:



Окисление тризамещенных алкенов приводит к смеси карбоновой кислоты и кетона:

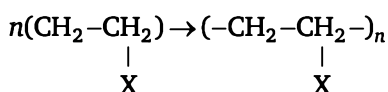


Тетразамещенные симметричные алкены при окислительном расщеплении образуют две молекулы кетона, а несимметричные — смесь двух разных кетонов:



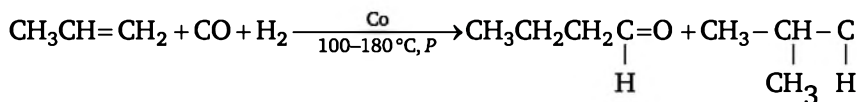
При использовании некоторых реагентов (например, NaIO_4 в присутствии каталитического количества KMnO_4) окисление двойной связи удастся остановить на стадии образования альдегидов.

8. Полимеризация (способность олефинов соединяться друг с другом с образованием гигантских макромолекул):



n — степень полимеризации, может быть равным тысячам и даже десяткам тысяч. У этого процесса могут быть разные механизмы.

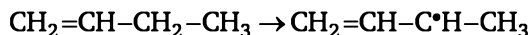
9. Гидроформилирование:



Может привести и к образованию соответствующих спиртов (если использовать другой катализатор).

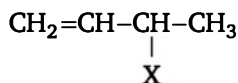
Реакции с сохранением двойной связи (менее характерны)

Чаще всего происходит гомолитический разрыв связи C–H, и образуется частица с неспаренным электроном у атома углерода в α -положении к двойной связи — так называемый аллильный радикал. Он сравнительно устойчив, поскольку стабилизирован двойной связью:



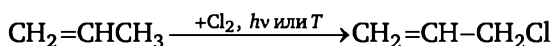
(происходит делокализация свободного электрона с участием π -связи).

При взаимодействии с реагентом этот радикал дает продукт аллильного замещения:

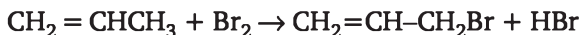


Например, реакции:

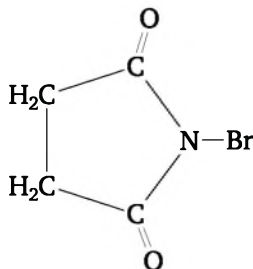
1) хлорирование (на свету или при высокой температуре):



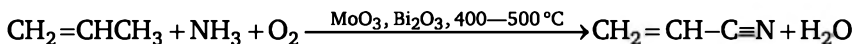
бромирование (N-бромсукцинимидом):



N-бромсукцинимид:



2) окислительный аммонолиз:



(выход акрилонитрила до 65 %). Акрилонитрил используют для получения полиакрилонитрила (ПАН).

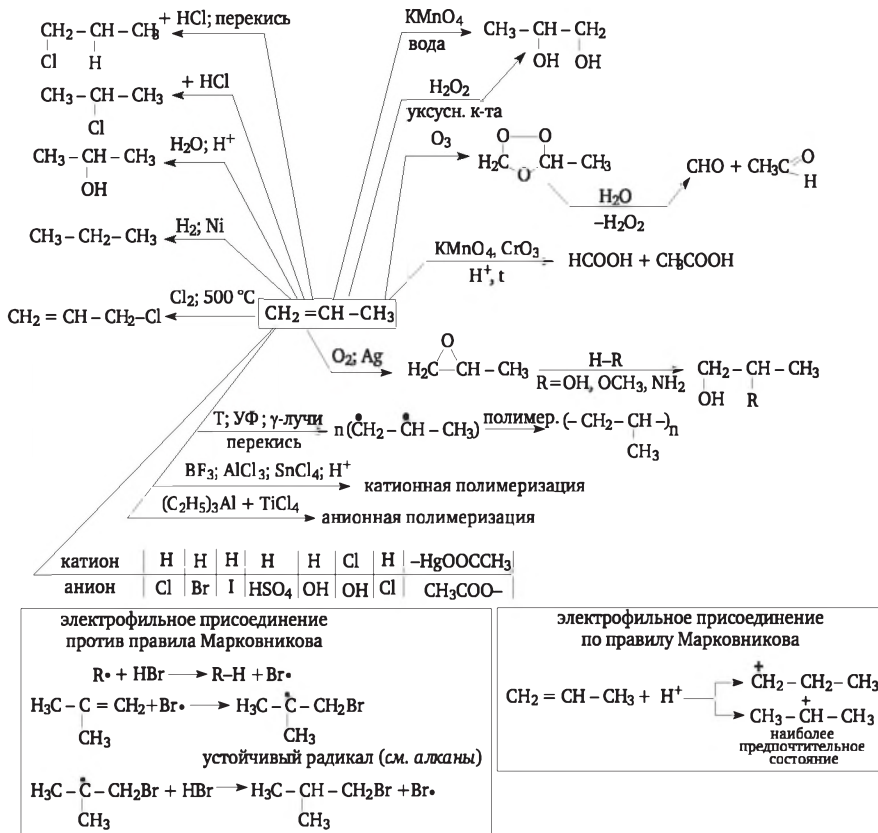


Рис. 5.2. Схемы наиболее значимых реакций алкенов

Вопросы и задания для самостоятельной работы

- Опишите строение и изомерию алкенов, их получение.
- Опишите химические свойства алкенов, реакции с разрывом двойной связи и с ее сохранением.
- Назовите соединения по систематической номенклатуре:
 - $\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$;
 - $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$;
 - $(\text{CH}_3)_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$
- Напишите формулы изомерных алкенов состава C_5H_{10} ; C_6H_{12} ; C_7H_{14} . Назовите соединения по систематической номенклатуре.

5. Рассмотрите строение двойной связи. Каково влияние строения двойной связи на свойства алкенов?

6. Рассмотрите цис-транс-изомерию алкенов как пример стереоизомерии. Опишите причины ее возникновения. Приведите три примера алкенов, являющихся цис-транс-изомерами (всего шесть соединений).

7. Какие алкены образуются при дегидратации перечисленных ниже спиртов: 1-бутанола; 2,3-диметил-2-бутанола; 2-бутанола; циклогексанола? Напишите схемы реакций и укажите условия их протекания. Назовите полученные соединения. Какой из спиртов дегидратируется наиболее легко? А наиболее трудно?

8. Какие алкены могут быть получены из следующих галоидных алкилов при действии спиртового раствора щелочи:

- 1) на 1-хлорбутан;
- 2) 2,4-диметил-2-йодпентан;
- 3) 2-хлор-3-метилбутана?

Согласно какому правилу идет отщепление галогенводородов? Напишите схемы реакций. Укажите условия. Назовите полученные соединения.

9. Получите 3-метил-1-бутен указанными ниже способами и укажите условия протекания реакций:

- 1) дегидрированием предельного углеводорода;
- 2) дегидратацией спирта;
- 3) отщеплением галогенводорода от галоидного атеила;
- 4) из дигалогенпроизводного при нагревании с металлическим

цинком;

- 5) гидрированием соединения с тройной связью.

10. Напишите схемы реакций 3-метил-1-бутена со следующими реагентами:

- 1) H_2 /платина;
- 2) бром, 500°C ;
- 3) бром, 25°C ;
- 4) бромная вода, 25°C ;
- 5) серная кислота;
- 6) $\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+$;
- 7) озон с последующим гидролизом озонида.

Укажите, в каких реакциях следует ожидать образования рацематов.

11. Укажите, какие из реакций, перечисленных в задании 10, используются для обнаружения непредельности соединений. Напишите схемы реакций на двойную связь:

- 1) для этилена;
- 2) для пропилена.

Что при этом должно наблюдаться?

12. Объясните порядок присоединения бромистого водорода к алкенам несимметричного строения в отсутствие и в присутствии перекисей. Приведите примеры реакций.

13. Напишите схемы реакций 2,4-диметил-2-пентена со следующими реагентами:

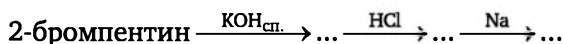
- 1) озоном с последующим гидролизом;
- 2) KMnO_4 (водный раствор), 25°C ;
- 3) Br_2 (водный раствор), 25°C ;
- 4) бромистый водород;
- 5) KMnO_4 , H^+ , 100°C .

14. Напишите схемы реакций циклогексена с реагентами, указанными в задании 13.

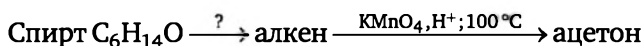
15. Проведите превращения:

- 1) 3-метил-1-бутен \rightarrow 2-метил-2-бутен;
- 2) 1-бром-2-метилпентан \rightarrow 2-метил-2-пентанол.

16. Заполните схему:



17. Заполните схему:



18. С помощью каких реакций можно различить бутан и 2-бутен? Предложите способ, основанный на применении химических реакций, при помощи которого можно было бы выделить 2-бутен из смеси его с бутаном.

19. При энергичном окислении алкена в качестве единственного продукта реакции образовался ацетон. Напишите структурную формулу алкена. Назовите его.

Тема 6

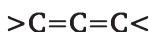
АЛКАДИЕНЫ (ДИЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ)

Существует три варианта взаимного расположения двойных связей:

1) изолированные диены



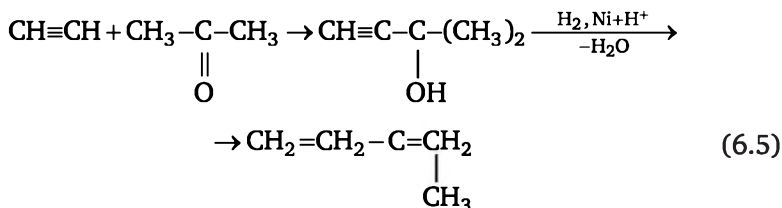
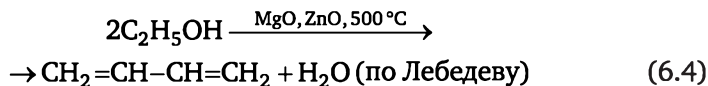
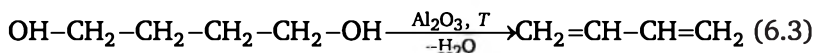
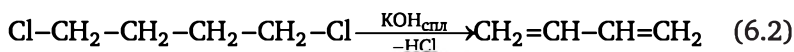
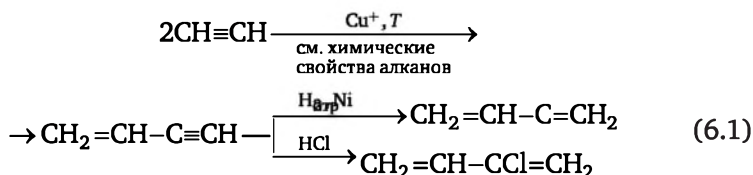
2) кумулированные диены (аллены)

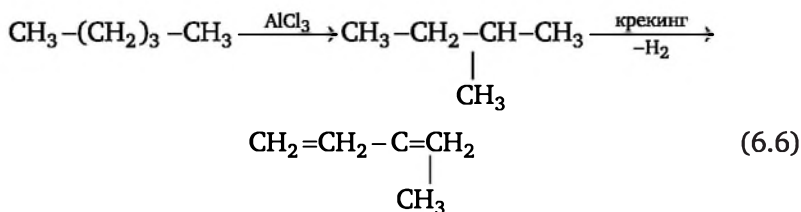


3) сопряженные диены

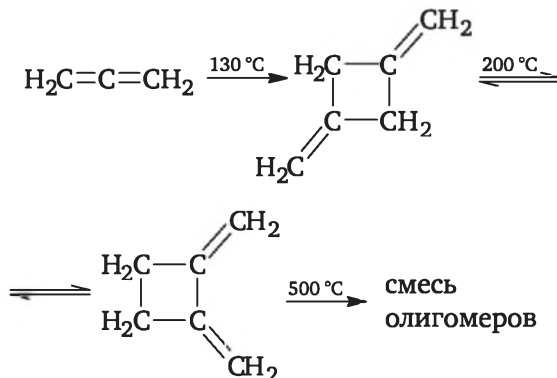


Схемы получения алкадиенов:





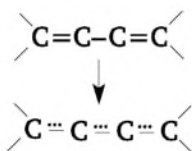
Аллены изучены сравнительно мало. Главной особенностью их является склонность к димеризации с образованием циклобутанового кольца:



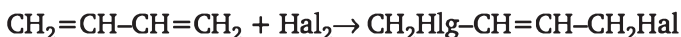
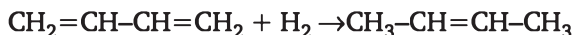
Олигомер — это полимер с низкой степенью полимеризации (n достигает нескольких десятков).

В изолированных диенах каждая двойная связь ведет себя как одинарная, и никаких особенностей нет.

В сопряженных диенах двойные связи делокализованы по всем атомам углерода, образующим их:

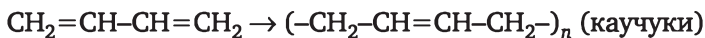


Поэтому реакции присоединения могут проходить как 1—4- или 1—2-присоединение. Например, 1—4-присоединение:

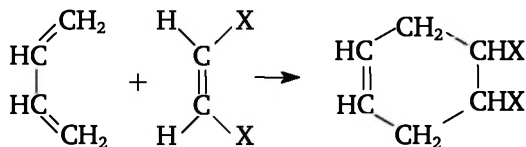


В случае брома при низкой температуре (-80°C) происходит 1—2-присоединение, а при высокой температуре (40°C) происхо-

дит 1—4-присоединение. При полимеризации тоже может быть 1—4-присоединение:



И, наконец, так называемый диеновый синтез или реакции Дильса — Альдерса (X — любой заместитель):



Реакции сопряженных диенов лежат в основе получения синтетического каучука по Лебедеву (бунакаучук):

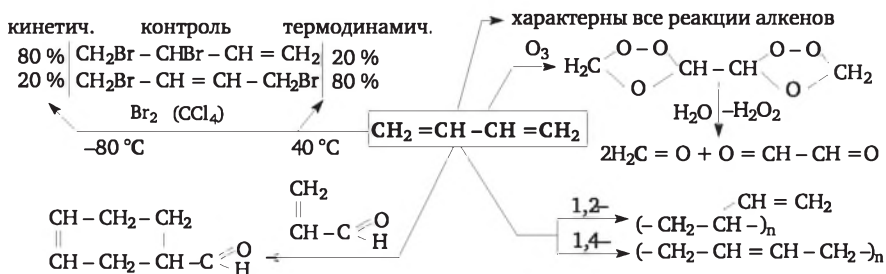
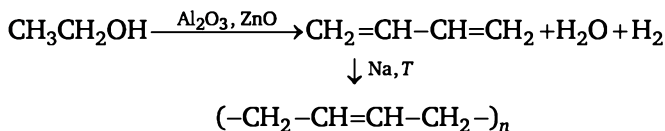


Рис. 6.1. Схемы наиболее значимых реакций алкадиенов

Тема 7

АЛКИНЫ (АЦЕТИЛЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ)

Третье валентное состояние углерода — sp -гибридизация. Она характеризуется двумя «вакансиями» для образования π -связей (т. е. оставшимися негибридизированными p -орбиталями). Связь образуется как за счет перекрывания двух sp -гибридных орбиталей (σ), так и за счет перекрывания двух пар p -орбиталей (π -связи), которые расположены взаимно перпендикулярно друг к другу. Молекула, таким образом, будет иметь палочкообразный (линейный) вид.

Методы введения тройной связи аналогичны методам введения двойной (см. способы получения алкенов), но в этом случае надо иметь подходящие исходные, например:

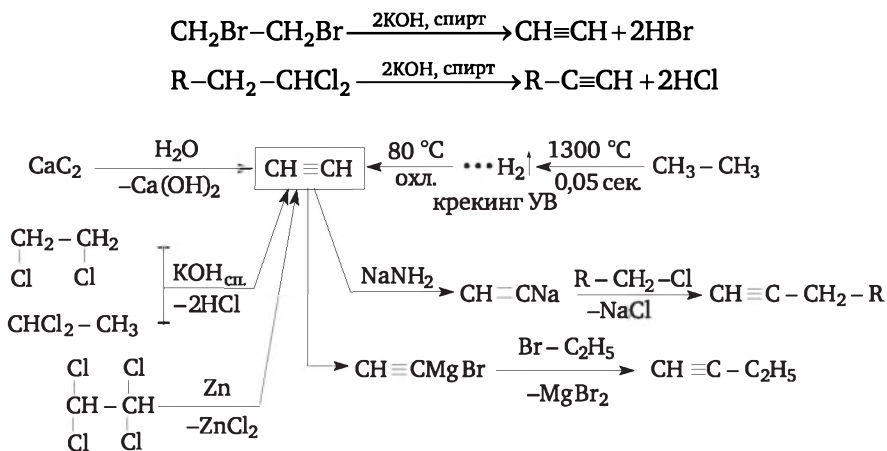
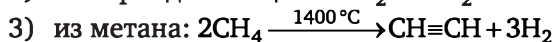
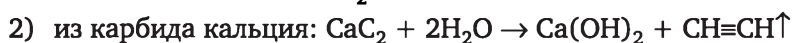
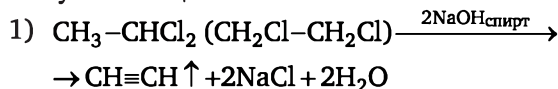


Рис. 7.1. Схемы реакций получения алкинов

Простейшее соединение — ацетилен ($\text{CH}\equiv\text{CH}$), или этин. Формула гомологического ряда $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$. Гомологи этина — пропин, бутин и т. д.

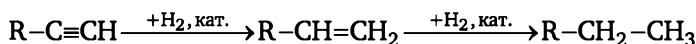
Получение ацетилена:



Ацетиленовые углеводороды еще более ненасыщенны, чем этиленовые, поэтому реакции присоединения еще более характерны и могут идти ступенчато, через образование соответствующих алкенов или их производных.

1. Присоединение:

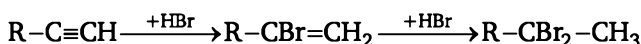
а) водорода (гидрирование)



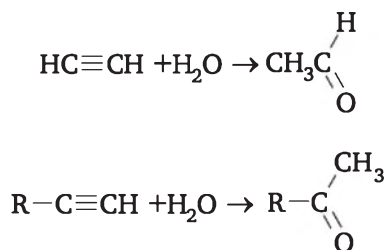
б) галогенов



в) галогенводородов

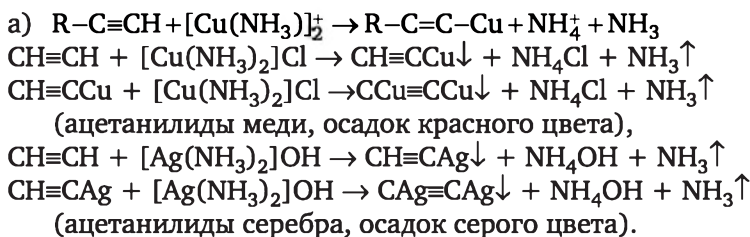


г) воды

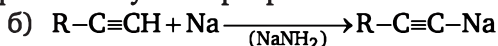


Альдегид получается только из ацетилена, из остальных алкинов получаются кетоны.

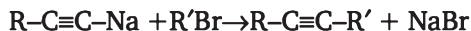
2. Замещение. Водород при тройной связи «кислый» в силу большего схарактера гибридных орбиталей (*sp*) углерода тройной связи, поэтому он может гомолитически отщепляться и замещаться на атомы металлов:



Это качественная реакция на концевую тройную связь. Продукт реакции — осадок красно-коричневого цвета в случае меди и серо-черного в случае серебра.

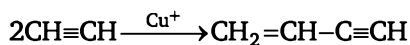


Если на последний подействовать галоидным алкилом, то можно получить другой алкин. Так получают гомологи ацетилена.



3. Полимеризация:

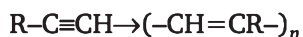
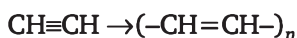
а) димеризация в винилацетилен:



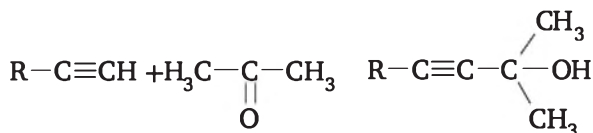
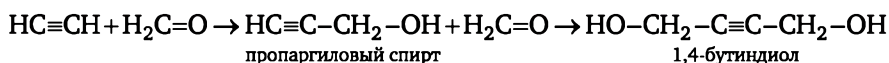
б) тримеризация в бензол (реакция Зелинского — Казанского. Гомологи дают симметричные триалкилбензолы):



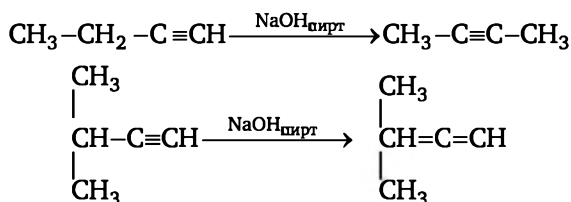
в) в полиацетилен:



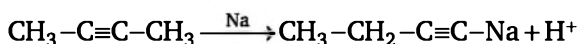
4. Конденсация с кетонами и альдегидами (Реппе, Фаворский):



5. Изомеризация (для гомологов ацетилена):

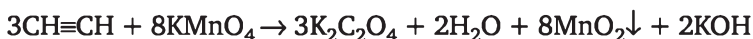


Иногда перемещение тройной связи возможно при образовании солей, например, в следующем случае образуется натриевая соль другого изомера:



6. Реакция окисления ацетилена и его гомологов. Из ацетилена образуется смесь веществ (гликолевый альдегид CH_2OHCHO , щавелевая кислота $\text{HOOC}-\text{COOH}$ и др.), частично происходит полное окисление до оксида углерода (IV). В кислой и нейтральной средах образуются главным образом CO_2 и муравьиная кислота.

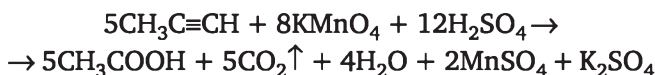
Слабощелочная среда:



Кислая среда:



Кислая среда при нагревании:



Внутренние алкины можно осторожно окислить до α -дикетонов действием перманганата калия в нейтральной среде:

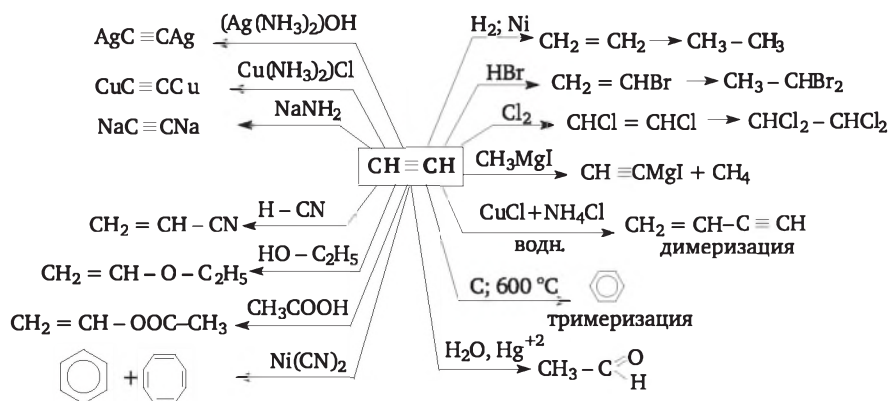
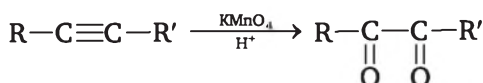


Рис. 7.2. Наиболее значимые реакции алкинов

Вопросы и задания для самостоятельной работы

- Опишите строение и изомерию алкинов, их получение и химические свойства.
- Назовите соединения:
 - $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_3$;
 - $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}(\text{CH}_3)_2$;
 - $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$;
 - $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{C}\equiv\text{CH}$.
- Напишите структурные формулы алкинов состава C_6H_{10} и назовите их по систематической номенклатуре.
- Получите алкины из следующих соединений:
 - из 3,4-дибром-2,2-диметилпентана;
 - из 6,6-дихлор-2-метилгексана.
 Укажите условия. Назовите полученные соединения.

5. Какими способами получают ацетилен и его гомологи в промышленности? Приведите схемы реакций.

6. Рассмотрите природу тройной связи. Как влияет тройная связь на химические свойства алкинов?

7. Напишите схемы реакций пропина, 2-пентина, 3-гексина со следующими соединениями:

1) H_2 /катализатор;

2) бромная вода;

3) бромистый водород;

4) с водой в кислой среде в присутствии солей ртути (реакция Кучерова).

8. Какие из приведенных алкинов могут образовывать ацетилениды:

1) пропин;

2) 1-пентин;

3) 2-пентин.

Напишите схемы реакций с $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$ или с NaNH_2 . Какой из реактивов, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$ или NaNH_2 , может использоваться для обнаружения ацетиленового атома водорода в соединениях типа $\text{R}-\text{C}\equiv\text{CH}$?

9. С помощью какой реакции можно различить 1-пентин и 2-пентин? Напишите схему реакции.

10. С помощью каких реакций можно различить гексан, 1-гексен и 1-гексин?

11. Напишите схему реакций ацетилена:

1) с HCN ;

2) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$;

3) CH_3COOH .

Где применяются продукты реакций?

12. На примере этилена (пропилена) и ацетилена (метилацетилена) покажите связь алкенов и алкинов с соединениями других классов.

13. Проведите превращения, укажите условия реакций:

1) 2,3-дихлорбутан \rightarrow 2,2-дихлорбутан;

2) 1,1-дихлор-3-метилбутан \rightarrow 2,2-дибром-3-метилбутан;

3) ацетилен \rightarrow этилацетилен;

4) ацетилен \rightarrow винилацетилен \rightarrow 1,3-бутадиен.

Тема 8

АРЕНЫ

(АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ)

Арены — обширнейший класс циклических соединений, обладающих рядом специфических свойств. Их называют еще ароматическими, так как простейшие представители имеют интенсивный запах. Впоследствии не запах, а особые свойства стали служить критерием отнесения того или иного соединения к ароматическим или аренам. Бензол был открыт М. Фарадеем в 1825 году. Им была установлена его брутто-формула C_6H_6 . В 1865 г. Кекуле предложил его структурную формулу как циклогексатриен-1,3,5. Этой формулой пользуются и до сих пор, хотя она несовершенна и не отвечает полностью свойствам бензола.

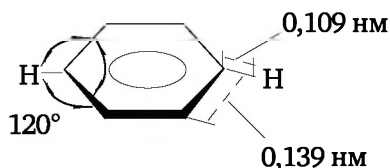


Кекуле



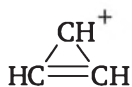
Тиле

Наиболее характерной особенностью химического поведения бензола является удивительная инертность двойных углерод-углеродных связей в его молекуле; в отличие от непредельных соединений он устойчив к бромной воде и перманганату калия и не вступает в обычные реакции электрофильного присоединения, характерные для алкенов, алкадиенов и алкинов. В настоящее время на основании многочисленных данных физико-химических методов анализа установлено, что шесть углеродных и шесть водородных атомов в молекуле бензола находятся в одной плоскости, и что облака π -электронов атомов углерода перпендикулярны плоскости молекулы и, следовательно, параллельны друг другу. Облако каждого π -электрона перекрывается облаками π -электронов соседних углеродных атомов. Реальная молекула бензола с равномерным распределением π -электронной плотности по всему кольцу может быть представлена в виде плоского шестиугольника, лежащего между двумя торами (формула Тиле). Поэтому формулу бензола логично изображать в виде правильного шестиугольника с кольцом внутри, подчеркивая тем самым полную делокализацию π -электронов в бензольном кольце и равноценность всех углерод-углеродных связей в нем. Все длины связей C—C в бензоле одинаковы и равны 0,139 нм.

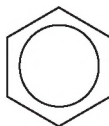


В 1931 г. на основе представлений квантовой механики Э. Хюккель дал определение, позволяющее производить отнесение той или иной системы к ароматической. Ароматической будет замкнутая плоская система, содержащая $4n + 2$ π -электронов (где $n = 0, 1, 2$ и другие целые числа двукратно вырожденных орбитальных уровней. При этом все свободные орбитали заполнены, электроны являются свободными и нет разрыхлений).

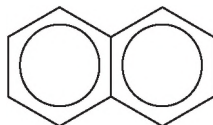
Циклопропенилий-катион, $n = 0, 4 \cdot 0 + 2 = 2$ π -электронов:



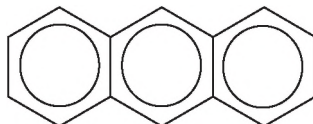
Бензол, $n=1$; $4 \cdot 1 + 2 = 6$ π -электронов:



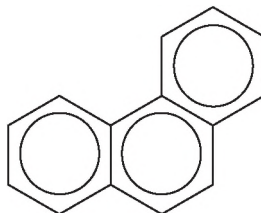
Нафталин, $n = 2$; $4 \cdot 2 + 2 = 10$ π -электронов:



Антрацен, $n = 3$; $4 \cdot 3 + 2 = 14$ π -электронов:



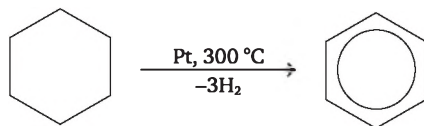
Фенантрен, $n = 3$; $4 \cdot 3 + 2 = 14$ π -электронов:



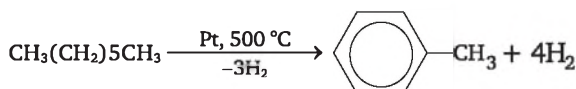
Получение

1. Из природных источников (уголь, нефть, битум, сланцы, древесина, торф и т. д.)

2. Реакция Зелинского:



3. Циклизация алканов:



4. Тримеризация ацетилена:

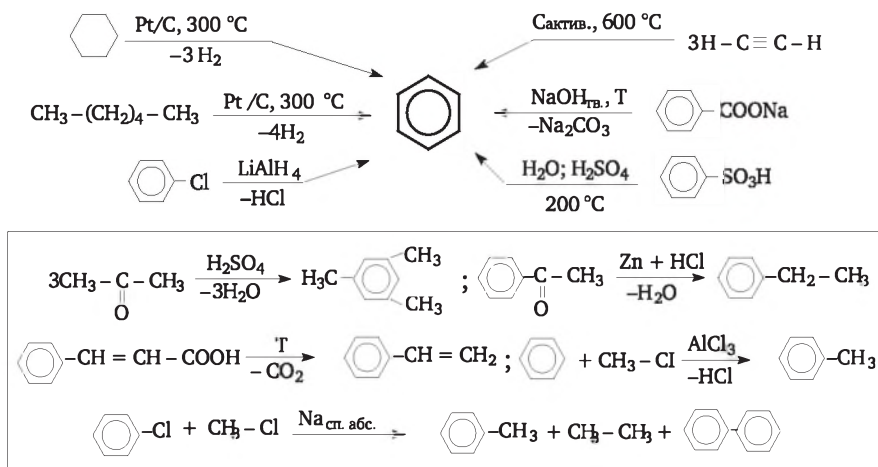
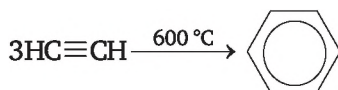
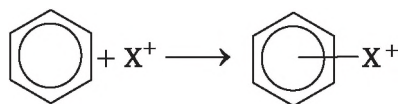


Рис. 8.1. Схемы получения ароматов

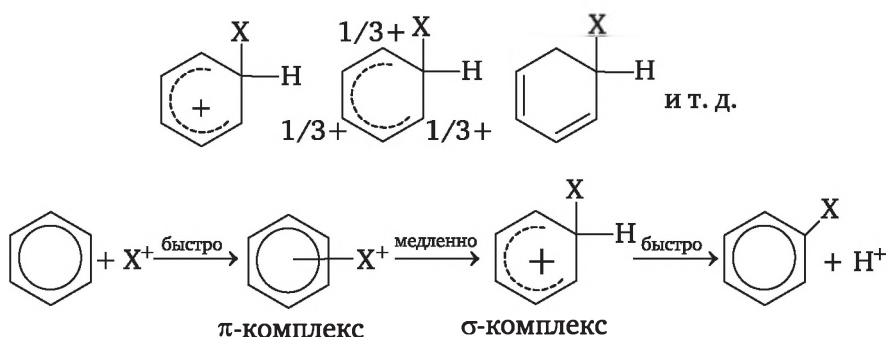
Химические свойства

Наиболее характерны реакции электрофильного замещения. Электрофильное замещение, как и в случае электрофильного присоединения к двойной связи, начинается с образования π -комплекса: электрофильный агент координируется с молекулой бензола (ароматической системой любого другого соединения) за счет π -электронной системы:



Причем ароматическая система весьма устойчива (по сравнению с двойной связью в алкенах) и π -комплексы могут быть выделены и охарактеризованы. Обычно эта стадия протекает очень быстро. Далее ароматичность нарушается, и возникает ковалентная связь между электрофилом и атакованным атомом углерода кольца. π -Комплекс превращается в карбкатион, в котором положительный заряд делокализован в диеновой системе, а атакованный электрофилом атом углерода переходит из sp^2 в sp^3 -гибридное состояние. Этот карбкатион называют σ -комплексом.

Карбкатион может иметь следующие обозначения:



Затем происходит быстрое удаление протона из σ -комплекса. Оно энергетически более выгодно, чем присоединение нуклеофила (т. е. противоиона от положительно заряженной электрофильной частицы X^+ или из среды), так как при этом регенерируется ароматическая система, что для бензола дает выигрыш в 150 кДж/моль.

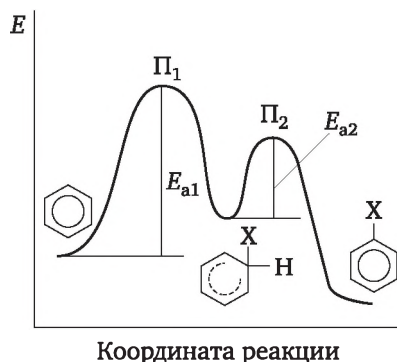
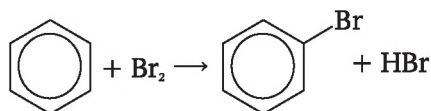


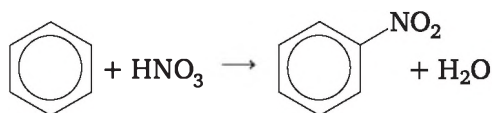
Рис. 8.2. Энергетический профиль реакции электрофильного замещения в ароматических соединениях (Π_1 и Π_2 переходные состояния соответственно образования σ -комплекса и продукта реакции)

В Π_1 (рис. 8.2) связь C–X зародилась, но еще не стала ковалентной. Заряд δ^+ , локализованный на электрофильной частице, еще не перешел полностью на ароматическое кольцо. В Π_2 связь C–H разрывается, но еще не разорвалась; положительный заряд в σ -комплексе частично погашен.

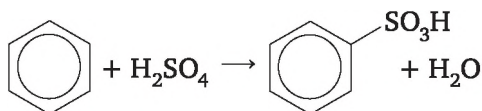
Примеры замещения. 1. Галогенирование (катализатор, например, кислоты Льюиса):



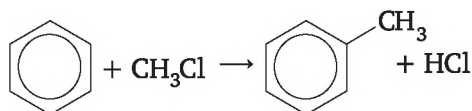
2. Нитрование (концентрированная азотная кислота в смеси с концентрированной серной кислотой):



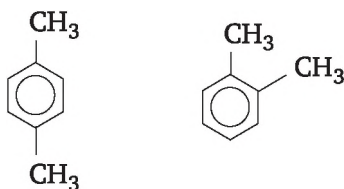
3. Сульфирование (концентрированная серная кислота):



4. Алкилирование по Фриделю-Крафтсу.



Побочные продукты: п- и о-ксилолы:



Правила ориентации при электрофильном замещении

В молекуле бензола все атомы водорода эквивалентны и могут быть замещены на другие атомы и группы. Однако после введения в ароматическое кольцо первого заместителя оставшиеся 5 атомов водорода становятся не эквивалентными, и последующее замещение их будет подчиняться следующим правилам.

1. Место вступления нового атакующего агента определяется характером уже имеющегося в ядре заместителя.

2. По своему влиянию на изменение электронной плотности в ядре заместители делятся на две группы:

а) ориентанты I рода ($-\text{NH}_2$; $-\text{OH}$; $-\text{Cl}$; $-\text{Br}$; $-\text{I}$; $-\text{F}$; $-\text{CH}_3$; алкилы) направляют атакующую частицу в *о*- и *п*-положение одновременно. Соотношение *о*- и *п*-заместителей определяется природой реагента и заместителя, а также условиями реакции;

б) ориентанты II рода ($-\text{COOH}$; $-\text{SO}_3\text{H}$; $-\text{NO}_2$; $-\text{C}\equiv\text{N}$; $-\text{N}^+\text{R}_3$ и др.) направляют атакующую частицу в *м*-положение.

3. Заместители I рода ускоряют вступление в реакцию с электрофильными частицами в сравнении с незамещенным бензолом. Заместители II рода — замедляют. Таким образом, ориентанты I рода активируют, а ориентанты II рода дезактивируют бензольное кольцо в электрофильных реакциях.

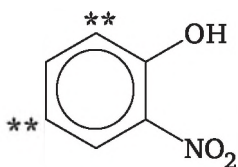
4. При наличии двух или нескольких заместителей в бензольном кольце направляющим действием обладает тот из них, у которого больше ориентирующий эффект:

I род — $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2 >> -\text{CH}_3$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$ и др.

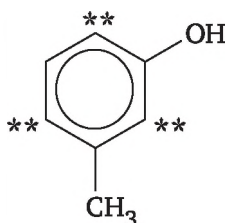
II род — $-\text{COOH} > -\text{SO}_3\text{H} > -\text{NO}_2 > -\text{C}\equiv\text{N}$

5. При наличии заместителей разного рода ориентирующее действие оказывают ориентанты I рода.

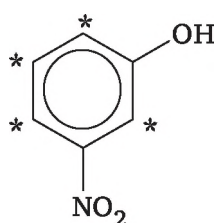
Объяснение. В бензоле все атомы углерода и водорода равноценны. Но в результате вступления в кольцо заместителей электронная плотность бензольного ядра нарушается. Направления смещения электронной плотности у заместителей I и II рода различны. У ориентантов I рода повышается электронная плотность в *о*- и *п*-положениях. Заместители II рода дают понижение электронной плотности в *о*- и *п*-положениях. Поэтому электронная плотность в *м*-положении будет выше, чем электронная плотность в *о*- и *п*-положениях, хотя по сравнению с бензолом она не будет избыточной. Если имеются два и более заместителей, то бывают совпадающая и несовпадающая ориентации:



Совпадающая,
но реакция
пойдет хуже,
чем с фенолом



Совпадающая,
но реакция
пойдет лучше,
чем с фенолом



Несовпадающая.
Реакция пойдет
хуже, чем
с фенолом

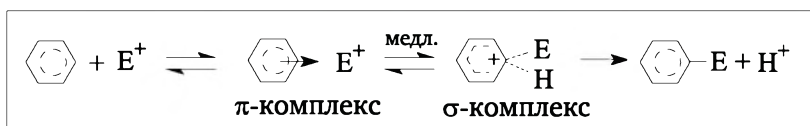


Рис. 8.3. Механизм электрофильного замещения и образование электрофилов

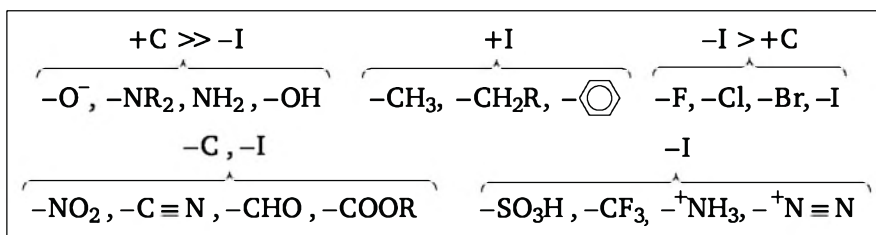
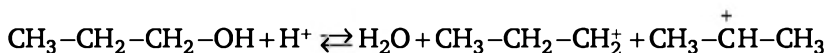
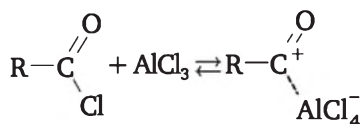
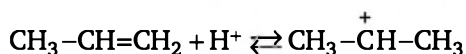
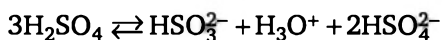
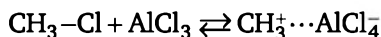
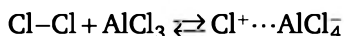
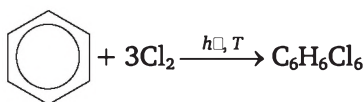


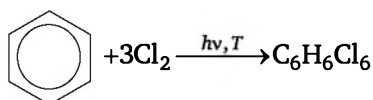
Рис. 8.4. Электронные эффекты заместителей

Реакции присоединения

1. Восстановление:

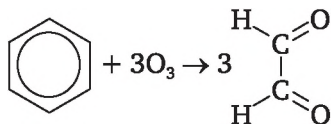


2. Действие галогенов (пропускание паров хлора или брома через кипящий бензол на солнечном свете):



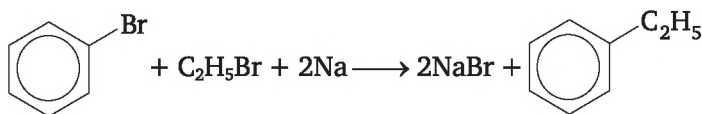
В других случаях получают моногалогензамещенные (т. е. проходит реакция замещения).

3. Озонирование

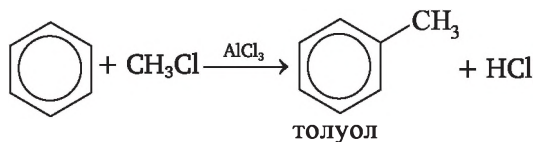


Синтез гомологов бензола

1. Реакция Вюрца—Фиттига.



2. Алкилирование по Фриделю-Крафтсу:



Вопросы и задания для самостоятельной работы

1. Опишите получение, строение и изомерию аренов. Что такое ароматичность? В чем состоит правило Хюккеля?

2. Опишите химические свойства аренов. Что такое электрофильное замещение? Какова ориентация при электрофильном замещении?

3. Напишите формулы и назовите соединения:

- 1) $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$;
- 2) $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5$;
- 3) $p\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$;
- 4) $1,3,5\text{-(CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3$.

4. Напишите структурные формулы всех изомерных углеводородов бензольного ряда состава C_8H_{10} . Назовите их.

5. Напишите формулы следующих соединений:

- 1) *o*-нитротолуол;
- 2) 2-нафталинсульфокислота;
- 3) 4-нитродифенил;
- 4) *m*-динитробензол;
- 5) *p*-дихлорбензол;
- 6) *p*-толуолсульфокислота.

6. Синтезируйте толуол и этилбензол:

- 1) по реакции Вюрца с указанием побочных продуктов;
- 2) алкированием бензола по реакции Фриделя — Крафтса;

3) нагреванием с твердой щелочью натриевой соли соответствующей алкилбензойной кислоты.

7. Получите ароматические соединения:

1) дегидрогенизацией метилциклогексана;

2) тримеризацией метилацетилена.

Назовите полученные продукты.

8. Напишите реакции мононитрования, моносulфирования и монохлорирования бензола. На примере нитрования бензола рассмотрите механизм реакции.

9. Классифицируйте заместители как электронодонорные и как электроноакцепторные: $-\text{OH}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{NHCOCH}_3$, $-\text{Cl}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{Br}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{CONH}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{I}$, $-\text{CN}$, $-\text{N}^+\text{H}_3$, $-\text{CCl}_3$, $-\text{CF}_3$. Какие из перечисленных заместителей ориентируют вновь вступающий заместитель в орто- и пара-положения, а какие в мета-положения?

10. Напишите схемы реакций мононитрования следующих соединений: бромбензола, ацетанилида, дифенила, бензола, нитробензола, хлорбензола, толуола, фенола. Объясните, как будет меняться реакционная способность перечисленных соединений в реакциях электрофильного замещения в сравнении с бензолом.

11. Напишите схемы реакций моносulфирования соединений, указанных в задании 10.

12. Расположите следующие соединения в порядке уменьшения их реакционной способности в реакциях электрофильного замещения: бензол, мезитилен, толуол, *p*-ксилол, бромбензол, нитробензол, анилин, бензолсульфокислота, фенол, *m*-динитробензол.

13. Предложите химические реакции, с помощью которых можно различать:

1) бензол и циклогексен;

2) бензол и гексен-1;

3) толуол и *n*-гептан.

14. Напишите схемы реакций моносulфирования нафталина при низких (0—60 °C) и высоких (160 °C) температурах.

15. Напишите схему реакции монобромирования этилбензола в боковую цепь. Укажите условия. Рассмотрите механизм реакции.

16. Напишите схему реакции монобромирования этилбензола в ядро. Укажите условия. Рассмотрите механизм реакции.

17. Синтезируйте из бензола следующие соединения:

1) *o*- и *p*-нитротолуолы;

2) *p*-бромнитробензол;

3) *m*-бромбензолсульфокислоту;

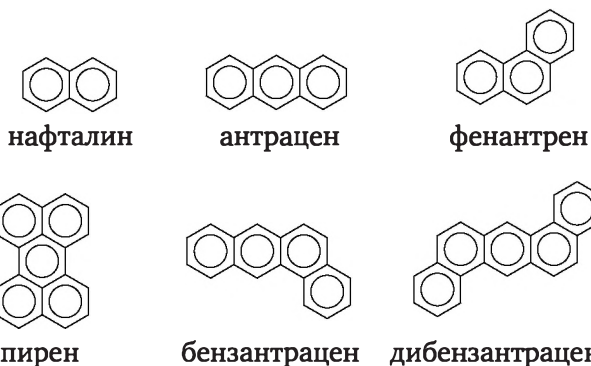
4) *p*-бромбензолсульфокислоту.

18. Опишите реакции присоединения для аренов. Что такое многоядерные ароматические соединения? Приведите примеры конденсированных и неконденсированных многоядерных аренов.

Тема 9

МНОГОЯДЕРНЫЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Различают конденсированные и неконденсированные ароматические соединения. Конденсированные:



Неконденсированные:

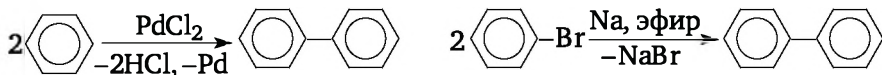
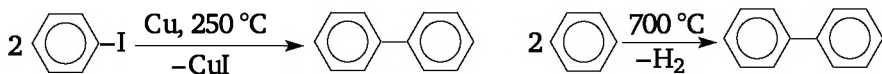
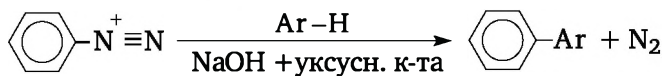
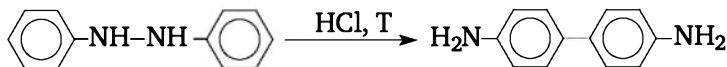
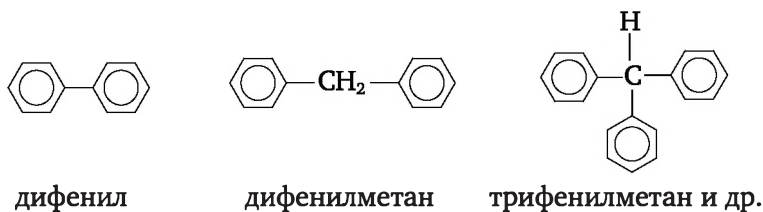


Рис. 9.1. Способы получения бифенила

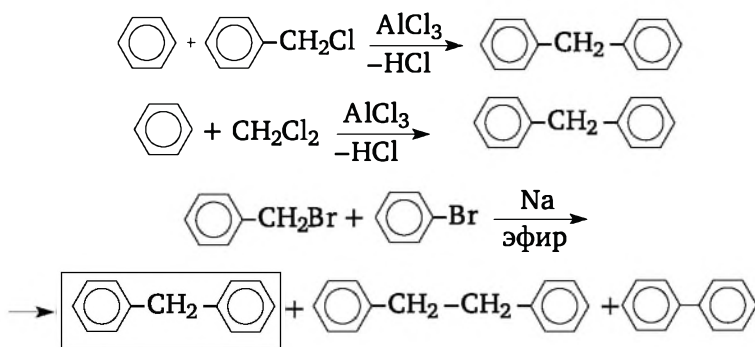


Рис. 9.2. Способы получения дифенилметана

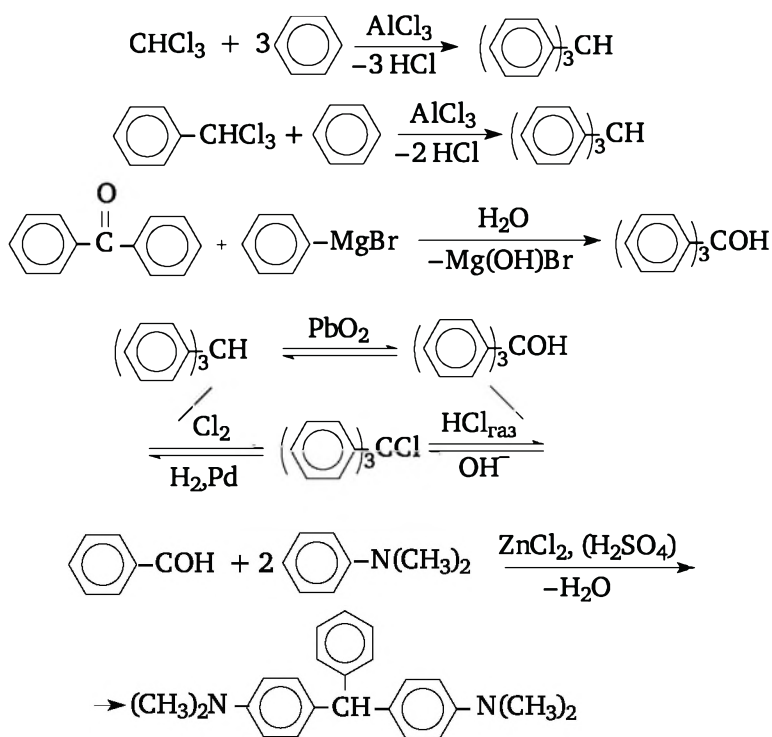


Рис. 9.3. Способы получения трифенилметана

В случае неконденсированных ароматических соединений реакции идут, как и в бензоле (чаще всего), но особенность состоит в том, что реагируют оба цикла абсолютно идентично. У конденсированных особенностей больше. В частности, появляются «активные» (9, 10- в антрацене, α- в нафталине) и «пассивные» (β- в нафталине) положения. Сделать вывод об активности тех или иных положений в органической молекуле можно, сравнивая условия

протекания реакций. Например, легко протекает окисление (9.1) и бромирование (9.2) антрацена, бромирование (9.3) и сульфирование (9.4) нафталина в α -положения. Труднее идет сульфирование нафталина в β -положение (9.5).

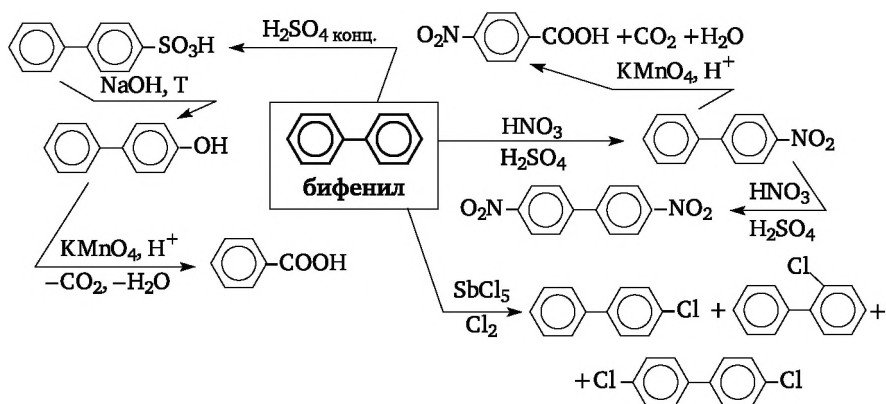
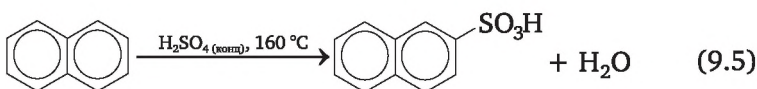
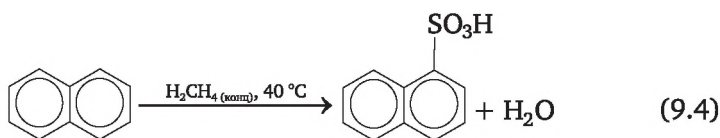
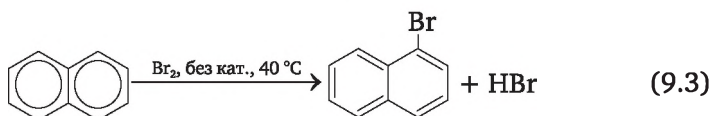
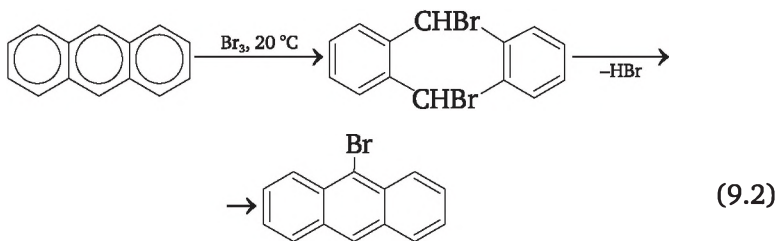
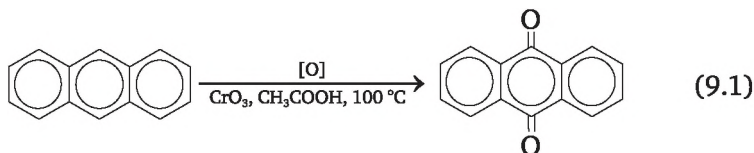
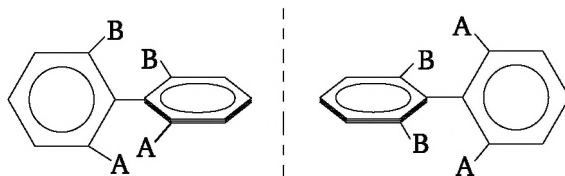


Рис. 9.4. Схемы химических свойств бифенила



Оптические изомеры без хирального центра — атропоизомеры. Атропоизомерия — это пространственная изомерия, вызванная отсутствием вращения вокруг простой связи. Такие вещества являются оптически активными, хотя у них отсутствует оптически активный атом (хиральный центр) углерода или другой атом, например, атом азота в четвертичных органических соединениях (йодид метилаллилфенилбензиламмония).

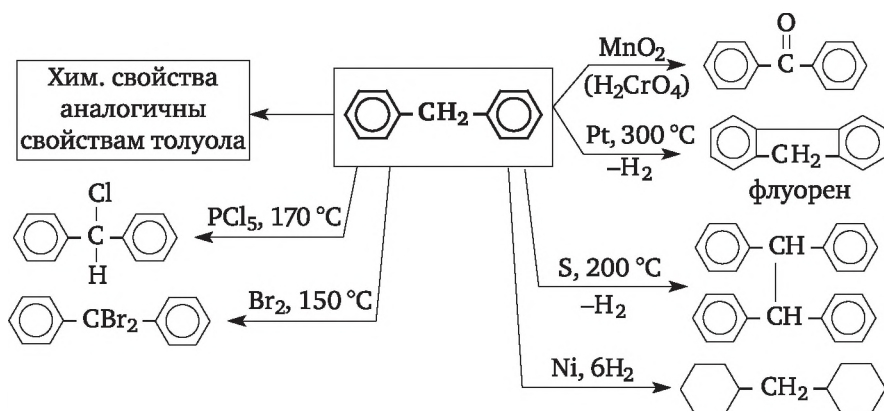


Рис. 9.5. Схемы химических свойств дифенилметана

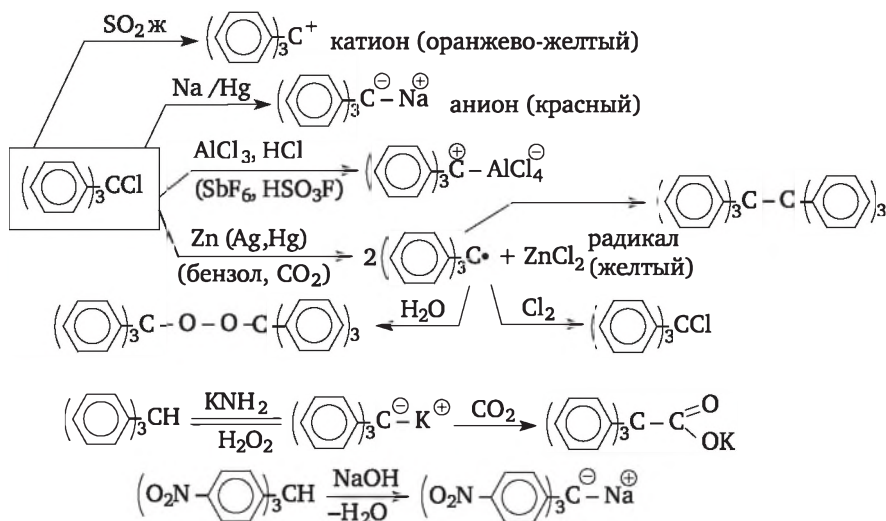


Рис. 9.6. Схемы химических свойств трифенилметана

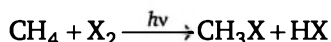
Тема 10

ГАЛОГЕНАЛКИЛЫ (АЛКИЛГАЛОГЕНИДЫ)

Общая формула $C_nH_{2n+1}X$ ($X = F, Cl, Br, I$). Изомерия связана с изомерией углеродного скелета и с разным местоположением галогена в молекуле.

Получение.

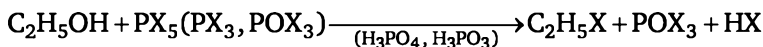
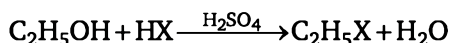
1. Действие галогена на алканы:



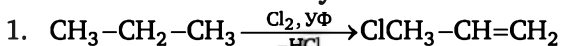
2. Присоединение галогенводорода к олефинам:



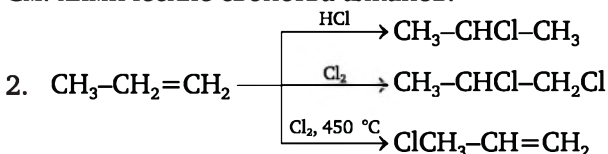
3. Из спиртов:



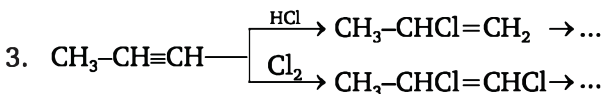
Схемы получения галогеналкилов



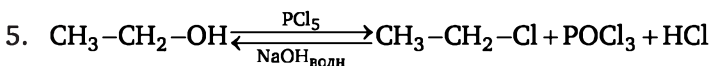
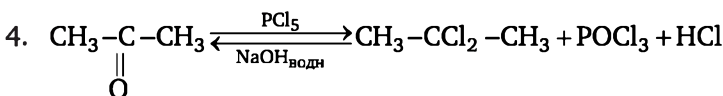
См. химические свойства алканов.

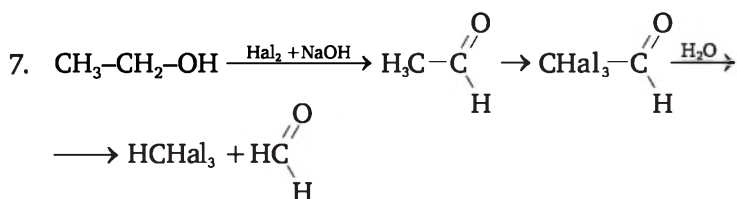
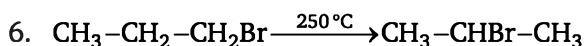


См. химические свойства алкенов.



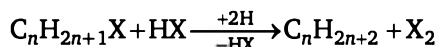
См. химические свойства алкинов.



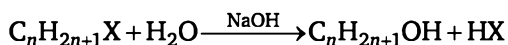


Химические свойства

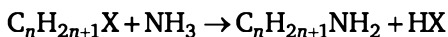
1. Восстановление:



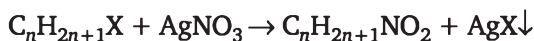
2. Гидролиз:



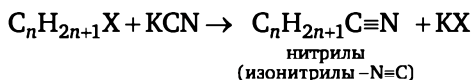
3. Аммонолиз;



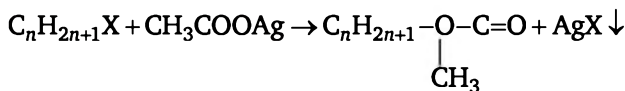
4. Действие азотнокислого серебра:



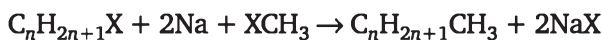
5. Действие цианидов:



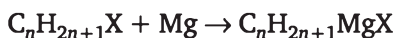
6. Образование сложных эфиров:



7. Реакция Вюрца:



8. Образование реактива Гриньяра (см. синтезы с реактивом Гриньяра, тема Алканы):



9. Отщепление галогена:



Наиболее подвижны галогены у третичного атома углерода, затем идут вторичный и первичный. Самые реакционноспособные — йодпроизводные. Бывают ди-, три- и более замещенные галогенпроизводные. Многие находят применение в быту, медицине и технике (четырехлористый углерод, хлороформ, фреоны, тефлоны и т. д.).

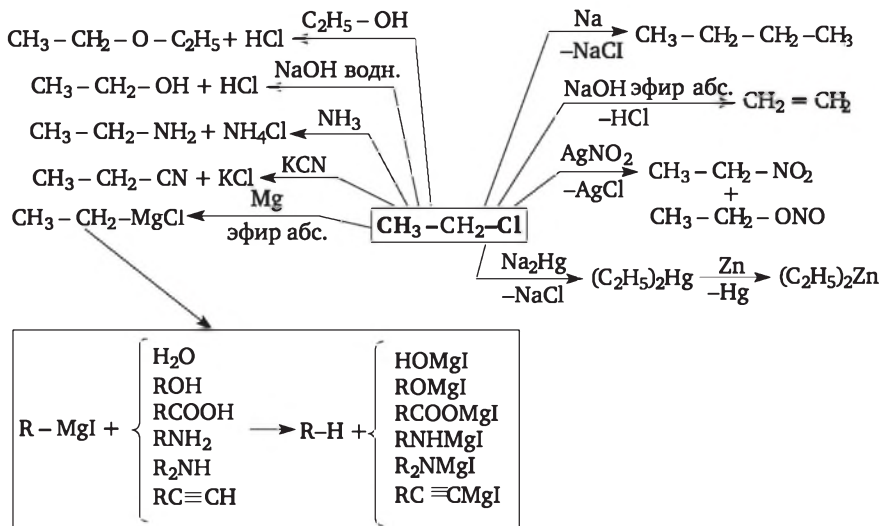


Рис. 10.1. Схемы наиболее значимых реакций галогеналкилов

Вопросы и задания для самостоятельной работы

- Опишите строение, изомерию и получение галоидных алкилов. Каковы их химические свойства?
- Напишите схемы получения галоидных алкилов, укажите условия:

- 1) алкин \rightarrow 2,2-дихлорпропан;
- 2) алкен \rightarrow 2-бромпропан;
- 3) 2-Пропанол \rightarrow 2-хлорпропан;
- 4) пропен + $\text{Cl}_2 \xrightarrow{300^\circ\text{C}}$...;
- 5) пропанон $\xrightarrow{\text{PCl}_5, \text{I}}$...

3. Из соответствующего алкена получите 2-йод-2-метилпентан.

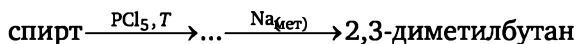
Напишите схемы реакций его:

- 1) с водным раствором щелочи;
- 2) магнием в среде эфира.

4. Получите любым способом хлористый изобутил. Напишите для него схемы реакций:

- 1) с цианистым калием;
- 2) аммиаком;
- 3) этилатом натрия;

- 4) спиртовым раствором KOH;
- 5) водным раствором KOH.
5. Как из бромистого пропила получить:
 - 1) пропилен;
 - 2) пропанол;
 - 3) пропилпропионат;
 - 4) пропиламин;
 - 5) бутиронитрил?
6. Из какого спирта при последовательном действии PCl_5 , затем металлического натрия можно получить гексан без образования побочных продуктов?
7. Какие непредельные соединения получатся при нагревании со спиртовым раствором KOH 3-бром-2-метилбутана; 2,2-дибромбутана?
8. Выполните превращения: $\text{этилен} \xrightarrow{HCl} \dots \xrightarrow{KCN} \dots$
9. Напишите схему реакции 1-бромбутан \rightarrow 2-йодбутан
10. Выполните превращения:



11. Напишите структурную формулу соединения $C_5H_{11}Br$, которое при гидролизе дает третичный спирт, а при гидробромировании — триметилэтилен.

Тема 11

ГАЛОГЕНАРИЛЫ

Галогенарилы (ароматические галоидпроизводные) разделяются на производные с атомом галогена

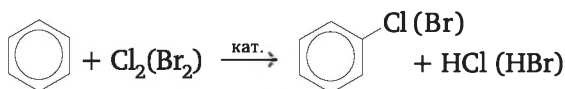
- 1) в ароматическом ядре и
- 2) в боковой цепи.

По числу атомов галогена в молекуле различают моно-, ди-, три- и т. д. галогенпроизводные.

Получение:

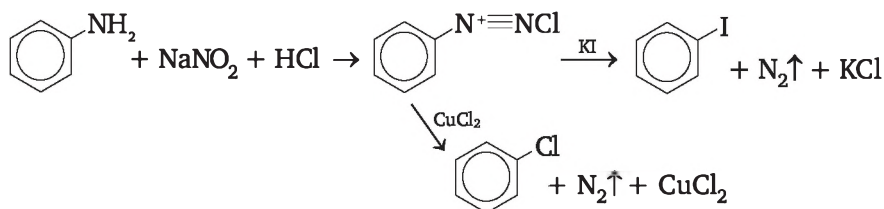
- 1) галоген в ароматическом ядре:

- а) прямое галоидирование



Характер продуктов реакции зависит от условий ее проведения и катализатора,

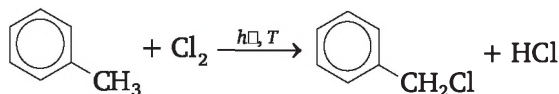
- б) из аминов, через диазосоединения:



Это наиболее селективный способ получения галогенариллов;

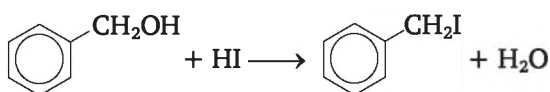
- 2) галоген в боковой цепи:

- а) прямое галоидирование:

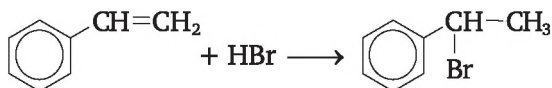


Последовательно можно заменить все атомы водорода в боковой цепи,

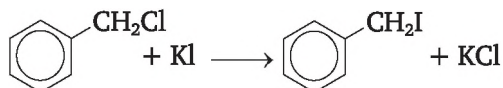
- б) из спиртов:



в) присоединение по двойной связи:



г) замена одного галогена на другой:



д) хлорметилирование:

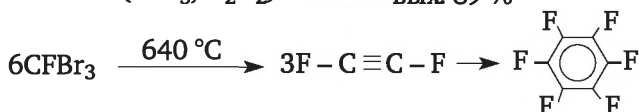
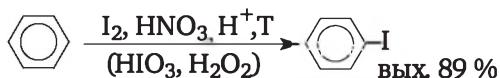
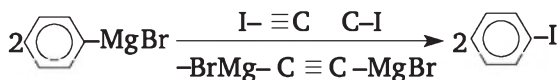
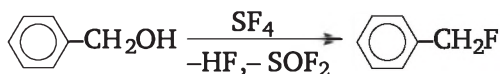
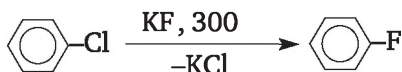
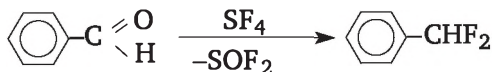
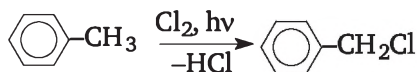
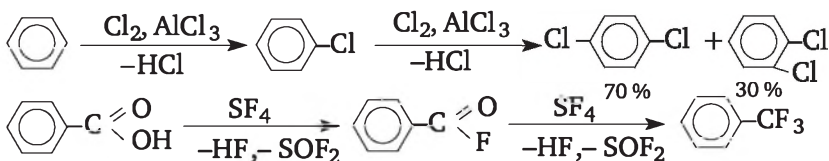
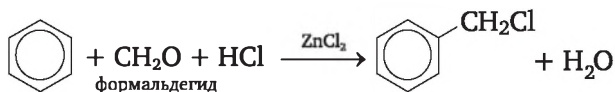


Рис. 11.1 (начало). Схемы получения ароматических галогенпроизводных

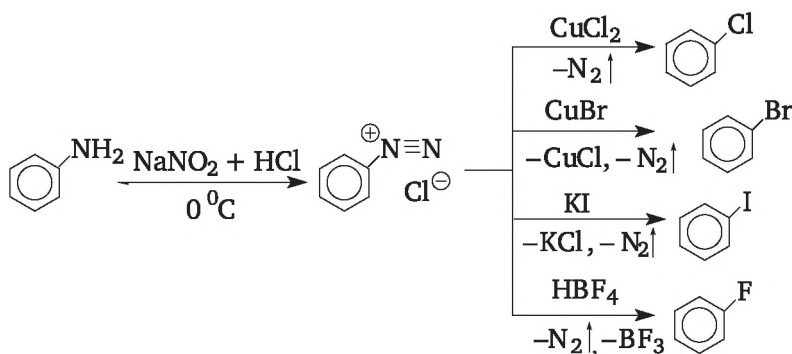
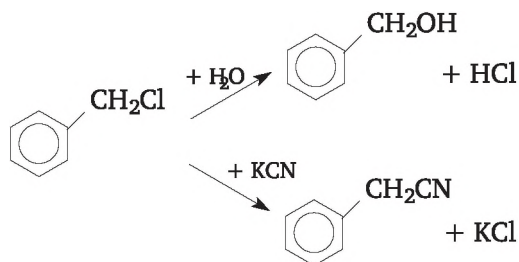


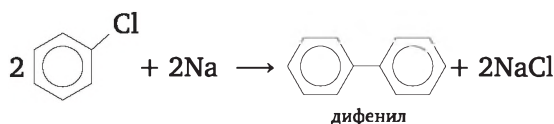
Рис. 11.1 (окончание). Схемы получения ароматических галогенпроизводных

Химические свойства галогенпроизводных, содержащих атом галогена в боковой цепи, подобны свойствам галоидных алкилов. Они легко вступают в реакции замещения:

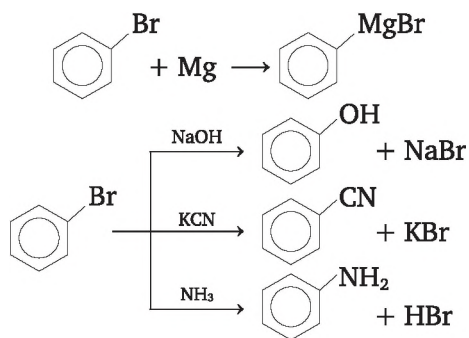


В то же время атом галогена в ароматическом ядре заменить очень трудно. Это связано с дополнительным взаимодействием π -электронов ароматического кольца с неподеленными электронами галогена ($n \rightarrow \pi$ сопряжение), что выражается в уменьшении длины связи, например, C–Cl с 1,76 Å в алкилгалогенидах до 1,69 Å в арилгалогенидах.

Лишь в реакции с Na или Mg в эфирном растворе арилгалогениды вступают так же легко, как и алкилгалогениды:



Из магнийорганических соединений можно получить все классы органических соединений. В присутствии раздробленной меди атомы галогена можно заменить (реакция Ульмана) на гидроксил-, циано-, аминогруппы:



Галогенарилы можно сульфировать, нитровать и галогенировать.

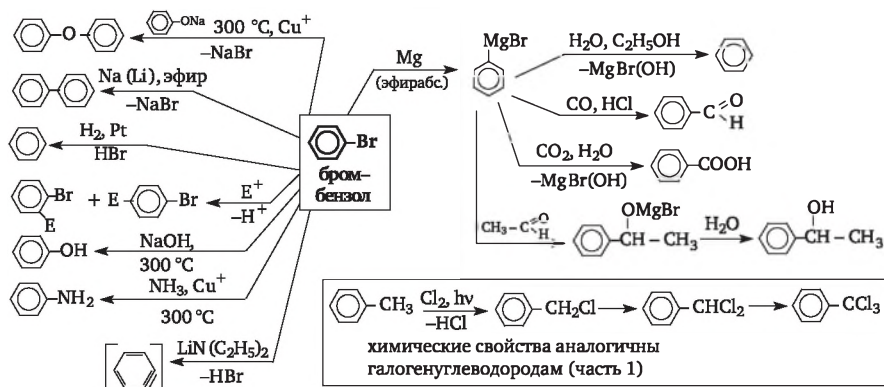
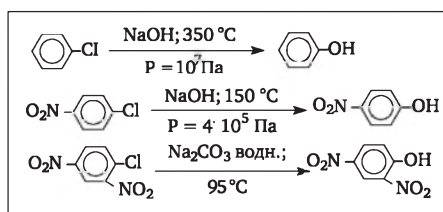


Рис. 11.2. Схемы химических свойств ароматических галогенпроизводных

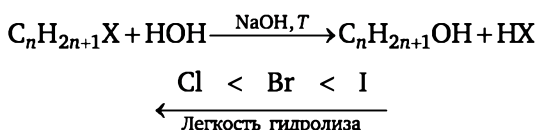
Тема 12

СПИРТЫ (ОДНОАТОМНЫЕ СПИРТЫ)

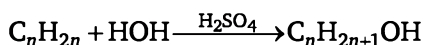
Общая формула $C_nH_{2n+1}OH$. Изомерия связана с положением OH -группы и с изомерией углеродного скелета. Могут быть первичные, вторичные и третичные спирты, в зависимости от того, у какого атома углерода расположена гидроксильная группа.

Получение

1. Гидролиз галогенпроизводных



2. Гидратация двойных связей:

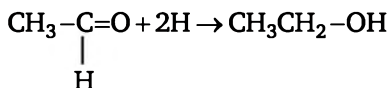


Первичные спирты образуются только в случае этилена. Из других алкенов образуются вторичные и третичные спирты.

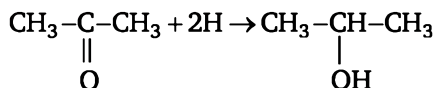


3. Восстановление кислородсодержащих соединений.

Из альдегидов получают первичные спирты:

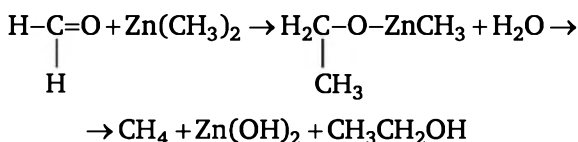


а из кетонов — вторичные спирты:

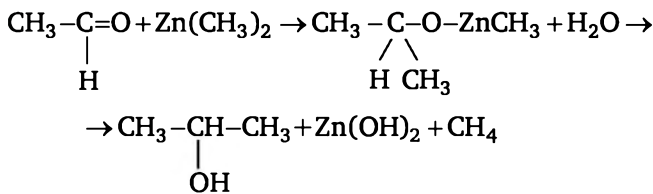


4. Из металлорганических соединений (наиболее часто используются литий-, цинк- и магниорганические соединения).

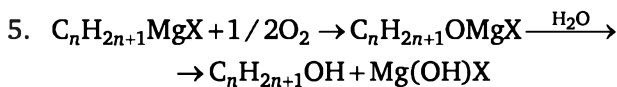
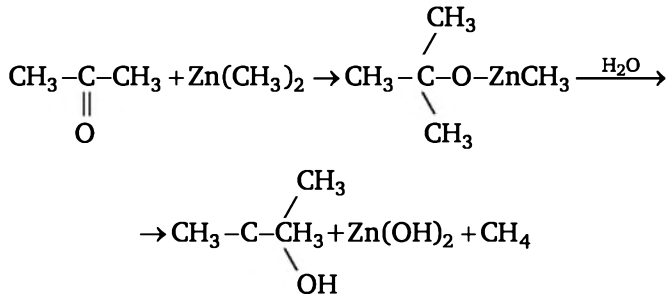
а) муравьиный альдегид дает первичный спирт:



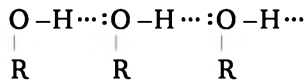
б) другие альдегиды — вторичные спирты:



в) кетоны образуют третичные спирты:



Спирты — ассоциированные жидкости (за счет водородных связей):



Этим объясняются высокие температуры кипения спиртов.

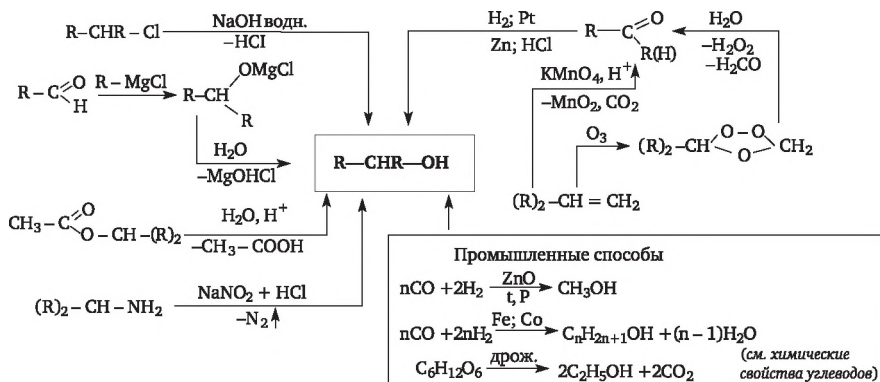
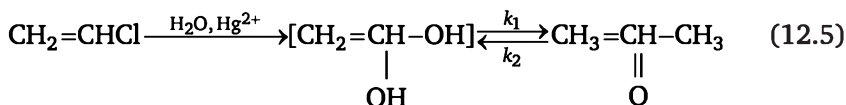
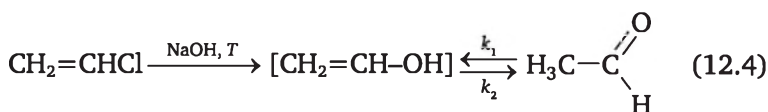
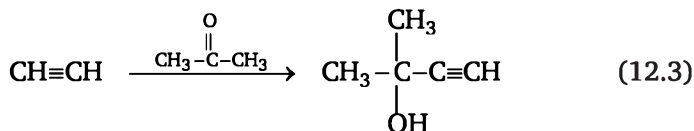
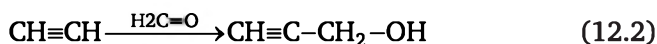
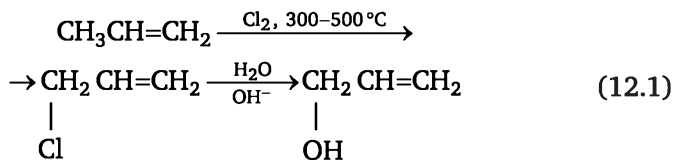


Рис. 12.1. Схемы получения одноатомных предельных спиртов

Схемы получения одноатомных непредельных спиртов:

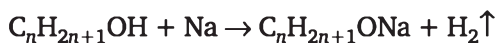


Химические свойства

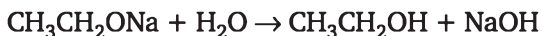
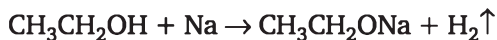
Спиртам свойственны реакции замещения. Группа OH- может замещаться вся, а может частично (один атом водорода).

1. Реакции замещения водорода в гидроксильной группе:

а) образование алколятов:

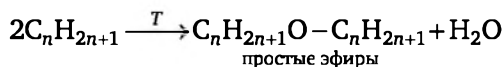
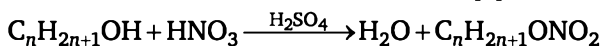
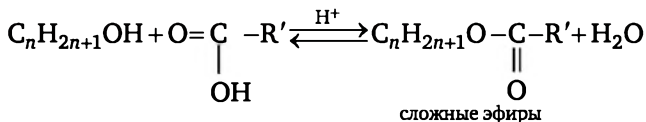


Например:



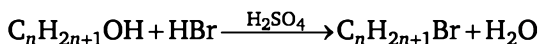
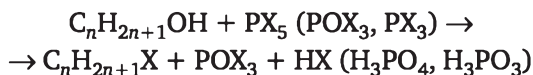
Здесь спирт выступает как кислота, хотя ионов H⁺ не было обнаружено;

б) образование эфиров (этерификация):

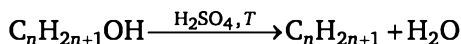


2. Реакции гидроксила спирта. Гидроксильная группа не диссоциирует, тем не менее иногда она может отщепляться:

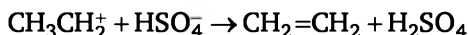
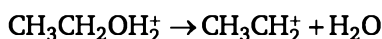
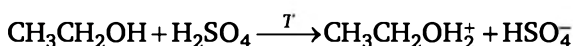
а) замещение на галоген:



б) отщепление воды с образованием алкенов:

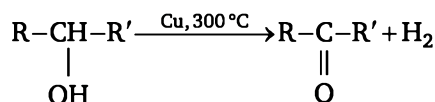
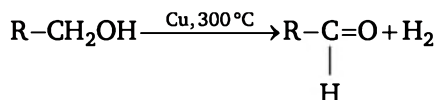


Например:



Легкость дегидратации: третичный спирт > вторичный > первичный. Поэтому из первичного спирта через реакции дегидратации-гидратации легко можно получить вторичный и третичный спирты;

в) дегидрирование. Из первичных спиртов получают альдегиды, из вторичных — кетоны:

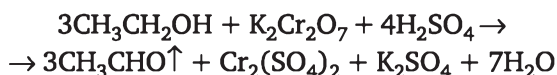


Например, при взаимодействии этанола с двухвалентным оксидом меди одновременно протекают реакции дегидрирования и дегидратации:



3. Окисление спиртов.

В присутствии сильных окислителей ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$; $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$) из первичных спиртов получают альдегиды или кислоты:



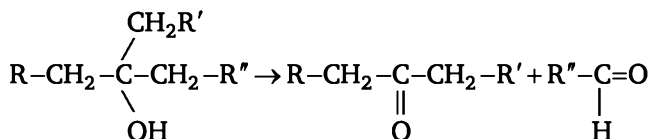
(улетучиваясь ($T_{\text{кип}} = 20^\circ\text{C}$), уксусный альдегид не успевает окислиться до уксусной кислоты).



Из вторичных получают кетоны:



В случае третичных спиртов происходит разрушение углеводородного скелета и образуется смесь кислородсодержащих соединений.

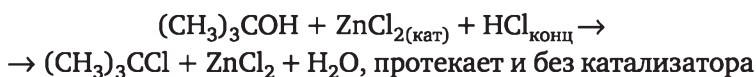
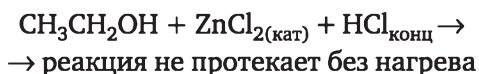


(могут быть и другие варианты разрушения углеводородного скелета, а альдегиды могут окислиться до кислот).

Качественные реакции на первичные, вторичные, третичные спирты

Отличить первичные спирты от вторичных и третичных можно по реакции Лукаса.

Реактив Лукаса (хлорид цинка + концентрированная соляная кислота) различным образом реагирует со спиртами в зависимости от положения OH-групп. Первичные спирты не реагируют без нагревания, вторичные реагируют без нагрева, а третичные реагируют без нагревания и без катализатора хлорида цинка.



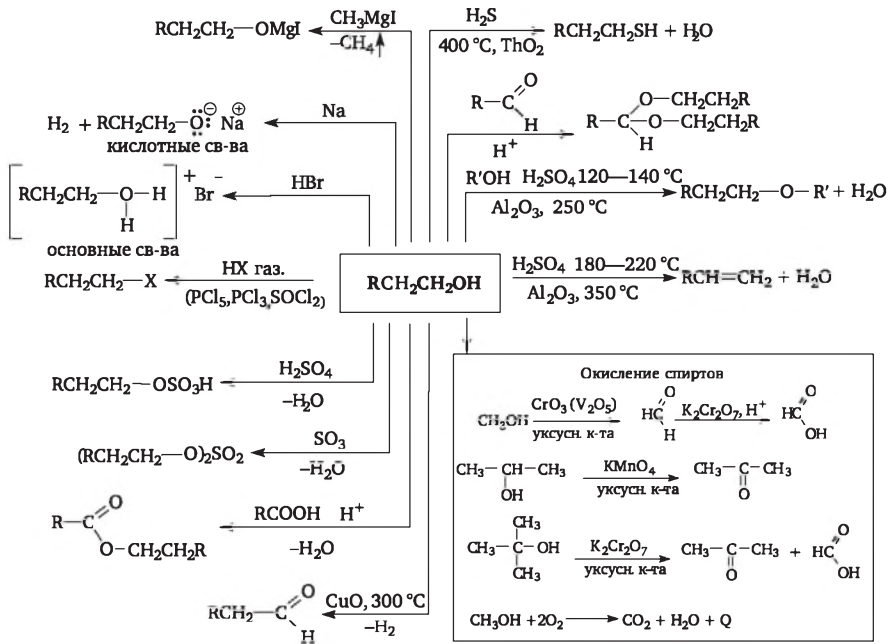


Рис. 12.2. Наиболее значимые реакции одноатомных предельных спиртов

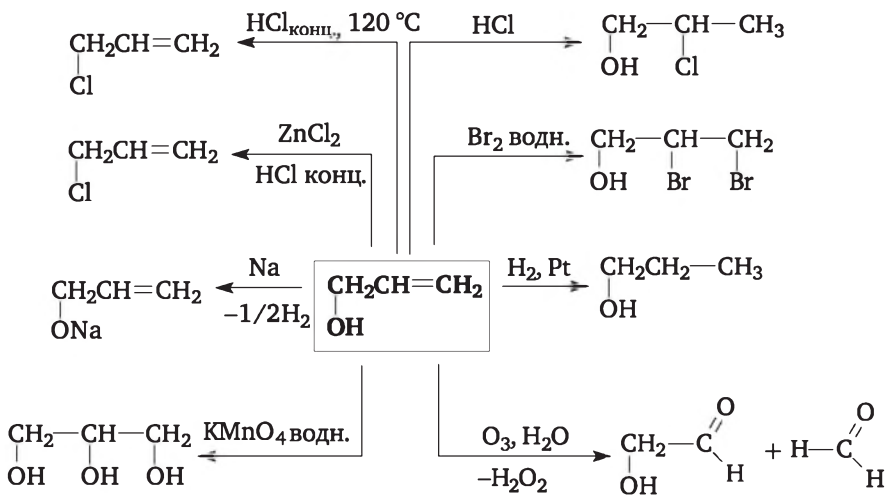


Рис. 12.3. Наиболее значимые реакции одноатомных непредельных спиртов

Вопросы и задания для самостоятельной работы

1. Спирты. Строение. Изомерия. Получение. Химические свойства. Гликоли.

2. Простые эфиры и оксиды. Строение. Изомерия. Получение. Химические свойства.

3. Назовите по систематической номенклатуре:

- 1) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$;
- 2) $(\text{CH}_3)_3\text{CSCH}_2\text{OH}$;
- 3) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$;
- 4) $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{CH}_3)_2$;
- 5) $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$.

4. Напишите структурные формулы первичных, вторичных и третичных спиртов $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$. Назовите их.

5. Напишите структурные формулы и назовите спирты по систематической номенклатуре:

- 1) метилизобутилкарбинол;
- 2) диизопропилкарбинол;
- 3) изобутиловый спирт;
- 4) изоамиловый спирт;
- 5) *трет*бутиловый спирт;
- 6) пропиленгликоль;
- 7) глицерин.

6. Какие спирты образуются в результате гидролиза:

- 1) бромистого *втор*бутила;
- 2) 1-йод-4-метилпентана;
- 3) 3-бромбутена-1;
- 4) 2,3-дибромбутана?

Назовите спирты.

7. Получите спирты, исходя из:

- 1) формальдегида и бромистого изопропилмагния;
- 2) уксусного альдегида и бромистого *втор*бутилмагния;
- 3) метилэтилкетона и бромистого пропилмагния.

8. Напишите схемы реакций внутримолекулярной дегидратации для данных веществ. Укажите условия.

- 1) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$;
- 2) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$;
- 3) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$

9. Напишите схемы превращений:

- 1) 2-бром-3-метилпентан \rightarrow 3-метил-пентанол-3;
- 2) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCl}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$;
- 3) этанол \rightarrow этиленгликоль.

10. Напишите схему реакции гидратации 2-метил-1-бутена. Укажите условия. Как продукт реакции будет взаимодействовать с уксусной кислотой/ H^+ ?

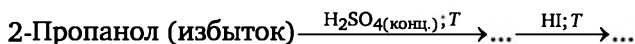
11. Продукт дегидратации пентанола-2 окислен разбавленным раствором KMnO_4 (реакция Вагнера). Полученный гликоль обработан уксусным ангидридом. Напишите схемы реакций.

12. Взаимодействием соответствующего спирта и минеральной кислоты получите следующие соединения:

- 1) *n*-пропилсерную кислоту;
- 2) тринитрат глицерина;
- 3) триэтилфосфат.

13. Приведите два способа получения диэтилового эфира.

14. Осуществите превращения:



15. Осуществите превращения: Изопропанол $\xrightarrow{\text{Na}_{\text{мет}}}$... $\xrightarrow{\text{CH}_3\text{I}}$...

16. Получите оксид этилена. Напишите реакции оксида этилена:

- 1) с H_2O ;
- 2) с аммиаком;
- 3) с HCl .

17. Какие соединения образуются при действии металлического натрия на следующие соединения:

- 1) хлорэтан;
- 2) 1-пропанол;
- 3) диэтиловый эфир (при нагревании).

Напишите схемы реакций.

18. Напишите схемы реакций этиленгликоля и глицерина со следующими реагентами:

- 1) $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{H}^+$;
- 2) PCl_5 ;
- 3) $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

Какая реакция используется для обнаружения многоатомных спиртов?

30. Напишите схемы реакций диэтилового эфира со следующими реагентами:

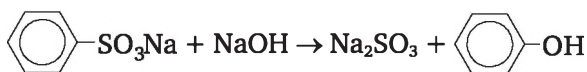
- 1) HI при нагревании;
- 2) металлический натрий при нагревании;
- 3) концентрированная HCl (20°C).

Тема 13

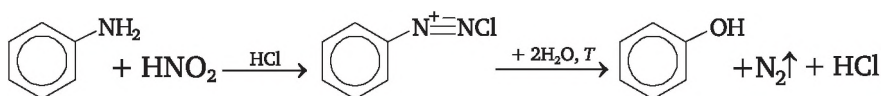
ФЕНОЛЫ

Фенол и его гомологи образуются при сухой перегонке дерева и каменного угля. Кроме того, фенолы можно получить:

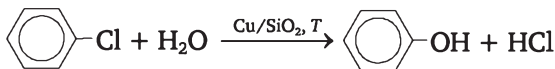
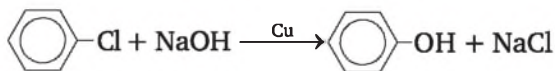
1) сплавлением солей сульфокислот со щелочами:



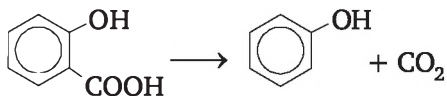
2) действием азотистой кислоты на первичные ароматические амины:



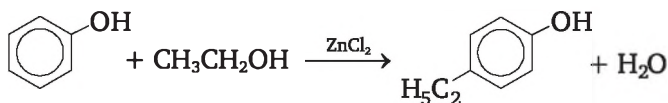
3) из галогенаренов (реакция Ульмана):



4) из ароматических оксикислот:



5) гомологи фенола можно получить:



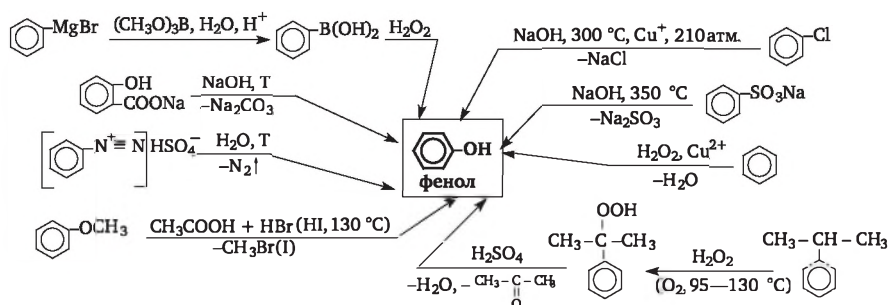


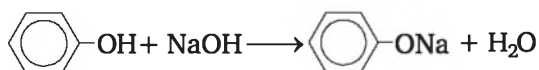
Рис. 13.1. Схемы получения фенолов

Химические свойства

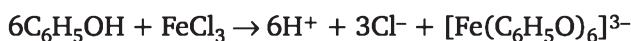
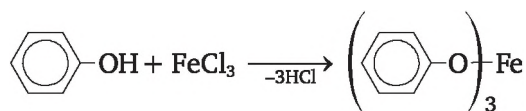
Химические свойства фенолов определяются наличием гидроксильной группы с очень подвижным атомом водорода и бензольным ядром с его характерными ароматическими свойствами, усиленными оксигруппой.

1. Реакции фенольного гидроксила:

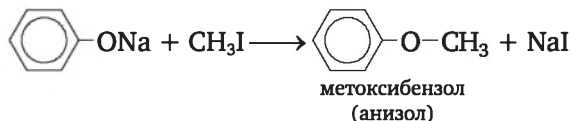
а) взаимодействие со щелочами. Фенолы имеют повышенные кислотные свойства из-за $n-p$ сопряжения атома кислорода с бензольным кольцом. Они растворяются в щелочах, образуя феноляты:



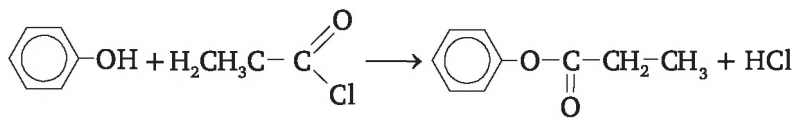
б) качественная реакция на фенол — взаимодействие с FeCl_3 (фиолетовый — синий — зеленый цвет в зависимости от природы фенола):



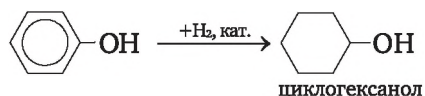
в) алкилирование (в щелочной среде):



Например, пропиловый эфир 2-амино-4-нитрофенола, одно из наиболее сладких веществ (примерно в 5000 раз слаще сахара), получают по схеме:

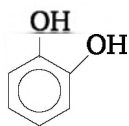
$$\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{ONa} + \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{O} \end{array} \rightarrow \text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{CH}_3 \end{array} + \text{CH}_3\text{COONa}$$

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{Zn} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + \text{ZnO}$$

При гидрировании фенол достаточно легко превращается в циклогексанол:

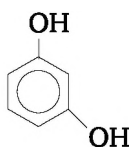
Oc1ccccc1.BrBr>>Oc1c(Br)cc(Br)cc1Br

При нитровании и сульфировании образуются смеси- и п-изомеров, а также ди- и тринитрофенолы и дисульфокислоты.

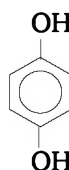
Двух- и трехатомные фенолы — еще более реакционноспособные соединения. Способы получения те же, но надо учитывать, что исходные соединения должны иметь в своем составе две или три функциональные группы. Различают:



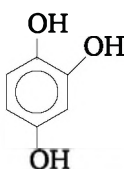
пирокатехин



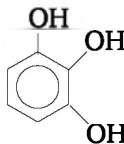
резорцин



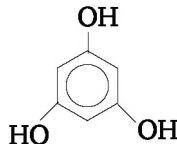
гидрохинон



оксигидрохинон

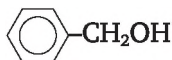


пирогаллол

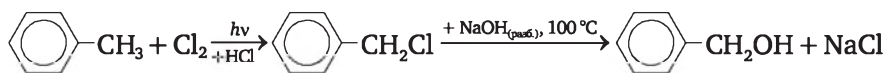


флороглуцин

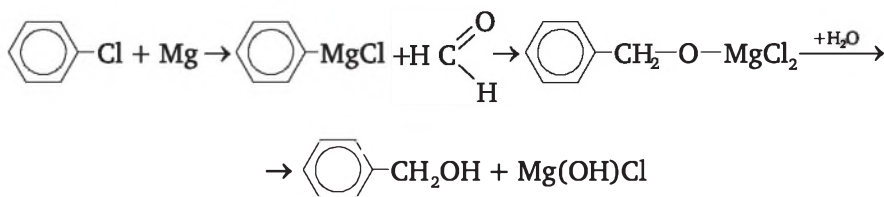
Особенности этих соединений — они очень легко окисляются. Если гидроксильная группа отделена от бензольного кольца хотя бы одной метильной, кислые свойства исчезают. Например, в бензиловом спирте:



Получение:



или из хлорбензола:



Химические свойства аналогичны свойствам алифатических спиртов.

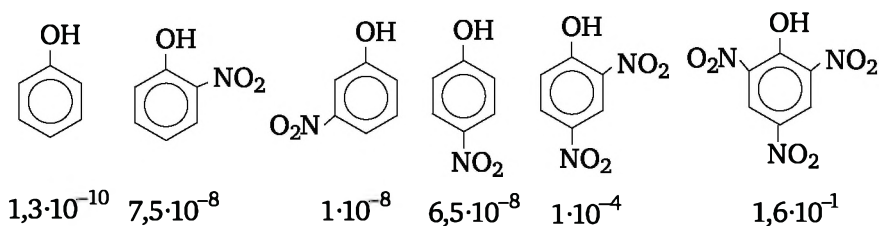


Рис. 13.2. Кислотность производных фенолов K_a

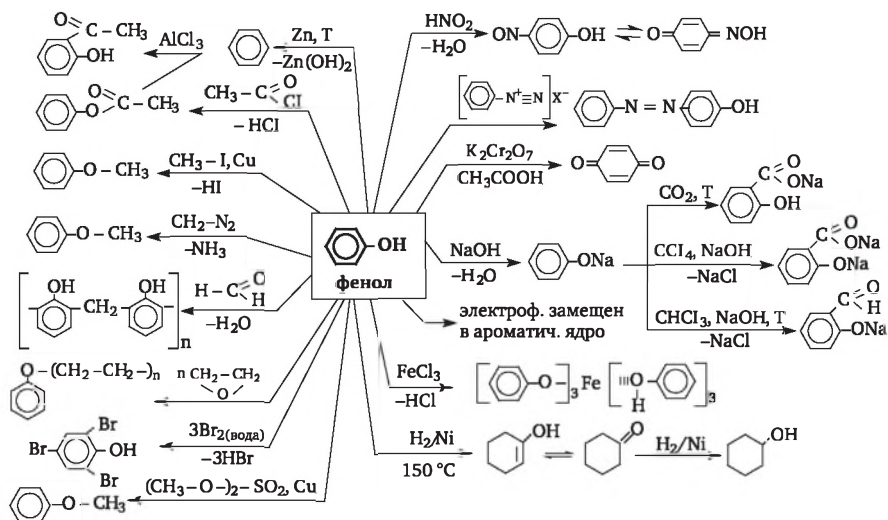


Рис. 13.3. Схемы наиболее значимых реакций фенолов

Вопросы и задания для самостоятельной работы

- Опишите строение, получение и химические свойства фенола и его производных.
- Получите фенол всеми известными вам способами.
- Из толуола получите *p*-крезол, используя в качестве реагентов серную кислоту и гидроксид натрия.
- Какие соединения образуются при действии на фенол следующих реагентов:
 - щелочь, затем бромистый этил;
 - азотная кислота;
 - серная кислота;
 - бромная вода.

Напишите схемы реакций. Назовите полученные соединения.

5. Какие из перечисленных соединений дают цветную реакцию с хлоридом железа (III) и реагируют с раствором щелочи: фенол; бензиловый спирт; *p*-крезол; 2-нафтол; резорцин.

6. Каким способом можно разделить смесь фенола и бензилового спирта?

7. Расположите в ряд по увеличению кислотных свойств следующие соединения: *o*-крезол; этанол; 2,4-динитрофенол; *n*-нитрофенол; фенол.

8. Проведите превращения:

1) хлорбензол \rightarrow 2,4-динитрофенол;

2) бензол \rightarrow *m*-нитроанизол.

9. Напишите схемы реакций мононитрования хлорбензола и фенола. Какое соединение будет реагировать быстрее?

10. Какое из соединений: толуол, бензол или фенол будет реагировать с бромной водой? Напишите схему реакции.

11. Напишите схемы реакций моносulfирования толуола и фенола. Какое соединение sulfируется легче?

12. Ароматическое соединение C_7H_8O реагирует с NaOH, дает цветную реакцию с $FeCl_3$. При действии бромной воды ($20^\circ C$) в ядро вводятся два атома брома. Установите формулу соединения C_7H_8O . Напишите схемы реакций.

Тема 14

ГЛИКОЛИ (ДВУХАТОМНЫЕ СПИРТЫ)

Гликоли — это спирты, содержащие две гидроксильные группы. Изомерия связана с разным расположением OH-групп. Свойства аналогичны свойствам спиртов, но гликоли сильнее ассоциированы.

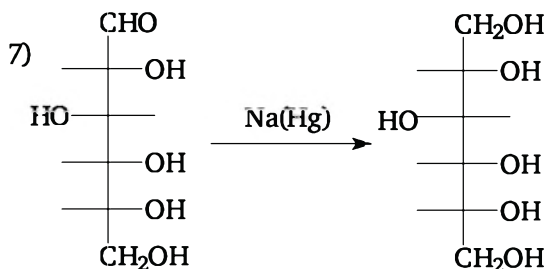
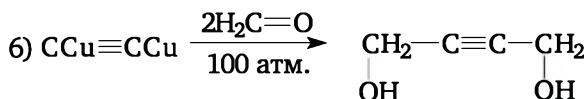
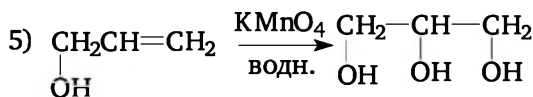
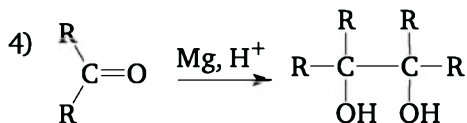
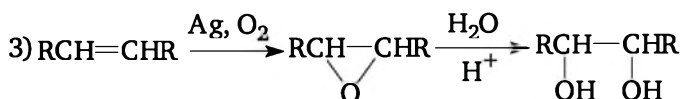
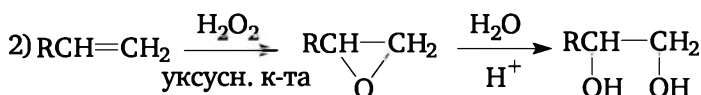
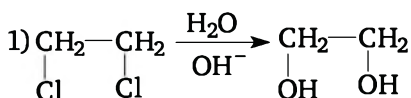
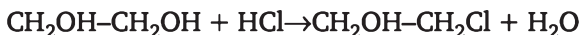


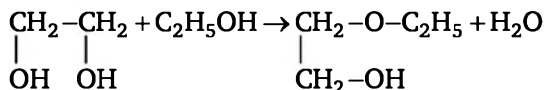
Рис. 14.1. Схемы получения многоатомных спиртов

Особенности:

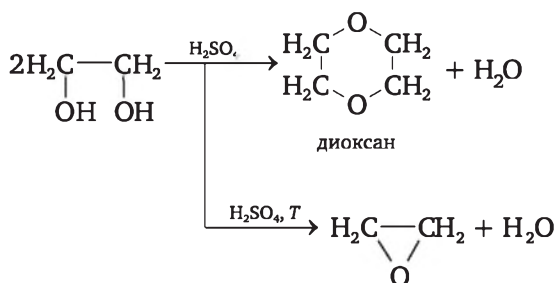
1) может замещаться одна из OH-групп, например:



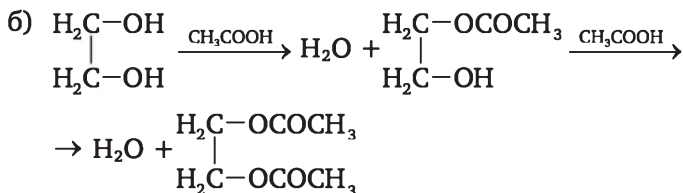
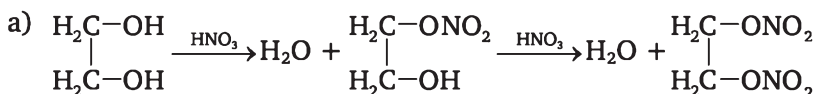
2) при взаимодействии со спиртами дают целлозольвы (хорошие растворители):



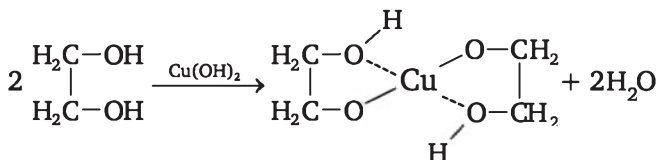
3) могут давать циклические соединения:



4) могут образовывать сложные эфиры:



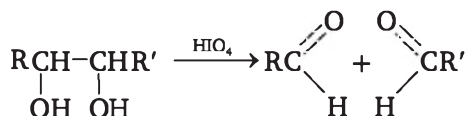
5) комплексообразование — качественная реакция на гликоли и другие многоатомные спирты.



Гликоляты устойчивы в щелочной среде, но разлагаются на исходные соединения (соли меди и гликоли) в кислой среде.

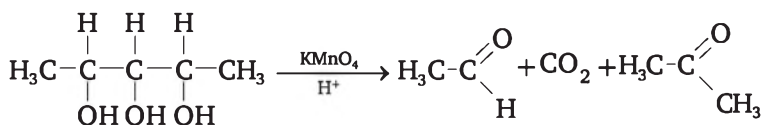
Многоатомные спирты, в состав которых входят более двух гидроксильных групп, имеют такие же свойства.

1,2-Гликоли легко расщепляются в мягких условиях при действии йодной кислоты. В зависимости от строения исходного гликоля продуктами окисления могут быть альдегиды или кетоны:

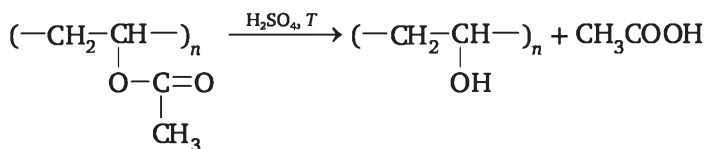


Если три или более OH-групп связаны с соседними атомами углерода, то при окислении йодной кислотой средний или средние атомы превращаются в муравьиную кислоту

Окисление гликолей перманганатом калия в кислой среде проходит аналогично окислительному расщеплению алкенов и также приводит к образованию кислот или кетонов в зависимости от строения исходного гликоля.



Поливиниловый спирт получают из поливинилацетата:



Поливиниловый спирт — один из немногих полимеров, растворяющихся в воде. Используется в текстильной промышленности, сельском хозяйстве, производстве бумаги и пр.

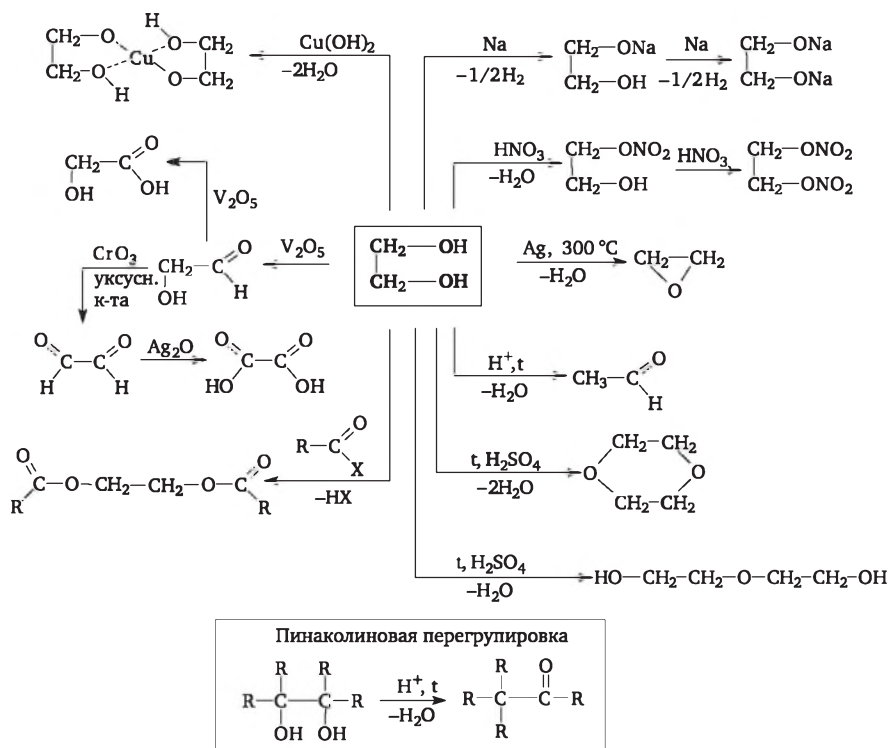


Рис. 14.2. Схемы наиболее значимых химических реакций многоатомных спиртов

Тема 15

ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ

Простые эфиры изомерны соответствующим спиртам. Разное расположение атома кислорода в молекуле приводит к возникновению метамерии, например, $\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ и $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3$. Эфиры не образуют водородных связей, поэтому кипят при более низких температурах, чем соответствующие спирты. Это нейтральные малореакционноспособные вещества.

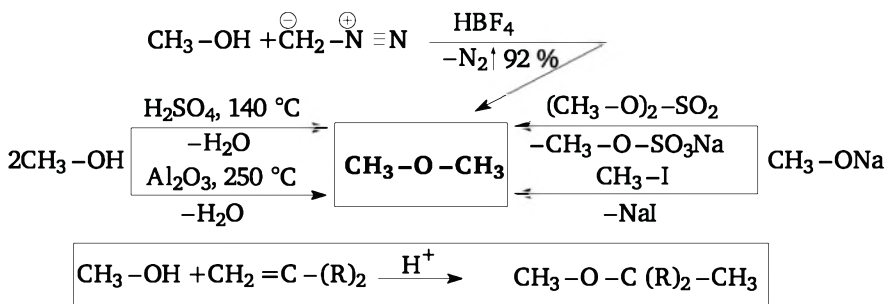
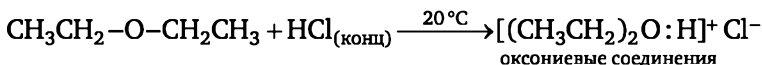


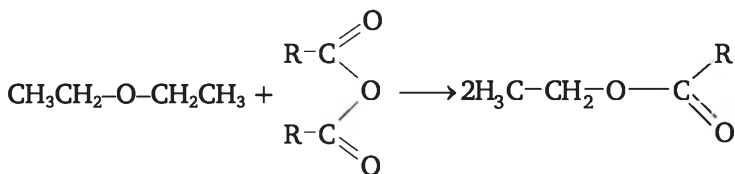
Рис.15.1. Способы получения простых эфиров

Наиболее характерные реакции.

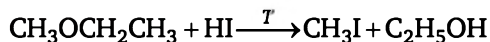
1. С концентрированными кислотами и ангидридами с образованием сложных эфиров:



Оксониевые соединения разлагаются при разбавлении смеси водой с образованием исходного простого эфира.



2. С йодоводородом:



3. С металлическим натрием:

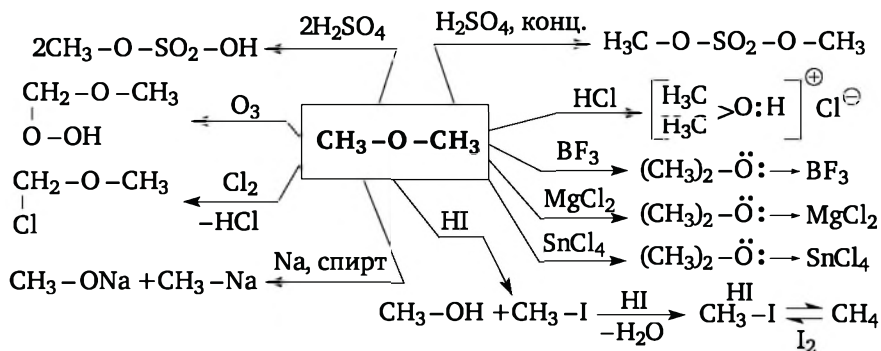
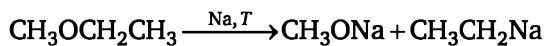


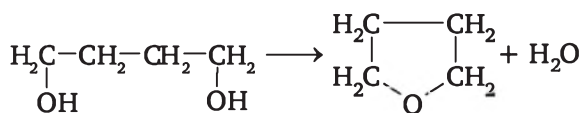
Рис. 15.2. Схемы наиболее значимых реакций простых эфиров

Тема 16

ОКСИДЫ

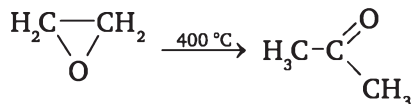
(ВНУТРЕННИЕ ЭФИРЫ)

Общая формула оксидов — $C_nH_{2n}O$, $n \geq 2$. Получают из гликолей в присутствии серной кислоты при нагревании:

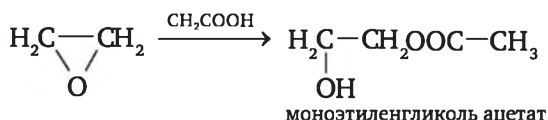
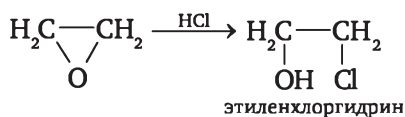
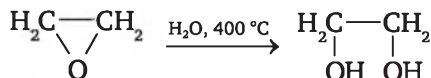


Свойства оксидов

А. При нагревании оксиды могут изомеризоваться в альдегиды:



Б. Наиболее характерны реакции присоединения с размыканием цикла (т. е. оксиды ведут себя как ненасыщенные соединения):



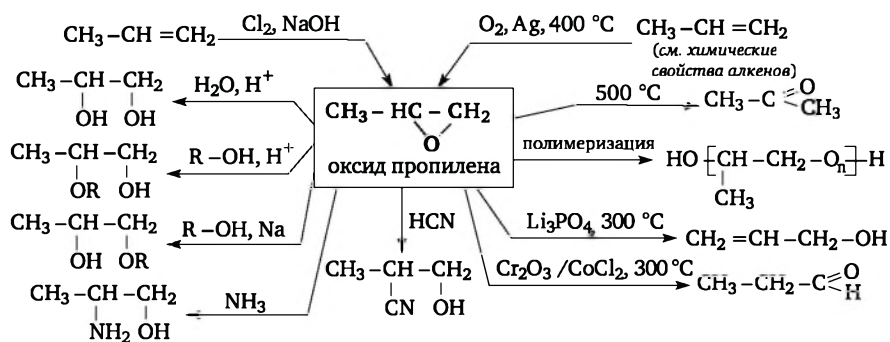


Рис. 16.1. Схемы получения и химических свойств оксидов (внутренних эфиров)

Вопросы и задания для самостоятельной работы

- Опишите строение и изомерию спиртов и гликолей. Каковы их химические свойства?
- Опишите строение, получение и изомерию простых эфиров и оксидов. Каковы их химические свойства?
- Назовите по систематической номенклатуре:
 - $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$;
 - $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{OH}$;
 - $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2\text{OH}$;
 - $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{CH}_3)_2$;
 - $\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}_3$.
- Напишите структурные формулы первичных, вторичных и третичных спиртов $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$. Назовите их.
- Напишите структурные формулы и назовите спирты по систематической номенклатуре: метилизобутилкарбинол; диизопропилкарбинол; изобутиловый спирт; изоамиловый спирт; третбутиловый спирт; пропиленгликоль; глицерин.
- Какие спирты образуются в результате гидролиза:
 - бромистого вторбутила;
 - 1-йод-4-метилпентана;
 - 3-бромбутена-1;
 - 2,3-дибромбутана?
 Назовите спирты.
- Получите спирты, исходя из:
 - формальдегида и бромистого изопропилмагния;
 - уксусного альдегида и бромистого вторбутилмагния;
 - метилэтилкетона и бромистого пропилмагния.
- Напишите схемы реакций внутримолекулярной дегидратации для данных веществ. Укажите условия.
 - $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$;
 - $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$;
 - $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$

9. Напишите схемы превращений:

- 1) 2-бром-3-метилпентан \rightarrow 3-метил-пентанол-3;
- 2) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCl}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$;
- 3) этанол \rightarrow этиленгликоль.

10. Напишите схему реакции гидратации 2-метил-1-бутена. Укажите условия. Как продукт реакции будет взаимодействовать с уксусной кислотой/ H^+ ?

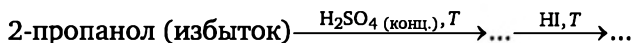
11. Продукт дегидратации пентанола-2 окислен разбавленным раствором KMnO_4 (реакция Вагнера). Полученный гликоль обработан уксусным ангидридом. Напишите схемы реакций.

12. Взаимодействием соответствующего спирта и минеральной кислоты получите следующие соединения:

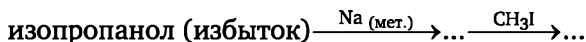
- 1) н-пропилсерную кислоту;
- 2) тринитрат глицерина;
- 3) триэтилфосфат.

13. Приведите два способа получения диэтилового эфира.

14. Осуществите превращения:



15. Осуществите превращения:



16. Получите оксид этилена. Напишите реакции оксида этилена:

- 1) с H_2O ;
- 2) с аммиаком;
- 3) с HCl .

17. Какие соединения образуются при действии металлического натрия на следующие соединения:

- 1) хлорэтан;
- 2) 1-пропанол;
- 3) диэтиловый эфир (при нагревании).

Напишите схемы реакций.

18. Напишите схемы реакций этиленгликоля и глицерина со следующими реагентами:

- 1) $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{H}^+$;
- 2) PCl_5 ;
- 3) $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

Какая реакция используется для обнаружения многоатомных спиртов?

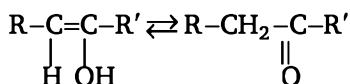
19. Напишите схемы реакций диэтилового эфира со следующими реагентами:

- 1) HI при нагревании;
- 2) металлическим натрием при нагревании;
- 3) концентрированной HCl (20°C).

Тема 17

АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

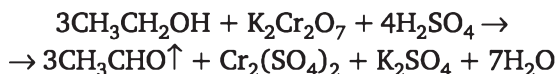
Это молекулы, содержащие карбонильную или оксо-группу $>C=O$. Общая формула $C_nH_{2n}O$. Изомерия связана с углеводородным скелетом и местоположением функциональной группы. Кроме того, у кетонов в большей, чем у альдегидов, степени, наблюдается кето-енольная таутомерия:



Как правило, карбонильная группа более устойчива, чем енольная, но присутствие енола всегда наблюдается, хотя его концентрация не превышает $10^{-3} \%$.

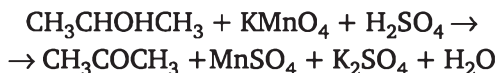
Получение альдегидов

1. В присутствии сильных окислителей ($K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$; $KMnO_4 + H_2SO_4$) из первичных спиртов получают альдегиды:

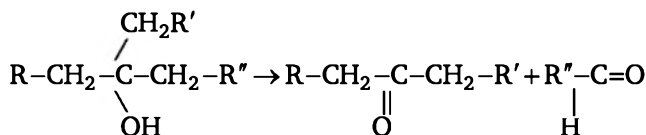


(улетучиваясь ($T_{кип} = 20^\circ C$), уксусный альдегид не успевает окислиться до уксусной кислоты).

Из вторичных получают кетоны:

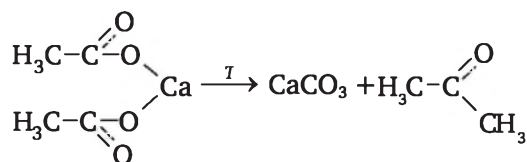


В случае третичных спиртов происходит разрушение углеводородного скелета и образуется смесь кислородсодержащих соединений.

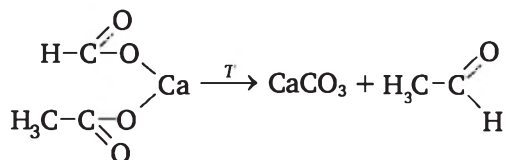


(могут быть и другие варианты разрушения углеводородного скелета, а альдегиды могут окислиться до кислот).

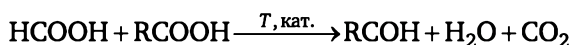
2. Разложение кальциевых солей органических кислот:



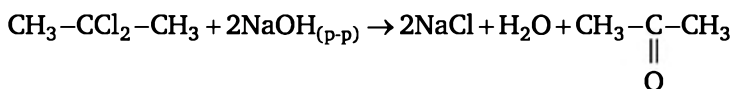
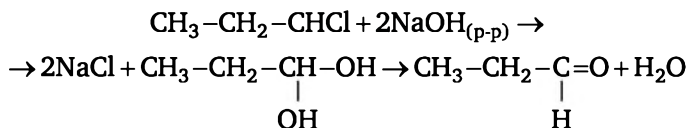
По этой реакции альдегиды получают из смешанных солей кальция. При этом одним из кислотных остатков должна быть обязательно муравьиная кислота:



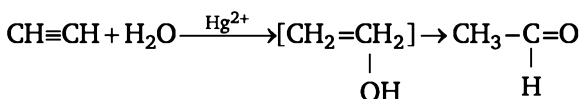
Нагреванием карбоновых кислот в присутствии катализатора (пиролиз) получают альдегиды и кетоны в промышленности. Для получения альдегида в смеси кислот должна обязательно присутствовать муравьиная кислота:



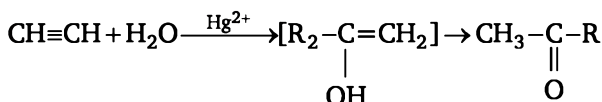
3. Из дигалоидных производных:



4. С помощью реакции Кучерова:



Из всех других алкинов получают кетоны:



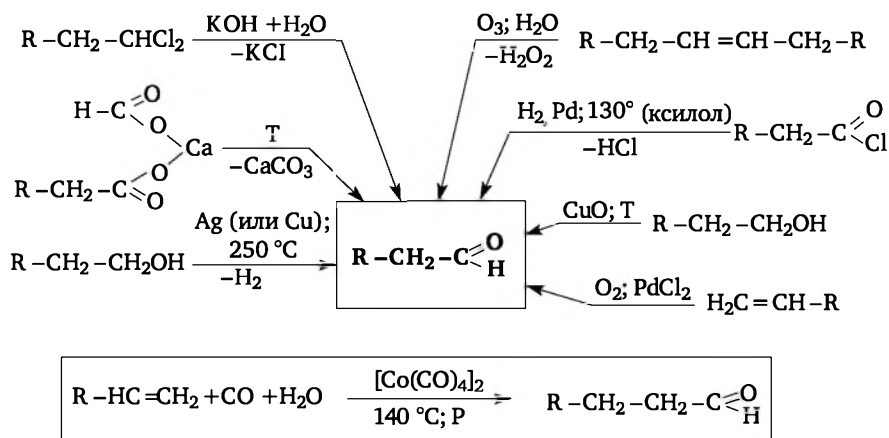
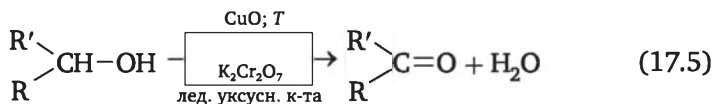
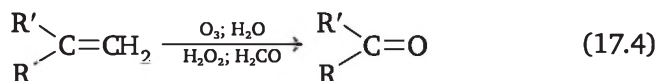
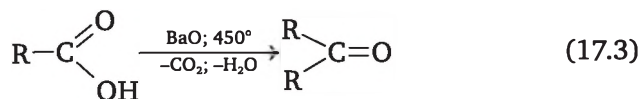
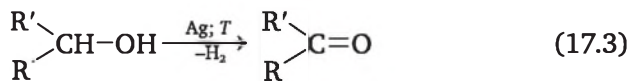
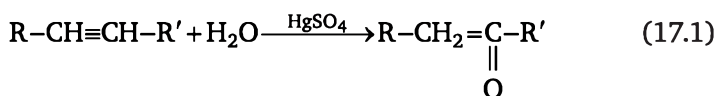
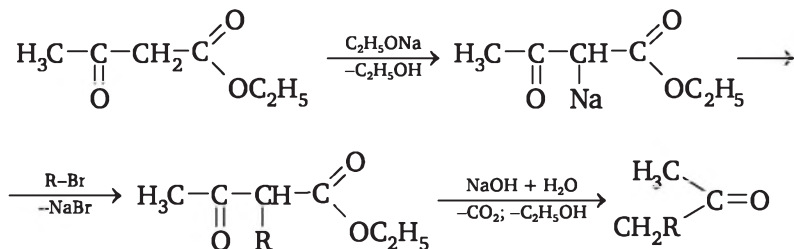


Рис. 17.1. Схемы получения альдегидов

Способы получения кетонов



Кетонное расщепление ацетоуксусного эфира:

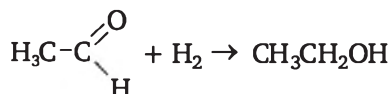


Химические свойства

Альдегиды и кетоны — очень реакционноспособные вещества. Для них свойственны следующие реакции.

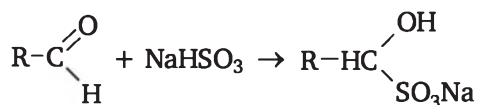
1. Реакции нуклеофильного присоединения, такие как:

а) гидрирование:

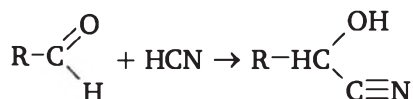


Из альдегидов получают первичные спирты, из кетонов — вторичные;

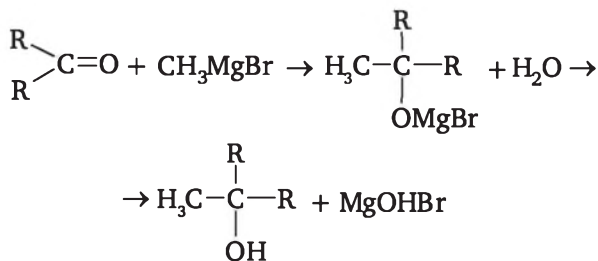
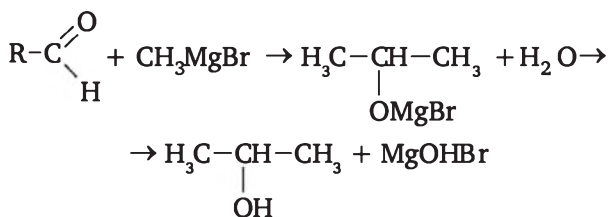
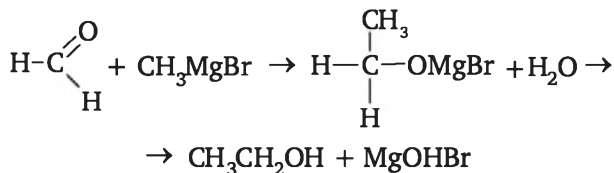
б) образование бисульфитных соединений:



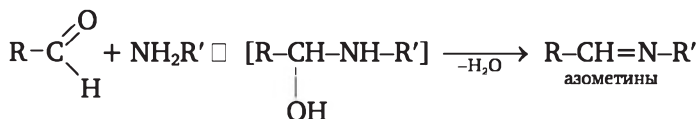
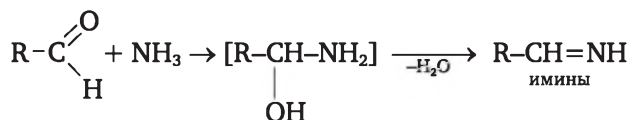
в) образование оксинитрилов:



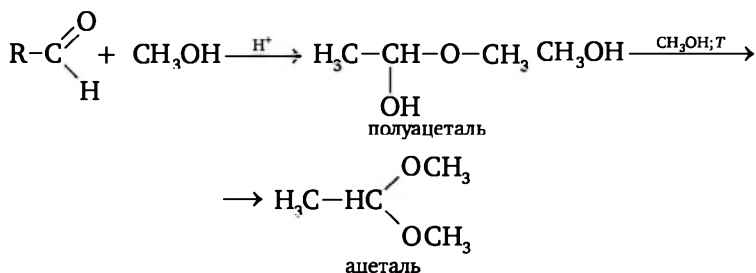
г) присоединение реактива Гриньяра:



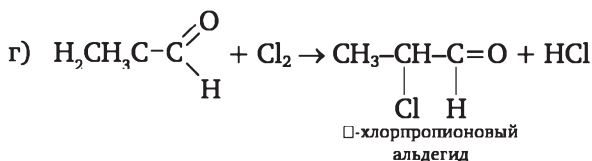
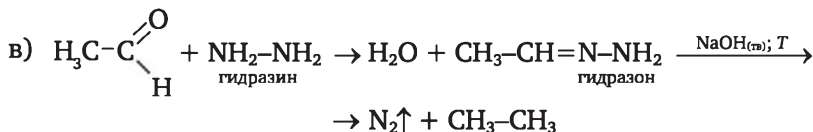
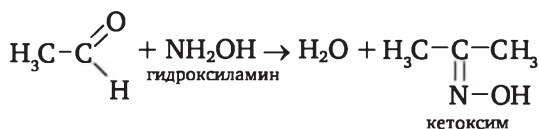
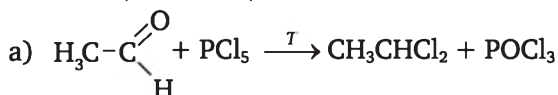
е) присоединение аммиака (только к альдегидам) и аминов:



ж) только альдегидам свойственно присоединение спиртов (образование ацеталей и полуацеталей):



2. Реакции замещения:

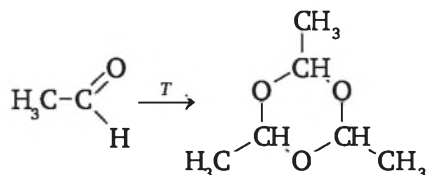


Кроме гидразина используют его производные: фенилгидразин, п-нитрофенилгидразин, 2,4-динитрофенилгидразин.

3. Реакции полимеризации и конденсации.

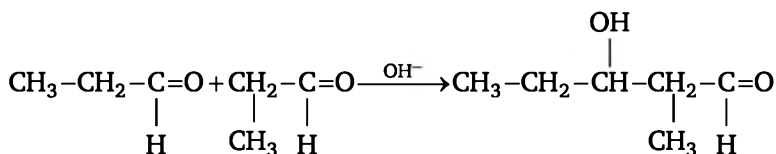
Конденсация — это реакция «уплотнения», при которой образуются новые С–С связи:

а) тримеризация:

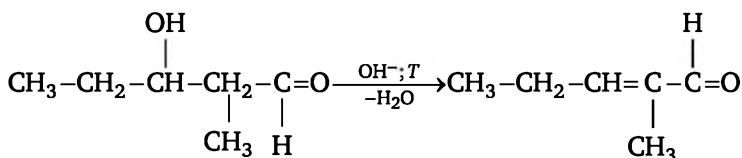


(тип паральдегида);

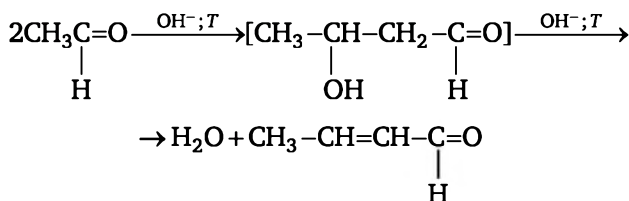
б) альдольная конденсация:



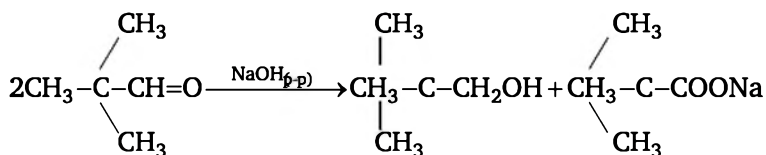
в) кротоновая конденсация:



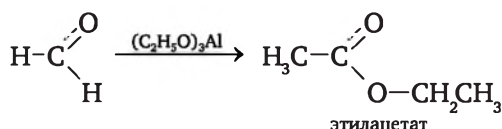
Название она получила из-за синтеза кротонового альдегида по реакции:



г) реакция Канниццаро:

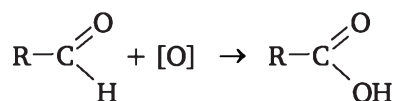


д) реакция Тищенко (сложноэфирная конденсация):



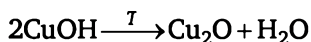
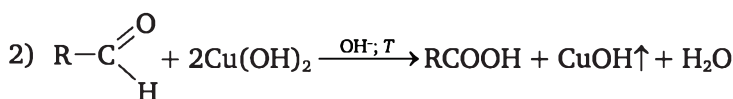
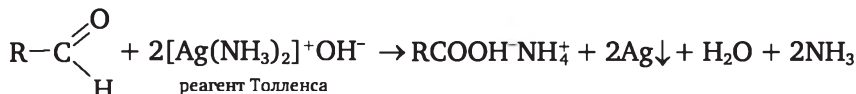
4. Реакции окисления:

а) альдегиды образуют кислоты:

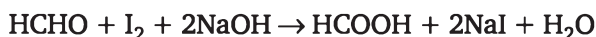


Качественные реакции на альдегидную группу:

1) реакция серебряного зеркала:



3) йодоформная реакция:



отсутствует метил у формальдегида, поэтому йодоформ не образуется;



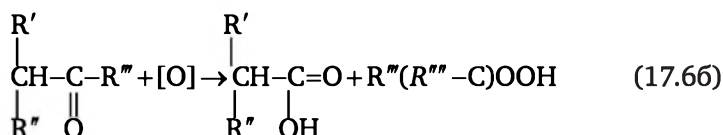
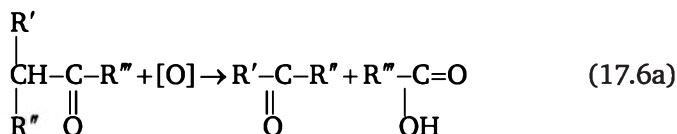
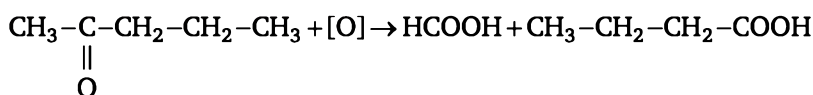
(йодоформ, желтый осадок);



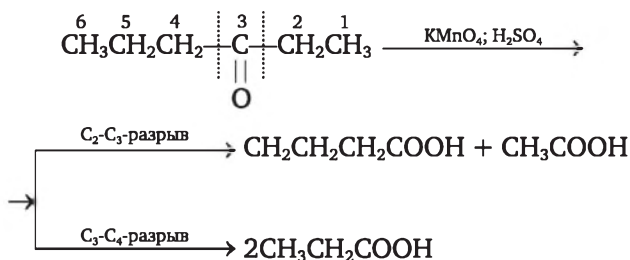
(йодоформ, желтый осадок).

Йодоформную реакцию также дают некоторые спирты и другие соединения, поэтому она не является специфической;

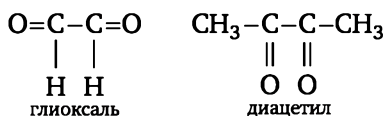
б) кетоны расщепляются:



Окисление кетонов протекает в более жестких условиях, так как сопровождается разрывом углерод-углеродных связей. Для этого применяют сильные окислители в кислой или щелочной среде. В результате реакции образуется смесь карбоновых кислот:



В молекуле может быть несколько карбонильных групп. Простейший диальдегид называется глиоксаль, а простейший дикетон — диацетил:



Следует помнить, что, как и другие органические соединения, имеющие в своем составе несколько функциональных групп, диальдегиды и дикетоны могут реагировать по одной из них.

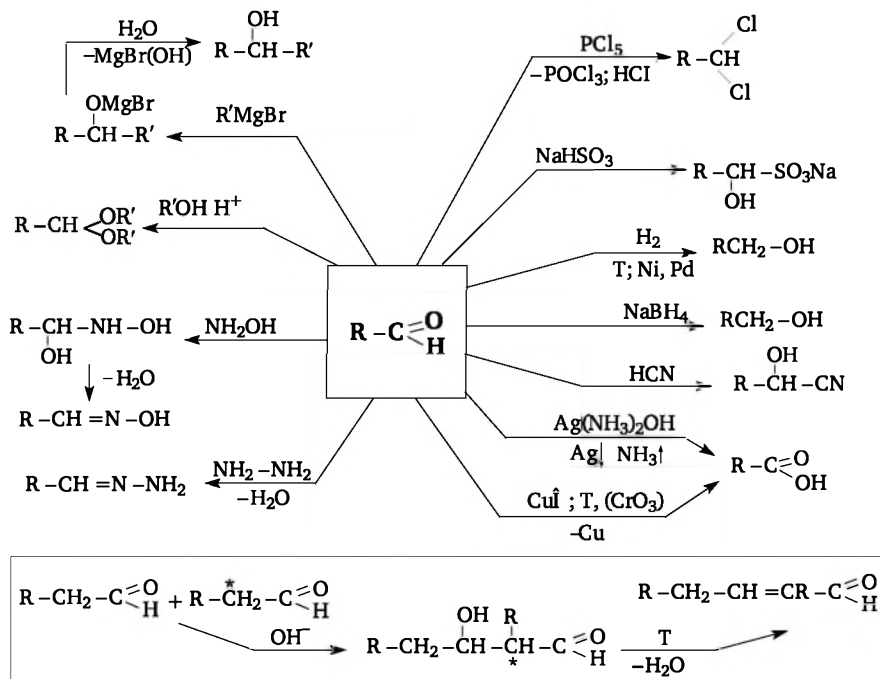


Рис. 17.2. Схемы химических свойств альдегидов

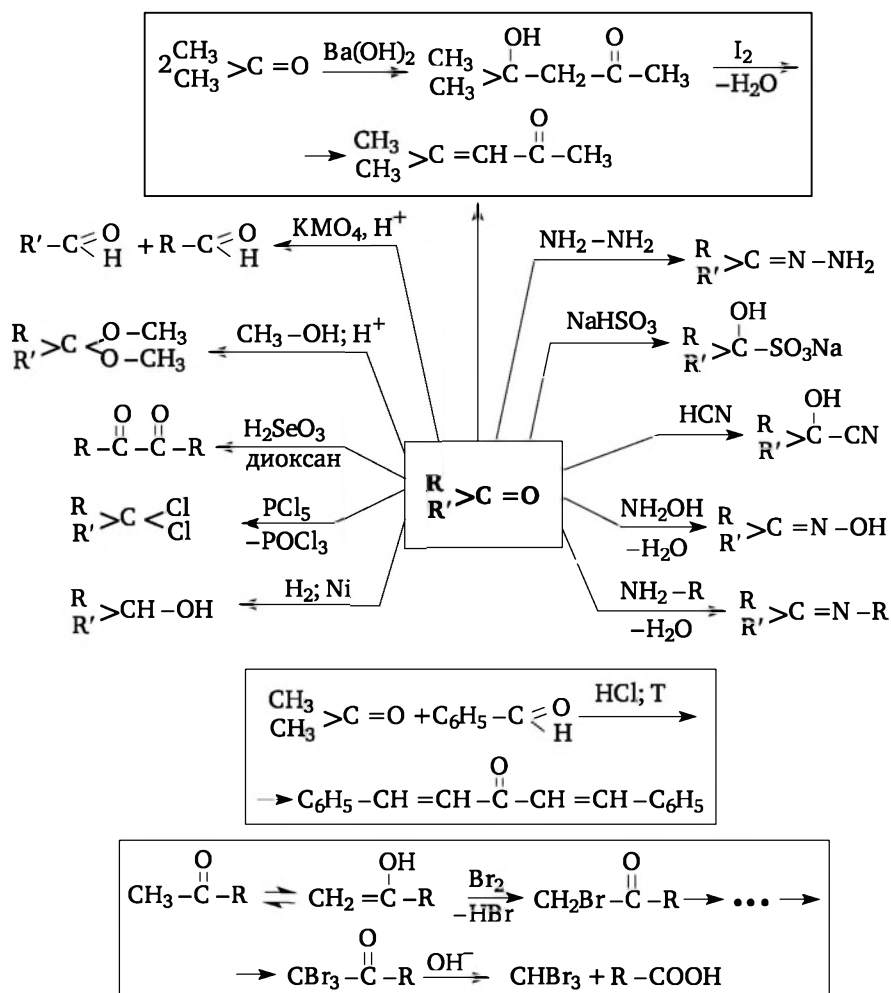


Рис. 17.3. Схемы химических свойств кетонов

Вопросы и задания для самостоятельной работы

- Опишите строение, изомерию и получение альдегидов и кетонов. Реакции присоединения по карбонильной группе.
- Альдегиды и кетоны. Реакции замещения, полимеризации и конденсации.
- Назовите соединения по систематической номенклатуре:
 - $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CHO}$;
 - $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CHO}$;
 - $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COCH}_3$;
 - $\text{CH}_2=\text{CHCHO}$;
 - $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCHO}$;



4. Напишите структурные формулы соединений: изомасляный альдегид; метилбутилкетон; 2-метилпентаналь; 5,5-диметилгексанон-3; 2-метилгептен-2-он-4; пентандион-2,4; 2,2-диметилпропаналь.

5. Какие исходные соединения надо взять для получения пропаналя и диметилкетона следующими способами:

1) окислением или дегидрированием спиртов;

2) гидролизом дигалогенпроизводных;

3) пиролизом карбоновых кислот или их кальциевых солей;

4) гидратацией ацетиленовых углеводородов. Напишите схемы реакций. Все ли способы пригодны для получения указанных соединений?

6. Напишите схемы реакций бутанала и ацетона со следующими реагентами:

1) с бисульфитом натрия с последующим гидролизом;

2) с цианистоводородной кислотой;

3) с гидроксиламином;

4) с фенилгидразином;

5) с пятихлористым фосфором при нагревании.

7. Какие спирты могут быть получены из указанных ниже карбонильных соединений с помощью метилмагний бромида; этилмагний бромида:

1) из формальдегида;

2) из бутанала;

3) из бутанона.

8. Из уксусного альдегида и магнийорганического соединения получите следующие спирты:

1) 2-пропанол;

2) 3-метил-2-бутанол.

9. С помощью каких реакций можно различить пропаналь и пропанон?

10. Какие из альдегидов могут подвергаться альдольной конденсации:

1) формальдегид;

2) 3-метилбутаналь;

3) пентаналь;

4) 2,2-диметилпропаналь?

Напишите схемы реакций альдольной и кретоновой конденсации.

11. Из этанола получите кретоновый альдегид. Какие соединения образуются при его взаимодействии со следующими реагентами:

1) бромистый водород;

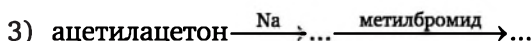
2) гидроксид меди (II)?

12. Напишите схемы реакций глиоксаля, диацетила, ацетилацетона со следующими соединениями:

- 1) с гидроксиламином;
- 2) цианистоводородной кислотой.

13. Приведите схемы реакций окисления оксидом серебра и гидроксидом меди (II) следующих альдегидов: бутаналь; акролеин; глиоксаль.

14. Заполните схемы превращений. Назовите органические соединения.



15. Сравните химические свойства альдегидов и кетонов. Какие реакции являются общими? Какие реакции специфичны для альдегидов?

16. Из этанола получите ацетон.
17. Из этана получите ацетальдегид.
18. Из ацетиленов получите 2-бутанон.
19. Из карбида кальция получите йодоформ.
20. Из ацетиленов получите 1,2-дибромбутан.
21. Осуществите превращения:



22. Какие из альдегидов будут вступать в реакцию Канницаро:

- 1) уксусный;
- 2) муравьиный;
- 3) триметилуксусный;
- 4) глиоксаль?

Напишите схемы реакций. Укажите условия.

23. Вещество $\text{C}_3\text{H}_{12}\text{O}$ обладает следующими свойствами:

- 1) при окислении образует продукт $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$, реагирующий с фенилгидразином;
- 2) при дегидратации образует углеводород C_5H_{10} , одним из продуктов окисления которого является ацетон.

Каково строение соединения $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$?

24. Вещество $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4\text{Ca}$ при сухой перегонке образует соединение $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, которое реагирует с гидроксиламином, но не дает реакции серебряного зеркала. Установите строение исходного соединения $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4\text{Ca}$ и полученного соединения $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$.

25. Установите строение вещества $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$, если оно образует диоксим, дает положительную йодоформную реакцию, восстанавливает аммиачный раствор оксида серебра, а при исчерпывающем восстановлении превращается в н-пентан.

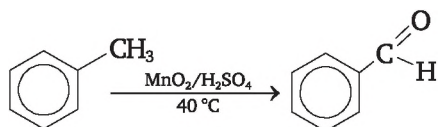
Тема 18

АРОМАТИЧЕСКИЕ АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

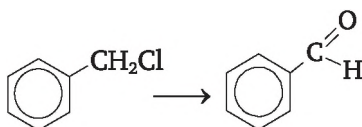
Ароматические альдегиды с карбонильной группой в боковой цепи по химическим свойствам аналогичны алифатическим альдегидам, но они имеют ряд особенностей. Простейший представитель — бензальдегид.

Получение ароматических альдегидов

1. Окисление толуола:



2. Гидролиз дигалогидных производных:



Есть и другие способы (рис. 18.1).

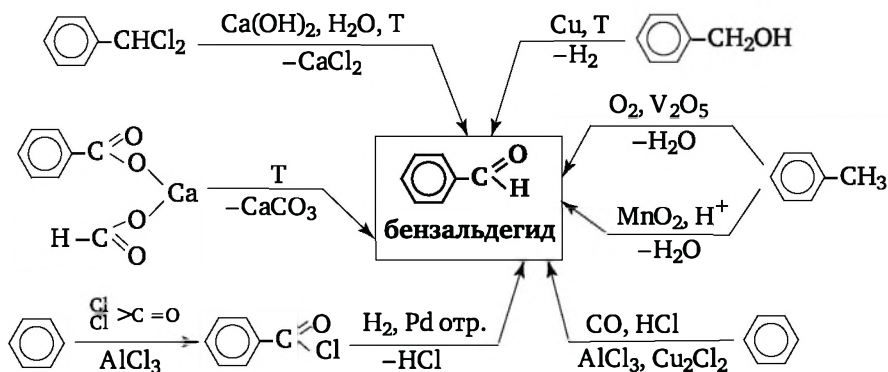
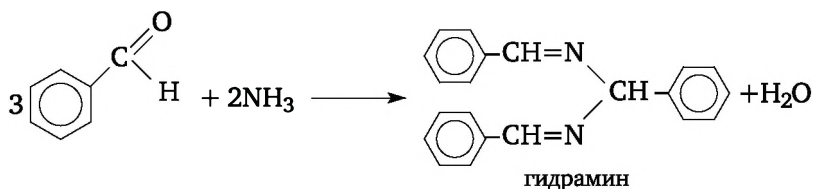


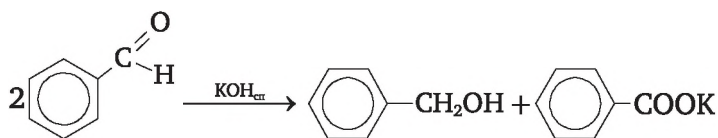
Рис. 18.1. Схемы получения ароматических альдегидов

Особые химические свойства бензальдегида (рис. 18.2):

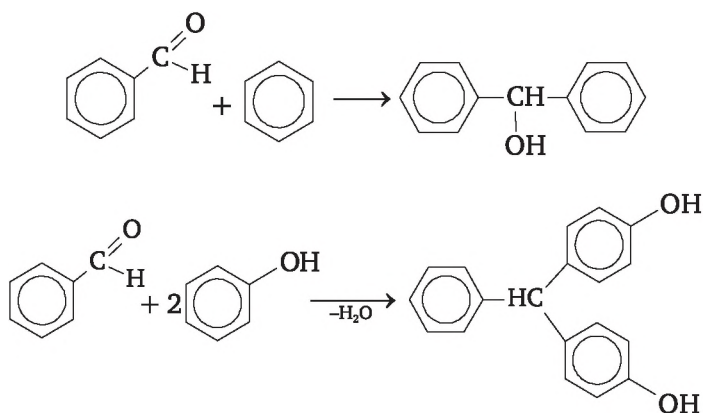
1) действие аммиака:



2) реакция Канницаро:

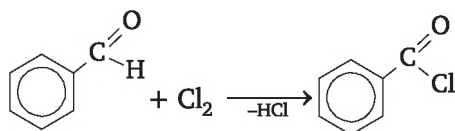


3) конденсация с ароматическими углеводородами и их производными:



Полимеры типа параальдегида бензальдегид не дает;

4) действие хлора:



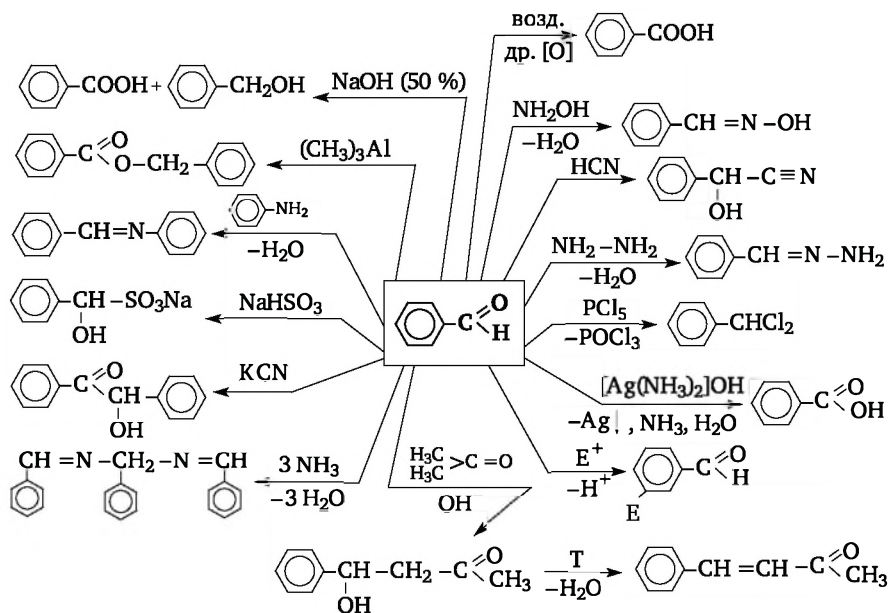
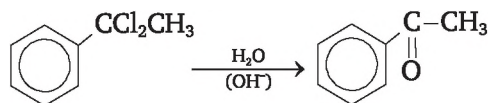


Рис. 18.2. Схемы химических свойств ароматических альдегидов

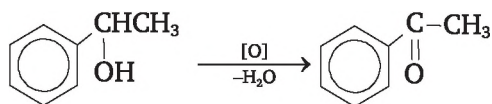
Получение ароматических кетонов

Ароматические кетоны можно получить из:

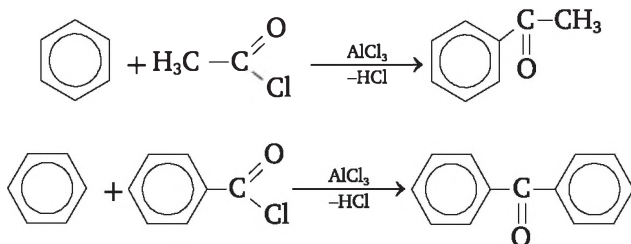
1) дигалогидных производных:



2) α -спиртов:



3) ацилированием по Фриделю — Крафту:



Если в ароматическом кольце содержатся заместители II рода, то ацилирование идет трудно или вообще не идет.

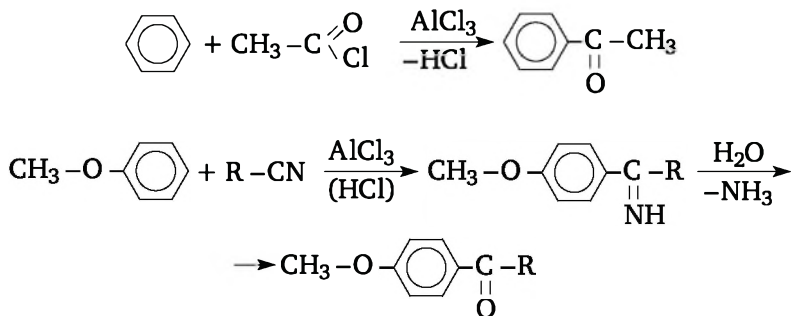
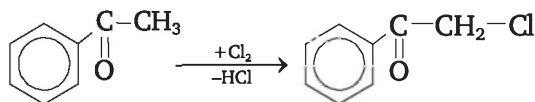


Рис. 18.3. Схемы получения ароматических кетонов (аналогично получению альдегидов)

Химические свойства ароматических кетонов в основном такие же, как и у алифатических (рис. 18.4). Есть особенности, например, при действии галогенов:



Метильная группа в метилфенилкетоне участвует в конденсации:

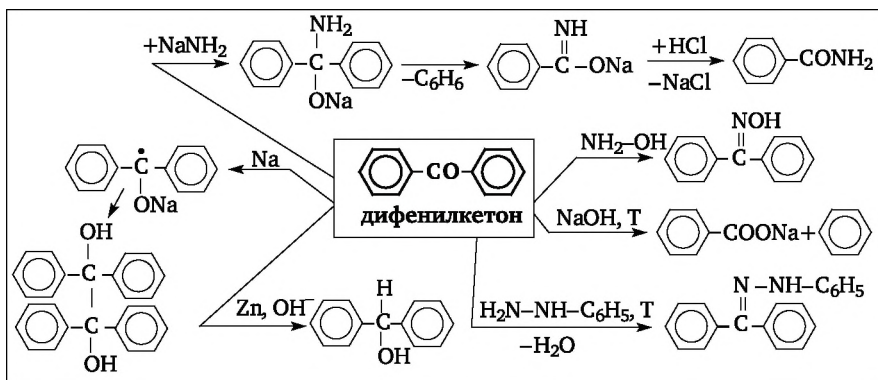
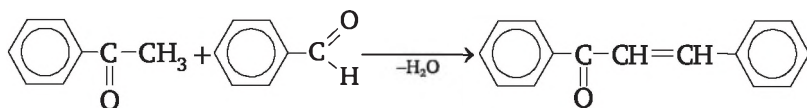


Рис. 18.4 (начало). Схемы химических свойств ароматических кетонов

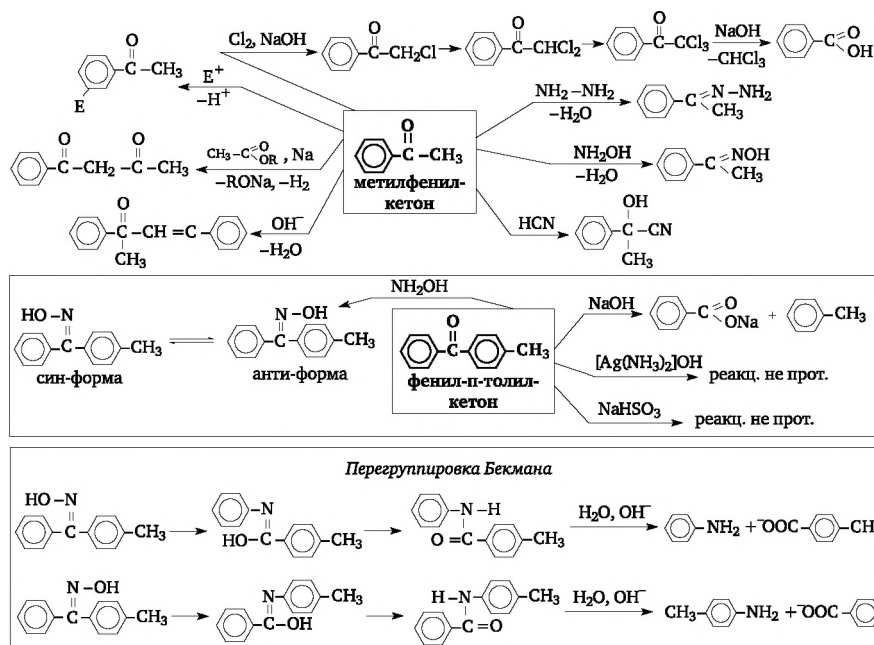


Рис. 18.4 (окончание). Схемы химических свойств ароматических кетонов

Вопросы и задания для самостоятельной работы

1. Какие исходные соединения надо взять для получения *p*-бромбензальдегида и метилфенилкетона (ацетофенона) следующими способами:

- 1) окислением спиртов;
- 2) гидролизом дигалогенопроизводных;
- 3) пиролизом карбоновых кислот или их кальциевых солей.

2. Напишите схемы реакций между приведенными ниже соединениями:

- 1) этилбензол, CO , HCl , AlCl_3 (катализатор);
- 2) бензол, хлористый ацетил, AlCl_3 (катализатор). Назовите полученные продукты.

3. Напишите схемы реакций бензальдегида и метилфенилкетона со следующими реагентами:

- 1) бисульфитом натрия с последующим гидролизом продукта;
- 2) цианистоводородной кислотой;
- 3) гидросиламином;
- 4) фенилгидразином;
- 5) PCl_5 при нагревании;
- 6) нитрующей смесью.

4. Какие спирты могут быть получены из бензальдегида (бензофенона) и метилмагний бромида? Напишите схемы реакций.

5. Напишите схемы реакций:



6. Напишите схемы реакций моносulфирования ацетофенона и бензола. Какое соединение сульфруется легче и почему?

7. Напишите схемы реакций моонитрования толуола и бензальдегида. Какое соединение нитруется труднее и почему?

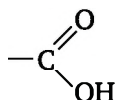
8. Напишите схемы реакций:



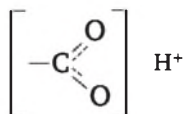
Тема 19

КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Карбоновые кислоты — это соединения, содержащие карбоксильную группу:

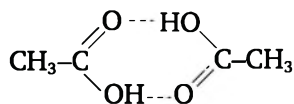


Надо сказать, что кетонный или альдегидный характер, свойственный $>\text{C}=\text{O}$, у карбоксильной группы ничем не проявляется. Связано это с тем, что атомы кислорода эквивалентны и правильнее было бы рисовать карбоксильную группу так:



Именно такое строение подтверждается рентгеновскими спектрами. Кислоты бывают одноосновные, двухосновные и т. д. Общая формула $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}(\text{COOH})_m$, $m = 1, 2, 3 \dots$ Изомерия связана с изменениями в углеродном скелете и местоположении функциональной группы.

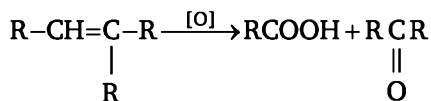
Кислоты очень сильно ассоциированы, могут образовывать димеры и слои:



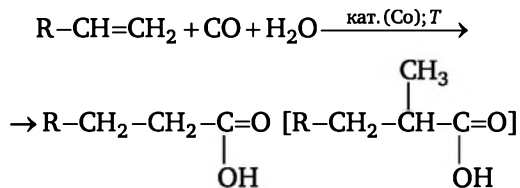
Как известно, о силе кислот судят по степени их диссоциации (приложение 6). В этом смысле карбоновые кислоты очень слабые и по силе значительно уступают минеральным, неорганическим.

Получение карбоновых кислот

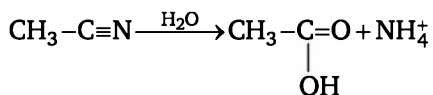
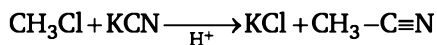
1. Окислением парафинов, спиртов, кетонов и альдегидов.
2. Окислением непредельных углеводородов действием сильных окислителей с разрывом кратных связей:



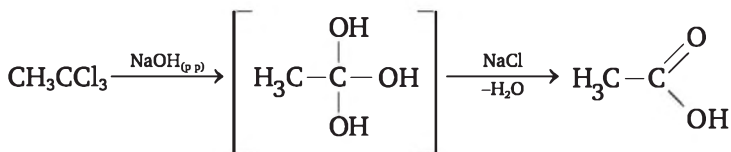
3. Оксосинтез:



4. Омыление нитрилов:



5. Из хлорпроизводных:



6. Через магнийорганические соединения:

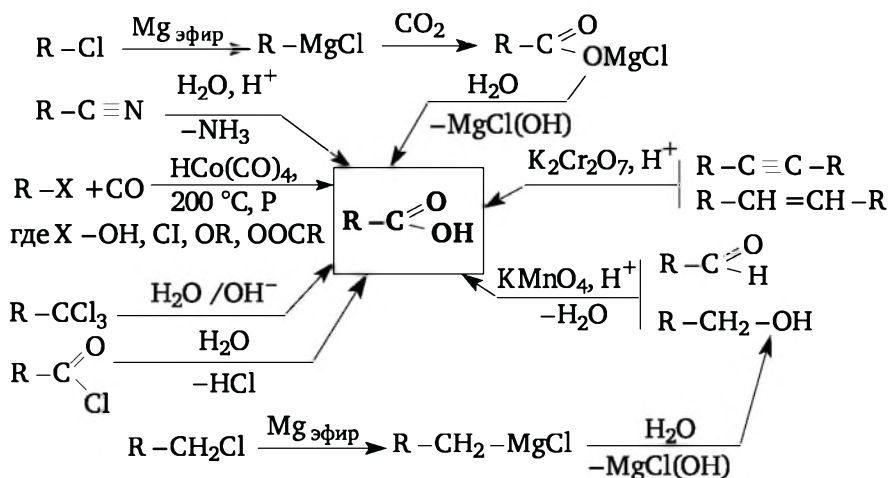
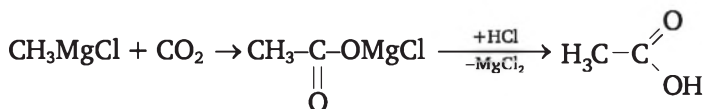


Рис. 19.1. Способы получения предельных карбоновых кислот

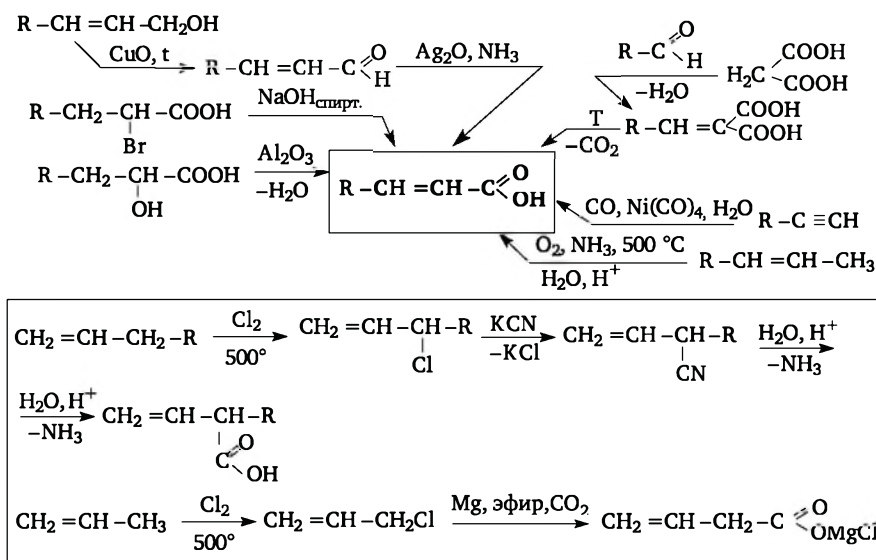
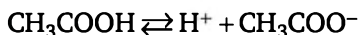


Рис. 19.2. Способы получения непредельных карбоновых кислот

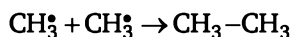
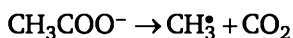
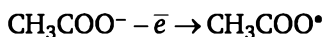
Химические свойства карбоновых кислот

1. Образование алканов:

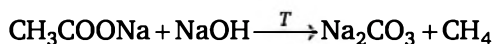
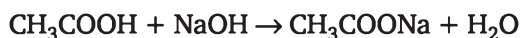
а) при электролизе:



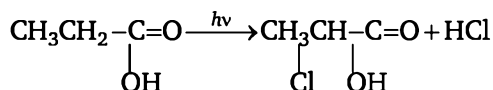
Анод:



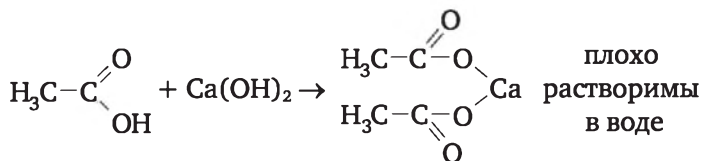
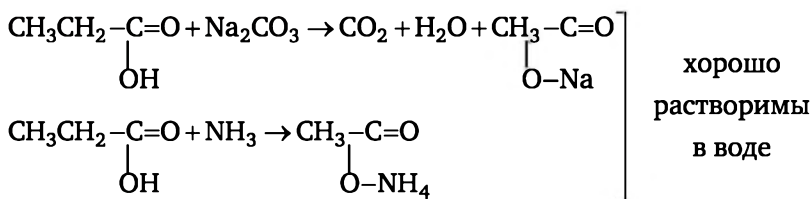
б) при нагревании с избытком твердой щелочи (декарбоксилирование):



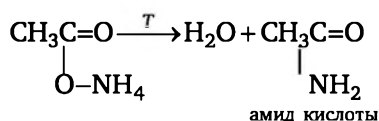
2. Галогенирование:



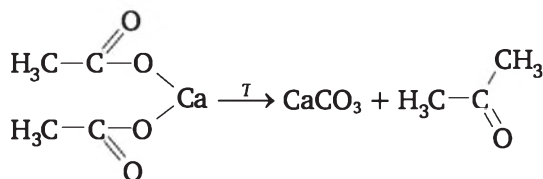
3. Образование солей:



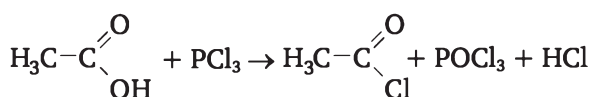
4. Образование амидов:



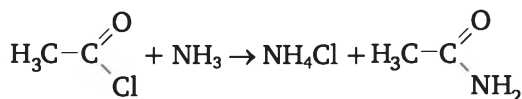
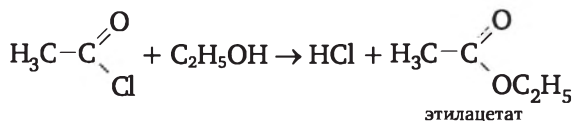
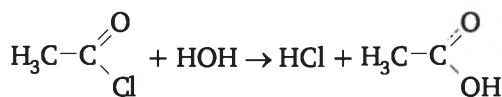
5. Сухая перегонка кальциевых солей:



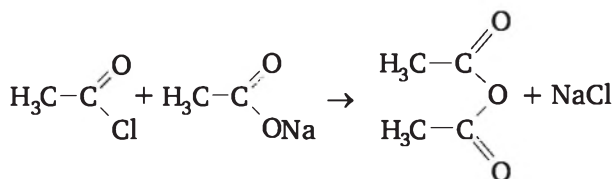
6. Образование галогенангидридов:



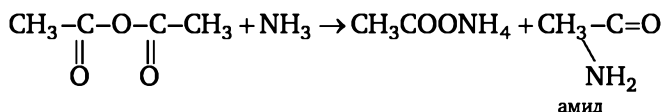
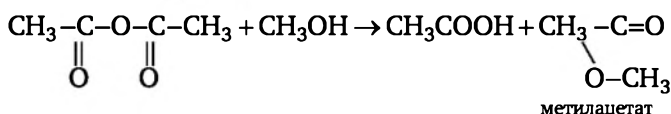
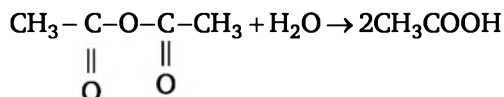
Реакции галогенангидридов:



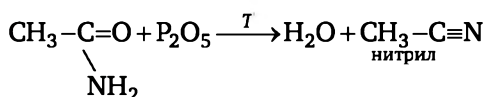
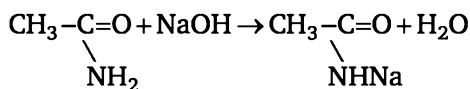
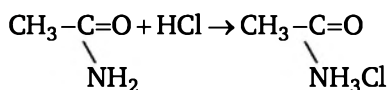
7. Образование ангидридов:



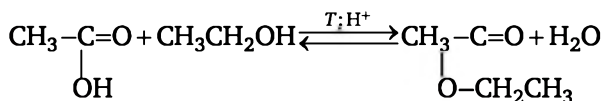
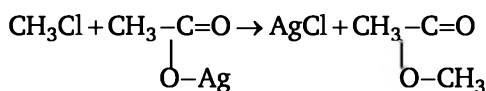
Реакции ангидридов:



Реакции амидов:



8. Образование сложных эфиров:



Сложные эфиры карбоновых кислот с одноатомными, двух-, трех- или многоатомными спиртами образуют важнейшие соединения — природные воски и жиры. Например, природные воски в основном состоят из высших одноатомных спиртов и карбоновых кислот. При-

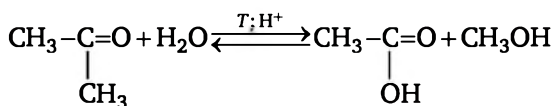
родные жиры — это, как правило, сложные эфиры глицерина и высших насыщенных (твердые, животные жиры) или ненасыщенных (жидкие, растительные жиры) кислот, их называют триглицеридами. Например, триглицерид стеариновой кислоты — это твердый животный жир. При щелочном гидролизе такие соединения дают мыла — при использовании для гидролиза NaOH образуется твердое мыло (натриевая соль карбоновой кислоты RCOONa), а при использовании для гидролиза KOH — жидкое мыло (калиевая соль карбоновой кислоты RCOOK). Триглицерид олеиновой кислоты — это жидкий, растительный жир. Гидрированием растительных жиров в пищевой промышленности получают твердые жиры — маргарины. Общая структура наиболее важных природных жиров — триглицеридов имеет вид:



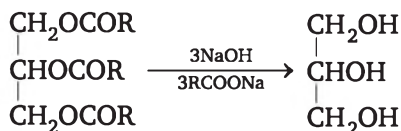
где R — насыщенный, ненасыщенный, линейный, разветвленный, циклический или оксикислотный радикал.

Реакции сложных эфиров:

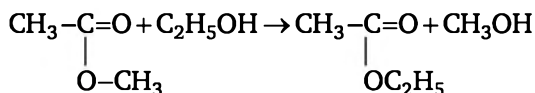
1) гидролиз:



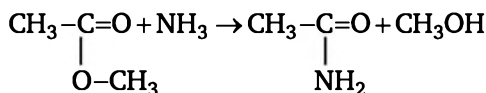
Щелочной гидролиз природных триглицеридов:



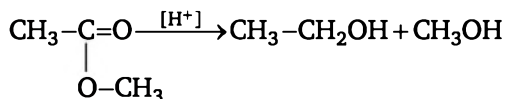
2) алкоголиз:



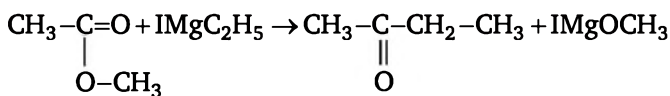
3) аммонолиз:



4) восстановление:

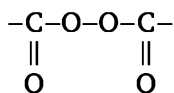


5) взаимодействие с магниейорганическими соединениями:

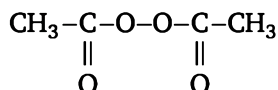


Перекиси

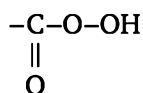
Перекиси обязательно содержат перекисную группу:



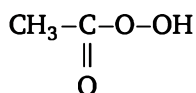
Например, перекись ацетила:



Гидроперекиси содержат группу



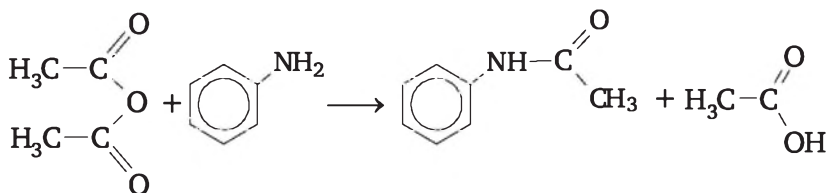
Например, надуксусная кислота:



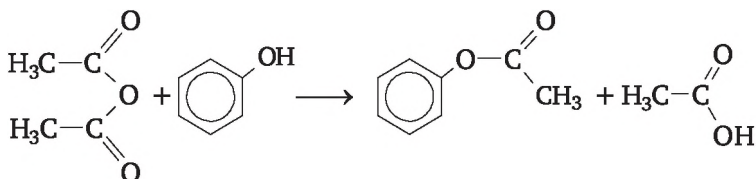
Реакции ацилирования (введение в молекулу ацила):



Ацилирующими агентами могут быть кислоты, ангидриды, галогенангидриды.



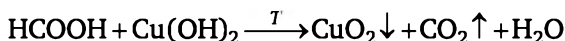
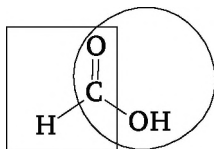
NB! Это образование пептидной связи (белки).



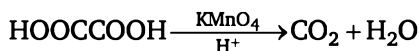
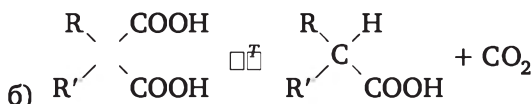
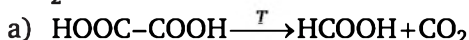
Реакция окисления. Из карбоновых кислот окисляется только муравьиная кислота



Одноосновные предельные карбоновые кислоты устойчивы к окислению, муравьиная кислота, которая одновременно является альдегидом, легко окисляется до углекислого газа и воды даже слабыми окислителями:



Среди двухосновных кислот наиболее легко окисляется щавелевая кислота. Щавелевая кислота, окисляясь в кислой среде перманганатом, образует муравьиную с отщеплением двуокиси углерода. При этом первые порции перманганата реагируют медленно, в дальнейшем образующиеся в растворе ионы двухвалентного марганца каталитически ускоряют процесс. Малоновая кислота также легко окисляется, другие двухосновные кислоты более устойчивы к окислителям. Щавелевая и малоновая кислоты легко отщепляют CO_2 :



Оксикислоты с увеличением гидроксильных групп окисляются легче, но они (например, молочная и особенно винная и лимонная кислоты) окисляются медленнее при комнатной температуре, чем муравьиная и щавелевая кислоты. Ионы марганца и здесь являются катализаторами.

Ненасыщенные кислоты очень легко окисляются раствором перманганата калия вплоть до расщепления по месту двойной связи.

При этом окисление кислот перманганатом калия легче проходит в кислой среде, чем в щелочной, например, щавелевая кислота устойчива к щелочному раствору перманганата калия.

Янтарная и глутаровая кислоты при нагревании образуют циклические ангидриды с отщеплением молекулы воды:



136

7) $\text{HOOCCH}_2\text{COOH}$;

8) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCl}$.

5. Напишите формулы соединений: масляная кислота; валериановая кислота; 3,3-диметилбутановая кислота; диметилуксусная кислота; акрилонитрил; диэтиловый эфир малоновой кислоты; амид масляной кислоты; хлористый ацетил; янтарный ангидрид; оксалат кальция.

6. Среди соединений, указанных в заданиях 4 и 5, укажите формулы сложных эфиров, ангидридов, хлорангидридов, амидов, нитрилов и солей карбоновых кислот.

7. Напишите схемы реакций, при помощи которых можно получить масляную кислоту из следующих соединений:

1) н-бутиловый спирт;

2) 1,1,1-трибромбутан;

3) бромпропан (двумя способами);

4) н-пропиловый спирт (двумя способами);

5) нитрил масляной кислоты.

8. При помощи каких реакций можно получить янтарную кислоту из следующих соединений:

1) малеиновая (или фумаровая) кислота;

2) 1,4-бутандиол;

3) 1,2-дибромэтан (двумя способами);

4) этилен (двумя способами).

9. Напишите схемы реакций масляной и янтарной кислот со следующими веществами:

1) гидроксид натрия;

2) карбонат натрия;

3) PCl_5 ;

4) с бромом на свету;

5) 1-пропанол в присутствии минеральной кислоты;

6) при нагревании с газообразным аммиаком, а затем с P_2O_5 ;

7) при нагревании с твердой щелочью, взятой в избытке (реакция декарбоксилирования).

Какая из перечисленных реакций является качественной на карбоксильную группу?

10. Дайте определение понятию «кислотность». Расположите кислоты в каждой группе в порядке уменьшения их кислотности:

1) 4-хлорбутановая, бутановая, 3-хлорбутановая, 2-хлорбутановая;

2) уксусная, трифторуксусная, монохлоруксусная, трихлоруксусная.

Ответ поясните.

11. Какие соединения образуются, если хлористый ацетил (уксусный ангидрид) подвергнуть действию следующих реагентов:

1) воды;

2) водного раствора KOH ;

3) гидроксида аммония;

4) уксуснокислого натрия?

12. Напишите схемы реакций:

1) ацетилхлорида с 2-бутанолом;

2) уксусного ангидрида с 3-пентанолом;

3) акриловой кислоты с хлористым водородом.

13. Из ацетиленов получите акрилонитрил и метиловый эфир акриловой кислоты. Напишите схему полимеризации этих соединений.

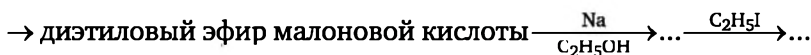
14. Предложите метод выделения масляной кислоты из смеси ее с бутиловым спиртом и хлористым бутилом.

15. Как относятся к нагреванию следующие кислоты: янтарная, малеиновая, малоновая, щавелевая? Приведите схемы реакций. Назовите продукты.

16. Сравните строение и свойства, физические и химические, малеиновой и фумаровой кислот. С помощью какой реакции их можно различить?

17. Проведите превращения:

малоновая кислота \rightarrow



18. Синтезируйте с помощью маленового эфира следующие кислоты: метилмаленовую, масляную, янтарную.

19. Что такое мыла? Опишите их получение и моющее действие.

20. Опишите состав и строение жиров и масел, гидрогенизацию жиров.

21. Сложный эфир глицерина с двумя молекулами олеиновой и одной молекулой пальмитиновой кислоты был подвергнут исчерпывающему гидрированию, а затем омылению водным раствором едкого натра. Запишите схемы реакций и назовите продукты.

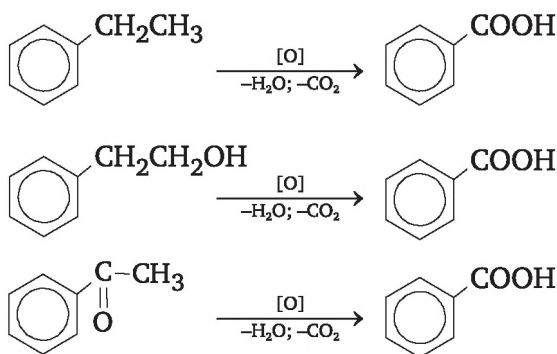
22. Что будет наблюдаться, если сложный эфир, указанный в задании 21, постепенно обрабатывать бромной водой? Напишите схему реакции.

Тема 20

АРОМАТИЧЕСКИЕ КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Это соединения, содержащие карбоксильную группу в ядре или в боковой цепи. Их можно получить всеми способами синтеза жирных кислот. Кроме того, есть и специфические способы:

1) окислением углеводов, спиртов, кетонов и др.



2) карбонизацией арилнатрия:

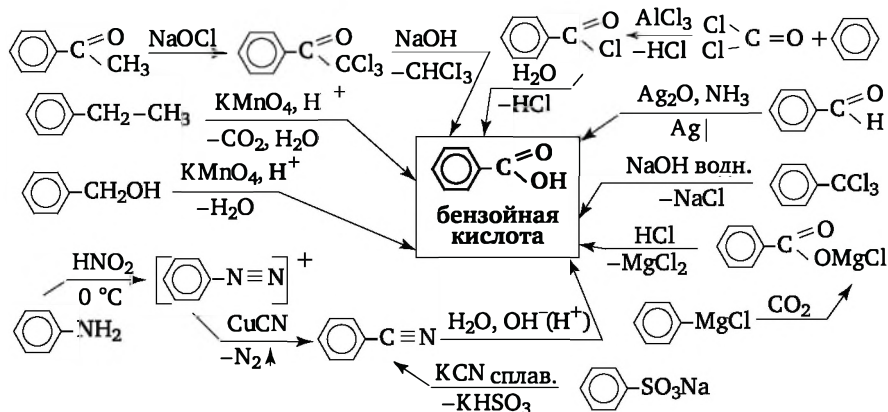
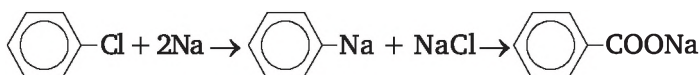
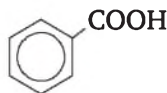


Рис. 20.1. Схемы получения ароматических карбоновых кислот

Простейшая ароматическая кислота — бензойная:



Ее кислотные свойства усиливаются при введении в ароматическое кольцо заместителей II рода. Химические свойства в целом такие же, как у жирных кислот (см. тему *Карбоновые кислоты*).

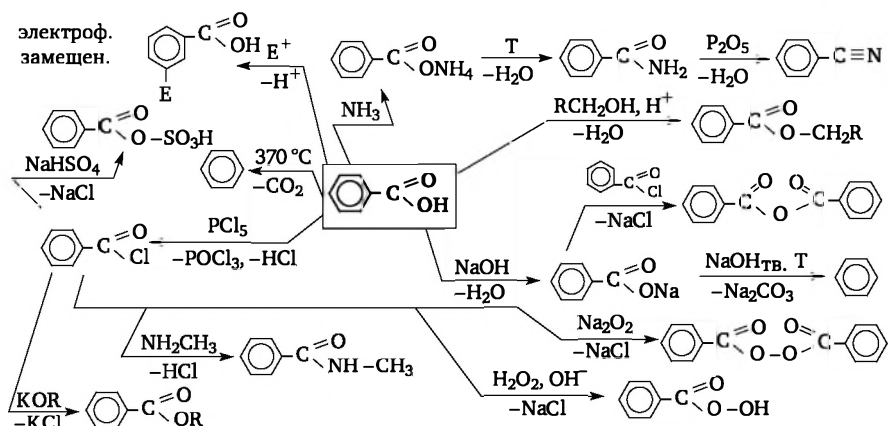


Рис. 20.2. Схемы химических свойств ароматических карбоновых кислот

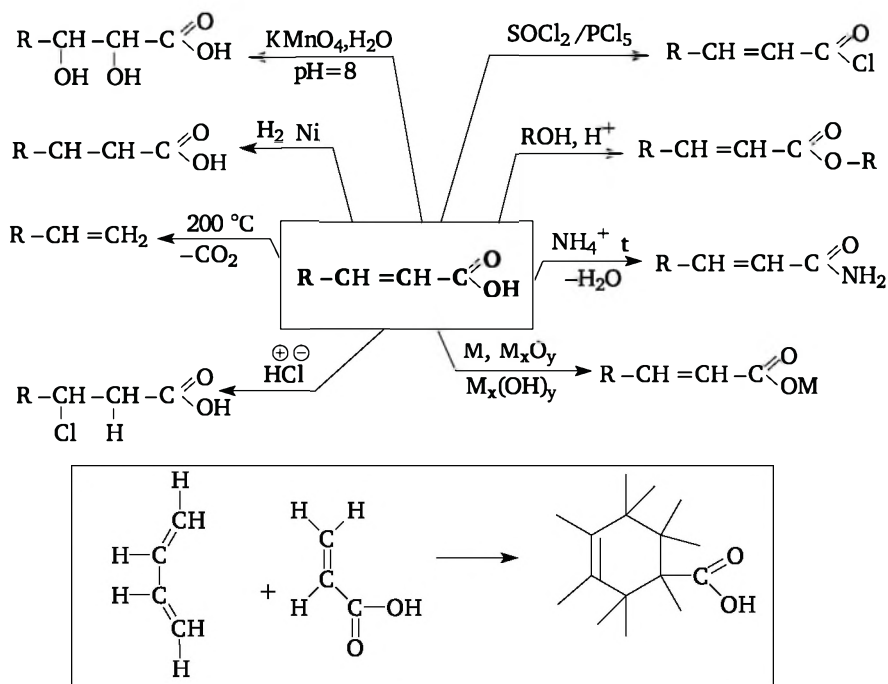


Рис. 20.3. Схемы химических свойств одноосновных непредельных карбоновых кислот

Известны оксо- и оксикарбоновые кислоты. Они содержат кроме карбоксильной группы гидроксильную (оксикислоты) или карбоксильную (оксокислоты) группы.

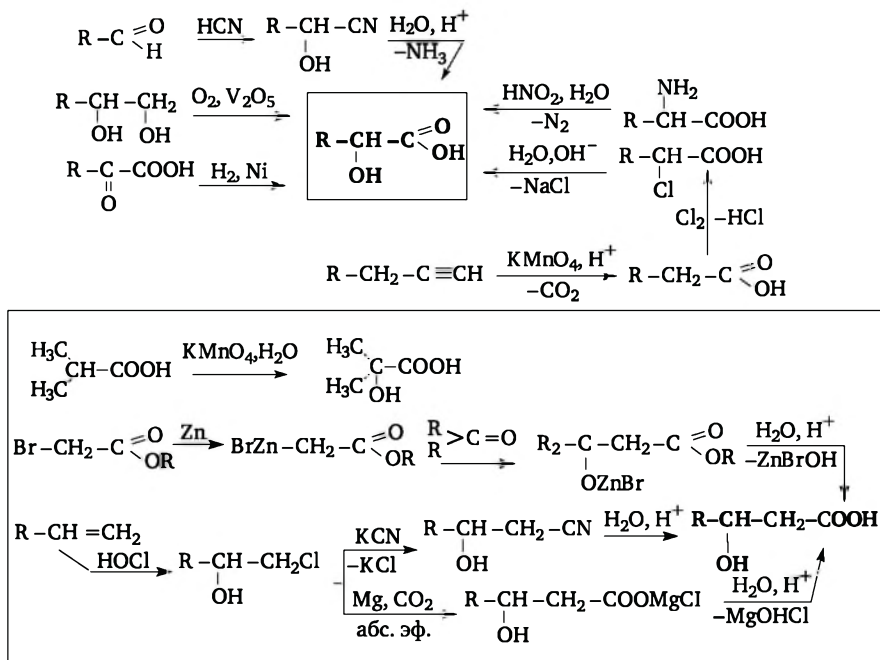


Рис. 20.4. Схемы получения оксикислот

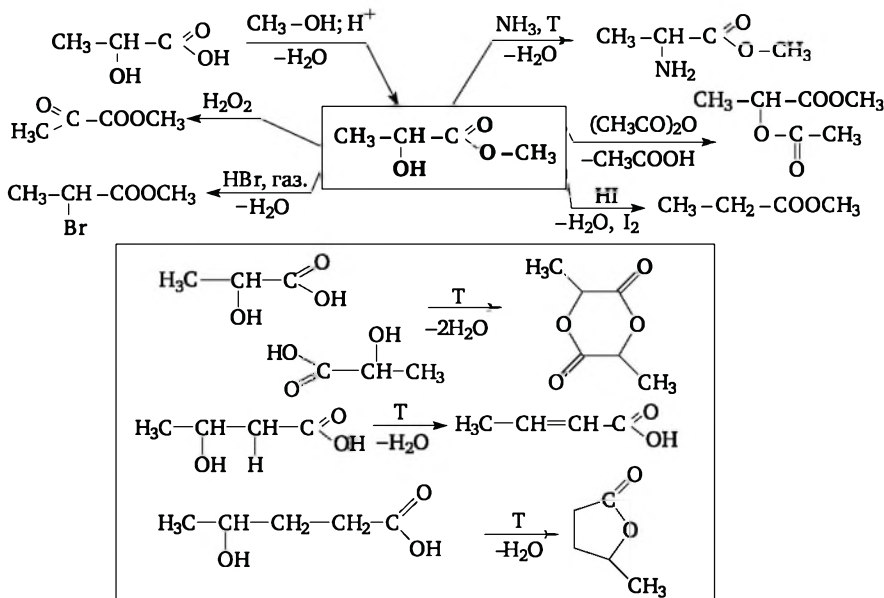


Рис. 20.5. Химические свойства оксикислот

Вопросы и задания для самостоятельной работы

1. Напишите схемы реакций, при помощи которых можно получить бензойную кислоту из следующих соединений: 1) из бензилового спирта; 2) из *n*-пропилбензола; 3) из бензотрихлорида; 4) из бензонитрила; 5) из бромбензола.

2. Предложите способы получения фталевой (терефталевой) кислоты.

3. Напишите схемы реакций бензойной, фталевой и терефталевой кислот со следующими реагентами:

- 1) KOH (водный раствор);
- 2) карбонат натрия;
- 3) PCl_5 при нагревании;
- 4) нитрующая смесь;
- 5) бром в присутствии железа;
- 6) этанол в присутствии минеральной кислоты;
- 7) при нагревании с твердой щелочью;
- 8) при нагревании.

Во всех ли случаях будет проходить реакция?

4. Расположите кислоты в порядке уменьшения их кислотности: бензойная, *n*-толуиловая, фталевая, 2,4-динитробензойная.

5. Напишите схемы реакций хлористого бензоила со следующими реагентами:

- 1) вода;
- 2) этанол;
- 3) аммиак;
- 4) уксуснокислый натрий.

6. Напишите схемы реакций поликонденсации:

- 1) фталевой кислоты с глицерином;
- 2) терефталевой кислоты с этиленгликолем.

7. Проведите превращения:

- 1) *o*-бромтолуол \rightarrow фталевый ангидрид;
- 2) толуол \rightarrow амид *m*-нитробензойной кислоты;
- 3) толуол \rightarrow хлорангидрид *n*-нитробензойной кислоты.

8. Напишите схемы реакций монохлорирования (мононитрования) бензойной кислоты и бензола (толуола). Какое соединение реагирует медленнее?

Оксо- и оксикислоты

1. Напишите формулы кислот: молочная, винная, лимонная, оксидантарная, гликолевая, салициловая, галловая.

2. В формулах каких кислот, указанных в задании 1, имеются асимметрические атомы углерода? Укажите число возможных оптических изомеров и напишите соединения в виде проекционных формул.

3. Заполните схемы, приведенные ниже. Укажите условия. Все соединения назовите.

- 1) $CH_2(OH)CH_2CH_2(OH) \rightarrow CH_2(OH)CH_2COOH$;
- 2) $(CH_3)_2CHCHO \rightarrow (CH_3)_2CHCH(OH)COOH$;
- 3) $CH_3COCH_2CH_2OH \rightarrow CH_3CH(OH)CH_2COOH$;
- 4) $CH_3CH_2CH(Cl)COOH \rightarrow CH_3CH_2CH(OH)COOH$.

4. Какие соединения образуются из 2-оксимасляной, 3-оксимасляной и 4-оксимасляной кислот в следующих условиях:

- 1) при нагревании;
- 2) при нагревании с HCl в запаянной трубке;
- 3) при нагревании с PCl_5 (2 моля);
- 4) при взаимодействии с уксусным ангидридом;
- 5) при нагревании с этанолом в присутствии минеральной кислоты?

5. Напишите схемы реакций и выясните, какие из них приведут к образованию рацематов:

- 1) восстановление пировиноградной кислоты в оксикислоту;
- 2) восстановление ацетона в спирт;
- 3) присоединение воды к кротоновой кислоте;
- 4) окисление глицерина в оксимонокарбоновую (глицериновую) кислоту.

6. Напишите схемы реакций:

- 1) винная кислота $\xrightarrow{\text{KOH}_{\text{изб.}}}$... $\xrightarrow{\text{CuSO}_4}$ реактив Фелинга
- 2) лимонная кислота $\xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4; T}$...
- 3) салициловая кислота $\xrightarrow{\text{Br}_2 \text{ (водн. р-р)}}$...
- 4) салициловая кислота $\xrightarrow{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{H}^+}$...

Кетонокислоты

1. Напишите формулы соединений: пировиноградной кислоты; ацетоуксусной кислоты; ацетоуксусного эфира; метилацетоуксусного эфира.

2. Приведите схемы кетонольной таутомерии для следующих соединений:

- 1) ацетоуксусный эфир;
- 2) метилацетоуксусный эфир.

3. Напишите схемы реакций ацетоуксусного эфира со следующими соединениями:

- 1) гидроксилламин;
- 2) металлический натрий;
- 3) этилат натрия, а затем с бромистым метилом;
- 4) гидроксид натрия;
- 5) бромная вода;
- 6) разбавленная серная кислота при нагревании.

4. Из метилацетоуксусного эфира получите:

- 1) метилизопропилкетон;
- 2) 2-метилпропановую кислоту.

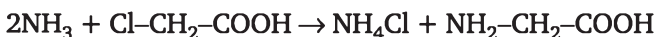
Тема 21

АМИНОКИСЛОТЫ

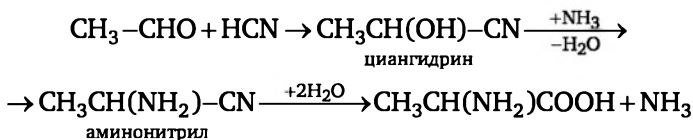
Аминокислотами называются соединения, в молекуле которых содержатся одновременно карбоксильная и аминогруппы. Изомерия обусловлена различным взаиморасположением функциональных групп. Различают α -, β -, γ - и т. д. аминокислоты. Аминокислоты могут содержать несколько амино- и несколько карбоксильных групп.

Способы получения α -аминокислот

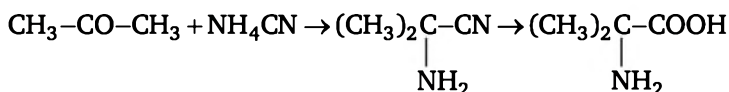
1. Действие аммиака на галогензамещенные жирные кислоты:



2. Через нитрилы:



Способ Зелинского:



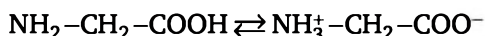
3. Синтезы из ацетоуксусного, малонового и циануксусного эфиров.

4. Восстановление цианзамещенных кислот, оксимов или гидразонов альдегидо- и кетокислот.

5. Гидролиз белков.

Методами 3 и 4 можно получить аминокислоты с любым положением аминогруппы.

Строение аминокислот. Аминокислоты рассматриваются как продукты взаимной нейтрализации карбоксила и аминогруппы в одной и той же молекуле, т. е. как внутренние соли:



Молекула внутренней соли является ионом с разноименными зарядами на противоположных концах молекулы — биполярным

ионом (цвиттер-ионная форма). Молекула внутренней соли ионизирована, но не может диссоциировать (в нейтральной среде).

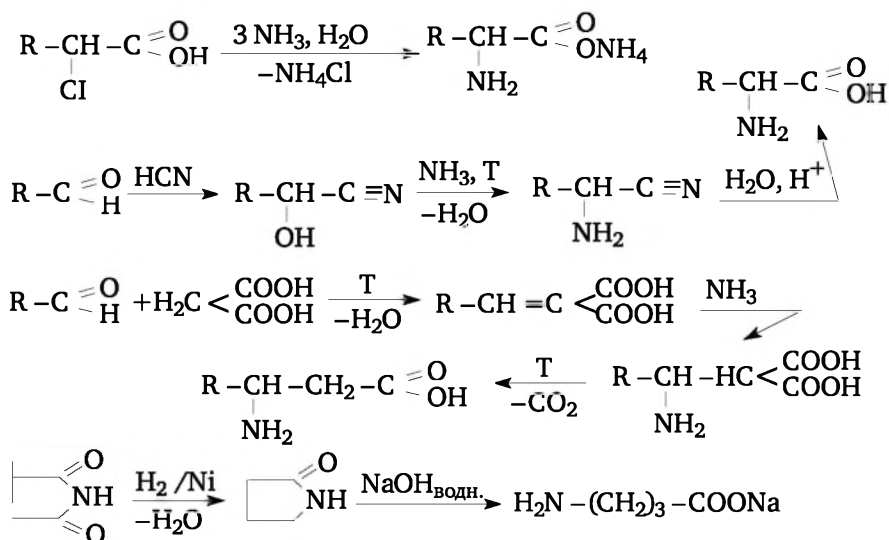


Рис. 21.1. Схемы получения аминокислот

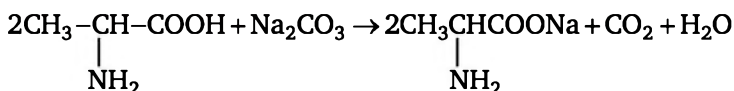
Физические свойства

Аминокислоты — твердые кристаллические вещества, легко растворяются в воде; реакция раствора нейтральная. В природе более распространены кислоты *L*-ряда (см. тему «Углеводы»). Эти кислоты горькие или безвкусные. Кислоты *D*-ряда обычно сладкие.

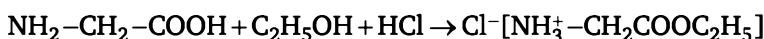
Химические свойства

1. Реакции, свойственные алифатическим кислотам:

а) образование солей:



б) образование эфиров:



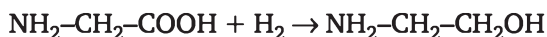
в) образование амидов и гидразидов. Аминокислоты обладают высокой реакционной способностью. Они могут образовывать амиды:



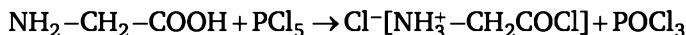
гидразиды:



г) образование аминокспиртов:



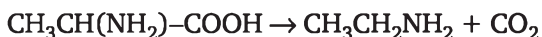
д) образование галогенангидридов (неустойчивы):



Более устойчивы галогенангидриды ацилированных аминокислот (R — алкил):

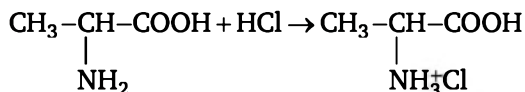


е) декарбоксилирование:

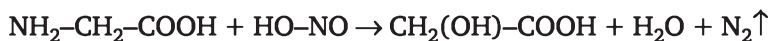


2. Реакции, свойственные аминам:

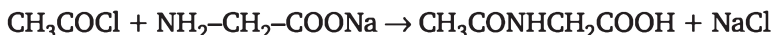
а) образование солей:



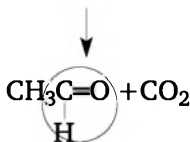
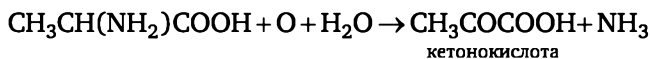
б) действие азотистой кислоты:



в) ацилирование:



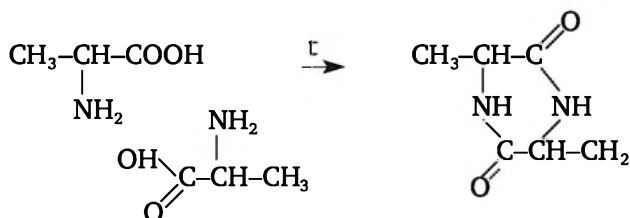
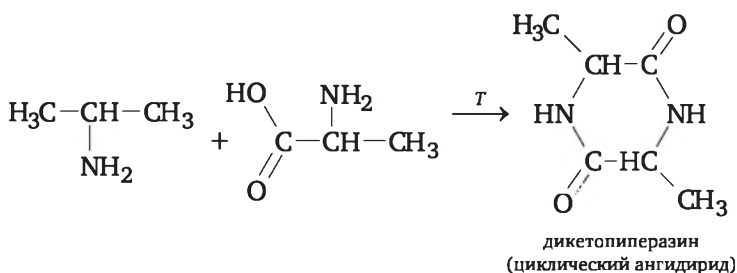
г) дезаминирование:



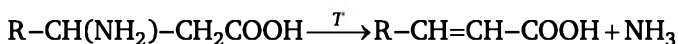
3. Реакции, свойственные соединениям со смешанными функциями

а) превращения при нагревании:

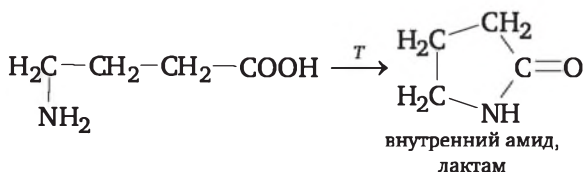
— α-кислоты образуют циклические соединения, содержащие остатки двух кислот:



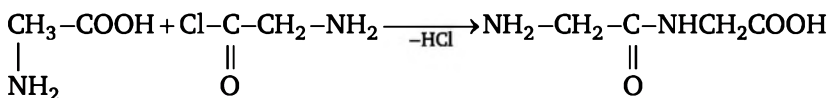
— β -кислоты образуют ненасыщенные кислоты:



γ, δ, ε-Кислоты образуют циклические соединения за счет внутренней циклизации:



б) образование дипептидов:

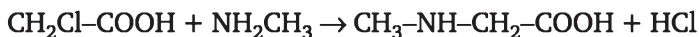


Отдельные представители аминокислот

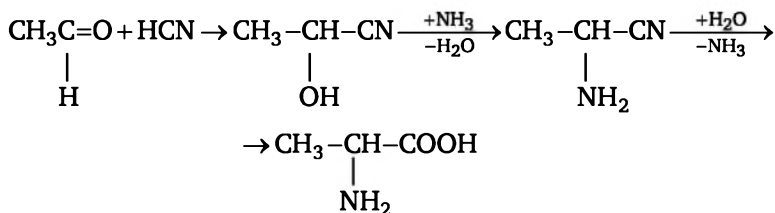
Глицин. $\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—COOH}$ Кристаллическое вещество, растворимое в воде и нерастворимое в абсолютном спирте. Имеет сладкий вкус. Получают гидролизом желатины и действием аммиака на хлоруксусную кислоту:



Саркозин. $\text{CH}_3\text{NH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$. Получают из хлоруксусной кислоты и метиламина:



Аланин (α -аминопропионовая кислота). $\text{CH}_3\text{—CH}(\text{NH}_2)\text{—COOH}$. Известны *L*- и *D*-аланин. Получают аланин циангидридным синтезом из ацетальдегида, аммиака и синильной кислоты:



Лейцин (α -аминоизокапроновая кислота). $(\text{CH}_3)_2\text{CH—CH}_2\text{—CH}(\text{NH}_2)\text{—COOH}$. Известны *L*- и *D*-лейцин. В природе *L*(-)-лейцин — продукт разложения белков — кристаллизуется в виде труднорастворимых в воде белых листочков.

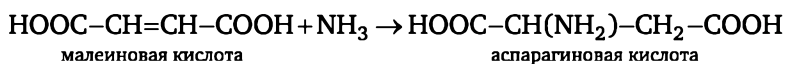
Двухосновные аминокислоты

Двухосновные аминокислоты обладают не нейтральной, как одноосновные, а кислой реакцией. В остальном их реакции аналогичны реакциям одноосновных α -аминокислот.

Отдельные представители.

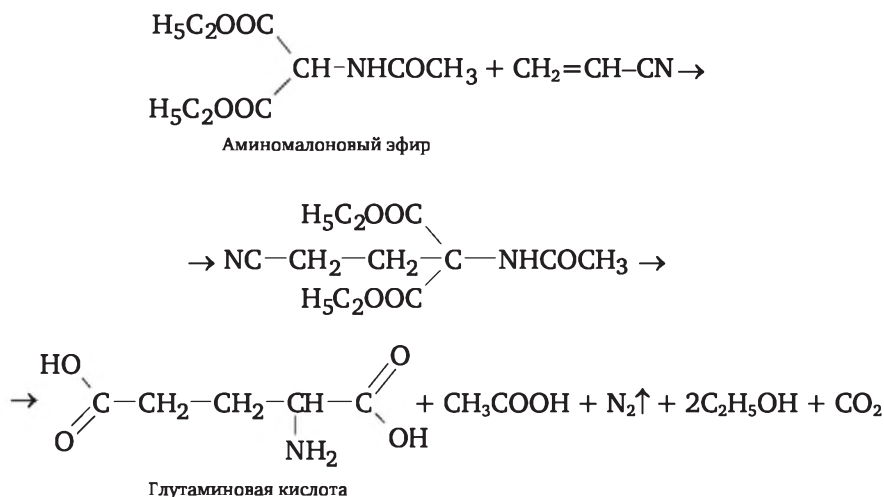
Аспарагиновая кислота.

Получение:

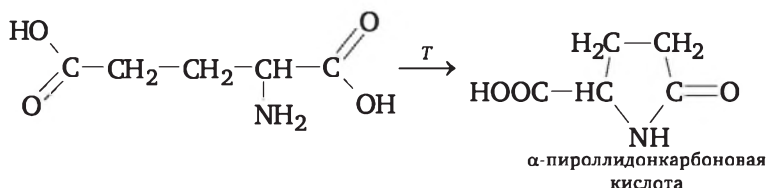


Глутаминовая кислота.

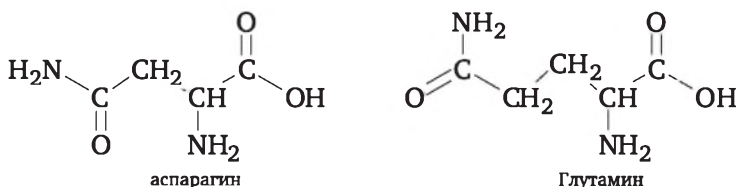
Получение:



Глутаминовая кислота является не только α , но и γ -аминокислотой, поэтому дает производное бутилоактама:



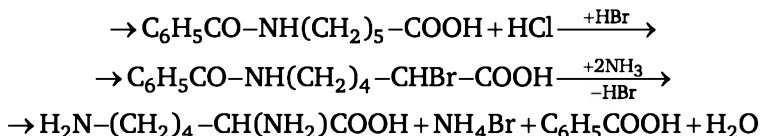
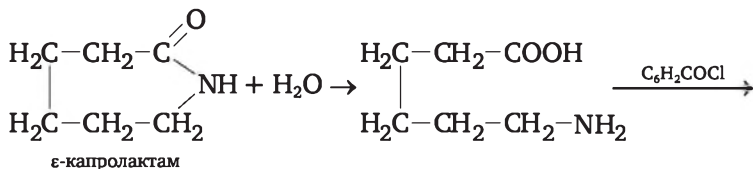
Двухосновные кислоты входят в состав белков и встречаются в природе в виде моноамидов:



Диаминокислоты

В состав большинства белков входят: α , ϵ -диаминокапроновая кислота (лизин) $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ и α , δ -диаминовалериановая кислота (орнитин) $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$.

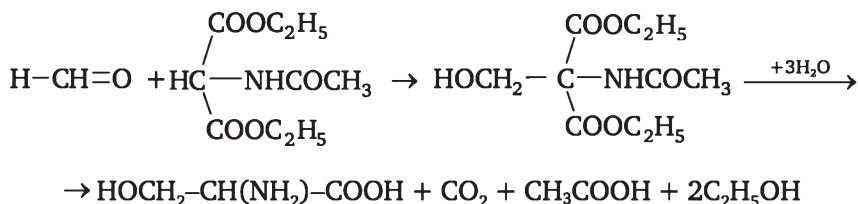
Получают их синтетически из лактамов:



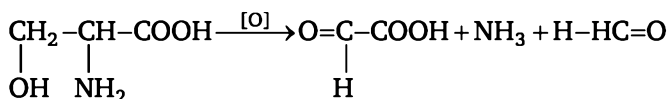
Аналогично из δ -валеролактама получают орнитин. Присутствие второй аминогруппы обуславливает резко выраженные основные свойства диаминокислот. Они образуют два ряда солей (моно- и дихлоргидраты). В остальном их реакции аналогичны α -аминокислотам. При кипении и декарбоксилировании лизина и орнитина образуются диамины. Из лизина — пентаметилendiамин (кадаверин) $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_5-\text{NH}_2$. Из орнитина — тетраметилendiамин (путресцин) $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_4-\text{NH}_2$.

Оксиаминокислоты

Серин (β-оксиаланин).



Окисляясь, серин распадается:

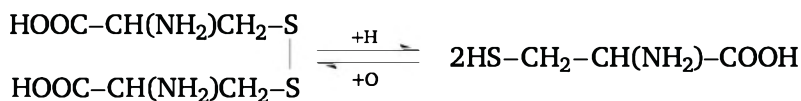
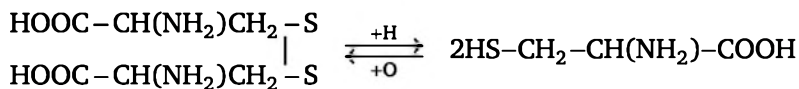


Меркаптоаминокислоты

Цистин.



Содержится в роге, волосе, шерсти, перьях. Трудно растворяется в воде. Дисульфидная группа цистина легко восстанавливается до сульфгидрильной группы. При этом образуется цистеин. Цистеин может окисляться, давая цистин:



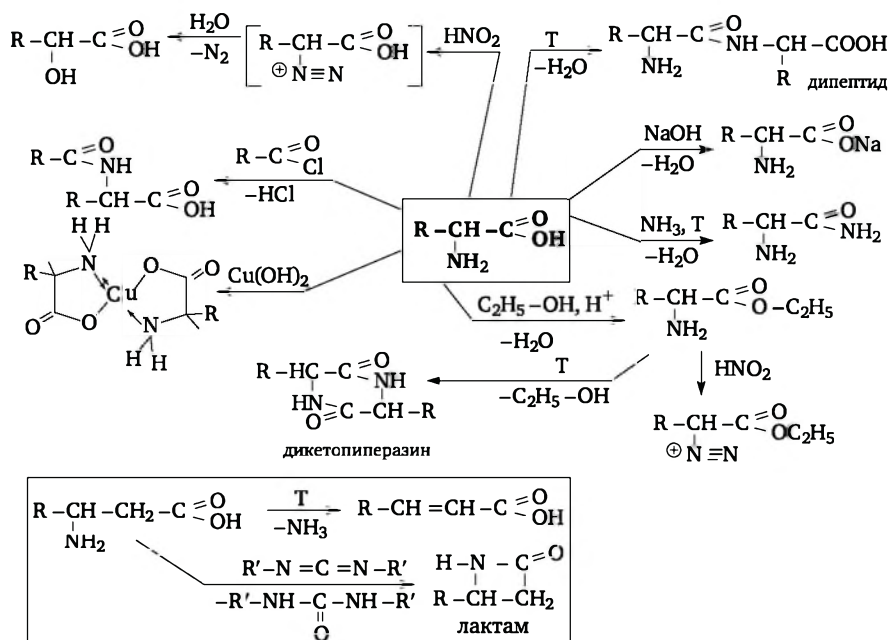
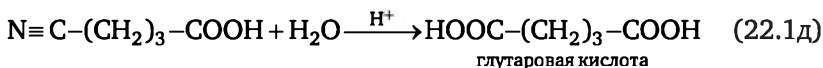
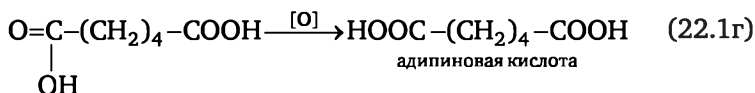
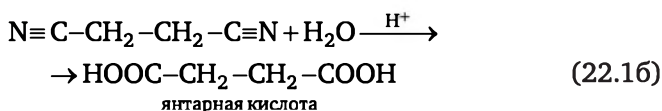
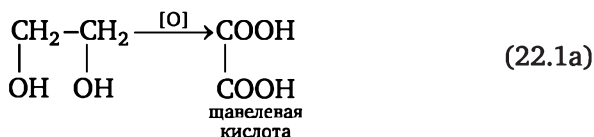


Рис. 21.2. Химические свойства аминокислот

Тема 22

ДВУХОСНОВНЫЕ КИСЛОТЫ

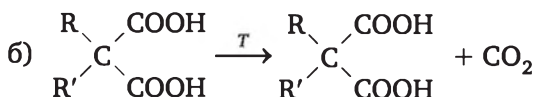
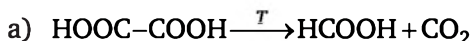
Общая формула двухосновных кислот $C_nH_{2n}(COOH)_2$. Получают из гликолей (22.1а), динитрилов (22.1б), окси- (22.1в) или альдо-кислот (22.1г), мононитрилов двухосновных кислот (22.1д).



Химические свойства двухосновных кислот аналогичны одноосновным, но есть и отличия.

1. Дают два ряда солей, эфиров, нитрилов и других производных.

2. Щавелевая и малоновая кислоты легко отщепляют CO_2 :



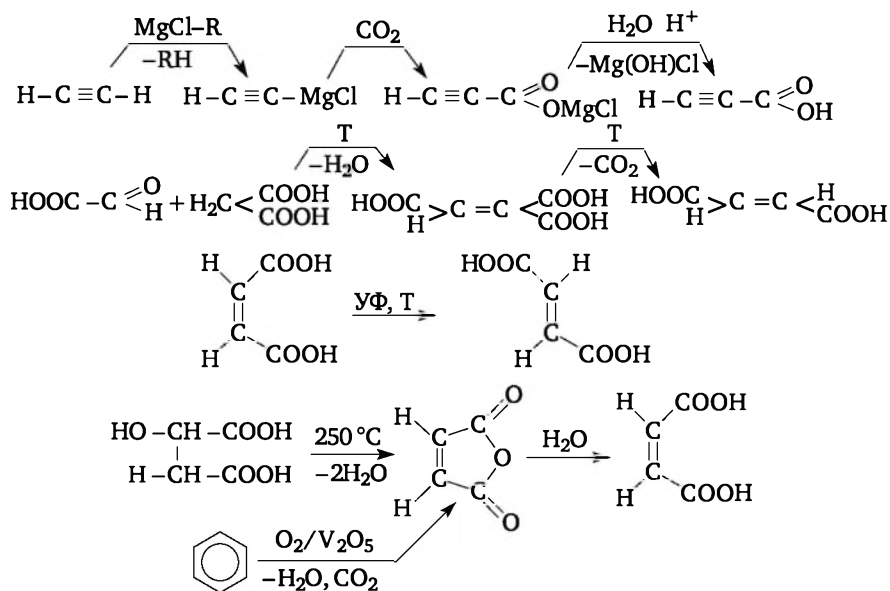
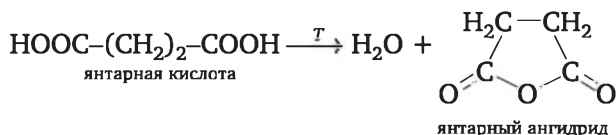
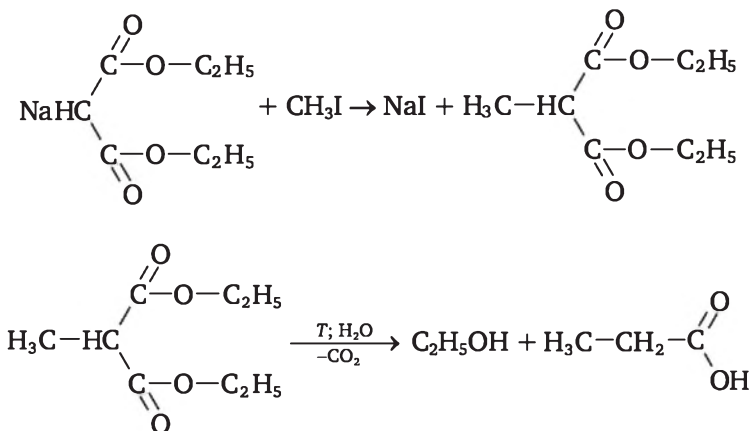


Рис. 22.1. Схемы получения непредельных двухосновных карбоновых кислот

3. Янтарная и глутаровая кислоты при нагревании образуют циклические ангидриды с отщеплением молекулы воды:



4. В эфирах малоновой кислоты атомы водорода у CH_2 -группы могут очень легко замещаться на алкилы. Синтезы осуществляют через натрий-малоновый эфир, который легко взаимодействует с галогидными алкилами (лучше йодистыми!). Таким образом, можно получить любую одноосновную кислоту:



Этим же способом можно получать другие двух- и даже многоосновные кислоты. Из эфира галоидзамещенной кислоты $\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ можно, например, получить двухосновную кислоту.

Из соответствующих дигалогензамещенных эфиров кислот можно получать многоосновные карбоновые кислоты.

Схемы химических свойств двухосновных предельных карбоновых кислот.

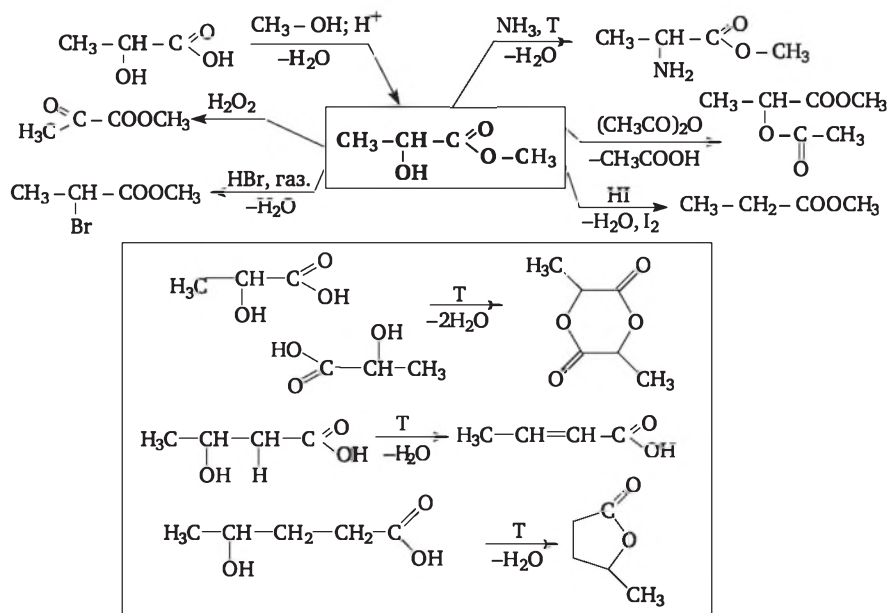


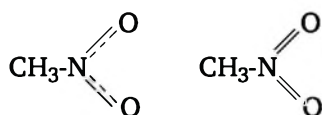
Рис. 22.2. Схемы химических свойств двухосновных предельных карбоновых кислот

Тема 23

НИТРОСОЕДИНЕНИЯ И АМИНЫ

23.1. Нитросоединения

Нитросоединения — вещества, содержащие нитрогруппу, связанную с атомом углерода $C_nH_{2n+1}NO_2$ или $R-NO_2$.



Изомерия связана с местоположением NO_2 -группы в углеводородном скелете (помимо других видов изомерии).

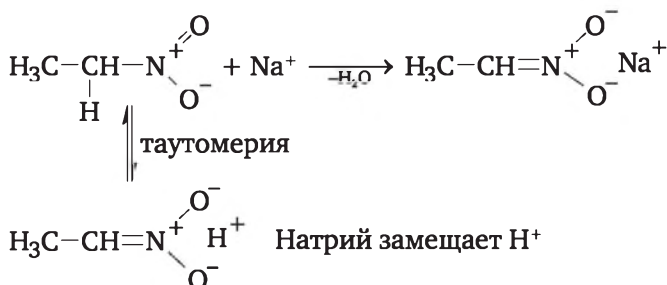
Получение нитросоединений

1. $C_2H_5I + AgNO_2 \rightarrow C_2H_5NO_2 + AgI$
2. $CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 + HNO_3 \text{ разб.} \xrightarrow{140^\circ} CH_3-CH_2-CH-CH_3 + H_2ONO_2$
(реакция Коновалова)

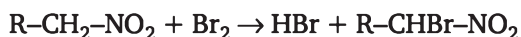
Процесс радикальный и могут получаться другие изомеры. Возможен также разрыв углеродного скелета и нитрование «осколков».

Химические свойства нитросоединений

1. Образование солей:



2. Взаимодействие с галогенами:



3. Восстановление:



23.2. Амины

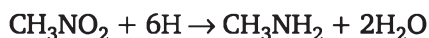
Амины — соединения, содержащие аминогруппы $-\text{NH}_2$ (первичные амины), $-\text{NHR}$ (вторичные амины), $-\text{NR}_2$ (третичные амины) или соединения — производные аммиака, у которых один, два или три атома водорода замещены на алкилы или другие углеводородные остатки.

Изомерия связана с изомерией углеводородного скелета и, кроме того, есть метамерия, например, диметиламин $\text{CH}_3-\text{NH}-\text{CH}_3$ и этиламин $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{NH}_2$ (метамерия — тоже, что и изомерия, но вещества относятся к разным классам. В приведенном случае — это первичные и вторичные амины).

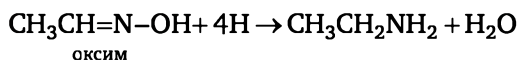
Получение аминов

1. Восстановление производных азота:

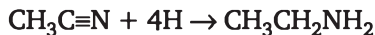
а) нитросоединений



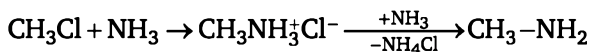
б) оксимов



в) нитрилов

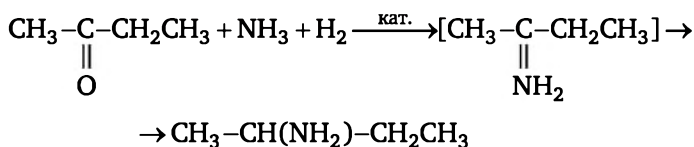


2. Реакция Гофмана:



и т. д. до хлористого тетраметиламмония.

3. Восстановительное аминирование:



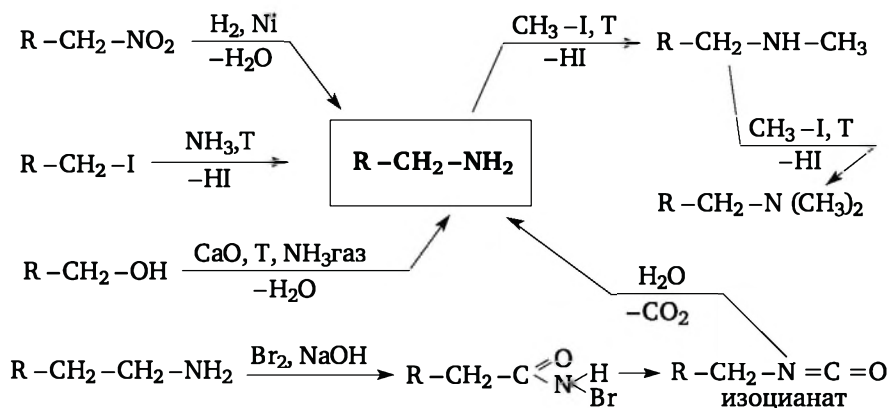
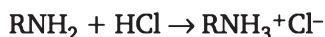


Рис. 23.1. Схемы получения алифатических аминов

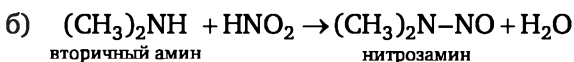
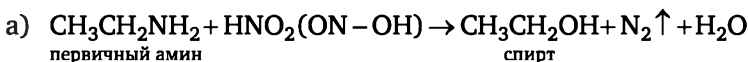
Химические свойства аминов

1. Образование солей:



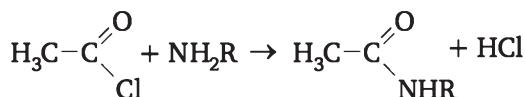
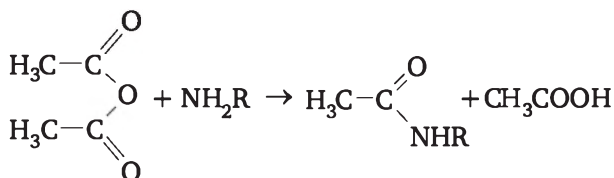
Окрашивание лакмуса в синий цвет происходит из-за присутствия в растворах аминов гидроокисей: $[\text{CH}_3\text{NH}_3]^+ \text{OH}^-$, которые являются более сильными основаниями, чем аммиак.

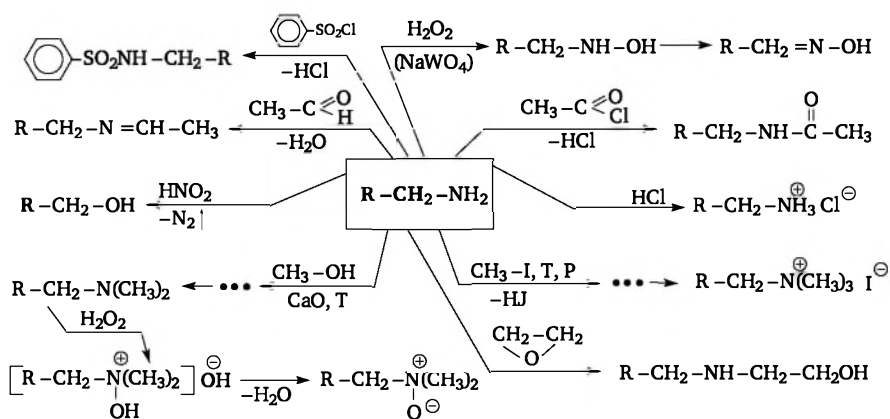
2. Действие азотистой кислоты:



в) третичные амины образуют соли.

3. Взаимодействие с ангидридами и хлорангидридами карбоновых кислот (третичные амины не реагируют) с образованием моно- и дизамещенных амидов:





Значения pK_o алифатических аминов водный раствор, 25 °С.			
$K_o = \frac{[CH_3NH_3^+][OH^-]}{[CH_3NH_2]}$		$pK_o = -\lg K_o$	
NH_3	4,75	$C_2H_5-NH_2$	3,27
CH_3NH_2	3,37	$(CH_3)_2-NH$	2,87
$(CH_3)_2NH$	3,22	$(CH_3)_3N$	3,36
$(CH_3)_3N$	4,20	$C_6H_5NH_2$	9,30

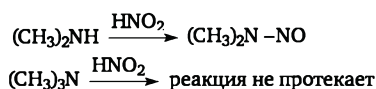


Рис. 23.2. Схемы химических свойств алифатических аминов

Вопросы и задания для самостоятельной работы

1. Нитросоединения и амины. Строение. Изомерия. Получение. Химические свойства.

2. Напишите структурные формулы соединений и классифицируйте их как первичные, вторичные и третичные амины или соли четвертичных аммонийных оснований: 2-бутиламин, о-толуидин, диэтиламин, N,N-диметиланилин, 1,4-диаминодифенил (бензидин), 1-нафтиламин, бромид тетраметиламмония, дифениламин, метилэтиламмоний хлористый, бензиламин, 1,4-диаминобутан, трифениламин,

3. Как можно синтезировать н-пропиламин из следующих соединений:

- 1) н-пропилбромид;
- 2) 1-нитропропан;
- 3) нитрил пропановой кислоты;
- 4) н-бутироамид?

Напишите схемы реакций.

4. Какие из способов задания 3 могут быть использованы для синтеза анилина и бензиламина? Напишите схемы реакций.

5. Какие амины получатся из ацетамида в следующих условиях:
1) при действии металлического натрия в этиловом спирте;
2) при нагревании с бромом в растворе щелочи? Напишите схемы реакций.

6. Напишите схемы реакций н-пропиламина, анилина, п-толуидина, дифениламина со следующими соединениями:

- 1) с соляной кислотой;
- 2) с серной кислотой (20°C);
- 3) уксусный ангидрид;
- 4) ацетилхлорид.

8. Дайте определение понятию «основность». Расположите амины каждой группы в порядке возрастания их основности:

- 1) бензиламин, п-нитроанилин, анилин, 2,4-динитроанилин;
- 2) триметиламин, этиламин, анилин, трифениламин, дифениламин.

9. Как можно осуществить бромирование следующих соединений: анилина, ацетанилида, N,N-диметиланилин гидрохлорида? Укажите условия. Напишите схемы реакций. Объясните влияние заместителей на легкость протекания реакций электрофильного замещения.

10. Проведите превращения:

- 1) анилин → сульфаниловая кислота;
- 2) анилин → п-нитроанилин;
- 3) адипиновая кислота → гексаметилдиамин.

11. Напишите схемы реакций азотистой кислоты со следующими аминами: анилин; п-толуидин; этиламин; дифениламин; трифениламин; N,N-диметиланилин; метилдиэтиламин. Во всех ли случаях будет происходить взаимодействие?

12. Проведите превращения:

- 1) нитробензол $\xrightarrow{?}$ анилин $\xrightarrow{\text{NaNO}_2, \text{HCl}; 0^\circ\text{C}}$... $\xrightarrow{?}$ хлорбензол;
- 2) о-толуидин → о-крезол;
- 3) анилин → йодбензол.

13. Составьте схему получения азосоединений, исходя из указанных ниже веществ.

Диазосоставляющая:	Азосоставляющая:
1) сульфаниловая кислота	N,N -диметилпнилин
2) п-нитроанилин	салициловая кислота
3) анилин	2-нафтол

14. Укажите, из каких азо- и диазосоставляющих синтезированы следующие азосоединения:

- 1) 3-метил-4-оксазобензол;
- 2) 4-(N,N-диметиламино)-азобензол;
- 3) 4-нитро-4'-(N-этиламино)-азобензол.

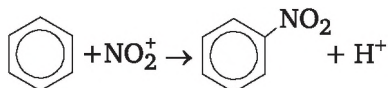
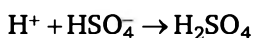
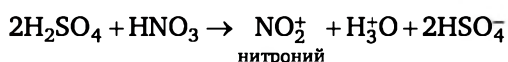
Напишите схемы получения азосоединений.

15. Укажите, какие из приведенных соединений могут реагировать с солями диазония с образованием азосоединений: ацетаниlid, пикриновая кислота, N,N-диметиланилин, *p*-толуидин, *o*-хпоранизол, *p*-бромфенол. Напишите реакции с хлористым фенилдиазонием и назовите полученные азосоединения.

Тема 24

НИТРОАРЕНЫ

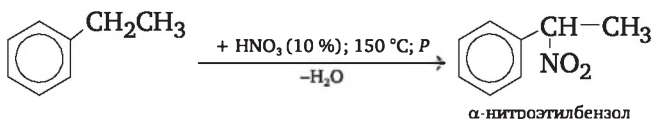
Атом водорода в ароматических системах легко замещается на нитрогруппу. Нитрующим агентом может быть концентрированная азотная кислота, но чаще используют нитрующую смесь, состоящую из азотной и серной кислот:



Кроме того, серная кислота связывает воду.

Легче нитруются ароматические соединения, содержащие заместители I рода.

Нитрогруппу можно ввести в боковую цепь:



а также всеми способами получения алифатических нитросоединений (см. выше).

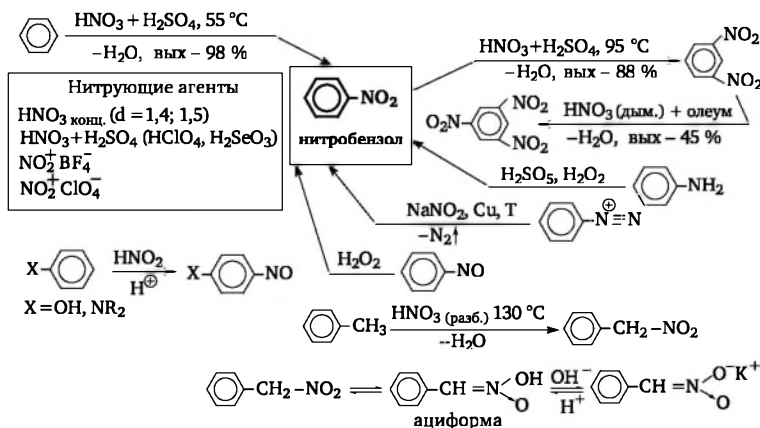
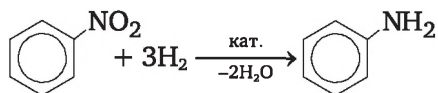


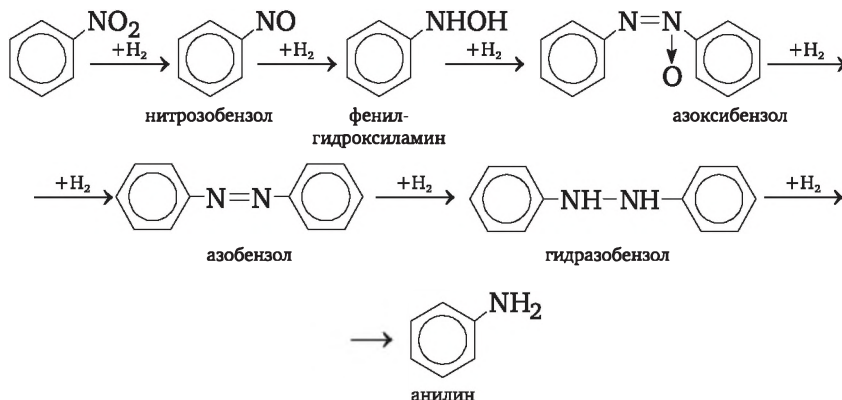
Рис. 24.1. Схемы получения ароматических нитросоединений

Химические свойства

1. Восстановление:

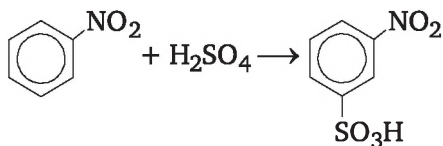


Природа продуктов реакции восстановления зависит от pH среды. Так, в щелочной среде процесс протекает следующим образом:

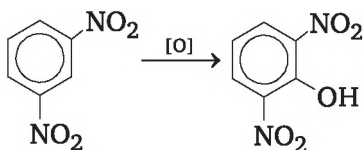


В нейтральной среде из фенилгидроксиламина сразу получается анилин.

2. Реакции замещения протекают очень трудно и почти на 100 % в м-положение, например:



3. В динитросоединениях атом водорода, расположенный между нитрогруппами, легко окисляется:



4. В *o*- и *p*-динитросоединениях одна из нитрогрупп достаточно легко может замещаться по нуклеофильному механизму:

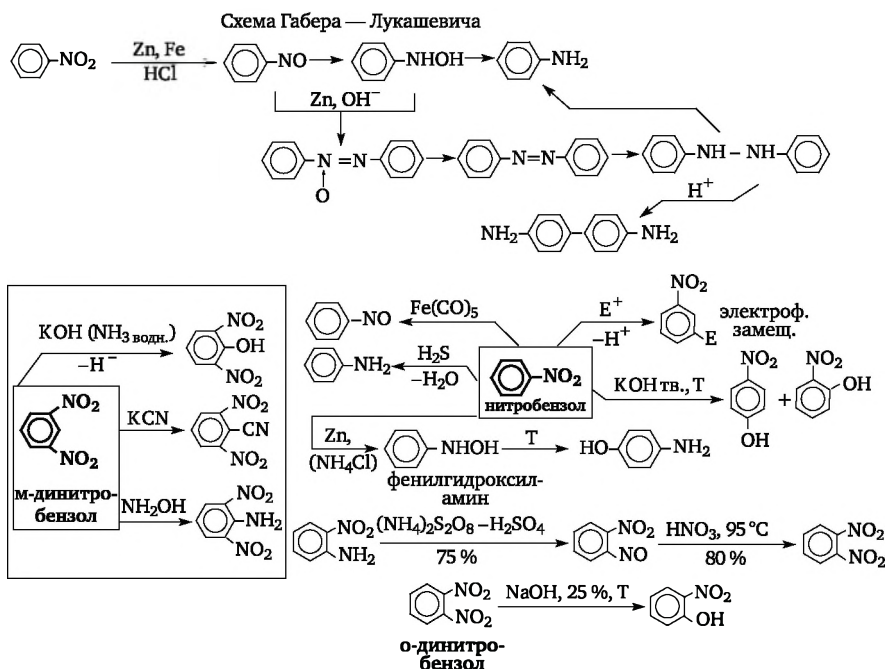
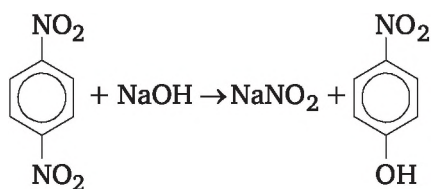


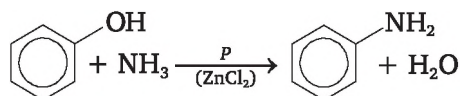
Рис. 24.2. Схемы химических свойств ароматических нитросоединений

Тема 25

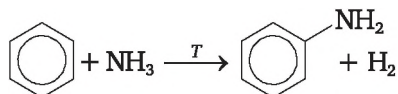
АРОМАТИЧЕСКИЕ АМИНЫ

Ароматические амины получают из нитросоединений (см. выше), а также:

1) из фенола:



2) аминированием:



3) из замещенных галогенаренов:

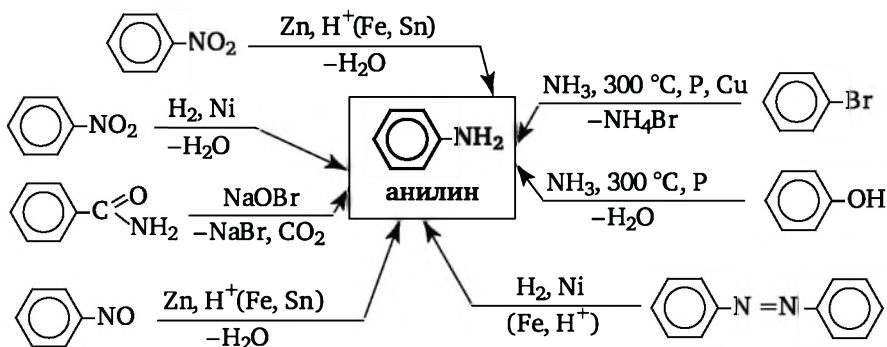
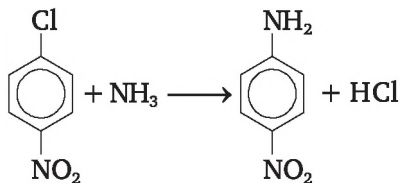


Рис. 25.1 (начало). Схемы получения ароматических аминов

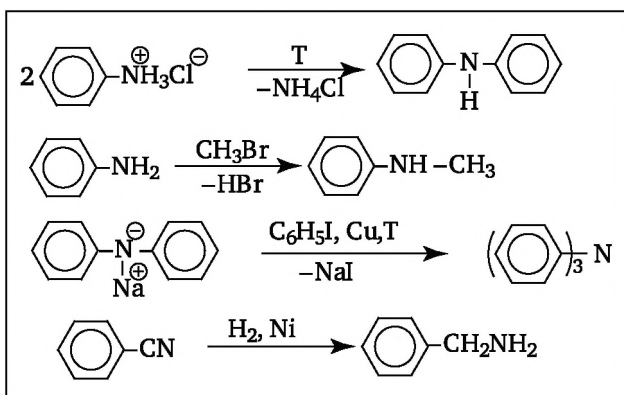
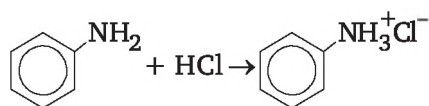


Рис. 25.1 (окончание). Схемы получения ароматических аминов

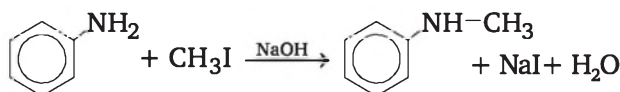
Химические свойства

1. Ароматические амины — значительно более слабые основания, чем их алифатические аналоги. Это происходит из-за сопряжения неподеленной электронной пары атома азота с π -электронной системой ароматического кольца (n - π сопряжение). Тем не менее они могут давать соли.

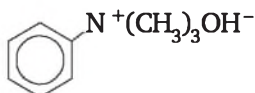
Образование солей:



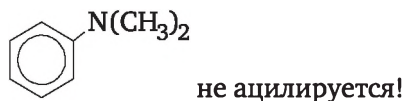
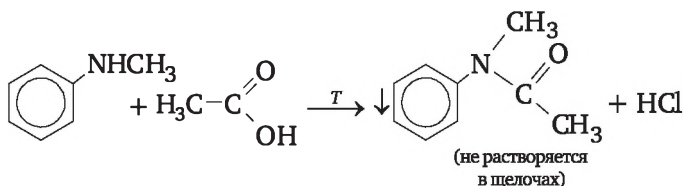
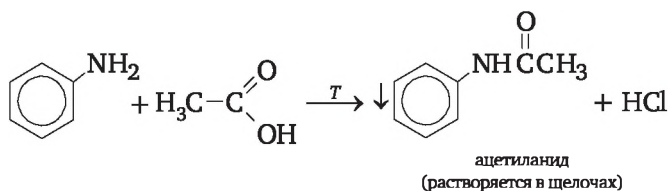
2. Алкилирование. Атомы водорода в аминогруппе могут быть заменены на алкилы, например:



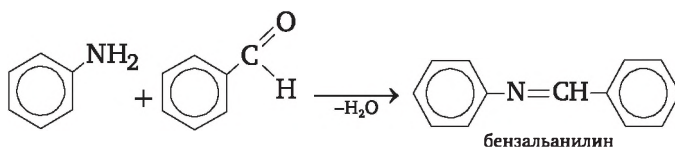
Можно последовательно ввести еще две метильных группы и получить гидрат окиси N,N,N-триметилфениламмония:



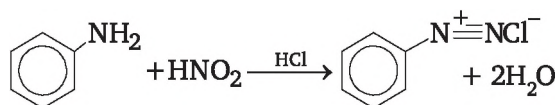
3. Ацилирование. Проводится для разделения аминов и с целью уменьшения реакционной способности аминов (защита аминогруппы). Ацилирующие агенты: кислоты, ангидриды, галогенангидриды.



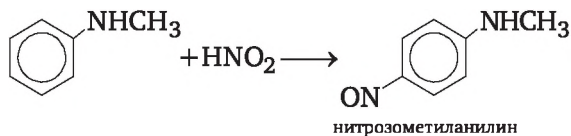
4. Образование оснований Шиффа (азометинов):



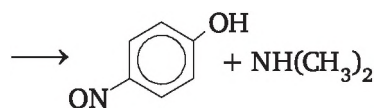
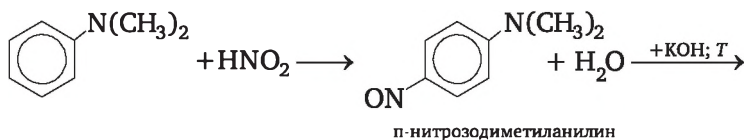
5. Диазотирование:



Вторичные ароматические амины дают N-нитрозоамины:



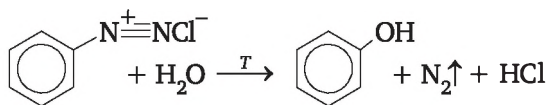
Третичные:



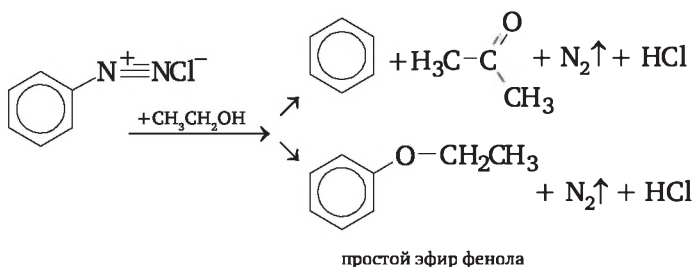
При нагревании со щелочами он обменивает группу $N(CH_3)_2$ на гидроксил.

Диазосоединения — очень реакционноспособные вещества. С их помощью можно получить все классы ароматических соединений (кроме альдегидов и кетонов). Рассмотрим диазореакции (реакции с выделением азота):

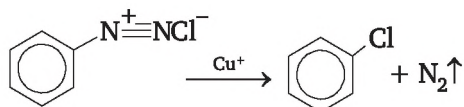
а) замена диазогруппы на гидроксил:



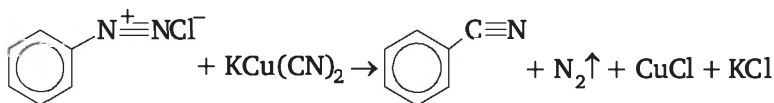
б) реакция со спиртами:



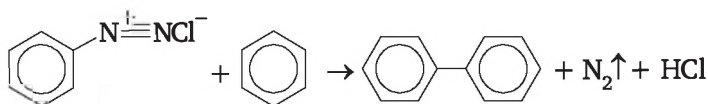
в) замена диазогруппы на галоген:



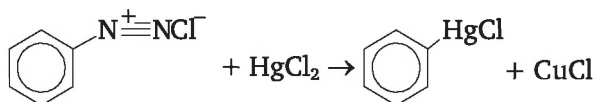
г) замена на цианогруппу:



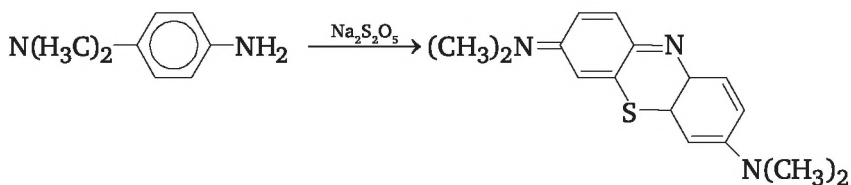
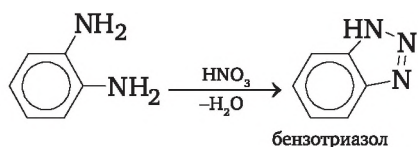
д) замена на ароматический радикал:



е) синтез элементоорганических соединений:

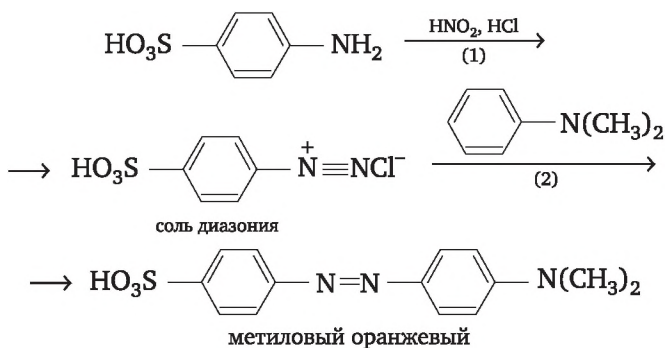


Схемы получения красителей

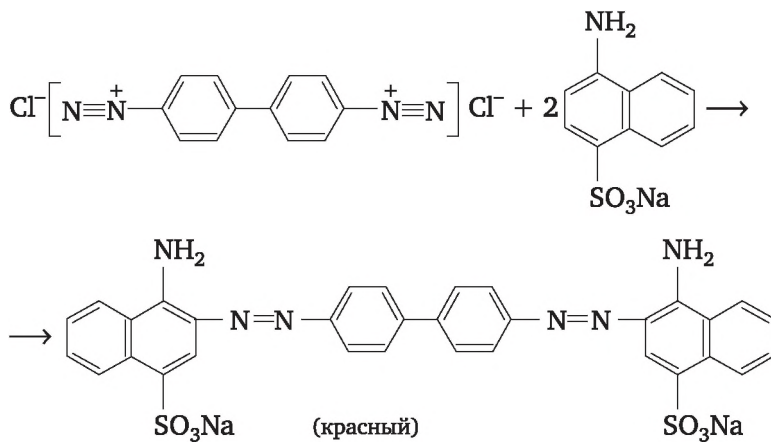


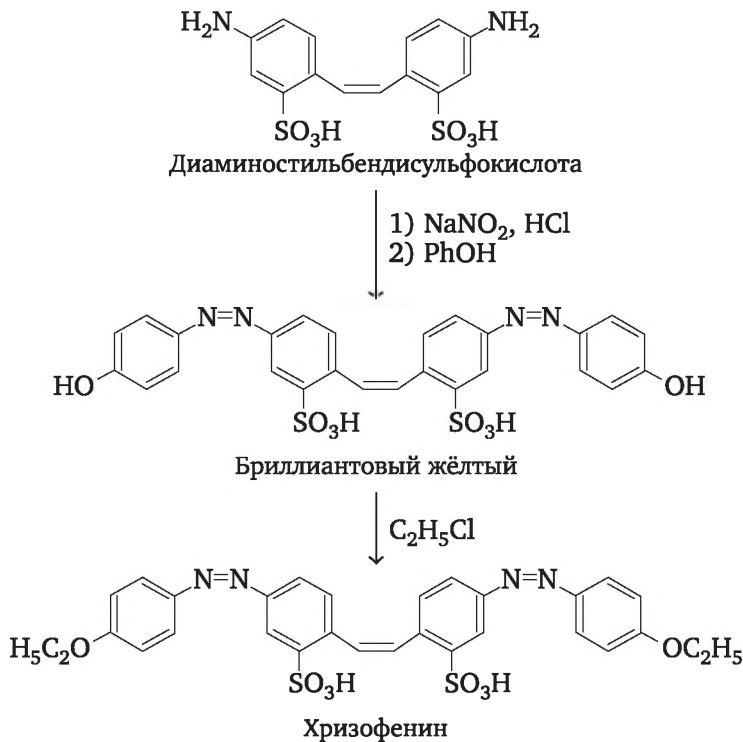
Например:

1) синтез метилоранжа:



2) синтез красного:





Амины, содержащие аминогруппу в боковой цепи, получают обычными способами, применяемыми для синтеза алифатических аминов. Их химические свойства почти не отличаются от реакций алифатических аминов.

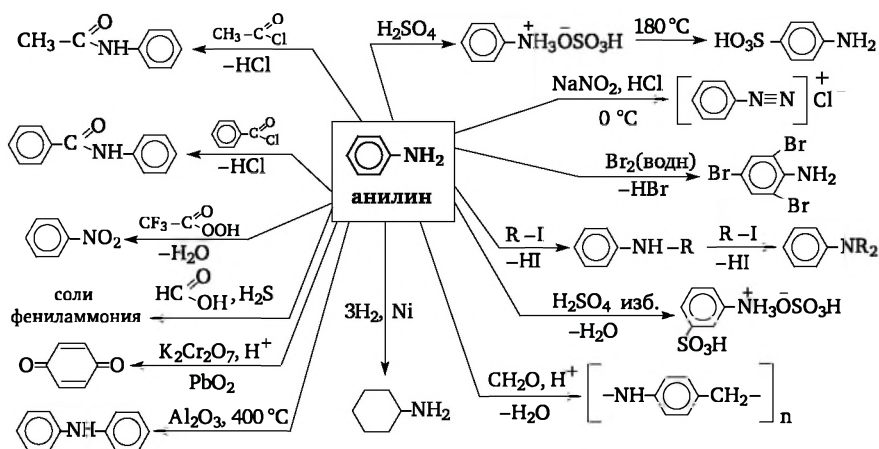
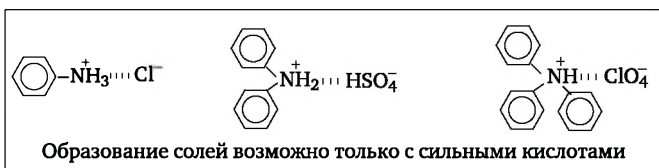


Рис. 25.2 (начало). Схемы химических свойств ароматических аминов



Основность pK_{BH} в H_2O

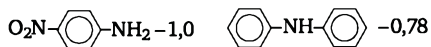
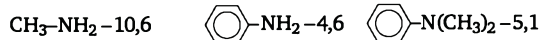


Рис. 25.2 (окончание). Схемы химических свойств ароматических аминов

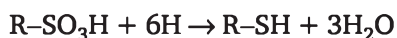
Тема 26

СОЕДИНЕНИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ СЕРУ

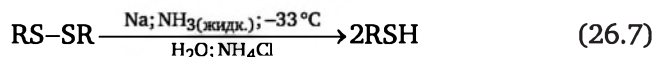
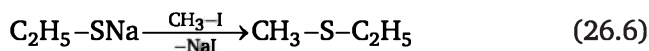
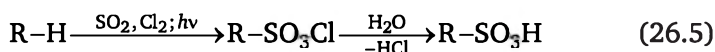
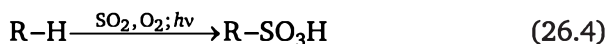
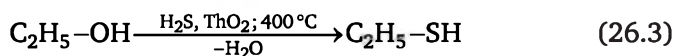
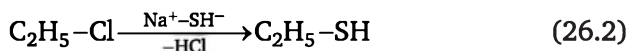
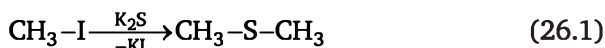
Меркаптаны (тиоспирты) $R-SH$

Получение:

- $CH_3I + KSH \rightarrow CH_3SH + KI$
кислый сернистый калий
- Восстановление сульфокислот:



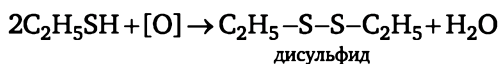
Схемы получения тиоспиртов и тиоэфиров:



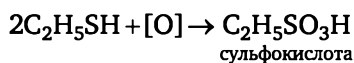
Свойства. Меркаптаны отличаются очень сильным неприятным запахом, что используется для дорирования бытового газа. Одна весовая часть меркаптана, добавленная на 50 млрд. весовых частей бытового газа, придает ему всем известный запах.

1. Окисление:

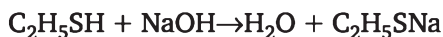
- а) слабые окислители (кислород воздуха, серная кислота и др.):



- б) сильные окислители (HNO_3):

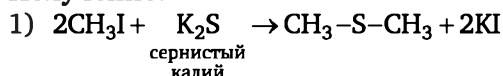


в) образование меркаптидов:



Тиоэфиры R-S-R' (R')

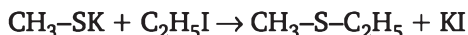
Получение:



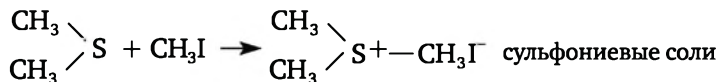
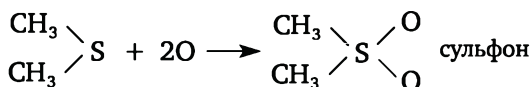
2) из эфиров серной кислоты:



3) действие RX (RI) на меркаптиды:



Свойства. Тиоэфиры — вещества нейтральные, но могут давать сульфоны и сульфониевые соли:



Сульфокислоты $\text{O}_2\text{S-RON}$

Очень сильные кислоты, сравнимы с соляной, серной, азотной кислотами. Получают сульфокислоты окислением меркаптанов и сульфированием алканов.

Свойства. Образование сульфохлоридов:

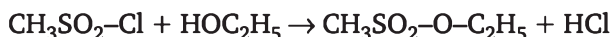


Из сульфохлоридов омылением получают натриевые соли, которые используют как моющие средства. Сульфохлориды используют для образования:

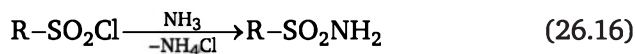
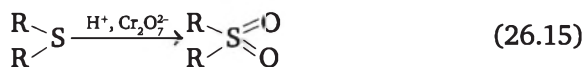
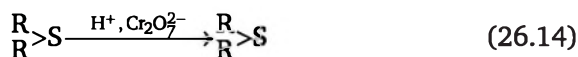
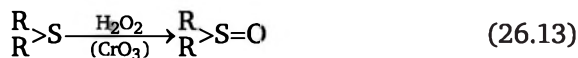
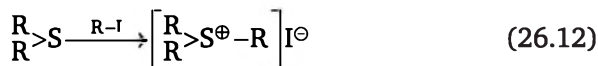
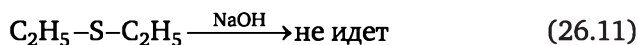
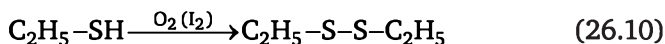
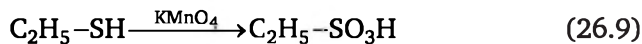
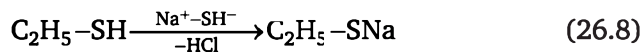
а) сульфамидов:



б) эфировсульфокислот:



Схемы химических свойств тиоспиртов и тиоэфиров:



Тема 27

СУЛЬФОКИСЛОТЫ РЯДА БЕНЗОЛА

Арены достаточно легко сульфируются. Скорость реакции зависит от природы арена и сульфирующего агента. Арены, содержащие заместители I рода, можно сульфировать 100 % H_2SO_4 на холоду или мягкими сульфирующими агентами: комплексами SO_3 с диоксаном (рис. 27.1, а) и пиридином (рис. 27.1, б) или разбавленной серной кислотой при нагревании.

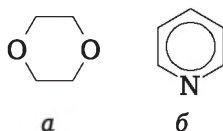


Рис. 27.1. Мягкие сульфирующие агенты:
а — диоксан; б — пиридин

В случае заместителей II рода используют олеум (раствор SO_3 в H_2SO_4), хлорсульфоновую кислоту (HSO_3Cl) при нагревании выше 165°C .

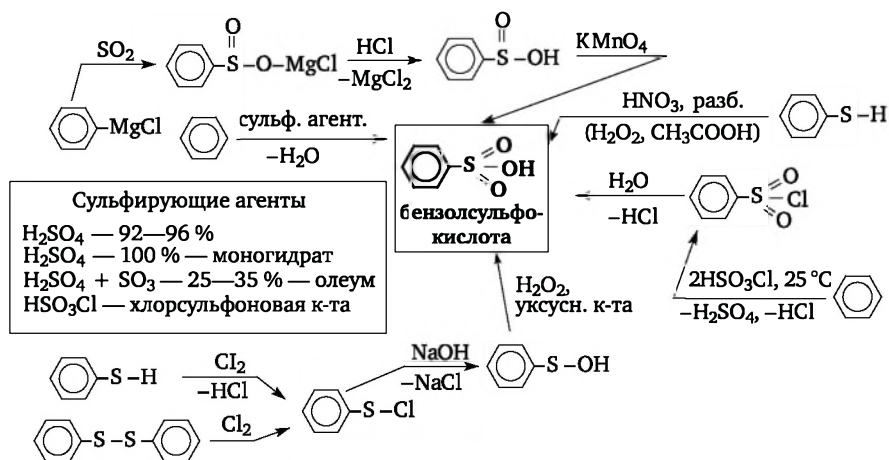
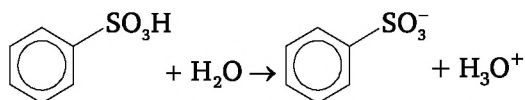


Рис. 27.2. Схемы получения ароматических сульфокислот

Химические свойства

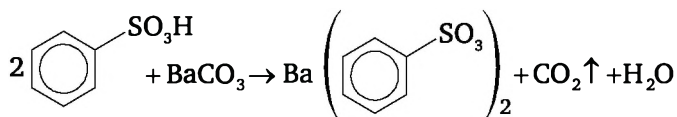
1. Реакции сульфогрупп:

а) диссоциация в воде:



По степени диссоциации сульфокислоты сравнимы с сильными кислотами.

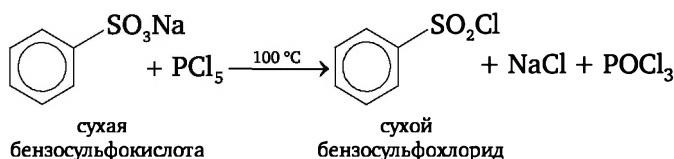
б) образование солей:



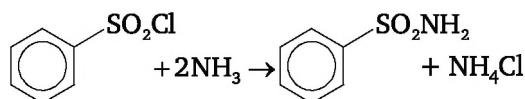
Соли ароматических сульфокислот хорошо растворяются в воде, и это используют для выделения сульфокислот из реакционной смеси, содержащей H_2SO_4 :



в) образование хлорангидридов:



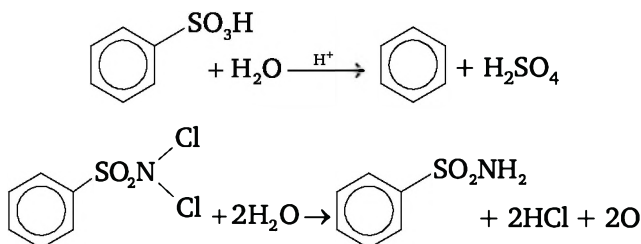
г) образование амидов



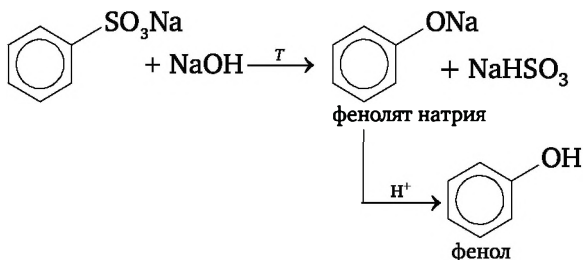
Производные амидов — дихлорсульфамиды (хлорамины) — используют для дезинфекции и дегазации из-за сильных окисляющих свойств препарата:

Реакции замещения сульфогруппы

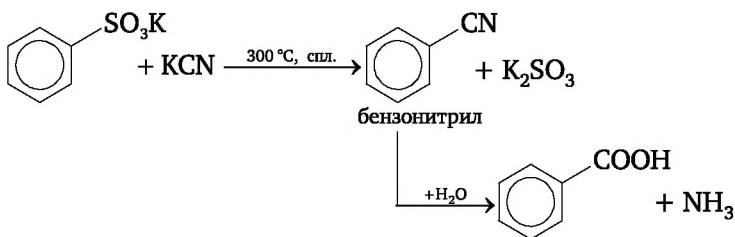
а) гидролиз:



б) щелочное плавление:



в) сплавление с цианидами:



3. Сульфокислоты можно нитровать, галогенировать, сульфировать, но реакции идут трудно, так как $-\text{SO}_3\text{H}$ является заместителем II рода.

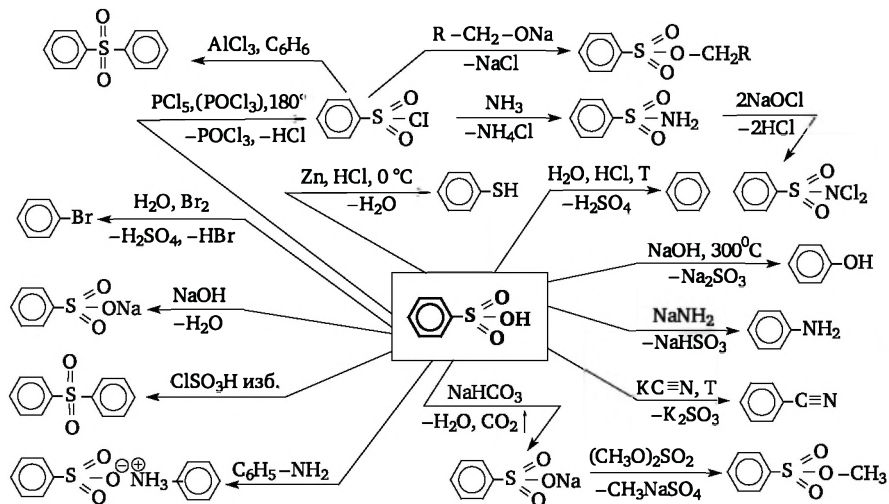


Рис. 27.3. Схемы химических свойств ароматических сульфокислот

Тема 28

УГЛЕВОДЫ

К углеводам относятся соединения, обладающие разнообразными свойствами. Среди них есть вещества низкомолекулярные и высокомолекулярные, кристаллические и аморфные, растворимые в воде и нерастворимые в ней. Это многообразие качеств находится в тесной связи с химической природой углеводов, со строением их молекул.

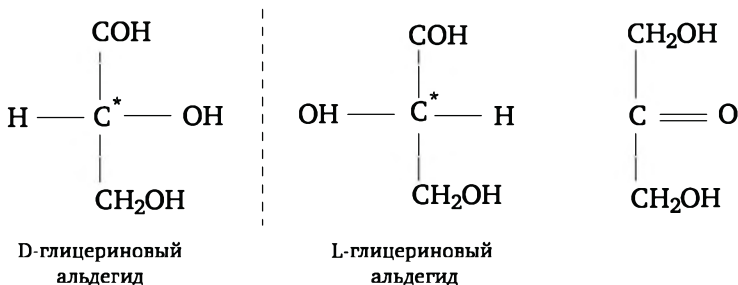
Углеводы — органические соединения, содержащие альдегидную или кетонную группу и несколько спиртовых гидроксильных групп. Их элементный состав можно выразить общей формулой $C_n(H_2O)_m$, например, глюкоза — $C_6(H_2O)_6$, сахароза — $C_{12}(H_2O)_{11}$.

Углеводы делятся на три группы: моносахариды (монозы), олигосахариды (содержат от 2 до 10 моноз) и полисахариды (полиозы). Ниже будут рассмотрены монозы; другие группы углеводов подробно разбираются в курсе «Биохимия».

Моносахариды (монозы)

Имеют состав $C_nH_{2m}O_m$. Все являются кристаллическими веществами, хорошо растворимыми в воде и имеющими, как правило, сладкий вкус. В природе наиболее распространено два вида моноз: пентозы $C_5H_{10}O_5$ и гексозы $C_6H_{12}O_6$.

Монозы существуют в виде двух изомеров: альдоз и кетоз. Монозы, содержащие, подобно глюкозе альдегидную группу, называются альдозами; монозы, содержащие кетонную группу, как фруктоза называются кетозами. Например, альдотриоза и кетотриоза:



Изомерия. Альдозы D-ряда

Весь стереохимический ряд моносахаридов (альдоз) D-ряда до гексоз может быть представлен схемой (рис. 28.1).

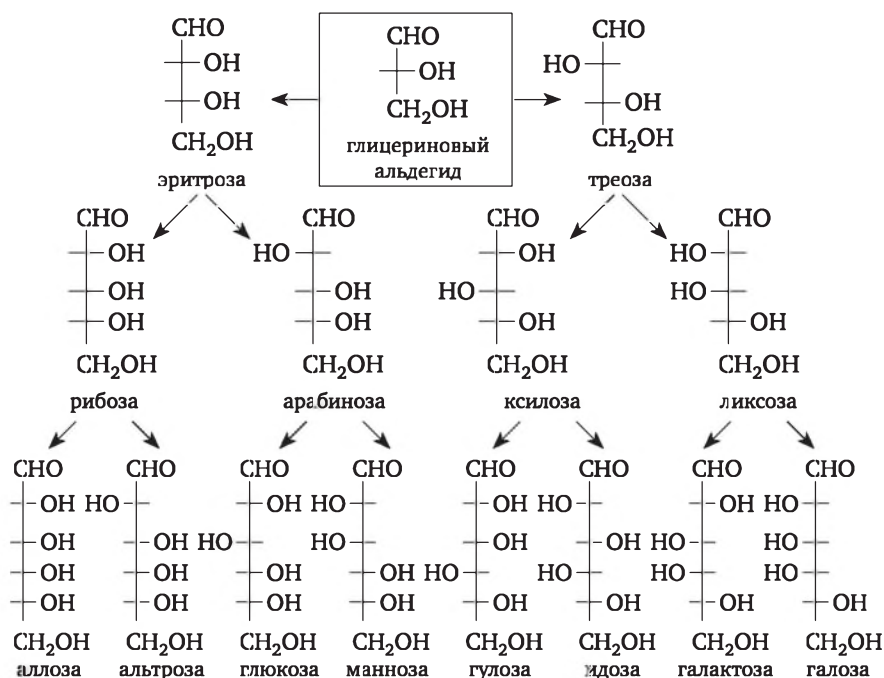
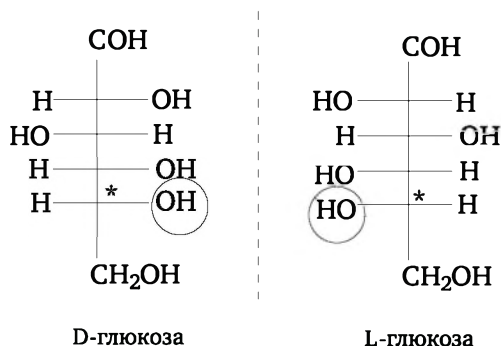


Рис. 28.1. Стереохимический ряд моносахаридов (альдоз) D-ряда

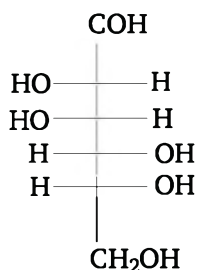
Энантиомеры — это D- и L-стереоизомеры. Например,



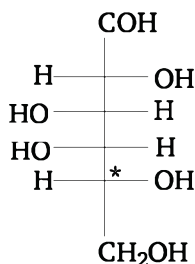
Принадлежность к D- или L-ряду определяется по положению OH-группы у наиболее удаленного от 1-го асимметрического атома углерода: если OH-группа расположена **слева** от оси $\text{CONH}_2\text{—CH}_2\text{OH}$, то это L-изомер, если **справа**, то D-изомер.

Диастереоизомеры — это стереоизомеры, не являющиеся энантиомерами, например, D-глюкоза и любая альдогексоза (D- или L-), кроме L-глюкозы, например D-глюкоза и D-манноза являются диастереоизомерами.

Эпимеры — пары диастереоизомеров, которые имеют различное расположение ОН-групп у одного из нескольких асимметрических атомов углерода с одинаковым порядковым номером, например, D-глюкоза и D-манноза — эпимеры по C₂, D-глюкоза и D-галактоза — эпимеры по C₄.

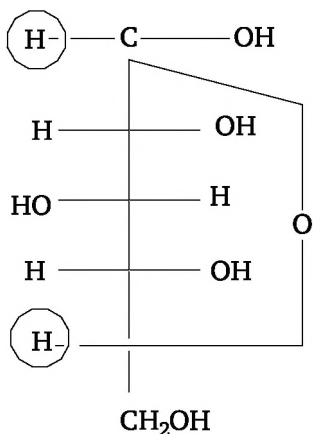


D-манноза

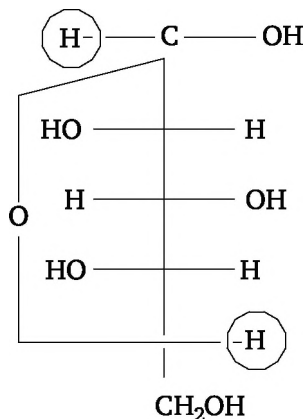


L-галактоза

Анаммеры — пары стереоизомеров, обозначаемых α- и β-. α- и β-формы определяются положением атома Н у первого углеродного атома: если положение Н у 1-го С такое же, как у 5-го, то это α-изомер.



α-D-глюкоза



β-L-глюкоза

Для изображения молекул сахаров можно пользоваться более наглядными перспективными формулами (Хеуорс). При переходе от проекционных формул (формулы Фишера, рис. 28.2, а) к перспективным (формулы Хеуорса, рис. 28.2, б) следует атомы и группы, расположенные слева, написать наверху, а расположенные справа — внизу кольца.

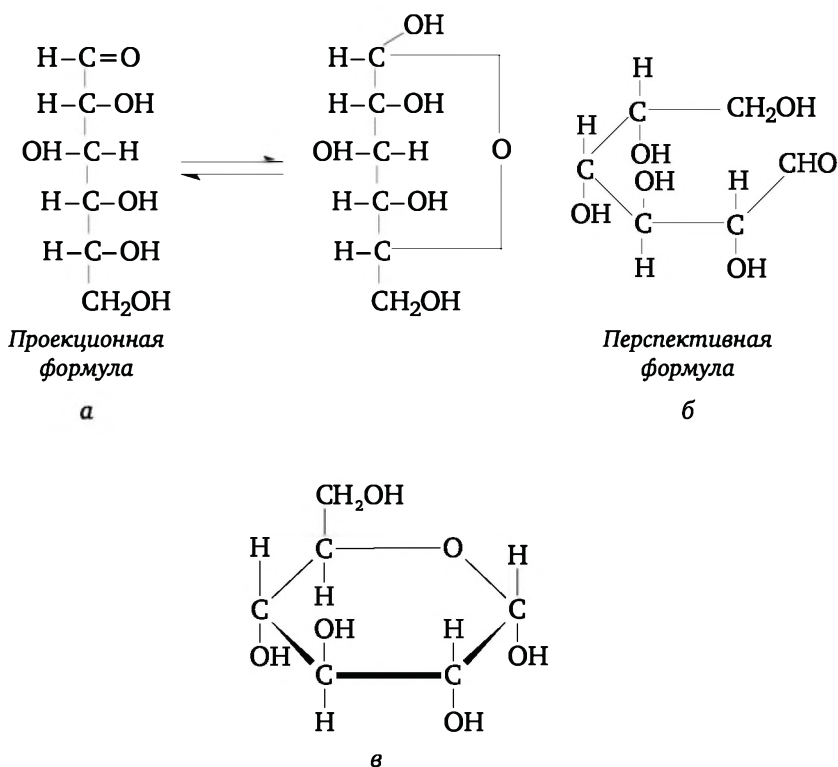


Рис. 28.2. Проекционные и перспективные формулы углеводов:

а — формула Фишера; б — формула Хеурса;
в — α -D (+)-глюкопираноза, формула Хеурса

Следует заметить, что для сахаров в циклической форме возможен еще один вид изомерии — конформационная изомерия, связанная с расположением в пространстве углеродных атомов шестичленного кольца.

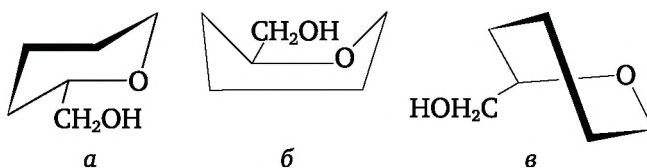
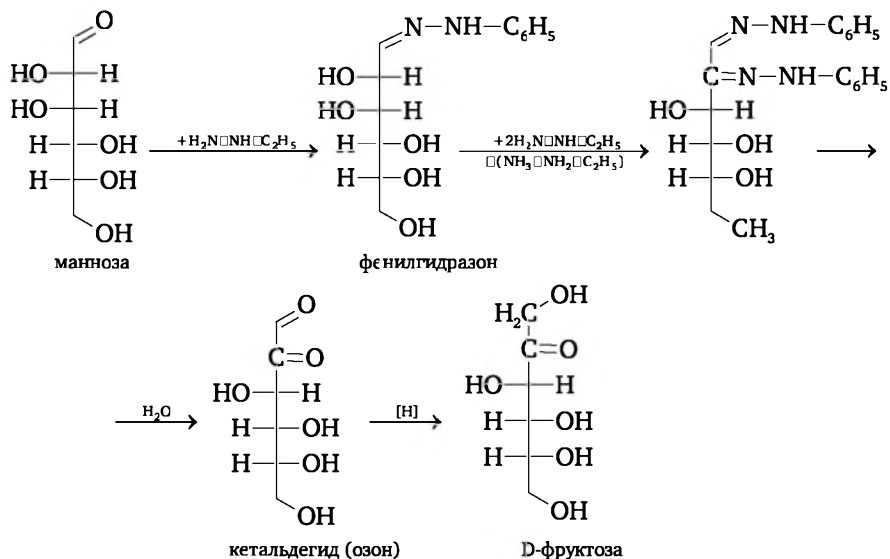


Рис. 28.3. Конформеры пентоз и гексоз:

а — С-форма, или «кресло»; б — В-форма, или «лодка»;
в — Т-форма (или «твист»)

По числу углеродных атомов, несущих атомы кислорода, монозы делят на пентозы, гексозы, гептозы, октозы и т. д.

Переход от альдоз к кетозам:

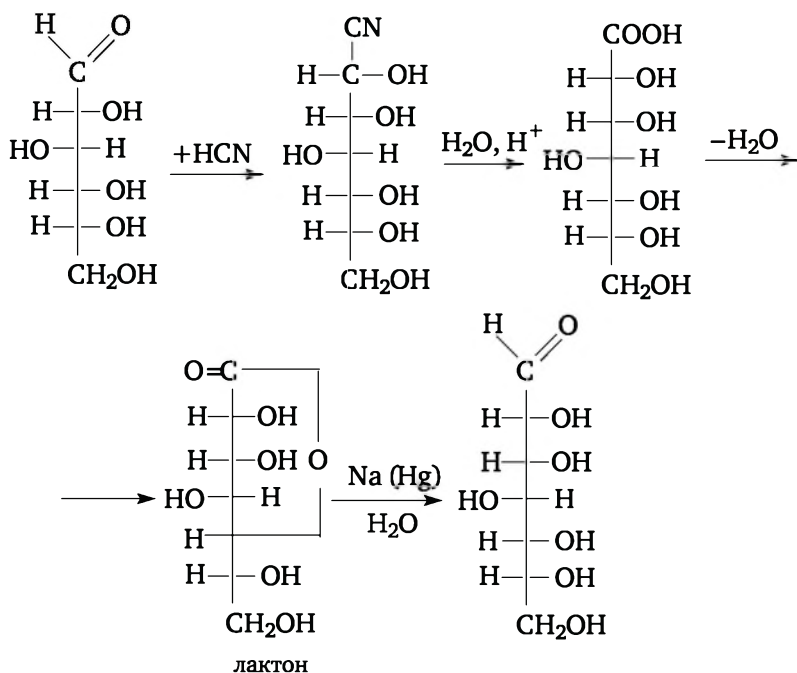


Схемы получения углеводов

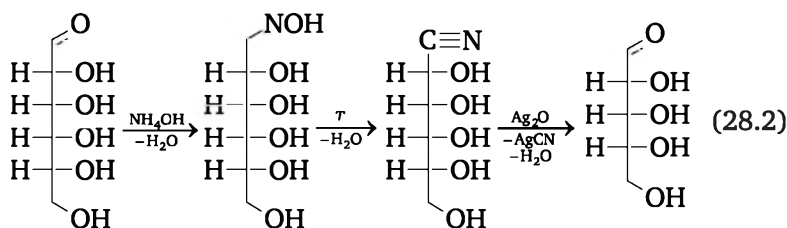
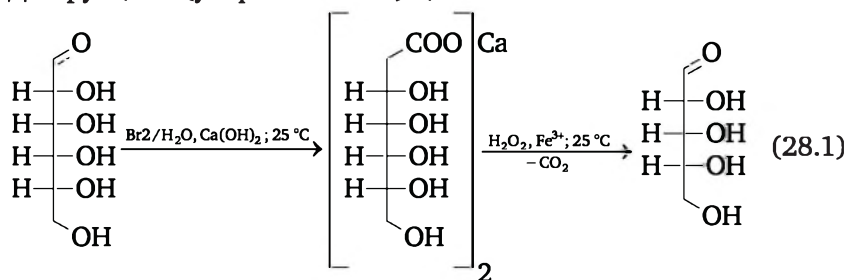
Гидролиз полисахаридов (крахмала).

Осторожное окисление многоатомных спиртов, при котором одна спиртовая группа окисляется в альдегидную.

Наращиванием цепи:



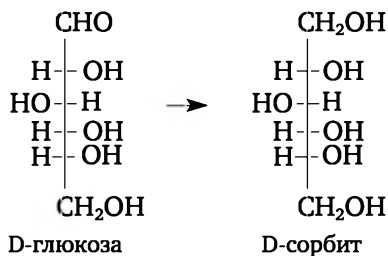
Деструкцией (укорачиванием) цепи:



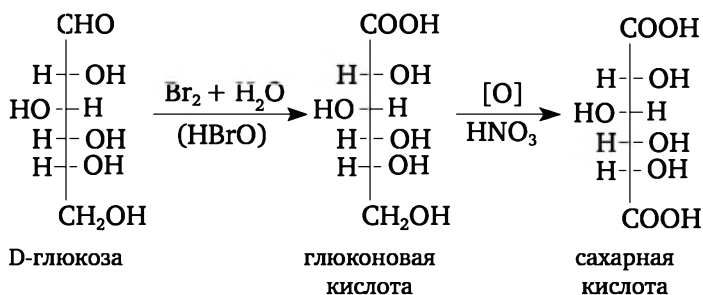
Химические свойства

Монозы проявляют свойства спиртов, карбонильных соединений и полуацеталей.

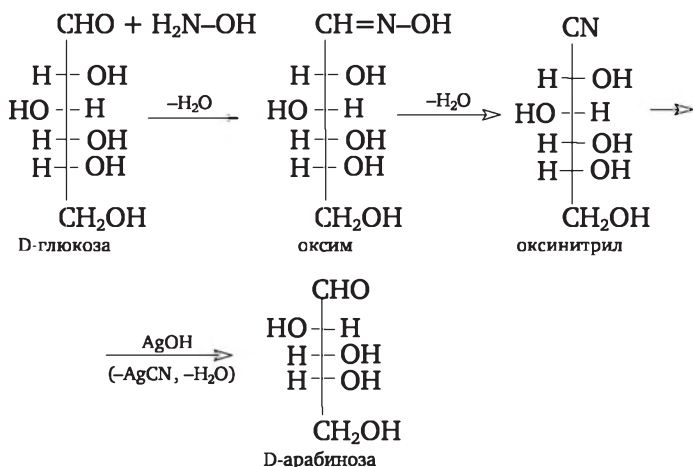
1. Восстановление сахаров дает многоатомные спирты:



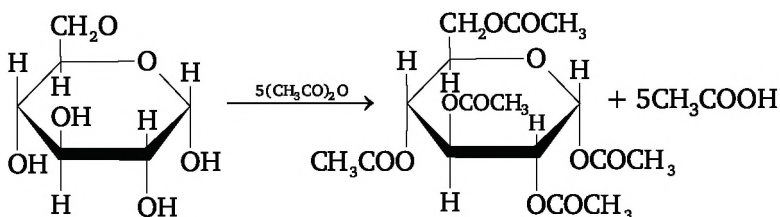
2. Окисление сахаров дает полиоксикислоты (альдовые или сахарные):



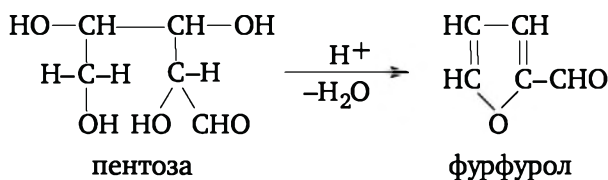
3. Реакция с гидроксиламином. Сахара легко образуют оксимы. Дегидратацией оксимов могут быть получены оксинитрилы, которые при отщеплении HCN влажной окисью серебра дают оксиальдегиды с меньшим числом углеродных атомов в цепи.



4. Реакция ацетилирования. При действии на глюкозу уксусного ангидрида получается пентаацетилглюкоза:



5. Реакция дегидратации. При нагревании с разбавленной серной кислотой пентозы дают фурфурол, гексозы — оксиметилфурфурол и затем левулиновую кислоту. При конденсации с анилином фурфурол дает красное окрашивание. Эта реакция позволяет легко отличить гексозы от пентоз.

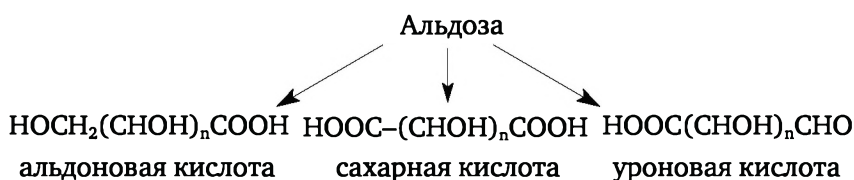


6. Поскольку монозы, содержащие альдегидные группы, являются также многоатомными спиртами, их можно обнаружить с помощью следующих реакций:

а) комплексообразование с $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (см. свойства гликолей);
б) реакциями окисления альдегидной группы действием $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \text{OH}^-$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (см. свойства альдегидов), а также реакцией с реактивом Фелинга.

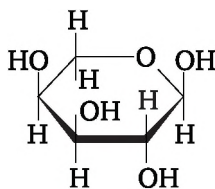
Переходы от альдоз к уроновым, глюконовым и сахарным кислотам. Из альдоз можно получить уроновые, глюконовые и сахарные кислоты. Альдоновые кислоты — окислением альдегидной группы. Процесс идет в кислой среде; на водные растворы альдоз действуют хлором, бромом.

Сахарные кислоты — окислением альдегидной и первичной спиртовой группы. Процесс ведут с помощью концентрированной азотной кислоты. Уроновые кислоты — окислением первичной спиртовой группы.



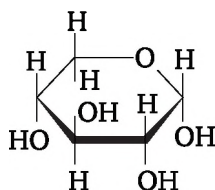
Отдельные представители пентоз

Арабиноза. Природные источники — вишневый клей, свекла, аравийская камедь. При восстановлении арабинозы получается многоатомный спирт арабит, при окислении — арабоновая кислота.



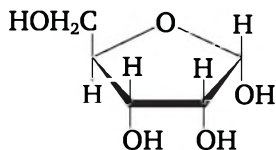
$\alpha\text{-L}(+)\text{-арабопираноза}$

Ксилоза. Полисахарид ксилан содержится в соломе, отрубях, древесине, шелухе подсолнечника. При гидролизе дает ксилозу. При восстановлении ксилозы получается спирт ксилит, при окислении — ксилоновая кислота.



$\alpha\text{-D}(+)\text{-ксилопираноза}$

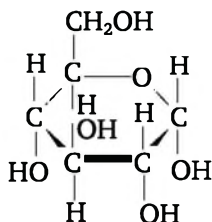
Рибоза. Играет большую биологическую роль. Она входит в состав клеточных ядер. При восстановлении дает недеятельный спирт рибит, при окислении рибоновую кислоту.



α -D-рибофураноза

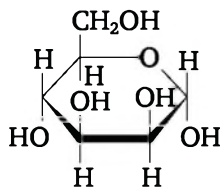
Отдельные представители гексоз

Глюкоза, или виноградный сахар. Очень широко распространена в природе, содержится в соке винограда и других сладких плодов. Из остатков глюкозы построены важнейшие полисахариды — клетчатка и крахмал. При восстановлении глюкоза дает спирт — сорбит, при окислении — глюконовую кислоту. Источником для получения глюкозы является крахмал или клетчатка. Применяется глюкоза в пищевой промышленности, в ряде производств — как восстановитель, а также в медицине. Из глюкозы получают витамин С.



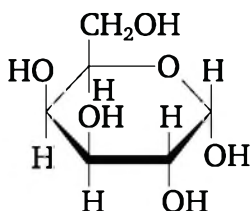
α -D (+)-глюкопираноза

Манноза. Сравнительно мало распространена в природе, содержится в ячмене, корке апельсина. При восстановлении дает спирт маннит, при окислении — манноновую кислоту.



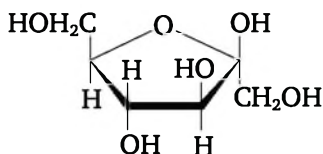
α -D (+)-маннопираноза

Галактоза. Может быть получена гидролизом молочного сахара. При восстановлении дает недеятельный спирт — дульцит, при окислении — галактоновую, а затем слизевую кислоту.



α -D (+)-галактопираноза

Фруктоза. Входит в состав сока многих плодов, а также меда. Она в три раза слаще тростникового сахара.



β -D (-)-фруктофураноза

Пятичленное кислородсодержащее гетероциклическое соединение называется фураном, шестичленное — пираном. Отсюда пятичленные монозы называются фуранозами, шестичленные — пиранозами. Гидроксил, возникающий при образовании циклических форм моноз, называют полуацетатным (гликозидным).

Полисахариды

Выделяют *гомополисахариды*, состоящие из одинаковых остатков моносахаров (крахмал, гликоген, целлюлоза) и *гетерополисахариды* (гиалуроновая кислота, хондроитинсульфаты), включающие разные моносахара.

Гомополисахариды.

Крахмал — гомополимер α -D-глюкозы. Находится в злаках, бобовых, картофеле и некоторых других овощах. Синтезировать крахмал способны почти все растения.

Двумя основными компонентами крахмала являются амилоза (15—20 %) и амилопектин (80—85 %).

Амилоза представляет собой неразветвленную цепь с молекулярной массой от 5 до 500 кДа, в которой остатки глюкозы соединены исключительно α -1,4-гликозидными связями.

Амилопектин содержит α -1,4- и α -1,6-гликозидные связи, имеет массу не менее 1 млн Да и является разветвленной молекулой, причем ветвление происходит за счет присоединения небольших глюкозных цепочек к основной цепи посредством α -1,6-гликозидных связей. Каждая ветвь имеет длину 24—30 остатков глюкозы, веточки возникают примерно через 14—16 остатков глюкозы в цепочке.

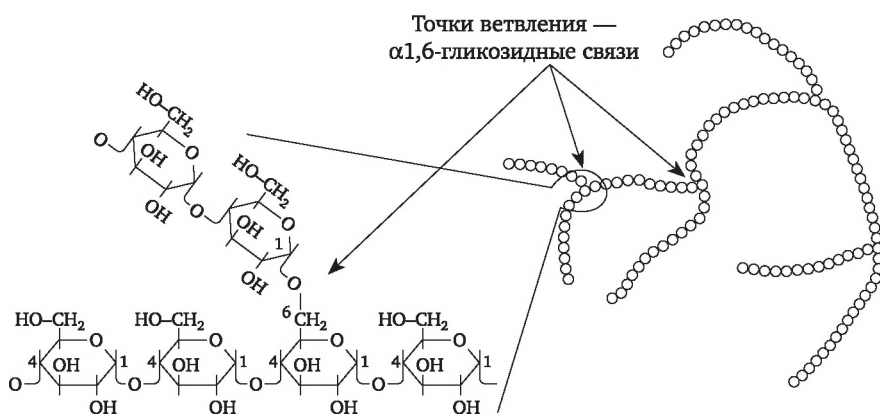


Рис. 28.4. Общее строение крахмала и гликогена

Гликоген — резервный полисахарид животных, находится в цитоплазме многих типов клеток, но в наибольшей мере в гепатоцитах и миоцитах. Структурно он схож с амилопектином, но, во-первых, длина веточек меньше — 11—18 остатков глюкозы, и во-вторых, он более разветвлен — через каждые 8—10 остатков. За счет этих особенностей гликоген более компактно уложен, что немаловажно для животной клетки.

Целлюлоза состоит из остатков β -глюкозы, единственной связью в ней является β -1,4-гликозидная связь (рис. 28.5). Она является наиболее распространенным органическим соединением биосферы, около половины всего углерода Земли находится в ее составе. В отличие от предыдущих полисахаридов целлюлоза является внеклеточной молекулой, имеет волокнистую структуру и абсолютно нерастворима в воде.

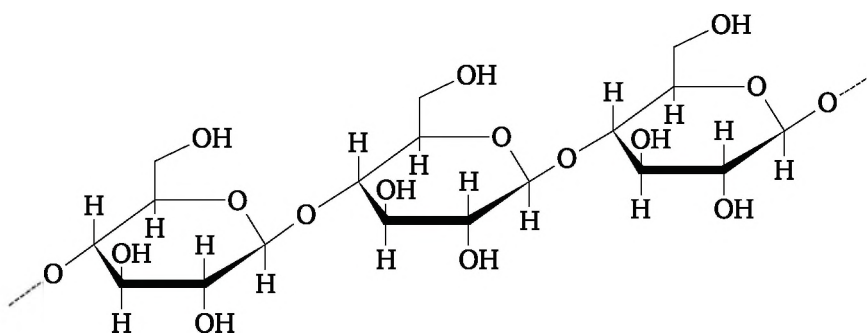


Рис. 28.5. Строение целлюлозы

Гетерополисахариды. Большинство гетерополисахаридов характеризуется наличием повторяющихся дисахаридных остатков. Основными представителями гетерополисахаридов (гликозамино-

гликанов) являются гиалуроновая кислота, хондроитинсульфаты, кератансульфаты и дерматансульфаты, гепарин.

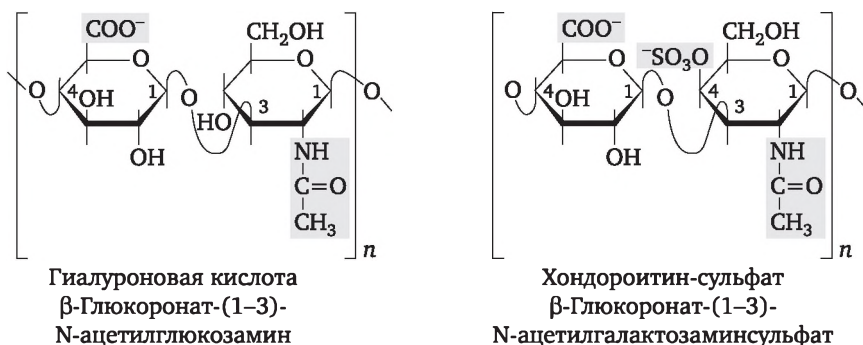
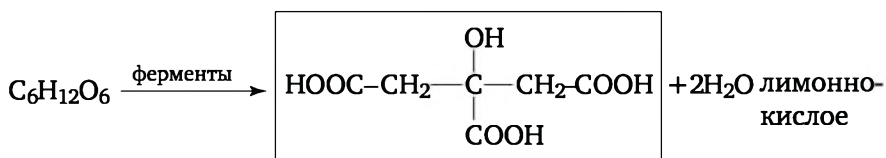
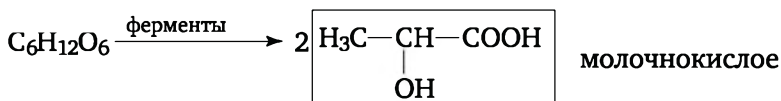
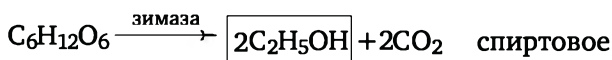


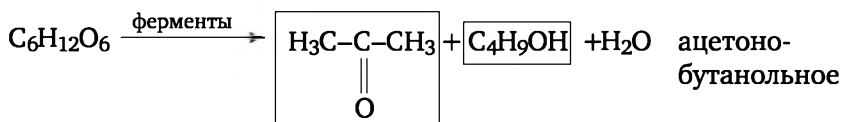
Рис. 28.6. Структура гиалуроновой и хондроитинсерной кислот

Эти дисахариды включают в себя уоновую кислоту и аминосакхар. Дублируясь, они образуют олиго- и полисахаридные цепи — гликаны. В биохимии используются синонимы — кислые гетерополисахариды (так как имеют много кислотных групп), гликозаминогликаны (производные глюкозы, содержат аминогруппы). Гликозаминогликаны входят в состав протеогликанов (мукополисахаридов) — сложных белков, функцией которых является заполнение межклеточного пространства и удержание здесь воды, что обеспечивает тургор тканей и эластичность хрящей, также они выступают как смазочный и структурный компонент суставов, хрящей, кожи. В частности, гиалуроновая кислота находится в стекловидном теле глаза, в синовиальной жидкости, в межклеточном пространстве.

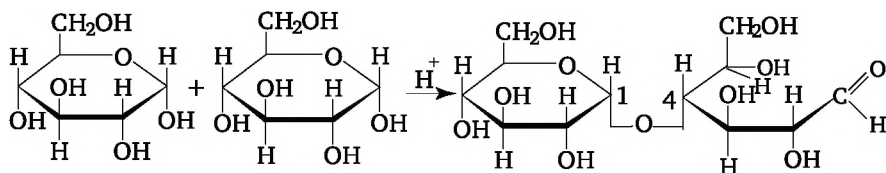
Химические свойства

Брожение:





Восстанавливающие дисахариды



Невосстанавливающие дисахариды:

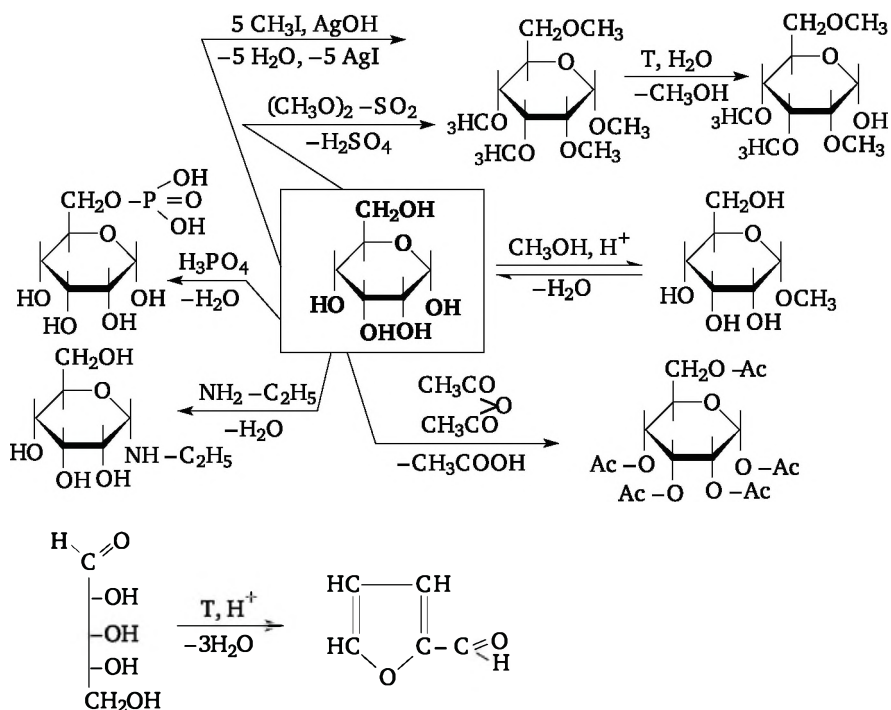
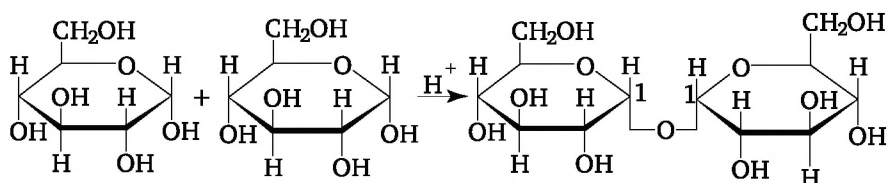
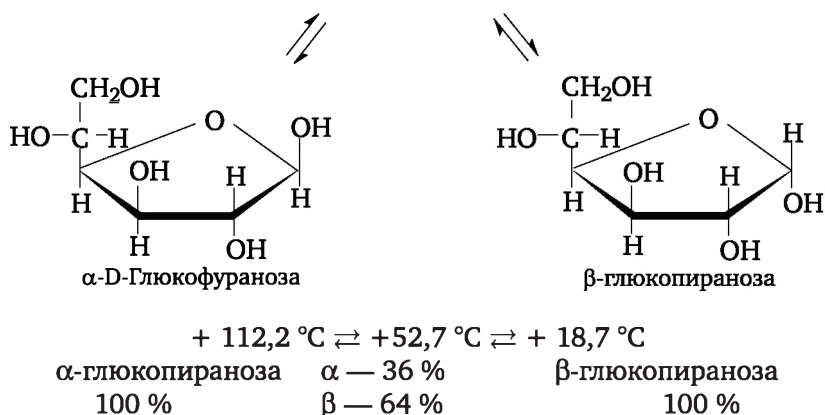


Рис. 28.7. Химические свойства циклических углеводов



Вопросы и задания для самостоятельной работы

1. Напишите структурные формулы следующих соединений: маннит, сорбит, ксилоза, арабиноза, глюкоза, манноза, галактоза, фруктоза, мальтоза, лактоза, сахароза.

2. Напишите схемы реакций окисления многоатомных спиртов под действием бромной воды до моносахаридов: 1) глицерина; 2) маннита; 3) сорбита. С помощью каких реакций можно обнаружить альдегидную группу в образовавшихся моносахаридах?

3. Какие соединения образуются при действии на моносахариды следующих реагентов:

- 1) фенилгидразина;
- 2) цианистоводородной кислоты;
- 3) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (при нагревании);
- 4) Ag_2O (при нагревании).

Напишите схемы реакций для ксилозы, арабинозы, глюкозы.

4. Изобразите в виде циклических формул схемы таутомерных превращений цепь-цикл для D-ксилозы, D-арабинозы, D-глюкозы.

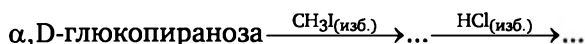
5. Напишите схемы реакций $\alpha\text{-D-глюкопиранозы}$ со следующими соединениями:

- 1) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- 2) уксусный ангидрид;
- 3) бензоилхлорид.

6. Напишите схемы реакций $\alpha\text{-D-ксилопиранозы}$ с соединениями, указанными в задании 5.

7. Напишите схему реакции $\alpha\text{-D-глюкопиранозы}$ с метанолом, содержащим HCl . Назовите полученное соединение.

8. Напишите схему превращений:



Назовите все соединения.

9. Определите принадлежность дисахаридов к восстанавливающим и невосстанавливающим сахарам: лактоза, мальтоза, сахароза. Покажите на примерах, какие реакции при этом используются.

10. Напишите схему реакции: сахароза $\xrightarrow{\text{HCl}_{(\text{разб.})}; T} \dots \xrightarrow{\text{Ag}_2\text{O}} \dots$

11. Пентозы и гексозы. Отдельные представители. Природные источники.

12. Напишите схему реакции:

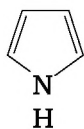
пентоза (арабиноза или ксилоза) $\xrightarrow{\text{HCl}_{(\text{разб.})}; T} \dots$

13. Дисахариды. Отдельные представители. Природные источники.

Тема 29

ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Гетероциклическими называются соединения, содержащие циклы, в которых один или большее число атомов являются элементами, отличными от углерода. Нас интересуют молекулы, содержащие O, N, S, но гетероциклы могут иметь в своем составе и другие элементы. Гетероциклы делятся на трех-, четырех-, пятичленные, и т. д. Количество гетероатомов может быть больше одного. В ряде природных веществ обнаружены гетероциклы, содержащие десятки гетероатомов. Гетероциклы могут быть конденсированные и неконденсированные, ароматические и неароматические:



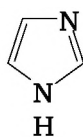
пиррол



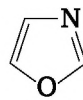
фуран



тиофен



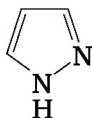
имидазол



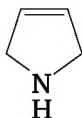
оксазол



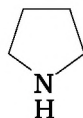
тиазол



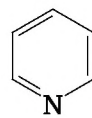
пиразол



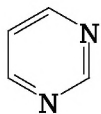
3-пирролин



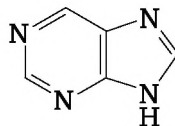
пирролидин



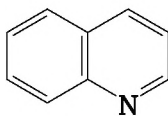
пиридин



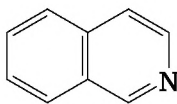
пиримидин



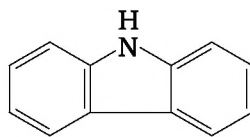
пурин



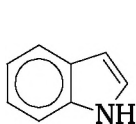
хинолин



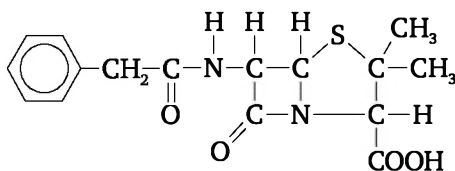
изохинолин



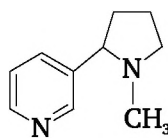
карбазол



индол

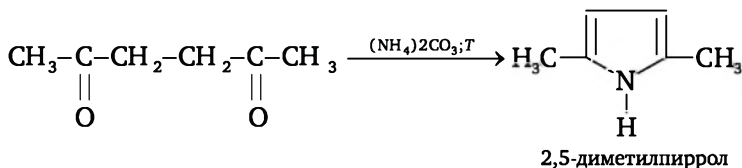
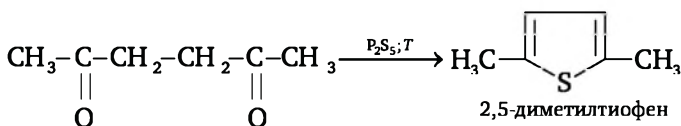
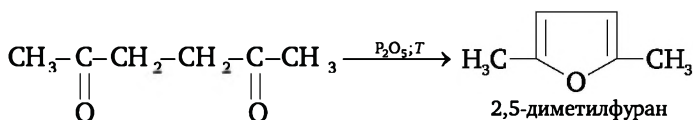


пенициллин

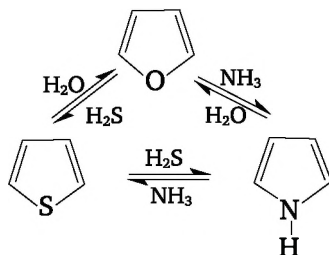


G-никотин

Особый интерес представляют ненасыщенные гетероциклические соединения с 5 и 6 членами в ядре. Рассмотрим пятичленные циклы с одним гетероатомом. Это фуран, пиррол и тиофен; их гомологи (замещенные), а также производные, содержащие одну или несколько функциональных групп: галогены, окси-, оксо-, карбокси-, amino-, нитро-, сульфо- и др. Фуран, пиррол и тиофен имеют общие свойства, и их можно получить одинаковыми способами. Например, из ацетилацетона (гексадион-2,5):



Ю. К. Юрьев открыл, что в присутствии Al_2O_3 и при 400°C они могут переходить друг в друга (цикл Юрьева):



Эти три циклических соединения похожи друг на друга по химическим свойствам. Почему? Рассмотрим их строение. Каждый атом кольца, как углерод, так и гетероатом, связан σ -связями с тремя дру-

гими атомами, т. е. для образования этих связей используются три sp^2 -орбитали, которые лежат в плоскости под углом 120° . Таким образом три электрона идут на образование σ -связей, а один электрон остается. У гетероатомов остается по два электрона. Таким образом, в сумме $4 + 2$, получается ароматический секстет. Электроны находятся на p -орбиталях и образуют два π -облака выше и ниже плоскости кольца. Делокализация π -электронов стабилизирует кольцо, в результате чего указанные циклы имеют склонность вступать в реакции, в которых сохраняется кольцо, т. е. в реакции замещения, что характерно для ароматических соединений. Таким образом, налицо ароматический характер тиафена, пиррола и фурана.

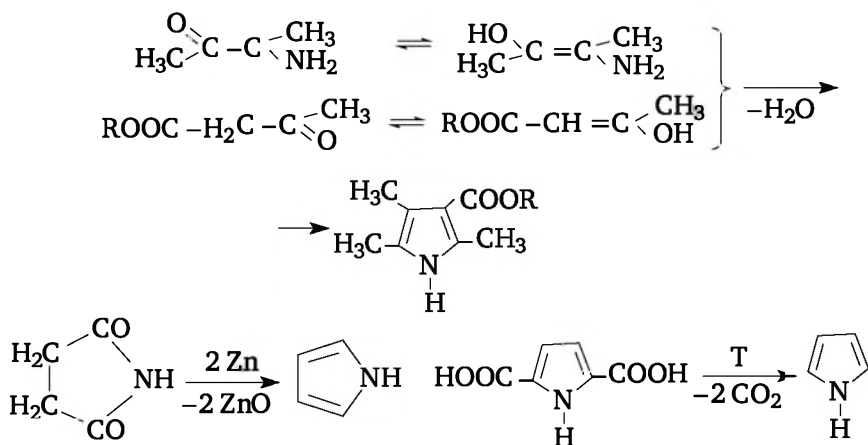


Рис. 29.1. Способы получения пиррола

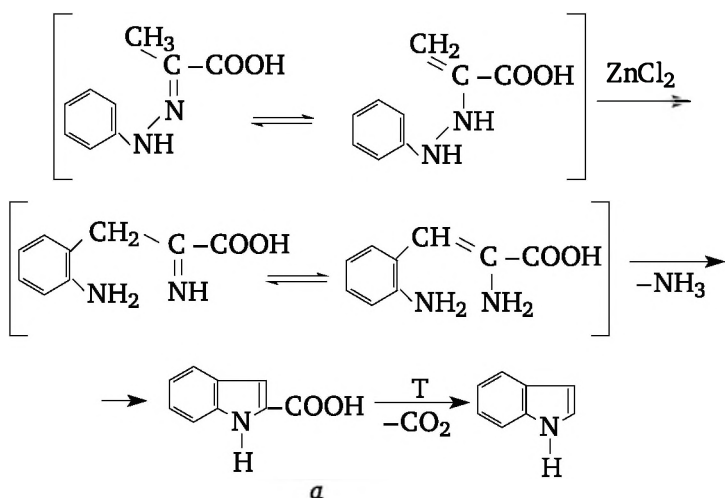


Рис. 29.2 (начало). Способы получения индола:

a — метод Фишера

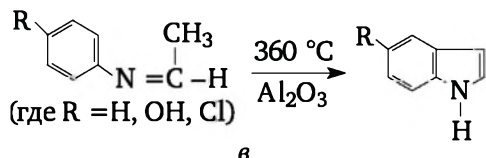
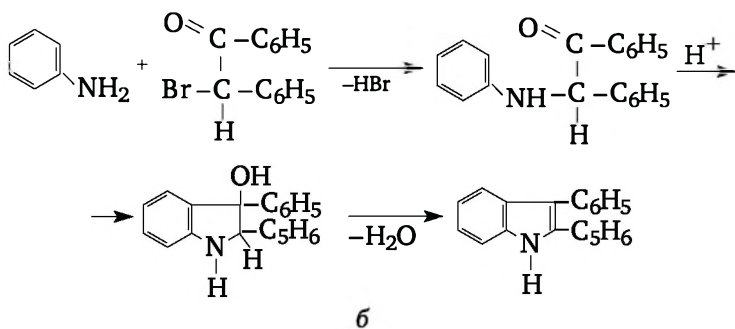


Рис. 29.2 (окончание). Способы получения индола:

б — метод Бишлера; в — метод Суворова

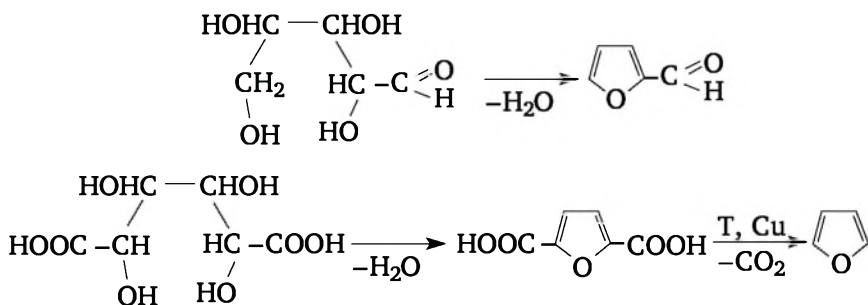


Рис. 29.3. Способы получения фурана

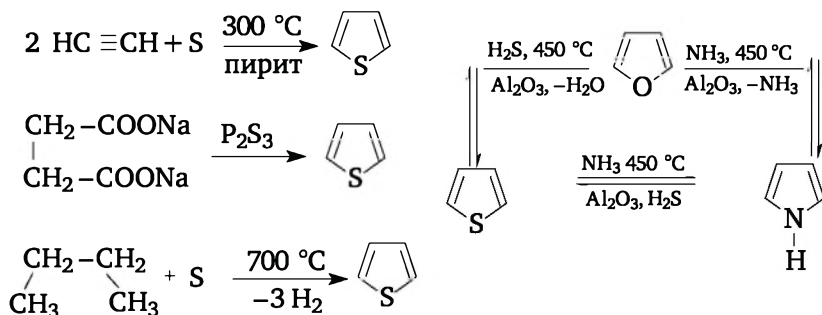


Рис. 29.4. Способы получения тиафена

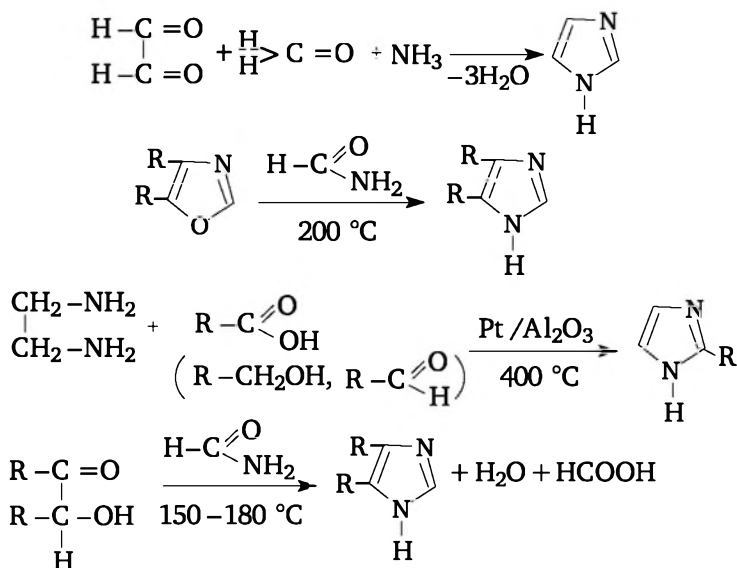


Рис. 29.5. Способы получения имидазола

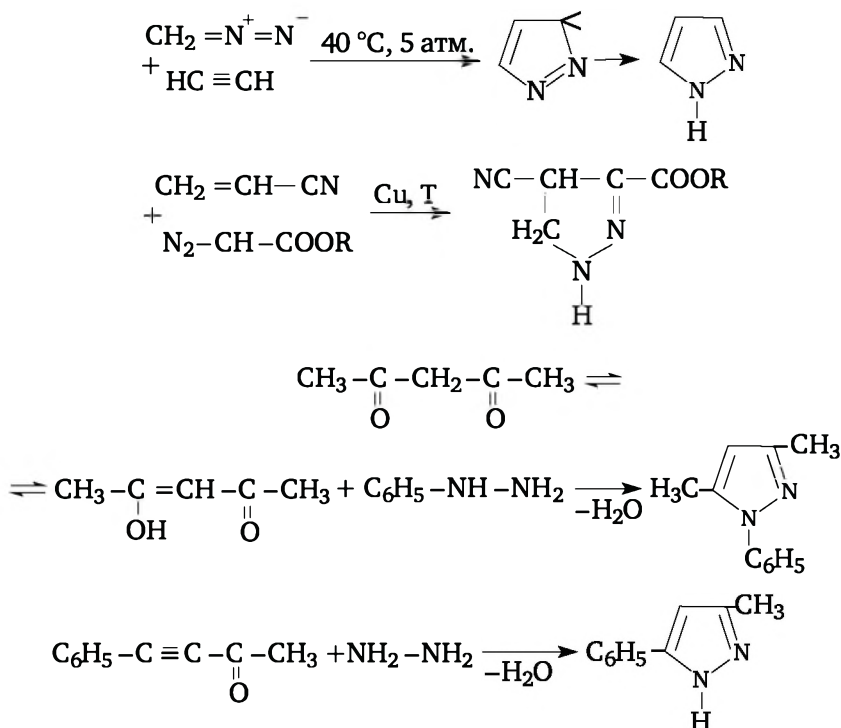
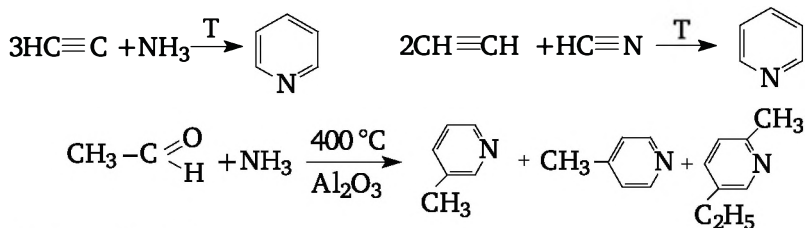


Рис. 29.6. Получение пиразола и его производных

Пиридин выделяют из каменноугольной смолы. Его также можно получить по реакциям, показанным на рис. 29.7.



Синтез Ганча:

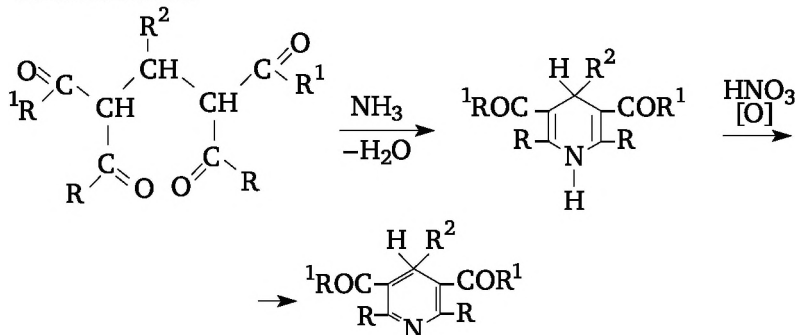
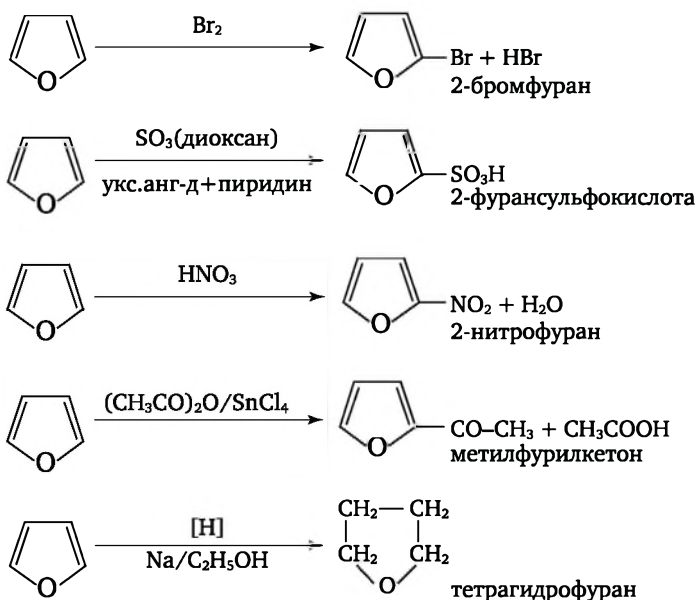
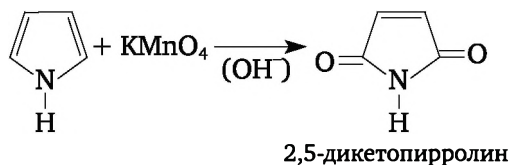


Рис. 29.7. Способы получения пиридина

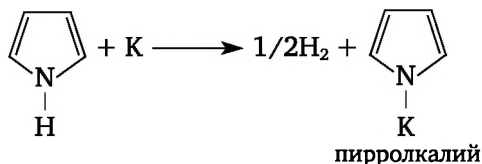
Химические свойства пятичленных циклических соединений можно рассмотреть на примере фурана:



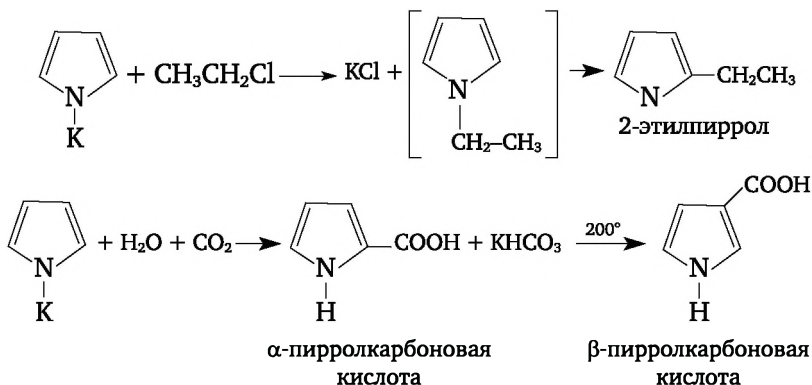
Выше последовательно приведены реакции бромирования, сульфирования, нитрования, ацилирования и восстановления фурана. За исключением восстановления, все реакции идут в 2 (α) положении, так как там выше электронная плотность, и легче, чем для бензола. Поэтому можно использовать более «слабые» реагенты. У пиррола ароматический характер выражен слабее. Например, он легко окисляется:



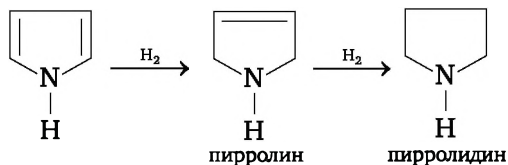
По своим свойствам пиррол похож на фенол. Атом водорода у азота может замещаться на металлы (калий или магний):



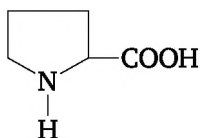
Из пирролкалия можно синтезировать гомологи пиррола:



При восстановлении из пиррола получают пирролин и пирролидин:

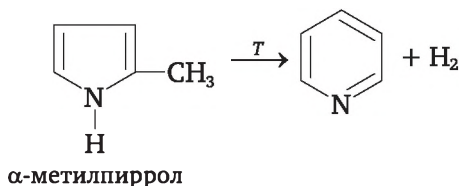


Из производных пирролидина важна α -пирролидинкарбоновая кислота:

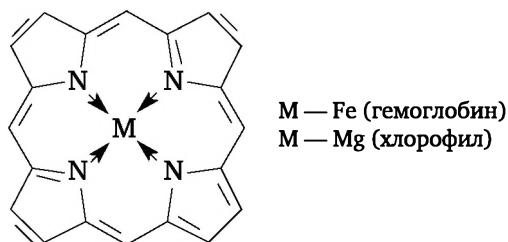


Эта аминокислота входит в состав белков, из которых и получается наряду с другими аминокислотами при гидролизе.

Из пиррола получается пиридин — важнейший шестичленный азотосодержащий цикл:

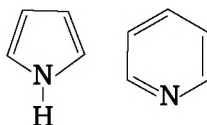


Но особенно важными производными пиррола являются природные порфирины — пигменты крови и зеленых растений:



В формуле гемоглобина (хлорофилла) не показаны многочисленные заместители в порфириновом кольце. Гемоглобин — переносчик кислорода. Хлорофилл играет исключительную роль в процессе фотосинтеза. К производным пиррола относятся никотин, кокаин, атропин и многие другие.

Это тоже ароматическое соединение. Он не подвергается реакциям присоединения и вступает в реакции электрофильного замещения.



$$K_b = 2,5 \cdot 10^{-4}; K_b = 2,3 \cdot 10^{-9}$$

В пиридине азот, как и любой из углеродов в цикле, связан с атомами кольца при помощи sp^2 -орбиталей и предоставляет один электрон для образования π -облака. Третья sp^2 -орбиталь каждого атома углерода используется для образования связи с водородом,

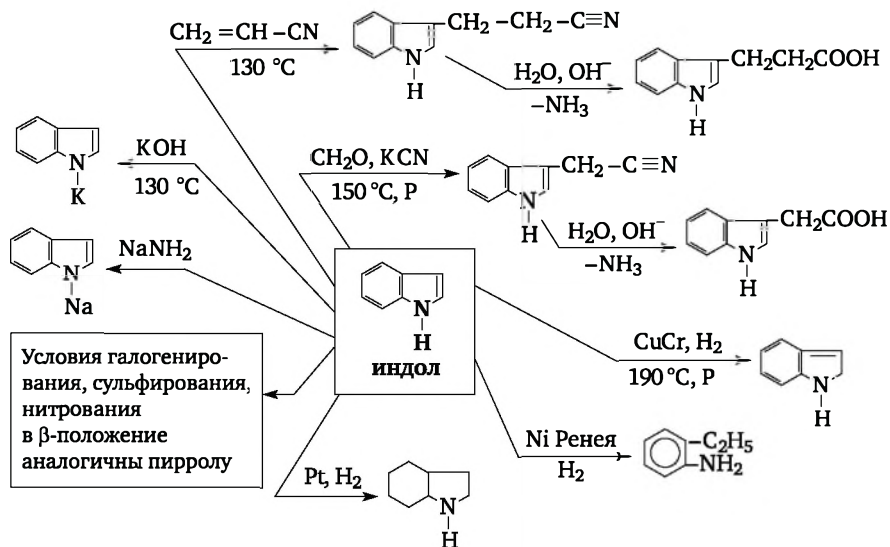


Рис. 29. 9. Химические свойства индола

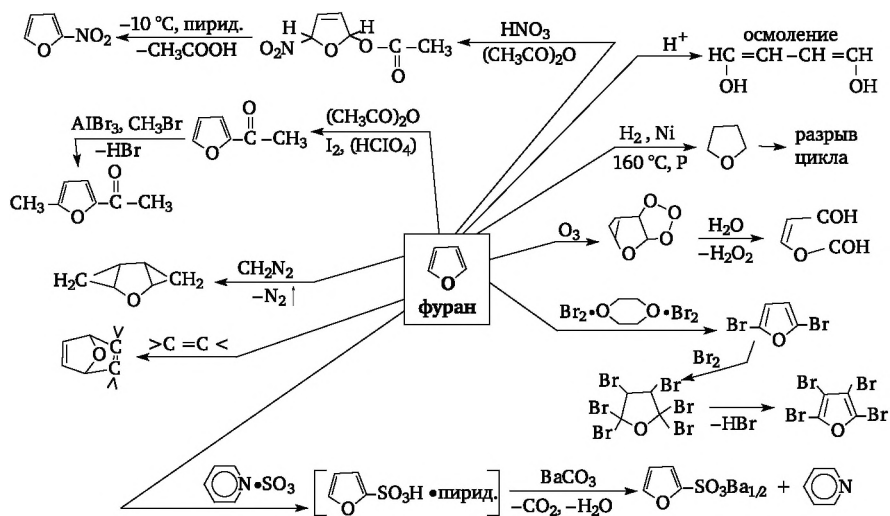


Рис. 29. 10. Химические свойства фурана

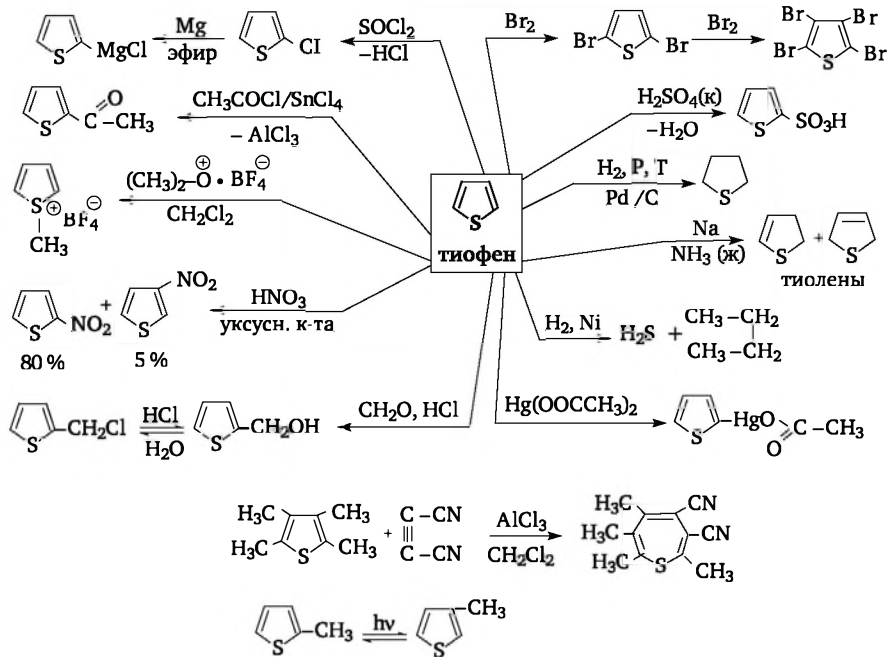


Рис.29.11. Химические свойства тиафена

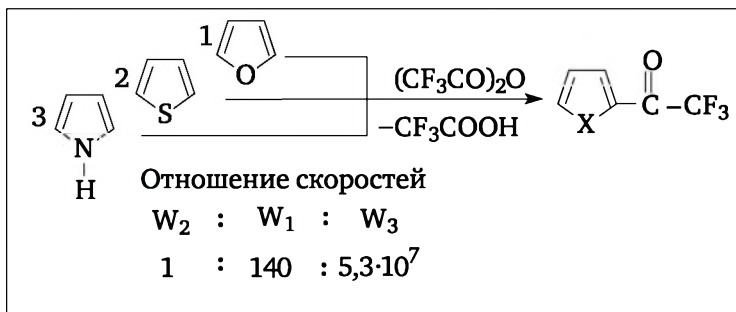


Рис. 29.12. Влияние природы гетероатома на скорость электрофильного замещения

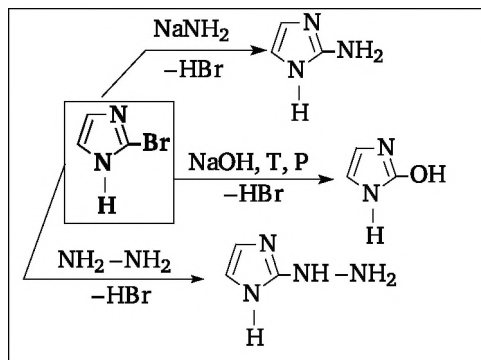
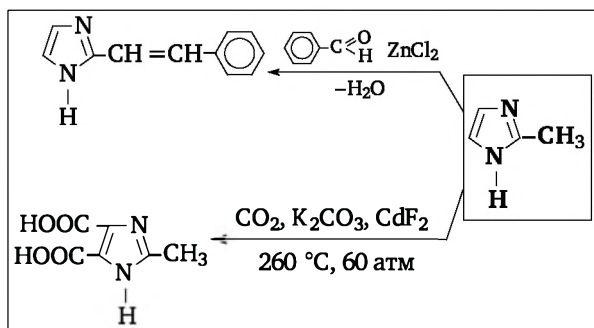
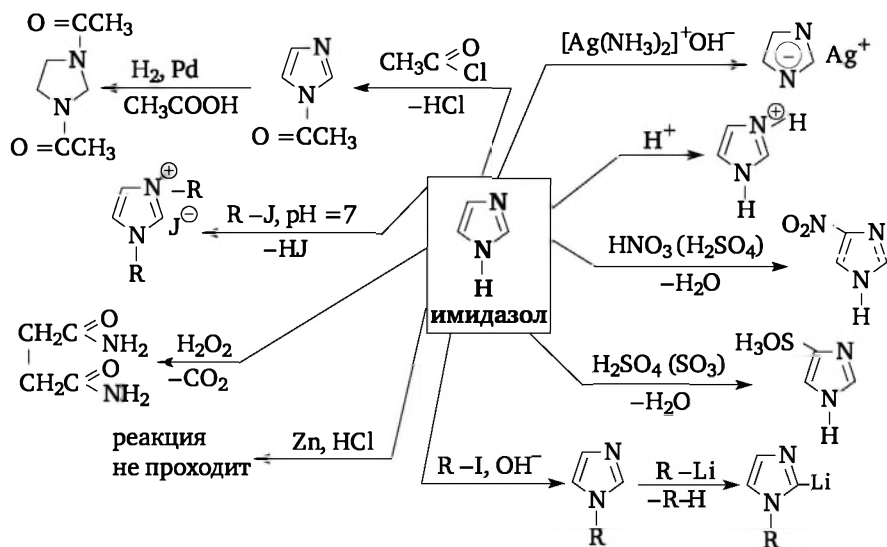


Рис. 29.13. Химические свойства имидазола

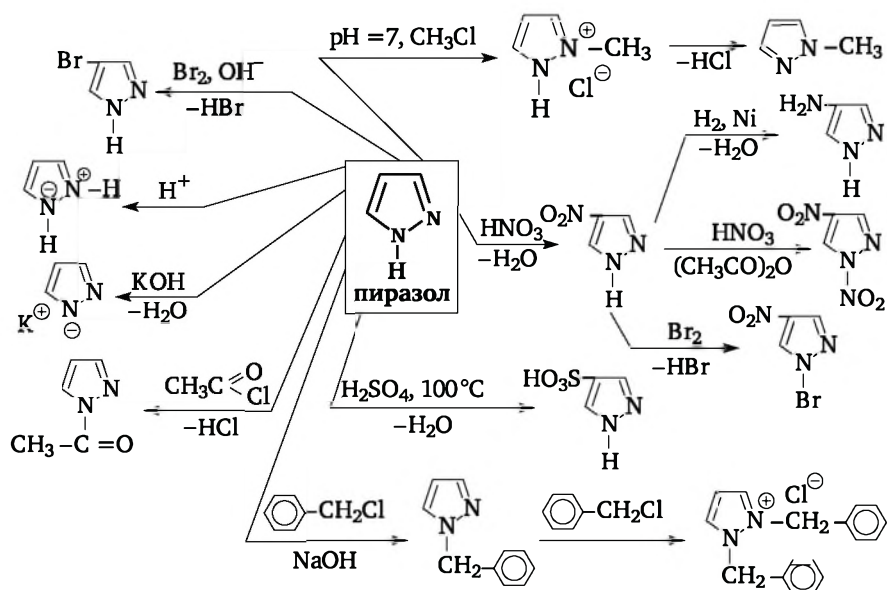
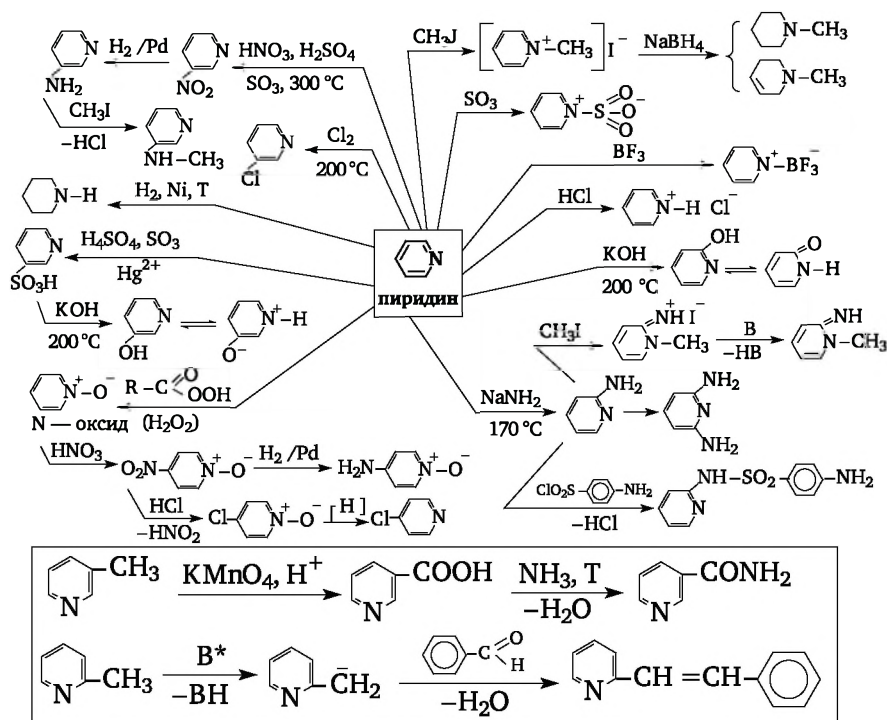


Рис. 29.14. Химические свойства пирозола



* В — основание

Рис. 29.15 (начало). Химические свойства пиридина и его производных

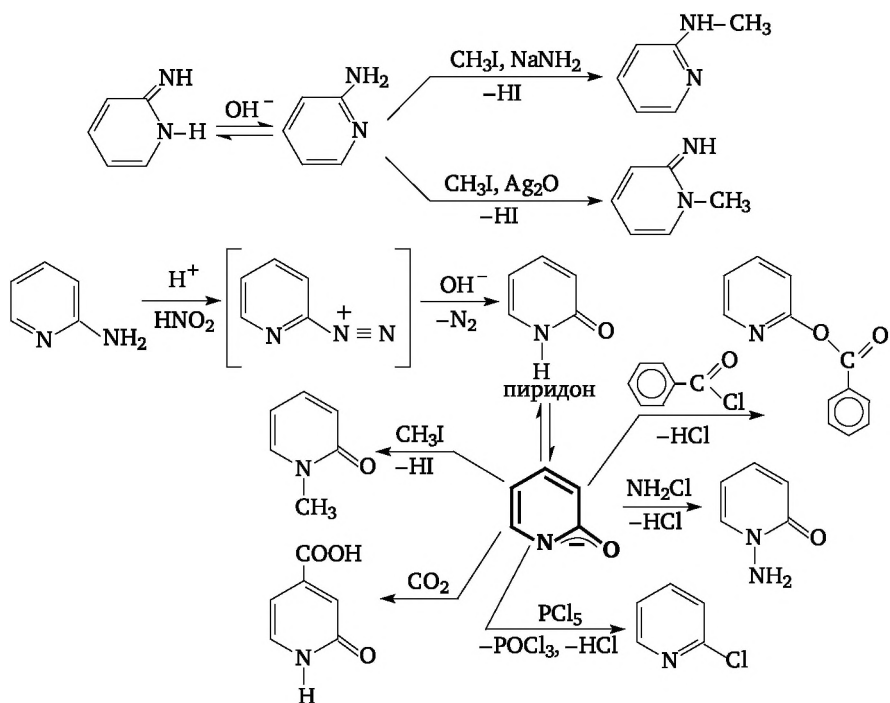


Рис. 29.15 (окончание). Химические свойства пиридина и его производных

Темы контрольных работ

I. Классификация органических соединений и органических реакций. Изомерия и номенклатура органических соединений. Типы и строение химических связей в органических соединениях. Алканы и циклоалканы.

II. Неперedefельные углеводороды: алкены, диены, алкины. Галогидные алкилы. Спирты. Простые эфиры.

III. Алифатические альдегиды и кетоны. Карбоновые кислоты и их производные.

IV. Ароматические углеводороды. Правила ориентации при электрофильном замещении. Кислородсодержащие ароматические соединения. Фенолы. Ароматические альдегиды и кетоны. Ароматические кислоты. Азотсодержащие органические соединения.

Примерный перечень вопросов к экзамену по органической химии

1. Предмет органической химии. Роль углеродных соединений в живой природе. Историческое развитие взглядов на строение органических соединений.
2. Основные положения теории Бутлерова. Гомология и гомологические ряды. Изомерия.
3. Типы химической связи в органических соединениях. Понятие о σ - и π -связях. Гетеролитические и гомолитические реакции. Привести примеры.
4. Строение молекулы метана. Химические свойства предельных углеводородов. Механизм реакции радикального замещения.
5. Природа химической связи в органических соединениях. Гомолитический и гетеролитический разрыв связей. Свободные радикалы. Привести примеры.
6. Циклоалканы. Номенклатура. Важнейшие представители циклоалканов. Способы получения.
7. Химические свойства ароматических соединений. Реакции галогенирования, нитрования, сульфирования. Общие закономерности и механизм реакций электрофильного замещения, σ - и π -комплексы.
8. Химические свойства ароматических соединений. Правила ориентации в бензольном ядре. Заместители 1-го и 2-го родов. Согласованная и несогласованная ориентация.
9. Строение тройной углерод-углеродной связи. Энергия ее образования. Химические свойства ацетиленовых углеводородов. Реакции конденсации и полимеризации.
10. Сопряженные диены. Номенклатура, изомерия. Строение. Химические свойства сопряженных диенов. Дивинил, изопрен.
11. Сложные эфиры органических кислот. Номенклатура. Способы получения и химические свойства.
12. Предельные углеводороды. Гомологический ряд. Номенклатура, изомерия. Изменение физических свойств в зависимости от структуры. Общие методы синтеза алканов.
13. Предельные одноатомные спирты. Гомологический ряд. Номенклатура, изомерия. Методы получения. Химические свойства одноатомных спиртов. Характеристика отдельных представителей.

14. Понятие о шестичленных гетероциклических соединениях. Электронное строение и химические свойства. Характеристика отдельных представителей.

15. Понятие о пятичленных гетероциклических соединениях. Электронное строение и химические свойства. Характеристика отдельных представителей.

16. Полисахариды. Классификация. Характеристика отдельных представителей. Их строение, свойства и значение.

17. Олефины. Строение молекулы этилена. Физические и химические свойства олефинов. Механизм реакции электрофильного присоединения. Правило Марковникова и его современная трактовка.

18. Олефины. Номенклатура, изомерия. Природные источники и способы получения. Отдельные представители олефинов и их применение.

19. Оксикислоты. Номенклатура, изомерия. Способы получения α -, β -, γ -оксикислот.

20. Одноатомные фенолы. Гомологический ряд. Номенклатура, изомерия. Способы получения и химические свойства. Характеристика отдельных представителей.

21. Непредельные карбоновые кислоты. Номенклатура. Изомерия. Методы получения и химические свойства. Полимеризация. Характеристика отдельных представителей.

22. Моносахариды. Физические и химические свойства. Характеристика отдельных представителей моноз.

23. Моносахариды. Классификация, номенклатура, изомерия. Природные источники и способы получения моносахаридов.

24. Многоатомные фенолы и нафтолы. Номенклатура. Изомерия. Характеристика отдельных представителей, их свойства.

25. Многоатомные спирты. Этиленгликоль, глицерин. Получение, химические свойства и применение этих соединений.

26. Карбоновые кислоты. Номенклатура и изомерия одноосновных предельных карбоновых кислот. Способы получения и химические свойства.

27. Дисахариды. Характеристика отдельных представителей. Их строение, свойства и значение.

28. Двухосновные предельные карбоновые кислоты. Номенклатура и изомерия. Способы получения и химические свойства.

29. Ацетиленовые углеводороды. Номенклатура, изомерия. Гомологический ряд ацетилена. Способы получения алкинов. Применение ацетилена.

30. Ароматические углеводороды. Бензол. Строение бензола. Гомологический ряд бензола. Номенклатура и изомерия. Способы получения ароматических углеводородов.

31. Ароматические амины. Номенклатура, изомерия. Методы получения и химические свойства. Защита аминогруппы. Сульфамидные препараты.

32. Амины. Номенклатура. Методы получения и химические свойства. Практическое значение отдельных представителей.

33. Аминокислоты. Химические свойства.

34. Аминокислоты. Номенклатура, изомерия. Методы получения аминокислот. Характеристика отдельных представителей.

35. Альдегиды и кетоны. Номенклатура и изомерия. Способы получения альдегидов и кетонов предельного ряда.

36. Реакции альдольной и кротоновой конденсации. Реакции полимеризации.

37. Предельные углеводороды. Номенклатура. Способы получения и химические свойства.

38. Напишите структурную формулу 2,4-диметилпентана.

39. Непредельные углеводороды. Номенклатура. Изомерия. Способы получения и химические свойства.

40. Изомерия органических соединений. Цис- и транс-изомеры.

41. Алифатические спирты. Номенклатура. Изомерия. Способы получения. Химические свойства.

42. Составьте схему реакции полимеризации стирола.

43. Альдегиды и кетоны. Номенклатура. Методы получения. Химические свойства.

44. Карбоновые кислоты. Способы получения. Химические свойства.

45. Нитросоединения. Классификация, номенклатура. Химические свойства.

46. Полиолефины и их производные.

47. Строение тройной связи. Получение ацетилена.

48. Напишите структурную формулу 2,4-диметилпентанола-1.

49. Понятие ароматичности. Правило Хюккеля.

50. Ароматические соединения.

51. Алифатические галогенопроизводные. Номенклатура. Изомерия. Свойства.

52. Алифатические амины. Классификация. Химические свойства.

53. Типы связей в органических соединениях, типы гибридизации.

54. Спирты. Гомологический ряд. Номенклатура. Изомерия. Свойства.

55. Строение карбонильной группы.

56. Ароматические альдегиды и кетоны.

57. Механизм органических реакций. Нуклеофильные и электрофильные реагенты.

58. Гетероциклические соединения. Получение, свойства.
59. Ароматические амины. Реакции по аминогруппе.
60. Дикарбоновые кислоты. Получение и свойства.
61. Непредельные кислоты. Получение и свойства.
62. Напишите уравнение реакции уксусного альдегида с молекулой хлора. Назовите полученное вещество.
63. Углеводы. Классификация. Роль в живой природе. Строение.
64. Ароматические кислоты.
65. Напишите реакцию получения бензола из гексана.
66. Аминокислоты. Методы получения. Химические свойства. Реакции нуклеофильного замещения (гидролиз, алкоголиз, ацидолиз).
67. Непредельные спирты. Получение, свойства, использование.
68. Реакции электрофильного замещения.
69. Многоатомные спирты. Получение, свойства и использование.
70. Полисахариды (крахмал, клетчатка). Пути химической переработки углеводного сырья.

Литература

Основная

1. *Петров, А. А.* Органическая химия / А. А. Петров, Х. В. Бальян, А. Т. Трощенко. — 5-е изд. — Москва : Альянс, 2017.
2. *Артеменко, А. И.* Органическая химия / А. И. Артеменко. — Москва : Высшая школа, 2015.
3. *Перекалин, В. В.* Органическая химия / В. В. Перекалин, С. А. Зонис. — Москва : Просвещение, 2014.
4. *Клюев, М. В.* Основы органической химии / М. В. Клюев. — Иваново : Издат. ИвГУ, 2011.

Дополнительная

1. *Реутов, О. А.*, Органическая химия. В 4 томах / О. А. Реутов, А. Л. Курц, К. П. Бутин. — Москва : Мир, 2012.
2. *Насибулин, А. А.* Органическая химия в схемах и таблицах. В 2 частях / А. А. Насибулин [и др.]. — Иваново: Издат. ИвГУ, 2011.
3. *Моррисон, Р.* Органическая химия / Р. Моррисон, Р. Бойд. — Москва : Мир, 1974.
4. *Марч, Дж.* Органическая химия. В 4 томах / Дж. Марч. — Москва : Мир, 1987.
5. *Робертс, Дж.* Основы органической химии. В 2 томах / Дж. Робертс, М. Кассерио. — Москва : Мир, 1998.
6. *Терней, А.* Современная органическая химия / А. Терней. — Москва : Мир, 1981.
7. *Несмеянов, А. Н.* Начала органической химии. В 2 томах / А. Н. Несмеянов, Н. А. Несмеянов. — Москва : Мир, 2014.
8. *Нейланд, О. Я.* Органическая химия / О. Я. Нейланд. — Москва : Высшая школа, 1990.

Новые издания по дисциплине «Органическая химия» и смежным дисциплинам

1. Арутюнов, В. С. Органическая химия: окислительные превращения метана : учебное пособие для вузов / В. С. Арутюнов, О. В. Крылов. — 2-е изд., испр. и доп. — Москва : Издательство Юрайт, 2021. — 371 с. — (Высшее образование).

2. Березин, Б. Д. Органическая химия. В 2 частях. Ч. 1 : учебник для вузов / Б. Д. Березин, Д. Б. Березин. — 2-е изд. — Москва : Издательство Юрайт, 2021. — 313 с. — (Высшее образование).

3. Березин, Б. Д. Органическая химия. В 2 частях. Ч. 2 : учебник для вузов / Б. Д. Березин, Д. Б. Березин. — 2-е изд. — Москва : Издательство Юрайт, 2020. — 452 с. — (Высшее образование).

4. Биоорганическая химия : учебное пособие для вузов / Н. Н. Мочульская, Н. Е. Максимова, В. В. Емельянов ; под научной редакцией В. Н. Чарушина. — 2-е изд., испр. и доп. — Москва : Издательство Юрайт, 2021. — 108 с. — (Высшее образование).

5. Вшивков, А. А. Органическая химия. Задачи и упражнения : учебное пособие для вузов / А. А. Вшивков, А. В. Пестов ; под научной редакцией В. Я. Сосновских. — Москва : Издательство Юрайт, 2021. — 343 с. — (Высшее образование).

6. Гаршин, А. П. Органическая химия в рисунках, таблицах, схемах : учебное пособие для вузов / А. П. Гаршин. — 3-е изд., испр. и доп. — Москва : Издательство Юрайт, 2021. — 240 с. — (Высшее образование).

7. Дрюк, В. Г. Органическая химия : учебное пособие для вузов / В. Г. Дрюк, В. Г. Карцев, В. П. Хиля. — 3-е изд., испр. и доп. — Москва : Издательство Юрайт, 2021. — 502 с. — (Высшее образование).

8. Желтов, А. Я. Химия и технология органических красителей. Цветность соединений : учебное пособие для вузов / А. Я. Желтов, В. П. Перевалов. — 2-е изд., испр. и доп. — Москва : Издательство Юрайт, 2021. — 347 с. — (Высшее образование).

9. Каминский, В. А. Органическая химия. В 2 частях. Ч. 1 : учебник для академического бакалавриата / В. А. Каминский. — 2-е изд., испр. и доп. — Москва : Издательство Юрайт, 2019. — 287 с. — (Высшее образование).

10. Каминский, В. А. Органическая химия. В 2 частях. Ч. 2 : учебник для академического бакалавриата / В. А. Каминский. — 2-е изд., испр. и доп. — Москва : Издательство Юрайт, 2019. — 314 с. — (Высшее образование).

11. Каминский, В. А. Органическая химия: тестовые задания, задачи, вопросы : учебное пособие для вузов / В. А. Каминский. — 2-е изд., испр. и доп. — Москва : Издательство Юрайт, 2021. — 289 с. — (Высшее образование).

12. Москва, В. В. Органическая химия: базовые принципы : учебное пособие для вузов / В. В. Москва. — 2-е изд. — Москва : Издательство Юрайт, 2021. — 143 с. — (Высшее образование).

13. Новокшанова, А. Л. Органическая, биологическая и физколлоидная химия. Практикум : учебное пособие для вузов / А. Л. Новокшанова. — 2-е изд., испр. и доп. — Москва : Издательство Юрайт, 2021. — 222 с. — (Высшее образование).

14. Тупикин, Е. И. Химия. В 2 частях. Ч. 2. Органическая химия : учебник для вузов / Е. И. Тупикин. — 2-е изд., испр. и доп. — Москва : Издательство Юрайт, 2021. — 197 с. — (Высшее образование).

15. Фоминых, В. Л. Органическая химия и основы биохимии. Практикум : учебное пособие для вузов / В. Л. Фоминых, Е. В. Тарасенко, О. Н. Денисова. — Москва : Издательство Юрайт, 2021. — 145 с. — (Высшее образование).

Приложение 1

Некоторые определения

Структурная формула. Формулы, отражающие порядок связи атомов в молекулах, называются структурными.

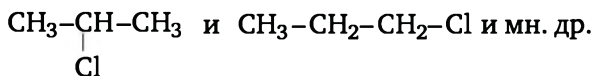
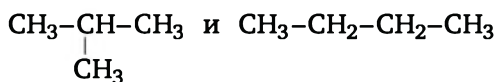
Гомологический ряд. Бесконечный ряд веществ, каждый последующий член которого отличается от предыдущего на $-\text{CH}_2-$, называется гомологическим рядом. Понятие сформулировал Шарль Жерар. Он же нашел правильную гомологическую разность ($-\text{CH}_2-$).

Гомологи — это вещества, отличающиеся друг от друга по составу на любое число групп $-\text{CH}_2-$, обладающие сходным химическим строением и, следовательно, сходными химическими свойствами.

Изомерия. Это понятие ввел в обиход Й. Берцелиус. Это явление заключается в существовании соединений с одинаковым количественным и качественным составом и с одинаковой молекулярной массой, но различающихся по физическим и химическим свойствам.

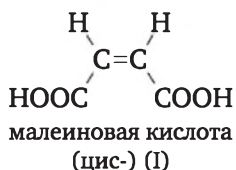
Изомерия бывает структурной и пространственной (стереоизомерия). Структурные изомеры отличаются порядком связи атомов в молекуле. Стереои́зомеры имеют одинаковый порядок связи атомов, но отличаются расположением их в пространстве.

Примеры структурной изомерии:



Стереои́зомерия бывает: геометрическая (цис-транс), оптическая (зеркальная) и поворотная.

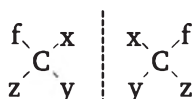
Геометрическая наблюдается у соединений с двойными связями или с плоскими циклами, наличие которых исключает свободное вращение вокруг двойной связи или связи цикла. То есть два неодинаковых заместителя у каждого из соединенных двойной связью атомов, благодаря жесткости таких молекул, оказываются расположенными либо по одну, либо по обе стороны плоскости, которая разделяет молекулу по линии двойной связи.



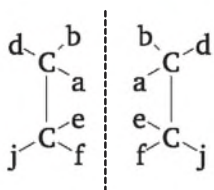
Физико-химические свойства геометрических изомеров различны: I — образует ангидрид, II — нет; $T_{\text{пл I}} = 130^\circ\text{C}$, $T_{\text{пл II}} = 287^\circ\text{C}$. Растворимость тоже разная.

Геометрические изомеры могут переходить друг в друга, например, при облучении жестким УФ или α, β, γ -лучами.

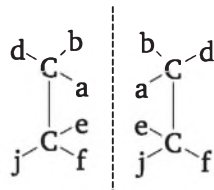
Оптическая (зеркальная) изомерия обусловлена наличием в молекуле асимметрических атомов углерода.



Физико-химические свойства таких соединений полностью одинаковы, кроме направления вызываемого ими вращения плоскости поляризованного света. Один асимметрический атом углерода дает существование двух зеркальных изомеров. Общее число оптических изомеров определяется как 2^n , где n — число асимметрических атомов углерода. Если число асимметрических атомов углерода больше 1, то возникают диастереоизомеры. Они не являются зеркальными копиями, а посему отличаются физическими и химическими свойствами:



Оптические изомеры
(зеркальные копии)



Диастереоизомеры
(не являются зеркальными копиями)

Поворотная изомерия обусловлена вращением в молекулах атомов или их групп вокруг простых С–С-связей, при условии отсутствия существенных стерических препятствий для такого вращения. В результате вращения возможно образование раздельно не существующих лабильных структур — конформаций. Одни конформации переходят в другие без разрыва связей путем поворота вокруг простых С–с-связей. Некоторые конформации оказываются энергетически более выгодными. В этих состояниях молекулы пребывают большее время. Следовательно, вращение оказывается заторможенным в предпочтительных состояниях.

Для н-бутана возможны, например, среди бесконечного количества других поворотных изомеров, следующие два крайних положения, которые изображают в виде проекций (рис. П1.1).

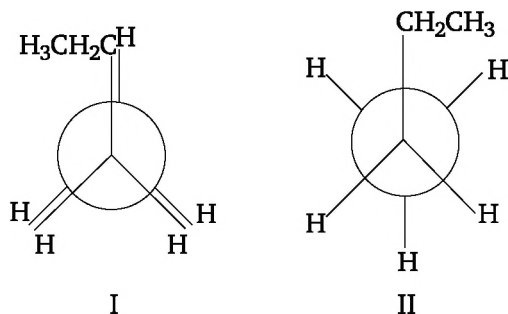


Рис. П1.1. Заслоненная (I) и заторможенная (II) конформации н-бутана (вращение по связи C_1-C_2)

Заторможенная форма оказывается более энергетически выгодной, чем заслоненная, так как электронные оболочки атомов взаимно отталкиваются. Переход заторможенной формы в заслоненную требует энергетических затрат, сопоставимых, однако, с энергией теплового движения. Чем больше различия между атомными группами, связанными $C-C$ -связью, тем больше разница в устойчивости поворотных изомеров, тем больший энергетический барьер вращения преодолевает молекула при переходе из заторможенной конформации в заслоненную (рис. П1.2).

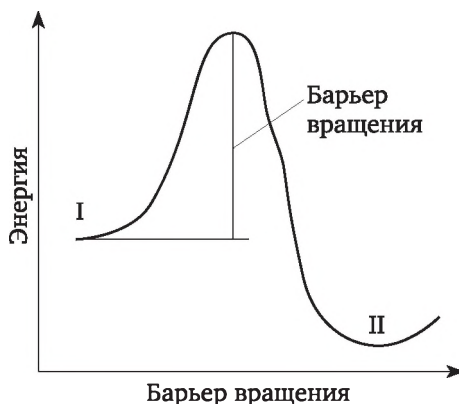


Рис. П1.2. Энергетический профиль перехода конформации I в конформацию II

Приложение 2

Таблица П2.1

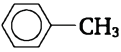
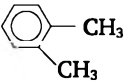
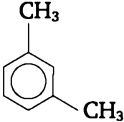
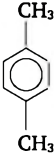
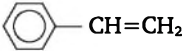
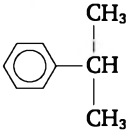
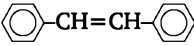

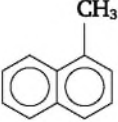
Значения электроотрицательности некоторых атомов

Эле- мент	Зна- чение	Эле- мент	Зна- чение	Эле- мент	Зна- чение	Эле- мент	Зна- чение	Эле- мент	Зна- чение
F	4,1	Br	2,7	P	2,1	Si	1,7	Li	1,0
O	3,5	C	2,5	H	2,1	Al	1,5	Na	1,0
N	3,1	S	2,4	B	2,0	Hg	1,4	K	0,9
Cl	2,8	I	2,2	Zn	1,7	Mg	1,2	—	—

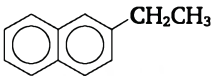

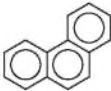
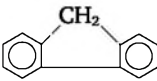
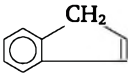
Приложение 3

Таблица ПЗ.1

Названия некоторых ароматических углеводородов

Соединение	Название по IUPAC	Тривиальное название
	Метилбензен	Толуен*, толуол
	о-Диметилбензен или 1,2-диметилбензен	о-Ксилен*, о-ксилол
	м-Диметилбензен или 1,3-диметилбензен	м-Ксилен*, м-ксилол
	п-Диметилбензен или 1,4-диметилбензен	п-Ксилен*, п-ксилол
	Винилбензен	Стирен*, стирол
	Изопропилбензен	Кумен*, Кумол
	1,2-Дифенилэтилен	Стильбен
	Нафтален	Нафталин
	α-Метилнафтален или 1-метилнафтален	—

Окончание табл. ПЗ.1

Соединение	Название по IUPAC	Тривиальное название
	β-Этилнафтаден или 2-этилнафтаден	—
	Антрацен	—
	Фенантрен	—
	Флуорен	—
	Инден	—

Примечание. * Эти тривиальные названия узаконены правилами IUPAC в качестве систематических.

Таблица ПЗ.2

Номенклатура функциональных производных углеводородов

Структурная формула функциональной группы	Название функциональной группы	Название класса соединений	Номенклатурная приставка	Номенклатурное окончание
-F, -Cl, -Br, -I	Фтор, хлор, бром, йод	Фториды, хлориды, бромиды, йодиды	Фторо-(фтор-), хлоро-(хлор-), бром- (бром-), йодо- (йод-)	—
-OH	Гидроксильная	Спирты, фенолы	Гидроксис-	-ол
-OR	Алкокси-	Простые эфиры	Алкоксис- (напр., метокси-)	—
-O-	Эпоксис-	Окисы (циклические простые эфиры)	Эпоксис-	—
-C=O	Карбонильная	Альдегиды Кетоны	—	-аль -он

Продолжение табл. ПЗ.2

Структурная формула функциональной группы	Название функциональной группы	Название класса соединений	Номенклатурная приставка	Номенклатурное окончание
—O—OH	гидропероксидная	Гидроперекисы	Оксо-	—
—O—OR	Алкилпероксидная	Переокисы	Оксо-Перокси-Преалкокси- (напр., перметокси)	—
$\begin{array}{c} \text{—C=O} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	Карбоксильная	Карбоксильные кислоты (карбоновые кислоты)	Карбокси-	-овая кислота (например этановая)
$\begin{array}{c} \text{—C=O} \\ \\ \text{O—} \end{array}$	Сложноэфирная	Сложные эфиры	—	-ат (например метилацетат)
$\begin{array}{c} \text{—C=O} \\ \\ \text{OR} \end{array}$	Карбалкокси-	—	карбоналкокси-	—
$\begin{array}{c} \text{—C=O} \\ \\ \text{O—OH} \end{array}$	Карбогидропероксидная	Гидропереокисы кислот	Карбогидроперокси-	перкислота, перкарбоксильная кислота
$\begin{array}{c} \text{—C—O—C—} \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$	Ангидридная	Ангидриды карбоновых кислот	—	—
$\begin{array}{c} \text{—C—F (Cl, Br, I)} \\ \\ \text{O} \end{array}$	Карбонилфторидная (хлоридная, бромидная, йодидная)	Галогенангидриды карбоновых кислот	—	-оилгалогенид, карбонилгалогенид
—NH_2	Амино-	Первичные амины	амино-	-амин
—NH—	Имино-	Вторичные амины	—	-амин
—NHR	Алкиламино-	Вторичные амины	алкиламино-	—
$\begin{array}{c} \text{—N—} \\ \end{array}$	—	Третичные амины	—	-амин
—NR_2	диалкиламино-	Третичные амины	Диалкиламино-	—

Продолжение табл. ПЗ.2

Структурная формула функциональной группы	Название функциональной группы	Название класса соединений	Номенклатурная приставка	Номенклатурное окончание
$-\text{NR}_3^+$	триакиламмониевая	Четвертичные аммониевые ионы	Триалкиламмоний-	—
$-\text{NHOH}$	Гидроксиламино-	Гидроксиламины	Гидроксиламино-	-гидроксиламин
$-\text{NH}\cdot\text{NH}_2\cdot$	Гидразино-	Замещенные гидразины	Гидразино-	-гидразин
$-\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot$	Гидразо-	—	Гидразо-	—
$-\text{N}=\text{N}-$	Азо-	азосоединения	Азо-	—
$-\text{CH}=\text{NH}$	Алдимино-	Алдимины	—	-алимин
$>\text{C}=\text{NH}$	Кетимино-	Кетимины	—	-онимин
$-\text{CH}=\text{NHOH}$	-(Алдоксимо-)	Алдоксимы	—	-алоксим
$>\text{C}=\text{NHOH}$	-(Кетоксимо-)	Кетоксимы	—	-оноксим
$-\text{N}^+=\text{N}-\text{O}^-$	Азокси-	Азоксисоединения	азокси-	—
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{NH}_2 \end{array}$	Карбонамидо-	Амиды карбоксильных кислот	—	-амид (-карбонамид)
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{NHR} \end{array}$	Карбоналкиламидо-	N-замещенные амиды карбоксильных кислот	—	—
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{NR}_2 \end{array}$	Карбондиалкиламидо-	N,N-дизамещенные амиды карбоксильных кислот	—	—
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{N}-\text{N}=\text{N}- \end{array}$	Карбоназидная	Азиды карбоксильных кислот	—	-карбоназид
$-\text{C}\equiv\text{N}$	Циано- (нитрильная)	Нитрилы (цианиды)	Циано-	-нитрил (-цианид)
$-\text{N}=\text{O}$	Нитрозо-	Нитрозосоединения	Нитрозо-	—

Продолжение табл. ПЗ.2

Структурная формула функциональной группы	Название функциональной группы	Название класса соединений	Номенклатурная приставка	Номенклатурное окончание
$\begin{array}{c} \text{--N=O} \\ \\ \text{O} \\ \text{(--NO}_2\text{)} \end{array}$	Нитро-	Нитросоединения	Нитро-	—
$\text{--N}^+\equiv\text{N}(\text{Cl}^-)$	Диазониевая	Диазосоединения, ионы (соли) диазония	Диазо-	-дiazоний (хлорид)
--SH	Сульфгидрильная	Меркаптаны (тиоспирты)	Меркапто-	-тиол
--SR	Алкилтио-	Сульфиды	Алкилтио- (метилтио-)	-сульфид
$\begin{array}{c} \text{--C--} \\ \\ \text{S} \end{array}$	Тиокарбонильная	Тиоальдегиды и тиокетоны	Тиоксо-	-тиал; -тион
$\begin{array}{c} \text{--C--SH} \\ \\ \text{O} \end{array}$	Карботиольная	Карботиоловые кислоты	—	-тиоловая кислота
$\begin{array}{c} \text{--C--OH} \\ \\ \text{S} \end{array}$	Карботионовая	Карботионовые кислоты	—	-тионовая кислота
$\begin{array}{c} \text{--C--SH} \\ \\ \text{S} \end{array}$	Карбодитио-	Карбодитиокислоты	—	-тионтиоловая кислота
$\begin{array}{c} \text{--S--} \\ \\ \text{O} \end{array}$	Сульфоксидная	Сульфоксиды	—	-сульфоксид
$\begin{array}{c} \text{--S--R} \\ \\ \text{O} \end{array}$	Алкилсульфоксидная	Алкилсульфоксиды	алкилсульфинил	—
$\text{O}=\overset{ }{\underset{ }{\text{S}}}=\text{O}$	Сульфонильная	Сульфоны	—	-сульфон
$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{O}=\text{S}=\text{O} \end{array}$	Алкилсульфонильная	Алкилсульфоны	алкилсульфонил	—
$\begin{array}{c} \text{--S=O} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	Сульфино-	Сульфиновые кислоты	Сульфино-	-сульфиновая кислота
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{--S--OH} \\ \\ \text{O} \end{array}$	Сульфо-	Сульфоновые кислоты	Сульфо-	-сульфоновая кислота

Окончание табл. ПЗ.2

Структурная формула функциональной группы	Название функциональной группы	Название класса соединений	Номенклатурная приставка	Номенклатурное окончание
$-\text{PH}_2$	Фосфино-	Первичные фосфины	Фосфино-	-фосфин
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{P} \\ \diagup \text{OH} \end{array}$	Фосфинико-	Фосфиновые кислоты	Фосфинико-	-фосфиновая кислота
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{P}-\text{OH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	Фосфоновая	Фосфоновые кислоты	Фосфоно-	-фосфоновая кислота
$-\text{AsH}_2$	Арсино-	Первичные арсины	Арсино-	-арсино
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{As} \\ \diagup \text{OH} \end{array}$	Арсинико-	Арсиновые кислоты	Арсинико-	-арсиновая кислота
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{As}-\text{OH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	Арсоновая	Арсоновые кислоты	Арсоно-	-арсоновая кислота
$-\text{P}=\text{N}-$	Фосфазо-	Фосфазосоединения	Фосфазо-	—
$-\text{Li}$ ($-\text{Na}$, $-\text{K}$)	Литий (натрий, калий и т. д.)	Литий (натрий, калий)-органические соединения	—	-литий (-натрий, -калий,...)
$-\text{MgCl}$ (Br , I)	—	Магнийорганические соединения	—	-магний-хлорид (-бромид, -йодид)
$-\text{Mg}-$	—	Магнийорганические соединения	—	-магний

Таблица ПЗ.3

Таблица окончаний и приставок, используемых в номенклатуре (IUPAC) (приведены в порядке уменьшения старшинства)

Класс	Формула	Префикс	Суффикс
Карбоновая к-та	$-\text{COOH}$	нет	-овая к-та
Сульфоновая к-та	$-\text{SO}_3\text{H}$	сульфо-	-сульфоновая к-та

Класс	Формула	Префикс	Суффикс
Сложный эфир	$-\text{COOR}$	R-оксикарбонил	R-карбоксилат
Галогенангидрид к-ты	$-\text{CO-Hal}$	галформил-	-оилгалид
Амид к-ты	$-\text{CO-NH}_2$	карбамоил-	амид к-ты.
Нитрилы	$-\text{C}\equiv\text{N}$	циано-	-нитрил (к-ты)
Альдегид	$-\text{CH}=\text{O}$	оксо-	-аль
Кетоны	$>\text{C}=\text{O}$	оксо-	-он
Спирты, фенолы	$-\text{OH}$	гидрокси-	-ол
Тиолы	$-\text{SH}$	меркапто-	-тиол
Галогенпроизводные углеводороды	Hal ($-\text{Br}$, $-\text{Cl}$, $-\text{F}$, $-\text{I}$)	бром-, хлор-, фтор-, йод-	нет
Нитрозо-	$-\text{NO}$	нитрозо-	нет
Нитро-	$-\text{NO}_2$	нитро-	нет
Амины	$-\text{NH}_2$	амино-	-амин
Имины	$=\text{NH}$	имино-	-имин
Эфиры простые	$-\text{OR}$	R-окси-	нет
Сульфиды	$-\text{SR}$	R-тио-	нет

Приложение 4

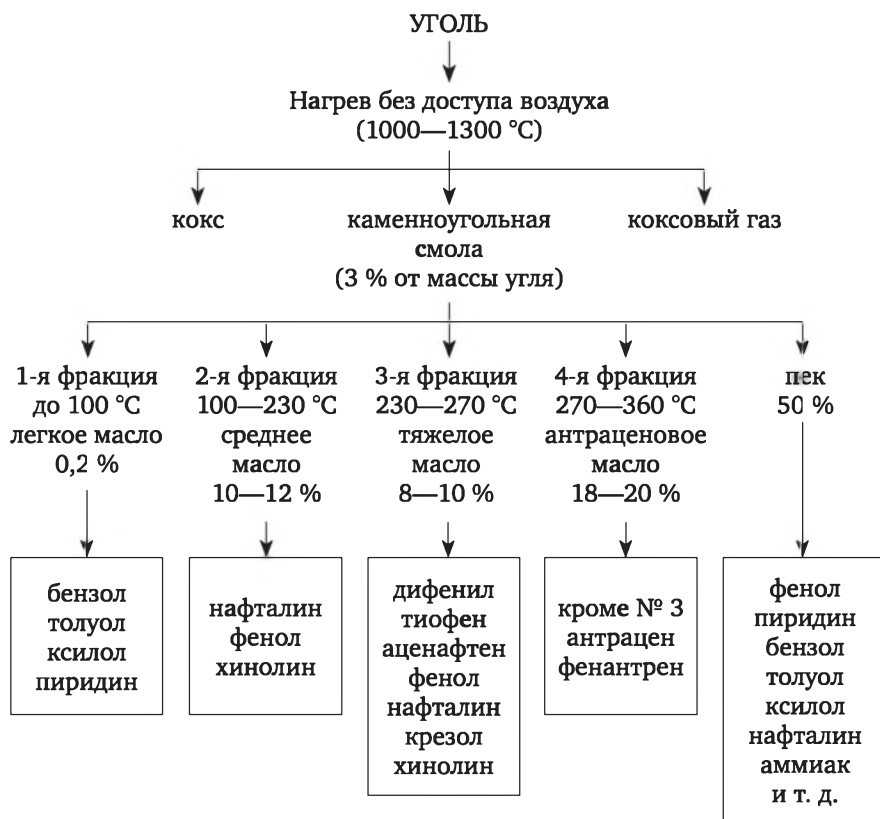


Рис. П4.1. Схема переработки каменного угля

Таблица П4.1

Содержание основных классов углеводородов в нефтях

Месторождение	Алканы, % от массы	Нафтены, % от массы	Ароматика, % от массы
Сураханское (Баку)	30,2	61,2	8,6
Соснинское (Сибирь)	52,0	36,0	12,1
Ромашкинское (Татарстан)	55,7	25,5	18,8

Таблица П4.2

Нефть и ее переработка

Фракция	Состав	$T_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$
Природный газ	$\text{C}_1 - \text{C}_4$	Менее 20
Петролейный эфир	$\text{C}_5 - \text{C}_6$	20—60
Бензин	$\text{C}_6 - \text{C}_9$	40—200
Керосин	$\text{C}_{10} - \text{C}_{15}$	175—275
Мазут, дизельное топливо	$\text{C}_{16} - \text{C}_{20}$	250—400
Смазочные масла	$\text{C}_{18} - \text{C}_{22}$	Более 300
Асфальт	C_{20} и более	Не летуч

Таблица П4.3

Октановое число

Вещество	Октановое число	Вещество	Октановое число
2,2,4-триметилпентан	100	2,3-диметилгексан	79
2,2-диметилбутан	96	Гептан	0
Гексан	26	Октан	100
2,2,3-триметилбутан	104	—	—

Таблица П4.4

Состав природного газа

Вещество	Содержание, %	Вещество	Содержание, %
Метан	93—95	Этан	0,6—2
Бутан	0,1—0,2	Другие углеводороды	0,1—0,3
CO_2	0,1	H_2S	0,03—0,3
N_2	3,6	—	—

Приложение 5

Таблица П5.1

Энергии диссоциации связей некоторых молекул
 $A:B \rightarrow A\cdot + B\cdot$, ккал/моль, ($1 \text{ ккал/моль} = 4,187 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}$)

Связь	Энергия диссоциации связи
H-H	104
H-F	135
H-Cl	103
H-Br	87
H-I	71
F-F	37
Cl-Cl	58
Br-Br	46
I-I	36
CH ₃ -H	102
CH ₃ -F	108
CH ₃ -Cl	81
CH ₃ -Br	67
CH ₃ -I	53
C ₂ H ₅ -H	97
н-C ₃ H ₇ -H	97
изо-C ₃ H ₇ -H	94
трет-C ₄ H ₉ -H	91
H ₂ C=CH-H	104—122
H ₂ C=CHCH ₂ -H	77
C ₆ H ₅ -H	102
C ₆ H ₅ -CH ₂ -H	78
CH ₃ -CH ₃	84
C ₂ H ₅ -CH ₃	82

Связь	Энергия диссоциации связи
н- $\text{C}_3\text{H}_7\text{—CH}_3$	79
изо- $\text{C}_3\text{H}_7\text{—CH}_3$	75
трет- $\text{C}_4\text{H}_9\text{—CH}_3$	74
$\text{H}_2\text{C=CH—CH}_3$	109
$\text{H}_2\text{C=CHCH}_2\text{—CH}_3$	62
$\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_3$	89
$\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2\text{—CH}_3$	63

Энергия диссоциации (D) не есть энергия связи (E).

Например, для метана:



$$D(\text{CH}_3\text{—H}) = 102 \text{ ккал/моль}$$



$$D(\text{CH}_2\text{—H}) = 105 \text{ ккал/моль}$$



$$D(\text{CH—H}) = 108 \text{ ккал/моль}$$



$$D(\text{C—H}) = 83 \text{ ккал/моль}$$

В то время как энергии диссоциации (D) в метане различны для связи углерод-водород, то энергия связи углерод-водород в метане $E(\text{C—H})$ — это усредненная величина энергий диссоциации $D(\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 4\text{H}\cdot, E(\text{C—H}) = (102 + 105 + 108 + 83)/4$), которая составляет 99,5 ккал/моль или 416,6 кДж/моль.

Приложение 6

Таблица П6.1

Кислотность pK_A некоторых органических кислот (H_2O , 25 °C)

Кислота	pK_A	Кислота	pK_A
HCOOH	3,75	CCl ₃ -COOH	0,08
CH ₃ COOH	4,76	CH ₃ -CHCl-COOH	2,80
C ₂ H ₅ COOH	4,87	CH ₂ Cl-CH ₂ -COOH	4,10
C ₃ H ₇ COOH	4,82	HO-CH ₂ -COOH	3,83
(CH ₃) ₃ CCOOH	5,03	HS-CH ₂ -COOH	3,55
CH ₂ F-COOH	2,66	NC-CH ₂ -COOH	2,44
CH ₂ Cl-COOH	2,81	O=CH-COOH	3,30
CH ₂ Br-COOH	2,87	HOOC-CH ₂ -COOH	2,80
CH ₂ I-COOH	3,13	H ₂ C=CH-COOH	4,26
CHCl ₂ -COOH	1,29	C ₆ H ₅ -CH ₂ -COOH	4,31

Наши книги можно приобрести:

Учебным заведениям и библиотекам:

в отделе по работе с вузами

тел.: (495) 744-00-12, e-mail: vuz@urait.ru

Частным лицам:

список магазинов смотрите на сайте urait.ru

в разделе «Частным лицам»

Магазинам и корпоративным клиентам:

в отделе продаж

тел.: (495) 744-00-12, e-mail: sales@urait.ru

Отзывы об издании присылайте в редакцию

e-mail: gred@urait.ru

**Новые издания и дополнительные материалы доступны
на образовательной платформе «Юрайт» urait.ru,
а также в мобильном приложении «Юрайт.Библиотека»**

Учебное издание

**Клюев Михаил Васильевич,
Абдуллаев Махрам Гасанович**

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебное пособие для вузов

Формат 70×100 1/16.

Гарнитура «Charter». Печать цифровая.

Усл. печ. л. 17,92

ООО «Издательство Юрайт»

111123, г. Москва, ул. Плеханова, д. 4а.

Тел.: (495) 744-00-12. E-mail: izdat@urait.ru, www.urait.ru